

**ДИРЕКТЕН ДИФЕРЕНЦИАЛЕН МЕТОД ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ КИНЕТИКАТА НА
ДЕСТРУКЦИЯ НА СЛОЖНИ ТВЪРДОФАЗНИ ПРОЦЕСИ С ДАННИ ОТ
НЕИЗОТЕРМИЧНА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ**

Н. М. Неделчев, Д. Т. Звездова

Университет "Проф. д-р Асен Златаров, бул. "Проф. Я. Якимов", №1, 8010 Бургас, България

**DIRECT DIFFERENTIAL METHOD FOR ANALYSIS OF THE KINETICS OF THE
DESTRUCTION OF COMPLEX SOLID-PHASE PROCESSES WITH DATA FROM
NONISOTHERMIC THERMOGRAVIMETRY**

N. M. Nedelchev¹, D. T. Zvezdova²

*Prof. Assen Zlatarov University, Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria, Department of
¹Computer and Information Science²Department of Organic Chemistry*

ABSTRACT

A new method of decomposition, identification and parameterization for the analysis of the kinetics of parallel, consecutive and mixed processes of destruction of solid-phase systems was developed. The results of the method are S differential kinetic models of all constituent sub-processes $f_k(\alpha)$, activating energies E_k , pre-exponential coefficients A_k , weight coefficients w_k and thermic parameters ΔH_k^\ddagger , ΔS_k^\ddagger и ΔG_k^\ddagger ($k=1,2,..Sp$). The method was tested with an especially developed example of a system of two parallel sub-processes. The high rate of repetition of the test data confirms the reliability of the approach.

Keywords: Non-isothermal kinetic study, Complex processes, Differential method, Splitting of complex stage

ВЪВЕДЕНИЕ

Физическите процеси, протичащи със загубата на летливи вещества, когато твърди материали като гориво, полимери, отпадъци и др. се нагриват, са често срещани при пиролиз, газификация, горене. при всяка термична деструкция на твърдо гориво с отделяне газове и пари.

Кинетичният анализ на топлинните процеси на разпадане е обект на голям брой изследвания. Интересът е напълно оправдан. От една страна, кинетичните данни са от основно значение за всеки вид устройство, в което се осъществява термично разлагане, а от друга - кинетиката е неразривно свързана с механизмите на разлагане. Познаването на механизмите позволява да се постулират кинетични уравнения и обратно - кинетиката е отправна точка да се постулират механизми за термично разлагане [4].

Кинетичният анализ се извършва чрез обработка на експериментални данни от деструкцията на изследвания обект при постоянна температура (изотермични методи) или с променлива (най-често изменяща се с постоянна скорост) температура (неизотермични методи). Експерименталните данни включват последователното изменение на масата на пробата (TG-данни) и на температурата (T) във времето (τ), данни за диференциално-сканираща калориметрия (DSC), вид и дебит на продухвания газов поток, чувствителност и др. Резултатите от кинетичния анализ са активиращата енергия E , предекспоненциалния коефициент (коефициент на Арениус) A и кинетичния модел в диференциална $f(\alpha)$ или в интегрална $g(\alpha)$ форма и др.

Когато обектите на термична деструкция са прости вещества, то и кинетичните процеси (степени) - един или няколко - обикновено са разделени във времето и могат да се изследват независимо един от друг [10, 12]. За изследване на кинетиката на единични степени са разработени голям брой методи [12].

При кинетичен анализ на сложни обекти (полимерни композиции, горива, зеолити [6,7], отпадъчни продукти, пълнители и др., протичат последователни и припокриващи се, паралелни и смесени процеси. Тези процеси не могат да се опишат с кинетични модели на единични процеси. Изследването на тези системи включва идентификация на броя, вида и параметрите на протичащите подпроцеси и тегловните коефициенти в комплексния процес. Поради сложността на проблема са разработени методи, които изследват отделни страни от кинетичния анализ.

