

Classical and thermogravimetric methods in testing selected properties of solid fuels determined in the proximate analysis

Metoda klasyczna oraz termograwimetryczna w badaniach wybranych właściwości paliw stałych, określonych w analizie *proximate*



DOI: 10.15199/62.2025.4.3

Moisture content, volatile matter content and ash content (*proximate anal.*) were detd. in samples of solid fuels, such as hard coal, brown coal and waste biomass, using classical and optimized TGA. The results obtained by both methods were consistent and comparable. The TGA anal. was a faster method that required a much smaller amt. of sample. The nature of the sample and its inhomogeneity may have the greatest impact on the values obtained.

Keywords: thermogravimetry, *proximate analysis*, moisture, volatile matter, ash

Porównano różne metody oznaczania udziału procentowego wilgoci, części lotnych i popiołu (analiza *proximate*) w paliwach stałych, takich jak węgiel kamienny, węgiel brunatny oraz biomasa odpadowa. Zastosowano zoptymalizowaną metodykę termograwimetryczną. Oznaczenia te porównano z wynikami uzyskanymi metodą wagową. Metoda klasyczna była opracowana na podstawie polskich i amerykańskich norm, natomiast analiza TGA na podstawie wybranych artykułów badawczych. Uzyskane wyniki badań wskazały, że obie metody dają zbliżone rezultaty, a największy wpływ na otrzymane wartości może mieć charakter próbki i ewentualnie jej niejednorodność.

Słowa kluczowe: termogravimetria, analiza *proximate*, wilgoć, części lotne, popiół

Biomasa jest jednym z odnawialnych źródeł energii. Zrozumienie jej właściwości fizyczno-chemicznych i porównywanie z dotychczas stosowanymi paliwami konwencjonalnymi, a także opracowanie metod analitycznych służących do charakterystyki tych właściwości jest niezbędne do projektowania i obsługi obiektów przetwarzających biomasę¹⁻⁴). Podstawowymi oznaczanymi parametrami fizyczno-chemicznymi paliw stałych, pochodzących zarówno z konwencjonalnych, jak i odnawialnych źródeł energii, są zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu, powszechnie zwane analizą *proximate*. Oznaczenia tych właściwości można przeprowadzić metodą klasyczną lub termogravimetryczną (TGA).

Metody klasyczne opierają się na normach⁵⁻⁷). Każdy parametr analizy *proximate* jest analizowany oddzielnie za pomocą suszarki/pieca i wagi analitycznej. Analiza zawartości wilgoci polega na wysuszeniu zważonej próbki w suszarce laboratoryjnej, następnie ponownym zważeniu i odczytaniu ubytku masy, który po przeliczeniu wskazuje na ilość wilgoci. W celu obliczenia zawartości części lotnych próbkę, która umieszczona jest w przykrytym tygielku, tak by zminimalizować dostęp powietrza, waży się przed i po poddaniu jej obróbce termicznej. Udział procentowy popiołu oznacza się z pozostałości po spaleniu próbki w piecu.

W metodzie termogravimetrycznej wszystkie trzy parametry (zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu) są



Mgr Agnieszka WCIŚLAK-OLESZYCKA w roku 2019 ukończyła studia na Wydziale Geografii i Geologii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Jest specjalistą inżynierino-technicznym w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego. Specjalność – metody chromatograficzne, termogravimetryczne, analiza elementarna.



Dr Małgorzata KANIA (ORCID: 0000-0003-1507-9025) w roku 2006 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. W 2022 r. uzyskała stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych na Uniwersytecie Wrocławskim. Jest adiunktem w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego. Specjalność – metody chromatograficzne i pirolityczne.

* Adres do korespondencji:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków, tel.: (12) 617-76-97, e-mail: wciślak-oleszycka@inig.pl

mierzone podczas tej samej analizy. Krzywa termograwimetryczna obrazuje zmiany masy próbki przez cały czas trwania procesu oznaczenia. W jego trakcie próbka zostaje w początkowym etapie poddana suszeniu (oznaczenie zawartości wilgoci), następnie ogrzewaniu w atmosferze inertej (oznaczenie zawartości części lotnych), a końcowym procesem jest jej spalanie w atmosferze tlenowej (oznaczenie zawartości popiołu)^{8, 9}.

