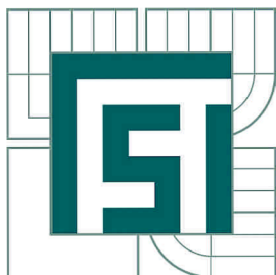


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

TERMICKÁ ANALÝZA PALIV

THERMAL ANALYSIS OF FUELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ZBYNĚK ŠRÁMEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JIŘÍ MOSKALÍK, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Zbyněk Šrámek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Energetika, procesy a ekologie (3904R030)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Termická analýza paliv

v anglickém jazyce:

Thermal analysis of fuels

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Seznámení se s laboratorními metodami termické analýzy. Měření vlastností materiálu a paliv pomocí termogravimetrické analýzy.

Cíle bakalářské práce:

Student provede rešerši na téma termická analýza materiálů a paliv. Metoda termogravimetrické analýzy bude laboratorně ověřena na analyzátoru STA 449 Jupiter.

Seznam odborné literatury:

Vybrané normy ČSN (např. třída 44)

Internetové zdroje:

www.tzb-info.cz

www.biom.cz

www.netzsch.com

<http://cs.mt.com>

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jiří Moskalík, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 21.11.2013



doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

ABSTRAKT

Tato práce má za úkol seznámit čtenáře s problematikou termické analýzy jako samostatné vědní disciplíny. První část je velice informativní a uvádí čtenáře do probírané tematiky. Ve druhé části jsou probírány stěžejní metody, které jsou s termickou analýzou neodmyslitelně spjaté. Poslední část práce je zaměřena na provedení a vyhodnocení termogravimetrické analýzy vzorku biomasy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Termická analýza, termogravimetrická analýza, termogravimetrie, diferenční termická analýza, diferenční skenovací kalorimetrie, biomasa, celulóza, hemicelulóza, lignin, termický rozklad.

ABSTRACT

The main goal of this thesis is to introduce the field of thermal analysis as an independent scientific discipline. The first section is mostly informative and introduces into a concept of thermal analysis. The second part describes the most fundamental and essential methods of thermal analysis and the last section is focused on evaluating a real thermogravimetric experiment which deals with biomass sample.

KEY WORDS

Thermal analysis, thermogravimetric analysis, thermogravimetry, differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, biomass, cellulose, hemicellulose, lignin, thermal decomposition.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ŠRÁMEK, Z. Termická analýza paliv. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 54 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Moskalík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým vlastním dílem a zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Jiřího Moskalíka, Ph.D. za použití literatury, uvedené v seznamu.

V Brně, dne 26. května 2014

.....

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Moskalíkovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady během vypracování této práce.

OBSAH

Úvod	15
1 Úvod do problematiky termické analýzy	16
1.1 Vymezení pojmu termická analýza	16
1.2 Počátky termické analýzy	16
1.3 Charakteristické vlastnosti termické analýzy	17
1.4 Zařízení pro termickou analýzu	18
2 Metody termické analýzy	19
2.1 Termogravimetrická analýza	19
2.1.1 Termováhy	20
2.1.2 Parametry, ovlivňující výsledky měření	21
2.1.3 Typ atmosféry	21
2.1.4 Parametry vzorku	21
2.1.5 Typ nosiče	22
2.1.6 Teplotní program	23
2.1.7 Interpretace termogravimetrických křivek	24
2.1.8 Derivační termogravimetrická analýza	26
2.2 Diferenční termická analýza	27
2.2.1 Základní princip	27
2.2.2 Parametry, ovlivňující výsledky měření	28
2.2.3 Derivační diferenční termická analýza	30
2.3 Diferenční skenovací kalorimetrie	31
2.3.1 Typy analyzátorů, používaných při diferenční skenovací analýze	31
2.3.2 Srovnání DSC a DTA	33
2.4 Interpretace DTA a DSC křivek	34
2.5 Další metody termické analýzy	35
2.6 Kombinované a simultánní metody	36
3 Termická analýza paliv	38
3.1 Komponenty rostlinné biomasy	38
3.2 Termické vlastnosti složek rostlinné biomasy	41
3.3 Termické vlastnosti rostlinné biomasy	43
3.4 Termická analýza rostlinné biomasy	44
Závěr	50
Seznam použitých zdrojů	51
Seznam použitých zkratk a symbolů	54

ÚVOD

Svět kolem nás je tvořen z materiálů, které mají nejrůznější vlastnosti. Vlastnosti, kterými materiál disponuje jsou dány jeho chemickým složením a fyzikálním stavem. Tyto jsou však měněny neustále jako důsledek setrvačnosti přírody, toužící po dosažení rovnovážného stavu. Na Zemi je tento stav pouhou představou, a tak celý materiální svět kolem nás vibruje a mění své vlastnosti v závislosti na okolních podmínkách neustále.

Termická analýza (dále TA) je vědní disciplínou, která si klade za cíl zkoumat materiály z pohledu jejich termiky. To je často důležité, protože potřebujeme zvolit vhodný materiál, který při vystavení tepelným účinkům plní funkci, kterou potřebujeme. Můžeme pak stanovit budoucí chování materiálu i v takových situacích, kdy je okolní působení tepelných účinků extrémní. Do vysokých teplot tedy používáme materiály, které jsou např. teplu-vzdorné, žáru-vzdorné, odolné vůči vysokoteplotní korozi, ale i takové, které např. neplastizují, vedou dobře teplo, či jimi teplo dobře prostupuje, dokážou jej dobře pojmout nebo jej naopak zadržují apod. TA je široce používána v mnoha oborech. V posledních letech se používání termo-analytických metod stále rozšiřuje a za současné poptávky průmyslu vznikají modernější a ekonomicky výhodnější zařízení, které jsou oproti předchozím sériím vybaveny kvalitnější elektronikou a kvalitnějším programovým vybavením. Tím je provádění analýz ještě pohodlnější a také výsledkově bohatější, kvůli snaze průmyslu kombinovat více přístrojů do jednoho celku. TA se začíná uplatňovat v nejrůznějších výzkumech vědci a inženýry po celém světě, a tak si tohle téma získalo širokou základnu studijních materiálů v několika jazycích po celém světě, nevyjímaje českých textů.

