

Vpliv nekaterih faktorjev lastnosti snovi na termograme, dobljene pri diferencialni termični analizi

Diferenčno termično analizo lahko pod določenimi pogoji uporabljamo kot dinamični kalorimeter za določanje reakcijskih toplot fizikalnih in kemičnih procesov. Vendar vpliva na njeno reproduktivnost vrsta faktorjev, ki jih z natančnim delom lahko obvladamo. O vplivu nekaterih od teh faktorjev poroča tudi naše delo. Članek obravnava vpliv hitrosti ogrevanja snovi na temperaturo, velikost in lego odklona od ničelne črte, vpliv velikosti zrna ter oceno natančnosti določanja reakcijskih toplot za razkroj karbonatov in zgorevanja trdnih goriv.

Diferenčna termična analiza dobiva v novejšem času vse večje področje uporabnosti. Navedli bomo samo nekatere od domačih raziskav o uporabnosti DTA, ki smo jih izvedli z namenom, da ugotovimo v kakšni meri se da ta analiza uporabiti za zasledovanje fizikalnih in kemičnih procesov, predvsem njihovih energetskih sprememb in kinetike njihovega poteka.

Raziskave so pokazale, da se pod določenimi pogoji da diferenčna termična analiza uporabiti kot dinamični kalorimeter pri preiskavi binarnih kovinskih sistemov, da pa raziskave procesov v snoveh v prašnatem stanju še niso prešle iz faze semikvantitativne analize. Problemi v zvezi z aplikacijo analize za te vrste procesov so neprimerno težji kot pri delu s kovinami. Predvsem je treba poudariti relativno slabo reproduktivnost rezultatov, ki nastaja kot posledica spremembe fizikalnih lastnosti med procesom, kot so npr. nasipna teža, granulacija, poroznost, temperaturna prevodnost itd. Zato je glavni problem pri preiskavah te vrste snovi prilagoditev reakcijskega prostora pričakovanim kemičnim in fizikalnim spremembam med procesom. Tako npr. ni vseeno ako preizkušane nasujemo na konico termoelementa, ali pa ga stisnemo v briket. Namen tega poročila je, da opozori na vpliv nekaterih lastnosti preizkušanca na lego termograma in na velikost ploščine pod njim.

Ploščina pod termogramom, t. j. med ničelno črto in krivuljo DTA, je med drugim odvisna od geometrične oblike vzorca, ki ga preiskujemo ter geometrične oblike celotnega sistema, predvsem pa bloka v katerem sta vzorec in primerjalna snov. Tu mislimo na simetrično lego ladjic z ozirom na

os peči, v kateri ogrevamo vzorec in primerjalno snov. Ladjici naj bosta enako veliki, imata naj enako obliko, da se čim bolj približamo enakim pogojem za temperaturni prenos od sten peči do preizkušanca. Prav tako naj bi se primerjalna snov po toplotni kapaciteti in toplotni prevodnosti bistveno ne razlikovala od istih lastnosti preizkušancev.

V enačbi diferencialno termične analize:

$$m \Delta H = g K_s \int_a^b y dt$$

kjer so:

m — masa snovi, ki med reakcijo reagira,
 ΔH — reakcijska toplota na gram
 g — konstanta v zvezi z geometrično obliko
 K_s — toplotna prevodnost preizkušanca in
 $y dt$ — površina pod termogramom DTA
 a in b — začetek in konec reakcije,
sta odločilni konstanti g in K_s .

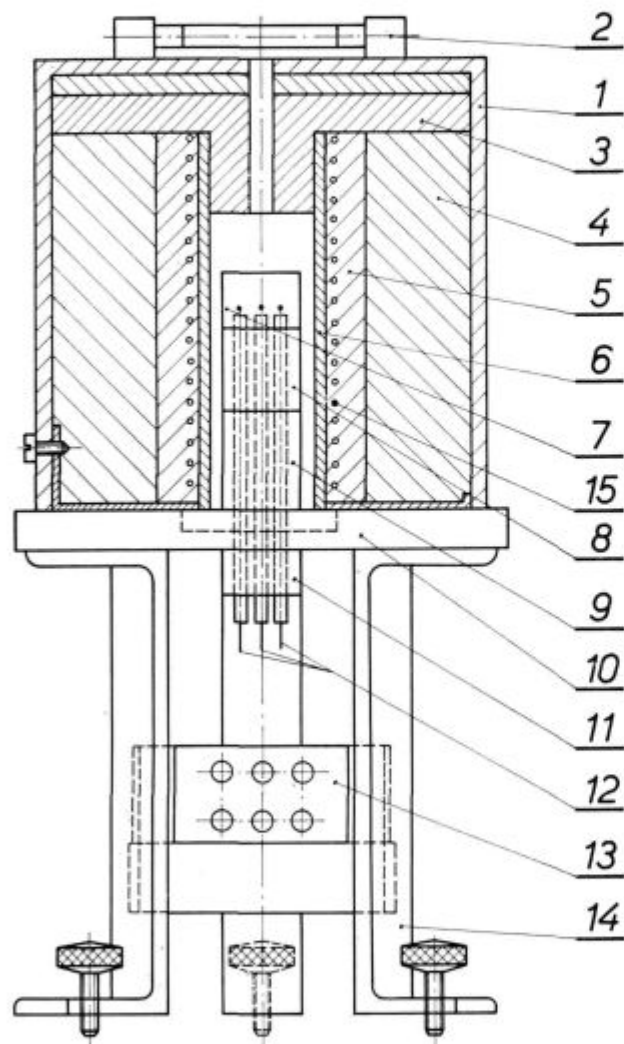
V raziskovalni tehniki je težko zagotoviti, da bi prašnata snov, ki jo preiskujemo in snov ki jo uporabljamo za primerjalne snovi, istočasno imeli enaki toplotni prevodnosti, enaki specifični toploti, enaki masi, enaka volumna ter enaki geometrijski konstanti¹⁾. Poleg tega se navedene lastnosti snovi med procesom spreminjajo, kar lahko povzroča odklone od ničelne črte, ki zavajajo raziskovalca pri ocenjevanju krivulje DTA. Do določene natančnosti lahko med procesom držimo le enaka volumna in geometrično obliko, ki sta odvisna pri preiskavi prašnatih snovi predvsem od oblike reakcijskega prostora.

