

Х. А. КУНДЕЛЬ, Л. И. ПЕТАЯ

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Как известно, при техническом анализе горючих сланцев многие показатели определяются по убыли массы пробы при нагреве. Поэтому естественно стремление аналитиков применять взамен стандартных термогравиметрические методы анализа, позволяющие записывать непрерывную кривую изменения массы образца как функцию от времени или температуры нагрева. Так, в целях уменьшения массы навески пробы и снижения трудоемкости ее анализа нами была предложена методика определения влажности, зольности, содержания карбонатной углекислоты и органической массы сланца, а также выхода летучих продуктов полукоксования методом дериватографии как в воздушной среде, так и в инертном газе [1]: нагрев образца до 900°C со скоростью 5°C/мин, масса навески сланца — 0,4 г, полный цикл анализа занимает не более двух рабочих смен. Недостатки метода — утомительная ручная обработка термограмм и значительные погрешности при определении летучих продуктов полукоксования.

Известен ряд методик технического анализа углей в современных термогравиметрических приборах [2—5]. В атмосфере азота образец нагревают до 110—120°C и выдерживают при этой температуре в течение 1—5 мин для удаления влаги. Затем температуру быстро (скорость нагрева 50—250°C/мин) повышают до 900°C и выдерживают в течение 1—5 мин для определения выхода летучих продуктов. После этого подачу азота заменяют подачей кислорода и по уменьшению массы образца определяют содержание связанного углерода, одновременно фиксируя количество оставшегося зольного остатка.

В таком виде эта методика для анализа горючих сланцев не подходит. Во-первых, она не предусматривает учета изменений при нагреве минеральной части анализируемого вещества, в первую очередь разложения карбонатов, во-вторых, в отличие от каменных углей для горючих сланцев выход летучих продуктов при нагреве до 900°C не является характерным показателем.

Цель данной работы — разработка экспресс-метода определения содержания карбонатной углекислоты и органической массы, а также зольности сланцев — наиболее важных показателей их технологической характеристики. Мы сознательно отказались от определения выхода летучих продуктов полукоксования. Его величина настолько сильно зависит от условий эксперимента, что получить удовлетворительно совпадающие результаты при разных методах анализа практически невозможно. Кроме того, в этом случае к чистоте применяемого газа предъявляются строгие требования: в условиях хорошего газообмена органическое вещество (ОВ) пробы полностью выгорает уже при содержании в атмосфере всего 0,05% кислорода [6]. Все это усложняет работу, а необходимость тщательной продувки аппарата увеличивает и длительность определения.

Анализ проводили на термовесах модели 951, соединенных с термоанализатором модели 1090 фирмы «Дюпон». Изменения массы навес-



ки, составляющей несколько миллиграммов, определяли с точностью до нескольких микрограммов на встроенных электронных микровесах. Прибор полностью автоматизирован и управляется микропроцессором. Имеется возможность вести нагрев до 1000°C по многоступенчатой программе, включающей как изотермические, так и программируемые участки. Скорость нагрева можно менять от 0,1 до 100°C/мин с шагом 0,1°C/мин. Данные анализа записываются на магнитный диск, а затем обрабатываются по специальной программе. Результаты вычислений могут быть напечатаны в цифровой форме на графике или в виде таблицы.

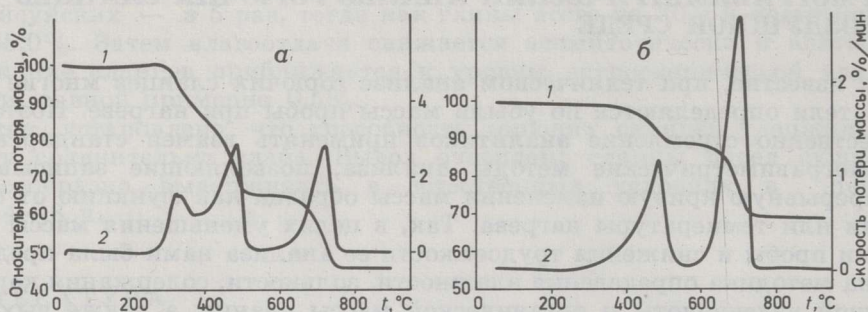


Рис. 1

Термогравиметрические кривые (1 — ТГ, 2 — ДТГ) сланца-кукерсита (а) и твердого остатка полукоксования кукерсита (б) в лабораторной реторте. Воздушная среда, скорость нагрева 10°C/мин