W porównaniu z klasycznymi metodami powszechnie stosowanymi w celu analizy *proximate*, termograwimetria jest techniką szybszą oraz mniej podatną na błędy, które wynikają z czynników zewnętrznych¹⁰. Z kolei metody klasyczne nie wymagają użycia specjalistycznej aparatury analitycznej i cechują się prostotą wykonywania poszczególnych oznaczeń.

Przedmiotem badań były różnego typu materiały opałowe, takie jak węgiel kamienny, węgiel brunatny oraz biomasa odpadowa, a głównym celem pracy było porównanie różnych metod oznaczania udziału procentowego wilgoci, części lotnych i popiołu w paliwach stałych.

Część doświadczalna

Materiały

Analizom poddano w sumie 12 próbek różnego typu materiałów opałowych. Zastosowano 3 rodzaje paliw stałych: węgiel kamienny, węgiel brunatny i biomasę odpadową. Badania przeprowadzono dla 8 próbek węgla kamiennych (z czego 7 pochodziło z kopalni węgla kamiennego, a 1 ze składu opału) oraz 2 próbek węgla brunatnych. Dodatkowo w celu oznaczenia elementów walidacji metod wykonano analizy biomasy odpadowej (trocin) i węgla kamiennego. Probki dobrano tak, aby przedstawiały w sposób reprezentatywny różne rodzaje paliw stałych.

Metodyka badań

Wszystkie próbki otrzymano w stanie powietrzno-suchym. W celu ujednorodnienia, próbki do badań zmiełono w młynku kulowym, uzyskując frakcję < 0,2 mm.

Termograwimetryczna metoda analizy *proximate*

Badania metodą termograwimetryczną zostały wykonane za pomocą urządzenia Mettler Toledo TGA2 z połączonym kriostatem Huber Minichiller 300.

W celu przeprowadzenia analizy odważono ok. 7 mg próbki, lecz nie więcej niż 1/2 objętości tygla, który następnie umieszczono na wadze termograwimetrycznej. Masa próbki przy odpowiednio dobranym programie nie powinna mieć dużego wpływu na wyniki¹¹. W zależności od próbki można regulować czas ostatniego kroku, w którym dochodzi do całkowitego spalania węgla, w wyniku którego następuje spopielenie próbki.

Analiza *proximate* paliw stałych wykonana za pomocą metody termograwimetrycznej składała się z dynamicznych i izotermicznych segmentów (etapy 1–6), które zostały przygotowane na podstawie wiedzy literaturowej^{10–16}. Zastosowano następujący program temperaturowy (rys. 1): (1) ogrzewanie od 25°C do 105°C z szybkością 50°C/min w atmosferze azotu z przepływem 20 mL/min; (2) utrzymywanie temp. 105°C przez 5 min z przepływem azotu 20 mL/min; (3) ogrzewanie od 105°C do 950°C z szybkością 120°C/min przy przepływie azotu 20 mL/min; (4) ochładzanie od 950°C do 450°C z szybkością 120°C/min przy przepływie azotu 20 mL/min; (5) ogrzewanie od 450°C do 800°C z szybkością 120°C/min w atmosferze powietrza z przepływem 20 mL/min; (6) utrzymywanie temp. 800°C przez 10 min w atmosferze powietrza z przepływem 20 mL/min.