TA se hojně využívá např. v petrochemickém, chemickém, farmaceutickém (výroba léčiv), zemědělském a potravinářském, automobilovém, leteckém a textilním průmyslu, či při analýze kovů. Největším zastoupení TA je však v průmyslu, spojeném s výrobou a analýzou polymerů, který také výrazně přispěl k jejímu rozvoji. TA paliv je ve většině případů prováděna z hlediska jejich životnosti (rafinerie, přeprava, skladovatelnost) a efektivnosti spalovacích procesů.

Tato práce podává stručný a ucelený přehled o tom, jakých metod se při zkoumání materiálu, vystavenému teplotním změnám, používá. Zkoumání paliv je jen jedna z mnoha aplikací TA. V poslední kapitole je zahrnuta analýza vzorku biomasy, která má za úkol podat čtenáři bližší náhled na to, jakým způsobem může vyhodnocování analýzy probíhat.

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY TERMICKÉ ANALÝZY

1.1 Vymezení pojmu termická analýza

Při vývoji termické analýzy a snahách o zachycení přesného vymezení tohoto pojmu bylo naznačeno několik definic, které se tento pojem snaží co nejvíce vystihnout. Já zde uvedu definici, která je sice stručnější, než většina náležitých definic, zato však vystihuje nejpodstatnější vlastnost termické analýzy a je pro potřebu mé práce zcela postačující.

„Termická analýza je pojem, označující zkoumání změn vlastností vzorku materiálu, které jsou závislé na způsobené tepelné změně.“ [1]

Termická analýza je tedy proces zkoumání vlastností materiálu, resp. materiálového vzorku, a to v závislosti na jeho teplotní změně. Někdy je také pojmem termická analýza označována skupina měřících metod, které sdílejí výše uvedenou vlastnost. Těchto metod vzniklo od počátků termické analýzy několik a stručný přehled z těch vůbec nejpoužívanějších je uveden v Tab. 1.1.

Sledovaná vlastnost	Název metody	Označení
Hmotnost	Termogravimetrická analýza	TGA
	Detekce uvolněných plynů	EGD
	Analýza uvolněných plynů	EGA
Teplota	Diferenční termická analýza	DTA
Entalpie	Diferenční skenovací kalorimetrie	DSC
Rozměr	Termodilatometrie	-
Mechanické vlastnosti	Termomechanická analýza	TMA
Akustické vlastnosti	Termosonimetrie, Termoakustika	-
Optické vlastnosti	Termooptometrie	-
Elektrické vlastnosti	Termoelektrometrie	-
Magnetické vlastnosti	Termomagnetometrie	-

Tabulka 1.1: Základní rozdělení metod termické analýzy. Převzato a upraveno z [2].

1.2 Počátky termické analýzy

Všechny materiály kolem nás podléhají tepelným účinkům. Studium tepelných účinků na materiály má jistě dlouhou historii, ať už od pokusů člověka vytvořit keramiku, extrahovat kovy, až po výrobu skla. Později např. vývoj termometrie, kalorimetrie a v neposlední řadě popis termodynamických zákonů. Ve zkratce - teplo je jedna z forem, kterými může být energie přenášena. Tento přenos vyžaduje teplotní rozdíl a tři mechanismy přenosu energie byly rozpoznány: vedením, prouděním a sáláním. Termodynamické zákony hovoří o tepelné rovnováze (nultý), zachování energie (první), směru spontánních procesů zahrnujících tepelnou přeměnu (druhý) a vztažném bodu pro měření entropických veličin (třetí). Abychom mohli

zjistit užitečné kvalitativní a kvantitativní informace o tepelných účincích na materiál, musíme použít sofistikované zařízení. Koncem 19. století začaly být experimenty na zkoumání tepelných účinků více kontrolované a ve větším množství.

Komerční přístrojové vybavení pro termickou analýzu je tedy relativně moderní záležitostí. Sériová výroba prvních zařízení začala až začátkem padesátých let 20. století. Až do sedmdesátých let bylo prodáno několik větších zařízení a některé z nich jsou stále vyráběny i v dnešní době. Princip měření je od té doby stále stejný. Obrovský krok vpřed v evoluci vědeckých zařízení a analyzování dat nastal s příchodem digitálních počítačů, kdy nahrazení analogových počítačů digitálními výrazně zlepšilo schopnosti ovládat, měřit a vyhodnocovat experimenty s mnohem větší pohodlností a přesností. Již se nemuselo opakovat měření, kvůli špatně nastavené citlivosti a přesnost měření významně vzrostla. Čas, potřebný k vyhodnocení výsledků se významně snížil a spousta měřících přístrojů byla automatizována. Použití automatického vyměňování vzorků zvýšilo výkonnost zařízení až trojnásobně a analýza mohla probíhat ve dne v noci.[1] K doplnění automatického vzorkování - chladičí jednotky již mohly být vypnuty, či zapnuty v nastavený čas, pokud byl operátor nepřítomný.[1] Počet výrobců v posledním desetiletí trochu klesl, stále jich je však značné množství. Ačkoliv někteří jsou výhradně specializovaní, téměř všechny společnosti pro výrobu termoanalytických zařízení produkují jedno nebo více zařízení pro DSC. Diferenční skenovací kalorimetrie a termogravimetrie patří v oblasti termické analýzy mezi nejpopulárnější metody a v současnosti jsou tyto dvě metody běžně kombinovány do jednoho přístroje, který umožňuje provádět současnou analýzu vzorku (viz. Kapitola 2.6). Důležité milníky ve vývoji novodobé termické analýzy ukazuje Tab. 1.2.