При нагревании кукерсита в воздушной среде со скоростью 10°C/мин до 120°C выделяется влага, а затем вплоть до 250°C особых изменений пробы не происходит (рис. 1, а). Правда, при значительном увеличении масштаба рисунка можно заметить некоторый прирост массы навески при 200—250°C (0,1—0,2% на сланец), связанный с адсорбцией кислорода из окружающей среды. Далее, в интервале 250—520°C наблюдается резкое уменьшение массы сланца в результате термоокислительной деструкции ОВ. Потеря массы за этот период соответствует содержанию органической массы в сланце. Деструкция кукерсита протекает в две стадии с максимумами выделения продуктов окисления при 320 и 480°C. При окислении некоторых других сланцев наблюдается и третий максимум — между 370 и 390°C [7]. Первый экстремум скорости разложения соответствует низкотемпературному процессу окисления сланца и характеризуется преимущественным удалением водорода из ОВ, а последний максимум — это выгорание остаточного, относительно мало реакционноспособного углеродистого остатка. Соотношение интенсивностей этих двух максимумов служит мерой содержания водорода в ОВ или количественной оценкой выхода смолы при полукоксовании сланца, поскольку эти два показателя тесно связаны друг с другом.

Этим соотношением можно пользоваться и для определения степени окисленности сланца [6], а также степени разложения при термической деструкции. Последнюю возможность иллюстрирует термограмма остатка полукоксования кукерсита (рис. 1, б), на которой первый максимум вообще отсутствует, что свидетельствует о завершении процесса полукоксования.

Следующий период разложения (температурный интервал 550—750°C с максимумом при 720°C) связан с изменениями состава минеральной части сланцев. В случае сланца-кукерсита потеря массы за этот период соответствует содержанию карбонатной углекислоты и обусловлена, в основном, выделением углекислого газа в результате



термодеструкции кальцита. Необходимо отметить, что в этой же области разлагается доломит и отдают конституционную воду некоторые минералы. Поэтому иногда выгодно пользоваться зависимостью между температурой разложения кальцита и парциальным давлением углекислого газа в системе [8]. Добавление 15—25% углекислого газа к воздуху, продуваемому через реакционную камеру, позволяет отодвинуть максимум разложения карбоната кальция примерно на 100°C в сторону более высоких температур и в то же время не оказывает влияния на выделение воды из глинистых составляющих и процесс деструкции карбоната магния, образующегося в результате распада двойной соли доломита.

Часть пробы, оставшаяся после нагревания до 850—900°C, соответствует зольности топлива. При увеличении темпа нагрева интервалы разложения становятся уже, но сближаются друг с другом во времени при сдвиге максимумов в сторону высоких температур. Установлены и оптимальные условия ускоренного определения влажности, зольности, содержания органической массы и карбонатной углекислоты. Нагрев исследуемой аналитической пробы (навеска около 10 мг) ведут в медленном потоке воздуха — 40—60 мл/мин. После предварительной стабилизации режима работы прибора в течение 2 мин температуру повышают до 110°C со скоростью 100°C/мин с последующей двухминутной изотермической выдержкой. Затем следует нагрев до 900°C с той же скоростью и такой же выдержкой (рис. 2). Вся процедура занимает не более 20 мин. Во время охлаждения печи для подготовки к следующему циклу работы анализатор выдает термогравиметрическую кривую и выполняет необходимые вычисления. На рис. 2 показаны три стадии уменьшения массы сланца и обозначены компоненты, за счет которых оно происходит.

