

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **218338**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395201**

(22) Data zgłoszenia: **09.06.2011**

(51) Int.Cl.

**G01N 25/48 (2006.01)**

**G01N 5/04 (2006.01)**

(54)

**Sposób analizy termicznej i aparat do analizy termicznej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**17.12.2012 BUP 26/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**28.11.2014 WUP 11/14**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**RYSZARD LECH, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jolanta Woźniak**

**PL 218338 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób analizy termicznej i aparat do analizy termicznej z zastosowaniem gazu o znanym składzie chemicznym przepływającym przez warstwę ziarnistej próbki oraz pomiar zmian właściwości próbki, w tym jej porowatości, masy w funkcji czasu i/lub temperatury lub rozkładu temperatur w próbce analizowanej substancji, spadku ciśnienia statycznego na badanej próbce oraz analizy gazów powstałych w wyniku reakcji zachodzących w próbce.

Dotychczas analizę termiczną stosuje się do określania właściwości substancji, w tym do badań reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących podczas ogrzewania badanej substancji, wyznaczenia parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji zachodzących w badanej substancji podczas jej ogrzewania/ochładzania, jakościowego i ilościowego wyznaczania składu fazowego i chemicznego substancji.

Znany z patentu US nr 6 257 757 (B1) sposób prowadzenia analizy termicznej badanej substancji polega na wprowadzeniu próbki badanej substancji o bardzo niewielkiej masie do pojemnika próbkowego, który związany jest z belką detektora masy próbki, po czym próbka jest wsuwana do komory próbkowej stanowiącej przestrzeń roboczą pieca grzejnego w celu jej ogrzania (w ogólnym przypadku również ochłodzenia) dla wywołania reakcji chemicznych, czy przemian fazowych, przy czym gazowe produkty reakcji są usuwane znad próbki przez gaz czyszczący opływający pojemnik próbkowy i górną powierzchnię próbki. Termopara zespojona z pojemnikiem próbkowym wskazuje temperaturę traktowaną jako temperatura próbki. W ten sposób rejestrowana jest w danej chwili zarówno temperatura uważana za temperaturę próbki, jak i masa próbki. Wadą tego sposobu analizy termicznej jest ogrzewanie/ochładzanie próbki w zasadzie tylko przez przewodzenie od ścian pojemnika próbkowego do wnętrza próbki, przez co reakcje chemiczne, przemiany fazowe zachodzą w próbce tylko na froncie reakcji przesuwającym się do wnętrza próbki, a usuwanie gazowych produktów reakcji dopiero z powierzchni próbki przez gaz czyszczący hamuje przebieg reakcji chemicznych wewnątrz próbki. Wadą tego sposobu analizy termicznej jest również metoda pomiaru temperatury próbki, która nie zapewnia pomiaru rzeczywistej wartości temperatury, w której zachodzą reakcje chemiczne czy przemiany fazowe w badanej próbce.

Znany jest również sposób analizy termicznej i aparat do analizy termicznej z amerykańskiego opisu patentowego US nr 5 588 746 (A), w którym wyraźnie wymienione są bardzo niewielkie masy rozdrobionych próbek, rzędu kilkunastu miligramów, poddanych analizie termicznej, co eliminuje możliwość wprowadzenia gazu czyszczącego do objętości próbki w celu zorganizowania takich warunków dla reakcji chemicznych, czy przemian fazowych, aby jednocześnie przebiegały w całej objętości badanej próbki.

Analizując sposób wykonania analizy termicznej i aparat do jej przeprowadzenia opisany w patencie WO nr 2009/098 414 A1 zauważa się, że podobnie, jak w poprzednio pokazanych sposobach analizy termicznej i rozwiązaniach konstrukcyjnych aparatów do jej wykonania, próbki badanej substancji umieszcza się w litych pojemnikach próbkowych nie pozwalających na przepływ gazu czyszczącego o znanym składzie chemicznym przez objętość badanej próbki, natomiast zastosowana metoda pomiaru temperatury próbki w sposobie analizy termicznej opisanej w analizowanym patencie nie zapewnia pomiaru rzeczywistej temperatury próbki, co podkreślone jest nawet w opisie wynalazku, ze względu na punktowy pomiar temperatury w ziarnistej próbce. W przypadku opisanym w analizowanym patencie substancją badaną jest teflon.

Sposób wykonywania analizy termicznej według wynalazku polega na przygotowaniu próbki w postaci ziarnistej warstwy badanej substancji, przez którą przepływa gaz o znanym składzie chemicznym, ciśnieniu, temperaturze i pomiarze oraz rejestracji mierzonych właściwości próbki, w tym masy próbki, porowatości próbki, rozkładu temperatury wewnątrz próbki i/lub na jej powierzchni, spadku ciśnienia statycznego na próbce i obserwacji zmian objętości próbki, w tym wysokości warstwy utworzonej przez próbkę, w warunkach przepływu gazu przez próbkę.

