

TGA 基点漂移量的测试与分析

余 娜, 傅培舫, 周怀春

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 基点漂移量与煤的低温吸氧量属同一数量级, 严重影响实验结果的精度。实验中发现精度很高的 STA 409C 热重分析仪的基点漂移量达 3%~7%, 绝对量为 0.2~0.5 mg。通过理论计算和 TGA 空白实验的方法发现, 影响 STA 409C 基点漂移的主要因素为升温引起的与重力方向相同的浮力增量、气流向上流动引起的绕流升力和粘性牵引力; 通过选择合适的气体流量、降低升温速率、改变炉内气体的组分以减小密度、增加气体的发射和吸收能力均有利于减少基点漂移量。当基点漂移量为 7% 时, 活化能的偏差为 0.28%。

关 键 词: TGA; 基点漂移; 浮力变化量; 升力变化量

中图分类号: TK16 文献标识码: A

1 引 言

热重分析法(TGA)是获取液固燃料热解特性、燃烧特性和反应动力学参数的重要方法之一, 已被国内外研究者广泛采用^[1~2]。但在热重分析过程中, 热天平毫无例外地存在着不同程度的基点漂移问题, 即在没有试样的加热过程中, 会出现表观重量变化现象。基点漂移量受哪些影响, 对 TGA 实验结果影响多大是研究人员所关心的问题。

国外的研究表明, 热分析系统偏差是最主要的问题, 最重要的温度偏差为样品燃烧过程中的自热和自冷^[3]; 欧洲 8 个实验室在相同失重条件下温度测定的偏差为 17 °C, 焦的产量偏差为 3%~11%, 失重曲线的形状是相似的, 由此计算的活化能具有中等的分散性, 这个结果目前还无法用理论的方法得到^[4~5]。

尽管影响基点漂移的主要因素包括浮力、对流、挥发物在试样支架上的冷凝、努森扩散力以及天平臂受热变形^[6], 但对不同结构的热天平, 这些影响因素作用大小又存在着极大的差异, 通常认为浮力和对流的影响最为重要^[7]。

本文通过理论计算和 TGA 空白试验方法, 对

STA 409C 热重分析仪的速度场、温度场、基点漂移主要影响因素及控制基点漂移的方法进行了分析。

2 理论计算

2.1 速度场

由于 TGA 实验过程中供给的气体体积流量在常温下基本为定值, 则炉内平均速度和雷诺数可由下式计算:

$$v = \frac{T Q_0}{T_0 A} \quad (1)$$

$$Re = \frac{Q_0 D T}{A \nu T_0} \quad (2)$$

式中: Q —流量; A —面积; D —直径; ν —粘性系数; 下标“0”—初始值。当供气流量为 100 ml/min 时, 在常温 20 °C 和 1 500 °C 下的炉内平均速度分别为: 2.71×10^{-3} m/s 和 1.64×10^{-2} m/s; 通空气时雷诺数分别为: 5.0 和 1.52, 说明整个 TGA 实验过程中, 炉内流动处于低雷诺数层流状态。在坩埚附近, 由于坩埚占据部分流通横截面, 1 500 °C 下的最大平均速度为 1.76×10^{-2} m/s, 仍为层流状态。

2.2 温度场

炉内换热类似层流条件下的管内换热。计算表明, 其入口段长度远远小于其特征长度, 因此, 可以忽略入口效应, 且坩埚和炉壁间的辐射换热为准平衡态, 则存在满足实验要求的准定型段, 其能量微分方程如下:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial t} u_0 r \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

式中: u_0 为 $r=0$ (炉内中心) 的速度。因为炉内缓慢升温过程是一准稳态过程, 即在某一时刻, 炉内周向温度是相同的, 在恒定加热热流的条件下, 壁温沿轴向是增加的, 由边界条件积分式(3)可得努谢尔数为

收稿日期: 2006-04-03; 修订日期: 2006-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50576025)

作者简介: 余 娜(1983-), 女, 湖北孝感人, 华中科技大学硕士研究生。

4.36.