Braun u Burnham [3], разглеждат сложния процес като разпределена система, на която може да се определи активиращата енергия, докато останалите параметри се определят приблизително. *Miura* [9] предлага разпределените системи да се описват с модели от първи ред и разпределена активираща енергия DAEM (Distributed Activation Energy Model), но уникална за всяка химическа група. Този подход позволява да се определи и тегловния коефициент на всеки модел. *Caballero* и колектив [4] разширяват подхода на *Miura*, като декомпозицията до модели от първи ред се извършва с експериментални TG- данни получени при различни, но постоянни за даден експеримент скорост на нагряване β . Приема се, че сложния процес се състои от краен брой паралелни процеси.

В [14, 15] е приложен псевдо-изоконверсионен подход към сложни разпределени системи с модели от произволен ред. Доказано е, че точността на определяне на активиращата енергия е по-висока, поради по-пълното използване на експерименталните данни.

Разработени са методи за декомпозиция на сложни системи чрез използване на *Гаусови* вероятностни криви и криви на други известни разпределения. Недостатък на тези методи е, че разлагането на подпроцеси се извършва отделно за всеки експеримент с определена скорост на нагряване.

Целта на настоящата разработка е реализиране на директен диференциален метод за пълна кинетична декомпозиция на процесите на деструкция на сложни твърдофазни системи до подпроцеси, описвани с интегрални кинетични модели. Подпроцесите, включени в комплексната степен на деструкция ще се разглеждат като паралелни с различни измествания (закъснения), дължащи се на параметрите на кинетичните уравнения. След това коректността на разработения метод ще се провери чрез специално създаден тестов пример, композиран от два припокриващи се паралелни подпроцеси.

МАТЕМАТИЧЕН АПАРАТ

Обобщеното кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества най-често се дава във вида [13]

$$v^{\alpha} \equiv \frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) h(p), \quad (1)$$

където α е степен на конверсия за съответния процес или подпроцес и се изчислява по формулата

$$\alpha_{\tau} = \frac{m_i - m_{\tau}}{m_i - m_f}, \quad (2)$$

където: m_i , m_f и m_{τ} са съответно началната, крайната и текущата (в момент τ) маси на пробите;

$f(\alpha)$ е диференциална кинетична функция, която най-често се дава с уравнението на Šesták - Berggren (SB) [9]

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p; \quad (3)$$

R - универсална газова константа ($R=8.314472$);

$h(p)$ - функция, която отчита влиянието на налягането върху v_α . При експериментални данни, получени при налягане, близко до атмосферното, $h(p) \approx 1$. При по-нататъшните изследвания ще се приема $h(p) = 1$.

Разработени са повече от 40 основни кинетични модела, които описват най-често протичащите единични процеси на твърдофазна деструкция [12]. В програмната реализация на разработвания метод са включени 27 модела, като са добавени и три обобщени кинетични функции $F_n(\alpha)$, $P_m(\alpha)$ и $A_p(\alpha)$ (табл.1). Преобладаващата част от основните модели (в това число и невключените в програмния пакет) са частни случаи на тези функции. Основните модели са без идентификационен параметър, докато обобщените функции имат по един, съответно n , m , p .

Friedman [7] предлага логаритмичната форма на уравнение (1) (без $h(P)$) да се използва за определяне на активиращата енергия:

$$\ln(v_{\alpha,i}) = \left\{ \ln(A) + \ln[f(\alpha_i)] \right\} - \frac{E}{RT_i} \quad (4)$$

Съпътстващите грешки в TG-данните се отразяват по силно върху v_α , отколкото върху α . Поради това по-често се използват интегралните методи за кинетичен анализ. Ако скоростта на нагряване по $\beta = dT/d\tau = \text{const}$, то след преобразуване на уравнение (1) ще се получи

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

Таблица 1. Обобщени кинетични функции

Означение	Диференциална функция $f(\alpha)$	Интегрална функция $g(\alpha)$	Забележка
$F_n(\alpha)$	$N(1-\alpha)^n$	$\frac{(1-\alpha)^{(1-n)} - 1}{N(n-1)}$	$N = \left \frac{1}{n-1} \right $
$P_m(\alpha)$	$M(1-\alpha)^m$	$\frac{\alpha^{(1-m)}}{M(1-m)}$	$M = \left \frac{1}{m-1} \right $
$A_p(\alpha)$	$P(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^p$	$\frac{[- \ln(1-\alpha)]^{(1-p)}}{P(1-p)}$	$P = \left \frac{1}{p-1} \right $

Левият интеграл на (5) е решим за частни случаи на $f(\alpha)$, при които един или два от степенните показателя на уравнение (3) са нули.