Poleg oblike preizkušanca vpliva na velikost ploščine pod termogramom tudi njegova masa. V skladu z enačbo kvantitativne DTA, je površina pod termogramom premo sorazmerna reakcijski toploti, t. j. produktu iz mase preizkušanca in reakcijske toplote na enoto mase. g in K_s sta v enačbi konstanti. Tako obstoja možnost, da se pri spreminjanju mase preizkušanca med procesom površina pod termogramom spreminja, ker se spreminja z maso tudi faktor g . V tem primeru moramo aparaturo umeriti z različnimi masami preizkušancev.

Tudi kljub zelo bogatem eksperimentalnem delu številnih raziskovalcev še danes ni zanesljive

teoretične enačbe, ki bi reševala kvantitativno omenjene probleme. V naslednjih poglavjih navajamo številne faktorje, ki vplivajo na natančnost meritev z DTA. Predvsem se bomo omejili na zunanje faktorje, ki jih lahko odpravimo s skrbnim delom ali pa z avtomatizacijo naprave in tako dosežemo zadovoljivo reproduktivnost rezultatov.

V termografski praksi je več načinov merjenja in prikazovanja razlik med preizkušancem in primerjalno snovjo. Obravnavali bomo dva načina, ki sta v literaturi najbolj pogosta, t. j. risanje termogramov v koordinatah temperaturna razlika med preizkušancem in primerjalno snovjo (ΔT) in temperaturo primerjalne snovi (T), ter temperaturno razliko med preizkušancem in primerjalno snovjo (ΔT) ter časom (t).



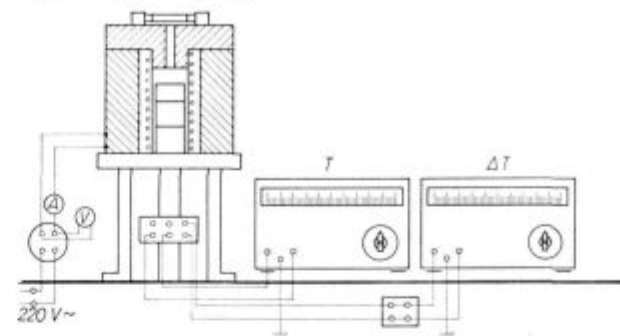
Slika 1
Shema celotne naprave za DTA

Shema aparature, na kateri smo izvajali DTA, je na slikah 1 in 2.

Posamezne oznake pomenijo:

1. ohišje peči, 2. ročica, 3. porozna šamota, 4. žilindrina volna, 5. šamotni zdrob, 6. keramična cev, 7.

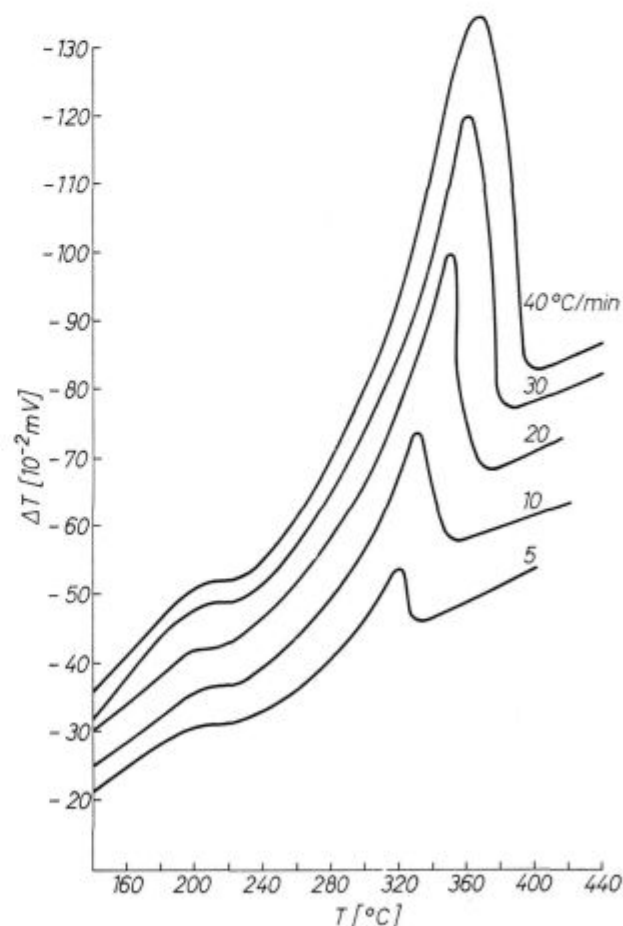
blok iz niklja, 8. nikljev podporni blok, 9. litoželezno držalo, 10. ploščica iz litega železa, 11. litoželezni vložek, 12. termoelement, 13. priključna ploščica, 14. podstavek za peč, 15. električno navitje za ogrevanje peči.