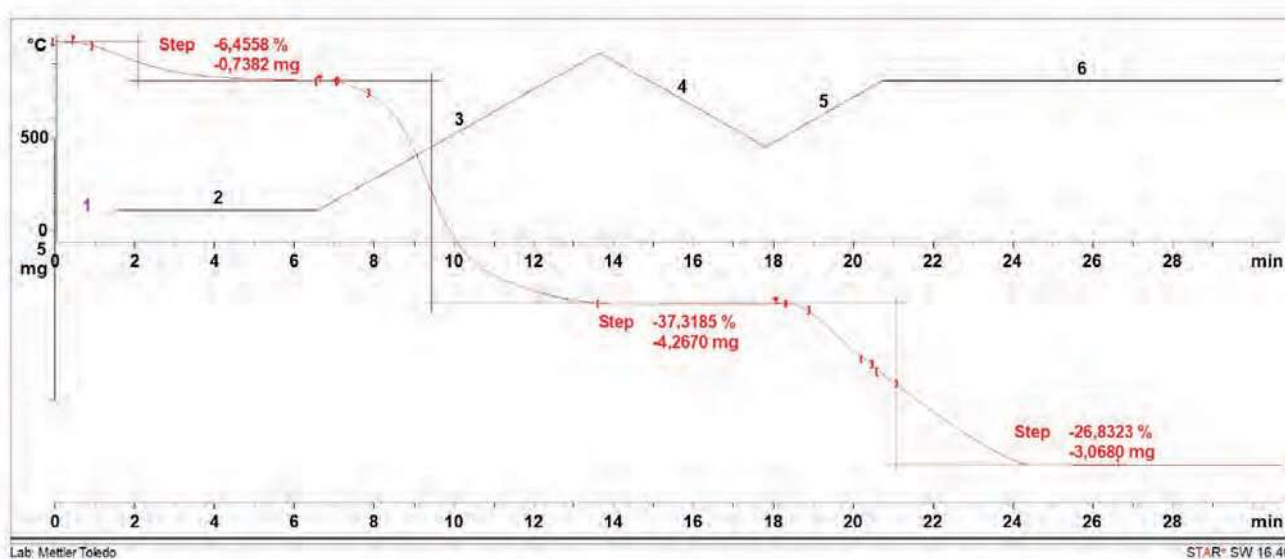


Fig. 1. TGA curve with applied mass losses and temperature program applied in the STARe program

Rys. 1. Krzywa TGA z zaznaczonymi ubytkami masy oraz naniesionym programem temperaturowym w programie STARe

Table 1. Proximate results in a lignocellulosic sample (sawdust) using the classical and TGA methods

Tabela 1. Wyniki oznaczenia zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu w próbce lignocelulozowej (trocin) metodą klasyczną i TGA

Metoda	Zawartość, % mas.					
	klasyczna			TGA		
Parametr	wilgoć	części lotne	popiół	wilgoć	części lotne	popiół
Trocin	6,77	78,56	0,91	6,27	77,68	1,05
	6,88	77,21	1,02	6,48	77,92	1,03
	6,85	80,09	0,88	6,27	77,68	1,01
	6,93	79,87	0,99	6,31	76,98	0,83
	6,89	78,80	0,84	6,64	76,62	1,26
	6,86	79,51	0,94	6,39	78,98	1,03
Średnia, %	6,86	79,01	0,93	6,39	77,64	1,03
Minimum, %	6,77	77,21	0,84	6,27	76,62	0,83
Maksimum, %	6,93	80,09	1,02	6,64	78,98	1,26
RSD, %	0,78	1,34	7,26	2,26	1,06	13,20
Rozstęp, %	0,16	2,88	0,18	0,36	2,36	0,43

Zbyt duża naważka i niedostatecznie długi czas spalania próbki w temp. ok 850°C może spowodować niedopalenie się próbki. Krzywa TGA w takim wypadku nie jest zakończona linią poziomą w ostatecznej fazie spalania. Niedopalenie się próbki może być spowodowane także małym przepływem powietrza w ostatnim segmencie.

Klasyczna metoda grawimetryczna analizy proximate

Oznaczenia zawartości wilgoci, części lotnych i popiołu metodą klasyczną wykonano w 3 oddzielnych analizach, które opracowano na podstawie norm⁵⁻⁷⁾.

W celu oznaczenia zawartości wilgoci próbkę odważono do wcześniej wysuszonego i zważonego naczynka wagowego, następnie suszono w suszarce laboratoryjnej w temp. 105°C przez 60 min. Po tym czasie naczynko przeniesiono do eksykatora i po osiągnięciu temperatury pokojowej zważono. Wykonano suszenie kontrolne w tych samych warunkach, a po 30 min ponownie zważono próbkę.

Oznaczenie zawartości części lotnych przeprowadzono, umieszczając odważoną próbkę we wcześniej wyprężonym

i zważonym tyglu porcelanowym. Przykryty tygiel z próbką na podstawce umieszczono na 7 min w piecu muflowym rozgrzanym wcześniej do temp. 850°C. Po tym czasie wyjęto przykryty tygiel z pieca i pozostawiono na 5 min na płycie metalowej. Następnie przykryty tygiel przeniesiono do eksykatora i po osiągnięciu temperatury pokojowej zważono.

