

Термический анализ

Авторы:

Bruce Cassel

Kevin Menard

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT USA

Professor Charles Earnest

Dept. of Chemistry
Berry College
Mt. Berry, GA USA

Технический анализ угля и кокса с помощью синхронного ТГ/ДТА анализатора анализатора STA 8000

Обзор

Синхронный термический анализатор STA8000 (СТА-анализатор) обладает возможностью термического анализа состава углей и кокса. С его помощью можно одновременно определять содержание летучих веществ, нелетучего углерода и зольности, при этом масса навески составляет 10-100 мг. Данная статья демонстрирует возможности такого анализа на примере исследования стандартных образцов угля и кокса.

Введение

В течение довольно длительного времени термический анализ широко применяется для оценки сорта угля по показателям содержания летучих веществ, нелетучего углерода и инертных компонентов. Поскольку цена продукции на основе угля напрямую зависит от его сорта, требуются довольно надежные методы анализа для определения сорта угля. Для этой цели были разработаны тесты ASTM® предназначенные для последовательного анализа каждого показателя с применением специализированного промышленного оборудования¹. Кроме этого, применение методов ASTM® требует довольно большой навески образца, массой от одного грамма и более для того, чтобы повысить представительность пробы. Межлабораторные испытания с использованием однородных образцов в серии независимых лабораторий позволили выявить наиболее важные закономерности для надежного определения сорта угля. Из-за широкого диапазона содержания летучих и горючих компонентов такое деление на сорта носит эмпирический характер, поэтому в рамках данных методов стандартные образцы как правило используются для тонкой подстройки условий воспроизводимости анализа². Такие стандартные образцы поставляются в виде порошка с размером частиц 60 mesh (250 мкм), что успешно позволяет отобрать от 10 до 100 мг пробы для анализа без внесения существенной статистической погрешности при отборе пробы^{3,4}.

Компания PerkinElmer активно участвовала в разработке ТГА-методов технического анализа углей и кокса^{5,6,7,8} и в настоящее время обладает более 30-летним опытом в применении термического анализа для исследования углеродсодержащей продукции⁹. На Рисунке 1 показан типичный ТГА-профиль технического анализа образца угля с использованием STA 8000.



Рисунок 2. Синхронный термический анализатор STA 8000

Таким образом пробы загружать гораздо легче, и при загрузке не прикладывается каких-либо усилий к длинным лучам весов и к подвесным механизмам, приводящих к поломке оборудования. Более того, в отличие ТГА- и СТА-анализаторов с горизонтальной загрузкой, позиция образца на держателе не оказывает влияния на момент между лучом и опорой, определяемый весовой постоянной. Поэтому, если образец немного сдвинется, например, при плавлении пробы, изменения массы, вызванного таким происшествием, не произойдет. Также на сигнал массы в нашем анализаторе не будет оказываться влияния даже в том случае, если в тигель был помещен несимметричный образец. В тиглях для STA лучше удерживается зола, в отличие от систем с лодочками для образцов или с продувкой поверхности образца. Благодаря компактной и легковесной печи, расположенной крайне близко к зоне образца, а также благодаря моментальному переключению атмосферы с инертной на окислительную, окисление происходит быстро и полностью. Можно устанавливать различные скорости продувочного газа - от 40 до 200 см³/мин. И, наконец, мы разместили сам весовой механизм под печью в зоне усиленного продува. Это позволяет защитить механизм от загрязнения продуктами пиролиза.

Эксперимент

В компании Alpha Resources мы приобрели два стандартных образца: образец металлургического кокса AR-733 и образец битуминозного угля AR-1720. Прежде всего мы выполнили упрощенный ТГА-анализ этих образцов. (См. Рисунок 1). Температурная программа состояла из загрузки и начального взвешивания образца при 25 °С, затем нагрева до 110 °С, выдерживания в течение 10 минут, а затем нагревания до 950 °С. После этого температура удерживалась до полного прекращения потери массы в токе азота. Затем атмосфера в зоне образца переключалась на воздух, слегка разбавленный азотом из зоны весового механизма. После того, как нелетучий углерод полностью сгорел, а масса образца снова становилась постоянной, анализ прекращался, и система охлаждалась для загрузки следующего образца. В результате мы получили воспроизводимые значения, однако они отличались от сертифицированных. Причина отличия состояла в том, что в соответствии с методикой ASTM® необходимо, чтобы прежде всего образцы были высушены до постоянной массы при 107 °С. Результаты технического анализа, включающего такую просушку, представлены на Рисунке 3.

