

ANALYSE VON GBS-PROBEN MITTELS STA UND ABGASANALYSE

Auftraggeber: Gunter Gschwandtner

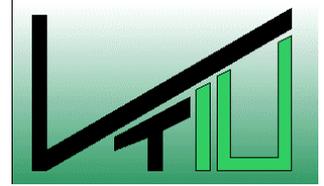
Verfasser: DI Kittinger Fritz

Datum: 02.07.2012

Status: Entwurf
 Vorläufig
 Endgültig

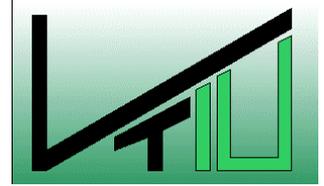
Unterschrift:

Revision: 0



Inhalt

- 1 Aufgabenstellung 3
- 2 Verwendete Geräte 3
- 3 Definitionen 3
- 4 Durchführung der Messungen 4
- 5 Messergebnisse 5
- 6 Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung 44



1 Aufgabenstellung

Das Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes wurde von Herrn Dipl.Ing. Gunter Gschwandtner beauftragt an 20 Proben Thermogravimetrische Untersuchungen mit Abgasanalyse durchzuführen. Wobei besonders auf die Entstehung von CO₂ und H₂O geachtet werden soll.

2 Verwendete Geräte

- STA 409 der Fa Netzsch
- Fourier-Transformations-Infrarot-Spectrometer FTIR der Fa. Mattson

3 Definitionen

Simultan-Thermo-Analyse bedeutet eine **Thermogravimetrie (TG)** mit gleichzeitiger **Differenz-Thermo-Analyse (DTA)**.

Thermogravimetrie ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe gemessen wird, die einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Differenz-Thermo-Analyse ist eine thermoanalytische Methode, bei der ein thermischer Effekt einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen wird.

Bei der Differenz-Thermo-Analyse wird ein Probenträger mit zwei Tiegel (Proben- und Referenztiegel) verwendet (siehe **Abb.1**). In beiden Tiegel sitzt ein Thermoelement. Diese Thermoelemente sind so gegeneinander geschaltet, dass die Differenz ihrer Spannungen und damit die Temperaturdifferenz von Probe und Referenz gemessen wird. Solange in der Probe keine wärmeverbrauchende oder –erzeugende Reaktion abläuft, haben Probe- und Referenz die gleiche Temperatur und das Messinstrument zeigt keine Thermospannung an. Wenn in der Probe eine endotherme Reaktion abläuft, bleibt die Temperatur der Probe hinter der der Referenz zurück und es wird eine der Temperaturdifferenz entsprechende Thermospannung angezeigt. Umgekehrt ist bei einer exothermen Reaktion die Probentemperatur höher und es wird eine Thermospannung mit umgekehrten Vorzeichen gemessen. Die Funktion der daraus entstehenden Kurve ähnelt sehr stark dem Verlauf der spezifischen Wärme des untersuchten Systems.

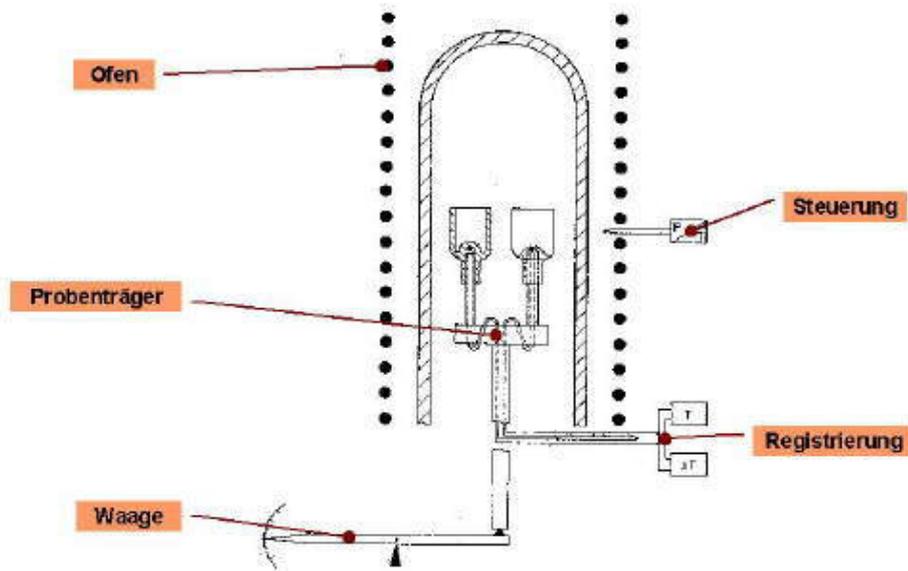


Abb.1: Differenz – Thermo – Analyse mit Proben (links)- und Referenztiegel (rechts)

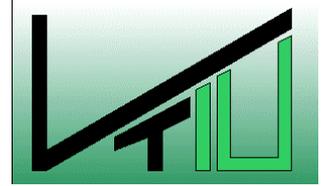
4 Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden unter Luft durchgeführt.

Die Heizrate betrug 10 °C/min bis knapp unter 1100°C. Die Einwaage betrug zwischen 70 und 80 mg.

Tab.1: Atmosphäreneinstellung und Einwaage der Proben

Nr.	Probe	Atmosphäre	Einwaage [mg]
1	GBS S9 B3 K1	Luft	74,8
2	GBS S1 B4 K2	Luft	74,6
3	GBS S6 B3 K2	Luft	74,6
4	GBS S2 B4 K1	Luft	74,9
5	GBS S4 B4 K1	Luft	75,2
6	GBS S20 B1 K1	Luft	75
7	GBS S10 B2 K1	Luft	75,6
8	GBS S25 B1 K1	Luft	74,2
9	GBS S18 B2 K2	Luft	76,3
10	GBS S22 B2 K2	Luft	74
11	GBS S13 B4 K2	Luft	76,6
12	GBS S15 B3 K2	Luft	74,7



Tab.1 Fortsetzung: Atmosphäreneinstellung und Einwaage der Proben

Nr.	Probe	Atmosphäre	Einwaage [mg]
13	GBS S24 B1 K2	Luft	75
14	GBS S11 B1 K1	Luft	73,9
15	GBS S14 B1 K3	Luft	75,4
16	GBS S16 B2 K2	Luft	75,9
17	GBS S8 B1 K1	Luft	76
18	GBS S23 B1 K2	Luft	75,4
19	GBS S7 B2 K2	Luft	75,9
20	GBS S19 B1 K3	Luft	76,2

5 Messergebnisse

Die Proben verhalten sich alle ähnlich. Es wird mit steigender Temperatur zuerst Wasser, dann CO₂ und SO₂ ausgetrieben. Die Ergebnisse sind in den **Diagrammen 1 bis 20** dargestellt.

Anmerkung:

Bei einigen Versuchen ist kein Wasser in der Abgasanalyse sichtbar. Dies ist auf eine feuchte Aufnahme des Hintergrunds zurückzuführen. Das heißt, der Hintergrund, der mit Pressluft aufgenommen wurde war zu feucht, damit wurde das Wasser, das bei den Versuchen entstand weggerechnet.

Das DTA Signal zeigt aber typische Eigenschaften, die einer Entwässerung von Gips entsprechen.

Bei den Proben 14 und 15 war die Abgasanalyse fehlerhaft und es konnte keine Auswertung durchgeführt werden. Die Thermoanalyse zeigt aber keine Besonderheiten gegenüber den anderen Proben.