2.3 浮力

设物体的体积为 V , TGA 实验开始时, 它处于温度为 T_0 、密度为 ρ_0 的气体中, 升温后某一时刻气体温度变为 T , 密度变为 ρ , 实验在恒压条件下进行, 取重力方向为正, 则浮力变化量为:

$$\Delta F_u = V\rho_0(1 - T_0/T) \quad (4)$$

其中: $\rho_0 = P_0 / R_g T_0$; $R_g = R / M$; T 及 T_0 —绝对温度; M —通入气体原子量; R —理想气体常数。式(4)说明, 随着温度的上升, 存在与重力方向相同的浮力增量, 使热天平产生表观增重。

2.4 升力

随着炉温的升高, 不断上升的气流对样品支持器件产生向上的升力, 主要包括粘性牵引力和绕流升力。

粘性牵引力主要作用在圆柱体器件上, 其计算公式为^[8]:

$$F_d = k_1 \rho_0 \sqrt{\frac{T_0 Q_0^3}{T_0}} \quad (5)$$

绕流升力主要作用在薄板上, 其计算公式为^[8]:

$$F_f = k_2 \rho_0 Q_0^2 T / T_0 \quad (6)$$

式中: k_1 、 k_2 —仪器的结构参数。

通过估算表明, 样品支持器件所受的粘性牵引力和绕流升力之和与浮力属同一个数量级, 主要是由气体入口处层流射流对样品支持器件中的 9 块平衡圆盘产生的。从式(5)和式(6)知, 增加气体流量和升温都会增大升力, 升力对气体流量的变化特别敏感, 可见, 选择合适的流量是控制基点漂移的关键。

2.5 天平内力的平衡

由实验设备及实验条件可知, 炉中天平所处的位置是温度定型段, 温度梯度很小, 可以不考虑努森扩散力的影响。通入流动气氛可以将挥发物带出, 所以挥发物冷凝所带来的影响也可忽略。并且天平的臂离炉子加热段很远, 所以也可以不考虑它受热变形所导致的误差。通过以上分析表明, 影响热天平基点漂移的主要因素是浮力和升力。由于对流过程比较复杂, 考虑的因素较多, 这里用“升力(F_s)”来表示除浮力以外对试样座有向上作用的力, 则力的平衡关系如下:

$$F_u + F_s = Mass \quad (7)$$

$$\text{即: } \Delta F_s = \Delta Mass - \Delta F_u \quad (8)$$

其中, 表观重量变化($\Delta Mass$)由实验测得, 浮力变化量(ΔF_u)可以用式(4)计算, 得到升力变化量(ΔF_s)。

浮力的变化方向与升力的变化方向相反, 以减小空载时表观重量的变化, 从而减小基点漂移量。式(8)说明, 空载条件下表观增量为零时, 热天平的测量基点也位于零点; 升温过程中, 浮力变化量大于升力变化量时, 产生表观增重, 反之, 产生表观失重, 使基点产生正或者负的漂移。

3 实验及结果分析

3.1 实验仪器

实验使用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 409C 热重分析仪, 程序升温, 图 1 为原理示意图。仪器的主要技术指标为: 测量范围: $\pm 1\ 000\ \text{mg}$; 测量精度: $0.1\ \text{mg}$; 环境气氛: 氧气、氮气和其它惰性气氛。