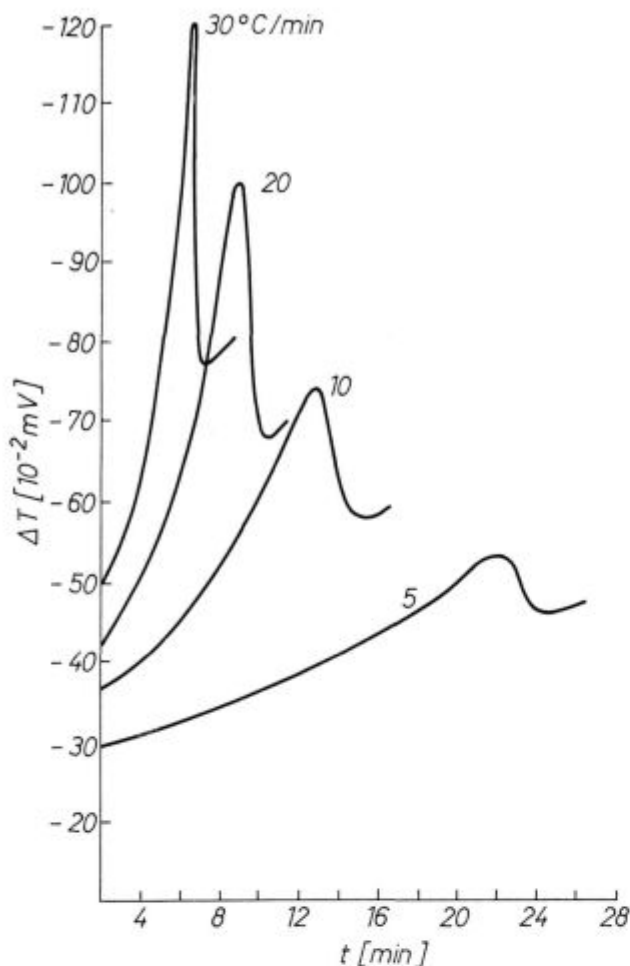
Slika 2
Shema ogrevne peči za DTA s termoelementi in reakcijskim prostorom

VPLIV HITROSTI OGREVANJA PREIZKUSANCA

Zasledovali smo vpliv hitrosti ogrevanja na velikost in obliko odklona od ničelne črte. Zaradi



Slika 3
Termogram razkroja CdCO_3 v koordinatah $\Delta T/T$ za različne hitrosti ogrevanja



Slika 4
Termogram razkroja CdCO_3 v koordinatah $\Delta T/t$ za različne hitrosti ogrevanja

enostavnosti smo za oceno te odvisnosti izbrali reakcijo razkroja kadmijevega karbonata CdCO_3 t. j. proces, za katerega moramo v reakcijski prostor dovajati toploto zaradi endotermne reakcije ter zgorevanje petrolkokska t. j. relativno čistega trdnega goriva z analizo: 1,71 % vlage, 3,36 % hlapnega, 0,81 % pepela, 94,12 % C_{fix} , kot proces, pri katerem se razvija toplota.

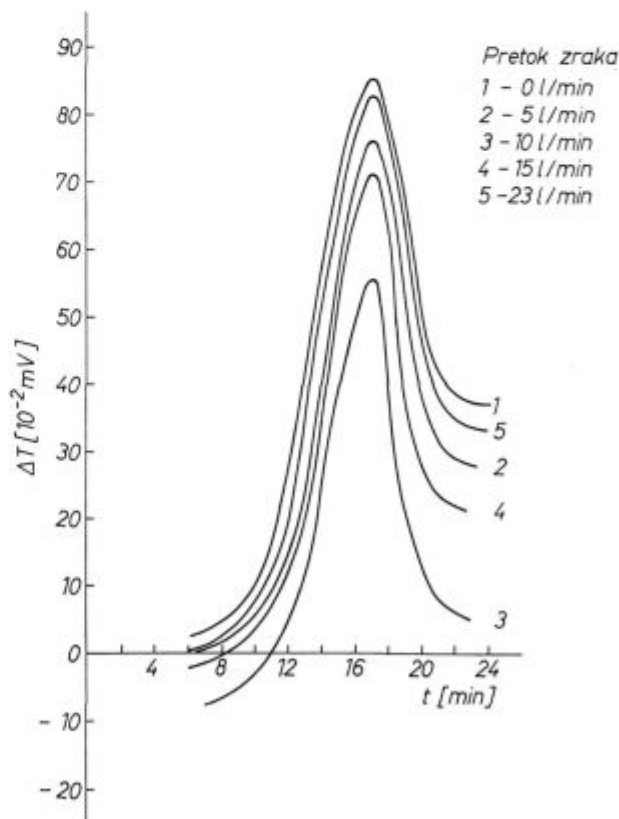
Pri razkroju CdCO_3 nastajata le CdO in CO_2 in kaže zato termogram en sam izrazit minimum (minimum zato, ker nanašamo endotermne procese v negativno smer). Da bi čim bolj eliminirali faktorje, ki so odvisni od snovi same (predvsem razliko med temperaturno prevodnostjo CdCO_3 in CdO ter med gostotama snovi pred in po reakciji), smo izbrali relativno majhno maso preizkušancev. Ta je bila 50 mg. CdCO_3 je bil kemično čist (firme Riedel de Haen). Termogrami za CdCO_3 so podani na slikah 3 in 4. Sliki kažeta odvisnost oblike termograma in ploščine pod termogramom od hitrosti ogrevanja pečice. Izbrali smo hitrosti 5, 10, 20,

30 in 40° C v minuti, ki jih razni avtorji običajno uporabljajo pri izvajanju DTA.