Probe 1 GBS S9 B3 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

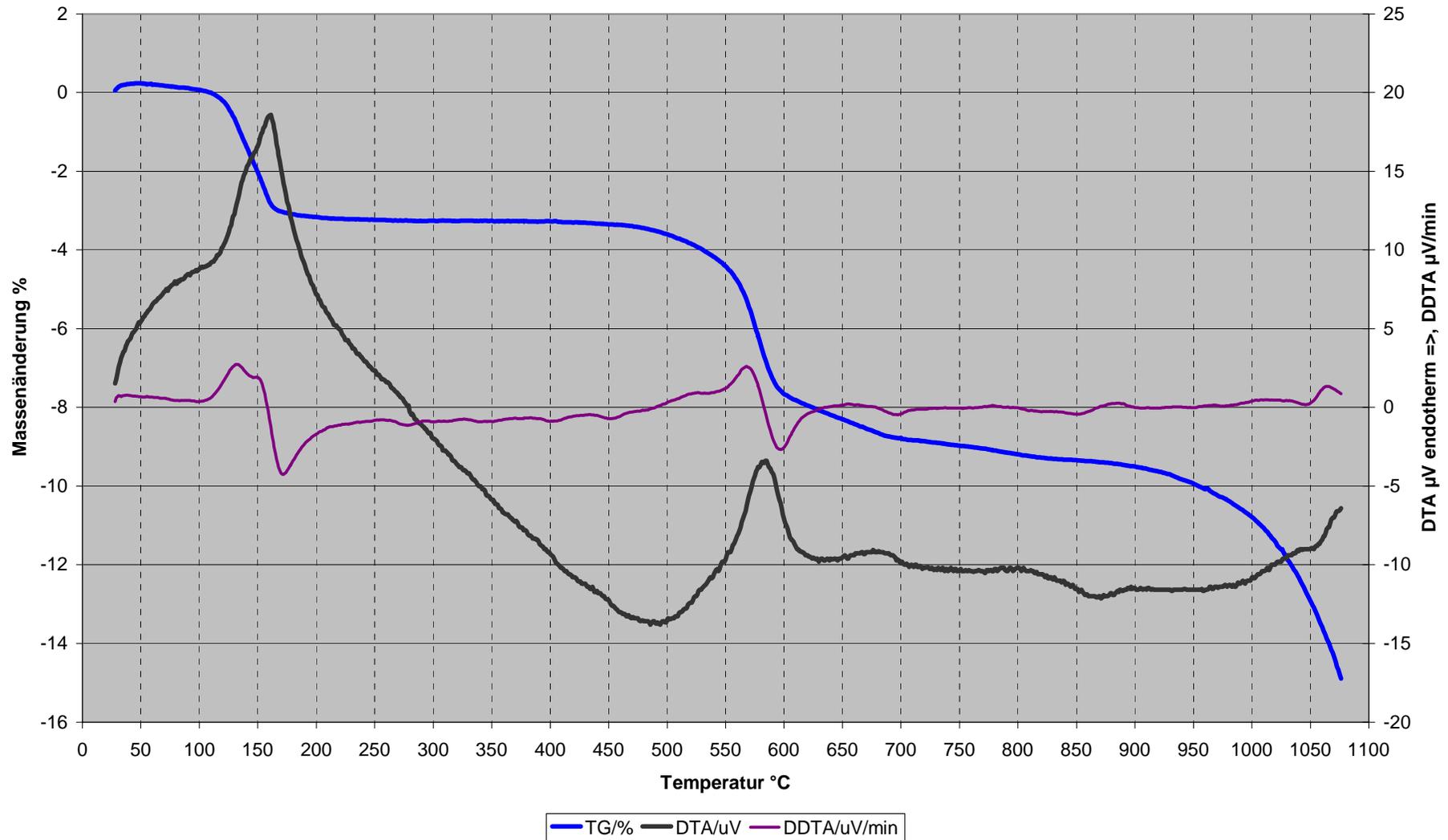


Diagramm 1a: STA der Probe 1 GBS S9 B3 K1 in Luft

Probe 1 GBS S9 B3 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

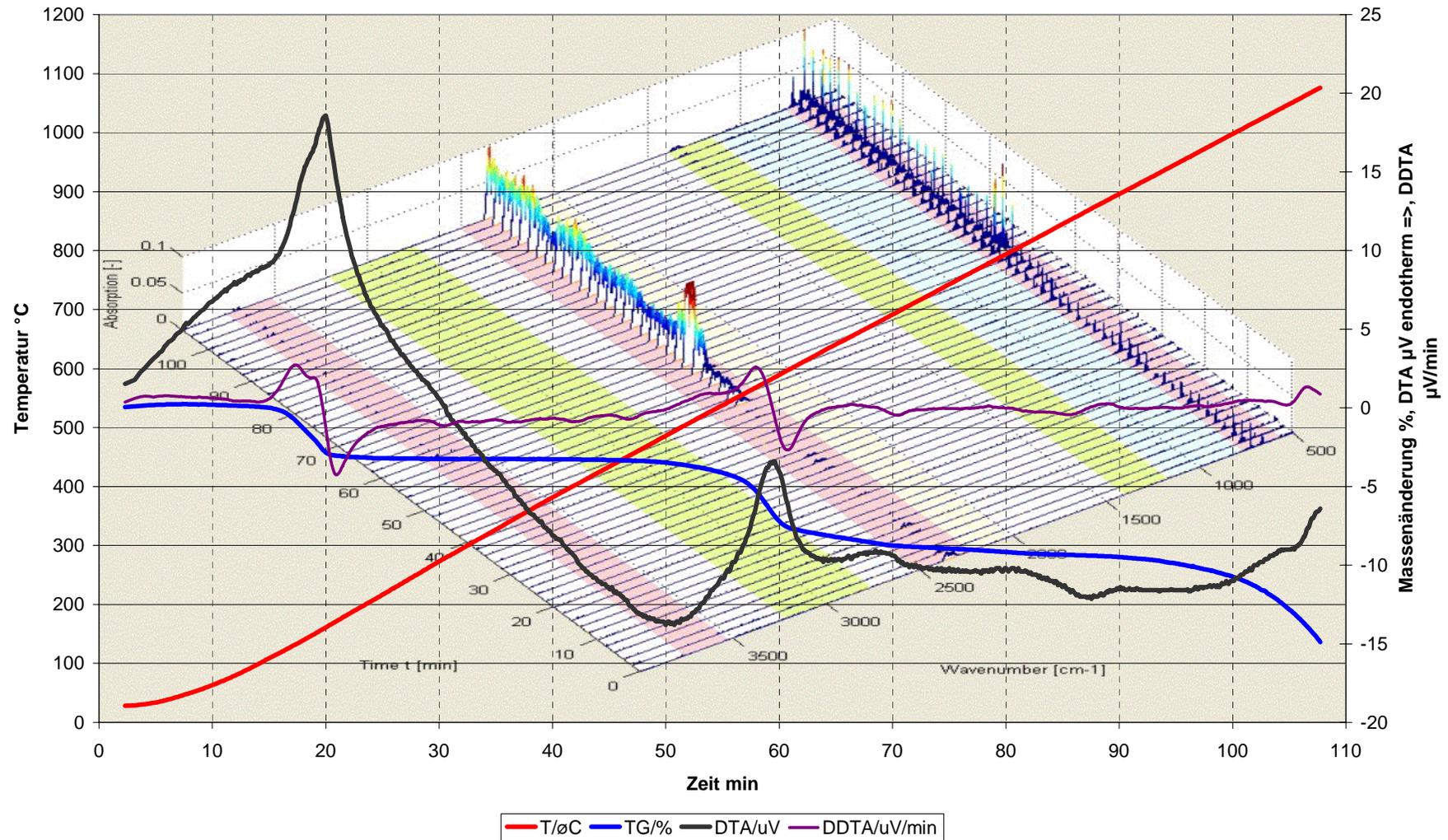


Diagramm 1b: STA und FTIR der Probe 1 GBS S9 B3 K1 in Luft

Probe 2 GBS S1 B4 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

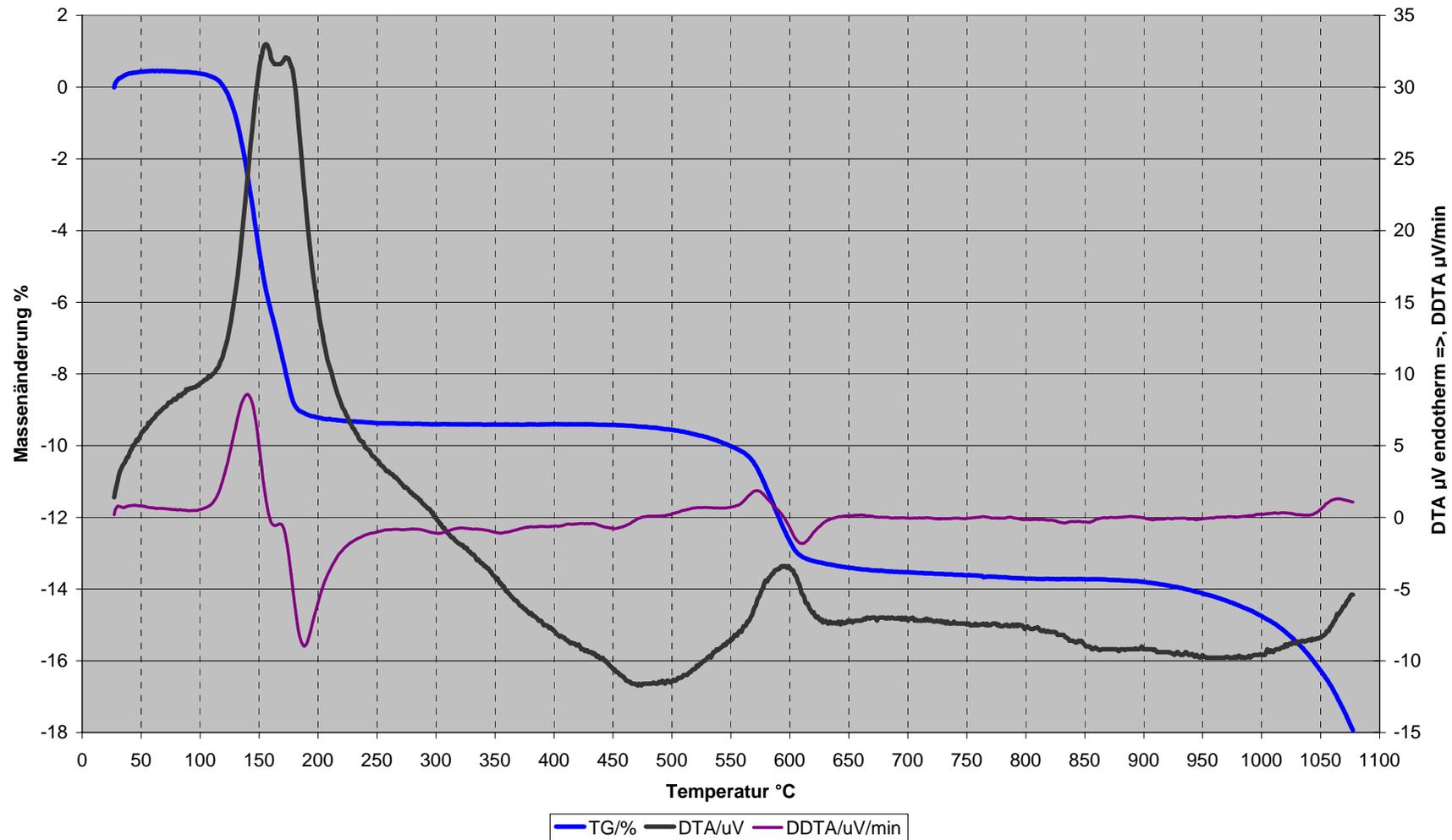


Diagramm 2a: STA der Probe 2 GBS S1 B4 K2 in Luft

Probe 2 GBS S1 B4 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

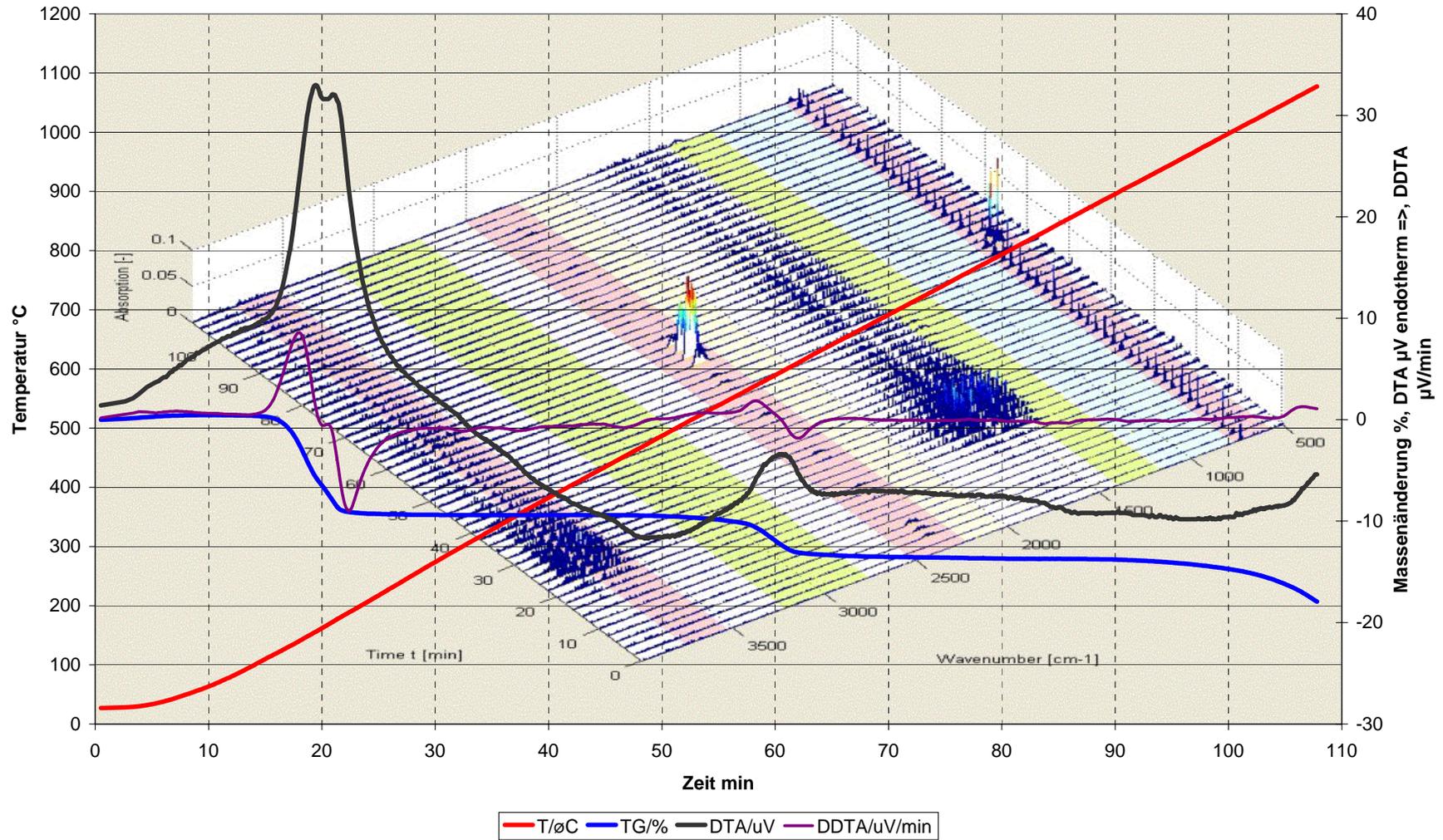


Diagramm 2b: STA und FTIR der Probe 2 GBS S1 B4 K2 in Luft

Probe 3 GBS S6 B3 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

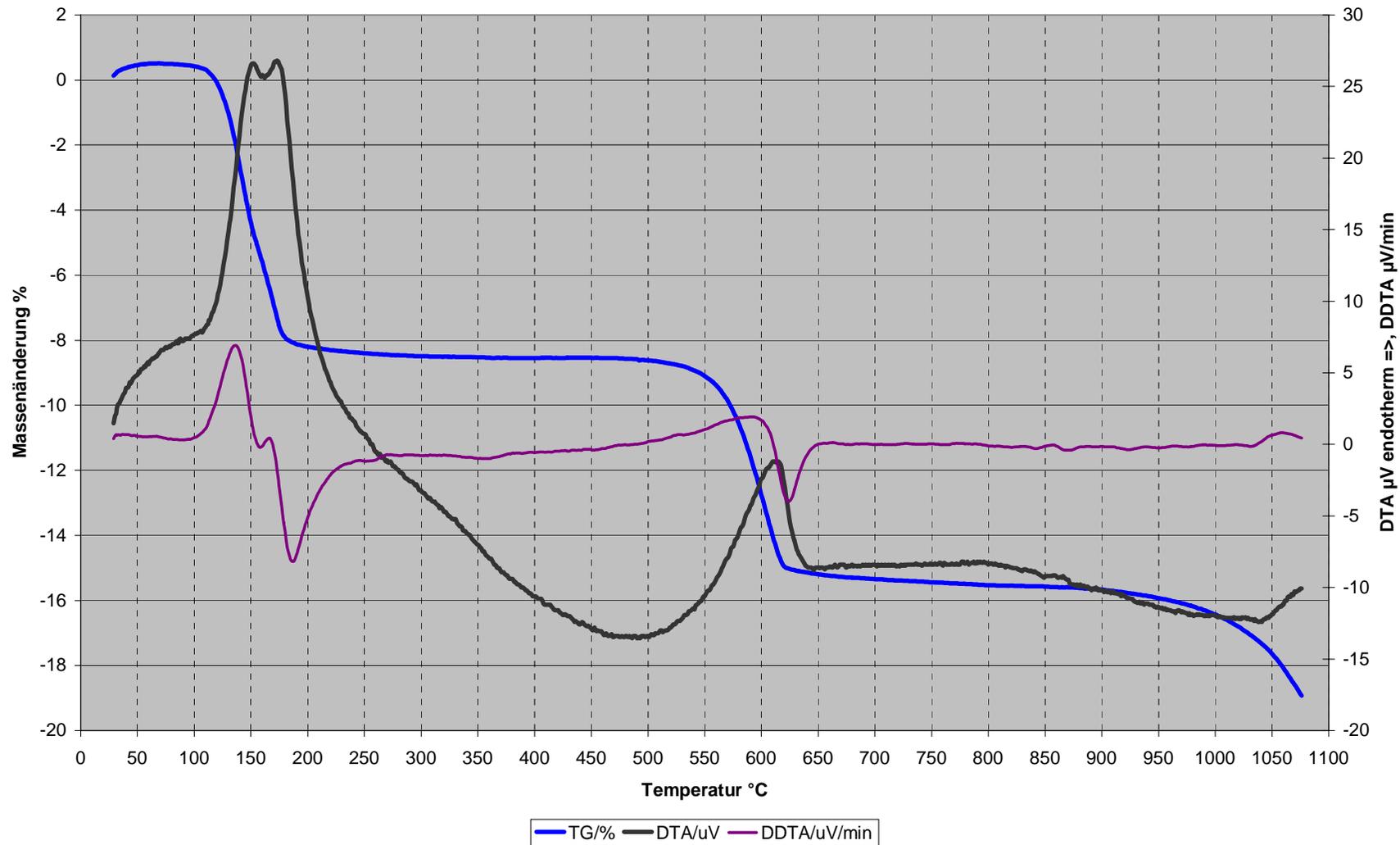


Diagramm 3a: STA der Probe 3 GBS S6 B3 K2 in Luft

Probe 3 GBS S6 B3 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

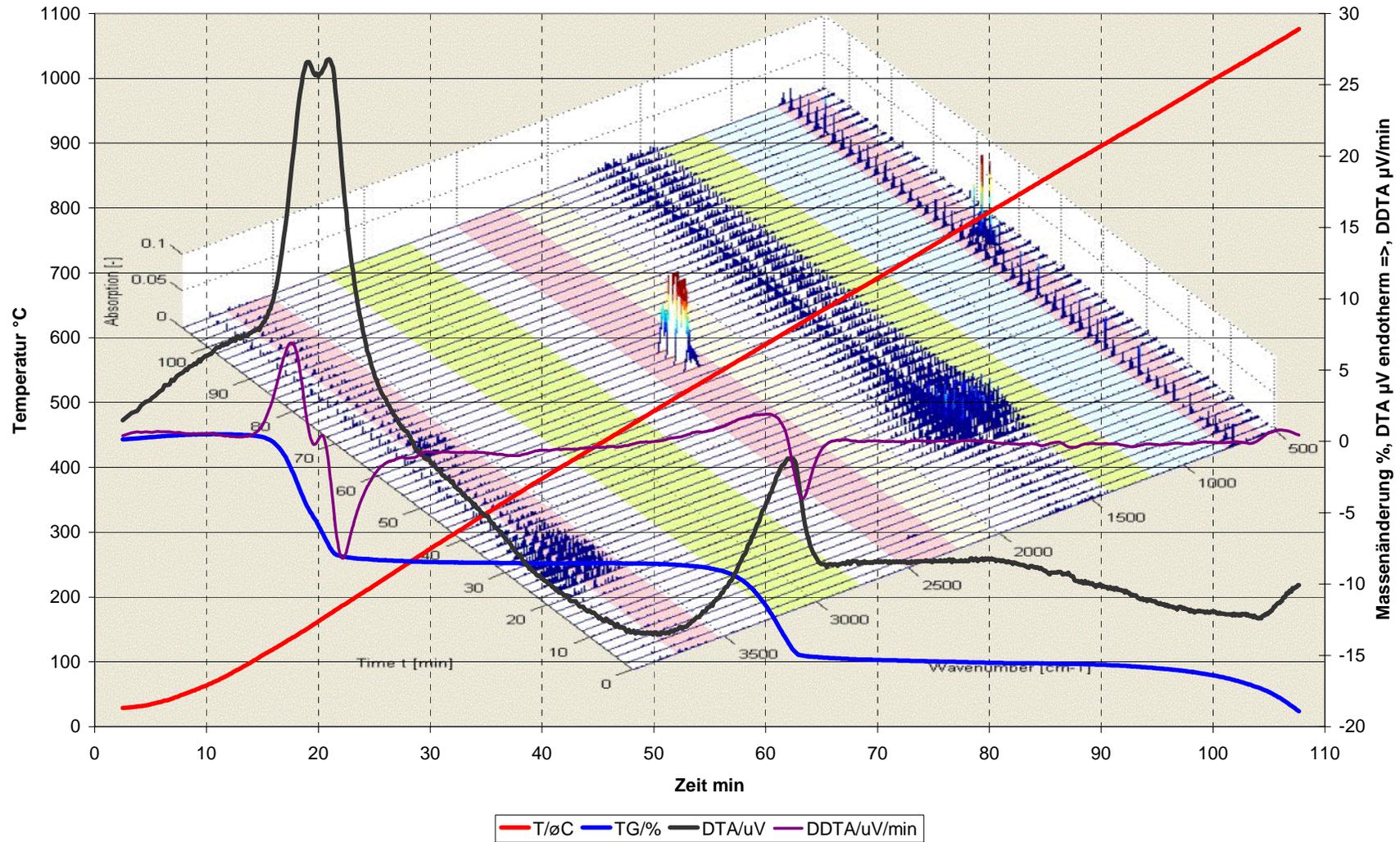


Diagramm 3b: STA und FTIR der Probe 3 GBS S6 B3 K2 in Luft

Probe 4 GBS S2 B4 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

