

## Thermal Analysis

## 作者

Bruce Cassel  
Kevin Menard  
PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT USA

Professor Charles Earnest  
Dept. of Chemistry  
Berry College  
Mt. Berry, GA USA

## 基于STA8000同步热分析仪的煤炭和焦炭近似分析

### 摘要

使用10到100毫克样品，STA8000同步热分析仪可以获得煤炭和焦炭的近似分析数据——挥发物、固定碳和灰分。本文使用标准煤炭和焦炭样品阐述了这一方法应用。

### 引言

一直以来，近似分析通过分离挥发性成分、固定碳和惰性成分来确定煤炭的等级。煤炭产品质量的较大差异和产品等级评定的商业利益，使其对于有效分析方法的需求是显而易见的。为了满足上述需求，一些ASTM®测试方法使用特种行业仪器分别进行各种成分的分离。<sup>1</sup> 在使用这些ASTM®测试方法时，样品量需要达到克级，以减少获得代表性小样品的工作量。为了可靠地对煤炭进行等级评定，需要使用均质样品和多个实验室进行一系列的检测，获得并证明样品的多个指标。煤炭中挥发性成分和热解成分多种多样，所以这些方法是具有一定随意性的经验方法。因此，检测者需要使用标准样品对测试条件进行调整，以获得标准化的分析结果。<sup>2</sup> 这些标准样品过了60目筛（粒径250微米），对于10到100毫克的样品用量来说

颗粒已经足够细，不会产生统计显著的采样错误。<sup>3,4</sup> PerkinElmer是使用TGA对煤炭和焦炭进行近似分析的方法学早期开发者，<sup>5,6,7,8</sup> 在应用该技术分析各种碳质产品方面已经积累了30多年的经验。<sup>9</sup> 图1所示为使用STA8000对煤炭进行TGA规程近似分析的典型结果。

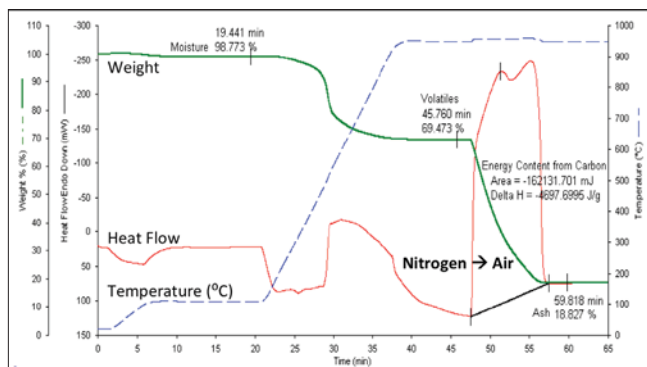


图1. 使用STA8000的煤炭TGA近似分析结果

## 仪器要求

TGA近似分析的分析要求是适中的：准确记录一定温度范围内加热和指定温度恒温时的样品重量，将样品环境气氛从惰性变为氧化性。PerkinElmer STA 8000很容易满足上述要求，包括精确的温度和气氛控制、微克级灵敏度的天平和便于自动化分析的软件。此外，上皿式天平具有独特的优势。<sup>10</sup> 本研究的目的是演示使用STA对两个标准煤样进行近似分析的方法，说明这一成本低、体积小、坚实耐用的仪器足以用于这类日常分析。

## STA 8000

PerkinElmer提供了可以用于煤炭分析的多种仪器。其中两款仪器——Pyris 1 TGA和TGA 4000——带有自动进样附件，可以对大量样品进行高通量测试。然而，STA 8000分析仪（如图2所示）对于煤炭分析来说具有一些独特的优势。



图2. STA8000同步热分析仪<sup>10</sup>

称量系统非常适合于日常品质检验使用。与taut-band fulcrum天平不同，STA 8000使用了上皿式天平。这使得装样非常方便，而且装样时不会因为使天平臂或吊丝受力而导致损坏。此外，与水平TGA和STA不同，样品位置不会影响决定了质量常数的样品和杠杆支点之间的力矩。因此，如果样品在融化时产生位移，也不会产生明显的重量改变。即使样品在坩埚中放的位置不对称，也不会影响其表现重量。相对于船型样品容器或吹扫气流直接穿过样品的系统，STA舱体可以更好地容纳灰分。小巧轻质的炉体与样品接触紧密，从惰性气氛到氧化气氛的切换也是快速而完全的。吹扫气流量可以从40到200毫升/分钟变化。最后，天平放置在炉体之下，而且用单独的气路吹扫，确保热解产物不会污染天平。

## 实验方法

两个标准煤样来自Alpha Resources：一个冶金焦标样（AR-733）和一个生煤标样（AR-1720）。这两个样品先用TGA近似分析技术进行测试，如图1所示。装样和称量温度为25 °C，加热到110 °C，恒温10分钟，然后加热到950 °C，恒温至样品重量在氮气中达到稳定。然后将样品气氛切换为空气（被天平吹扫气略微稀释）。固定碳燃烧后样品重量再次达到稳定时结束分析，冷却仪器以进行下一个样品的分析。上述方法可以得到一致性的测试结果，但是与标样认证值有所不同。二者主要的差别在于，认证的样品测试，例如ASTM®方法，假设样品已经预先在107 °C彻底干燥至恒重。干燥后样品的近似分析结果如图3所示。