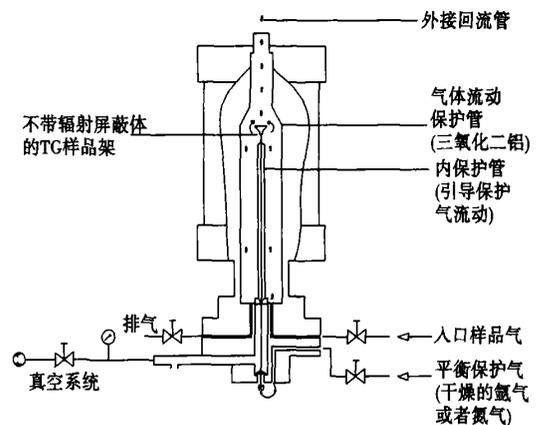


图 1 STA 409C 的原理示意图

其进气口的局部放大图如图 2 所示。

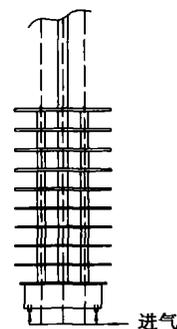


图 2 STA 409C 进气口局部放大图

3.2 实验条件

在室温下由压缩气瓶供给的气体流量为 $100\ \text{ml}/\text{min}$, 其它条件见表 1。

表 1 TGA 空白实验条件

流动气氛	升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	实验终温/ $^{\circ}\text{C}$
Ar	10	1 100
Ar	20	1 450
Ar	30	1 100
Air	30	900
混合气 O_3C_7	20	1 450
混合气 O_6C_4	10	1 500
混合气 O_6C_4	20	1 500

注: 混合气 O_3C_7 是指由 30% 的 O_2 、70% 的 CO_2 组成的混合气占 20% 再加上 80% 的 N_2 组成。混合气 O_6C_4 是指由 60% 的 O_2 、70% 的 CO_2 组成的混合气占 20% 再加上 80% 的 N_2 组成。

3.3 结果分析

6 种不同实验条件下空白实验得到的结果如图 3~图 8 所示, 其基点绝对漂移量最大值为 0.2~0.5 mg, 相对量的最大值为 3%~7%, 和有煤样时该温度段的低温 ($< 500^{\circ}\text{C}$) 吸氧量为同一数量级^[9]。如果不扣除这种影响, 低温段煤的氧化活性分析就会毫无价值。

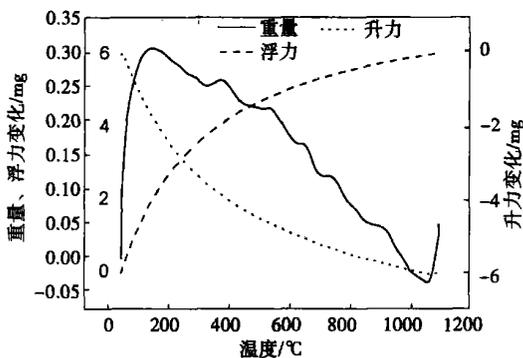
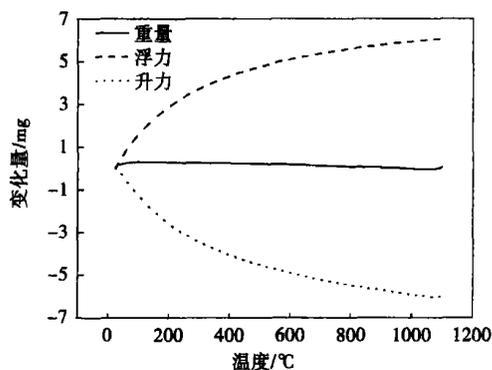


图 3 基点漂移量、浮力变化量和升力变化量随温度变化关系 (通 Ar 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1 100^{\circ}\text{C}$, 再通 O_2)

3.3.1 升温速率的影响

由图 3、图 4 和图 5 对比分析知, 当供气均为 Ar 气时, 而升温速率分别为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 基点漂移量分别为 0.32 mg、0.38 mg 和

0.42 mg, 依次递增。由式(4)可知:

$$\frac{d(\Delta Fu)}{dt} = \frac{\Phi \rho_0 T_0 V}{T^2} \quad (9)$$

式中: Φ 为升温速率, 其值越大, 浮力变化量增加的越迅速。

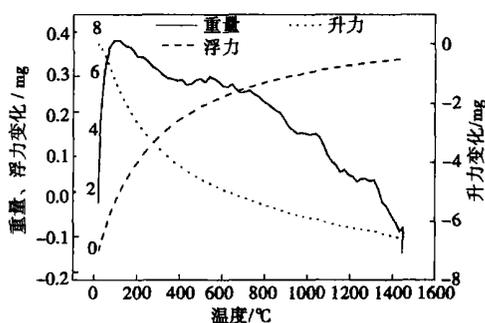
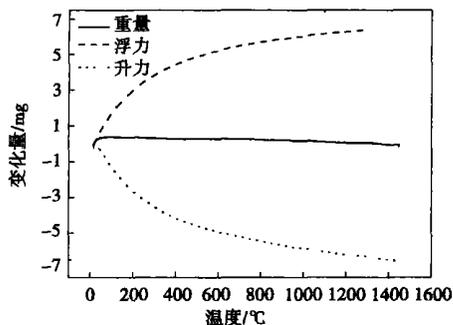