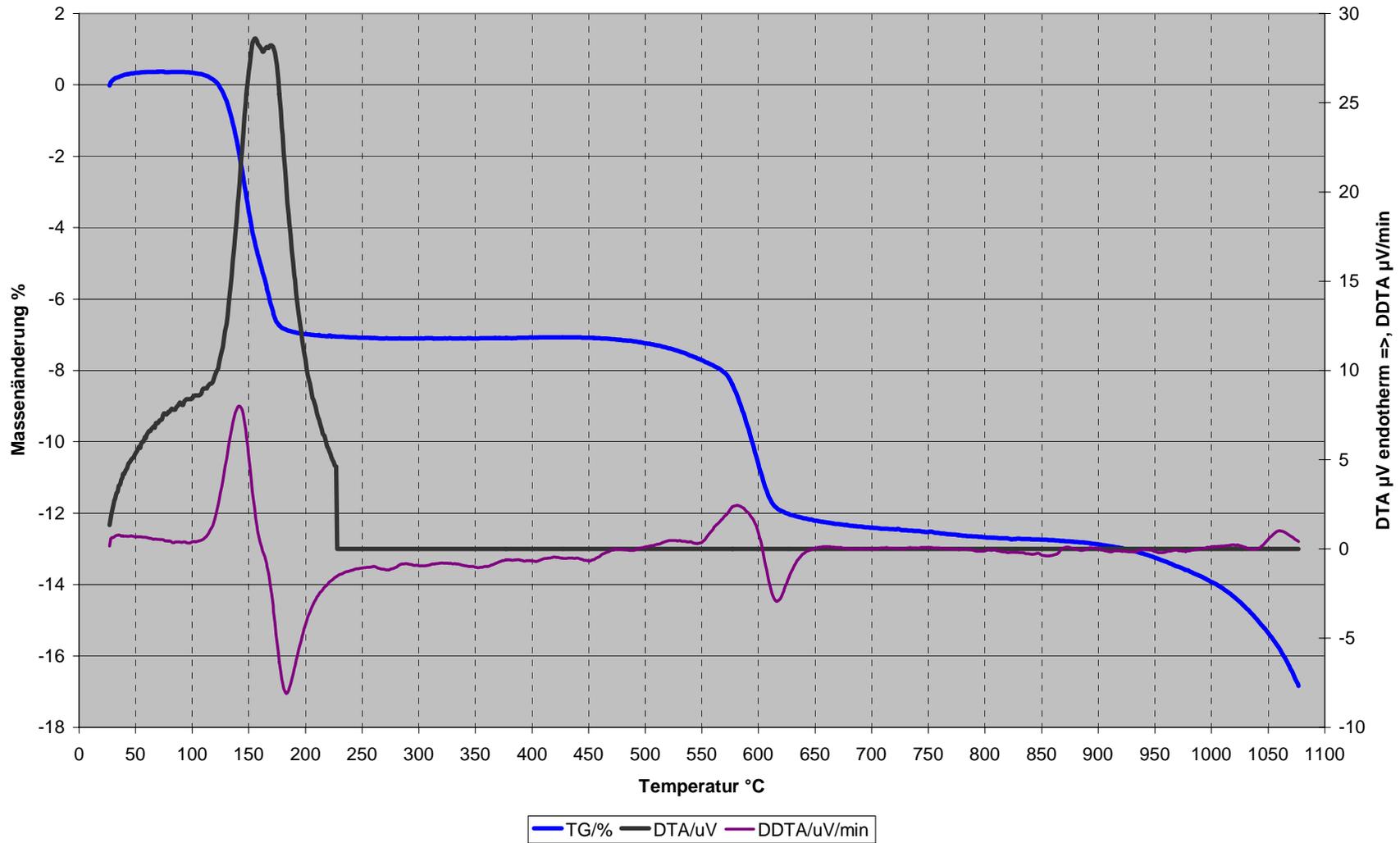


Diagramm 4a: STA der Probe 4 GBS S2 B4 K1 in Luft

Probe 4 GBS S2 B4 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

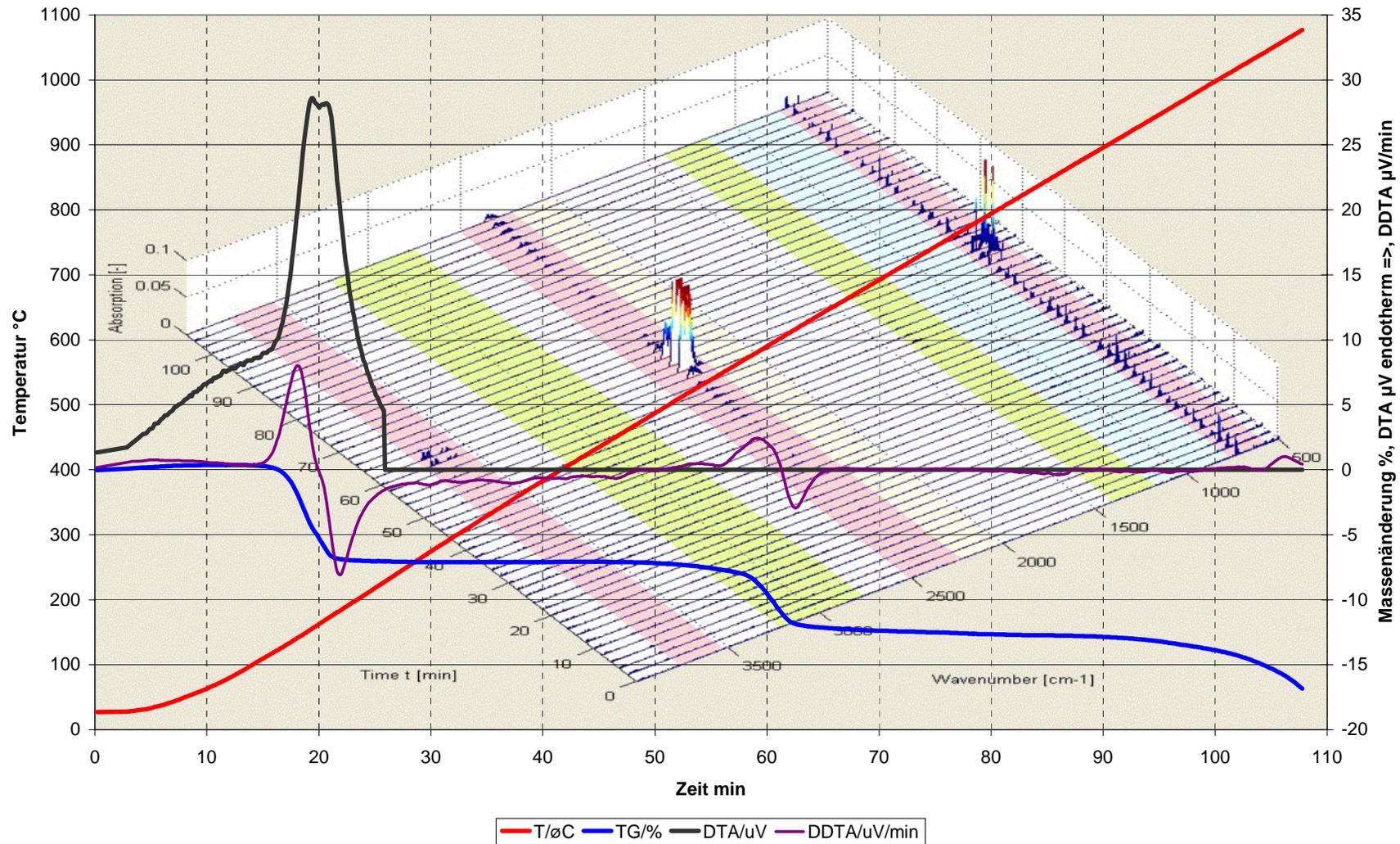


Diagramm 4b: STA und FTIR der Probe 4 GBS S2 B4 K1 in Luft

Probe 5 GBS S4 B4 K1 in Luft, Heizrate 10°C/min

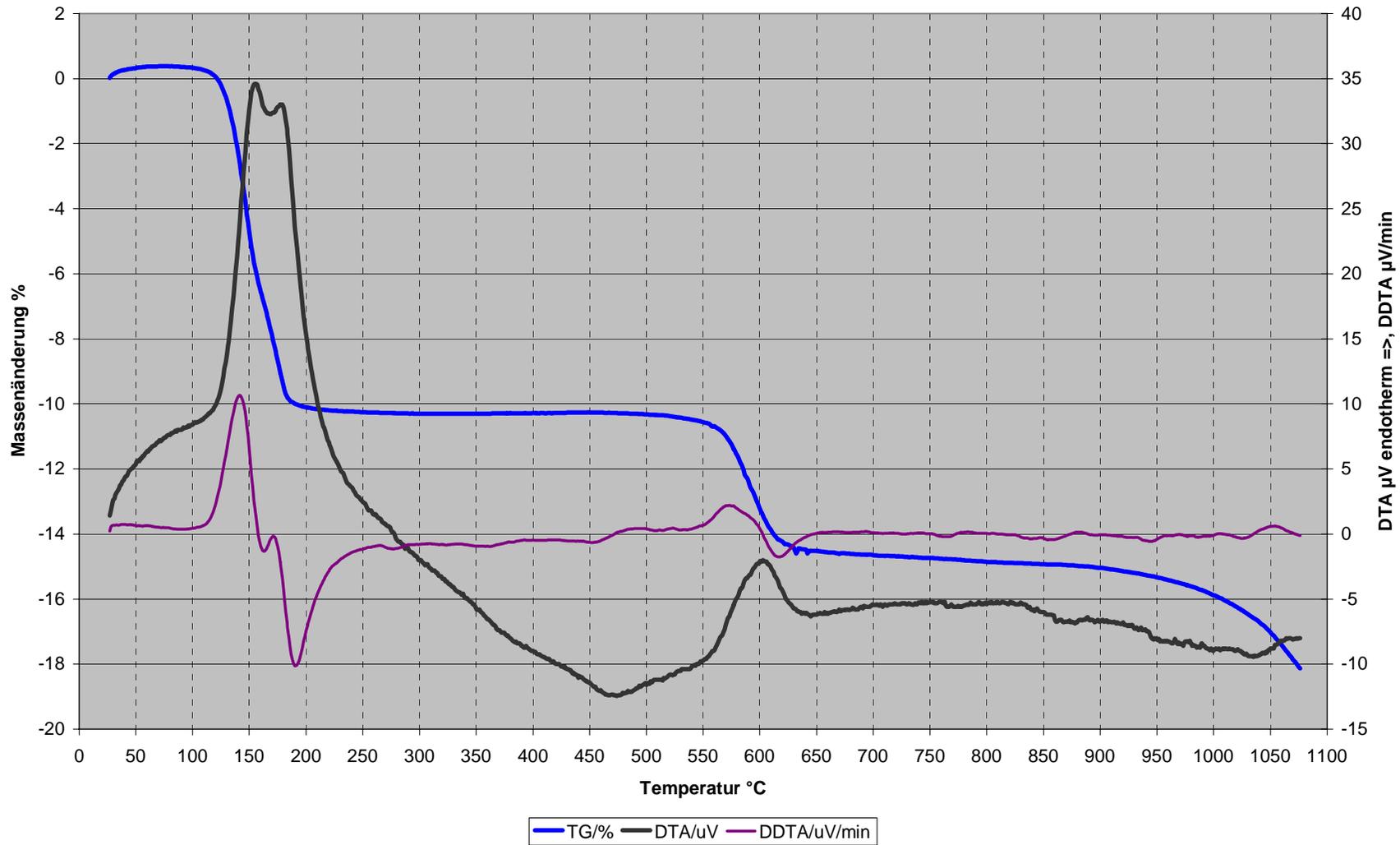


Diagramm 5a: STA der Probe 5 GBS S4 B4 K1 in Luft

Probe 5 GBS S4 B4 K1 in Luft, Heizrate 10°C/min

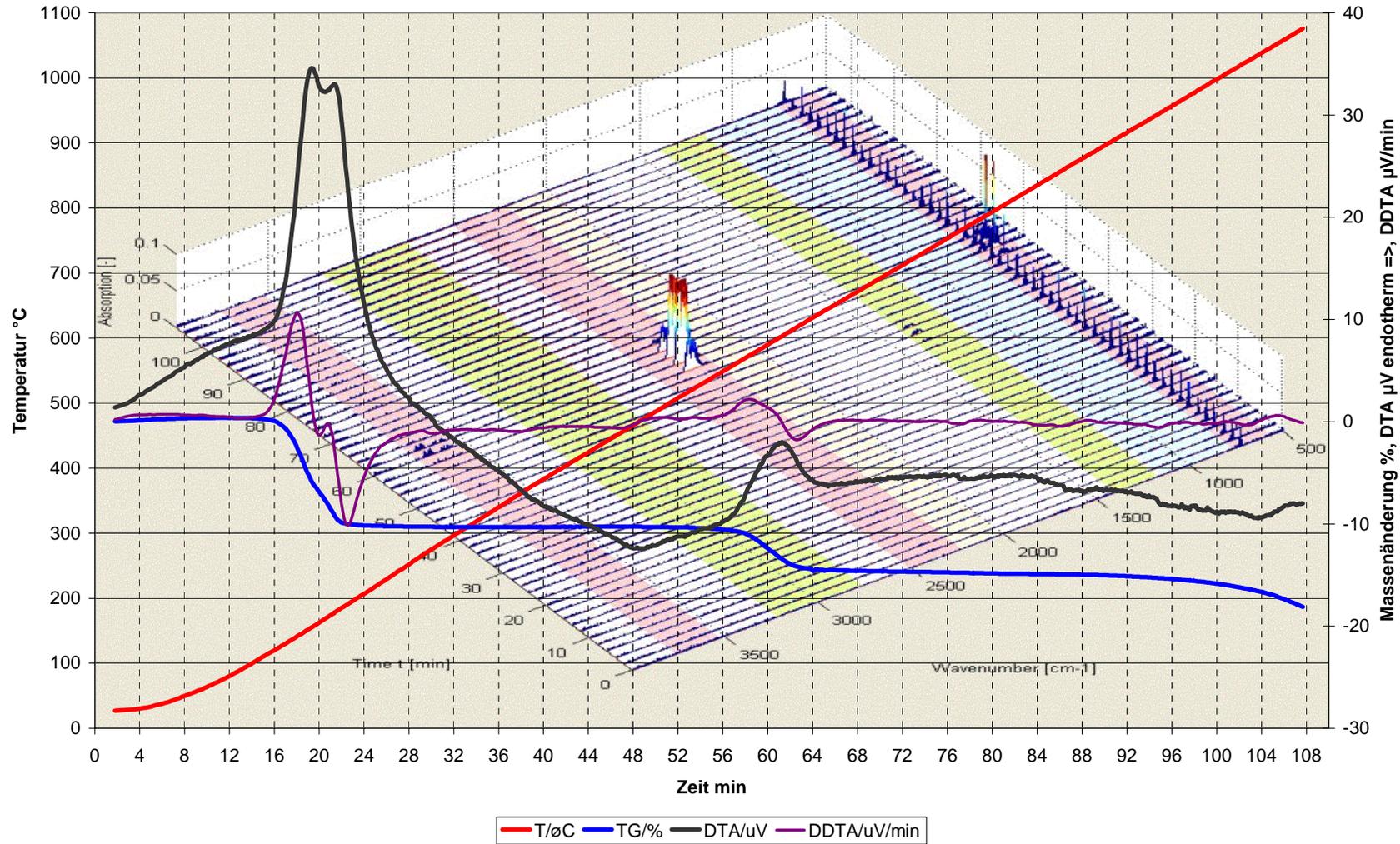


Diagramm 5b: STA und FTIR der Probe 5 GBS S4 B4 K1 in Luft

Probe 6 GBS S20 B1 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

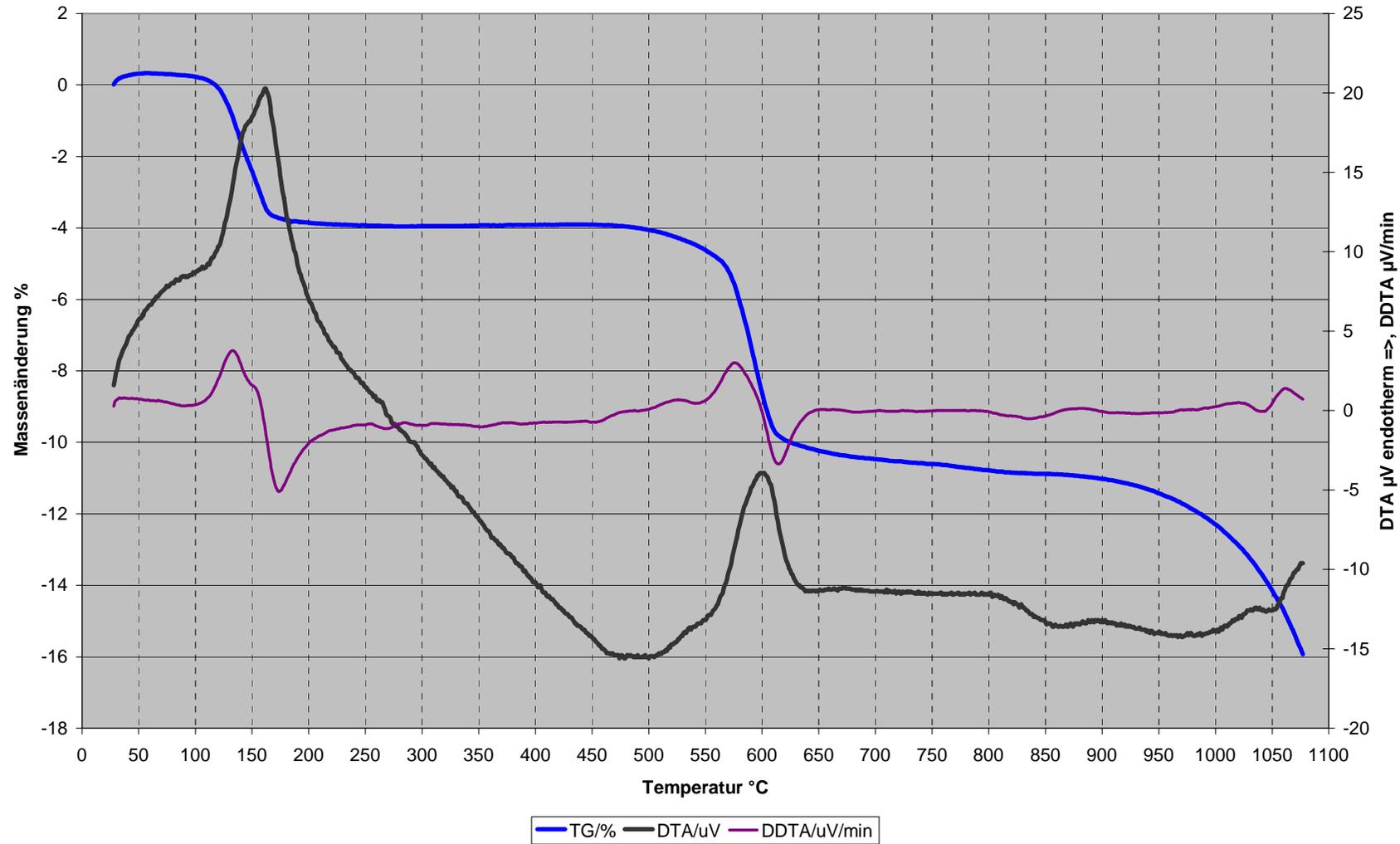


Diagramm 6a: STA der Probe 6 GBS S20 B1 K1 in Luft

Probe 6 GBS S20 B1 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

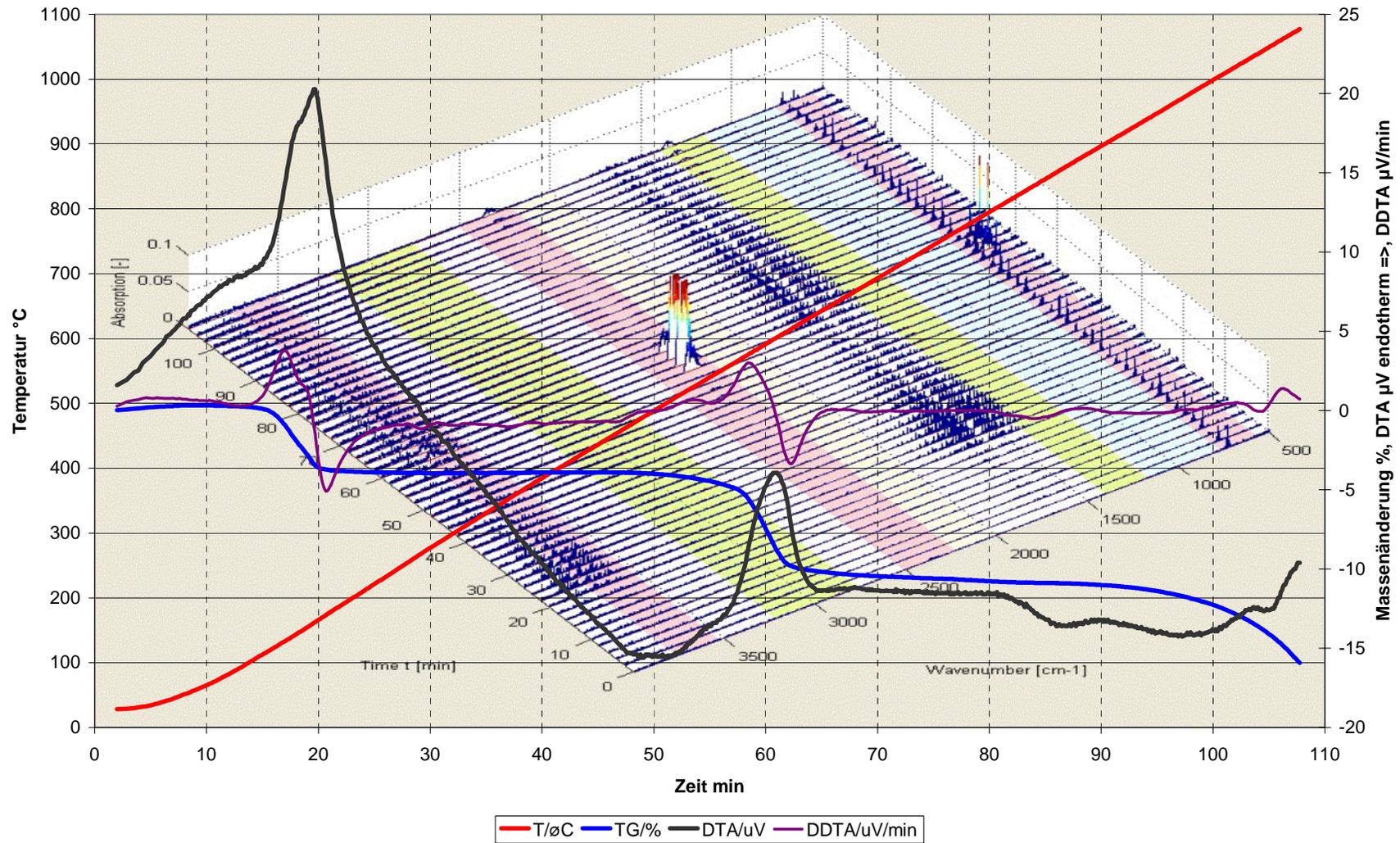


Diagramm 6b: STA und FTIR der Probe 6 GBS S20 B1 K1 in Luft

Probe 7 GBS S10 B2 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

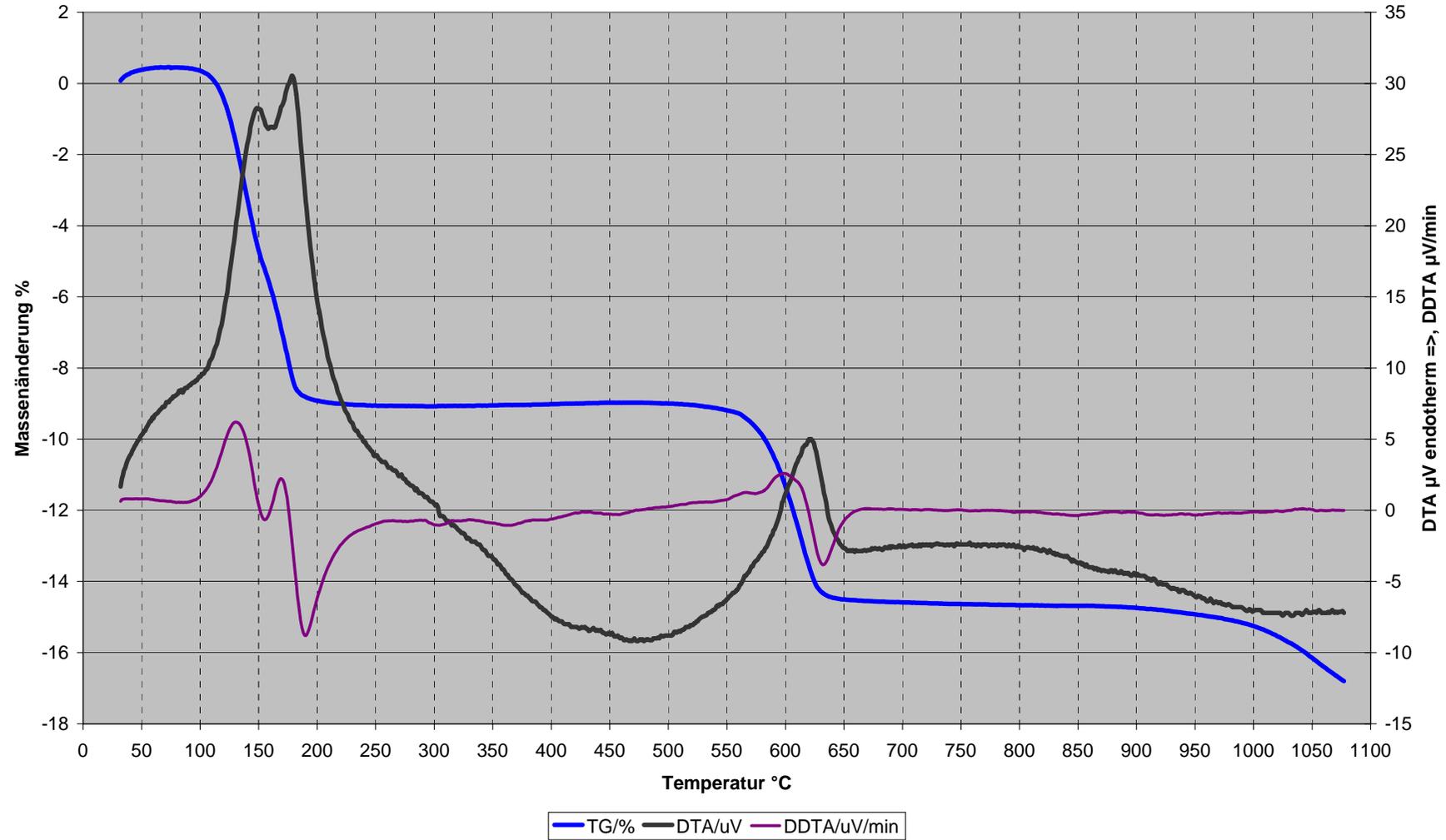