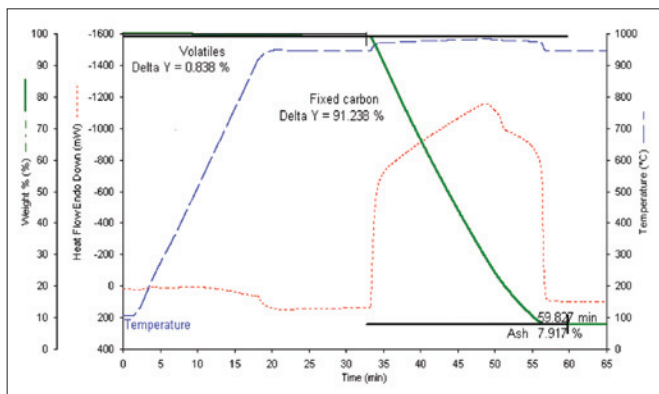


图3. 冶金焦的近似分析结果

## 结果与讨论

### 总挥发物

为了测定总挥发物，样品从107 °C加热到950 °C，恒温以赶出所有的挥发性成分。图4放大显示了冶金焦样品分析的第一部分。20分钟之后，该温度下样品的失重低于每分钟2微克，说明没有显著量的氧气进入STA。其他测试的结果说明每分钟40毫升的吹扫速率足以避免空气中的氧气反向扩散进入样品舱或炉体。在下面的实验中，所用吹扫速率为每分钟100毫升。转入燃烧阶段的空气或氧气气氛切换可以在程序中设置为指定时间，或者使用重量损失速率判据。

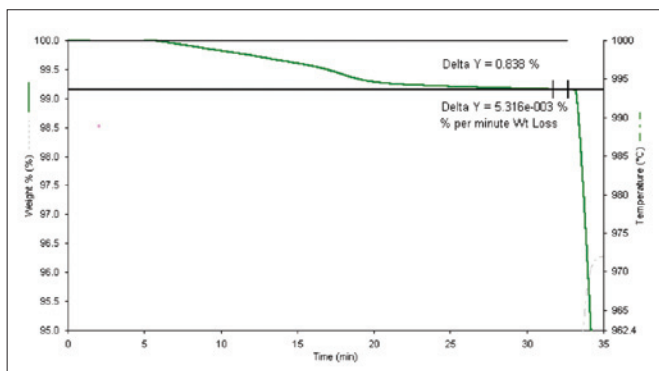


图4. 焦炭的近似分析结果 (放大显示)

### 固定碳

切换到氧化性气氛之后，950 °C时的燃烧是迅速而且彻底的（如图3和图5所示）。使用相对较深的样品舱代替较浅的船型样品舱可以最小化燃烧过程中的飞尘损失，而这种质量损失会影响固定碳和灰分的测试数据。用氧气代替空气进行燃烧，可以将测试时间缩短到30至50分钟，具体测试时间的长短与样品大小和类型有关。

### 灰分

燃烧结束后，剩余的物质就是煤碳中的灰分，其重量可以直接读出。

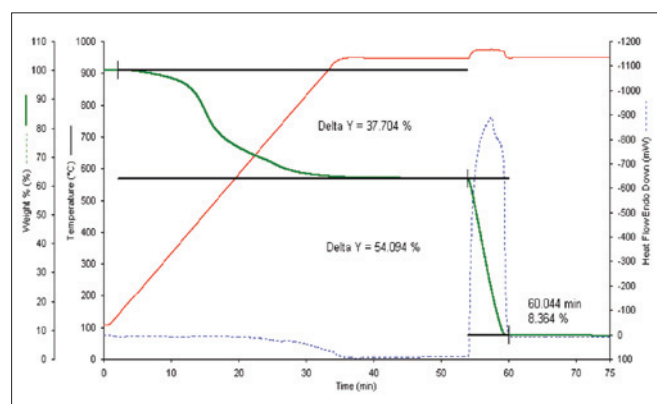


图5. AR-1720煤炭标样的近似分析结果

### 与认证值的符合度

如表1所示，无论样品用量是多少，AR-733焦炭标样的测试结果都在认证值的不确定度范围内。

如表2所示，AR-1720煤炭标样的灰分质量分数测试结果与认证值的差异在0.1%之内。挥发物质量分数的测试结果低于认证值1.4%，而固定碳质量分数的测试结果高于认证值1.7%。这并不意外，因为ASTM®方法要求的样品几何尺寸使其暴露的表面积更大，便于挥发物汽化。

表1. 冶金焦标样 (AR-733) 的测试结果

Sample Wt (mg)	Volatiles %	Carbon %	Ash %
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
Average	0.785	91.08	7.97
Average Deviation	0.162	0.080	0.105
Certificate value	0.85±0.36	91.11±0.36	8.04±0.42

表2. 煤炭标样 (AR-1720) 的测试结果

Sample Wt (mg)	Volatiles %	Carbon %	Ash %
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
Average	37.61	54.2275	8.19
Average Deviation	0.30	0.14	0.48
Certificate value	39.17±0.45	52.54	8.29±0.07

## 热量计算

STA 8000同步热分析仪也可以直接测定热事件相关的能量变化，例如碳的燃烧放热。在近似分析的碳氧化阶段可以很容易地计算这一热量。然而，为了测定焦炭或煤炭中的热量，使用固定碳和煤等级的计算值被认为更加准确。<sup>8</sup>

## 总结

本研究的数据结果表明STA 8000可以给出重复性很好的煤炭和焦炭近似分析结果。由于这是经验性的分析方法，恒温时间和分离温度还需要进一步调整，以获得与市场上认可的大样品ASTM®测试方法足够一致的结果。本研究和其他一些相关研究表明，使用TGA或STA分析仪进行近似分析仍然是少量焦炭和煤炭快速分析的有效方法。

## 参考文献

1. See ASTM® Methods: ASTM® D 3302-12, ASTM® D 3175-11, ASTM® D 3174-11, and 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](http://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.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司  
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。