

Термические методы анализа в химии твёрдого топлива



ЛЕКЦИЯ
2016

Термический анализ в химии твёрдого топлива

2

Методы термического анализа:

- термогравиметрия
- дифференциальная сканирующая калориметрия
- синхронный термический анализ (дериватография)
- дилатометрия

Что такое термический анализ твёрдого топлива ?

3

- *Термический анализ – это группа методов, в которых при проведении температурной программы регистрируется изменение физических и химических свойств, как функция температуры или времени.*
- *Температурная программа может включать нагревание, охлаждение с постоянной скоростью, выдерживание при постоянной температуре (изотерма) и комбинацию этих режимов.*

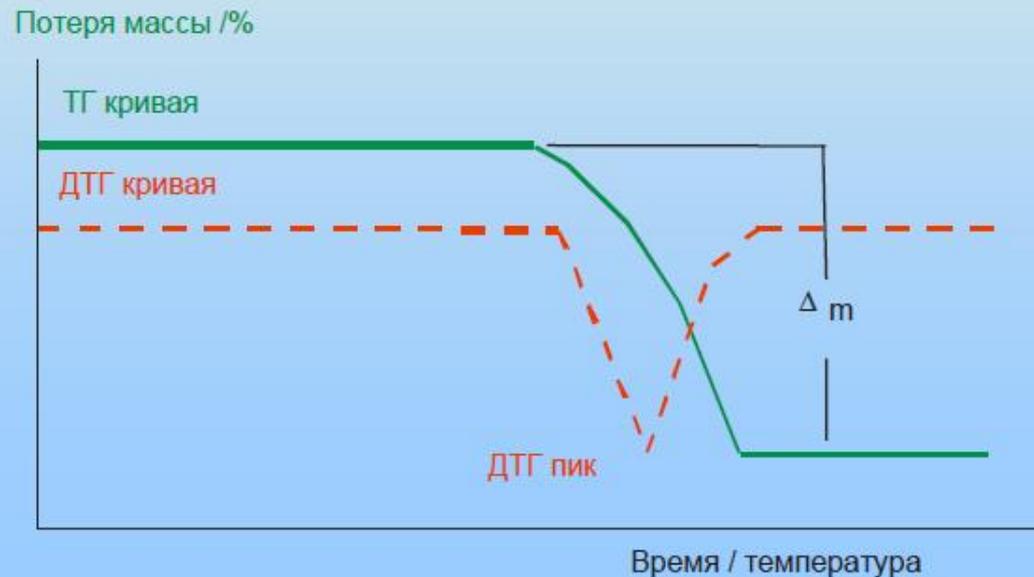
Термический анализ в химии твёрдого топлива

- *Термогравиметрический анализ* – аналитический метод, в котором масса образца фиксируется как функция температуры или времени, при этом образец подвергается температурной программе, либо нагревается с постоянной скоростью, охлаждается за определенное время или выдерживается при постоянной температуре.

Термический анализ в химии твёрдого топлива

5

Δm	изменение массы
dm/dt	скорость изменения массы/разложения
DTG	1-ая производная по времени
DTG-Peak	характеристические температуры разложения



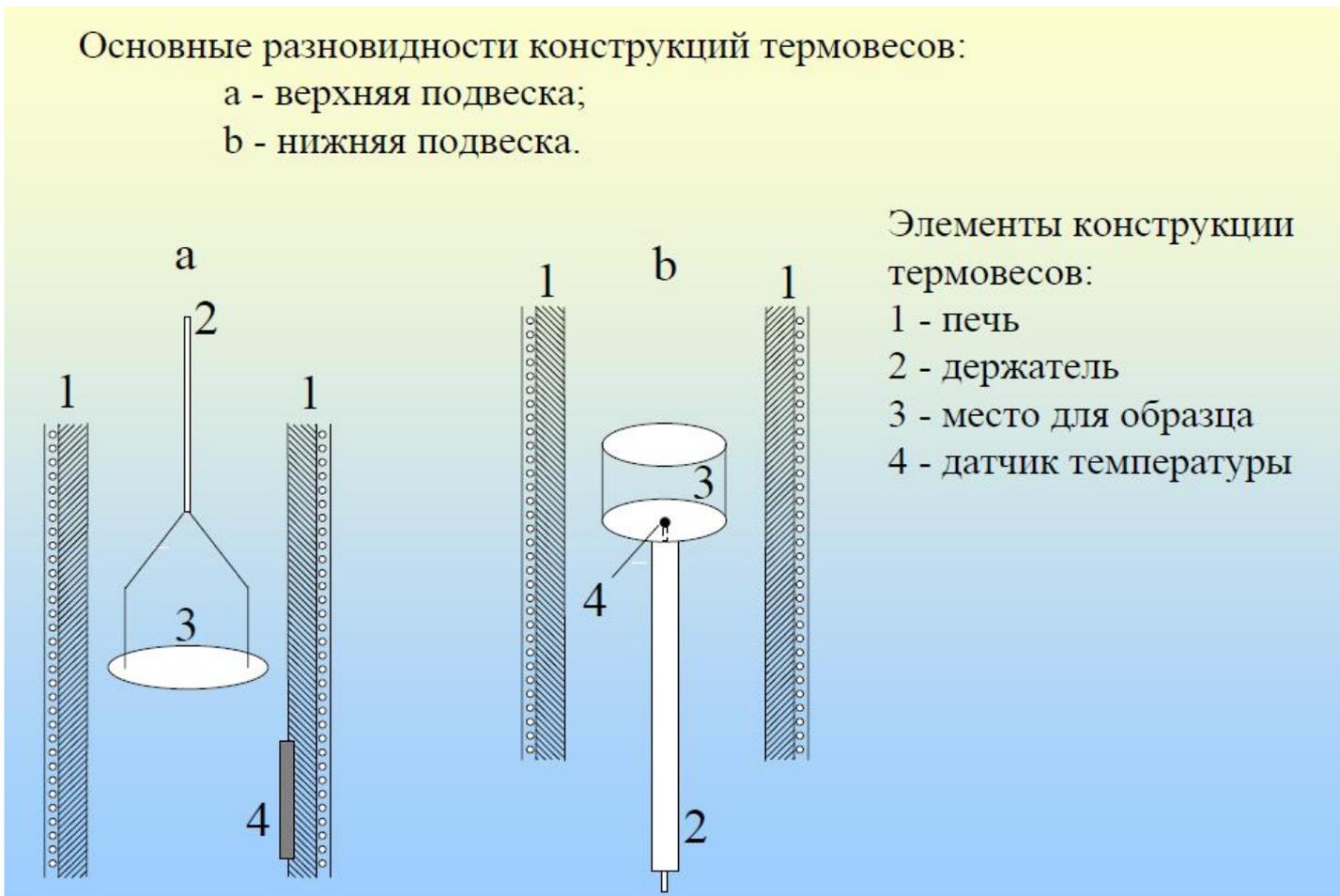
Термический анализ в химии твёрдого топлива

6

Основные разновидности конструкций термовесов:

а - верхняя подвеска;

б - нижняя подвеска.



Элементы конструкции термовесов:

1 - печь

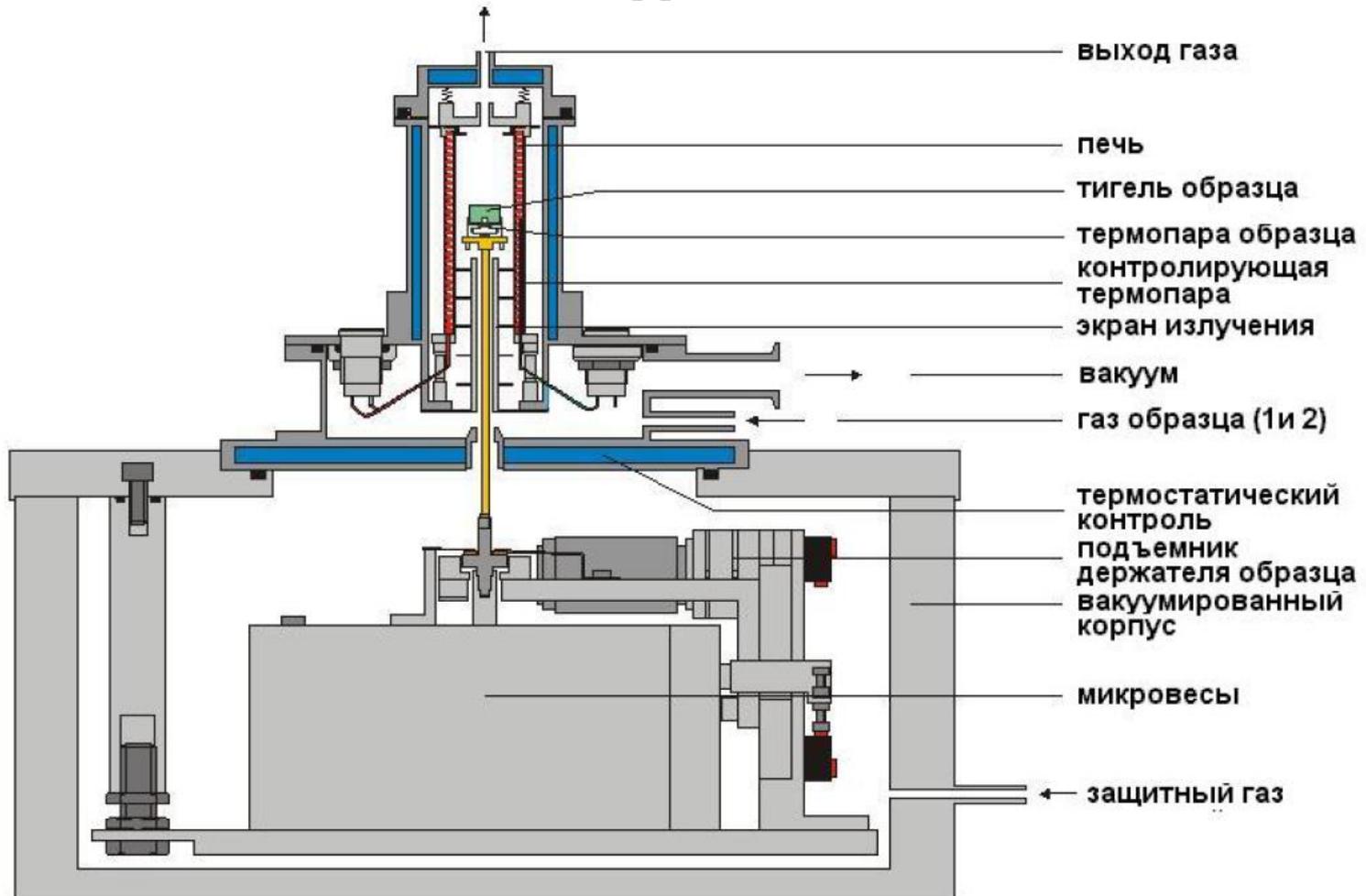
2 - держатель

3 - место для образца

4 - датчик температуры

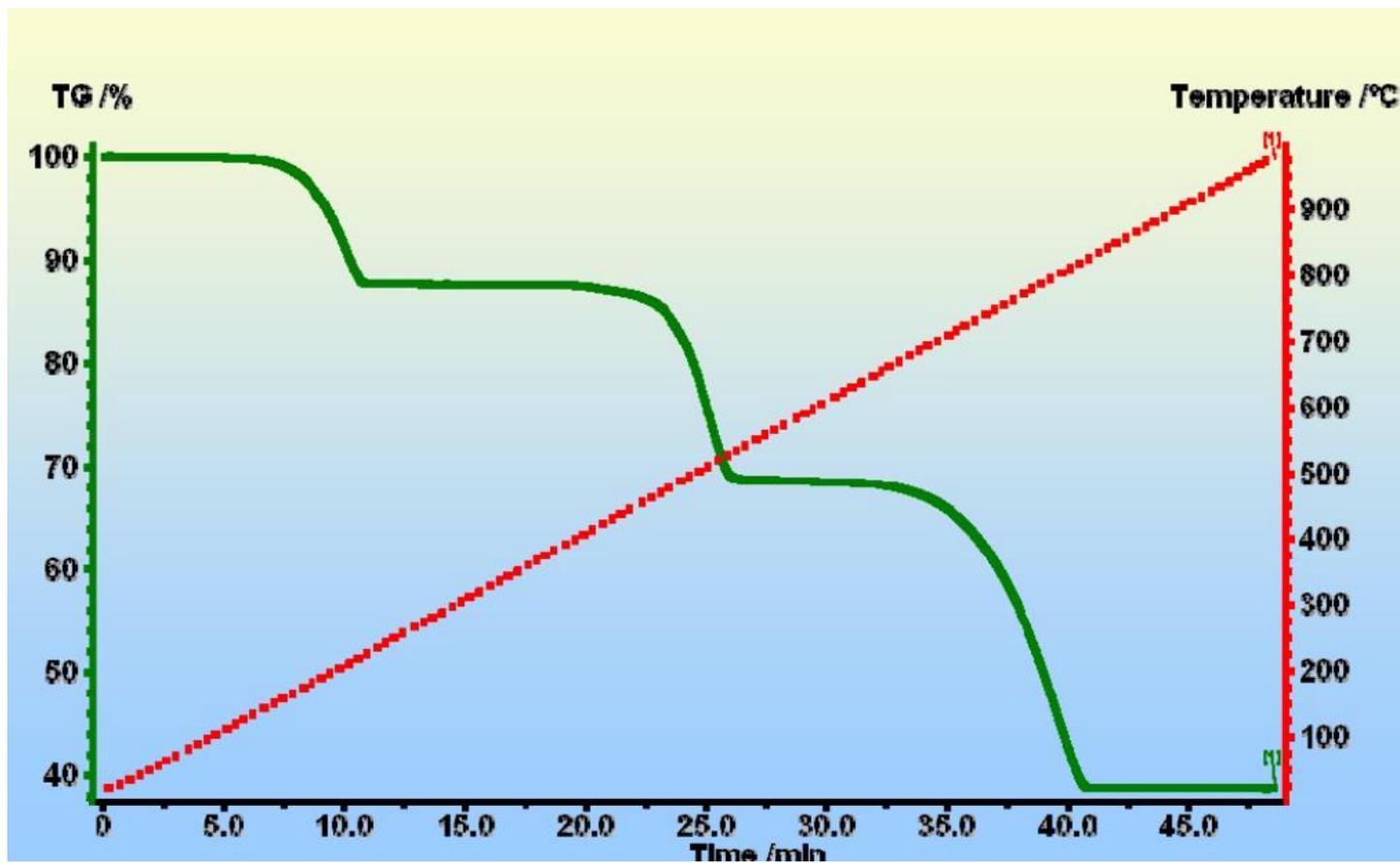
Устройство термовесов ТГ-209 Netzsch

7



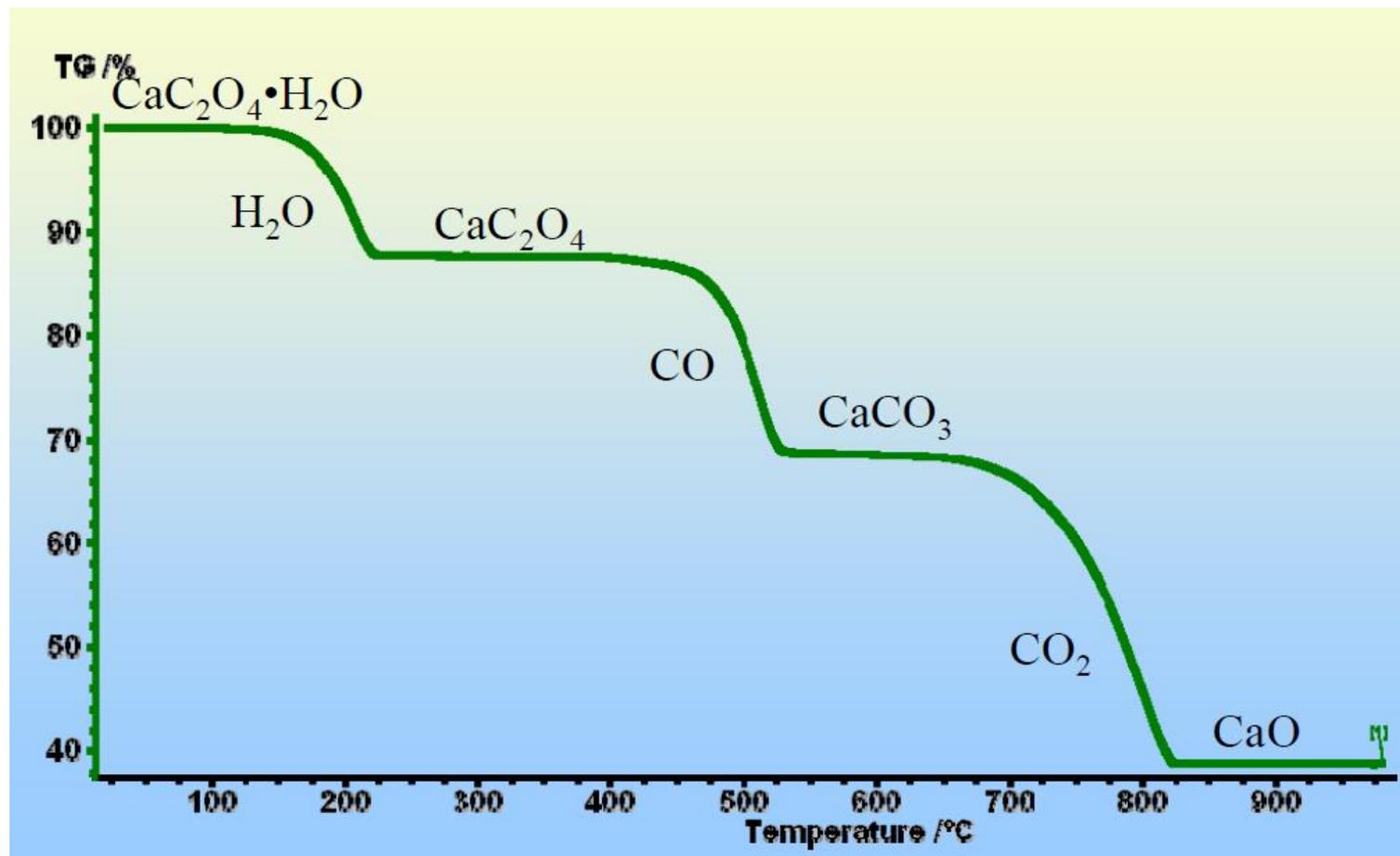
Термогравиметрия

8



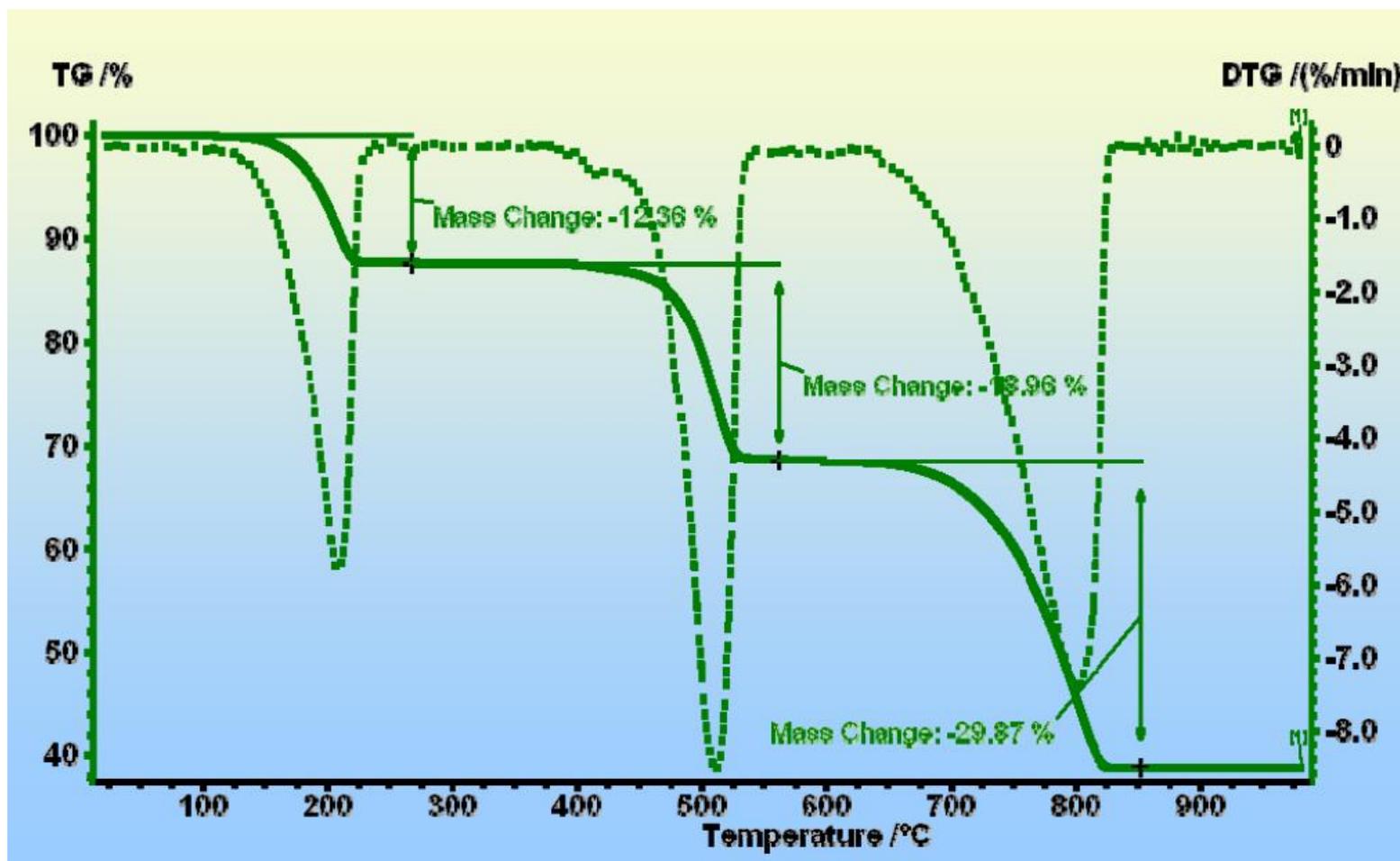
Термогравиметрия

9



Термогравиметрия

10



Термогравиметрия

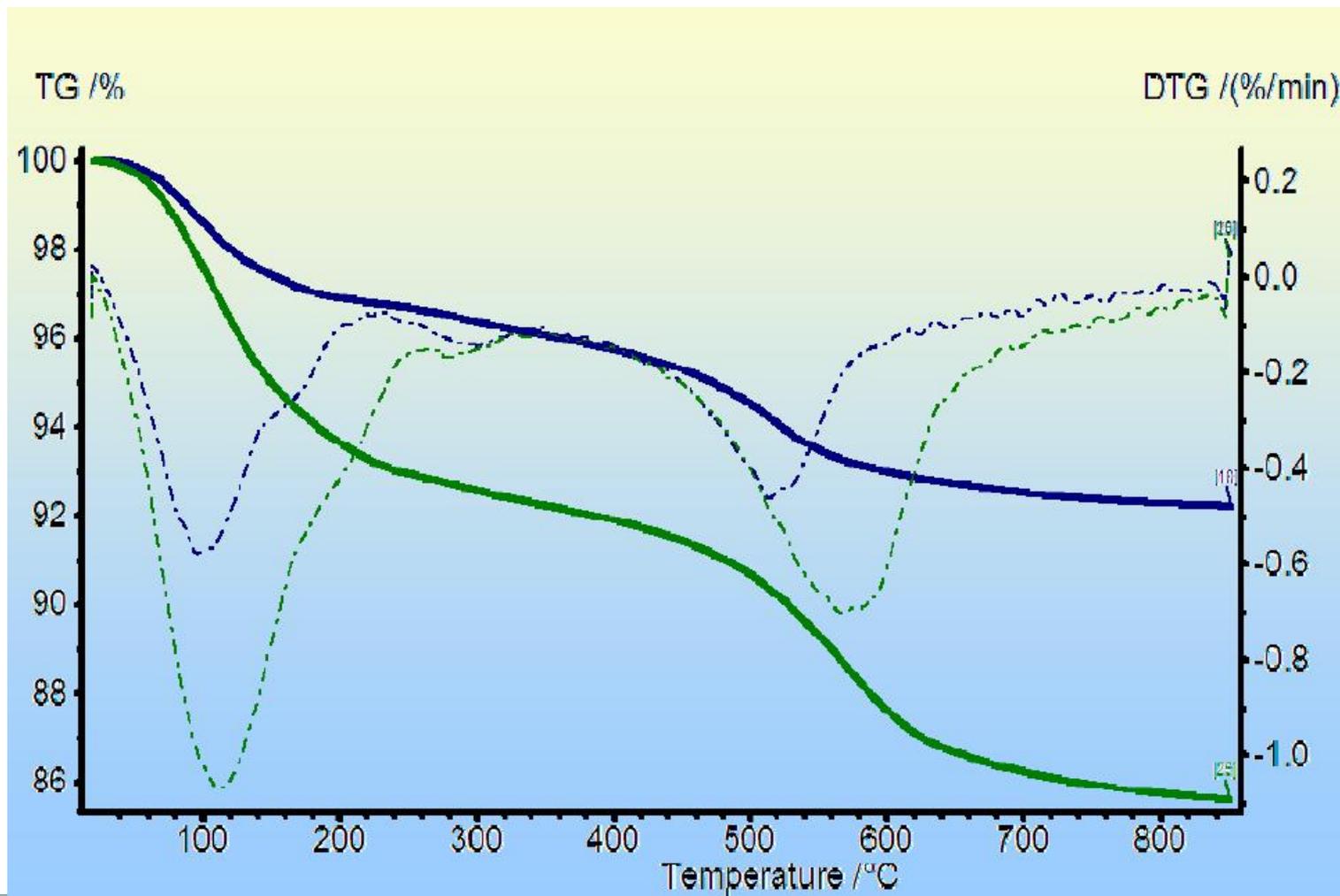
11

Области применения термогравиметрии

- Изменения массы
- Температуры разложения
- Дегидроксилирование
- Коррозия/окисление
- Термическая стабильность
- Изучение восстановления
- Компонентный состав
- Кинетика реакций
- Определение чистоты вещества

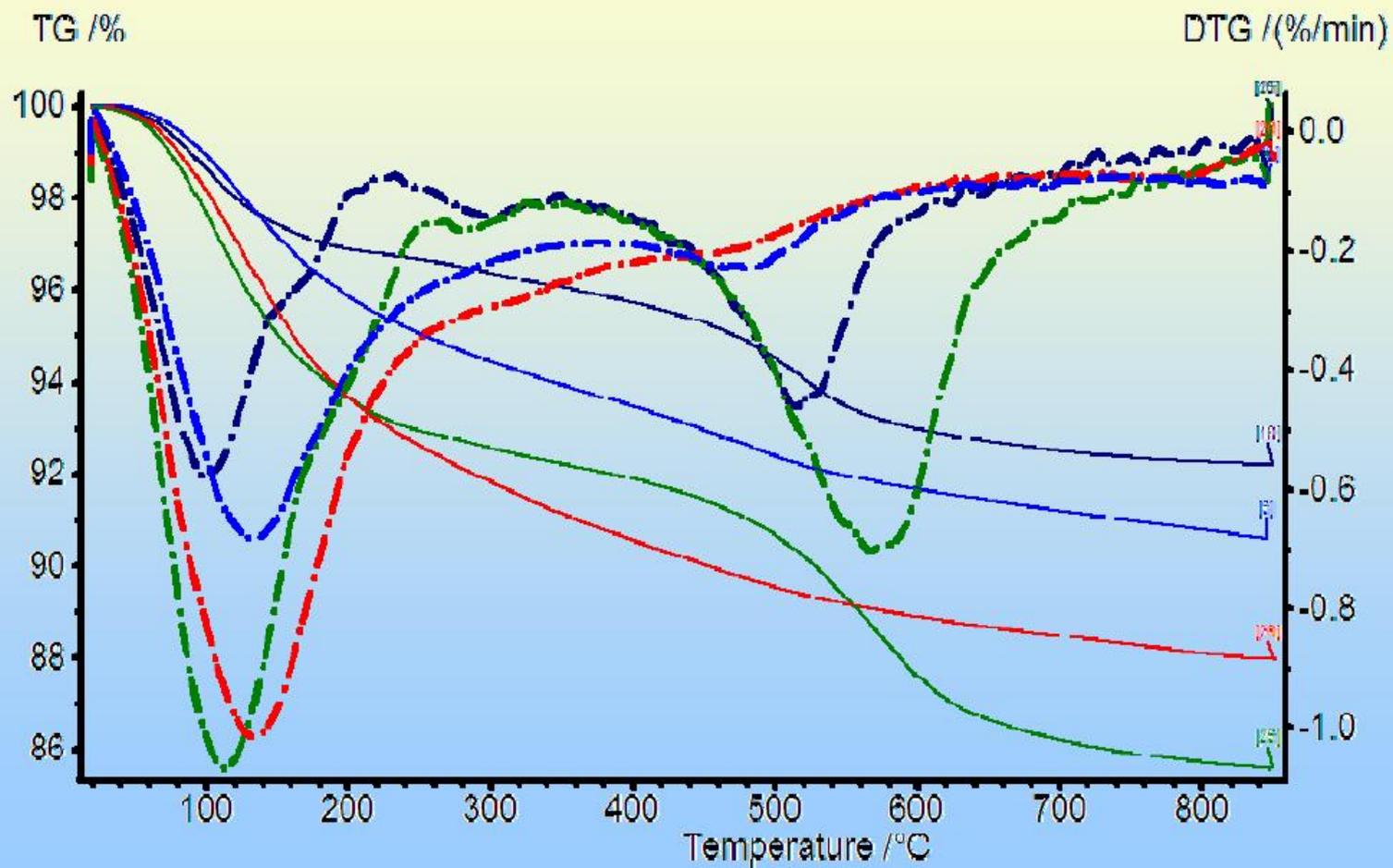
Термогравиметрия

12



Термогравиметрия

13



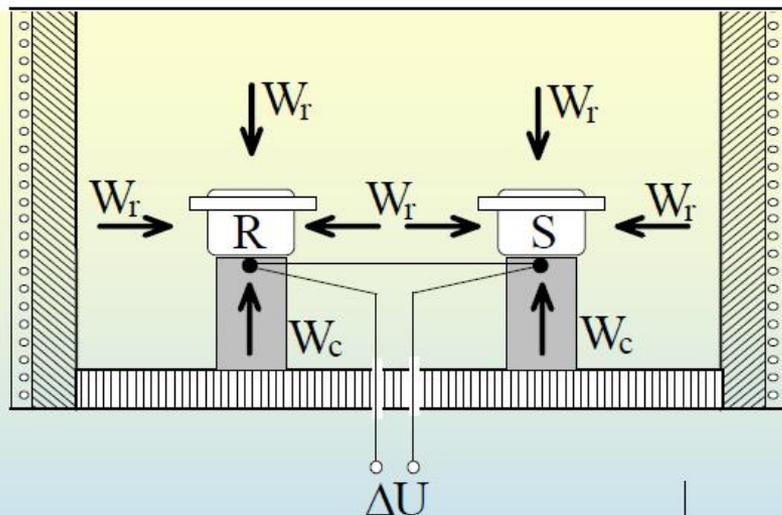
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

14

- *ДСК – области применения*
- *• Теплоемкость*
- *• Температуры плавления*
- *• Энтальпии переходов*
- *• Фазовые преобразования, фазовые диаграммы*