Termogrami so narisani v koordinatah $\Delta T/T$ in $\Delta T/t$. Diagrami kažejo, da se temperatura začetka razkroja pri različnih hitrostih ogrevanja ne spremeni. CdCO_3 se je začel razkrajati pri vseh hitrostih ogrevanja pri 220° C, dočim se je maksimum odklona pomaknil z naraščajočo temperaturo proti višjim temperaturam.

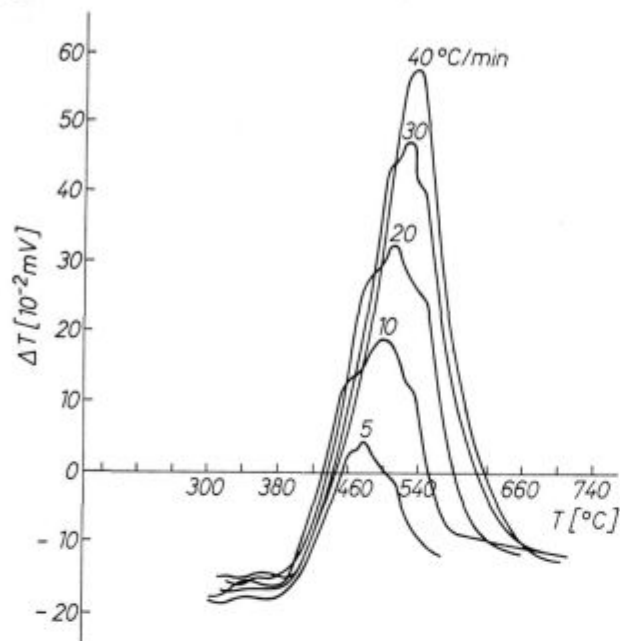
Slika 4 kaže na drugi strani, da se v koordinatah $\Delta T/t$ oblike krivulj za različne hitrosti ogrevanja med seboj močno razlikujejo, da pa so ploščine pod termogrami praktično enake. To pomeni, da moramo za kvantitativno DTA uporabljati drugi način beleženja rezultatov. Ta način je bolj prikladen zato, ker v teh koordinatah ploščina ni odvisna od napak, ki bi nastale zaradi neenakomernega ogrevanja.

Pri poskusih zgorevanja smo najprej ugotovili ali zadostuje količina zraka, ki se nahaja v peči (t. j. v reakcijskem prostoru) za popolno zgoretje 2 mg petrolkokska. Poskusi so pokazali, da ta količina zraka zadostuje. To kaže slika 5, ki daje odvisnost velikosti odklona od ničelne črte od količine vpihanega zraka. Količine smo menjavali od 0 do 23 litrov/min. Diagram namreč kaže, da je v vseh primerih ploščina pod termogrami enaka in da količina zraka v reakcijskem prostoru zadostuje.



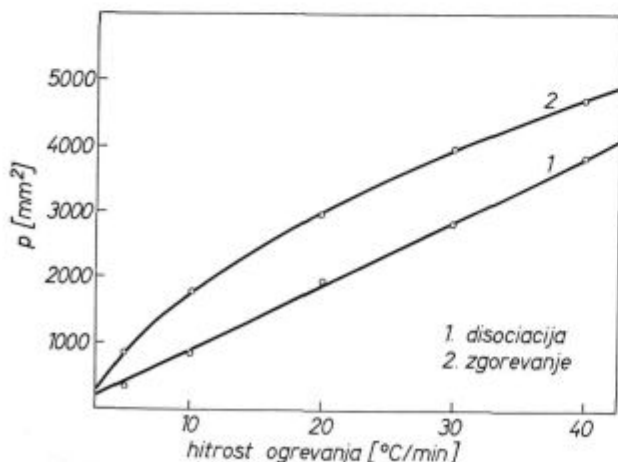
Slika 5
Odvisnost velikosti odklona od količine vpihanega zraka

Rezultate, ki jih je dala DTA zgorevanja petrolkokska na zraku, kaže slika 6. Tudi v tem primeru temperatura začetka zgorevanja ni odvisna od hitrosti ogrevanja, pač pa so višine odklonov in ploščine pod termogrami pri večjih hitrostih ogrevanja večje. To velja seveda zopet za termograme, risane v koordinatah $\Delta T/T$.



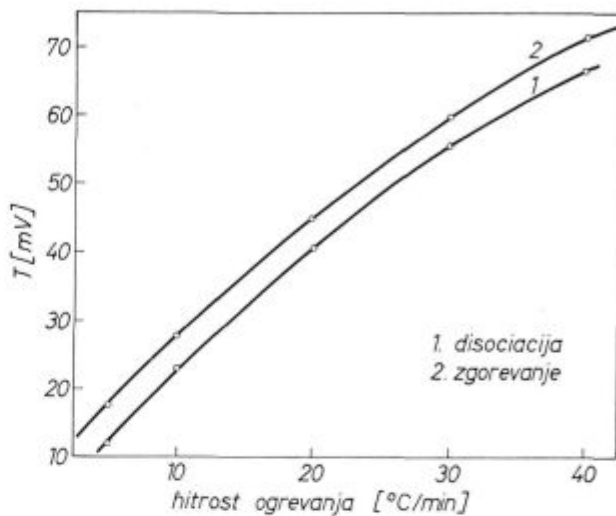
Slika 6
Termogrami zgorevanja polkokska v odvisnosti od hitrosti ogrevanja

Naslednja slika 7 kaže odvisnost ploščine pod termogramom od hitrosti ogrevanja v koordinatah $\Delta T/T$ za disociacijo CdCO_3 in zgorevanje petrolkokska. Dočim smo za razkroj karbonata dobili linearno odvisnost, smo dobili pri zgorevanju petrolkokska krivuljo, ki kaže na odvisnost višjega reda. Poleg tega kaže krivulja 2 na sliki, da je za kvantitativno delo potrebna hitrost ogrevanja najmanj 20 °C v minuti.