Десният интеграл е аналитично нерешим. При определени приближения са получени аналитични зависимости, които се прилагат при кинетични разчети. Най-широко приложение е намерило решението, известно като метод на *Kissinger-Akahira-Sinose* (KAS) [8]

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_\alpha}\right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

При определена стойност на α_0 , еднаква за експериментите с различна стойност на β_j , определената активираща енергия E_α не зависи от вида на функцията $g(\alpha)$. Това е заложено във всички изоконверсионени методи

В [14, 15] е разработен псевдо-изоконверсионен метод, при който, вместо при определена стойност на α_0 , определянето на E се извършва за интервала $\alpha_0 \pm \Delta\alpha$. Доказано е, че при подходяща стойност на $\Delta\alpha$, този подход е по-обхватен, тъй като се използват по-пълно експерименталните TG-данни, а това позволява за този интервал да се определи коефициента на Арениус A и вида на интегралния кинетичен модел $g(\alpha)$.

Ако в изследваната степен на термична деструкция протича единичен процес с постоянни параметри на триплета E , A и $g(\alpha)$, то псевдо-изоконверсионен метод може да се разшири за целия изследван обхват на степента, най-често $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$, при което да се идентифицира и параметрира целия процес. Този подход е заложен в разработвания метод за идентификация на комплексни процеси.

При деструкция на сложни твърдофазни системи, е възможно в една комплексна степен на деструкция да протичат следните типа единични процеси: паралелни, последователни и смесени. За опростяване на алгоритъма ще разглеждаме подпроцесите като паралелни, на с различни измествания (закъснения). Идентификацията на комплексната степен включва определяне броя и типа на протичащите единични процеси и съответните интегрални кинетични модели $g_j(\alpha)$, които те отразяват. Параметрирането на степента разделяне включва определянето на тегловните коефициенти на всеки от единичните процеси, активиращите енергии E_j и коефициентите на Арениус, A_j .

Ако използваме зависимостта от метода на KAS и означим

$$D = \frac{ART^2}{\beta E} \text{EXP}\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

ще се получи

$$g(\alpha) = D. \quad (8)$$

При зададени коректни стойности на променливите, включени в D и на параметъра на обобщените функции, определянето на α не представлява проблем за повечето основни кинетични модели и за обобщените функции.

Определянето на v_α за същата кинетична зависимост може да се извърши от кинетично уравнение (1).

При експериментални работни стойности на β_j , $T_{j,i}$ и формирани стойности на $v_{j,i}^{\alpha, \text{work}}$, разработеният алгоритъм реализира търсене на броя на кинетичните подпроцеси (Sp) в комплексната степен на разделяне като за всеки подпроцес се търсят кинетичната функция $f_k(\alpha)$, по която той протича, активиращата му енергия E_k , коефициента на Арениус A_k и тегловния му коефициент w_k в обединената степен. Критерий за оптимална идентификация може да бъде минимална разлика между изчислените по модела $v_{j,i}^{\alpha, \text{calc}}$ и работните експериментални скорости на степените на конверсия $v_{j,i}^{\alpha, \text{work}}$:

$$J_v = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \left[v_{j,i}^{\alpha, \text{work}} - \sum_{k=1}^{Sp} w_k v_{k,j,i}^{\alpha, \text{calc}} \right]^2. \quad (9)$$

Тъй като целта на кинетичната декомпозиция е близостта както между $v_{j,i}^{\alpha, \text{calc}}$ и $v_{j,i}^{\alpha, \text{work}}$, така и между $\alpha_{j,i}^{\text{calc}}$ и $\alpha_{j,i}^{\text{work}}$, то по ефективен е следния комплексен критерий

$$J = J_v \cdot J_\alpha, \quad (10)$$

където

$$J_{\alpha} = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \left[\alpha_{j,i}^{\text{work}} - \sum_{k=1}^{Sp} w_k \alpha_{k,j,i}^{\text{calc}} \right]^2. \quad (11)$$

Като допълнителни критерии може да се използват вариацията, стандартното отклонение σ , коефициента на корелация R^2 и др.