- *• Температуры кристаллизации*
- *• Степень кристалличности, отвердевания*
- *• Температуры стеклования*
- *• Эффекты разложения*
- *• Кинетика реакций*
- *• Определение чистоты вещества*
- *• Окислительная стабильность*

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

15



W - тепловой поток к тиглю:
 r - излучение; s - теплопроводность.

Тигли: S - с образцом; R - пустой (сравнительный).

Измеряется напряжение ΔU на термопаре.

Тепловой поток через площадку s

$$dQ/dt = W = -s \lambda \text{ grad}T$$

$$\text{grad}T = dT/dx \sim \Delta T/\Delta x = (T_i - T_F)/\Delta x$$

$$dQ/dt = -(s \lambda / \Delta x) T_i + (s \lambda / \Delta x) T_F$$

Тепловой поток расходуется на нагревание тигля

$$dQ = C dT$$

$$dQ/dt = C \beta$$

Сигнал на термопаре пропорционален ΔT

$$\Delta U = \varepsilon \Delta T = \varepsilon (T_S - T_R)$$

Теплоёмкость тигля с образцом

$$C = m_C c_C + m_S c_S$$

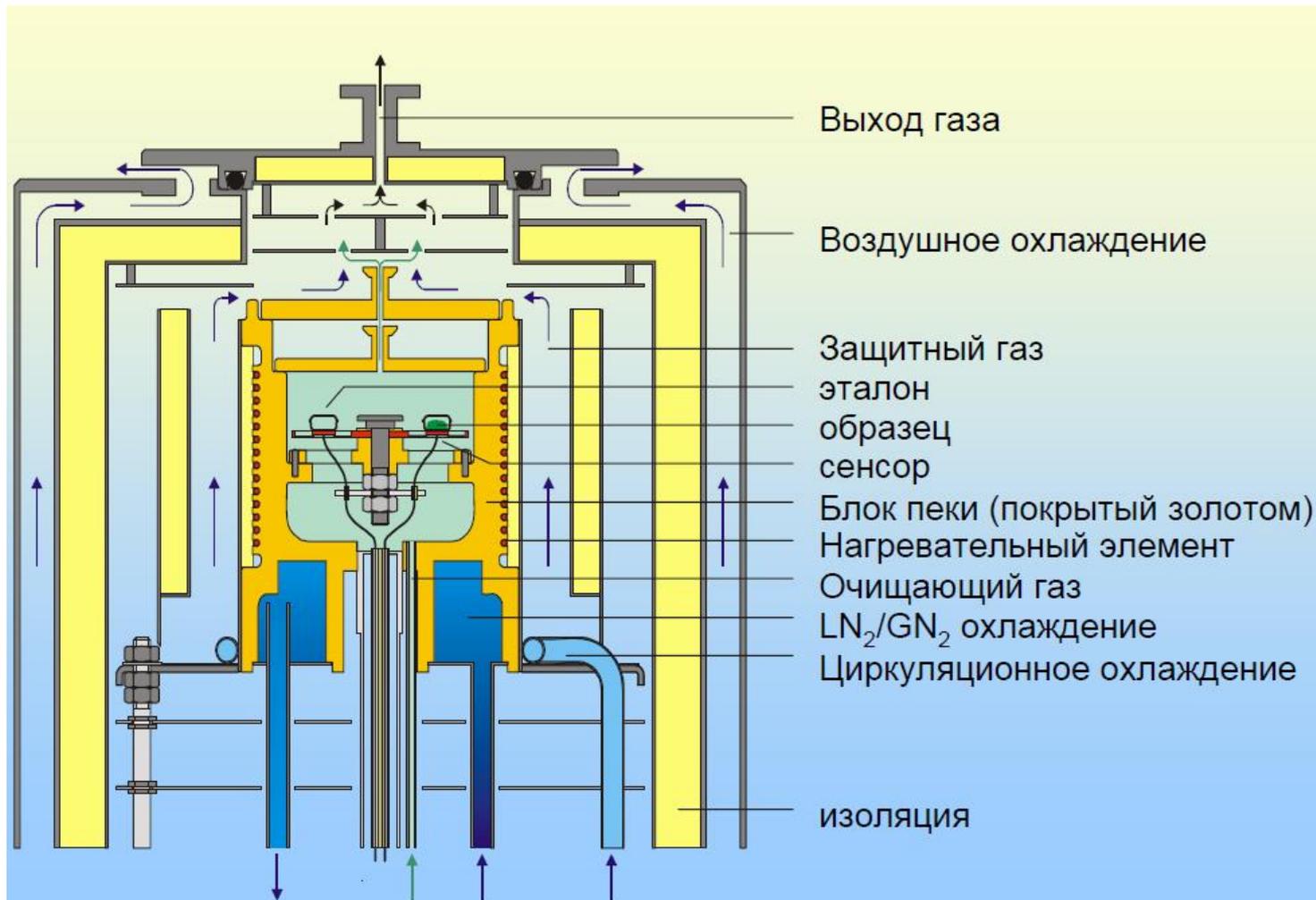
Сигнал на термопаре пропорционален $m_S c_S$