Diagramm 7a: STA der Probe 7 GBS S10 B2 K1 in Luft

Probe 7 GBS S10 B2 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

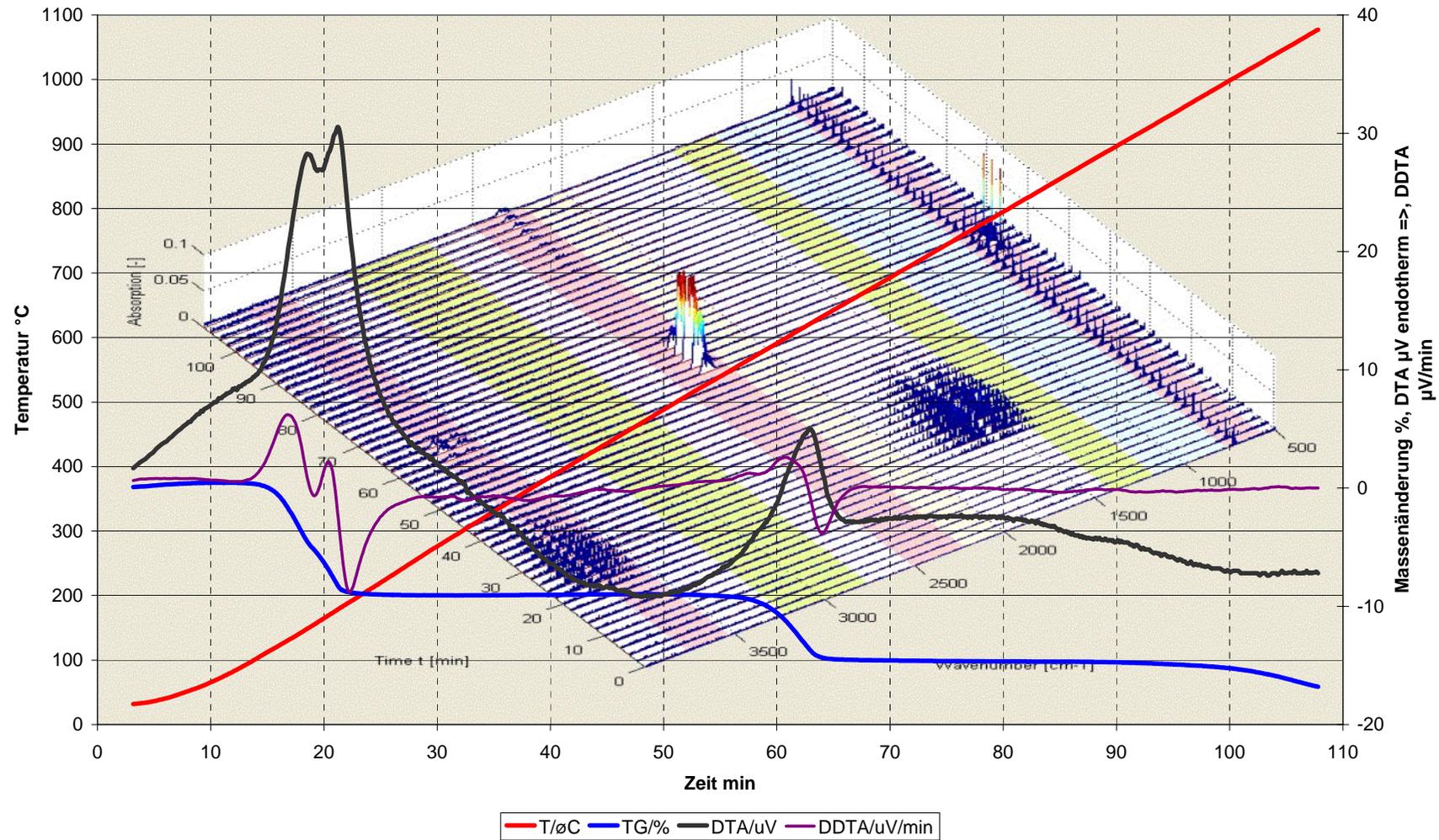


Diagramm 7b: STA und FTIR der Probe 7 GBS S10 B2 K1 in Luft

Probe 8 GBS S25 B1 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

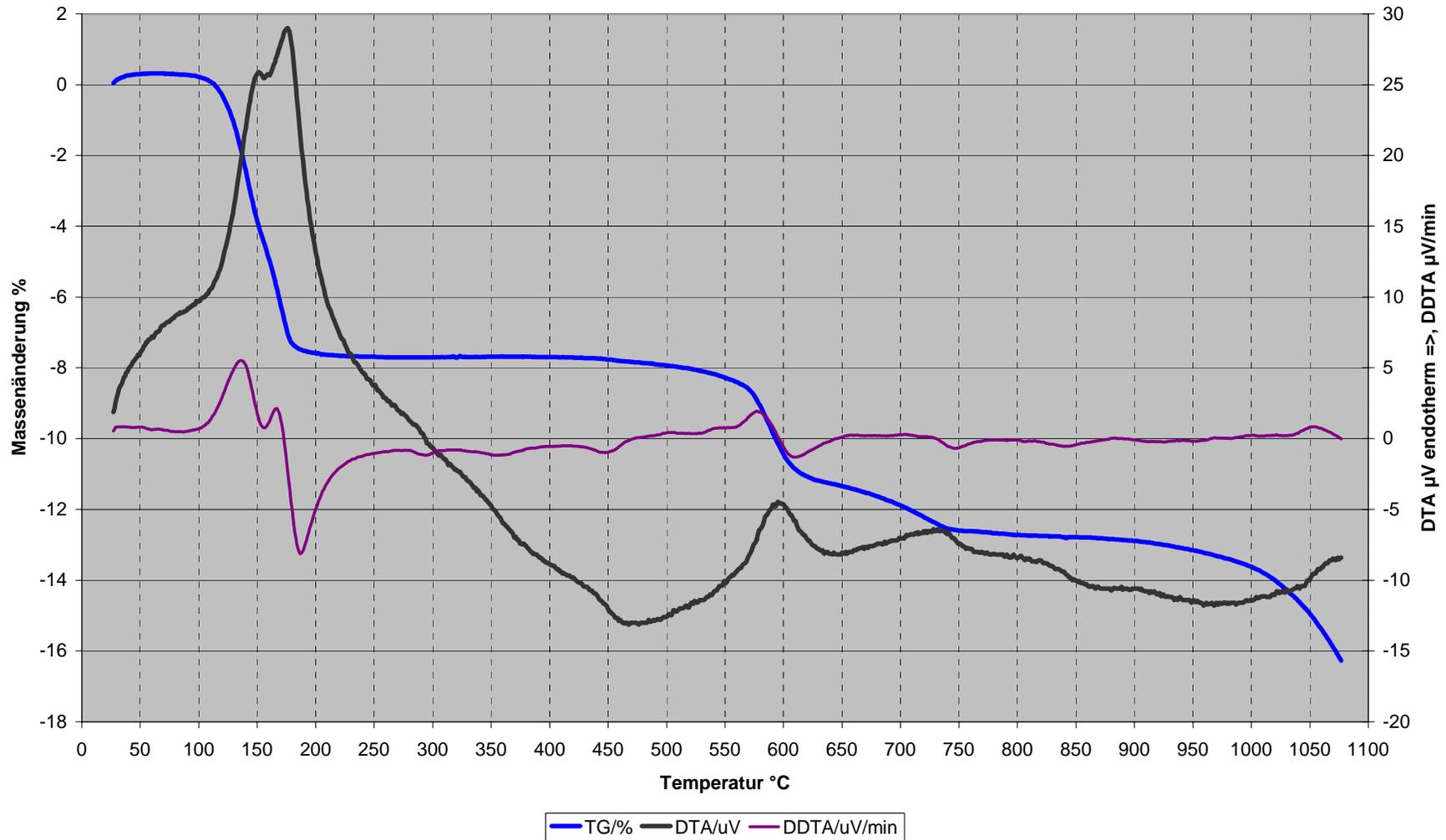


Diagramm 8a: STA der Probe 8 GBS S25 B1 K1 in Luft

Probe 8 GBS S25 B1 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

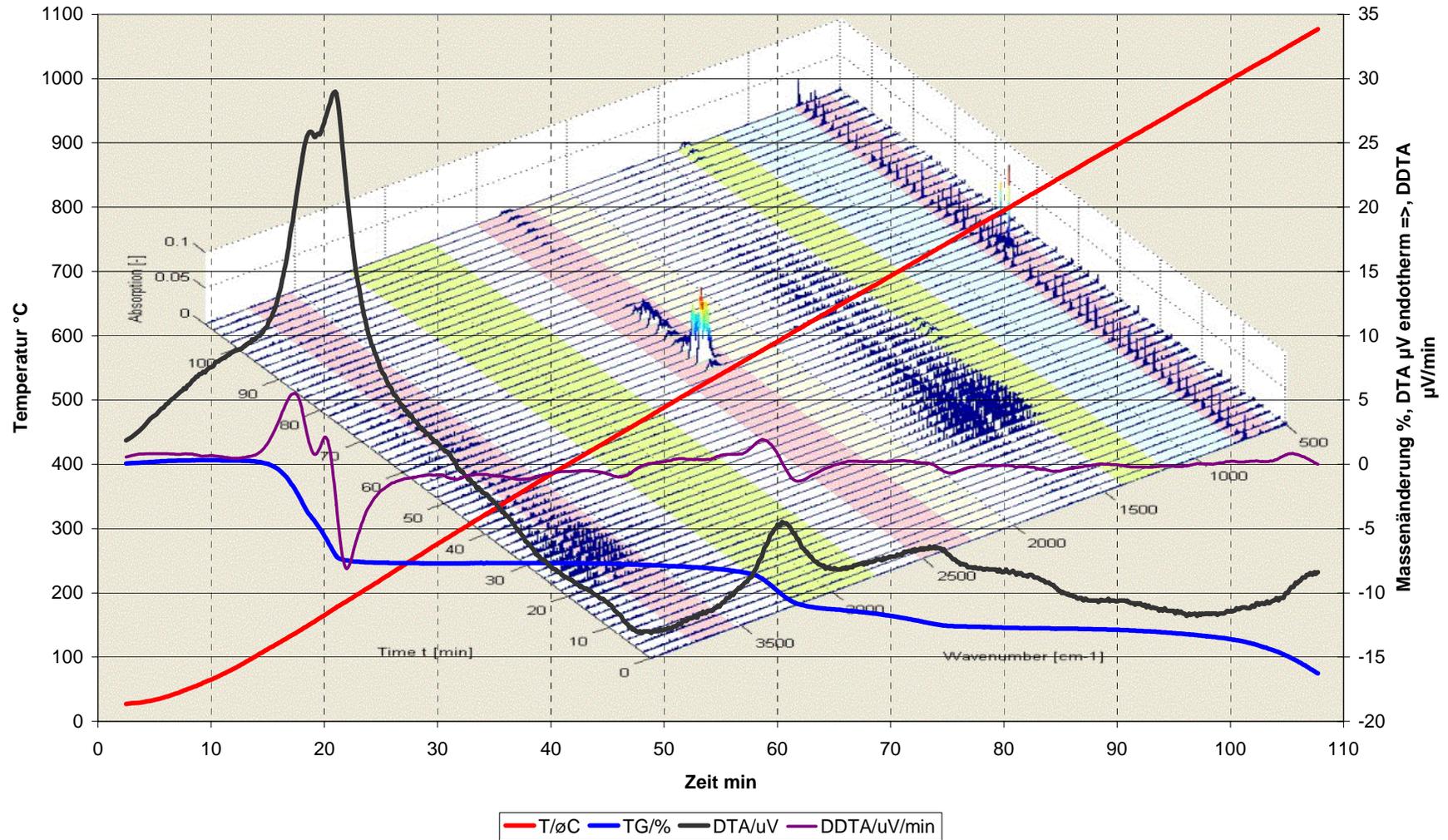


Diagramm 8b: STA und FTIR der Probe 8 GBS S25 B1 K1 in Luft

Probe 9 GBS S18 B2 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

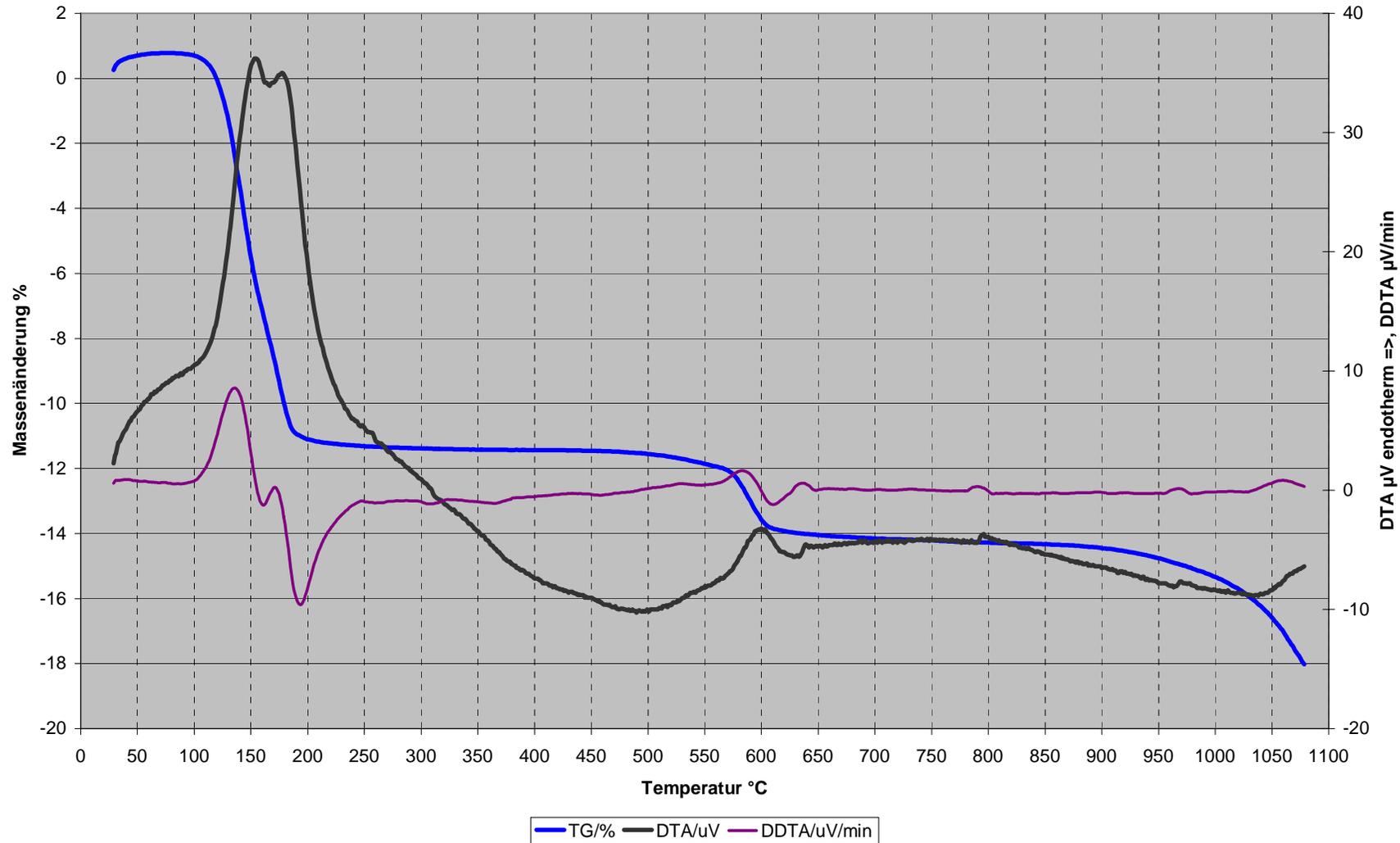


Diagramm 9a: STA der Probe 9 GBS S18 B2 K2 in Luft

Probe 9 GBS S18 B2 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

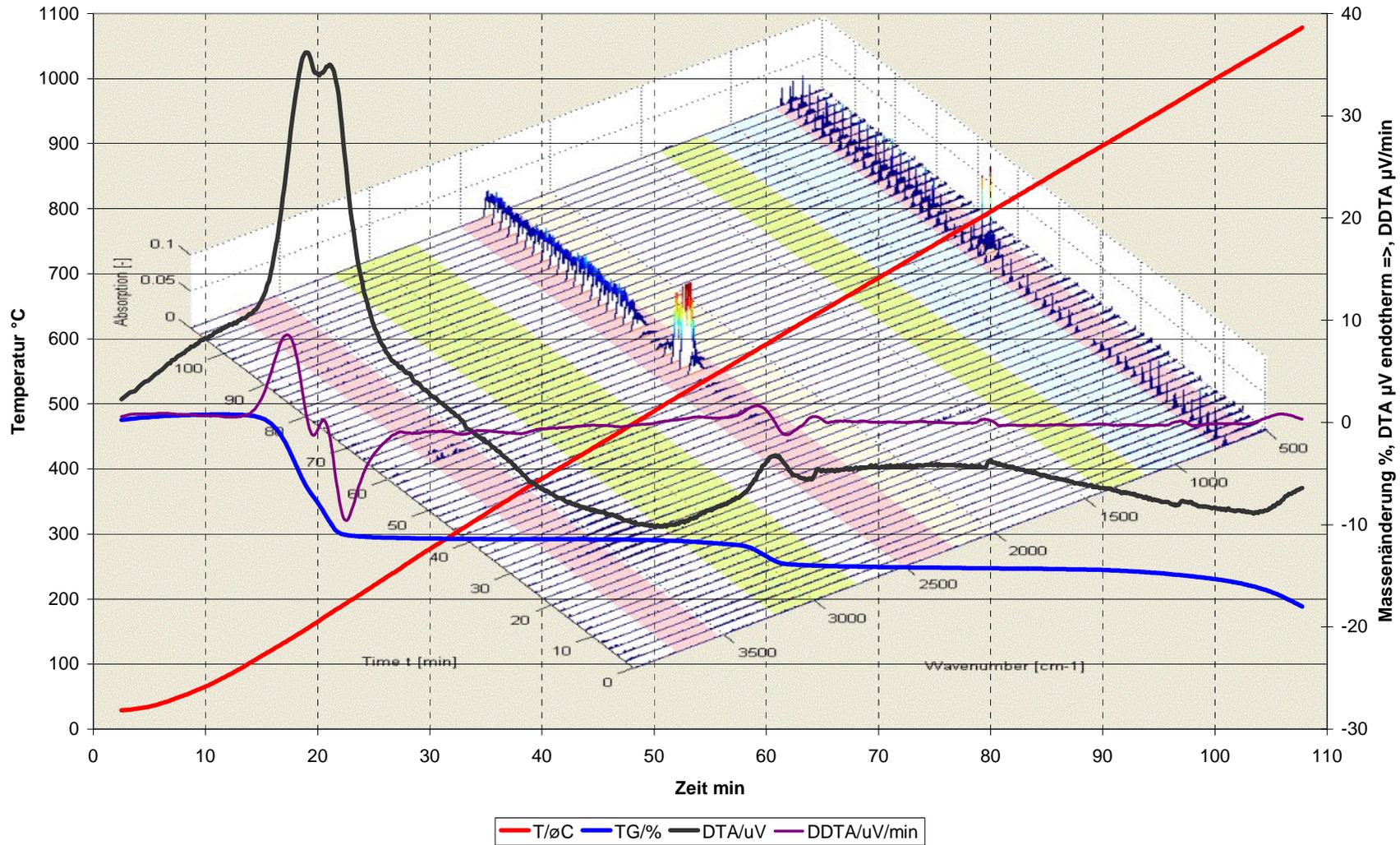


Diagramm 9b: STA und FTIR der Probe 9 GBS S18 B2 K2 in Luft

Probe 10 GBS S22 B3 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

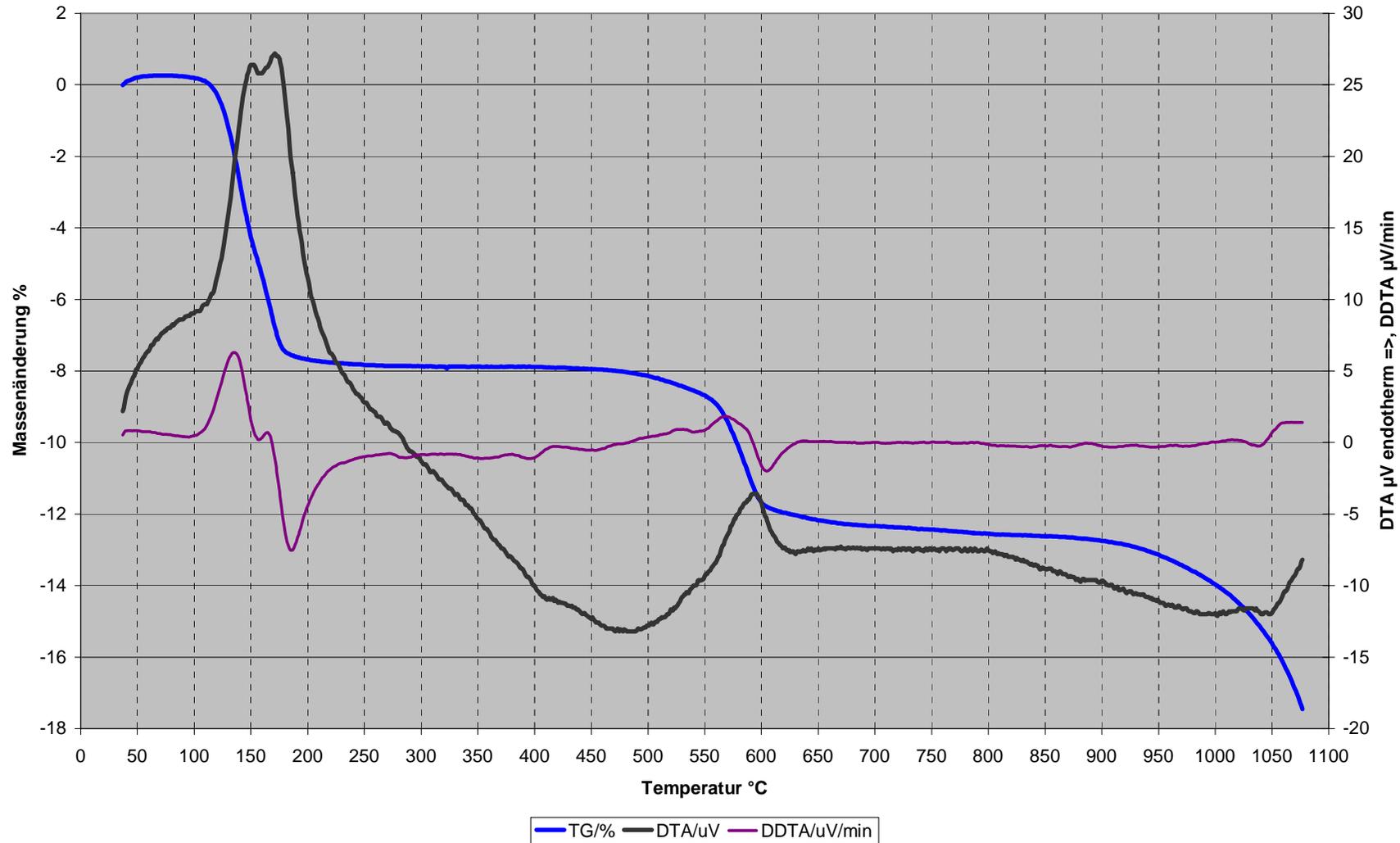


Diagramm 10a: STA der Probe 10 GBS S22 B3 K1 in Luft