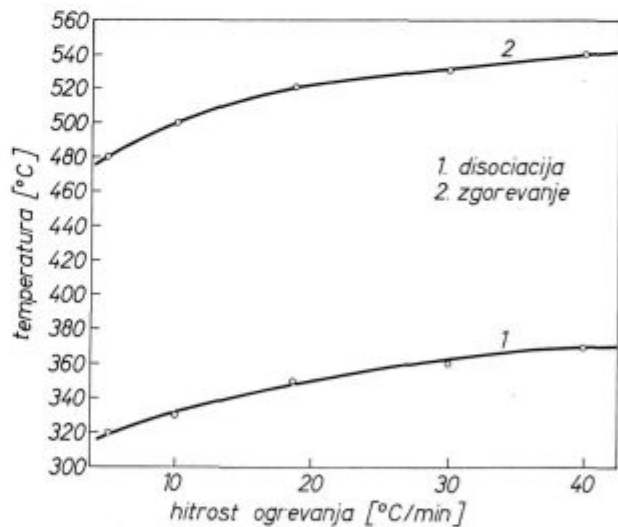
Slika 7
Odvisnost ploščine pod termogramom od hitrosti ogrevanja

Z naraščajočo hitrostjo ogrevanja narašča v obeh primerih tudi višina odklona od ničelne črte, oziroma razlika med temperaturama preizkušanca in primerjalne snovi. Velikost povišanja maksimalnega odklona je v obeh primerih enaka (naklonski kot je enak). (Slika 8).



Slika 8
Odvisnost velikosti maksimalnega odklona od hitrosti ogrevanja

Druga posledica različnih hitrosti ogrevanja je, da se pri povečanju hitrosti ogrevanja pomakne maksimum odklona proti višjim temperaturam. To kaže slika 9.



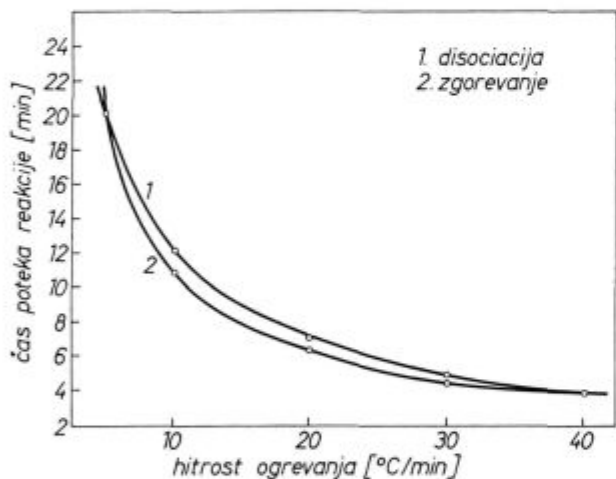
Slika 9
Odvisnost pomika maksimuma odklona k višjim temperaturam od hitrosti ogrevanja

Hitrejša dovajanje toplote v reakcijski prostor povzroča, da potekajo reakcije hitreje, da se v enoti časa razvije, oziroma porabi (v primeru razkroja) več toplote, kot pri počasnejšem dovajanju toplote. Vendar pa zaradi inercije pride do zakasnitve toplotnega impulza na termoelement, ki za-

znamuje zato temperaturo maksimalnega odklona pri višjih temperaturah. Poleg tega verjetno pri visokih hitrostih ogrevanja reakcijske hitrosti niso tako velike, da bi sledile dviganju temperature preizkušanca in se zato zaključijo šele pri višjih temperaturah. Zato je dokaj pomembno, da hitrosti reakcije prilagodimo tudi hitrost ogrevanja preizkušanca, ker se nam sicer lahko zgodi, da dobimo napačne podatke za temperature, pri katerih je potekala reakcija. Prevelika hitrost nam lahko tudi tako zabriše možne sekundarne procese, da jih ne moremo z gotovostjo registrirati. Odkloni od ničelne črte se lahko med seboj prekrijejo. Pripomniti pa je treba, da je DTA dinamična analiza, ki daje običajno posebno pri snoveh v prašnatem stanju nekoliko višje temperature za poteke reakcij kot klasične statične ravnotežne metode.

POVPREČNA REAKCIJSKA HITROST IN HITROST OGREVANJA

Čas razpada CdCO_3 in zgorevanja petrolkoks, ki ga odčitamo tako, da vzamemo začetek odklona od ničelne črte za začetek reakcije in konec reakcije, ko se krivulja vrne na ničelno črto prikazuje v odvisnosti od hitrosti ogrevanja slika 10.



Slika 10

Odvisnost trajanja reakcije od hitrosti ogrevanja

Na naslednji sliki (slika 11) pa dobimo linearno odvisnost med hitrostjo ogrevanja in povprečno hitrostjo razkroja ter zgorevanja.