W celu oznaczenia zawartości popiołu próbkę analitu odważono do wcześniej wyprężonego i zważonego tygla porcelanowego. Następnie umieszczono w chłodnym piecu i uruchomiono program temperaturowy: ogrzewanie do temp. 500°C w ciągu 30 min; narost temperatury w zakresie 500–815°C przez 45 min; prażenie próbki w temp. 815°C przez 90 min. Po tym czasie tygiel wstawiono do eksykatora, ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie zważono.

Wyniki badań

Trocin

Badanie trocin metodą klasyczną wykazało średnią zawartość wilgoci na poziomie 6,86%, części lotnych

Table 2. Proximate results in a bituminous coal using the classical and thermogravimetric (TGA) methods

Tabela 2. Wyniki oznaczenia zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu w próbce węgla kamiennego metodą klasyczną i TGA

Metoda	Zawartość, % mas.					
	klasyczna			TGA		
Parametr	wilgoć	części lotne	popiół	wilgoć	części lotne	popiół
Węgiel kamienny	1,12	27,90	5,72	1,34	27,82	5,59
	1,34	27,83	6,12	1,30	27,21	5,24
	1,23	27,56	5,71	1,23	27,39	6,05
	1,30	27,67	6,21	1,34	27,50	5,93
	1,27	27,77	5,78	1,32	27,89	5,34
	1,27	27,83	5,56	1,24	27,29	6,22
Średnia, %	1,26	27,76	5,85	1,29	27,52	5,73
Minimum, %	1,12	27,56	5,56	1,23	27,21	5,24
Maksimum, %	1,34	27,90	6,21	1,34	27,89	6,22
RSD, %	5,99	0,45	4,37	3,88	1,02	6,95
Rozstęp, %	0,22	0,34	0,65	0,12	0,68	0,98

79,01% i popiołu 0,93% (tabela 1). Metoda TGA dała zbliżone wyniki: wilgoć 6,39%, części lotne 77,64%, a popiół 1,03% (tabela 1). Wszystkie parametry oprócz popiołu analizowanego za pomocą TGA cechowały się małym odchyleniem standardowym (RSD) oraz bardzo małym rozrzutem między wartością minimalną a maksymalną (rozstęp). Podwyższone RSD na poziomie 13,20% w analizie popiołu za pomocą TGA mogło być spowodowane dużą niejednorodnością próbek. Przy tak małych wartościach nawet niewielki rozrzut wyników badań mógł powodować duże odchylenie standardowe.

Węgiel kamienny

Badanie węgla kamiennego metodą klasyczną wykazało średnią zawartość wilgoci na poziomie 1,26%, części lotnych 27,76% i popiołu 5,85% (tabela 2). Metoda TGA dała bardzo zbliżone wyniki: wilgoć 1,29%, części lotne 27,52%, a popiół 5,73% (tabela 2). Analizy zawartości części lotnych i popiołu dały minimalnie niższe wartości RSD oraz rozstępu w przypadku analizy klasycznej. Mogło to wynikać z dużo większej naważki stosowanej w tej analizie. Wartości RSD oraz rozstęp w analizie zawartości wilgoci metodą TGA były niższe niż w przypadku analizy klasycznej, co mogło wynikać z inertej atmosfery, w której była przeprowadzona analiza termograwimetryczna.

Wyniki zawartości wilgoci (tabela 3, rys. 2) dla próbek węgla kamiennych były bardzo zbliżone. Wyróżniały się jednak zawartości wilgoci w próbkach węgla brunatnego i węgla ze składu opału, ze względu na znacznie większe wartości od pozostałych. Węgiel ze składu opału odznaczał się większą zawartością wilgoci i ilością części lotnych w porównaniu z „czystym” węglem kamiennym. Średnia zawartość popiołu w przypadku próbek węgla kamiennego była zbliżona do zawartości popiołu w węglu ze składu