Probe 10 GBS S22 B3 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

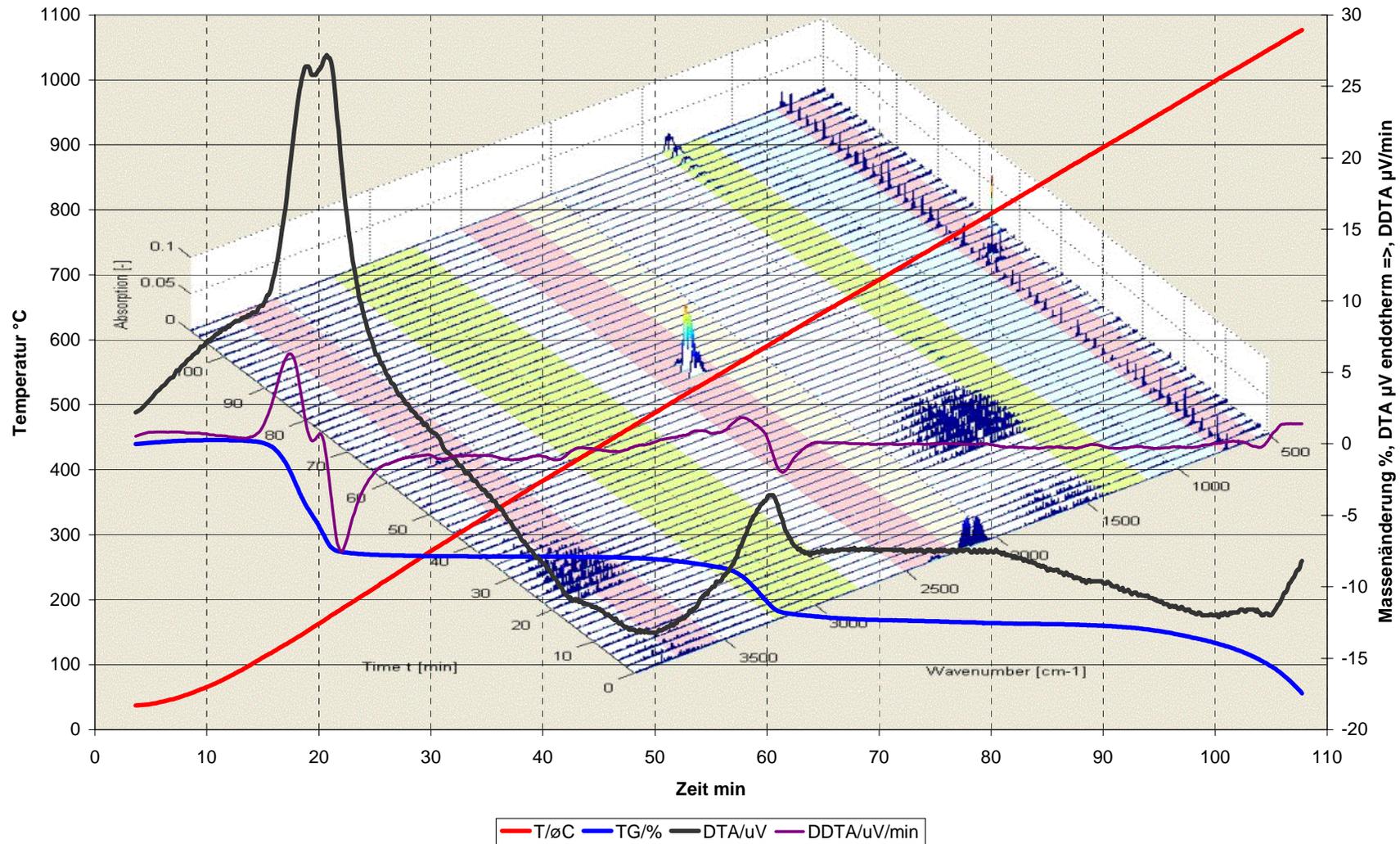


Diagramm 10b: STA und FTIR der Probe 10 GBS S22 B3 K1 in Luft

Probe 11 GBS S13 B4 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

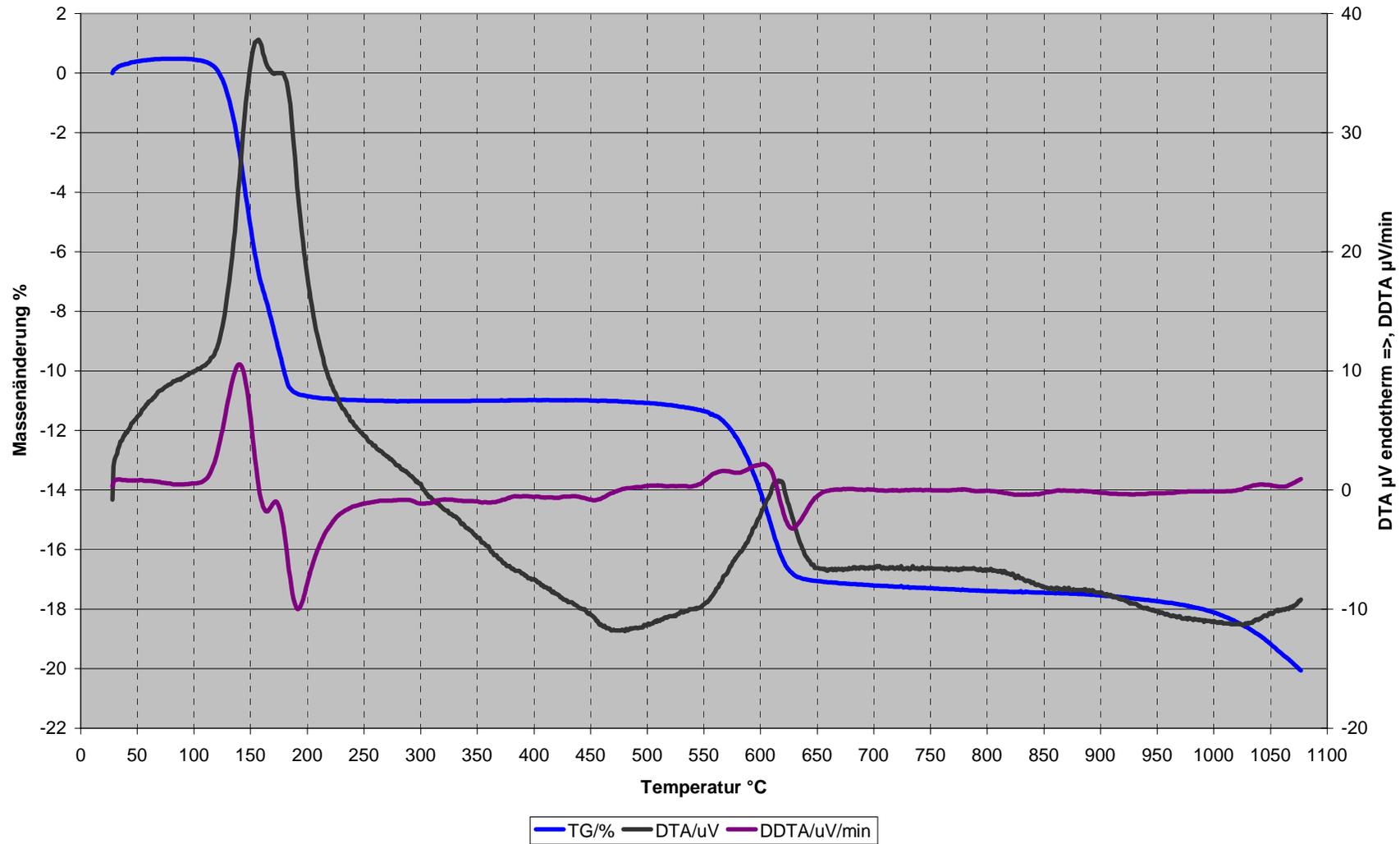


Diagramm 11a: STA der Probe 11 GBS S13 B4 K2 in Luft

Probe 11 GBS S13 B4 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

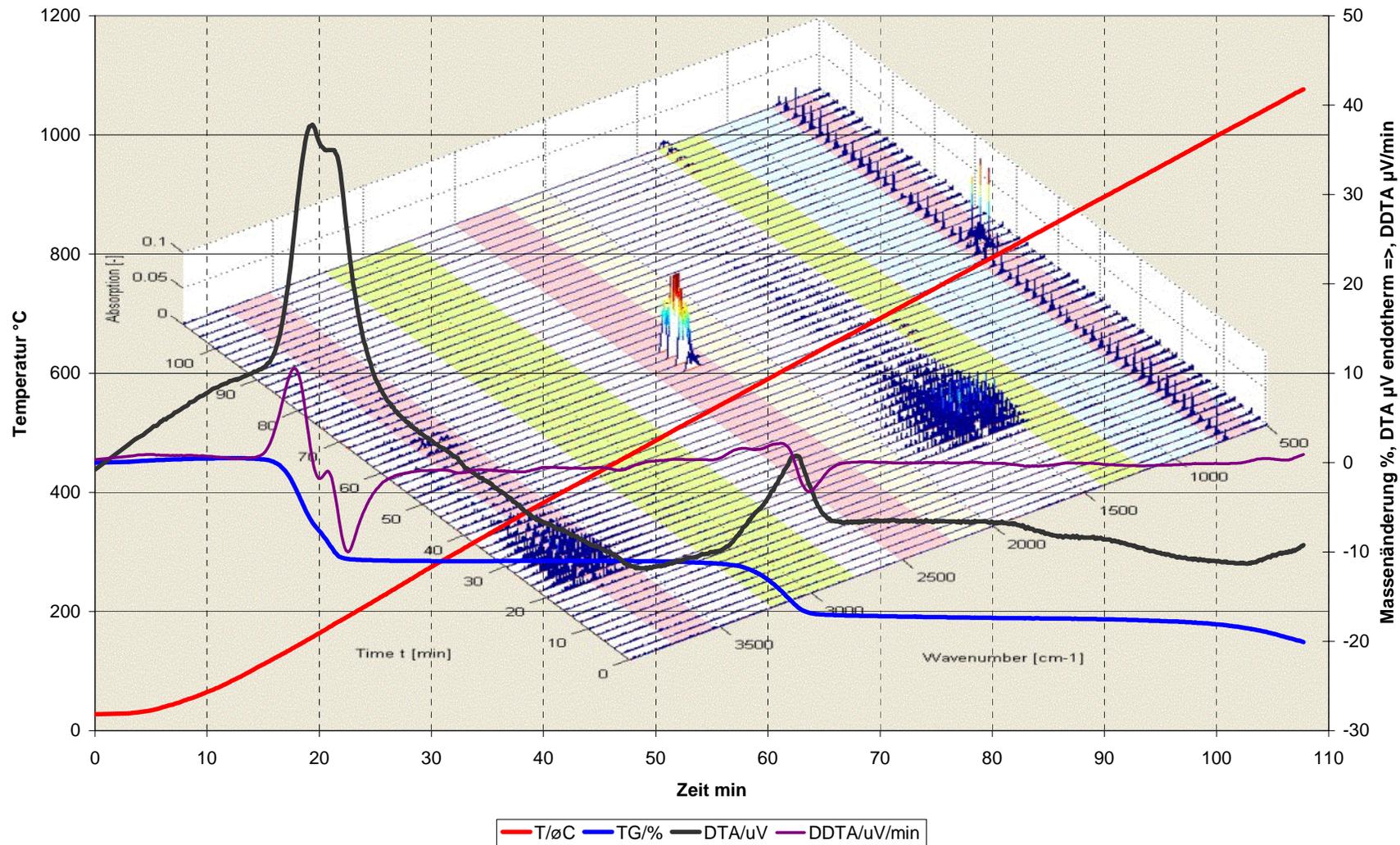


Diagramm 11b: STA und FTIR der Probe 11 GBS S13 B4 K2 in Luft

Probe 12 GBS S15 B3 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

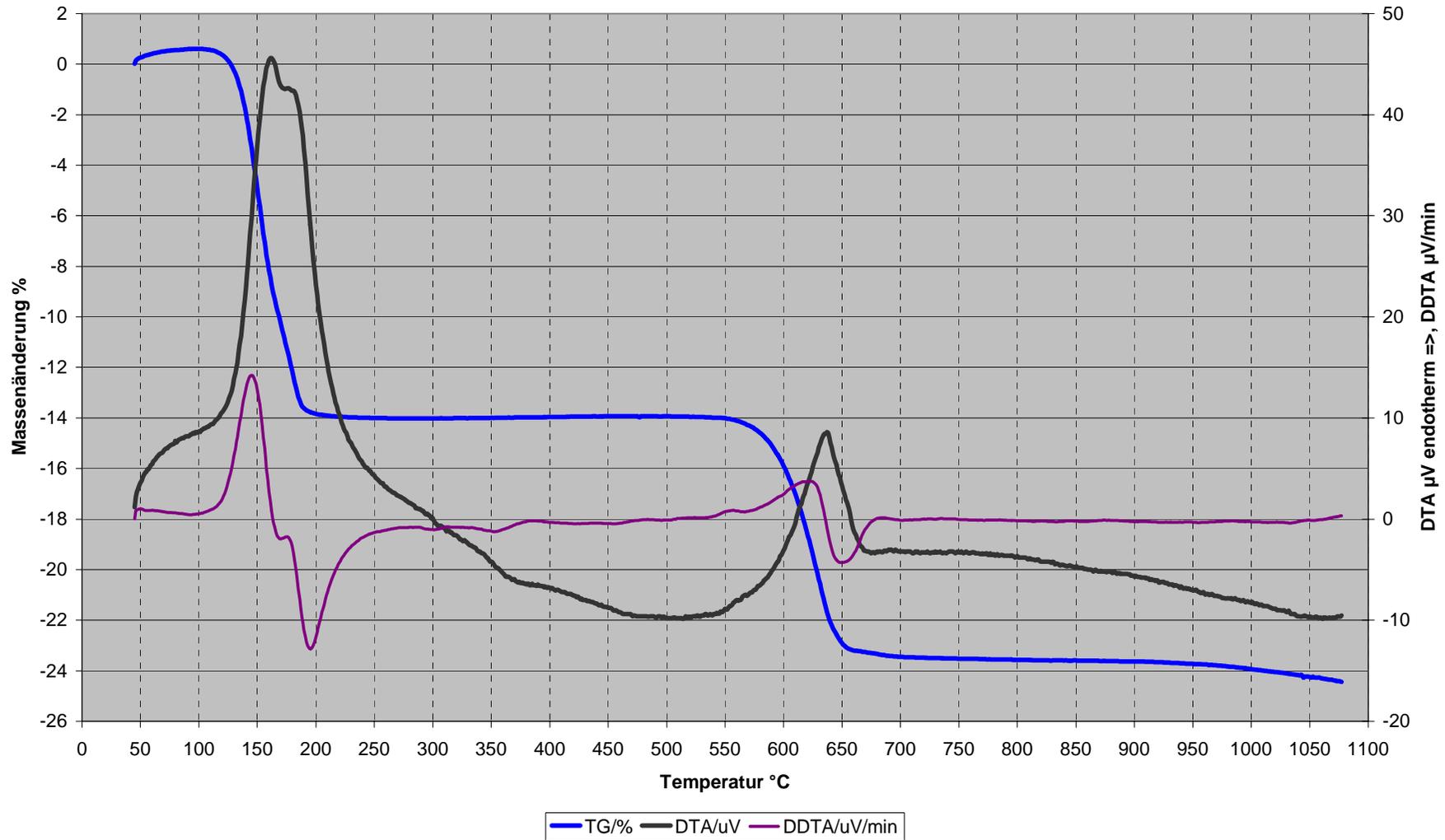


Diagramm 12a: STA der Probe 12 GBS S15 B3 K2 in Luft

Probe 12 GBS S15 B3 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

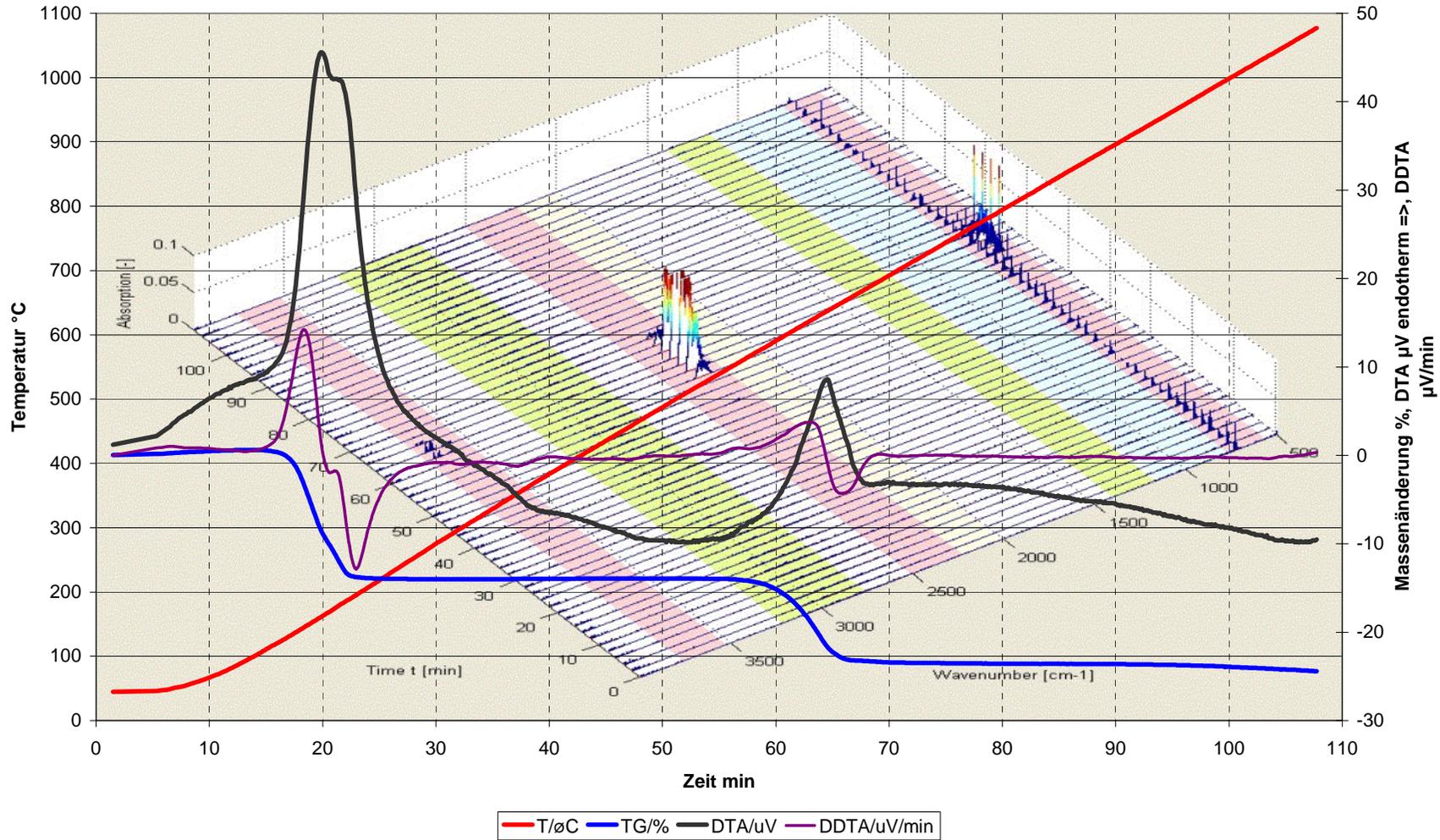


Diagramm 12b: STA und FTIR der Probe 12 GBS S15 B3 K2 in Luft

Probe 13 GBS S24 B1 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

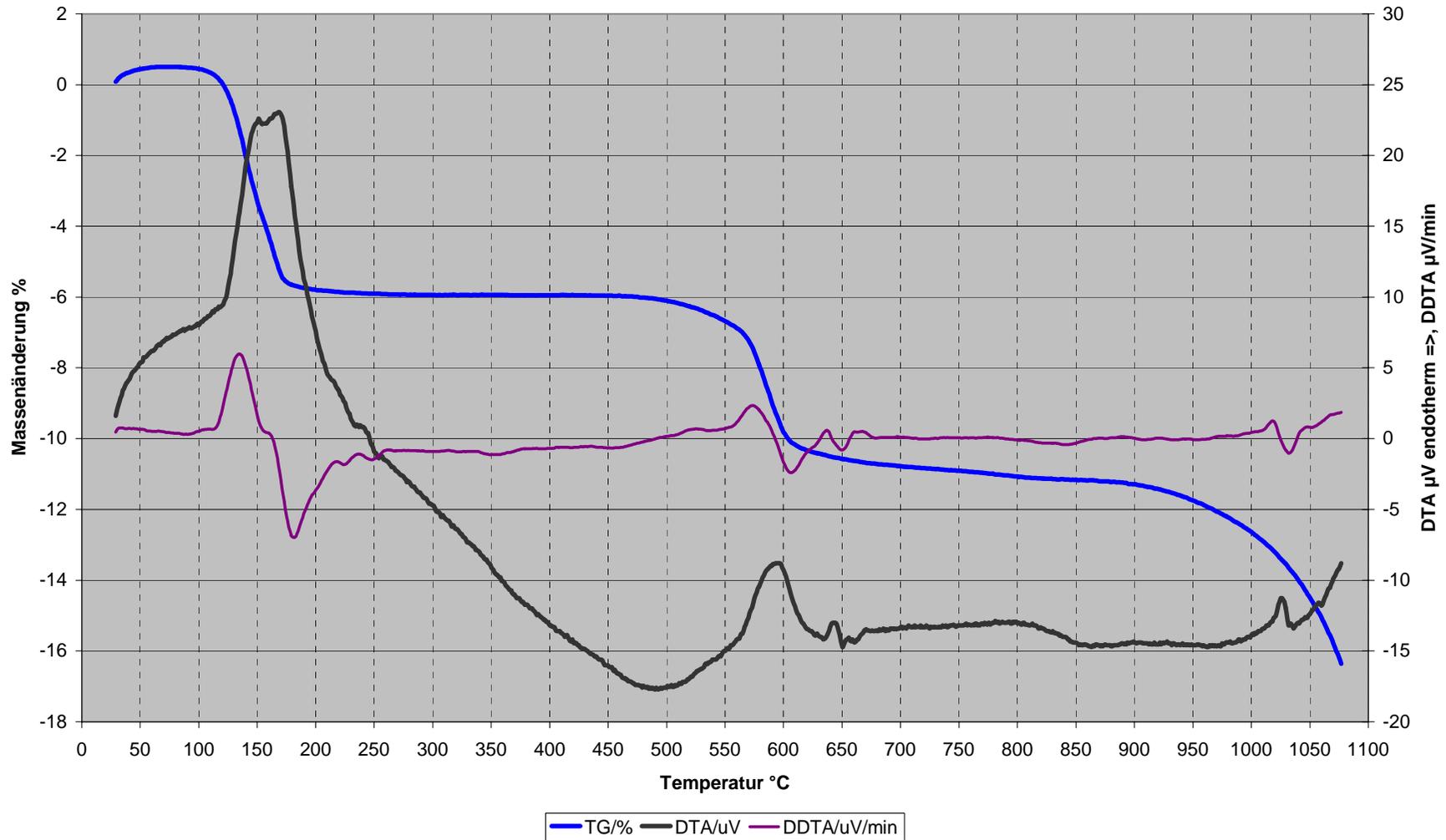


Diagramm 13a: STA der Probe 13 GBS S24 B1 K2 in Luft