$$\Delta U = \varepsilon \beta (C_S - C_R) (s \lambda / \Delta x)^{-1} = k^1 \beta m_S c_S$$

$$c_S = k (\Delta U_S - \Delta U_E) (\beta m_S)^{-1}$$

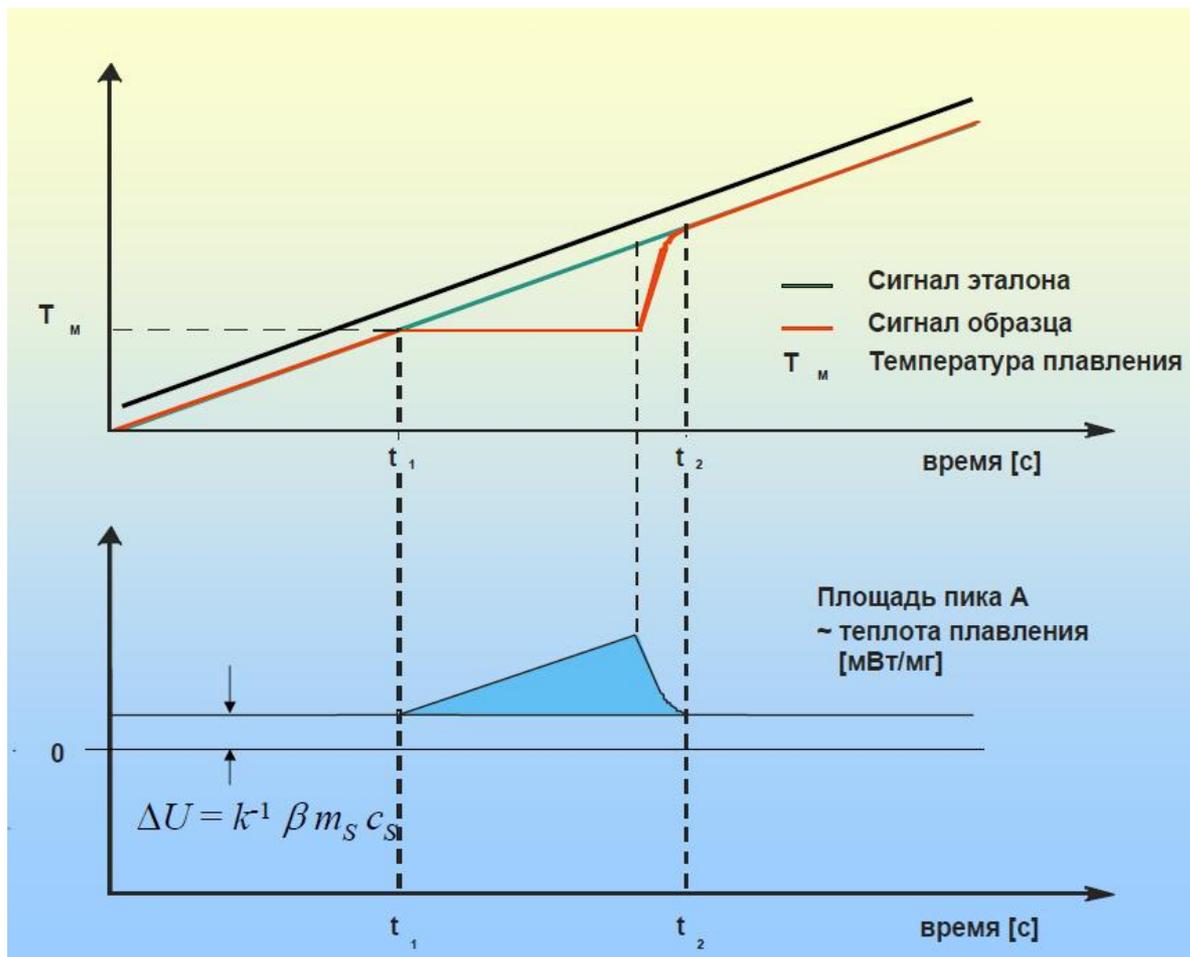
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

16



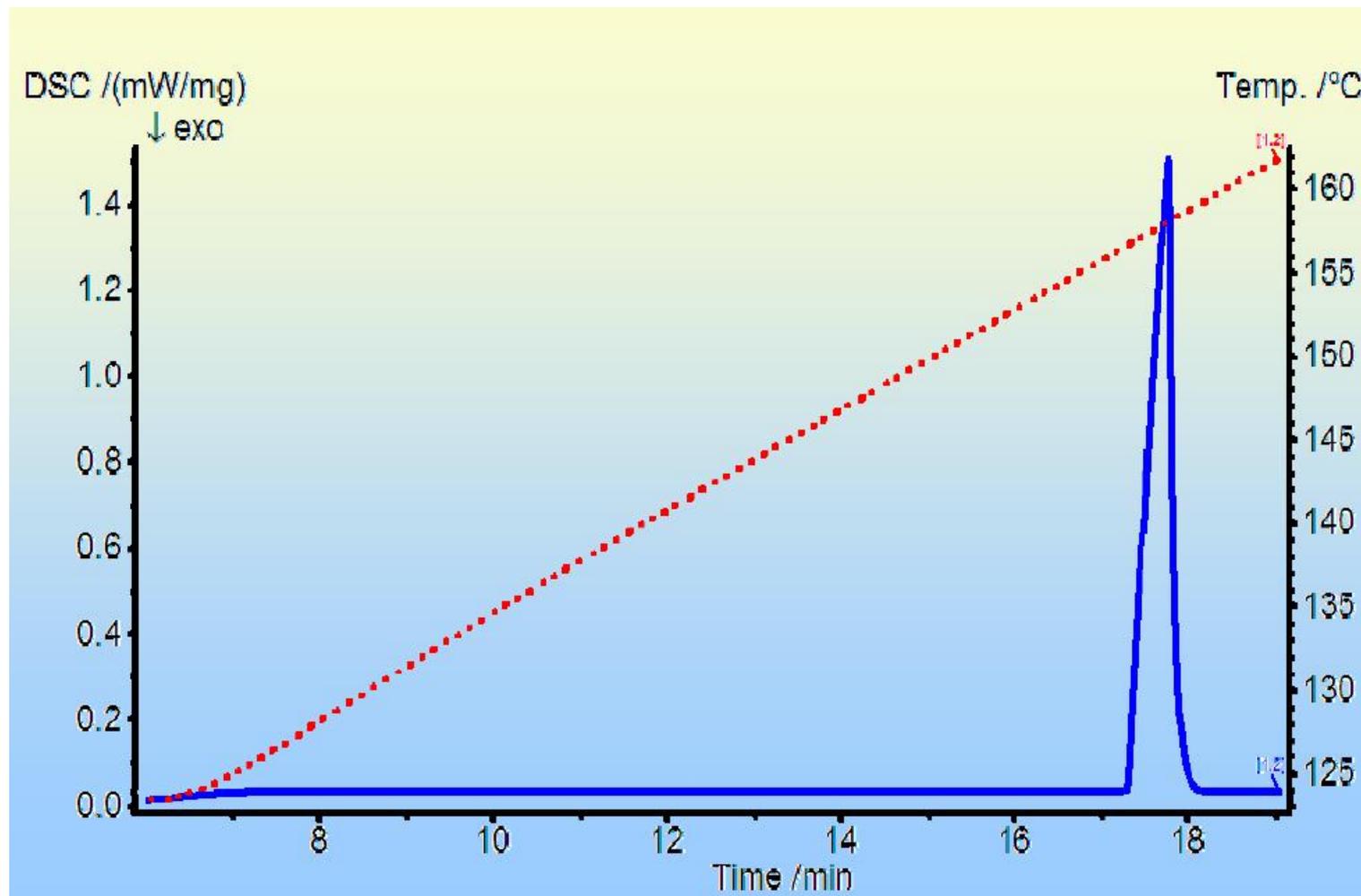
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

17



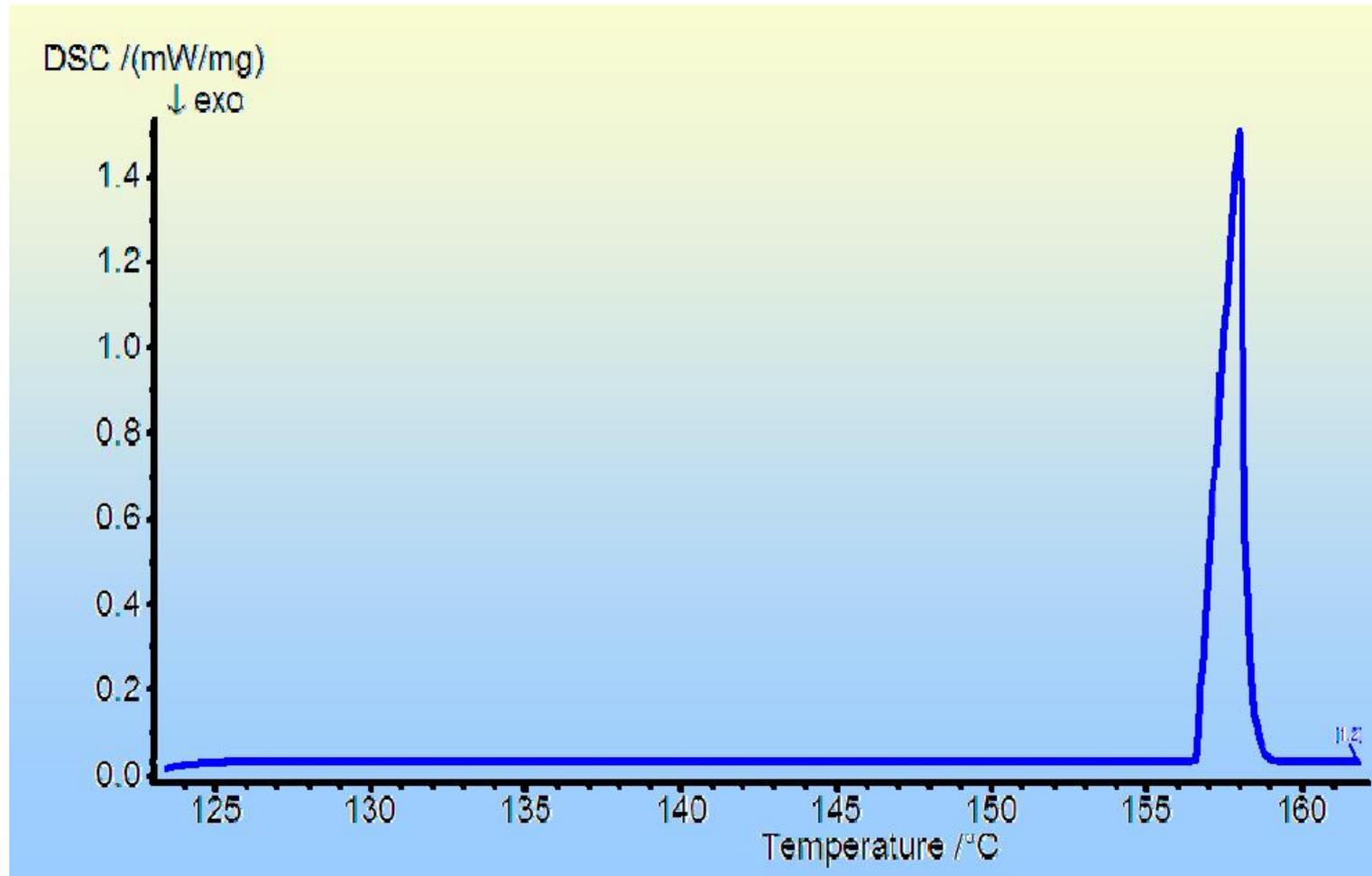
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