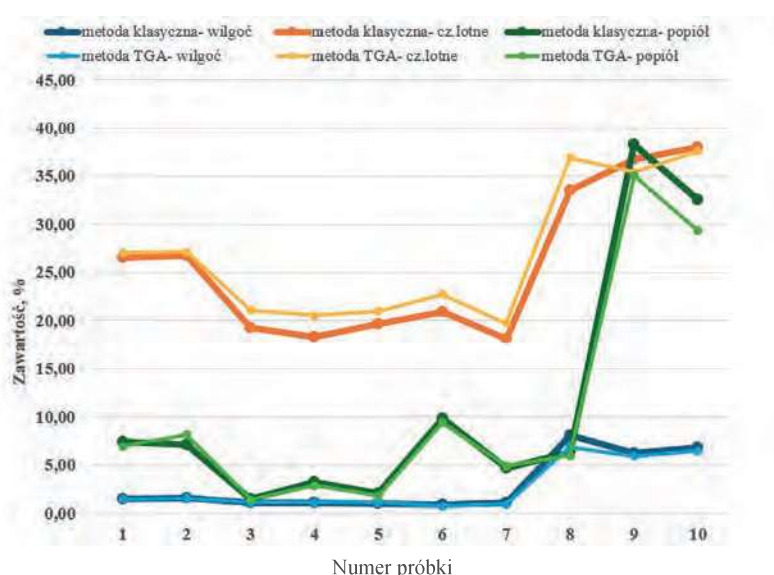


Fig. 2. Comparison of the results of thermogravimetric and classical analysis on the content of moisture, volatile matter and ash in coal samples

Rys. 2. Porównanie wyników analizy termograwimetrycznej i wagowej na zawartość wilgoci, części lotnych oraz popiołu w próbkach węgla

opału. Zdecydowanie wyróżniały się próbki węgla brunatnego, w których zawartość popiołu była kilkakrotnie większa niż w pozostałych badanych próbkach. Różnice te można zaobserwować zarówno w analizie klasycznej, jak i w badaniach TGA.

Porównując analizy uzyskane metodą klasyczną i TGA (rys. 2), można stwierdzić, że obie metody dawały zbliżone wyniki, a największy wpływ na otrzymane wartości mógł mieć charakter próbki i ewentualnie jej niejednorodność. Oznaczenie zawartości wilgoci, części lotnych i popiołu następowało poprzez określenie ubytków masy na krzywej termograwimetrycznej (integracja i pomiar za pomocą programu STARE)¹⁷. Pierwsze nachylenie i spadek masy próbki było zazwyczaj najniższym nachyleniem na całej krzywej i powstawało na skutek utraty wilgoci spowodowanej suszeniem w temperaturze poniżej 150°C¹⁸. W zakresie

Table 3. Moisture, volatile matter and ash content analysis in samples of various types of coal using classical and thermogravimetric methods

Tabela 3. Porównanie zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu w próbkach różnego rodzaju węgla oznaczonych metodą klasyczną i termograwimetryczną

Próbka		Zawartość, % mas.					
		wilgoć		części lotne		popiół	
		klasyczna	TGA	klasyczna	TGA	klasyczna	TGA
Węgiel kamienny	1	1,50	1,47	26,56	27,04	7,41	6,95
	2	1,53	1,56	26,75	27,16	7,13	8,18
	3	1,12	1,12	19,29	21,08	1,52	1,41
	4	1,07	1,12	18,27	20,56	3,22	2,87
	5	1,03	1,09	19,62	21,00	2,10	1,81
	6	0,85	0,73	20,90	22,76	9,86	9,43
	7	1,08	0,94	18,14	19,73	4,69	4,91
Węgiel ze składu	8	8,11	6,89	33,54	36,94	6,30	5,97
Węgiel brunatny	9	6,26	5,91	36,75	35,41	38,30	35,07
	10	6,81	6,47	38,06	37,63	32,53	29,36

temp. 200–900°C obserwowano bardzo dużą utratę masy, szczególnie duża była w przypadku biomasy¹⁴⁾. W temp. 200–600°C następowała największa utrata masy próbki spowodowana uwolnieniem się ditlenku węgla oraz metanu, w zakresie temp. 450–600°C uwalniał się chemicznie związany CO₂ oraz chemicznie utworzona woda, a w 600–900°C tempo utraty masy malało w związku z przekształcaniem się związków zawierających węgiel oraz utlenianie zwęgleń aż do osiągnięcia stałej masy¹⁰⁾. Metoda TGA jest precyzyjna, szybka, łatwa i pozwala na analizę próbek w sposób optymalny¹⁹⁾. Możliwe jest, że wilgoć analizowana klasycznie dawała zawyżone wyniki, co było widoczne w uzyskanych rezultatach badań (tabela 3, rys. 2), co mogło być związane z uwalnianiem części lotnych wraz z wodą²⁰⁾.