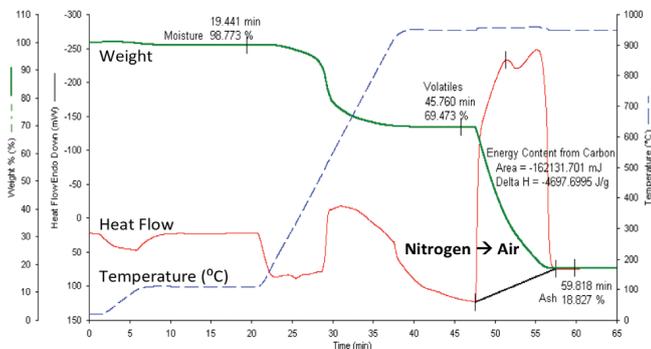


Рисунок 1. Технический анализ угля на анализаторе STA 8000.

Требования к оборудованию

Требования к приборам для термического анализа угля достаточно просты: необходимо точно регистрировать массу образца при его нагреве в определенном температурном диапазоне, а также поддерживать температуру в изотермических условиях, и, наконец переключать атмосферу с инертной на окислительную. Анализатор PerkinElmer STA 8000 полностью соответствует данным требованиям, поскольку способен точно управлять температурой и газами, включает в себя весы с точностью до микрограмма и комплектуется программным обеспечением для автоматизации процесса анализа. Благодаря конструкции с вертикальной загрузкой образца, анализировать пробы на нашем приборе очень легко¹⁰.

Цель данного исследования - это изучение возможности термического анализа угля на примере двух стандартных образцов методом СТА для того, чтобы продемонстрировать невысокую стоимость, компактность и надежность нашего прибора при рутинном анализе серии образцов.

STA 8000

Компания PerkinElmer предлагает различные приборы для решения этой задачи. Два из них - ТГА-анализаторы TGA 4000 и TGA 8000 - могут комплектоваться автосамплерами для анализа большого числа образцов. В то же время анализатор STA 8000 обладает целым рядом других полезных функций для этого анализа.

Весовой механизм нашего прибора идеально подходит для рутинного анализа. В отличие от приборов с лучевым и подвесным механизмами, в STA 8000 используются весы с вертикальной загрузкой.

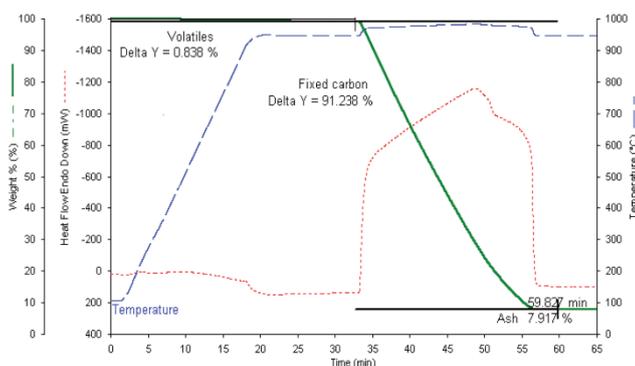


Рисунок 3. Технический анализ металлургического кокса.

Результаты и обсуждение

Общее содержание летучих соединений

Для определения общего содержания летучих соединений образец нагревался от 107 °С до 950 °С, а затем выдерживался при этой температуре до полного испарения летучих соединений. На Рисунке 4 показана эта часть анализа образца металлургического кокса в расширенной шкале. После 20 минут выдерживания потеря массы при этой температуре происходит со скоростью менее, чем 2 пг/мин, что говорит об отсутствии кислорода, попадающего в анализатор. В других работах было показано, что скорости обдувки 40 см³/мин вполне достаточно для того, чтобы исключить обратную диффузию кислорода из воздуха и попадание его в анализатор. Для данных, представленных ниже, мы использовали скорость продувки 100 см³/мин. Переключение инертной атмосферы на воздушную, либо кислородную можно запрограммировать так, чтобы оно было выполнено при достижении критерия скорости потери массы.

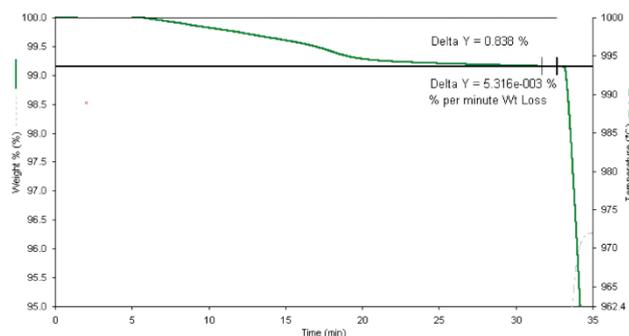


Рисунок 4. Технический анализ кокса (расширенная шкала)

Нелетучий углерод

После переключения атмосферы на окислительную при 950 °С происходит полное и быстрое сгорание (Рисунки 3 и 5). Использование довольно глубокого тигля для образца вместо широкой лодочки минимизирует потери летучей золы во время сжигания. Это предотвращает возникновения ошибок при определении как нелетучего углерода, так и зольности. Использование чистого кислорода вместо воздуха во время сжигания сокращает время анализа до 30-50 минут в зависимости от типа и массы образца.