ОПИСАНИЕ НА АЛГОРИТЪМА ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЯ

1. Подготовка на експерименталните данни.

Експерименталните данни включват по N_0 броя TG-експериментални точки от всеки от M експеримента. Всяка точка включва реалното време ($\tau_{j,i}$) на отчитане, текущата температура $T_{j,i}$ и маса на пробата $m_{j,i}$. За коректност на декомпозицията, идентификацията и параметрирането е необходимо да се проведе при $j \geq 3$, като най- често $j = 4$.

1.1 *Филтриране.* Експерименталните данни за масата на пробата винаги са съпътствани от шум, грешки на експеримента и на информационната система. Основната част от тези грешки се отстраняват с прилагане двупосочен филтър от II ред [1].

1.2 *Изчисляване на степента на конверсия.* Извършва се за всяка точка от всеки експеримент по формула (2) при използване на филтрираните стойности на масата на пробата.

1.3. Определяне на v_{α}

Изменението на α_i във времето за всеки момент τ_i и за две или повече съседни точки се представя чрез полином от втори ред. Скоростта v_{α} се получава чрез диференциране на полинома [10]

1.4 *Определяне на броя на работните точки.* Съвременните термоанализатори формират $N=5000-10000$ точки от единичен експеримент. За кинетичен анализ са достатъчни $N_0= 50-200$ точки от всеки експеримент [1]. За намаляване на грешката от характера на кинетичните криви е необходимо работните точки да са равно отдалечени една от друга в $v^{\alpha}-T$ или в $\alpha-T$ координатна система. По-добро разпределение се получава при $v^{\alpha}-T$ -система. При нормализирани температури

$$\hat{T}_i = \frac{T_i}{T_N - T_1} \quad (12)$$

и зададен минимален брой точки N_0 , то координатите на първите две точки ще бъдат

$$v_1^{\alpha, \text{work}} = v_1^{\alpha, \text{exp}}; \quad \hat{T}_1^{\text{work}} = \hat{T}_1^{\text{exp}}; \quad v_2^{\alpha, \text{work}} = v_{\Delta n}^{\alpha, \text{exp}}; \quad \hat{T}_2^{\text{work}} = \hat{T}_{\Delta n}^{\text{exp}}, \quad (13)$$

където $\Delta n=N/N_0$, а координатите на всяка от следващите точки ще бъдат на тези точки, които да удовлетворяват условието за равноотдалеченост:

$$\left| \sqrt{\left(v_i^{\alpha, \text{work}} - v_{i-1}^{\alpha, \text{work}} \right)^2 + \left(\hat{T}_i^{\text{work}} - \hat{T}_{i-1}^{\text{work}} \right)^2} - l \right| \leq \varepsilon_1, \quad (14)$$

където

$$l = \sqrt{\left(v_2^{\alpha, \text{work}} - v_1^{\alpha, \text{work}} \right)^2 + \left(\hat{T}_2^{\text{work}} - \hat{T}_1^{\text{work}} \right)^2}, \quad \varepsilon_1 = \left| \frac{v_{j,5}^{\alpha, \text{exp}} - v_{j,1}^{\alpha, \text{exp}}}{4} \right|. \quad (15)$$

Тъй като всяка степен на разделяне започва от приблизително равновесие на кинетичните процеси, то $v_2^{\alpha, \text{work}} \approx v_1^{\alpha, \text{work}} \approx 0$, т.е. l зависи само от линейно променящата се температури. Броят на реалните работни точки $N_{0,r}$ е винаги по-голям от N_0 . При необходимост от точно определен брой работни точки N_0 , това може да се постигне чрез итеративна процедура [1]

2. Област на изследване

Тя включва: област на експерименталните данни (най-често $0.10 \leq \alpha \leq 0.90$ или $0.05 \leq \alpha \leq 0.95$, брой на предполагаемите подпроцеси (Sp), видове кинетични модели и обобщени функции, области на изменение на E_k и A_k , области на изменение на тегловните коефициенти w_k , брой цикли, итерации в цикъл, коефициент на редуция в цикъл, точност на оптимизация, ε и др. Определянето им е описано детайлно в [1].