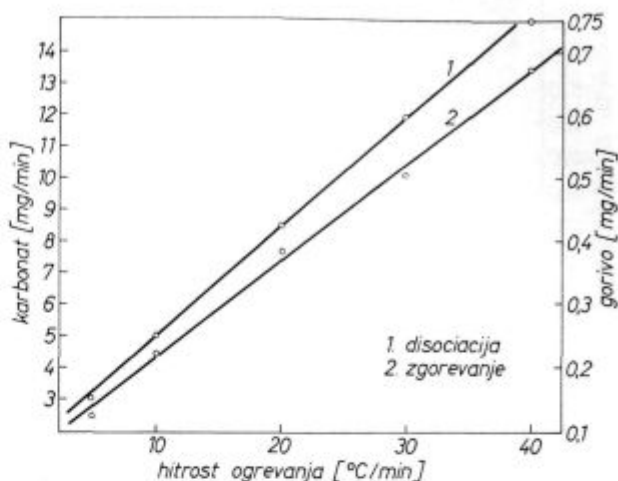
Povprečno hitrost za oba tipa reakcij smo dobili tako, da smo delili maso preizkušanca s časom, potrebnim za razkroj, oziroma zgorevanje.

VPLIV VELIKOSTI ZRNA NA ZGOREVANJE PETROLKOKSA

Poskusi so pokazali, da na obliko termograma vpliva tudi velikost zrna. V ta namen smo zdrobili petrolkoks na frakcije: pod 0,04 mm; med 0,04 ...

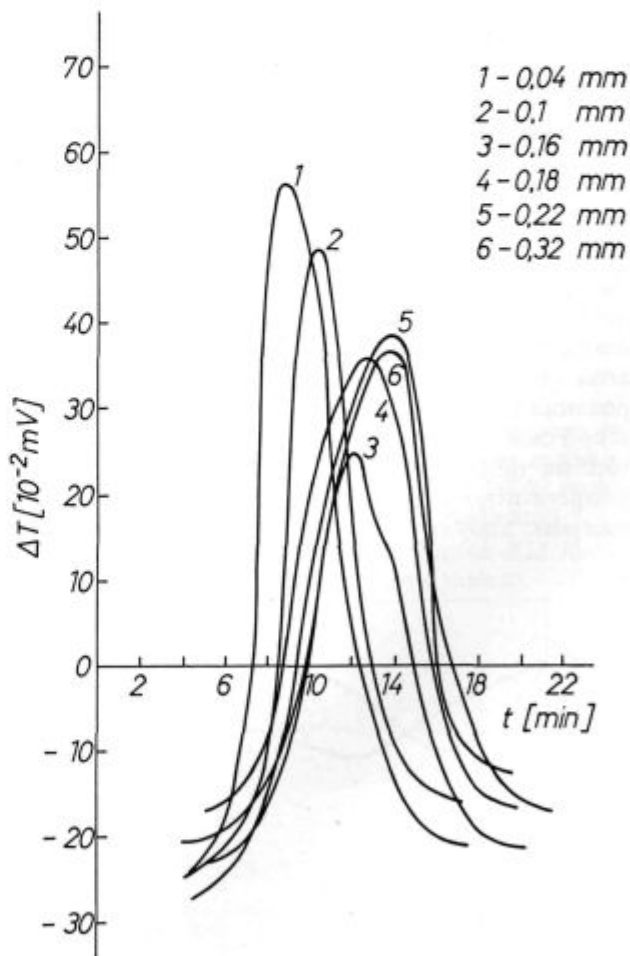
... 0,1 mm, 0,1 ... 0,16 mm, 0,16 ... 0,18 mm, 0,18 ... 0,22 mm, 0,22 ... 0,32 mm.

Ostali pogoji so ostali enaki kot pri prejšnjih serijah poskusov, le da smo preizkušance ogrevali s hitrostjo z 20° C v minuti.



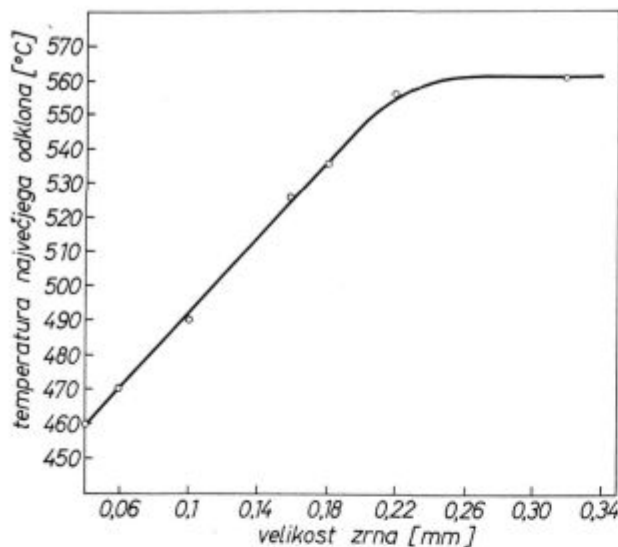
Slika 11

Odvisnost povprečne hitrosti reakcije od hitrosti ogrevanja



Slika 12

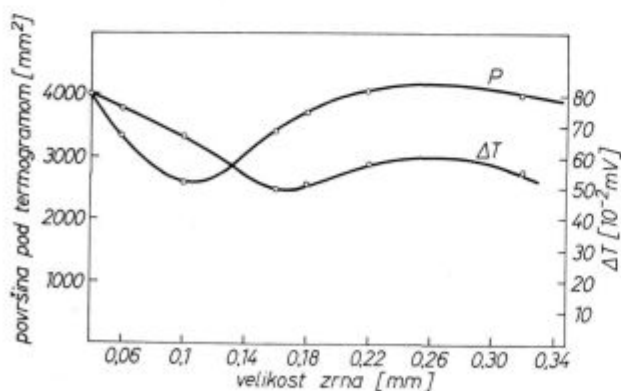
Naraščanje temperature maksimalnega odklona pri povečanju velikosti zrna preizkušanca