18



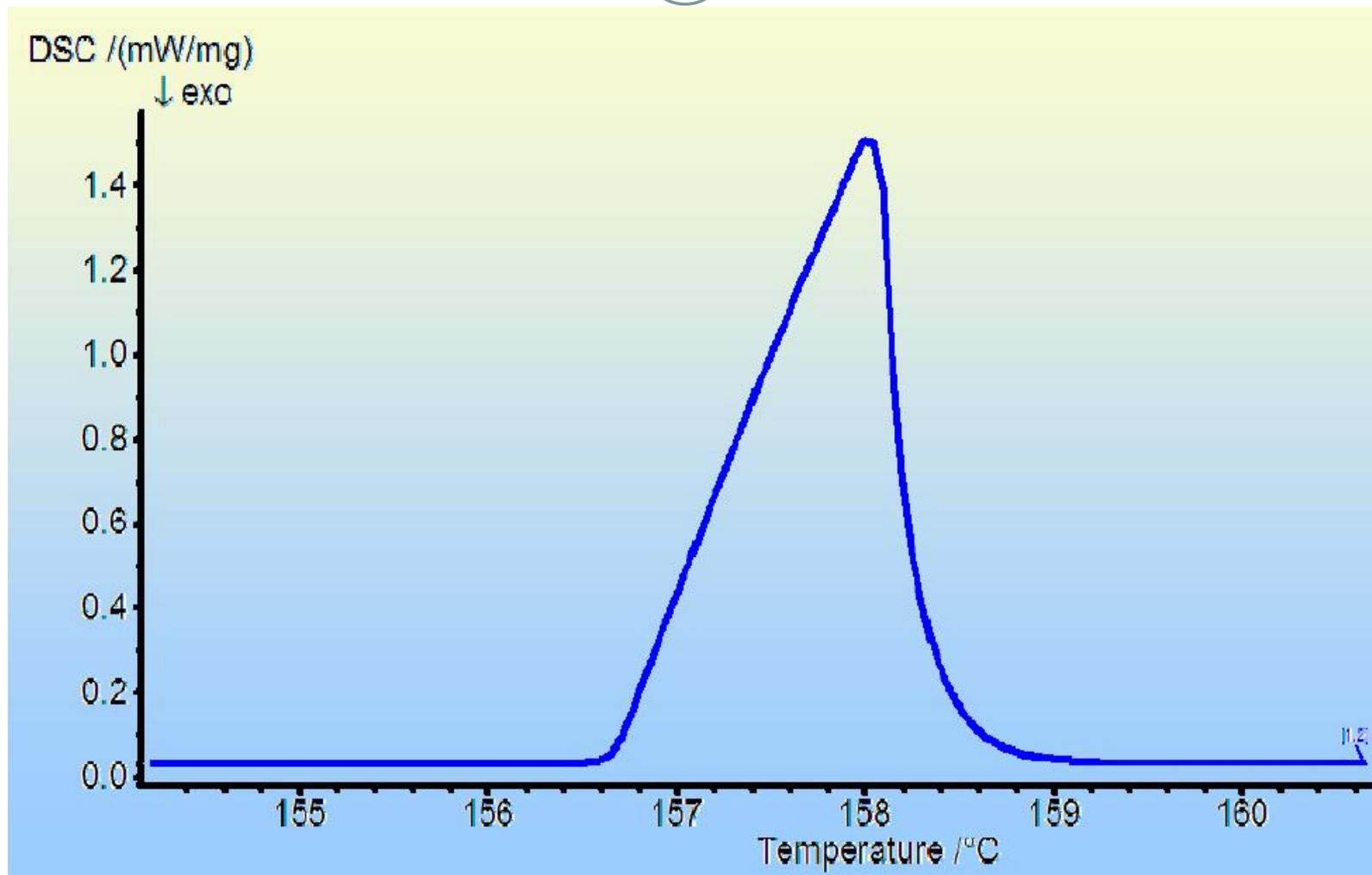
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

19



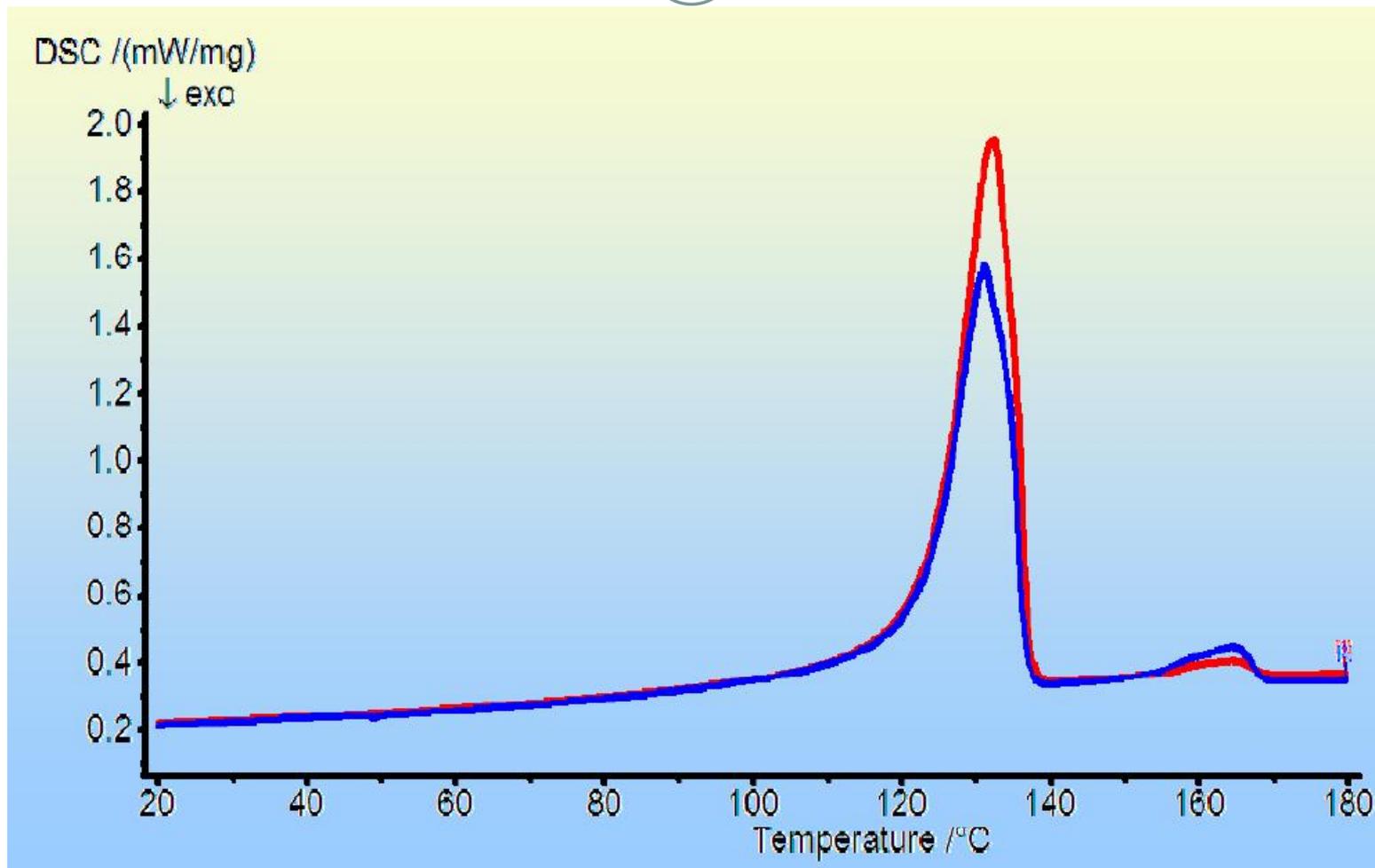
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

20



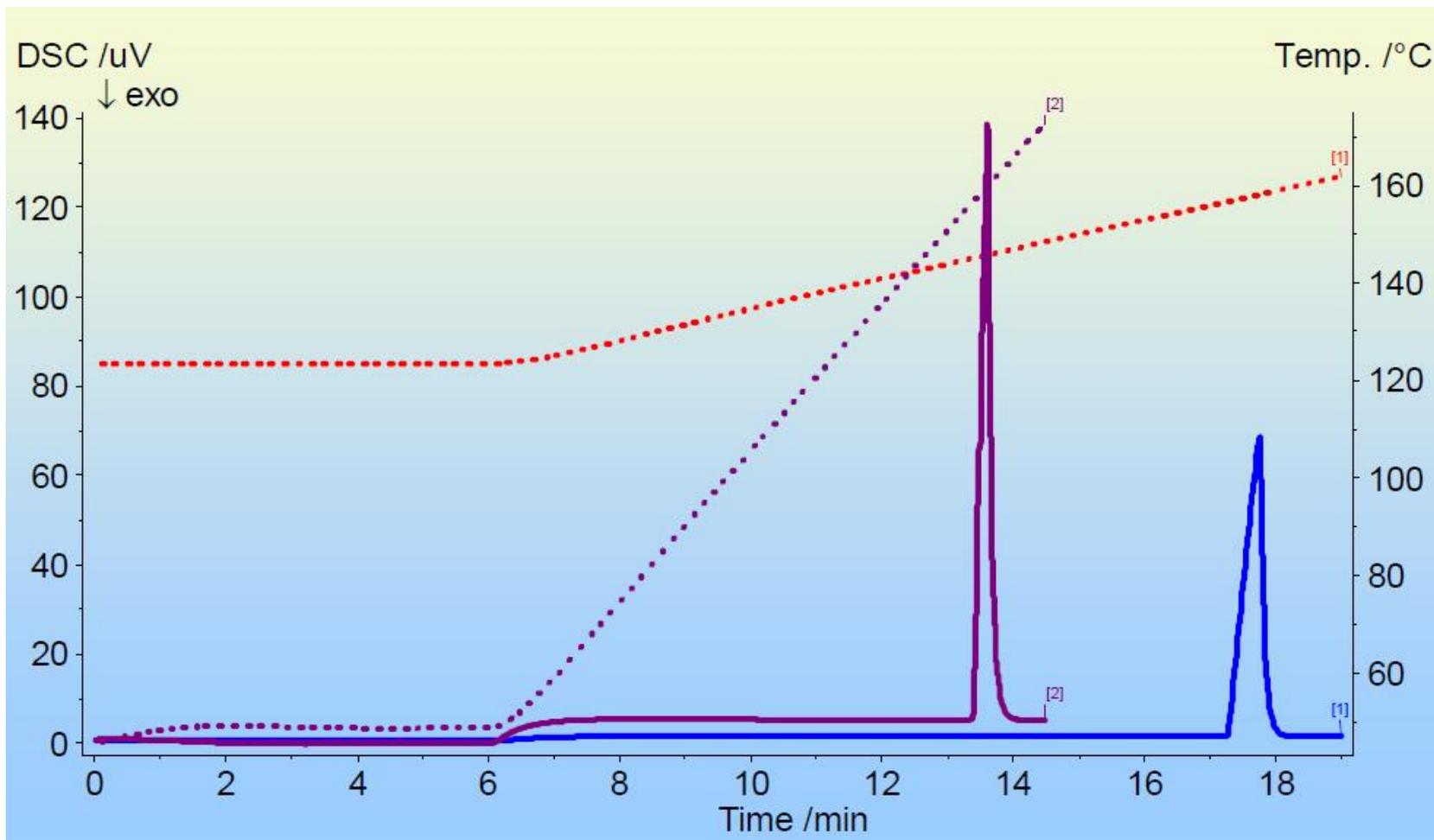
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