3. Идентификация на кинетичните модели и функции и намиране на базови параметри.

Първоначално зададената област на изследване е многомерна и широко-обхватна и включва голям брой нелогични, нереализуеми и компютърно неизчислими комбинации от параметри, локални екстремуми на критерия на оптималност J и други проблемни ситуации. Големият брой параметри и дискретността на кинетичните модели и функции не позволява включването на оптимизационна процедура за директно движение към екстремума. Поради това идентификационната процедура започва чрез търсене на базово решение по метода *Монте-Карло*. Тя продължава до стабилизиране в определянето на кинетичните модели или функции, както и степенния показател на избраната функция.

До края на цикъла получените за всеки подпроцес кинетичен модел или функция и степенния ѝ показател не се изменят.

4. Симплекс метод на оптимално параметриране

Това е метод за движение към екстремум при изучаване на изчислените стойности на целевата функция във върховете на фигура, наречена симплекс и заместване на най-лошата точка с координати на отразената точка [2]. За конкретното параметриране, при избрани кинетични модели или функции със степенни показатели за всеки подпроцес, се параметрират съответните активиращи енергии E_k , коефициентите на *Арениус* A_k и тегловните коефициенти w_k ($k=1,2,..Sp$). Реализирането на метода е подобно на декомпозиционното параметриране по интегрален метод [1] като симплексът ще бъде 3.Sp-мерен. Условието за спиране на търсенето е при достигане на симплекс, при който

$$\sqrt{\frac{1}{3.Sp} \sum_{j=1}^{3.Sp} (J_j - J_c)^2} \leq \varepsilon, \quad (16)$$

където J_c е стойността на критерия на оптималност в центъра на тежестта на симплекса, а ε е зададената точност за спиране на търсенето.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Разработеният тест включва комплексна симулационна степен, състояща се от два припокрити подпроцеса с функции, параметри и характеристики, дадени в табл.2. Тестът е реализиран чрез $F_n(\alpha)$ -функции, тъй като те са най-често идентифицирани при реални кинетични изследвания и най-често включвани в методите за декомпозиция на комплексни степени.

Резултатите от кинетичния анализ с тестови данни са дадени в табл.3. Те са получени многократно при повтаряни изследвания. Тъй като стимулационните данни са „чисти“ от смущаващи фактори, то изследването е проведено при $0.0000 \leq \alpha \leq 1.0000$. При друг, по-малък, но приемливо голям обхват, характерен за кинетичен анализ с реални TG-данни, резултатите не се отличават значимо.

От идентифицираните кинетични модели, параметри A_k , E_k , тегловни коефициенти w_k ($k = 1, 2,..Sp$), скоростите на нагряване β_j и температурите $T_{j,i}$ могат да се изчислят

стойностите на $\alpha_{k,j,i}^{calc}$ а от тях и съответните входни данни - $v_{k,j,i}^{\alpha,calc}$ за всеки подпроцес, както и обединените стойности $\alpha_{j,i}^{calc}$ и $v_{j,i}^{\alpha,calc}$.

Таблица 2. Характеристики на тестов пример с два припокрити подпроцеса

Параметри	Подпроцес 1	Подпроцес 2
Диференциална форма на кинетичния модел, $g(\alpha)$	$F_2(\alpha) = (1 - \alpha)^2$	$F_{1,2}(\alpha) = 5(1 - \alpha)^{1,2}$
Активираща енергия, $E / J mol^{-1}$	100000	150000
Коефициент на Арениус, A / min^{-1}	1.00×10^{12}	1.2×10^{15}
Тегловен коефициент, w	0.65	0.35
Начална маса на пробата, m_i / mg	5.0000	
Крайна маса на пробата, m_f / mg	0.0000	
Скорости на нагриване, $\beta / deg min^{-1}$	0.60; 0.65; 0.75; 0.90; 1.10.	
Общ брой точки от всеки експеримент, N	4700	
Стъпка между точките $\Delta\tau / s$	0.08	
Брой работни точки от всеки експеримент, N_0	150	