Slika 13

Odvisnost temperature maksimalnega odklona od zrnatosti preizkušanca

Rezultate poskusov o vplivu velikosti zrna na temperaturo začetka reakcije, kažeta sliki 12 in 13. Slika 13 podaja odvisnost med temperaturo maksimalnega odklona in velikostjo zrna, slika 12 pa vpliv velikosti zrna na razlike temperatur med preizkušancem in primerjalno snovjo. Pri manjšem zrnu začne potekati reakcija pri nižjih temperaturah, kot pri večjem zrnu (slika 12), prav tako se z večanjem zrna maksimum termograma pomakne proti višjim temperaturah. Zgorevanje je zaradi relativno manjših površin pri večjih zrnih počasnejše, kot pri manjših zrnih. Za kvantitativno delo je važna ugotovitev, da temperatura maksimalnega odklona narašča z naraščajočo velikostjo zrna (slika 13). Ta namreč kaže, da moramo za posamezne vrste preiskav skrbno izbrati velikost zrn. Poskusi so pokazali, da vpliva velikost zrna tudi na velikost ploščine pod termogramom in na temperaturno razliko med preizkušancem in primerjalno snovjo (slika 14).

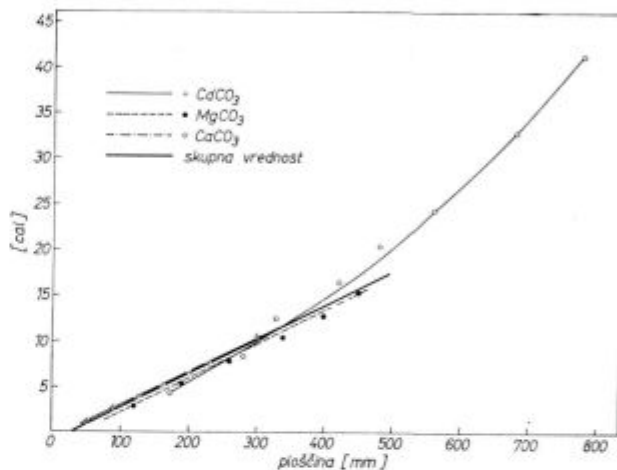


Slika 14

Odvisnost velikosti površine termogramov od zrnatosti preizkušanca

OCENA NATANČNOSTI DTA

DTA je primerjalna metoda, kar pomeni, da pri njej primerjamo temperaturi preizkušanca in primerjalne snovi. Zato moramo pred poskusi vsako aparaturo umeriti, če hočemo delati zanesljivo in kvantitativno. Natančnost aparature, ki smo jo uporabili za naše poskuse, smo ugotavljali s termogrami za različne karbonate in sicer CdCO_3 , MgCO_3 in CaCO_3 . Za te tri karbonate smo se odločili predvsem zato, da bi umerili aparaturo v širokem temperaturnem območju med 250° do 920° C, t. j. od temperature razkroja kadmijevega do temperature razkroja kalcijevega karbonata. Poskuse s CaCO_3 smo izvedli z masami, ki odgovarjajo porabi toplote za razkroj od 5 do 40 kalorij. Rezultate teh poskusov smo prikazali na sliki 15. Krivulja, ki je



Slika 15

Umeritvene krivulje za endotermne reakcije

srednja vrednost petih paralelek, ne daje po vsem področju linearne odvisnosti ploščine pod termogramom od toplote potrebne za razkroj. Pri delu z MgCO_3 so bili izvedeni poskusi na področju od 3 do 15 kalorij. Srednje vrednosti rezultatov teh poskusov so označene s trikotniki na sliki 15. Ker tudi v tem primeru nismo dobili popolnega linearne odnosa, smo se v naslednjih serijah pri razkroju CdCO_3 odločili še za ožje območje razkrojnih toplot, za toplote le do 10 kalorij. Rezultate kažejo na sliki 15 točke, označene z križki. Tokrat smo dobili linearni odnos. Rezultate vseh treh serij poskusov lahko prikažemo v obliki enačbe:

$$Q = A \cdot P^2 + B$$

kjer so:

- Q — reakcijska toplota (cal),
- A — konstanta,
- P — površina pod termogramom (cm^2),
- B — konstanta.

Iz eksperimentalnih podatkov izračunane konstante A in B za DTA razkroja CdCO_3 , MgCO_3 in CaCO_3 podajamo v naslednji tabeli:

Tabela 1

karbonat	Q_1	P_1	P_1^2	Q_2	P_2	P_2^2	Q	P^2	A	B	maks. nap. % P_1^2
CaCO ₃	41	7,80	60,8	4,23	1,74	3,03	36,77	57,5	0,64	2,0	6,9
MgCO ₃	15,4	4,50	20,2	2,70	1,16	1,3	12,70	18,9	0,67	1,8	4,5
CdCO ₃	10,8	3,03	9,12	1,28	0,50	0,25	9,25	8,87	1,08	0,9	8,6

Vsak posamezni karbonat ima karakteristične vrednosti konstant A in B, ki ju moramo uvrstiti v zgornjo enačbo, če želimo iz površine pod termogramom P izračunati reakcijsko toploto Q, oziroma maso karbonata.