r. 1899	Robert Austen představil základy DTA
r. 1915	Představení mechanismu tzv. termováh Hondou, tzn. vytvoření základu pro vznik přístrojů termogravimetrické analýzy
r. 1945	Vyrobena první zařízení pro termogravimetrickou analýzu
r. 1960	Představení propracovaných přístrojů pro DTA
r. 1964	Vynález a patent DSC
r. 1965	První mezinárodní konference termické analýzy v Aberdeenu, Skotsko
r. 1968	Druhá mezinárodní konference termické analýzy v Bostnu, USA
	Založení Mezinárodní konfederace pro Termickou Analýzu a Kalorimetrii (ICTAC)
r. 1969	První publikace vědeckého časopisu o termické analýze <i>Journal of Thermal Analysis</i>

Tabulka 1.2: Důležité milníky vývoje termické analýzy. Převzato a upraveno z [2].

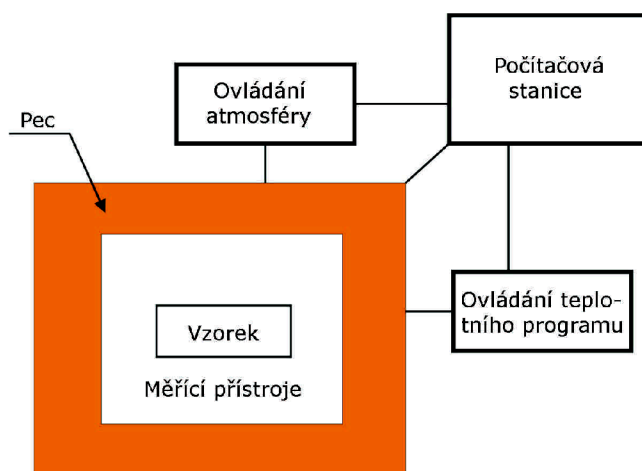
1.3 Charakteristické vlastnosti termické analýzy

1. Vzorek může být analyzován v širokém teplotním rozsahu a s použitím nejrůznějších teplotních programů, které umožňují nastavit rychlosti ohřevu nebo udržet izotermické podmínky.
2. Vzorky jsou nejčastěji pevného skupenství, jde však použít vzorky kapalného skupenství, či gel.
3. Jde použít různých forem vzorku: prášek, povlak, granule, vlákno, tkanina, destička apod.
4. Jsou používány vzorky s nízkou hmotností, běžně v rozsahu $0,1 \mu\text{g}$ - 100 mg.[2]
5. Délka trvání analýzy se pohybuje v rozmezí několika minut a může trvat i několik hodin.

6. Atmosféra v blízkosti vzorku je volena.
7. Vzorek může být předem žhán, vytvrzen či vysušen. Jeho předešlá tepelná historie může být smazána a načten nový teplotní program.
8. Dnes je již mnoho termo-analytických přístrojů dostupných za přiměřenou cenu.[2]

1.4 Zařízení pro termickou analýzu

Všechny přístroje termické analýzy mají určité společné znaky. Vzorek je umístěn v termicky odolném kelímku (nebo na pánvičce) a to v peci s kontrolovanou atmosférou, která uvnitř obsahuje zabudované měřicí přístroje. Dále je vystaven určitému teplotnímu programu, který je řízen počítačem. Během tohoto procesu je sledována jedna, nebo více vlastností vzorku. Vlastnosti vzorku jsou převedeny pomocí vhodných transduktorů (zesilovačů) na měřitelné elektrické hodnoty napětí a proudu, které jsou dále převedeny na odpovídající veličiny.[6] Různorodost metod termické analýzy pramení právě z různosti zkoumaných vlastností a použitých typů transduktorů. Měření je prováděno kontinuálně a míra zvyšování teploty je většinou lineární s časem, není to však podmínkou. Výsledkem takovéhoto měření jsou termo-analytické křivky a vlastnosti těchto křivek jsou způsobeny ději, probíhajícími ve studovaném vzorku. Tyto termo-analytické křivky jsou vykresleny na počítači pomocí vhodného softwaru, který je dodáván se zařízením. Obdržené výsledky mohou záviset jak na provozních parametrech, tak na parametrech vzorku (viz. Kapitola 2.1.2).