Probe 13 GBS S24 B1 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

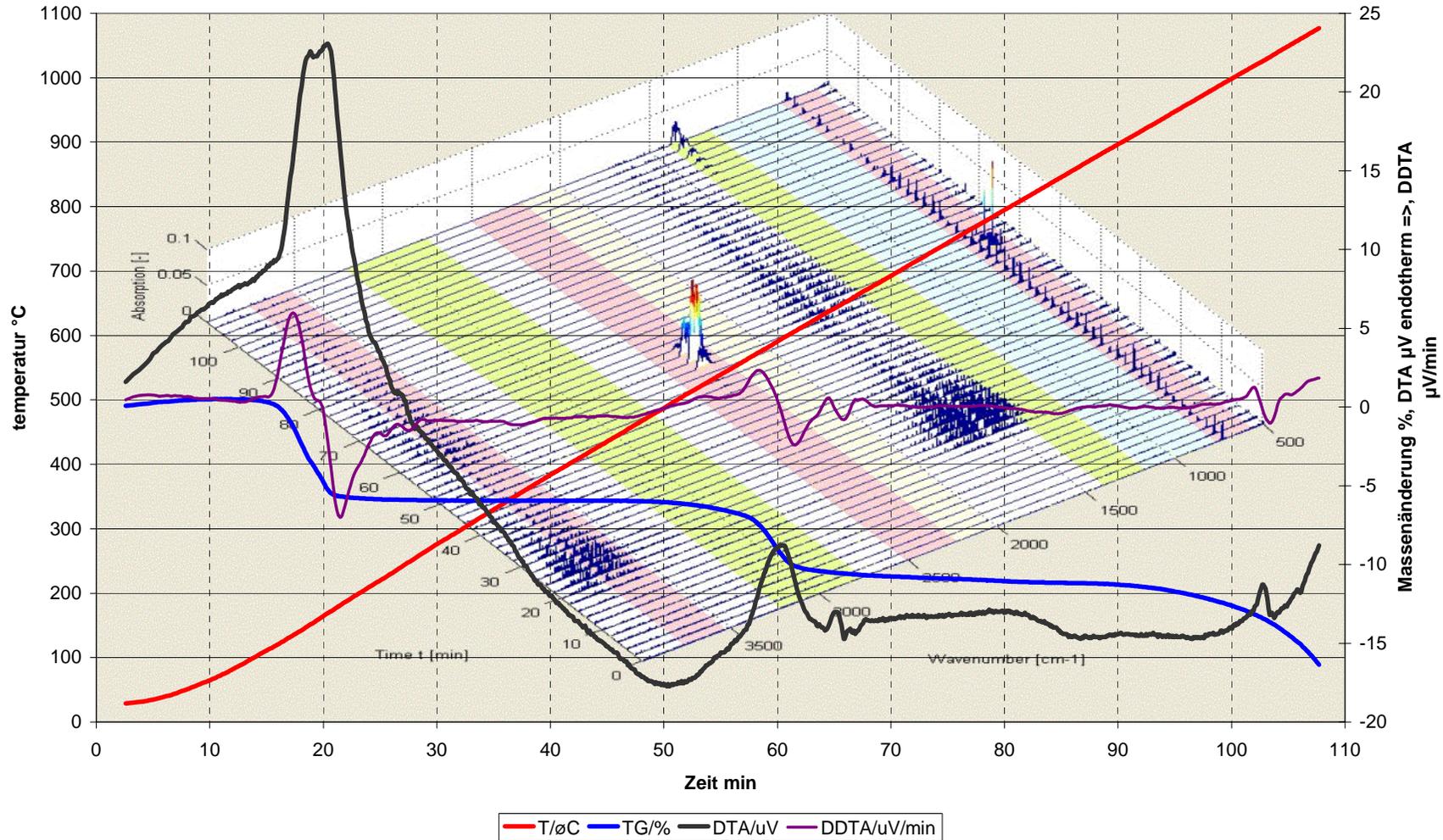


Diagramm 13b: STA und FTIR der Probe 13 GBS S24 B1 K2 in Luft

Probe 14 GBS S11 B1 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

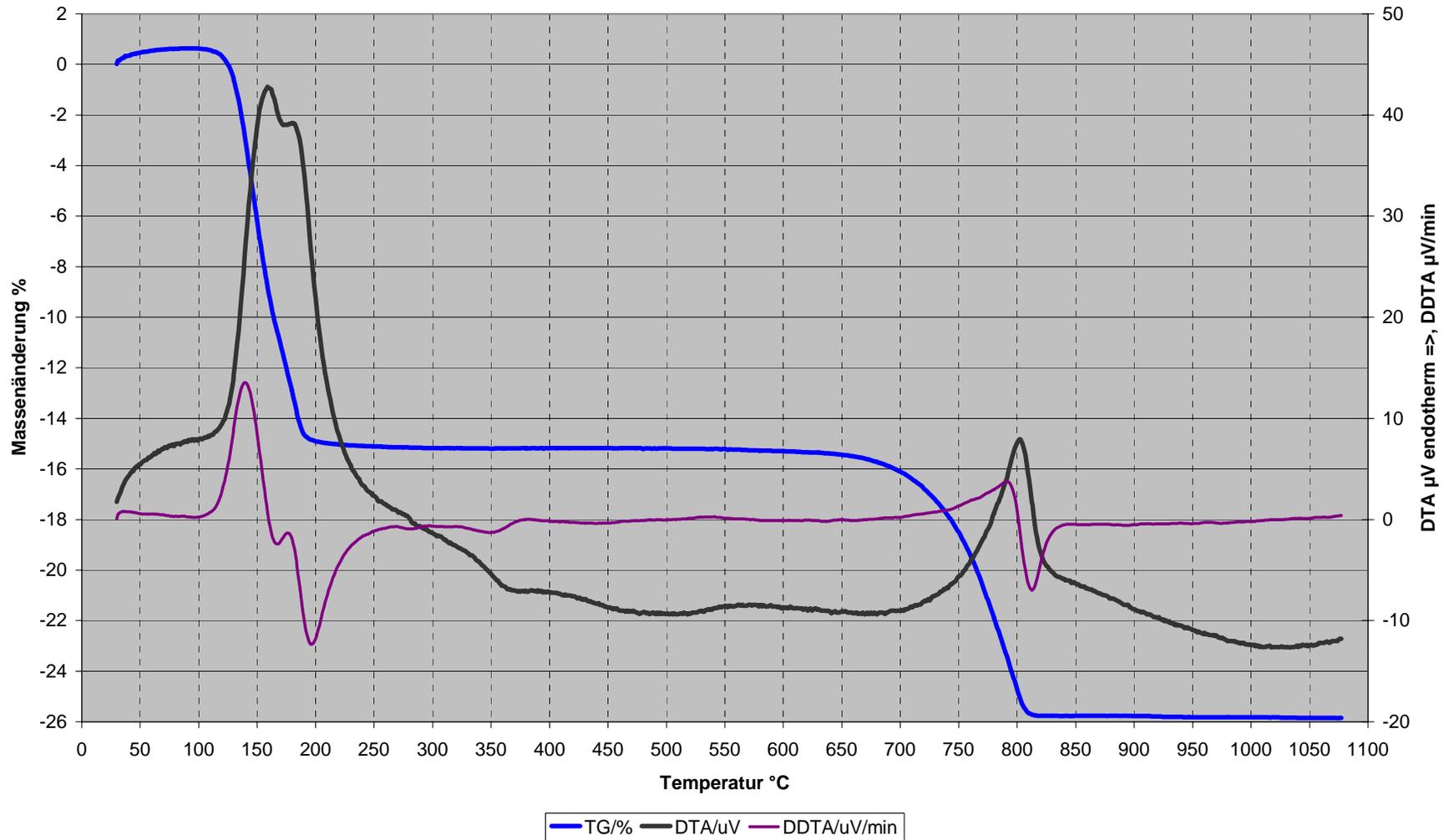


Diagramm 14: STA der Probe 14 GBS S11 B1 K1 in Luft

Probe 15 GBS S14 B1 K3 in Luft, Heizrate 10 °C/min

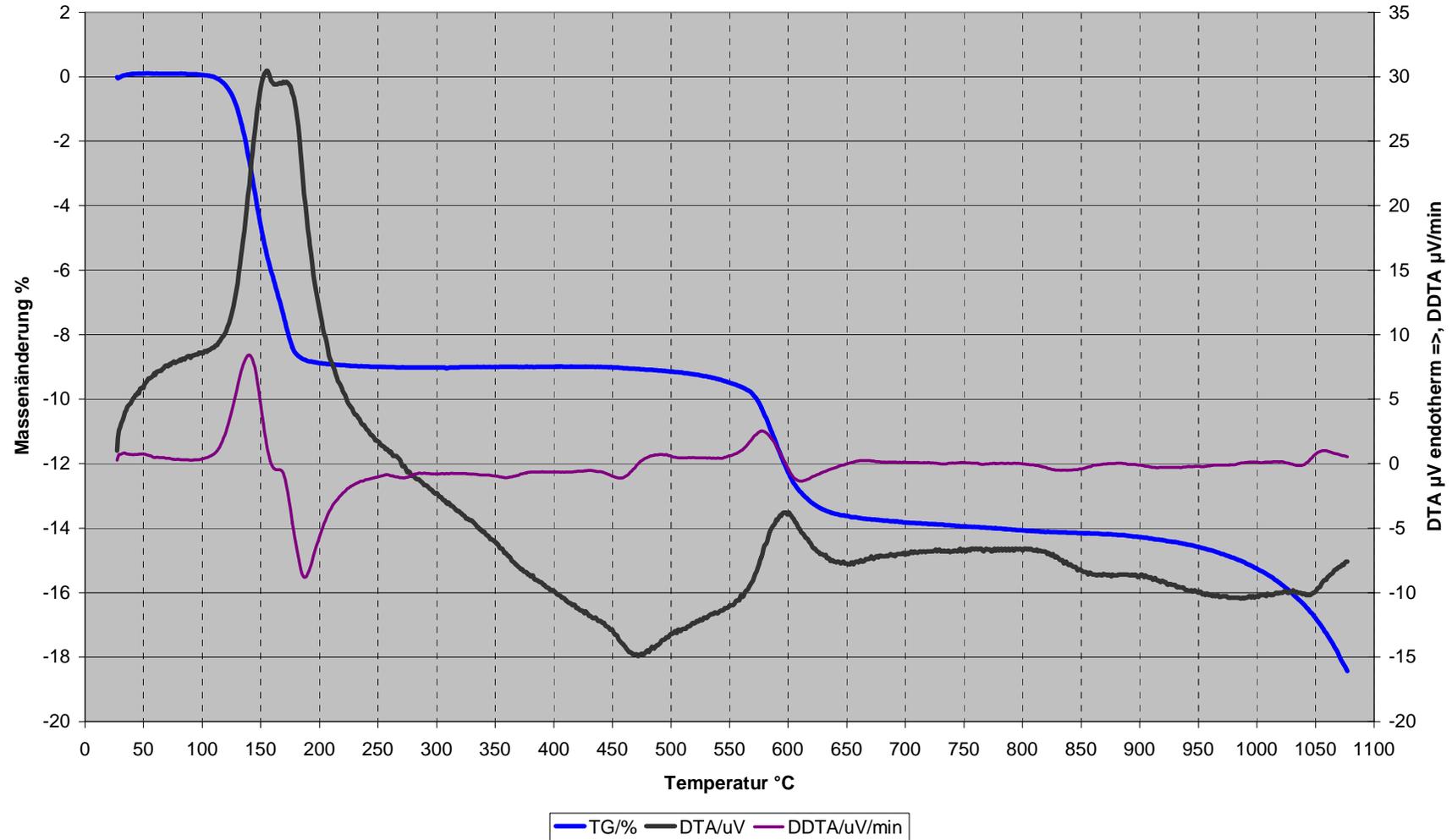


Diagramm 15: STA der Probe 15 GBS S14 B1 K3 in Luft

Probe 16 GBS S16 B2 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

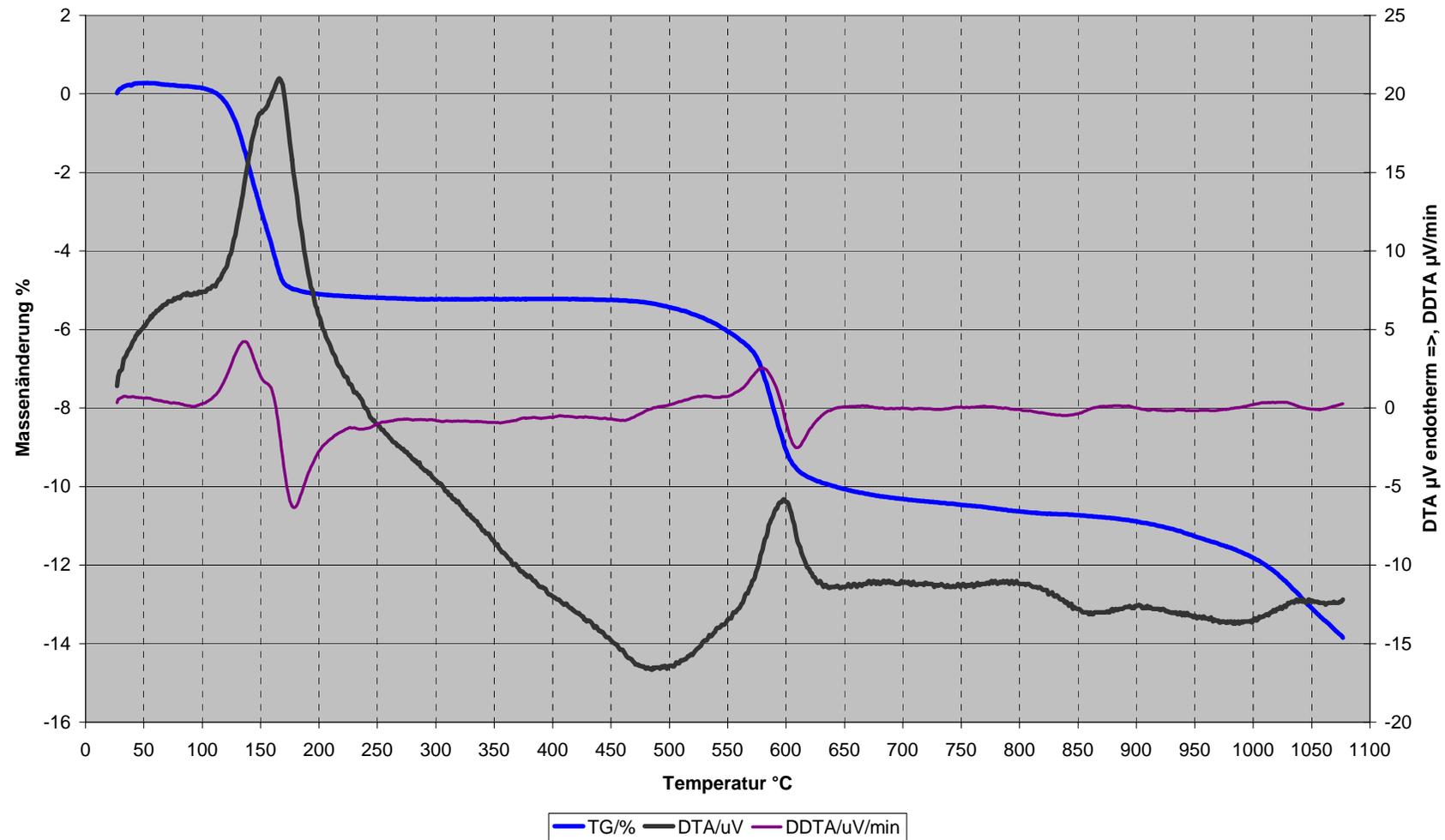


Diagramm 16a: STA der Probe 16 GBS S16 B2 K2 in Luft

Probe 16 GBS S16 B2 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

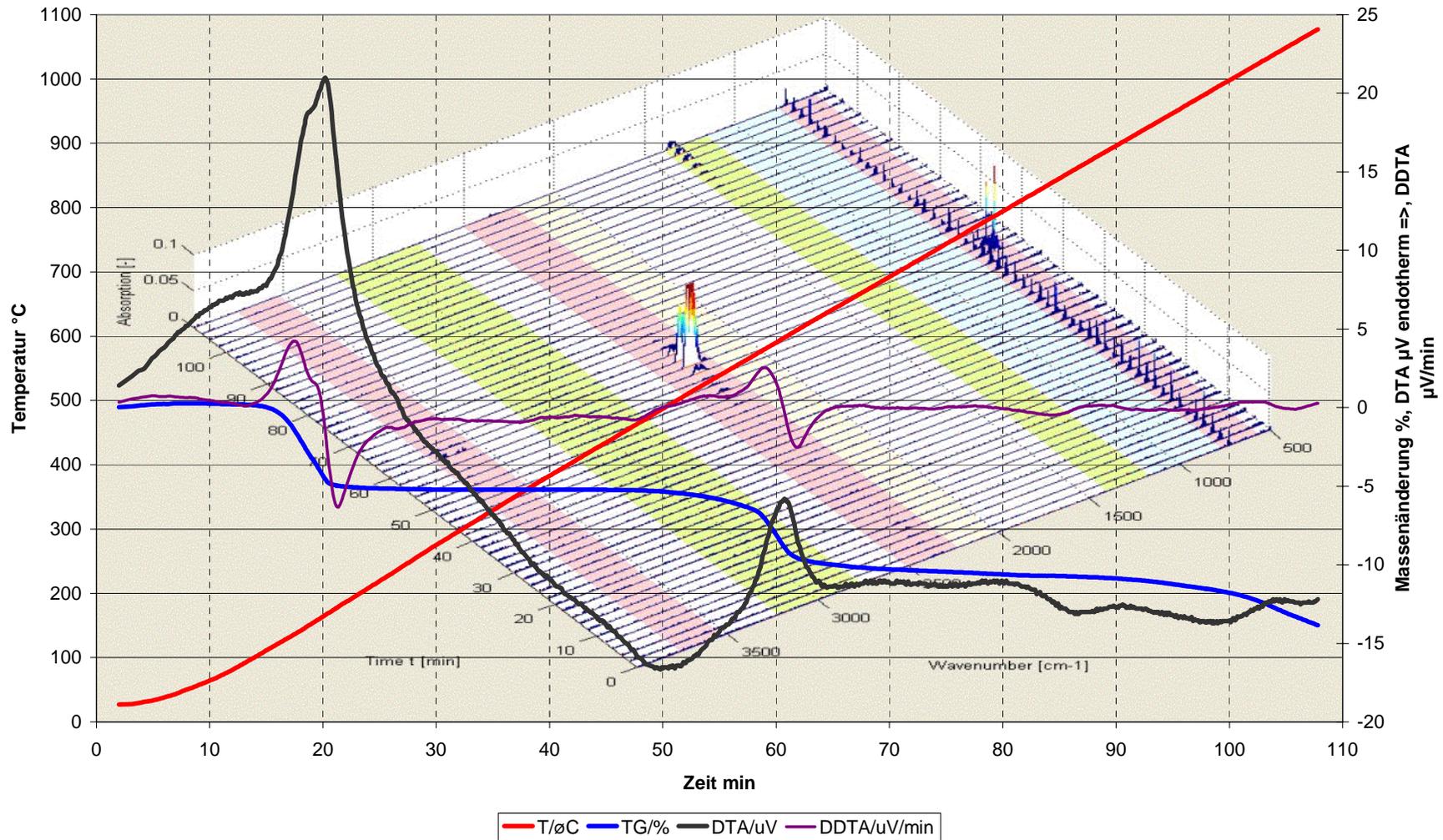


Diagramm 16b: STA und FTIR der Probe 16 GBS16 S2 B2 K in Luft

Probe 17 GBS S8 B1 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

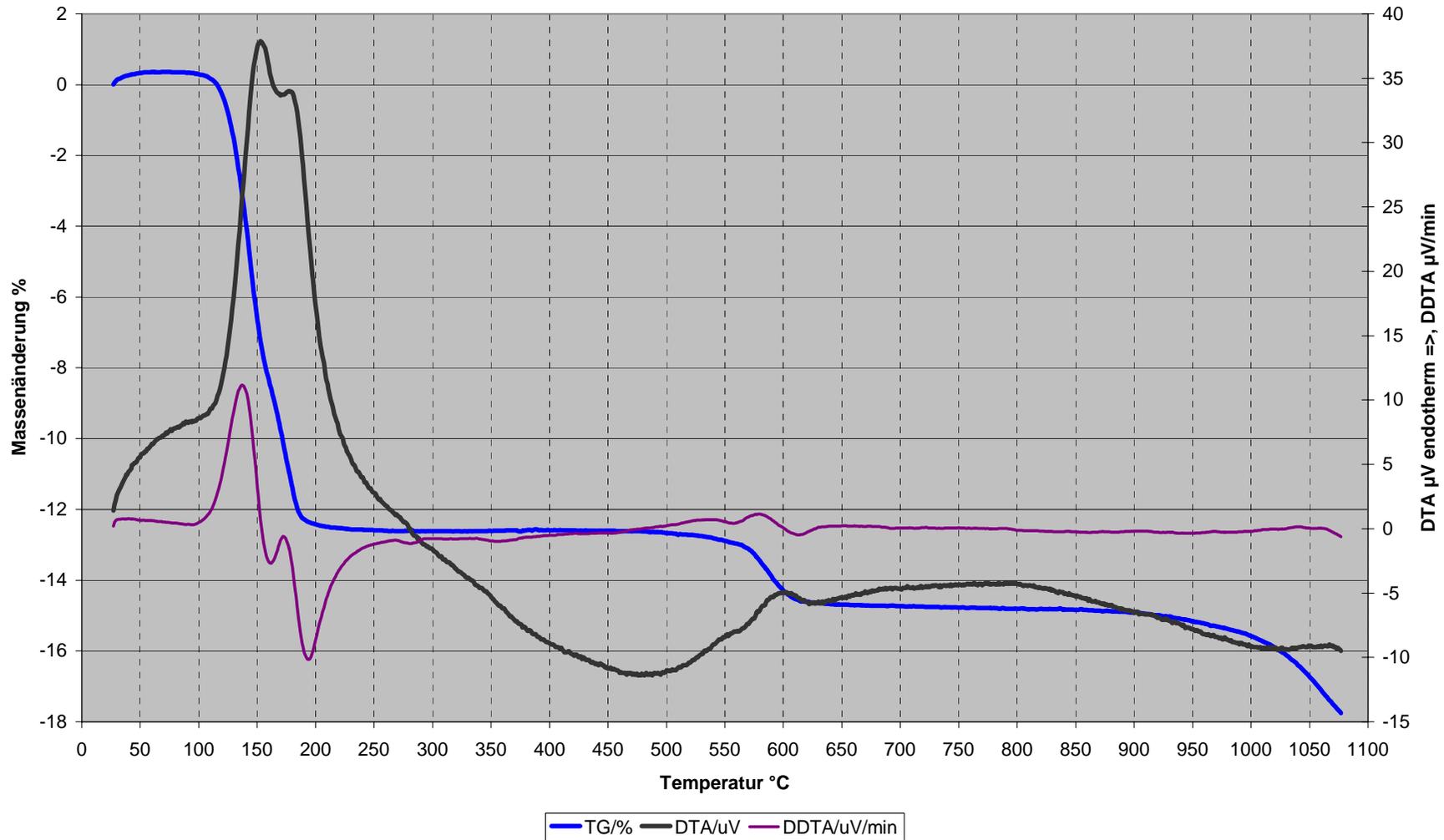


Diagramm 17a: STA der Probe 17 GBS S8 B1 K1 in Luft

Probe 17 GBS S8 B1 K1 in Luft, Heizrate 10 °C/min

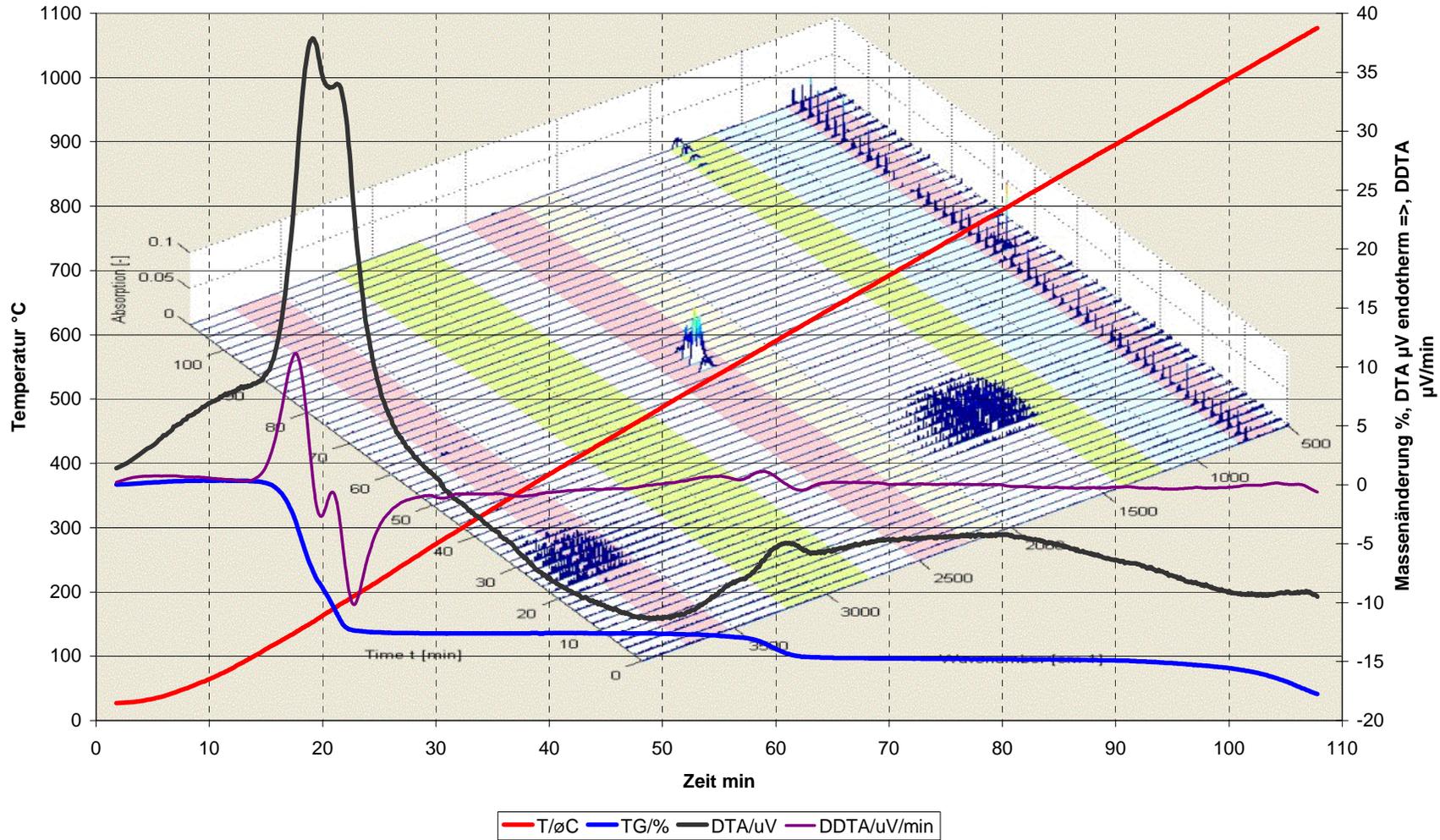