Aparat do analizy termicznej, w którym badana próbka substancji może być nagrzewana lub chłodzona charakteryzuje się tym, że ma pojemnik na próbkę perforowany i umieszczony w komorze grzewczej, ogrzewanej ciepłem wytwarzanym przez prąd elektryczny płynący w elemencie grzejnym spoczywający szczelnie na uszczelce znajdującej się na ścianie podgrzewacza.

Wynalazek pozwala na jednoczesne wykorzystanie wielu metod pomiarowych stosowanych w analizie termicznej, takich jak: termograwimetria (TG) rejestrująca zmiany ciężaru próbki, termiczna analiza różnicowa (DTA) rejestrująca zmiany temperatury badanej próbki i próbki wzorcowej, analiza

termocząsteczkowa (EGA) rejestrująca objętość i skład chemiczny gazowych produktów reakcji zachodzących w próbce, termodylatometria rejestrująca zmiany liniowych wymiarów próbki i ich niektórych właściwości mechanicznych. Wynalazek pozwala na rozszerzenie dotychczasowych metod analizy termicznej o pomiar zmian porowatości próbki podczas jej ogrzewania/ chłodzenia oraz kontrakcji objętości próbki.

Analizator według wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku schematycznym jego przekroju wzdłużnego.

#### Przykład wykonania

Analizator termiczny według wynalazku posiada pojemnik 1 z dnem perforowanym na próbkę. Pojemnik 1 umieszczony jest w cylindrycznej komorze grzewczej 2, która jest ogrzewana ciepłem wytwarzanym przez prąd elektryczny płynący w elemencie grzejnym 3. W trakcie grzania/chłodzenia próbki substancji analizowanej termicznie pojemnik 1 spoczywa na uszczelce 4, która z kolei spoczywa na cylindrycznej ścianie podgrzewacza 5. Między ścianą podgrzewacza 5 a ścianą cylindrycznej komory grzewczej 2 znajduje się izolacja 6 uszczelniająca komorę grzewczą 2 i podgrzewacz 5. Równocześnie, izolacja 6 kompensuje zmianę wymiarów ścian komory grzewczej 2 i podgrzewacza 5 zachodzącą podczas nagrzewania/chłodzenia tych elementów konstrukcyjnych analizatora termicznego. Podgrzewacz 5 ma zabudowany element grzewczy/chłodzący 7 mieszaniny gazowej o znanym składzie chemicznym podawanej do podgrzewacza 5 króćcem 8. Podgrzewacz 5 w swej górnej części ma wmontowany króciec dolny 9 do pomiaru ciśnienia statycznego w podgrzewaczu 5 oraz króciec 10 do pomiaru temperatury u wylotu gazów z podgrzewacza 5. Pojemnik 1 z dnem perforowanym na próbkę jest przy pomocy cięgna 11 podwieszony do wagi 12. Pojemnik 1 z dnem perforowanym na próbkę jest dodatkowo obciążony obciążnikiem 13 połączonym cięgnami 14 z płytą ruchomą 15. Dzięki mechanizmowi posuwu 16 płyta ruchoma 15 może być przesuwana względem płyty nieruchomej 17. Między kształtką stabilizującą 18 a komorą grzewczą 2 znajduje się izolacja 19. Z kolei między kształtką stabilizującą 18 a pancierzem analizatora 20 znajduje się izolacja cieplna 21. Do kształtki stabilizującej 18 wprowadzany jest korek 22 zamykający od góry komorę grzewczą 2. W korku 22 wykonane są otwory przelotowe na cięgna 11 i 14 oraz na króciec górny 23 służący do pomiaru ciśnienia statycznego w górnej części komory grzewczej 2 oraz króciec 30 do poboru gazów do analizy ich składu chemicznego. W cięgnię 11 umieszczone są termopary do pomiaru temperatury próbki lub rozkładu temperatury wewnątrz i na powierzchni próbki, które nie są uwidocznione na rysunku. Pod korkiem 22 umieszczony jest króciec 24 do pomiaru temperatury w górnej części komory grzewczej 2. Na płycie ruchomej 15 umocowane są amortyzatory drgań i wibracji 25, na których spoczywa nieruchoma rama 26 wagi 12. Do nieruchomej ramy 26 poprzez mechanizm posuwu 27 jest podwieszona ruchoma rama 28 wagi 2. Pancierz analizatora 20 jest oddzielony od komory grzewczej 2 i podgrzewacza 5 izolacją 29.