21



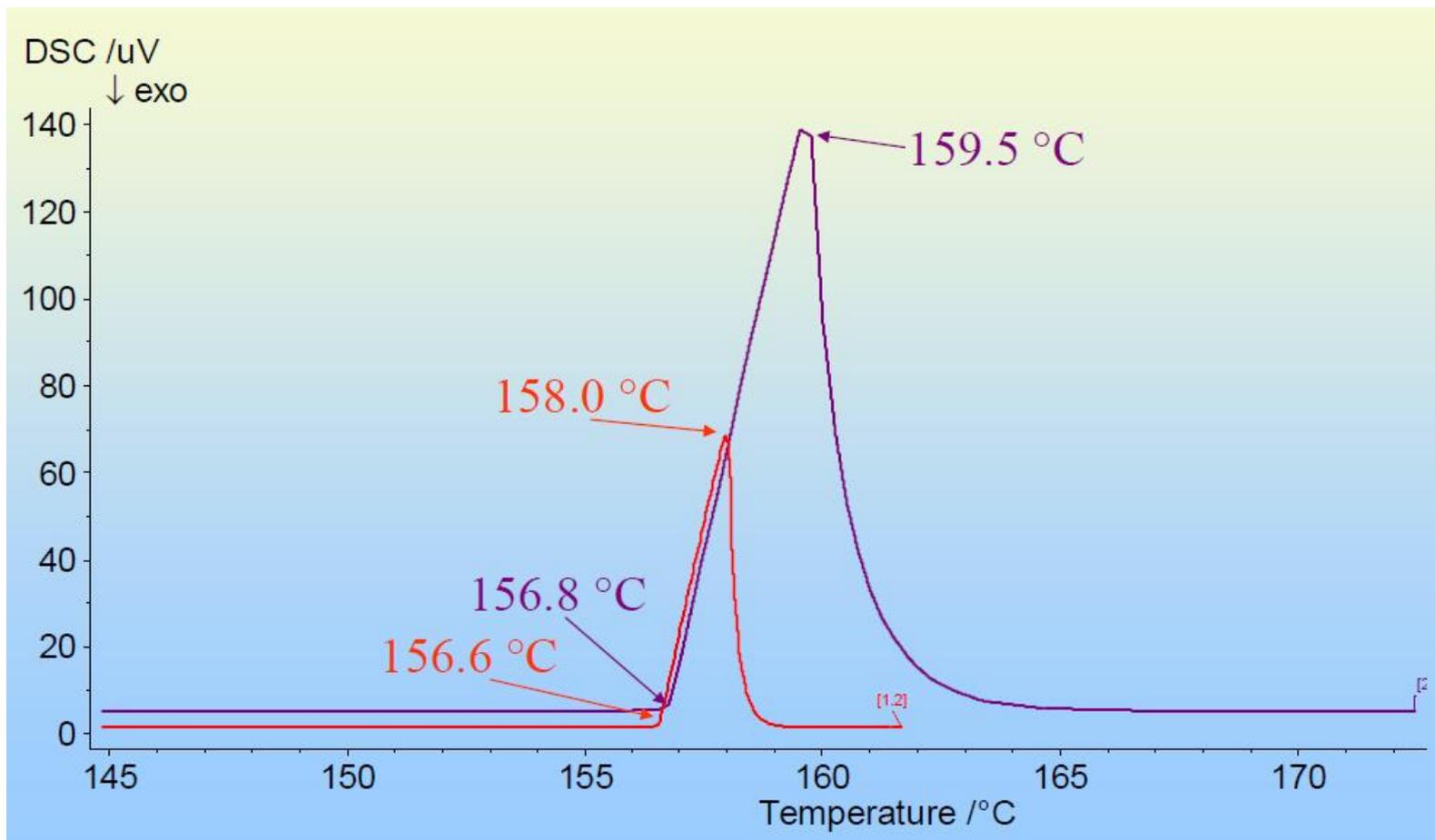
Калориметрия

22



Калориметрия

23



Синхронный термический анализ

24

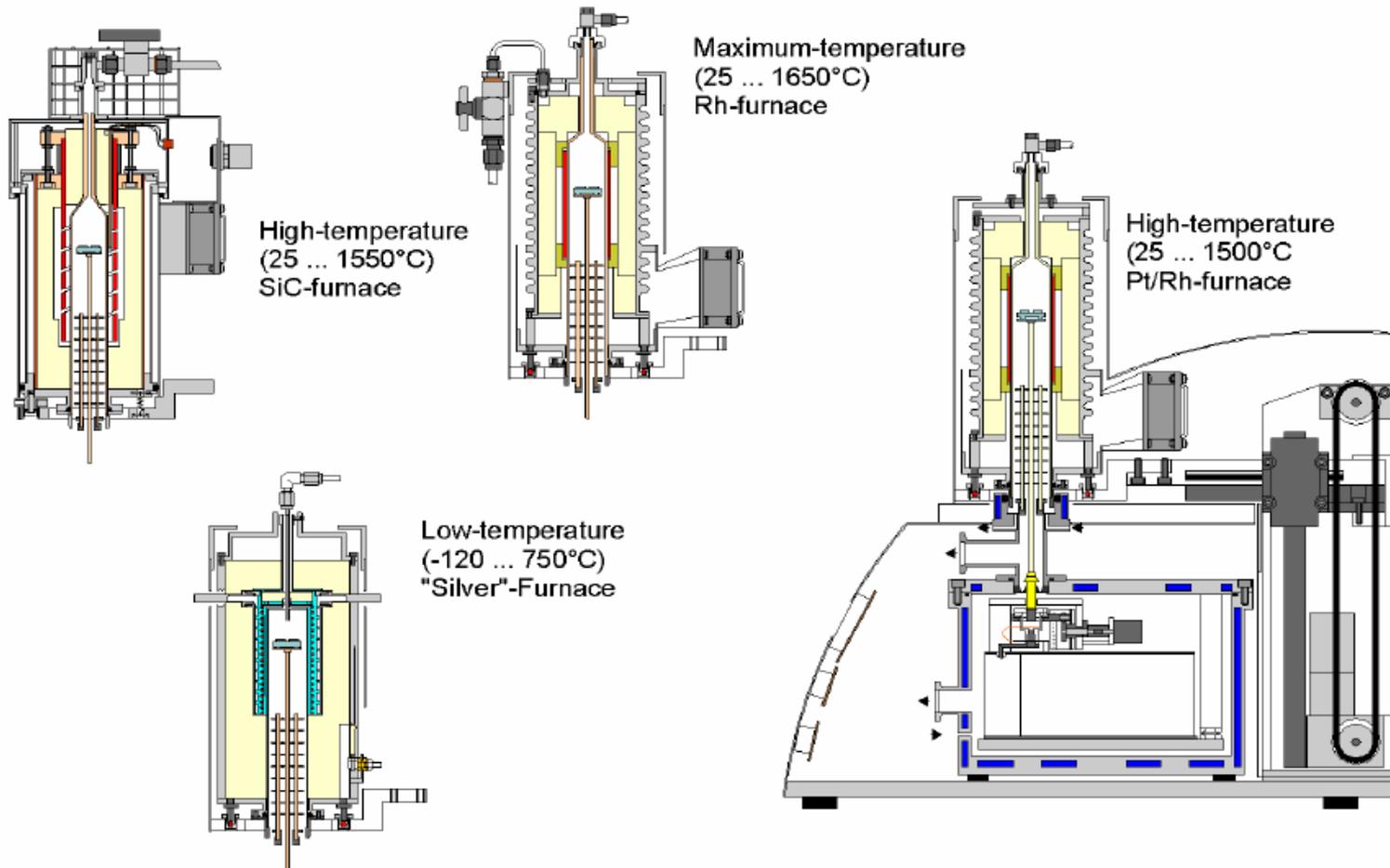
- **Синхронный термический анализ (СТА) ТГА:**
 - **Изменение массы**
 - **Реакции разложения**
 - **Анализ состава**
 - **Термическая стабильность**
 - **Коррозия/окисление**
 - **Кинетика реакций**
 - **Определение чистоты**
- **ДСК:**
 - **Температуры переходов**
 - **Энтальпии переходов**
 - **Фазовые диаграммы**
 - **Кристаллизация**
 - **Температуры стеклования**
 - **Кинетика реакций**
 - **Определение чистоты**

Синхронный термический анализ – это метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа при одном измерении.

ТГ (изменение массы)- и ДСК (тепловые)- эффекты измеряются на одном образце за одно измерение в одной системе.

