

УДК 662.7

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

И.А. Гусаров, студент гр. ХОб-221, III курс,
К.Д. Юрина, студент ИХб-241, I курс

Научный руководитель: Е.С. Ушакова, к.т.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Значимость исследования с использованием термогравиметрического анализа заключается в его способности предлагать глубокое понимание тепловых процессов, происходящих в различных материалах при нагревании или охлаждении. Это делает метод незаменимым для анализа теплоемкости, стабильности, а также для изучения термодинамических свойств материалов.

С помощью ТГА можно исследовать различные классы веществ, включая полимеры, металлы, органические соединения и керамику. ТГА позволяет выявить процессы разложения, обводнения, окисления и многие другие, что имеет значительное значение для разработки новых материалов и оптимизации существующих. Например, в области современных энергетических технологий этот метод помогает в оценке стабильности топлива и катализаторов [1].

Кроме того, ТГА активно применяется в контроле качества продукции, что является важным аспектом для многих промышленных секторов. Оценка свойств материалов на ранних стадиях разработки способствует снижению затрат на производство и улучшению конечного продукта, что особенно актуально в условиях текущей рыночной конкуренции [2].

Использование ТГА для определения свойств:

1) Определение температуры деградации полимеров.

Метод ТГА позволяет оценить термическую стабильность материалов, измеряя изменения их массы при нагревании или поддержании постоянной температуры в контролируемой атмосфере. Изменения массы связаны с реакциями разложения, окисления или улетучивания. Данные, полученные в виде термогравиметрической кривой, помогают определить термостабильность материалов, включая полимеры, и установить верхнюю температуру их использования, при превышении которой начинается разложение. ТГА особенно полезен для изучения полимеров, которые часто разлагаются при температурах до 200 °C [3].

2) Определение влажности материалов.

Определение содержания влаги в материале методом ТГА заключается в нагревании образца в печи термоанализатора при постоянной скорости

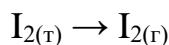
повышения температуры, а затем в определении содержания влаги в образце на основе потери веса образца в диапазоне температур.

Еще один подход заключается в сочетании ТГА с ИК-Фурье спектроскопией. В этом случае соединения, мигрирующие в газовую фазу, могут быть идентифицированы путем анализа инфракрасного спектра. Спектры измеряются непрерывно в течение всего эксперимента и синхронизируются по времени с графиком изменения массы взвешенного материала. Остаточная влажность может быть определена по разнице масс образца до и после термического воздействия за вычетом массы летучих компонентов и продуктов разложения, определенной по данным ИК-спектроскопии [4].

3). Определение доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества.

В основе ТГА находится принцип, по которому при нагревании учитываются изменения, приводящие к уменьшению или увеличению массы изучаемого вещества. Уменьшение массы вещества при нагревании возможно при протекании следующих процессов:

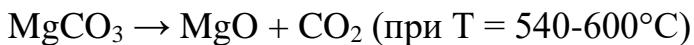
а) При возгонке, например:



б) При дегидратации, например:



в) При диссоциации, например:



г) При десорбции, например, удаление воды и газов при нагревании цеолитов.

4). Определение точки разложения взрывчатых веществ.

Определение точки разложения взрывчатых веществ с помощью ТГА заключается в определении температуры начала разложения – температуры, при которой на кривой ТГА регистрируют 1% разложения образца взвешенных веществ (относительно начальной массы).

Для измерений используют смесь исследуемого вещества с инертным веществом, например порошком Al_2O_3 , чтобы обеспечить поглощение энергии, выделяющейся в ходе экзотермической реакции, и предотвратить опасность её самоускорения.

Также в процессе измерения образец должен оставаться неподвижным, в противном случае возможны ошибочные результаты. Для определения потери массы в результате термического разложения или испарения летучих компонентов образец взвешивают до и после измерения.

Проводимые ранее исследования, связанные с признаком объемной формы смеси углеродный наполнитель (мелкодисперсные отходы промышленных предприятий) / связующее вещество (органическая биомасса) методами окатывания в грануляторе позволили получить гранулы серо-коричневого цвета. Средний диаметр гранул варьировался от 0,5 до 2 см [5]. Их использовали в качестве анализируемого исходного сырья для проведения термогравиметрических исследований по изучению поведения в инертной среде при постепенном нагревании от 25 до 1100 °C.

Термогравиметрические кривые регистрировали на ТГ-анализаторе HQG-2 в среде Не (от 25 до 800-1000 °C) с керамическим тиглем. Масса навески составляла 35-40 мг, скорость нагрева образцов – 20 °C/мин (рисунок 1).