Nowy sposób analizy termicznej badanej substancji składa się z dwóch etapów. W etapie pierwszym wykonuje się charakterystykę przepływową pustego pojemnika 1 z dnem perforowanym na próbkę znajdującego się w analizatorze w położeniu takim samym jak podczas wykonywania analizy termicznej ziarnistej próbki badanej substancji. W celu pomiaru charakterystyki przepływowej pojemnika 1 rozgrzewa się analizator do temperatury pracy według zadanej krzywej grzania. Następnie, przepuszcza się przez króciec 8 znaną ilość mieszaniny gazów o znanym składzie chemicznym zwiększając stopniowo przepływ do największej, zaplanowanej w analizie wartości natężenia przepływu tego gazu. Dla wybranych wartości natężenia przepływu mierzy się spadek ciśnienia statycznego na perforowanym dnie pojemnika 1 przy użyciu króćców 9 i 23, na które nałożone są przewody impulsowe ciśnienia połączone z miernikiem różnicy ciśnień, np. U-rurką. Zależność spadku ciśnienia statycznego na perforowanym dnie pojemnika 1 od wartości natężenia przepływu gazu o znanym składzie chemicznym w temperaturze pracy analizatora stanowi charakterystykę przepływową pojemnika 1 z dnem perforowanym na próbkę. W drugim etapie analizy termicznej ziarna substancji wsypuje się do pojemnika 1 z dnem perforowanym na próbkę. Do próbki wprowadza się termopary w sposób zapewniający prawidłowy i pożądaný pomiar temperatury/rozkładu temperatur w próbce. Wartości pomierzonych temperatur są rejestrowane do pliku komputerowego. Z kolei mierzy się wysokość warstwy próbki w pojemniku. Pojemnik 1 z dnem perforowanym na próbkę wraz z obciążnikiem 13 wprowadza się do komory grzewczej 2 sadowiąc go na uszczelce 4. Następnie, zamyka się komorę grzewczą 2 korkiem 22. Króciec górny 23 łączy się z przyrządem do pomiaru różnicy ciśnień stycznych, do którego dołącza się również króciec dolny 9. Króćcem 8 wprowadza się do aparatu mieszaninę gazową o pożądanym składzie i ilości, a następnie włącza się element grzewczy 7 oraz element grzewczy 3. W trakcie nagrzewania próbki nagrzana mieszanina gazowa o znanym składzie chemicznym wprowa-

dzona do aparatu króćcem 8 przepływa między ziarnami próbki tworzącymi porowatą warstwę w pojemniku 1. Elementy grzewcze 7 i 3 pracują przy zastosowaniu różnych lub takich samych krzywych grzania. Termopary wprowadzone do pieca króćcami 10 i 24 wskazują temperaturę w dolnej i górnej części komory grzewczej 2. Temperatuty te są rejestrowane w postaci pliku komputerowego. W celu dokonania pomiaru masy próbki poddanej nagrzewaniu mechanizmem posuwu 16 podnosi się płytę ruchomą 15, co powoduje jednocześnie utratę kontaktu pojemnika z dnem perforowanym na próbkę 1 z uszczelką 4. Z kolei mechanizmem posuwu 27 opuszcza się nieco w dół wagę 12, co powoduje utratę kontaktu pojemnika 1 z dnem perforowanym na próbkę z obciążnikiem 13. Pojemnik 1 z dnem perforowanym na próbkę samodzielnie obciąża wagę 12 i jest ważony. Wynik pomiaru jest rejestrowany do pliku komputerowego. Po zakończeniu ważenia opisane wyżej czynności wykonuje się w kolejności odwrotnej i dalej prowadzi się nagrzewanie próbki do następnego ważenia. Króćcem 30 pobiera się próbkę gazów z górnej części komory grzewczej 2 w celu wykonania analizy chemicznej. Wyniki analizy chemicznej gazów są zbierane do pliku komputerowego. Po ustaleniu się masy próbki w jej najmniejszej wartości, czyli po zakończeniu reakcji chemicznych zachodzących w próbce, następuje zakończenie pomiaru. Pojemnik 1 wyciąga się z komory 2 analizatora termicznego i dokonuje się pomiaru wysokości warstwy utworzonej w pojemniku 2 przez przereagowaną próbkę.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób analizy termicznej wykorzystujący między innymi metodę analizy termogravimetrycznej polegającą na pomiarze i rejestrowaniu zmian masy badanej próbki, metodę analizy termocząstkowej rejestrującą objętość i skład chemiczny gazowych produktów reakcji, metodę termodylatometrii rejestrującą zmianę objętości próbki lub jej wymiarów liniowych w wyniku nagrzewania próbki, **znamienny tym**, że w trakcie nagrzewania/chłodzenia badanej próbki w postaci warstwy ziaren przez badaną próbkę przepływa mieszanka gazowa o znanym składzie, temperaturze i ciśnieniu i mierzona jest temperatura lub rozkład temperatury w objętości próbki, spadek ciśnienia statycznego na warstwie ziaren utworzonej przez próbkę oraz zmiana objętości próbki umożliwiające wyznaczenie średniej porowatości próbki podczas jej analizy termicznej oraz kontrakcji objętości próbki.

2. Aparat do analizy termicznej, w którym badana próbka substancji może być nagrzewana lub chłodzona, **znamienny tym**, że ma pojemnik (1) na próbkę perforowany i umieszczony w komorze grzewczej (2), ogrzewanej ciepłem wytwarzanym przez prąd elektryczny płynący w elemencie grzejnym (3), spoczywający szczelnie na uszczelce (4) znajdującej się na podgrzewaczu (5).

3. Aparat według zastrz. 2, **znamienny tym**, że korzystnie pojemnik (1) na próbkę ma perforowane dno.

Rysunek