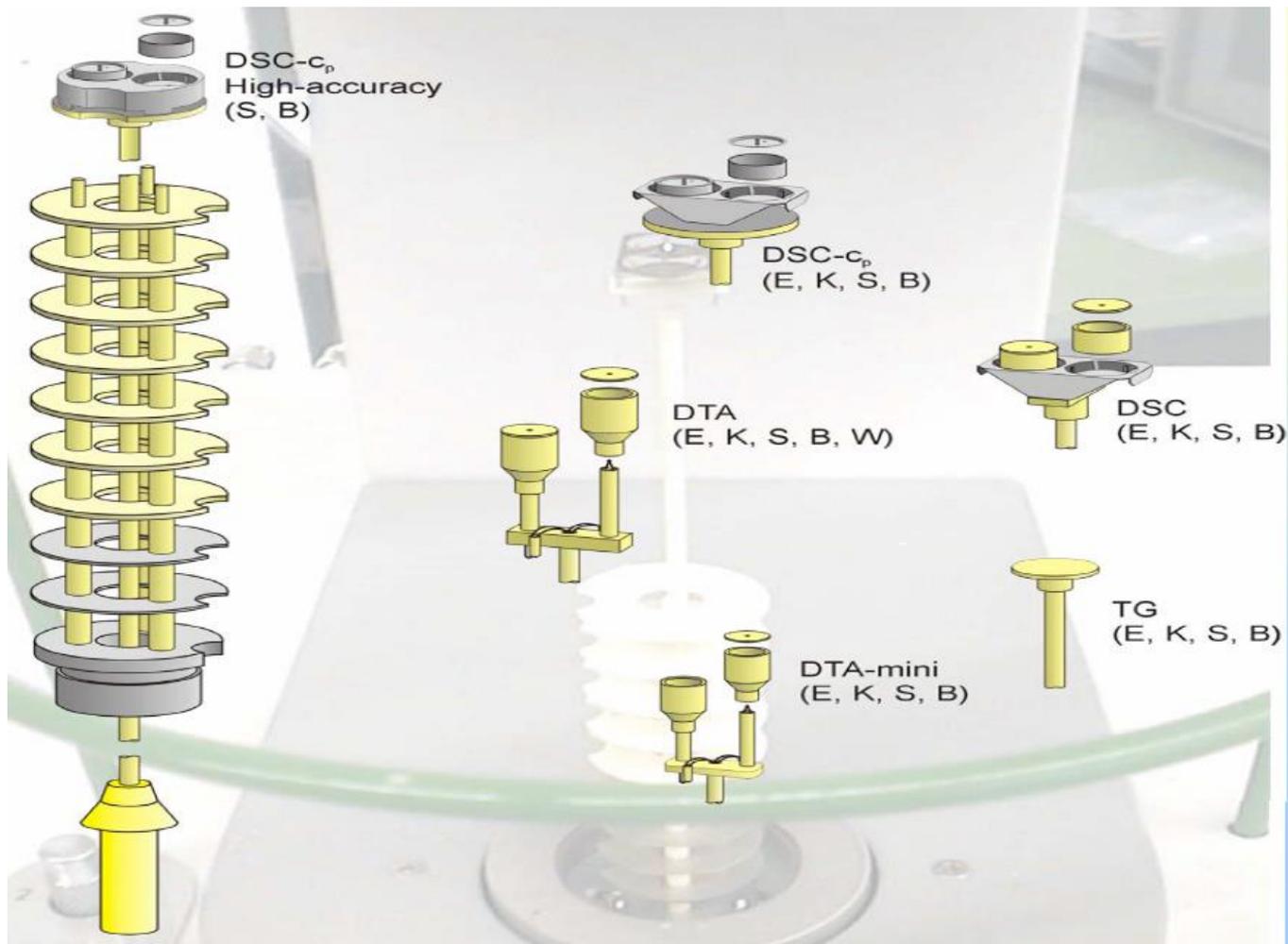
Синхронный термический анализ

25



Синхронный термический анализ

26

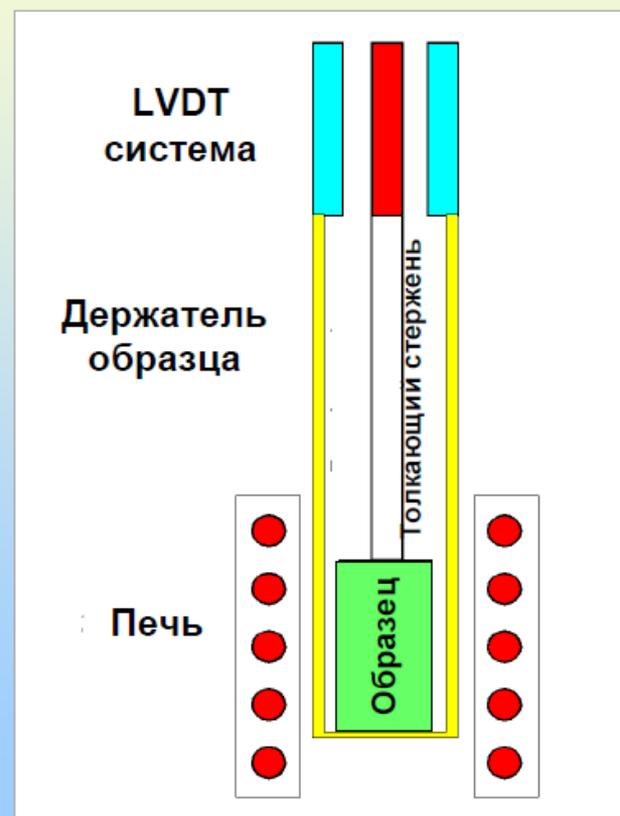
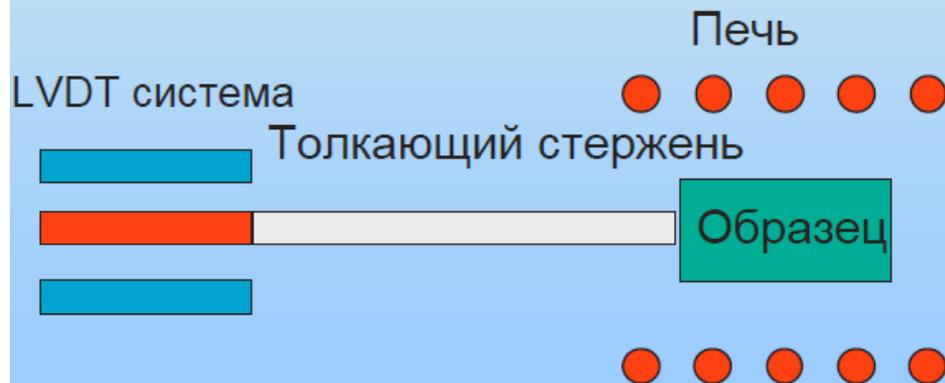


Дилатометрия (термомеханический анализ, ТМА)

27

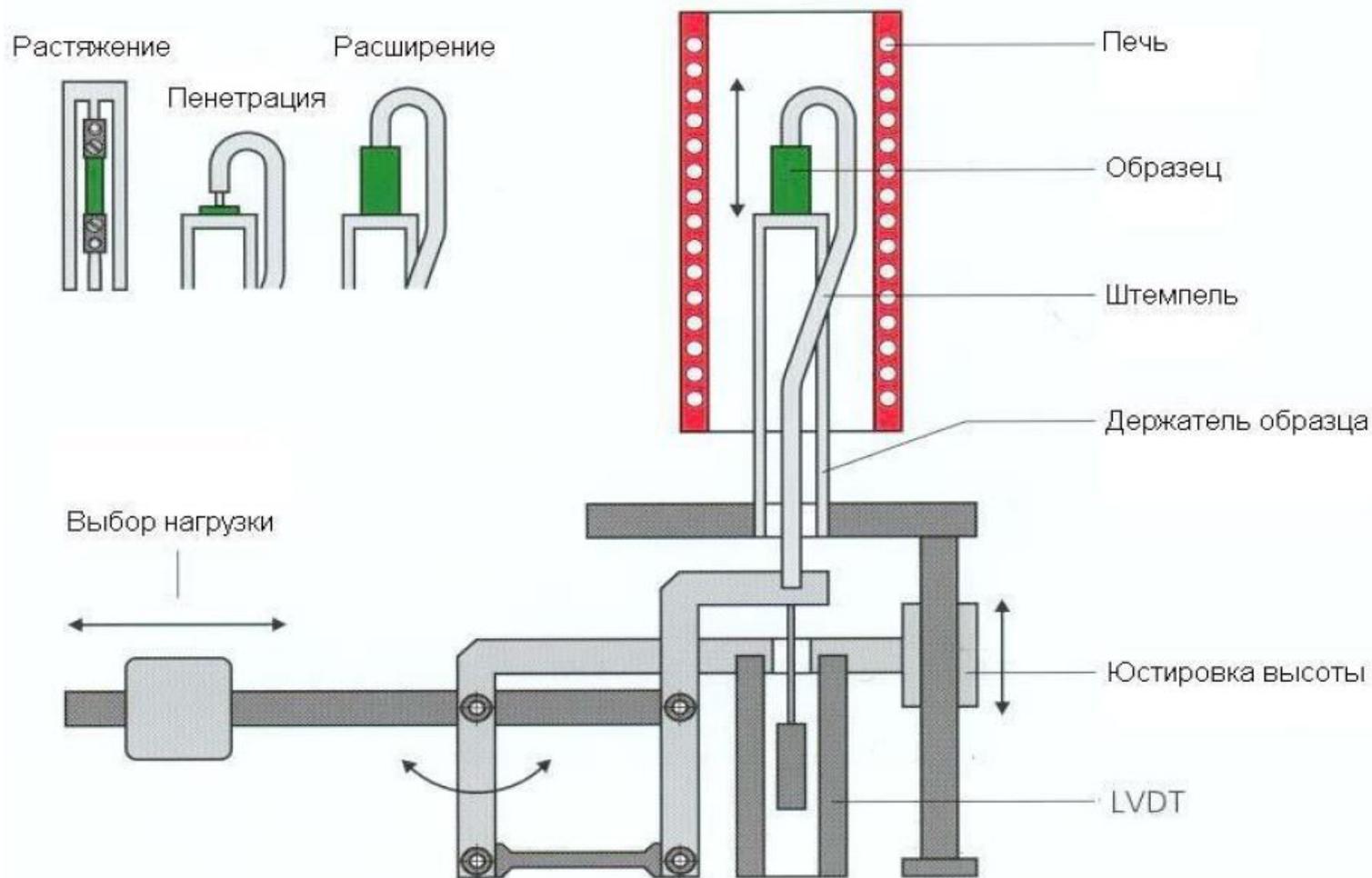
Термический механический анализ (ТМА) – это аналитический метод, в котором деформация образца

определяется при статической нагрузке как функция температуры при проведении температурной программы



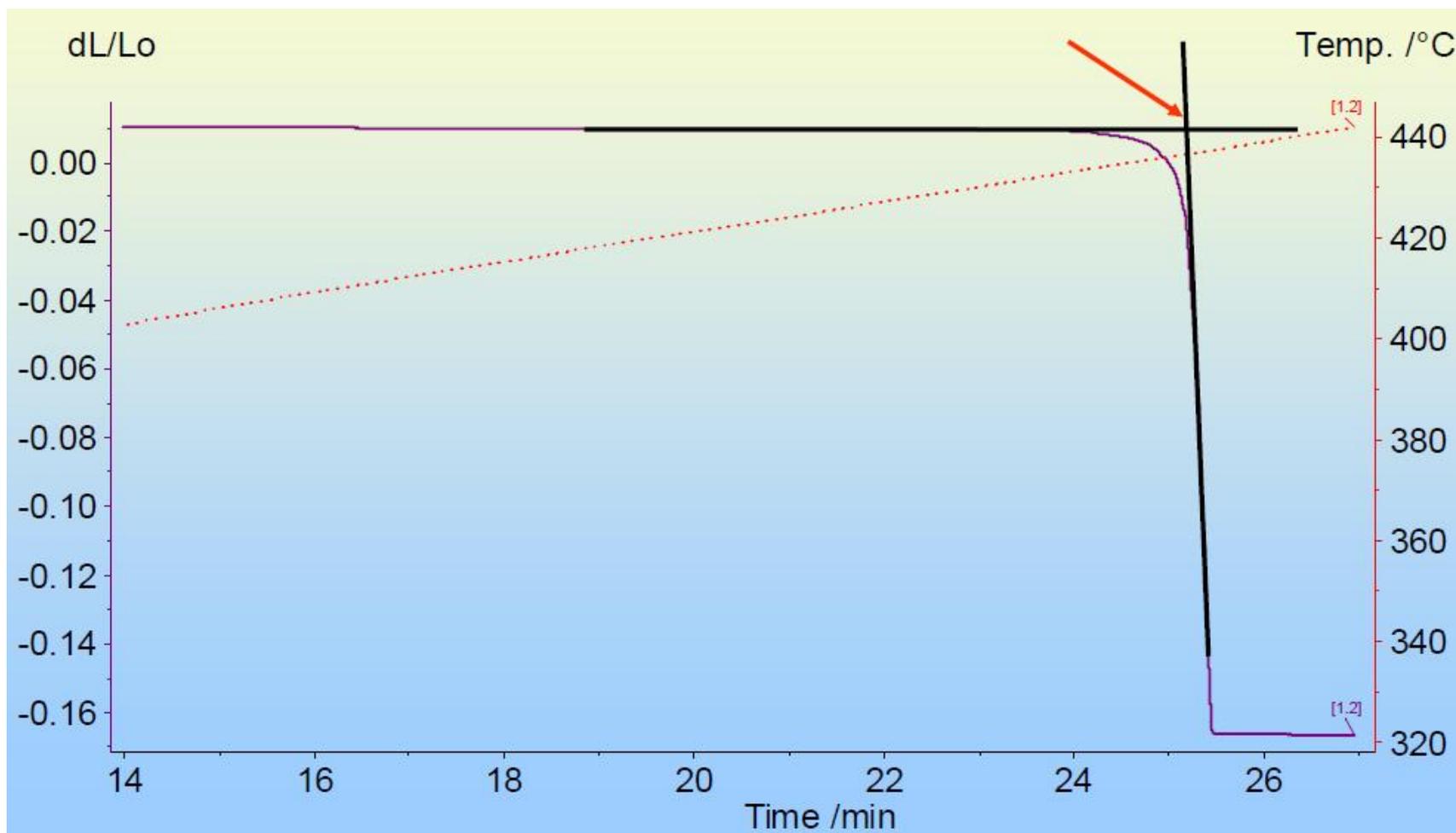
Дилатометрия (термомеханический анализ, ТМА)

28



Дилатометрия (термомеханический анализ, ТМА)