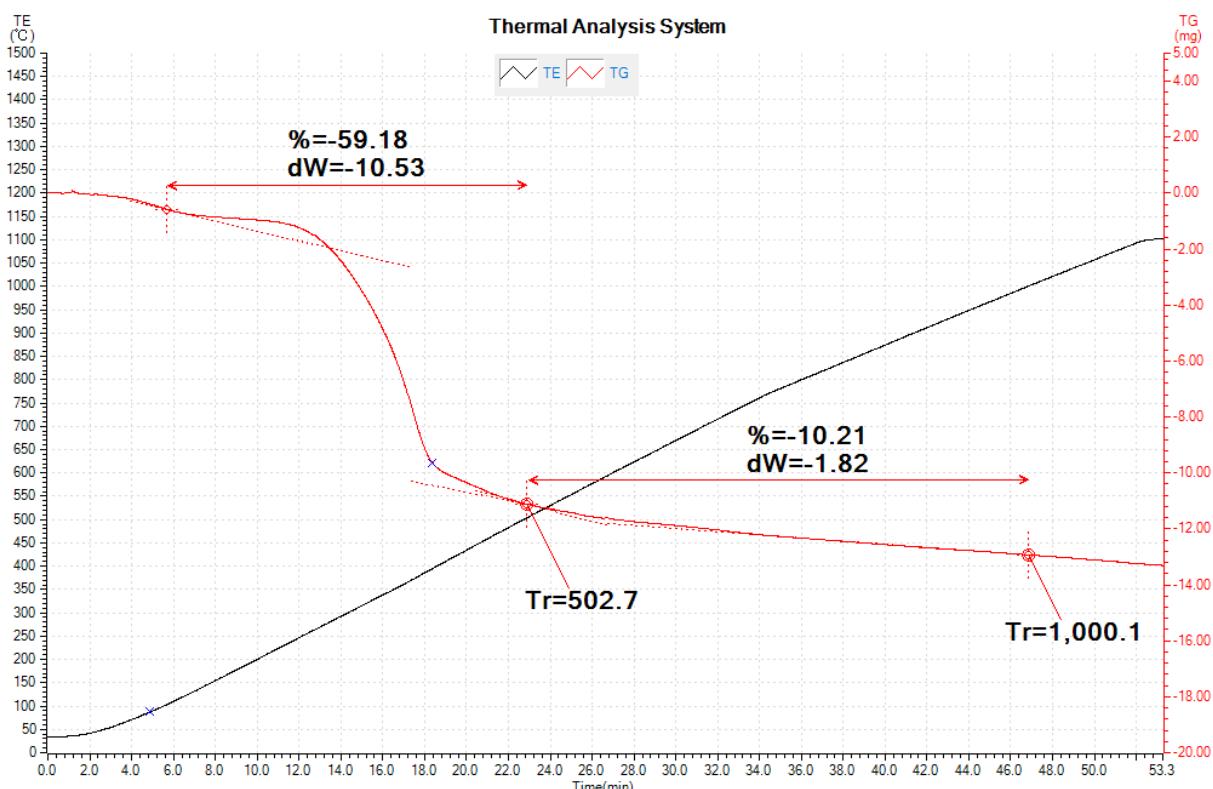


Рис 1. Кривые термогравиметрического анализа. Зависимость изменения массы образца от температуры нагревания

Получаемые кривые представляют собой зависимость изменения m (мг) образца от T (°C) в печи прибора, где расположен образец (кривая красного цвета), а также показано изменение температуры во времени отдельной кривой (кривая черного цвета).

По характеру графических зависимостей возможно обозначение зон равновесных состояний процесса с изменением скорости протекающих реакций. Анализ формы и ширины пиков на кривой ТГ (кривая черного цвета) позволяет сделать выводы о кинетике и механизмах термозависимых процессов, что важно при исследовании процессов переработки углеродных материалов.

Дополнительно используют параметр – процент потери массы, рассчитываемый как отношение изменения массы образца (dW) к его начальной массе (W) на конкретном сегменте термограммы. Анализируя полученные кривые (рисунок 1) можно выделить 2 основных этапа преобразования образца по мере повышения температуры:

- 100-500 °C – образец теряет до 59,18 %мас. ($dW = -10,53$). Отмечено, что при достижении 100 °C наблюдается первый этап потери массы, что указывает на проявление физической и химической активности, в частности, выделение влаги. После окончания данного процесса и достижения $\approx 230-250$ °C происходит резкое уменьшение массы образца, что свидетельствует о более серьезных изменениях, таких как термическое разложение, в частности выделение летучих веществ.
- 500-1000 °C – образец теряет до 10,21 %мас. ($dW = -1,82$). При данных температурах завершается процесс интенсивного выделения летучих веществ и происходит формирование твердого обуглероженного остатка.

В рамках исследования полученных кривых есть возможность дополнительного обозначения точек, показывающих более точные параметры изменения массы образца в процессе его нагревания, в частности экстраполяции полученных данных.