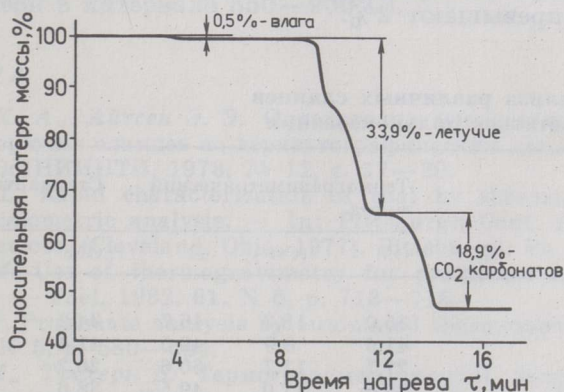


Рис. 2

Определение показателей технического анализа сланцев по термогравиметрической кривой

Повторяемость результатов термогравиметрического анализа (табл. 1) была рассмотрена при исследовании аналитической пробы технологического сланца со следующей технической характеристикой, %:  $W^a$  0,4,  $(CO_2)_k^d$  19,0,  $A^d$  46,8,  $OM^d$  34,2 ( $OM^d = 100 - [A^d + (CO_2)_k^d]$ ). Коэффициент вариации при определении показателей технического анализа составляет 1,2—1,5%. Отчасти погрешность обусловлена тем, что при столь малых навесках трудно достичь абсолютной однородности пробы. В случае 2—3 параллельных измерений расхождения между стандартным и термогравиметрическим определениями не превышают 1%.

## Повторяемость результатов при термогравиметрическом анализе

Показатели	Содержание, %			
	И <sup>в</sup>	ОМ <sup>д</sup>	(CO <sub>2</sub> ) <sub>и</sub> <sup>д</sup>	A <sup>д</sup>
Единичные измерения:				
1	0,20	34,55	18,31	47,14
2	0,31	34,57	18,51	46,92
3	0,36	34,94	18,59	46,47
4	0,37	35,75	18,22	46,03
5	0,25	35,74	18,18	46,08
6	0,34	35,09	18,12	46,79
7	0,24	34,80	17,90	47,30
8	0,25	34,69	18,42	46,89
9	0,23	34,31	17,69	48,00
10	0,24	35,11	18,13	46,76
11	0,28	35,28	18,48	46,24
12	0,25	34,82	18,57	46,61
Минимальное значение	0,20	34,31	17,69	46,03
Максимальное значение	0,37	35,75	18,59	48,00
Арифметическое среднее	0,28	34,97	18,26	46,77
Стандартное отклонение	0,06	0,45	0,28	0,56

О максимальных ошибках можно судить по результатам анализа различных сланцев, а также продуктов термического разложения сланцев термогравиметрическим и стандартным методами (табл. 2). Термогравиметрические исследования всех проб, за исключением пробы эстонского сланца, были единичными. Оказалось, что максимальные расхождения между данными, полученными двумя различными методами, не превышают 2%.

Таблица 2

## Результаты анализа различных сланцев и их твердых остатков полукоксования

Проба	Термогравиметрический метод			Стандартный метод		
	ОМ <sup>д</sup>	(CO <sub>2</sub> ) <sub>к</sub> <sup>д</sup>	A <sup>д</sup>	ОМ <sup>д</sup>	(CO <sub>2</sub> ) <sub>к</sub> <sup>д</sup>	A <sup>д</sup>
Сланец:						
эстонский	35,0	18,3	46,7	34,2	19,0	46,8
ленинградский	41,6	8,9	49,5	41,4	8,6	50,0
кашпирский	27,7	11,7	60,6	26,2	13,2	60,6
коцебинский	39,5	11,0	49,5	38,6	10,4	51,0
тайландский	7,2	12,3	80,5	9,4	11,0	79,6
Полукок сланцев:						
эстонского	8,1	21,2	70,7	9,2	22,0	68,8
кашпирского	12,0	14,9	73,4	11,0	15,7	73,3
коцебинского	21,9	16,6	61,2	20,1	17,7	62,2
австралийского	6,7	1,0	92,0	7,6	1,1	91,3
болгарского	4,7	4,3	91,0	4,5	3,9	91,6

Отметим, что содержание органической массы, определенное термогравиметрически, как правило, несколько выше, чем определенное стандартным методом. Известно, что условная органическая масса, рассчитанная по приведенной выше формуле, обычно на 1—2% меньше истинной [9]. Следовательно, термогравиметрическое измерение дает более точные значения этого показателя. Отчасти это объясняется тем, что в данном случае названная величина определяется прямым измерением. С другой стороны, исключаются погрешности, свя-



занные с выделением воды из минеральных составляющих в температурном интервале 550—850°C и вызывающие значительную ошибку при определении органической массы глинистых сланцев стандартным методом.