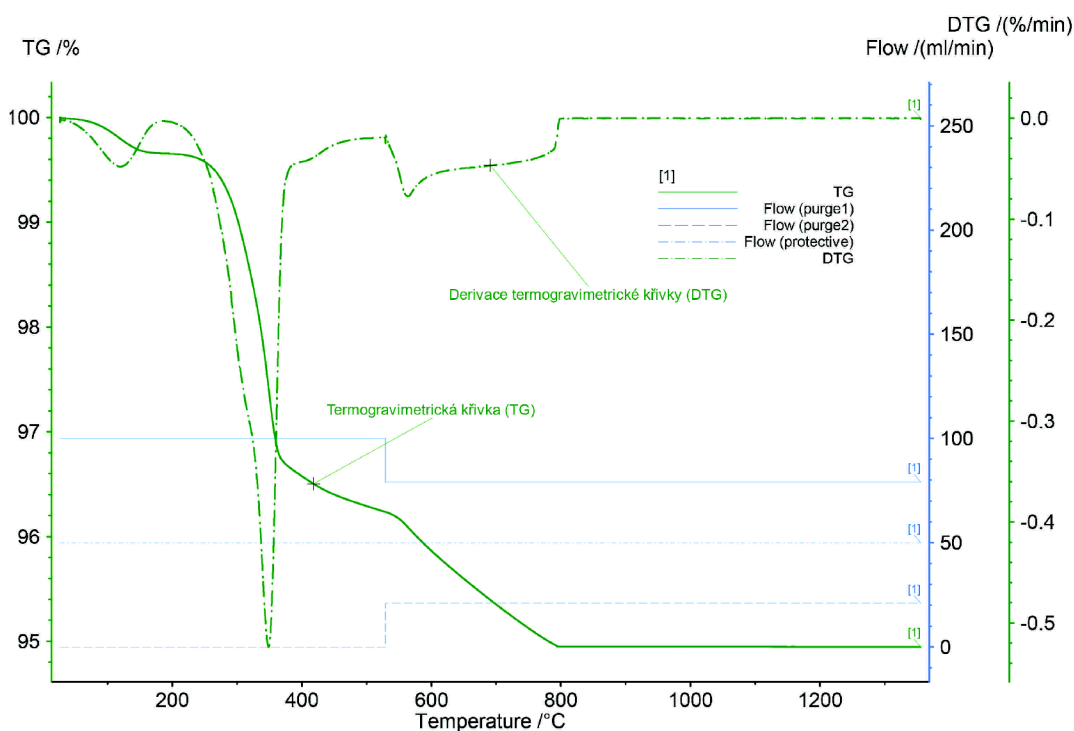
Obrázek 1.1: Obecné schéma termického analyzátoru. Převzato a upraveno z [2].

Moderní termo-analytické přístroje jsou obecně propojeny s počítačovou stanicí, která dohlíží na operace zařízení. Těmi mohou být například kontrola teplotních rozsahů, ohřívací a ochlazovací rychlost, průtok plynu pece, výměna vzorků, ukládání a zpracovávání dat apod. V moderních přístrojích se používá jediná počítačová stanice, k ovládání několika přístrojů současně. Zařízení pro termickou analýzu bez počítačové stanice se používalo hlavně při vzniku termické analýzy, přesto se však někde vyskytují tyto i v dnešní době - data jsou pak shromážděna na papír pomocí datového záznamníku, který zpracovává elektrický signál, přičemž potřebné výpočty jsou dále provedeny ručně.[2]

2 METODY TERMICKÉ ANALÝZY

2.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA), zkráceně termogravimetrie (TG) je metoda, u které je hmotnost vzorku měřena jako funkce teploty (nebo času), zatímco je vzorek podroben zvolenému teplotnímu programu ve zvolené atmosféře. Typicky je vzorek ohříván lineárním nárůstem teploty (dynamické měření), držen na konstantní teplotě (isotermické měření), nebo je vystaven nelineárnímu teplotnímu nárůstu. Výběr vhodného teplotního programu závisí zejména na typu informací, které se chceme o vzorku dozvědět. Typicky jsou teplotní rozsahy pro termogravimetrické přístroje omezeny teplotou 1200 °C, s časem se však tato horní hranice zvyšuje a dnes již existují komerční přístroje, které jsou schopny provádět analýzu v okolí teplot až 2500°C.[7] Očistující plyn proudí kolem mikrováh a vytváří tak atmosféru, v které analytické měření probíhá. Ta může být inertní (dusík, argon, helium), oxidační (vzduch, kyslík) nebo redukční (např. plyn o 10% vodíku a zbytku dusíku), dále se její obsah vlhkosti může lišit od velmi suché až po nasycenou a její typ, či parametry lze změnit během měření. Měření hmotnostních změn vzorku je zajištěno mikrováhami. Výsledkem termogravimetrické analýzy je termogravimetrická křivka (TG křivka). Ta znázorňuje závislost procentuálního množství původní hmotnosti vzorku na teplotě, či čase. Doplnkovou informací může být vykreslení první derivace termogravimetrické křivky (DTG křivka). Ta nám vykreslí, s jakou rychlostí se v závislosti na teplotě hmotnost vzorku mění (jednotka závislé proměnné je [%/°C]). Vzorek ztrácí hmotu v důsledku jeho termického rozkladu, nebo díky jeho reakci s atmosférou a různé efekty mohou způsobit nejen ztrátu, ale i nárůst jeho hmotnosti.[3]



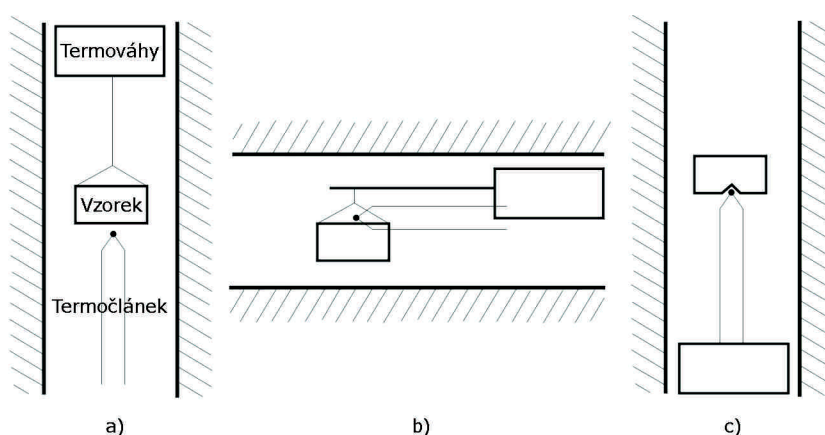
Obrázek 2.1: TG a DTG křivka vzorku pecky olivy; měřeno přístrojem NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]; pro vyhodnocení byl použit program *Proteus Analysis*[®] od firmy NETZSCH.