图 4 基点漂移量、浮力变化量和升力变化量随温度变化关系 (通 Ar 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1 450^{\circ}\text{C}$)

3.3.2 炉内气体组分的影响

图 5 和图 6 相比, 升温速率均为 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 当通 Ar 气时的基点最大漂移量比通空气时的大, 在 200°C 以后, 通空气时的基点漂移量基本不变, 而通 Ar 气时, 基点漂移量是逐渐减小的。这说明, 气体密度的增加有利于浮力的增加, 使基点漂移增大, 这时可适当增大流量以减小基点漂移量。

但对有发射和吸收能力的气体, 在密度相差不大时, 温度的影响更重要。虽然图 6 中的炉内平均分子量为 31.2, 较图 7 的平均分子量 29.76 略大, 即密度大些, 但其基点漂移量却小些, 分别为 0.19 mg 和 0.23 mg。由于 CO_2 具有吸收和发射能力, 前者 CO_2 的含量是后者的 1.75 倍, 增加了入口平衡盘下气流与炉壁间的热交换速度, 热膨胀速率增加, 升力增加, 基点漂移量减小。和同等升温速率的 Ar 气相比, 基点最大偏移量下降了 47%。这说明减小炉内气体的密度和增加气体的发射和吸收能力均有利于减少基点漂移量。

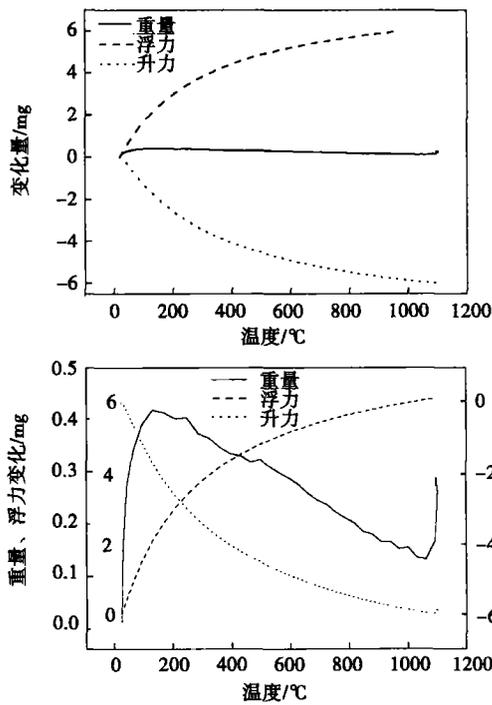


图 5 基点漂移量、浮力变化量和升力变化量随温度变化关系(通 Ar 以 30 °C/min 升温至 1 100 °C 时, 再通 O₂)