Итак, преимущества термогравиметрического метода очевидны. К ним относятся также:

— Существенный выигрыш во времени. Стандартная методика предусматривает выполнение трех самостоятельных определений — влажности по ГОСТу 11 014-70, зольности по ГОСТу 11 022-75, содержания углекислоты карбонатов по ГОСТу 13 455-76. По предложенной методике полный цикл работы, включая охлаждение печи, очистку тигля и расчеты термограммы, длится не более 1 ч.

— Малое количество пробы, которое даже при многократном повторении анализа составляет лишь несколько десятков миллиграммов.

— Автоматизация проведения анализа, полностью исключая случайные грубые ошибки оператора.

Термогравиметрию в воздушной среде в течение ряда лет успешно применяют в НИИ Сланцев как для технического анализа горючих сланцев разных месторождений и других видов твердого топлива, так и для характеристики различных полукоксовых и зольных остатков при исследовании природы твердых уносов из промышленных агрегатов термической переработки сланцев, а также в ряде других случаев. Этот метод может быть рекомендован как альтернативный по отношению к стандартным, поскольку не только позволяет определять показатели технического анализа, но и предоставляет дополнительную информацию о природе изучаемого топлива (отношение максимумов термоокислительной деструкции ОВ) и составе его минеральной части (характер кривой в интервале 550—900°C).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э. Определение показателей технического анализа горючих сланцев по дериватографическим данным. — Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ, 1978, № 12, с. 17—20.
2. *Fyans R. L.* Rapid characterization of coal by thermogravimetric and scanning calorimetric analysis. — In: Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. (Cleveland, Ohio, 1977). Pittsburgh, Pa, 1977, p. 12.
3. *Ottaway M.* Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. — Fuel, 1982, 61, N 8, p. 713—716.
4. *Elder J. P.* Proximate analysis by automated thermogravimetry. — Fuel, 1983, 62, N 5, p. 580—584.
5. *Оттавей М., Трехерн Б.* Термогравиметрический метод технического анализа топлива. — Теплоэнергетика, 1983, № 10, с. 67—68.
6. Кундель Х. А., Биттер Л. А., Мурд А. Г., Айтсен Э. Э. О групповом составе смолы полукоксования окисленного кукуерита. — Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ, 1979, № 11, с. 1—6.
7. Кундель Х. А., Иоонас Р. Э., Ефимов В. М., Биттер Л. А. Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1981, № 1, с. 65—71.
8. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э. О разложении карбонатов при нагреве горючих сланцев. — Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ, 1980, № 7, с. 11—15.
9. *Раудсепп Х.* О методе определения органической массы прибалтийских сланцев. — Тр. / Таллин. политех. ин-т, 1953, № 46, с. 1—23.

Представил Т. А. Пурре

Научно-исследовательский  
институт сланцев  
г. Кохтла-Ярве

Поступила в редакцию  
3. 04. 1985

**THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF OIL SHALE  
IN AIR ATMOSPHERE**

A rapid automated method for proximate analysis of raw and spent oil shale by thermogravimetry is reported. In air stream ( $40-60 \text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$ ) an about 10 mg oil shale sample was weighed into a thermogravimetric crucible. After a 2-min stabilization the sample was heated to  $110^\circ\text{C}$  at a rate of  $100^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  and held isothermally for 2 min. The sample was further heated to  $900^\circ\text{C}$  at  $100^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  and kept at this temperature for 2 min. The experiment took 20 min to complete. The residual weight corresponds to the ash yield of the shale sample. The content of water, organic matter and carbonate carbon dioxide was calculated.

Simultaneous monitoring of the derivative weight loss curve is recommended. The ratio of the two weight loss peaks in the temperature range  $250-520^\circ\text{C}$  (Fig. 1) is dependent on the degree of oil shale thermal decomposition.

The results of this study are in good agreement with those obtained by a conventional method.

*Oil-Shale Research Institute  
Kohtla-Järve*