2.1.1 Termováh

Termováh jsou srdcem každého termogravimetrického analyzátoru. Jsou schopny měřit hmotnost vzorku s velkou přesností. Tři různé typy termováh jsou schématicky naznačeny v Obr. 2.2 a jsou zde také zakresleny typické pozice termočlánků, tj. snímačů teploty vzorku. V dnešní době jsou používány pouze váhy, založeny na kompenzačním principu. Důležité si je uvědomit, že termováh udržují pozici vzorku v peci stále stejnou - i přesto, že se jeho hmotnost díky termickému rozkladu mění. Seběmenší změna hmotnosti je termováhami zaznamenána a okamžitě kompenzována opačným směrem tak, aby se vzorek opět dostal do své původní pozice a byl tak vystaven co nejpodobnějším podmínkám, jakým čelil před změnou jeho hmotnosti.[3] Kdyby vzorek svou polohu v peci v průběhu analýzy měnil, mohlo by se stát, že by byl vystaven odlišné teplotě a měření by nebylo tak přesné. Při pohybu vzorku v peci by byl vzorek vystaven jinému teplotnímu programu, který je počítán přesně na jeho stálou pozici. Lineární nárůst teploty v ohnisku zdroje tepla by se tak mohl stát nelineárním nárůstem teploty ve vzorku.

Změna hmotnosti vzorku, tzn. jeho polohy, je zaznamenávána nejčastěji optickými senzory. Nosič vzorku stíní paprsku, který je vysílán od zdroje měřicího zařízení na detektor a seběmenší změna intenzity záření, zaznamenána na detektoru je brána, jako změna hmotnostní, přičemž je dále ihned vykompenzována tak, aby byla intenzita záření měřicího zařízení (sejmutá detektorem) opět stejná, jako hodnota původní před změnou hmotnosti.[4]

V dnešní době už není termogravimetrie prováděna samostatně, jako tomu bylo na počátku rozvoje termické analýzy. Většina moderních přístrojů umožňuje tzv. simultánní měření. Pokud do pece vložíme paralelně další nosič s dalším vzorkem, který v rozsahu studovaných teplot nepodléhá žádným fyzikálním ani chemickým změnám, jehož teplotu snímá další termočlánek, lze za současného měření termogravimetrie provádět i diferenční termickou analýzu (popř. diferenční skenovací kalorimetrii). Při jednom měření jsme tedy za stejný čas schopni dostat mnohem více informací o vzorku (viz. Kapitola 2.6).



Obrázek 2.2: Základní typy termováh; a) Vertikální uspořádání shora (plnění shora) b) Horizontální uspořádání z boku (plnění z boku) c) Vertikální uspořádání zesponu (plnění zesponu). Převzato a upraveno z [3, 7].

2.1.2 Parametry, ovlivňující výsledky měření

Termogravimetrické měření ovlivňují různé faktory. Mezi hlavní faktory patří následující:

- Typ atmosféry - vzduch, dusík, argon apod., ale i tlak a vlhkost atmosféry
- Parametry vzorku - velikost, hmotnost, homogenita, struktura apod.
- Parametry nosiče (kelímku, pánvičky, tyglíku) - velikost, tvar, materiál
- Změny ve fyzikálních a chemických vlastnostech vzorku během měření
- Teplotní program - zejména teplotní gradient

2.1.3 Typ atmosféry

Jedna z věcí, které ovlivňují průběh TG křivek je typ atmosféry. Vhodná atmosféra může vzorku umožnit reakce, které urychlí, resp. zpomalí jeho termický rozklad. Pokud bude mít vzorek možnost reagovat za jeho termického rozkladu s kyslíkem (vzduchem), jeho termický rozklad se může díky vznikajícím exotermickým reakcím hoření znatelně urychlit. V případě zvolení atmosféry bez kyslíku budou exotermické reakce hoření zcela potlačeny a je pravděpodobnější, že termický rozklad bude oproti předchozím podmínkám trvat delší dobu. Dále jsou důležitými tlak a vlhkost v peci. Snížením tlaku lze dosáhnout lepšího rozlišení dvou dějů, které při normálním tlaku probíhají současně. Ztráta hmoty v důsledku vypařování těkavých látek se často vyskytuje za normálního tlaku při stejných teplotách, jako rozkladné reakce ve vzorku a proto jsou obtížně rozlišitelné.[12] Snížením tlaku v peci se budou vlhkost a další těkavé látky vypařovat při nižších teplotách a zároveň tohle snížení tlaku neovlivní teplotu rozkladu, snížením tlaku však omezíme přenos tepla z pece do vzorku a měla by se tak provést kalibrace teploty při sníženém tlaku, aby byl zachován požadovaný teplotní program.[12] Vlhkost v peci způsobuje interakci vody se vzorkem a to může mít významný vliv na materiálové vlastnosti vzorku (např. na teplotu plastifikace skla).[12] Termogravimetrické měření pod kontrolovanou vlhkostí se používají zejména při studování adsorpčních a desorpčních jevů.[12]

2.1.4 Parametry vzorku

Předtím, než přistoupíme k analytickému experimentu, mělo by se zvážit několik základních pravidel, jak vybrat a připravit vhodné parametry vzorku. Těmi jsou zejména:

- Vzorek má co nejvíce charakterizovat zkoumaný materiál
- Hmotnost vzorku by měla být odpovídající pro přesnost měření, kterou test požaduje
- Co nejmenší poškození vzorku připravujícím procesem (fyzikální změny)
- Co nejmenší kontaminace vzorku připravujícím procesem (chemické změny)

Obecná forma vzorku, jeho struktura a tvar ovlivňují rychlost difuzních procesů, reagujících produktů a také přenos tepla (tepelná vodivost), uvnitř vzorku.[12] Hmotnost vzorku také ovlivňuje rychlost jeho ztráty hmotnosti a to právě díky různým kvalitám difuzních procesům a přenosu tepla.[12] Je důležité mít na paměti, že k porovnání dat z jednotlivých analýz je potřeba porovnávat vzorky stejných hmotností (nebo alespoň přibližných) a také podobné struktury a tvaru (např. hrubost prášku).[12]