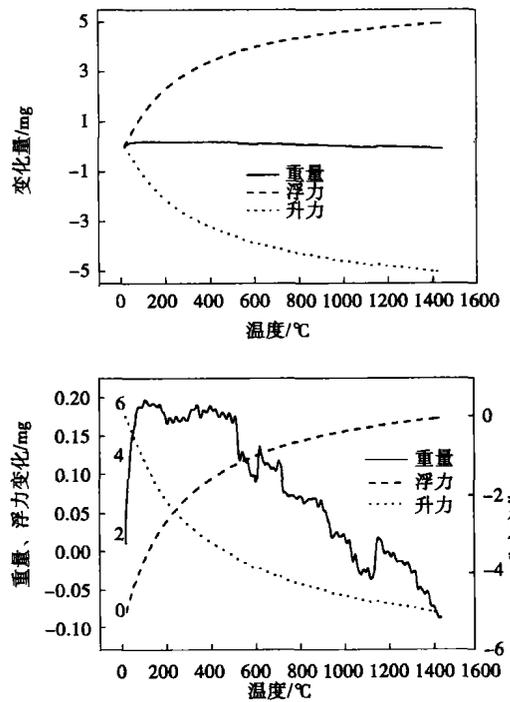


图 7 基点漂移量、浮力变化量和升力变化量随温度变化关系(通 80% 的 N₂ 和 20% 的 O₃C₇ 以 20 °C/min 升温至 1 450 °C)

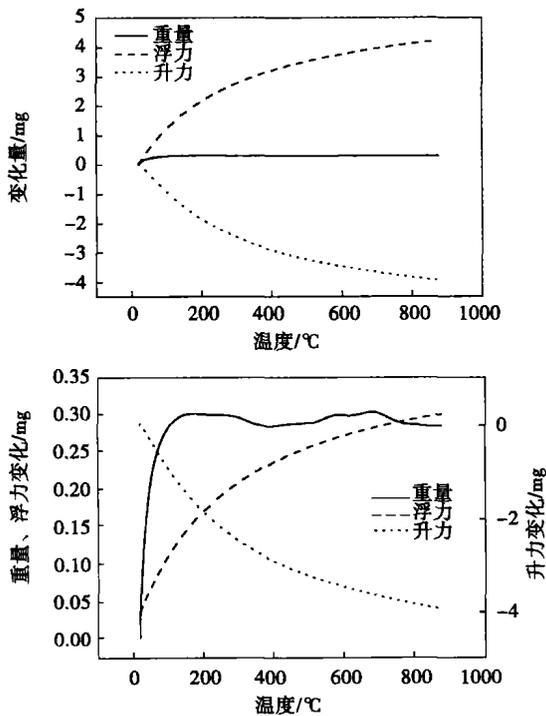


图 6 基点漂移量、浮力变化量和升力变化量随温度变化关系(通 Air 以 30 °C/min 升温至 900 °C)

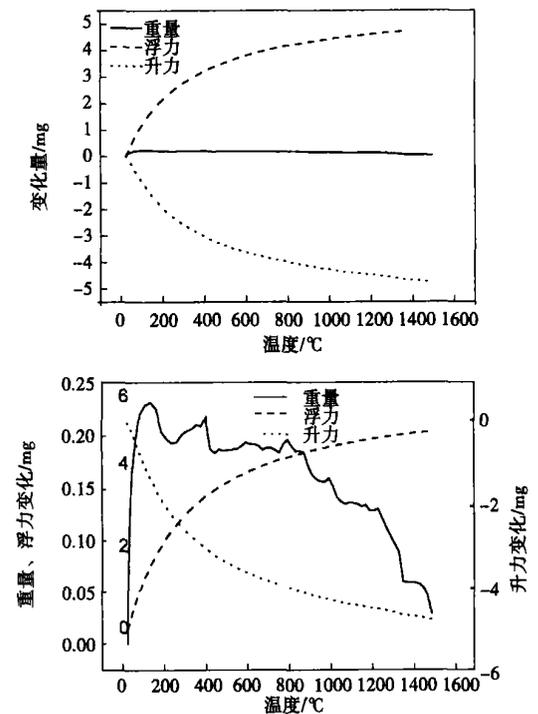


图 8 基点漂移量、浮力变化量和升力变化量随温度变化关系(通 80% 的 N₂ 和 20% 的 O₆C₄ 以 20 °C/min 升温至 1 500 °C)

3.3.3 对活化能的影响

实验发现,在 200 °C 左右基点漂移量最大,此时有 $\Delta G/G=7\%$,而活化能 E 在 80~100 kJ/mol 的范围内变化,由低温氧化的零阶化学反应式^[10]:

$$dG/dt = A_0 e^{-E/RT} \quad (10)$$

计算得出,活化能偏差为 $\Delta E/E=0.28\%$ 。

4 适应性讨论

上述理论计算中的速度场和温度场的分布,浮力以及对流引起的牵引力及绕流作用力的计算方法对于所有热天平都是适用的,只是不同的热天平中对流引起的牵引力及绕流作用力的方向不同,而且对于不同的热天平其平衡加热过程中基点漂移的方式不同。对于卧式热天平,其浮力变化规律与立式相同,不过其对流的影响主要在水平方向上起作用。