29



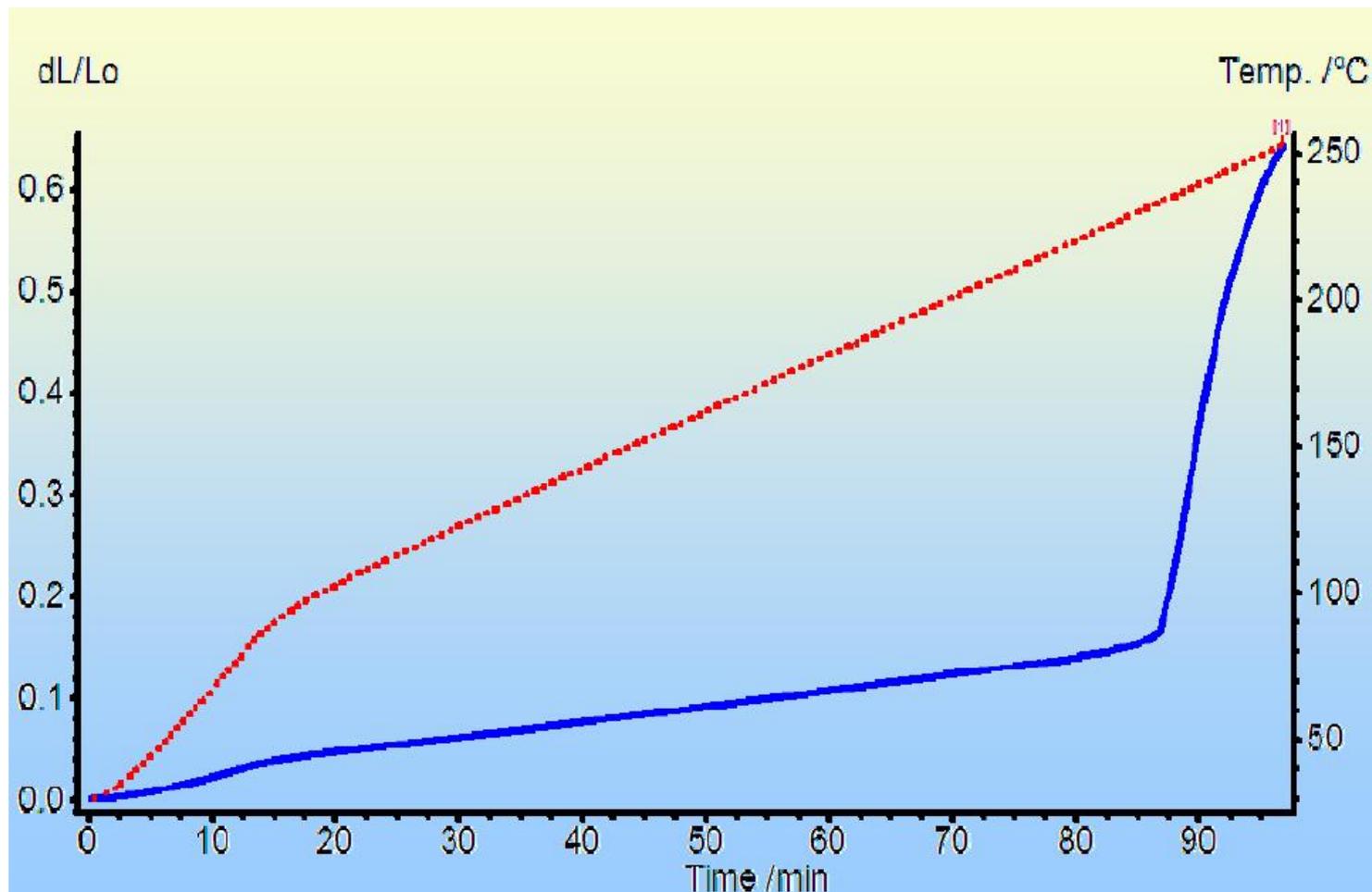
Дилатометрия (термомеханический анализ, ТМА)

30

- **Применение дилатометрии**
- • Линейное термическое расширение
- • Коэффициент термического расширения (КТР)
- • Температура спекания
- • Стадии спекания
- • Фазовые переходы
- • Температуры разложения
- • Температуры переходов стеклования
- • Точки размягчения
- • Объемное расширение
- • Изменения плотности
- • Кинетика спекания
- • Тепловые эффекты

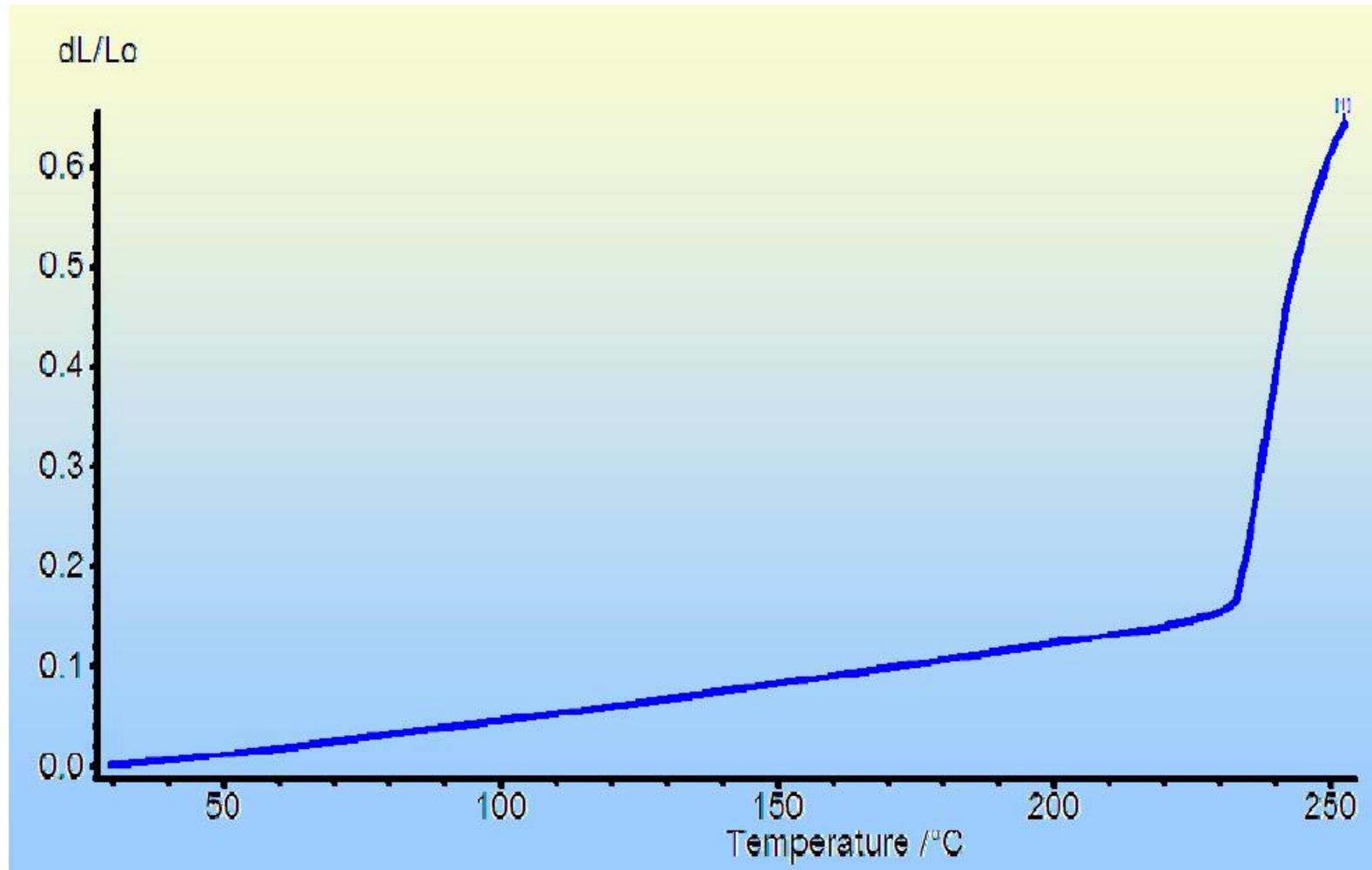
Дилатометрия (термомеханический анализ, ТМА)

31



Дилатометрия (термомеханический анализ, ТМА)

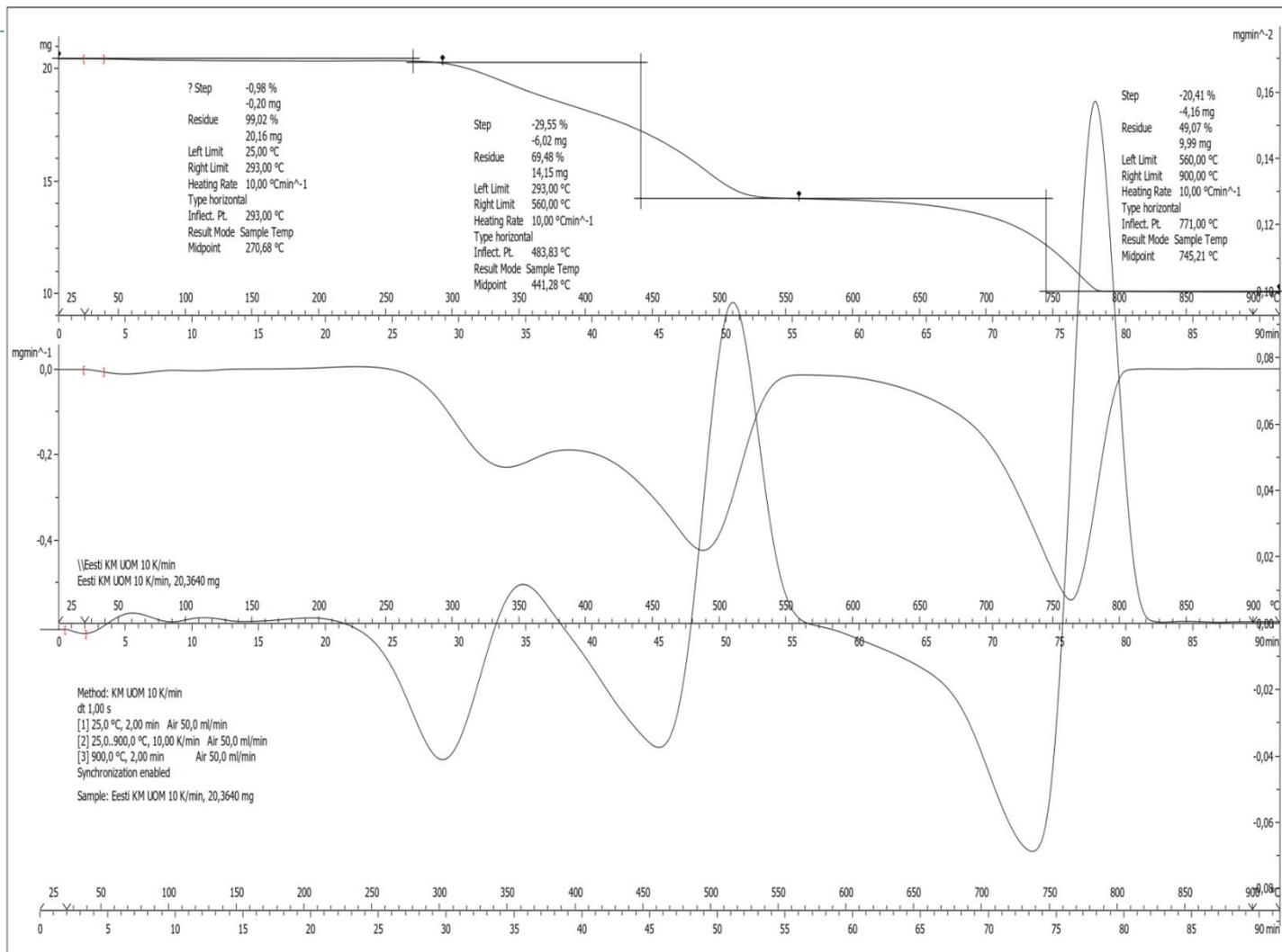
32



ТГ, ДТГ и ДДТГ- кривые эстонского кукурсита

Eesti KM UOM 10 K/min

27.04.2015 12:27:00



Lab: METTLER

STAR SW 12.10

Валерий Анатольевич Дребущак

Термический анализ в химии твёрдого тела



СПАСИБО