2.1.5 Typ nosiče

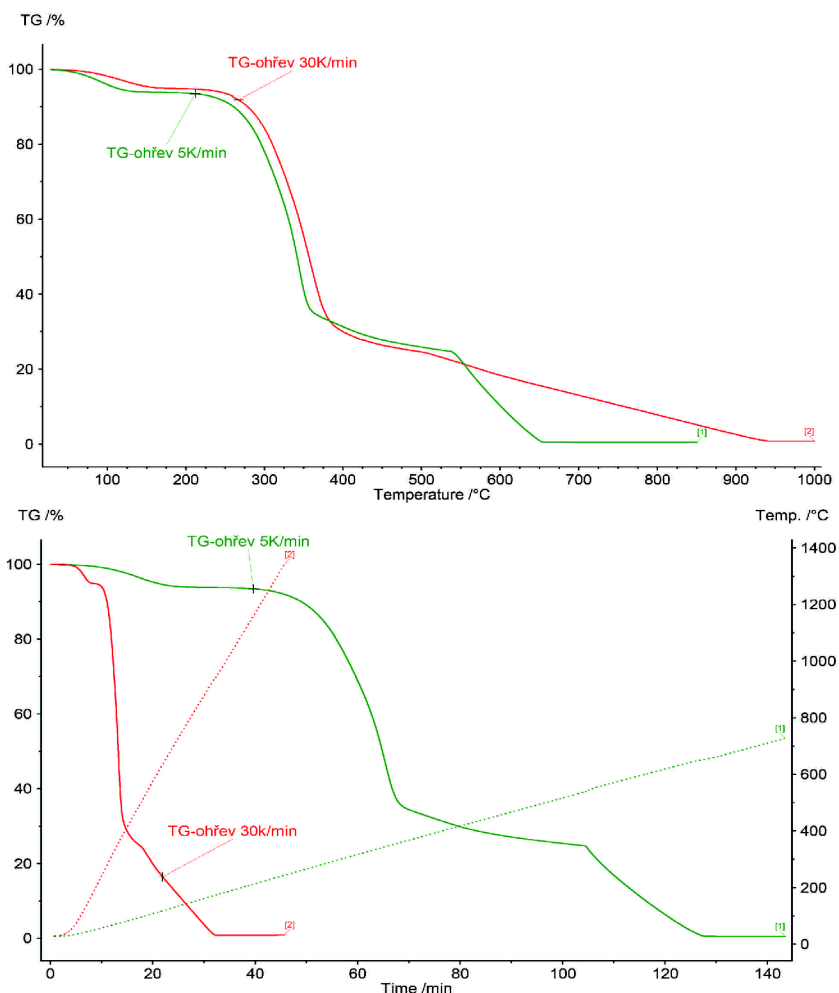
Je důležité vybrat vhodný typ nosiče (kelímku, pánvičky, tyglíku). Během analytického měření kelímek nesmí bránit prostupu atmosféry. Na druhou stranu, v některých případech může být ze začátku důležité zajistit vzorek neprodyšně, tak aby se vzorek nedostal do kontaktu s obtékající atmosférou. Víčko kelímku se pak propíchne přímo předtím, než začne měření. Obecně platí, že kelímek nesmí nijak bránit probíhající dějům ve vzorku a materiál, ze kterého je kelímek vyroben nesmí nijak reagovat se vzorkem. Je lepší používat inertní a termicky vysoce odolný safírový nebo porcelánový kelímek oproti kelímku platinovému, protože platina vstupuje do mnoha reakcí jako katalyzátor a proto tak některým dějům pomáhá a ty pak probíhají rychleji, než ve skutečnosti.[7] Platina má však výbornou tepelnou vodivost, proto lze někdy kombinovat vlastnosti platiny s jinými kovy a tvořit tak požadované slitiny v rámci stanovených kompromisů. Obecně se nejvíce kelímků vyrábí z oxidu hlinitého (Al_2O_3 , korund) a jejich hlavní výhodou je, že mohou být použity až pro teploty okolo 1600 °C.[7] Safírové kelímky jsou odolné ještě více a jsou tedy vhodné k měření kovů s vysokými teplotami tání, jako je např. železo.[7] Podstatným vlivem však zůstává, jestli bude použit zcela otevřený kelímek, nebo kelímek s dírkou ve víčku. V prvním případě bude atmosféra v kelímku shodná s atmosférou v peci, kdežto v druhém případě bude atmosféra v kelímku daná produkty termického rozkladu, vznikajícími v důsledku tepelného rozkladu vzorku (což je mnohdy bližší skutečným podmínkám). Bylo vysledováno, že v uzavřeném kelímku s malým otvorem bývá ztráta hmotnosti posunuta k vyšším teplotám (termický rozklad probíhá pomaleji).[7]



Obrázek 2.3: Vlevo: Běžné typy nosičů vzorků pro TG a DSC. Převzato a upraveno z [10]; Vpravo: Konstrukce držáků vzorků. Převzato a upraveno z [24].