以上实验结果是德国 NETZSCH 公司生产的 STA 409C 高精密度热重分析仪上得出的,它通过气体热动力动态平衡基点漂移的原理和方法是独特的,这对新的高精度天平的研制具有很好的借鉴作用;同时对于类似热天平基点漂移量的控制,提高实验精度有很好的指导作用。

5 结 论

通过对 STA 409C 热天平的基点漂移量的实验研究,可以得出具有借鉴意义的结论:

(1) STA 409C 热天平 TGA 基点最大漂移量为 3%~7%,最大基点漂移量基本都发生在 200 °C 左右;主要影响因素是由于升温引起的浮力变化和升力变化;在不同的实验条件下,随着温度的升高,浮力变化量和升力变化量都是逐渐变大的,且它们的作用方向相反,相互抵消以达到减小热天平误差的目的。

(2) 减小炉内气体的密度、增加气体的发射和吸收能力、选择合适的气体流量和降低升温速率均有利于减少基点漂移量。

(3) 当基点漂移量为 7% 时,活化能的偏差为 0.28%。

参考文献:

- [1] SHU XINQIAN, XU XUCHANG, FAN HLONGLI, *et al.* Application of TG-DTG analysis and centrifugal separation in investigation of less combustible constituents in coal[J]. *Thermochimica Acta* 2002, **381**: 73-81.
- [2] M BELE'N FOIGUERAS, RAMONA M DI'AZ, JORGE XIBERTA, *et al.* Thermogravimetric analysis of the co combustion of coal and sewage sludge[J]. *Fuel* 2003, **82**: 2051-2055.
- [3] GA'BOR VA'RHEGYI PIROSKA SZABO, EMMA JAKAB, *et al.* Least squares criteria for the kinetic evaluation of the thermoanalytical experiments, examples from a char reactivity study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2001, **57**: 203-222.
- [4] GR'NLI M, ANTAL M J, VA'RHEGYI JR, G. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry[J]. *Ind Eng Chem Res* 1999, **38**: 2238-2244.
- [5] ANTAL M J, VA'RHEGYI JR G. Impact of systematic errors on the determination of cellulose pyrolysis kinetics[J]. *Energy Fuels* 1997, **11**: 1309-1310.
- [6] 宋鸿恩. 热天平[M]. 北京: 计量出版社, 1985.
- [7] 陈灵文. 影响热重分析技术检测的因素探讨[J]. 国外分析仪器 2002(3): 11-14.
- [8] BEEK W J, MUTTZALL K M K, HEUVEN J W VAN. Transport phenomena[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [9] 傅培筋, 姚 海, 周怀春. 煤低温氧化的微区组分分析与反应性研究[A]. 燃烧学术会议论文集[C]. 北京: 工程热物理学会, 2005. 178-186.
- [10] PRANDA P, PRANDOVA K, HLAVACEK V. Combustion of fly-ash carbon part I: TG/DTA study of ignition temperature[J]. *Fuel Processing Technology* 1999, **61**: 211-221.

(渠源 编辑)

新技术

在现有的燃气轮机冷却系统内用蒸汽代替空气

据《Тяжелое машиностроение》2006 年 1~2 月号报道,ХПИ(俄罗斯哈尔科夫工学院)的专家们研究了在现有的燃气轮机冷却系统内用蒸汽代替空气的技术。

通过计算得到了在空气冷却时机匣(轴对对问题)和导向叶片(平面问题)的温度场,以及在蒸汽冷却时机匣(轴对称问题)和导向叶片(平面问题)的温度场。

结论指出,在现有的燃气轮机装置冷却系统中用过热蒸汽代替空气允许:

- 在与空气相同的进口压力和温度下,在减少载热体的同时能明显降低涡轮零件的温度水准。
- 在蒸汽流量几乎是空气流量一半的情况下达到接近同样的温度场。

(吉桂明 供稿)

mentioned combustion can be accompanied by a dispersion combustion reaction in the furnace as a whole. As the combustion gases can be blended in the furnace uniformly and the combustion reaction is stable, a low quantity of CO is produced. An experimental study as well as calculations and analyses indicate that CO is mainly generated in a cylindrical space of $\phi 400$ mm about 600 mm ~ 3000 mm away from the burner spray nozzle. In other areas outside the cylindrical space, the combustion proceeds fully and almost no CO is produced. Excess air factor and volumetric heat release rate have little effect on the generation quantity of CO in flue gases. Compared with traditional flame combustion and present-day high-temperature air flameless combustion, the flameless combustion of normal-temperature air features a low CO generation quantity and stable emissions. **Key words:** flameless combustion of normal-temperature air, CO generation, experimental study

TGA 基点漂移量的测试与分析 = **Measuring-testing and Analysis of TGA Base-point Drift Magnitude** [刊, 汉] / YU Na, FU Pei-fang, ZHOU Huai-dun (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Central China University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21 (6). — 618 ~ 622

The base-point drift magnitude pertains to the same order of magnitude as the low-temperature oxygen absorption quantity of coal and can seriously affect the accuracy of experimental results. It has been found during experiments that the base-point drift magnitude of a high-precision STA 409C thermogravimetric analyzer could reach 3% to 7% with its absolute value being 0.2 to 0.5 mg. Through a theoretical calculation and the use of TGA blank experiment method, the main factors affecting STA 409C base-point drift magnitude are identified as the temperature-rise caused buoyancy increment assuming the same direction as gravity, the lifting forces of streaming and a viscid tractive force sparked by an upward gas flow. To choose an appropriate gas flow rate, slow down the speed of temperature rise, change the constituent of gases inside the furnace to decrease density and enhance the emission and absorption capacity of gases can all contribute to decreasing the base-point drift magnitude. When the base-point drift magnitude reaches 7%, the deviation of activation energy will be 0.28%. **Key words:** TGA (thermogravimetric analyzer), base-point drift, variation in buoyancy, variation in lifting forces

对用烃类和氨为还原剂的脱硝技术的计算分析 = **Calculation and Analysis of Denitration Technology with Hydrocarbons and Ammonia Serving as a Reducing Agent** [刊, 汉] / ZHANG Yan-wen, CAI Ning-sheng (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering under the Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21 (6). — 623 ~ 627

Through the adoption of a plug flow reactor in Chemkin 4.0 software package and chemical dynamic models established by Miller (1989) and others, a simulation calculation and contrast analysis have been conducted of the principle of reburning, advanced reburning, SNCR (selective non-catalytic reduction) and hydrocarbon-added SNCR reactions. In this connection, the effect of different reaction temperatures, reburning fuel ratios and residence time on denitration efficiency has also been studied. The calculation results show that the advanced reburning with the introduction of an amido reducing agent is better than conventional reburning technology, because it can broaden the effective temperature range for the denitration process, accelerate the reaction speed and enhance denitration efficiency by about 20%. The addition of a very small quantity of hydrocarbon (hydrocarbon/NO < 1) in the SNCR reaction can widen the effective denitration temperature range, speed up the denitration reaction rate, shorten the time required for completing the denitration reaction by one half and attain a comparatively high denitration efficiency at a relatively low reaction temperature. However, the advanced reburning will need over and above more than 15% of reburning fuel to reach a corresponding denitration efficiency. **Key words:** nitrogen oxide, reduction, denitration, reburning, advanced reburning, selective non-catalytic reduction

管式 SOFC 热电特性的三维数值研究 = **A Three-dimensional Numerical Study of Thermoelectric Characteristics of Tubular Solid-oxide Fuel Cells** [刊, 汉] / ZHANG Xiong-wen, LI Jun, LI Guo-jun, et al (College of Energy Source