Če se pri delu omejimo na manjše zatehte tako, da reakcijska toplota ne presega vrednost 10 cal, lahko v našem primeru gornjo enačbo zamenjamo z linearno enačbo, ki velja za vse tri preiskane karbonate:

$$Q = k \cdot P - n$$

Vrednosti konstant k in n sta 3,75 ter 0,7. Maksimalna napaka raste s povečanjem mase tako, da je na zgornji meji veljavnosti ($Q = 10$ cal) okrog 12 %. To pomeni, da poenostavljena enačba daje sicer zadovoljive rezultate za rutinsko delo (bolje le za oceno reakcijskih toplot), dočim se moramo za natančno določanje poslužiti prvotne enačbe.

ZAKLJUČKI

Aparatura, ki jo kaže slika 2, omogoča kvalitativno ocenjevanje v preprostih primerih, pa tudi kvantitativno določanje reakcijskih toplot. Ker se v primerih, ko poteka več procesov istočasno, reakcijske toplote med seboj seštevajo in se zato ploščine med seboj deloma ali pa popolnoma prekrivajo, je kvalitativno delo omejeno le na sumarno reakcijsko toploto. Pri tem vplivajo na velikost ploščine fizikalne in kemične lastnosti snovi, ki jih preiskujemo ter zunanji faktorji, ki so odvisni predvsem od pogojev izvajanja DTA same. Od teh faktorjev smo preiskali vpliv hitrosti ogrevanja na velikost in obliko odklona od ničelne črte, za kar smo uporabili reakcijo razkroja CdCO₃ in zgorevanje petrolkoka. Poskusi so pokazali, da začetek

reakcije ni odvisen od hitrosti ogrevanja. Za kvantitativno analizo moramo termograme nanašati v koordinatah $\Delta T/t$. Maksimum odklona se z naraščajočo hitrostjo ogrevanja pomakne proti višjim temperaturam. Prevelika hitrost ogrevanja lahko povzroči, da se nekateri odkloni na termogramu prekrivajo, in zato ne moremo ločiti med seboj posameznih procesov med reakcijo. Med povprečno hitrostjo razkroja in zgorevanja ter hitrostjo ogrevanja smo ugotovili linearno odvisnost. Pri manjšem zrnu začne potekati reakcija pri nižjih temperaturah kot pri večjem zrnu. Bolj zdrobljeni vzorci dajejo zato nižje vrednosti za temperature začetka reakcije, kot vzorci z bolj grobimi zrni. To pomeni, da moramo za posamezne vrste preiskav skrbno izbrati optimalno velikost zrna. Da bi lahko izvajali poskuse DTA tudi kvantitativno, smo aparaturo umerili s snovmi z znanimi reakcijskimi toplotami. Med reakcijsko toploto in ploščino pod termogramom se za aparaturo prikazano na slikah 1 in 2, pri manjših zatehtah (do 10 cal) lahko poslužimo linearne enačbe:

$$Q = 3,75 \cdot P + 0,7 \text{ (cal)}$$

Natančnost, oziroma maksimalna napaka, ki smo jo dobili s to enačbo, je 12 %, dočim moramo za natančnejše delo uporabiti drugo enačbo:

$$Q = A \cdot P^2 + B.$$

Enačba velja seveda le za aparaturo, ki smo jo uporabljali za naše poskuse in mora zato raziskovalec, ki hoče raziskovati s pomočjo DTA, svojo aparaturo umeriti, preden začne z analizami.

Raziskave je omogočil Sklad Borisa Kidriča v Ljubljani, ki se mu iskreno zahvaljujemo.

Literatura

1. Analiza fizikalnih parametrov preizkušanca na vrednost konstante $gK_s - B$. Dobovišek, N. Smajić, RMZ, Ljubljana, 1961, 2, 161–174.

ZUSAMMENFASSUNG

Die differentiale thermische Analyse kann unter gewissen Bedingungen als dynamischer Kalorimeter für die Bestimmung der Reaktionswärme physikalischer und chemischer Prozesse gebraucht werden. Die Reproduzierbarkeit ist jedoch von verschiedenen Faktoren beeinflusst, welche aber mit einer genaueren Arbeit bewältigt werden können. Vom Einfluss einiger Faktoren berichtet auch

diese Arbeit. Im Artikel wird der Einfluss der Erwärmungsgeschwindigkeit der Materialien, die Größe und Lage des Ausschlags von der Nulllinie, der Einfluss der Korngröße und die Bewertung der Bestimmungsgenauigkeit der Reaktionswärme bei der Dissoziation der Karbonate und beim Verbrennen der festen Brennstoffe behandelt.

SUMMARY

Differential thermal analysis can be used under certain conditions as a dynamic calorimeter for determination of reaction heats in physical and chemical processes. But its reproducibility is influenced by parameters which can be controlled by accurate work. This work reports about the influence of some of these parameters. The paper treats

the influence of the heating rate of samples, the magnitude and the position of deviations from the base line, the influence of the grain size, and estimation of accuracy in determination of reaction heats for decomposition of carbonates and for combustion of solid fuels.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифференциальный термический анализ можно, при определенных условиях определения реактивной теплоты физических и химических процессов, употребить как динамический калориметр. На его воспроизведение влияют целый ряд факторов которые при точной работе можно элиминировать. В статье приведены некоторые из этих факторов.

Рассмотрено также влияние быстроты нагрева вещества на температуру, величина и положение отклонения от нулевого положения, влияние величины зёрен и оценка точности определения реактивной теплоты разложения карбонатов и сгорания твердых топлив.