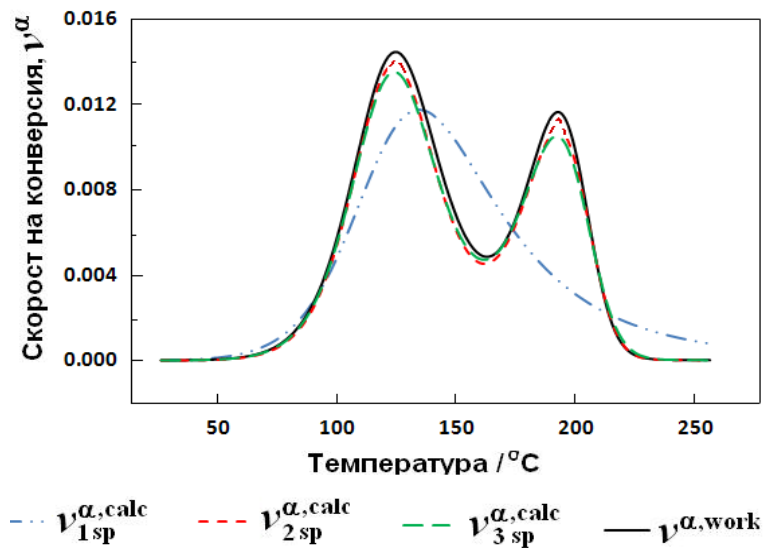
Таблица 3. Резултати от кинетичен анализ със симулационни данни от тестов пример при идентификация на комплексна степен с два подпроцеса

Подпроцес №	Кинетичен модел	Степенен показател. n	Акт. енергия $E \times 10^{-5} / J min^{-1}$	Коеф. на Арениус A / min^{-1}	Тегл. коефициент, w
Sp=1, $\sigma(v_\alpha) = 2.028 \times 10^{-3}$; $R^2 = 0.6602$					
1	$F_n(\alpha)$	2.9489	0.7660	6.1409×10^8	1.0000
Sp=2, $\sigma(v_\alpha) = 2.876 \times 10^{-4}$; $R^2 = 0.9948$					
1	$F_2(\alpha)$	2.0000	1.0354	1.0315×10^{11}	0.6487
2	$F_n(\alpha)$	1.1623	1.4705	1.7041×10^{15}	0.3513
Sp=3, $\sigma(v_\alpha) = 3.529 \times 10^{-4}$; $R^2 = 0.9899$					
1	$F_n(\alpha)$	1.2188	1.3908	6.8862×10^{13}	0.3613
2	$F_2(\alpha)$	2.0000	1.0116	1.4618×10^{12}	0.6205
3	$F_{3/2}(\alpha)$	1.5000	0.9913	8.3860×10^{11}	0.0182

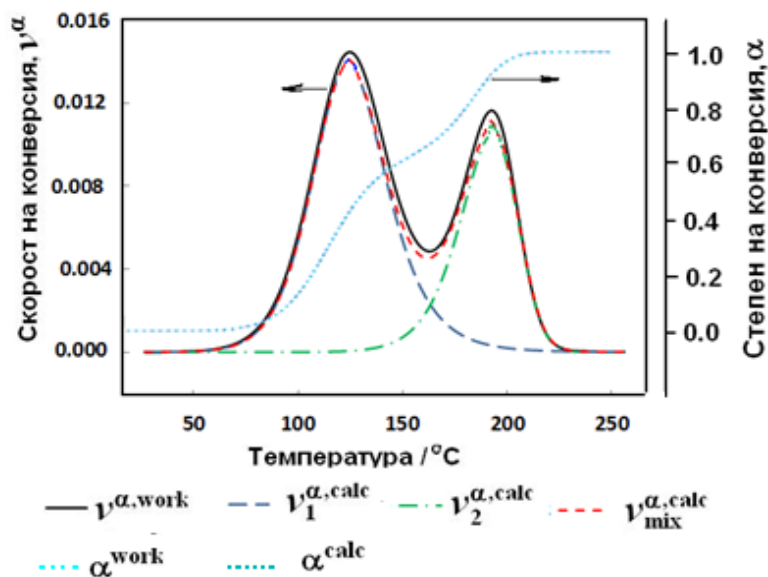
На фиг. 1 са показани резултатите от при $\beta = 1.1 / deg min^{-1}$ и декомпозиция до различен брой подпроцеси. За сравнение е показана и линията на работните данни. От нея се вижда, че най-добра адекватност се получава при разделяне на два подпроцеса. При три подпроцеса точността на разделяне частично се понижава. Аналогични резултати се получават е при разделяне до по-голям брой подпроцеси.