Diagramm 17b: STA und FTIR der Probe 17 GBS S8 B1 K1 in Luft

Probe 18 GBS S23 B1 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

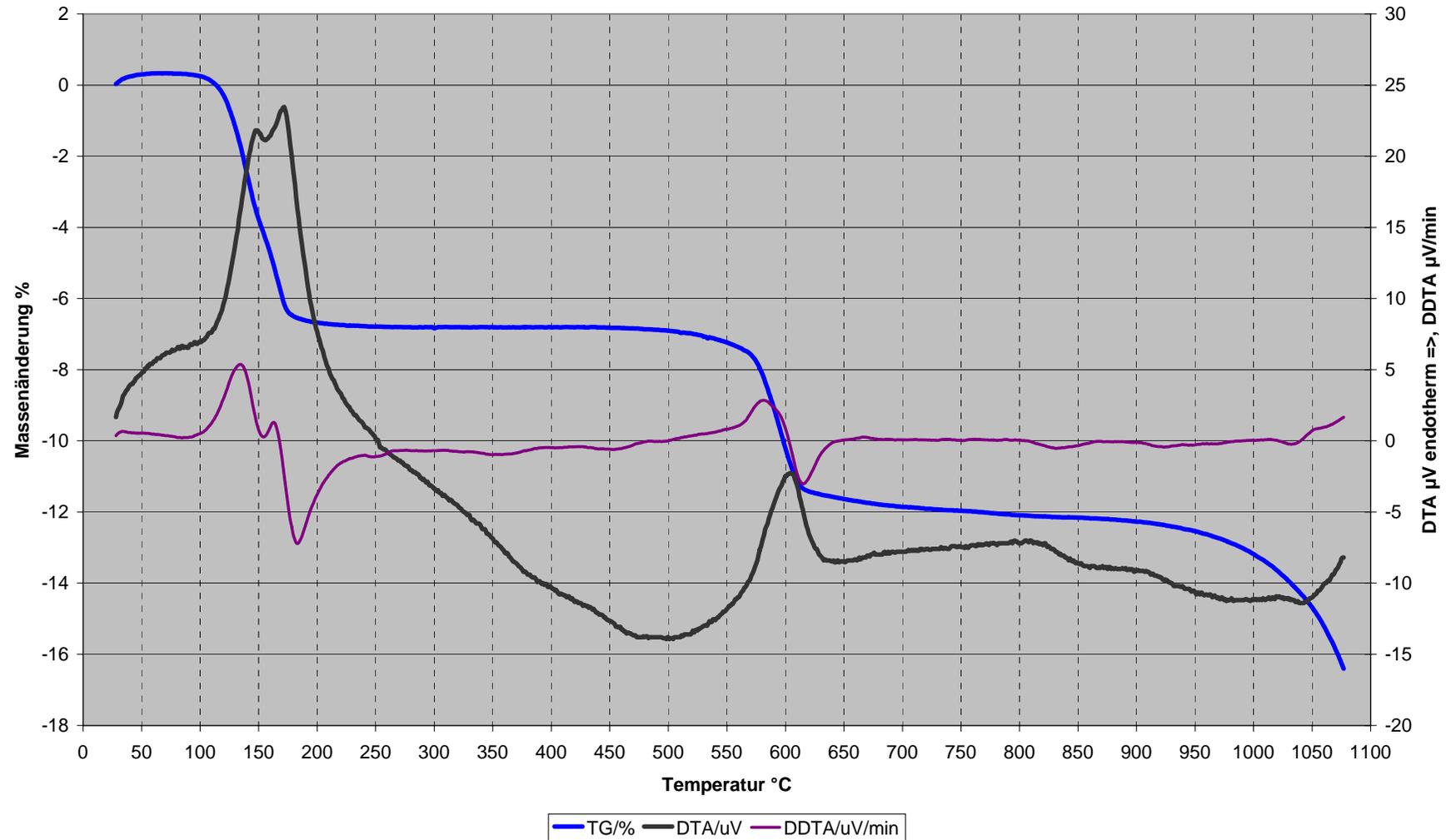


Diagramm 18a: STA der Probe 18 GBS S23 B1 K2 in Luft

Probe 18 GBS S23 B1 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

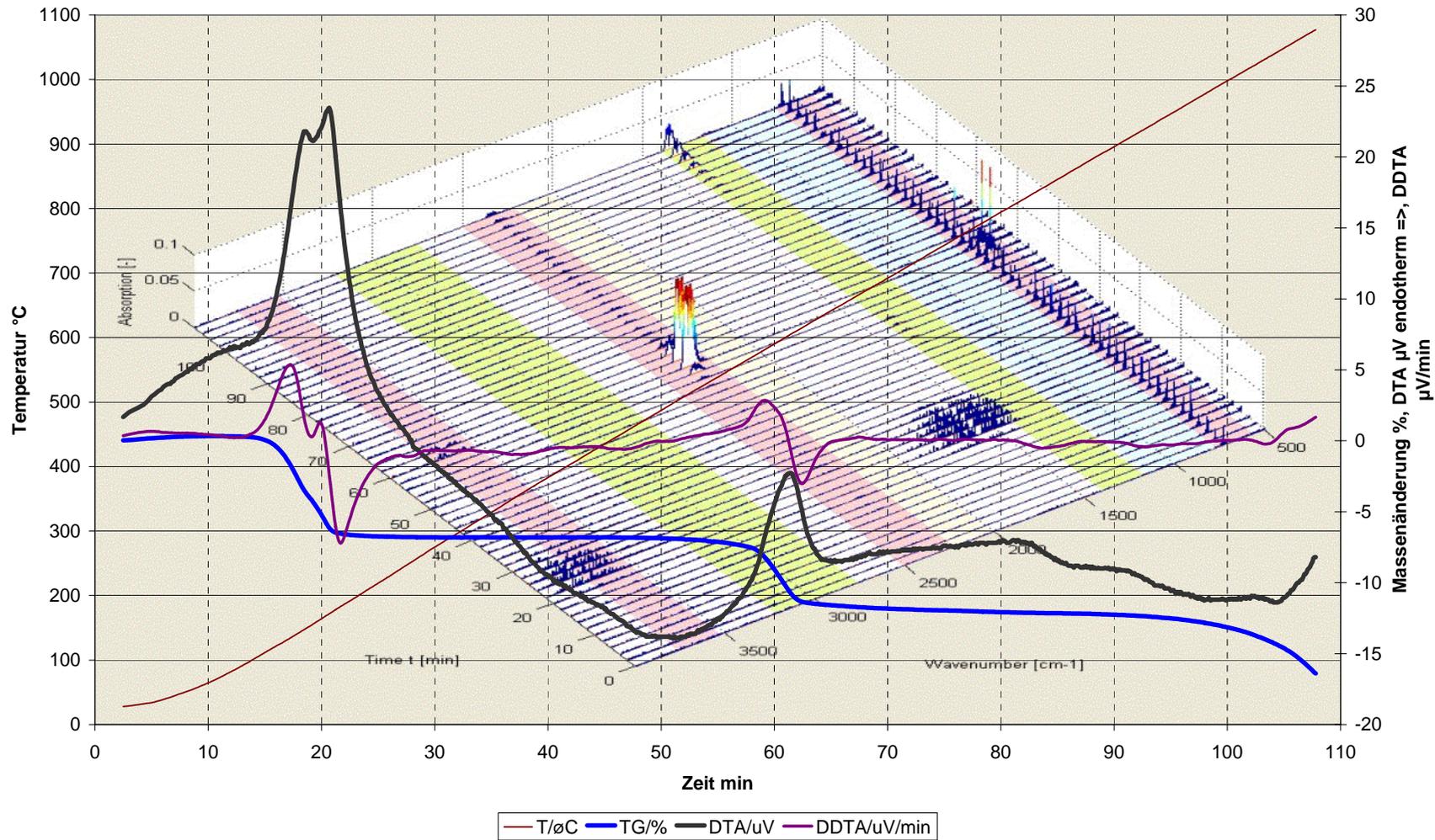


Diagramm 18b: STA und FTIR der Probe 18 GBS S23 B1 K2 in Luft

Probe 19 GBS S7 B2 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

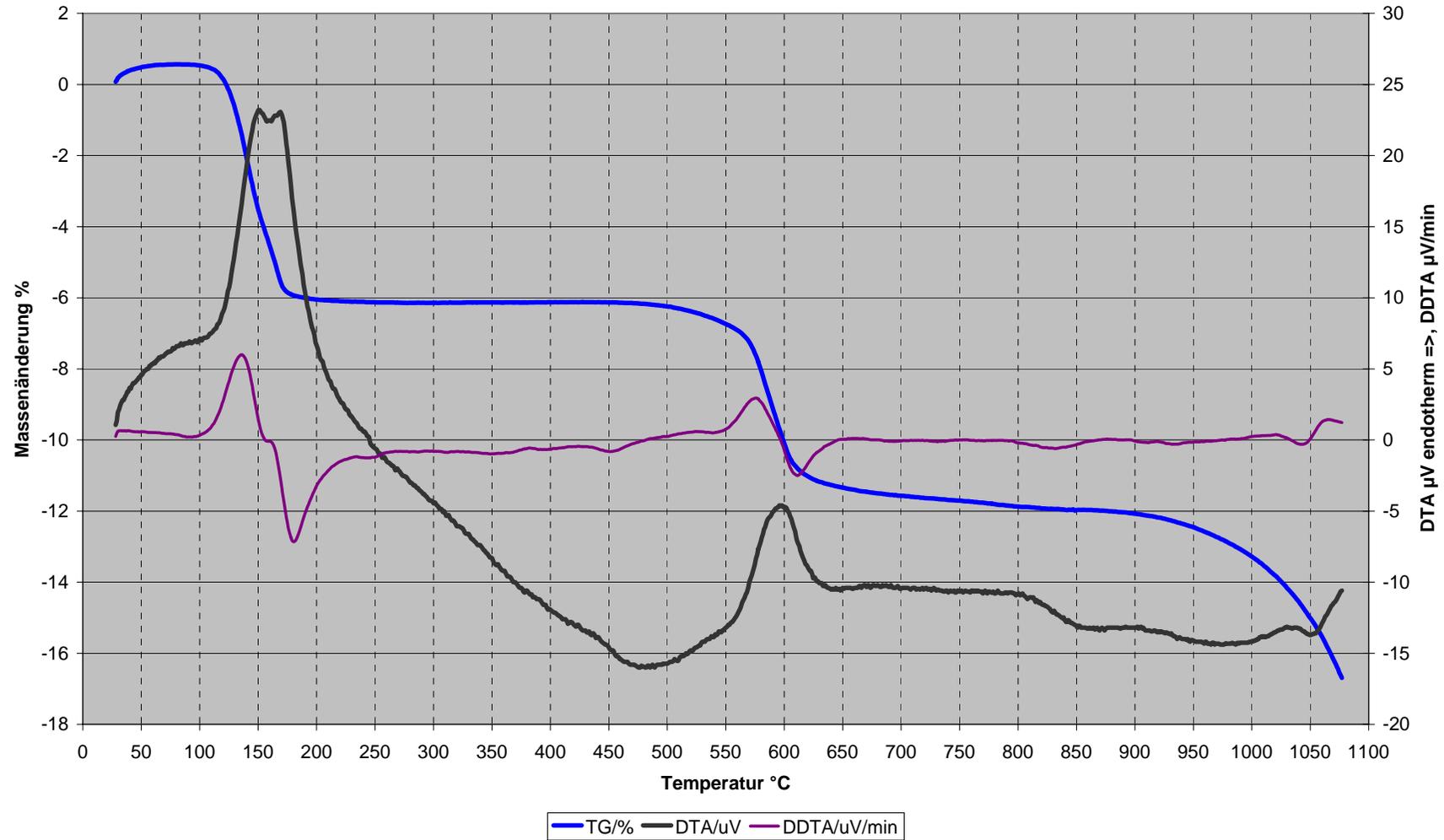


Diagramm 19a: STA der Probe 19 GBS GBS S7 B2 K2 in Luft

Probe 19 GBS S7 B2 K2 in Luft, Heizrate 10 °C/min

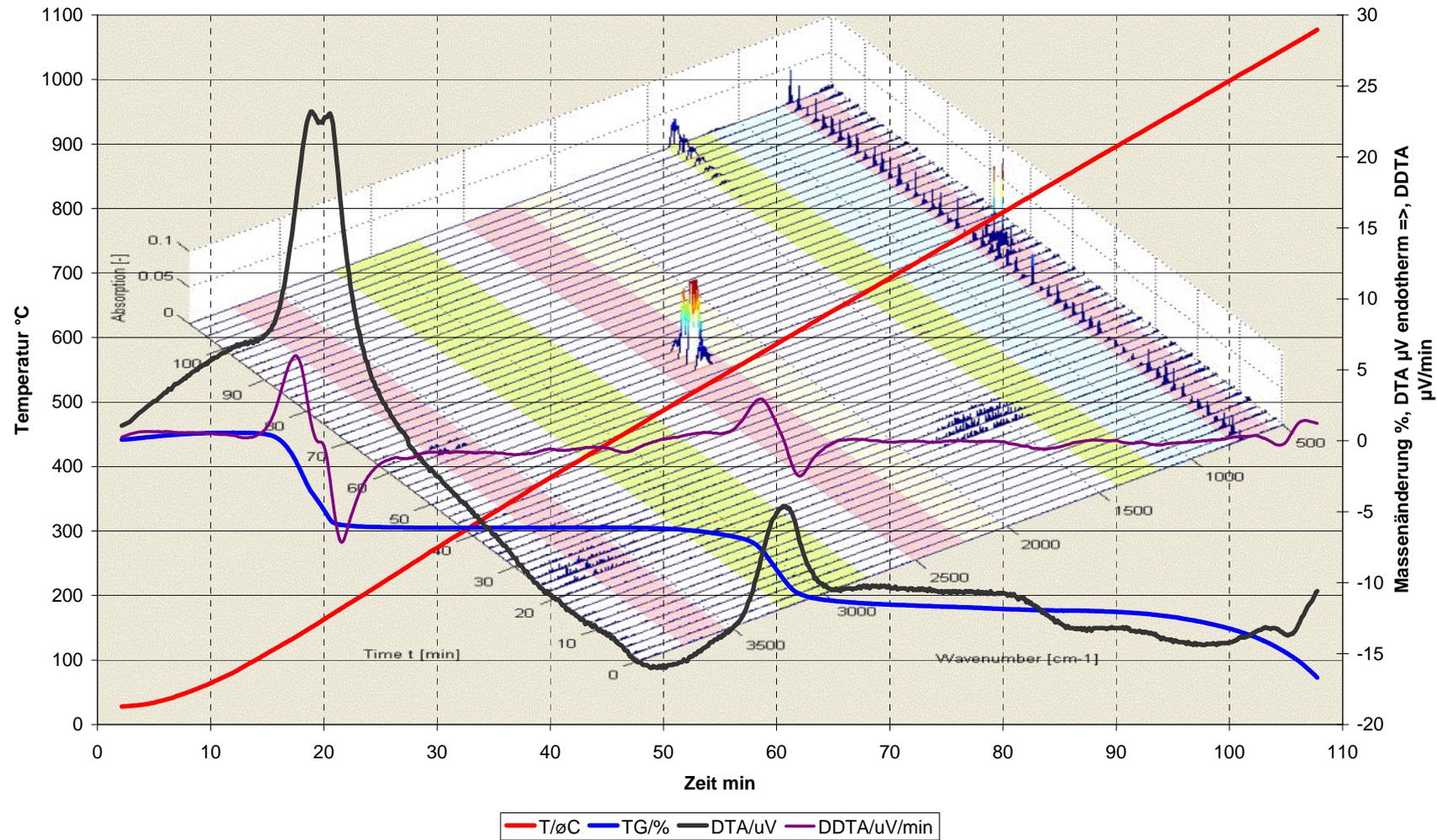


Diagramm 19b: STA und FTIR der Probe 19 GBS S7 B2 K2 in Luft

Probe 20 GBS S19 B1 K3 in Luft, Heizrate 10 °C/min

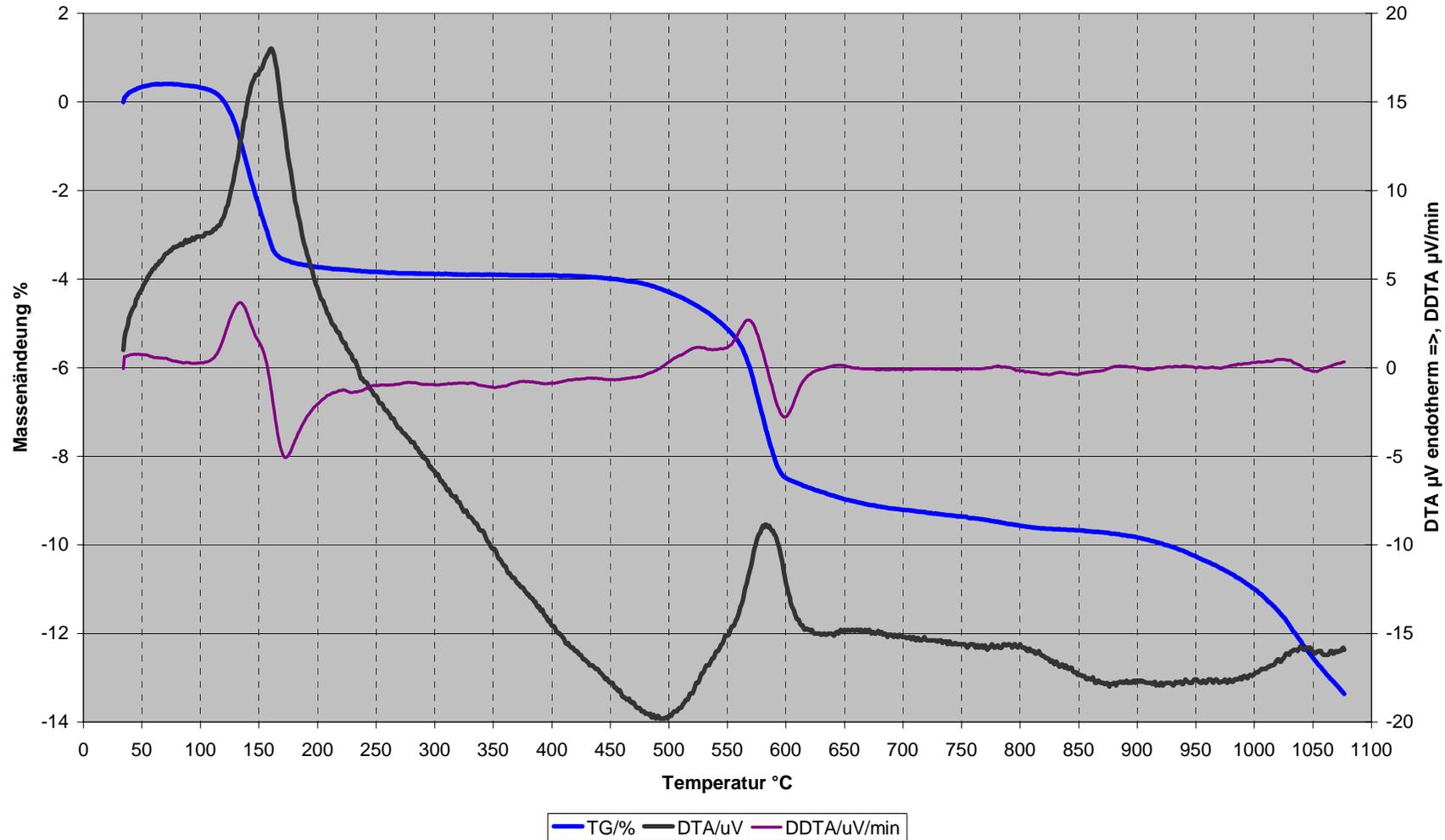


Diagramm 20a: STA der Probe 20 GBS GBS S19 B1 K3 in Luft

Probe 20 GBS S19 B1 K3 in Luft, Heizrate 10 °C/min

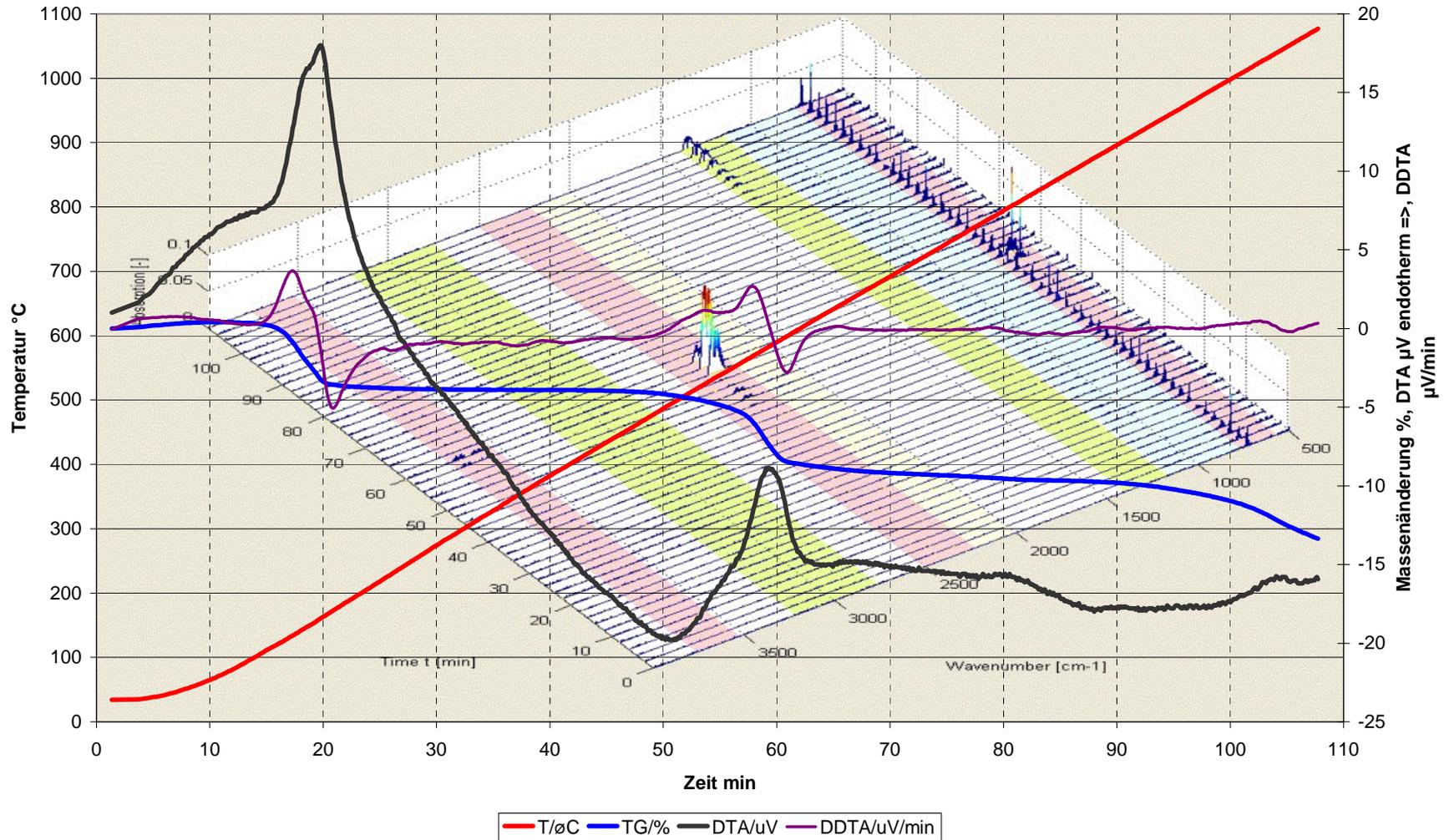


Diagramm 20b: STA und FTIR der Probe 20 GBS S19 B1 K3 in Luft

6 Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung

Aufgrund der durchgeführten Versuche mittels TG/DTA mit Abgasanalyse kann folgendes gesagt werden:

- Die Proben enthalten Gips.

Diese Tatsache ergibt sich aus den typischen DTA-Verhalten der Entwässerung von Gips. Zwischen 100 und 200 °C kommt es zu einer zweistufigen Entwässerung des Calcium-Sulfat-Dihydrats ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Im ersten Schritt entwässert Gips zu Calcium-Sulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) und im zweiten Schritt zu Anhydrit (CaSO_4). Um 350 °C kommt es zu einer Strukturänderung des Anhydrits zu β -Calciumsulfat. Dies zeigt sich in leicht exothermen Signalen der in zeitlichen Ableitung (DDTA $\mu\text{V}/\text{min}$) der DTA-Kurve. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Sulfat-Zerlegung. Sichtbar durch Entstehung von SO_2 .

- Die Proben enthalten Karbonate.

Ab 500 °C kommt es zu einem weiteren Massenverlust. Hier sind für Kalzinierungsreaktionen typische Anzeichen wie Temperatur und endotherme CO_2 – Entwicklung vorhanden.