2.1.6 Teplotní program

Teplotní program je jedním ze základních parametrů, které mohou ovlivnit výsledek měření. Aby mohl teplotní program proběhnout co nejpřesněji, je nutné zajistit co nejlepší přestup tepla z pece na vzorek a zajistit co nejpřesnější určení teploty vzorku a pece. Teplota pece se tedy od vzorku liší (v důsledku omezené tepelné vodivosti). Tato odchylka mezi skutečnou teplotou vzorku a teplotou měřenou (která je závislá na teplotním programu) se stanovuje tepelnou kalibrací - toho je obvykle dosaženo použitím čistých kovů, které mají výbornou tepelnou vodivost a u kterých víme přesně, kdy u nich např. probíhá teplota tavení, či změna krystalické struktury.[4] Dále se je třeba rozmyslet, jaký rozsah teplot bude analýza potřebovat (spodní hranice je u přístrojů dána pokojovou teplotou, horní hranice se u většiny přístrojů pohybuje okolo 1200 °C). Po zvolení vhodného teplotního programu je nutné zvolit teplotní gradient, tzn. jakou měrou bude zatížen nárůst, či pokles teploty (nastavení rychlosti ohřevu, resp. ochlazování). Ve většině případů se volí lineární nárůst teploty, a to s gradientem v rozmezí 1-20 °C/min.



Obrázek 2.4: Efekt dvou různých teplotních gradientů na stejný vzorek dřevěné pelety; měřeno přístrojem NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]; pro vyhodnocení byl použit program *Proteus Analysis*[®] od firmy NETZSCH.

Teplotní gradient ovlivňuje výsledný tvar TG křivky výrazně a pokud bychom zvolili teplotní gradient moc velký (s rychlým nárůstem teploty v peci), dojde k překrytí dílčích jevů, vyskytujících se v průběhu celého experimentu a v tomto důsledku ke ztrátám důležitých informací (viz. Obr. 2.4). Existují přístroje, které si tento teplotní gradient umí řídit samy - pokud je zaznamenaný úbytek hmotnosti příliš velký, automaticky teplotní gradient sníží a pokud je na druhou stranu příliš malý, zase jej zvýší.[4] Lze zvolit i lineární pokles teploty (chlazení vzorku definovanou rychlostí), avšak tento způsob je již náročnější jak z pohledu technického řešení, tak z pohledu přesnosti.[4] V posledním kroku se volí skladba teplotního programu. Jestli se zvolí lineární, či nelineární průběh. Jestli bude gradient probíhat od počáteční do koncové teploty, nebo bude program složen z dvou či více kroků ohřevů, ochlazování či výdrží na stejné teplotě (zkoumání izotermických dějů).

2.1.7 Interpretace termogravimetrických křivek

Hlavním výstupem termogravimetrické analýzy jsou termogravimetrické křivky. Na osu závislé proměnné je vynášen procentuální podíl počáteční hmotnosti, nebo přímo hmotnost. Na osu nezávislé proměnné je vynášena nejčastěji teplota, někdy čas. Obecně se ale ve většině případů používá kombinace procentuálního podílu s teplotou a to hlavně z důvodu jednoduššího porovnávání výsledků s ostatními analýzami. Hlavními informacemi, které mohou být z termogravimetrických křivek odečteny jsou:

- Plata - oblasti beze změn (tzv. oblasti termické stability)
- Oblasti se změnami hmotnosti, ať už nárůst či úbytek
- Dílčí hmotnostní úbytky
- Celkové hmotnostní úbytky

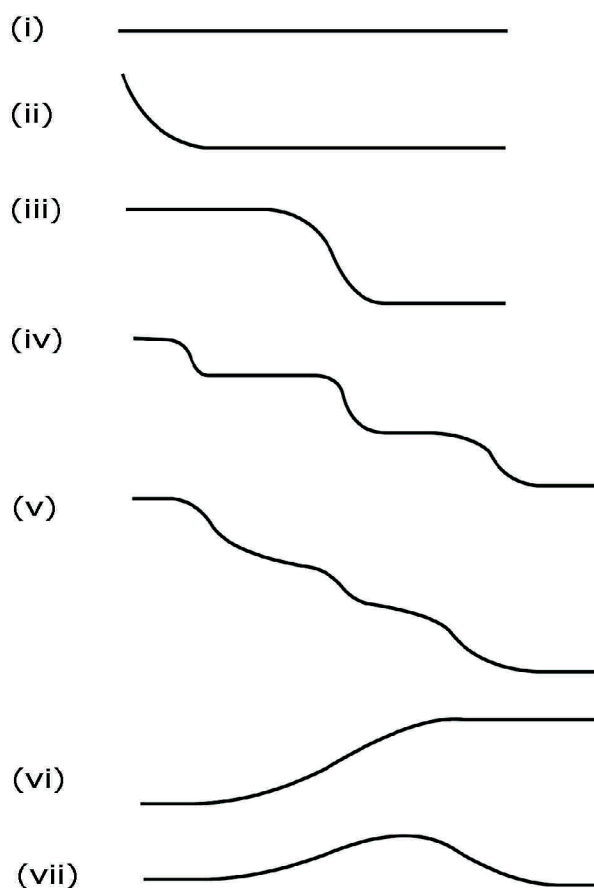
Tvary termogravimetrických křivek:

- Křivka bez zlomu - hmotnost se nemění (např. u tání)
- Křivka s počátečním úbytkem hmotnosti (např. sušení, či desorpce)
- Křivka se zlomem mezi dvěma platy (typický projev termického rozkladu)
- Křivka s několika zlomy mezi platy (termický rozklad probíhající ve více krocích)
- Křivka s několika zlomy bez plat
- Křivka s nárůstem hmotnosti (většinou jde o reakci pecního plynu se vzorkem, jakou je např. oxidace železa v pecní atmosféře s kyslíkem)

Někdy se může stát, že se na TG křivce vyskytnou úseky, které nijak nesouvisí s měřeným vzorkem. To může způsobit např. klesající hustota pecního plynu, která přirozeně stoupá se stoupaním teploty, nebo příliš velký průtok plynu, který by měl být po celou dobu analýzy konstantní.[4] Díky zvyšování teploty v peci ztrácí skutečná teplota pecního plynu lineární charakter, naprogramovaný teplotním programem, a dochází tak k závislosti nelineární, která

způsobí následné deformace TG křivky; to je samozřejmě velmi častý jev a proto se teplotní program kalibruje tak, aby byl teplotní nárůst v peci takový, jaký požadujeme.[4] Při velkých změnách hmotnosti vzorku, doprovázených únikem plynu může dojít k jeho vysunutí, nebo vysunutí jeho části; to jde potlačit překrytím tavicího kelímku víčkem s malým otvorem.[4]