На фиг. 2 са показани ходографите за разделяне на два подпроцеса при $\beta = 1.1 / deg min^{-1}$. Показани са линиите на двата идентифицирани подпроцеса, както и

обединената линия $v^{\alpha,calc}$. Дадена е и обединената идентифицираната линия на степента на конверсия α^{calc} . За сравнение са дадени са и линиите на симулационните данни α^{work} и $v^{\alpha,work}$



Фиг.1. Зависимости между скоростта на конверсия и температурата за симулационни (work) и изчислени (calc) след идентификация с различен брой подпроцеси (Sp) стойности (скорост на нагряване 1.1/ deg min⁻¹)



Фиг.2. Зависимости между скоростта на конверсия и температурата и между степента на конверсия и температурата за симулационни (work) и изчислени (calc) стойности при идентификация до два подпроцеса при скорост на нагряване 1.1/ deg min⁻¹

ИЗВОДИ

1. Направен е обзор на методите за кинетичен анализ чрез декомпозиция на комплексни степени при термогравиметрична неизотермична деструкция на твърдофазни системи.
2. Разработен е директен диференциален метод за идентификация и параметриране на комплексни процеси на съставните им подпроцеси при термогравиметрична деструкция на твърди тела. Методът е програмно реализиран.

3. Разработен е тестов пример за комплексен процес. Проведените изследвания за декомпозиция показват точността и повтаряемостта на предлагания метод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неделчев, Н. М., Годишник на секция “Информатика”, Съюз на учените в България, 2013, **5** (под печат).
2. Стоянов, С., Оптимизация на технологичните обекти, Техника, София, 1983, стр.88-96.
3. Braun, R. L., A. K. Burnham, Energy & Fuels, 1987, **1**, p. 153–161.
4. Caballero, J. A., J. A. Conessa, Termochimica Acta, 2011, **525**, p.40-49.
5. Frierman H. L., J.Polym.Sci., 1965, **50**, p.183-187.
6. Georgiev D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Oxidation Communications 2011, **34**, 4, p.812–819.
7. Georgiev, D, B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov, Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society – ECerS XII Stockholm, Sweden – 2011.
8. Kissinger H. E., Anal.Chem., 1957, **29**, p.1702-1706.
9. Miura, K., Energy & Fuels, 1995, **9**, p.302–307.
10. Nedelchev, N. M., D. T. Zvezdova, I. V. Petrova, K. M. Gjurova, Int Sci on-line J. “Science & Technologies”, 2011, **1**, 4, p.101-110.
http://apps.isiknowledge.com/WoS/CIW.cgi?SID=1DGhEIPdbg4aj9C4gNK&Func=OneClickSearch&field=AU&val=Fornes+TD&ut=000186208200033&auloc=1&curr_doc=4/61&Form=FullRecordPage&doc=4/61
11. Šesták, J., G. Berggren , Thermochim Acta, 1971, **3**, p. 1–12.
12. Vlaev, L., N. Nedelchev , K. Gyurova , M. Zagortcheva M., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2008, **81**, p. 253-262.
13. Vyazovkin, S., A. K. Burnham, J. M. Criado., L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, Thermochim. Acta, 2011, **520**, 1, p. 1-19.
14. Zvezdova, D., Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas, 2012, **41**, 1, p.31-41.
15. Zvezdova, D. T., N. M. Nedelchev, International scientific on-line journal "Science & technologies", 2012, **2**, 4, p.15-21.