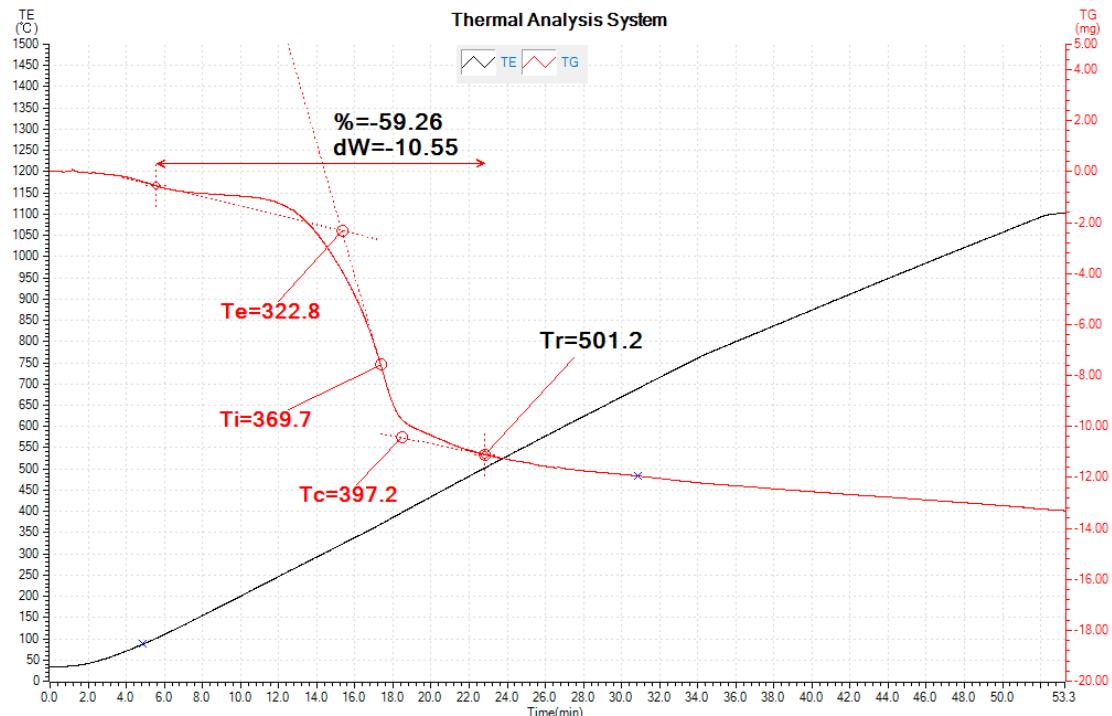


Рис 2. Кривые ТГА. Зависимости $m(\%) = f(T)$ при ТГ анализе гранулированной смеси биомасса:древесные отходы

Так, на рисунке 2 отмечены следующие точки:

- Te – экстраполяция начальной температуры и точки с наибольшим наклоном сегмента является пересечением касательной и базовой линии;

- T_g – температура точки перегиба, точка с наибольшей кривизной, где производная второго порядка равна 0;
- T_c – температура окончания экстраполяции. Точка с наибольшим уклоном шага является пересечением касательной и базовой линии расширения.

Все вышеуказанные параметры при анализе ТГ-кривых позволяют получить важную информацию о физических и химических процессах, происходящих с анализируемым образцом в процессе его термического разложения.

В целом, важно отметить, что ТГ-анализ – современный и высокоточный способ исследования и контроля различных термических процессов, характера и полноты их протекания. Применение данного метода для исследования твердых углеродных материалов делает возможным получение информации об основных этапах превращения органической массы: выделение влаги, летучих веществ, образование обуглероженного остатка.

Список литературы:

1. *Mal'ko, M.V. An innovate method of thermogravimetric data analysis / M.V. Mal'ko, S.V. Vasilevich, A.V. Mitrofanov, V.E. Mizonov / Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]. 2021.V. 64. N 3. – P. 24 – 32.*
2. HENVEN Experimental Equipment Co., Ltd. [Электронный ресурс]. – 2024. – URL: <https://www.cn-henven.com/products/thermogravimetric-analyzer-tga/> (дата обращения 28.10.2024).
3. Инструкция по эксплуатации термоанализатора термогравиметрического Henven модификаций HQG 1/2/3/4. – Пекин: Technology Department of Beijing Henven Experimental Equipment Co., LTD – 2004 – 92 с.
4. Способ определения остаточной влажности веществ [Текст] Пат. 2779230 Российская Федерация, МПК G01N 25/58 (2022/01) / О.М. Демидов, И.В. Егоров, Е.В. Филатов, И.В. Чебыкин, К.А. Кузнецова / заявитель и патентообладатель: ФГБУ «27 Научный центр» Министерства обороны РФ. - N 2021116599A; заявл. 2021.06.07; опубл. 2022.09.05, Бюл. N 25. - 18 с.: ил. 7.
5. *Bogolubova, I. V. Gas Liberation in High-Temperature Pyrolysis of Coal Wastes with Binder / I. V. Bogolubova, A. G. Ushakov, E. S. Ushakova // Coke and Chemistry. – 2022. – Vol. 65, No. 10. – P. 459-463. – DOI 10.3103/s1068364x22700156.*