Podsumowanie

Dzięki przeprowadzonym badaniom można wnioskować, że wyniki analiz TGA oraz otrzymane metodą klasyczną są zgodne i porównywalne. Metoda termogravimetryczna jest jednak szybszą analizą (45 razy), do której wymagana jest dużo mniejsza ilość próbki (600 razy) niż w metodzie klasycznej (wagowej). To wskazuje na większą skuteczność i możliwość szerokiego zastosowania metody termogravimetrycznej do analiz *proximate*, także w przypadku bardzo małej ilości posiadanego surowca. Dodatkowo oznaczenie każdego parametru metodą klasyczną wiąże się z kilkakrotnym ważeniem próbki lub samych tygielków, przenoszeniem próbek do/z eksykatora, co może zwiększać ostateczny błąd pomiaru. Należy pamiętać o odpowiednim przygotowaniu i homogenizacji próbki, co ma znaczący wpływ na powtarzalność wyników, w szczególności w metodzie termogravimetrycznej, gdzie naważka jest bardzo mała.

Badania wykonano w ramach pracy statutowej pt. „Analiza porównawcza proximate dla ciał stałych z zasto-

sowaniem klasycznych metod oraz analizy termicznej (TG)” – praca INiG-PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia 66/SG/23, nr archiwalny DK-4100-49/23.

Otrzymano: 11-02-2025

Zrecenzowano: 20-02-2025

Zaakceptowano: 25-03-2025

Opublikowano: 18-04-2025

LITERATURA

- [1] R. Przygodzka, A. Badora, K. Krukowski, K. Kud, J. Mioduszewski, M. Woźniak, *Odnawialne źródła energii w rolnictwie Polski Wschodniej – uwarunkowania rozwoju*, Fundacja Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych, Białystok 2023.
- [2] A. Grała, M. Zieliński, M. Dudek, M. Dębowski, K. Ostrowska, *Technologie kondycjonowania biomasy lignocelulozowej przed procesem fermentacji metanowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.
- [3] D.S. Bajwa, T. Peterson, N. Sharma, J. Shojaeiarani, S.G. Bajwa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, **96**, 296.
- [4] J. Cai, Y. He, X. Yu, S.W. Banks, Y. Yang, X. Zhang, Y. Yu, R. Liu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, **76**, 309.
- [5] ASTM D3173/D3173M – 17a:2017, *Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke*.
- [6] ASTM D3174 – 12:2020, *Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal*.
- [7] PN-G-04516:1998, *Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową*.
- [8] A. Strandberg, P. Holmgren, M. Broström, *Fuel Process. Technol.* 2017, **156**, 107.
- [9] O. Olatunji, S. Akinlabi, M. Mashinini, S. Fatoba, O. Ajayi, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018, **423**, 012175.
- [10] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J.L. Bueno, *Bioresour. Technol.* 2013, **139**, 1.
- [11] https://resources.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/app_proximate_analysis_coal_coke.pdf, dostęp 6 grudnia 2023 r.
- [12] M. Ottaway, *Fuel* 1982, **61**, 713.
- [13] M. Lapuerta, J.J. Hernández, J. Rodríguez, *Biomass Bioenerg.* 2004, **27**, nr 4, 385.
- [14] S. Park, S.J. Kim, K.C. Oh, L. Cho, Y. Jeon, C. Lee, D. Kim, *Energy Rep.* 2022, **8**, 12038.
- [15] S. Werle, *Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2021.
- [16] K.B. Cantrell, J.H. Martin, K.S. Ro, *J. ASTM Int.* 2010, **7**, nr 3, 1.
- [17] M. Wagner, *Thermal analysis in practice*, Mettler Toledo, Schwerzenbach 2017.
- [18] A. Zheng, J. A. Koziński, *Fuel* 2000, **79**, 181.
- [19] S. Li, N. Whitely, W. Xu, Q. Pan, *Fundamentals of TGA and SDT*, Western Kentucky University, 2005, 111.
- [20] S. Jędrzychowska, A. Kowalczyk, *Nafta-Gaz* 2022, **5**, 393.