Зольность

Остаток после сжигания пробы - это зола, содержащаяся в образце. Её содержание соответствует массе оставшейся пробы.

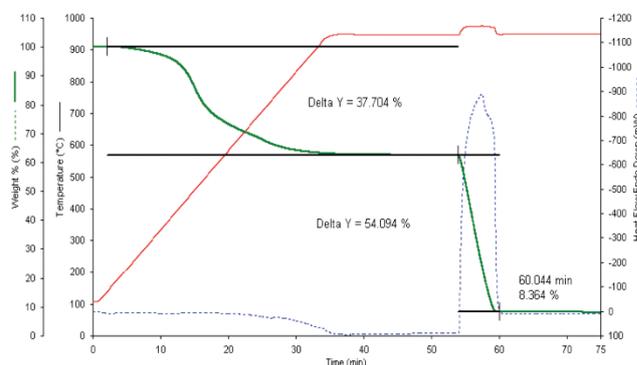


Рисунок 5. Технический анализ стандартного образца угля AR-1720.

Сходимость с сертификатом

Результаты анализа образца AR-733 совпадали с сертифицированными значениями вне зависимости от массы навески (Таблица 1).

При исследовании стандартного образца угля AR-1720 содержание золы давало отклонение 0.1% от сертифицированных значений. (Таблица 2) Доля летучих соединений была ниже сертифицированной на 1.4%, а нелетучего углерода - выше на 1.7%. Это не удивительно, поскольку методика ASTM® разрабатывалась для образцов, обладающих большой площадью и испарение летучих соединений, протекало бы быстрее.

Таблица 1. Результат анализа стандартного образца металлургического кокса AR-733

Масса образца, мг	Летучие соед. %	Углерод %	Зола %
30.82	1.03	91.01	7.81
70.25	0.84	91.24	7.92
107.8	0.46	91.05	8.03
89.96	0.81	91.02	8.12
Среднее	0.785	91.08	7.97
СКО	0.162	0.080	0.105
Сертификат	0.85±0.36	91.11±0.36	8.04±0.42

Таблица 2. Результат анализа стандартного образца угля AR-1720

Масса образца, мг	Летучие соедин. %	Углерод %	Зола %
25.04	37.7	54.09	8.36
22.46	37.01	54.09	8.99
61.04	37.98	54.51	7.68
86.49	37.75	54.22	7.73
Среднее	37.61	54.2275	8.19
СКО	0.30	0.14	0.48
Сертификат	39.17±0.45	52.54	8.29±0.07

Расчет теплоты сгорания

Синхронный термический анализатор STA 8000 также способен напрямую определять энергию, выделяющуюся при различных термических процессах, например, при сгорании углерода. Такой расчет можно без проблем выполнить на шаге окисления углерода технического анализа. Тем не менее, считается, что энергетическую способность угля или кокса лучше оценивать по содержанию нелетучего углерода и марке угля⁸.

Выводы

Данные, полученные в этой статье, показывают, что анализатор STA 8000 вполне пригоден для термического анализа угля и кокса. Поскольку параметры данного метода являются эмпирическими, временные интервалы и температуры испытаний могут корректироваться для достижения полного соответствия результатов испытаниями в соответствии с коммерчески доступными тестами ASTM[®].

Данная работа, а также некоторые другие, показывают, что термический анализ угля и кокса с помощью ТГА- или СТА-анализатора может стать полезным инструментом для оценки небольших количеств образцов.

Литература

1. См. методы ASTM[®] : ASTM[®] D 3302-12, ASTM[®] D 3175-11, ASTM[®] D 3174-11, и ASTM[®] D 7582-10e1.
2. Alpha Resources, Stevensville, MI.
3. Culmo, R.F., Swanson, K., PerkinElmer Publication EAN-26.
4. "Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples" www.epa.gov/esd/cmb/pdf/guidance.pdf.
5. Earnest, C.M., "Thermal Analysis in the Coal Industry," Proc. of the 4th International Coal Testing Conf., Lexington, Ky, Oct. 1984, pp219-232.
6. Earnest, C.M., and Culmo, R.F., "The use of Modern Computerized Instrumentation for the rapid Proximate and Ultimate Analysis of Coals," Proc. of the 3rd International Coal Testing Conference, Lexington, KY, Oct.1983, pp66-70.
7. Earnest, C.M., "A Thermogravimetric Method for the Rapid Proximate and Calorific Analysis of coal and Coal Products," Thermal Analysis Vol. II; Proc of the 7th ICTA, Miller, B., Ed., 1982, pp 1260-1269.
8. Earnest, C. and Fyans, R.L., "Recent Advances in Microcomputer Controlled Thermogravimetry of Coal and Coal Products", Thermal Analysis Application Study #32.
9. Elder, John., Thermogravimetry of Bituminous Coal and Oil Shales", Proc. of the 10th NATAS Conf., October 1980.
10. STA 8000 brochure, PerkinElmer publication 010452_01.