Termogravimetrická analýza tedy popisuje děje, při kterých dochází ke změnám hmotnosti. Lze s ní určit jak dílčí úbytky (např. kolik hmotnosti vzorek ztratil v rozmezí daných teplot), tak i celkové hmotnostní úbytky (kolik zbylo tuhých částic po rozkladu) termického rozkladu. Z těchto úbytků lze pak usuzovat na obsah vázaných molekul vody nebo jiných rozpouštědel, obsah anorganických částí ve studovaném vzorku a nebo lze nepřímo určit molekulové hmotnosti látek, které vzorek obsahuje; lze určit rozsahy tepelných stabilit a teploty rozkladu látek a používá se také ke sledování sušících procesů, tepelných oxidací, reakcí v pevné fázi, reakcí pevných a plyných fází, katalytických reakcí, reakční kinetiky apod.[4] Používání termogravimetrie se rozšířilo z oborů anorganické chemie, biochemie, mineralogie a geologie k oblastem studování léčiv a polymerů.[4]



Obrázek 2.5: Základní typy TG křivek. Převzato a upraveno z [1].

Typ křivky (i): Ve vzorku probíhá děj, který není doprovázen změnou hmotnosti a nedochází k při něm k rozkladu ani k uvolňování těkavých látek. Není získána žádná informace, ačkoliv existují děje, které nevykazují žádnou změnu hmotnosti. Těmi mohou být např. reakce v pevné fázi, tání či polymerizace. Pro zjištění těchto dějů se musí použít dalších metod

(např. DTA), které tuto možnost jednoznačně vyřadí. Jakmile je tato možnost vyřazena, je možné prohlásit, že je vzorek v daném rozsahu teplot termicky stabilní.

Typ křivky (ii): Prudká počáteční ztráta hmotnosti je charakteristická pro sušení nebo desorpci. Takovéto děje nemají v praxi nějaké zvláštní významy. Je vhodné vzorek předem vysušit před tím, než začne analýza, nebo jej po tom, co vykáže charakter křivky (i) vrátit zpět na počáteční teplotu a spustit celou analýzu znovu, když už je vzorek vysušený a zbavený adsorbovaných plynů.

Typ křivky (iii): Křivka (iii) zobrazuje rozklad vzorku v jediném kroku, ohraničeného dvěma platy, reprezentujícími termicky stabilní výchozí látku a konečný produkt termického rozkladu.

Typ křivky (iv): Tento typ křivky označuje více krokový rozklad vzorku, přičemž jednotlivé kroky jsou odděleny platy. Obecně jde říci, že jde křivka rozdělit na tři části - termicky stabilní výchozí látka, meziprodukty a konečný produkt termického rozkladu.

Typ křivky (v): Zde jde také o více krokový rozklad vzorku, avšak jednotlivé kroky rozkladu už nejsou oddělené platy. V tomto případě již nelze hodnotit dílčí úbytky, pouze úbytek celkový a to mezi platy označujícími počátek analýzy a finální produkt termického rozkladu. Je zde vhodné zkontrolovat velikost teplotního gradientu. V případě, že by byl moc velký, je vhodné analýzu zopakovat při jeho nižší hodnotě. To může způsobit vykreslení typu křivky (iv), ve které jsme již schopni odečíst jednotlivé hmotnostní úbytky a získat tak více informací o daném vzorku.

Typ křivky (vi): Tato křivka zobrazuje nárůst hmotnosti, který je také možný. Ve většině případů je toto způsobeno reakcí vzorku s plyny pecní atmosféry (oxidace kovu).

Typ křivky (vii): Poslední křivka označuje spíše výjimečný stav. Tuhle křivku může způsobit termický rozklad již zoxidovaného vzorku, který je vystavený vyšším teplotám. Typickým příkladem může být stříbro, které se po vystavení kyslíkaté atmosféry oxiduje na oxid stříbrnatý (AgO), který se při vyšších teplotách rozkládá zpět na jednotlivé prvky.[1]

2.1.8 Derivační termogravimetrická analýza

Derivační termogravimetrická analýza (DTG) je doplňkovou a pomocnou metodou ke klasické termogravimetrii. Jde v podstatě o softwarovou nadstavbu, která je ale navzdory její jednoduchosti velice nápomocná. Hlavním cílem metody je zjištění průběhu derivace TG křivky, která je přímo naměřena experimentálně. Její hlavní uplatnění spočívá v přesnějším odečtení počátků, maxim, minim a konců jednotlivých dějů, v rámci celého termického rozkladu. Lze tak díky ní lepší rozpoznat, z kolika dílčích kroků se termický rozklad skládá, protože zjišťovat to pouze z TG křivky může být někdy dosti obtížné. Taky lze lepší odečíst jednotlivé části a důležité hodnoty dějů.

Tvarem jsou TG a DTG křivky úplně odlišné a většinou se zakreslují do jednoho grafu. Při změně hmotnosti se to na DTG křivce projeví tzv. píky, což jsou výkyvy od křivky, která by charakterizovala neměnnou hmotnost. Kladné hodnoty pík charakterizují s jakou rychlostí dochází ke hmotnostnímu úbytku a píky v záporných hodnotách charakterizují s jakou rychlostí dochází ke hmotnostnímu nárůstu. Pokud se hmotnost vzorku nijak nemění, v DTG křivce se to projeví vykreslím vodorovné čáry.

2.2 Diferenční termická analýza

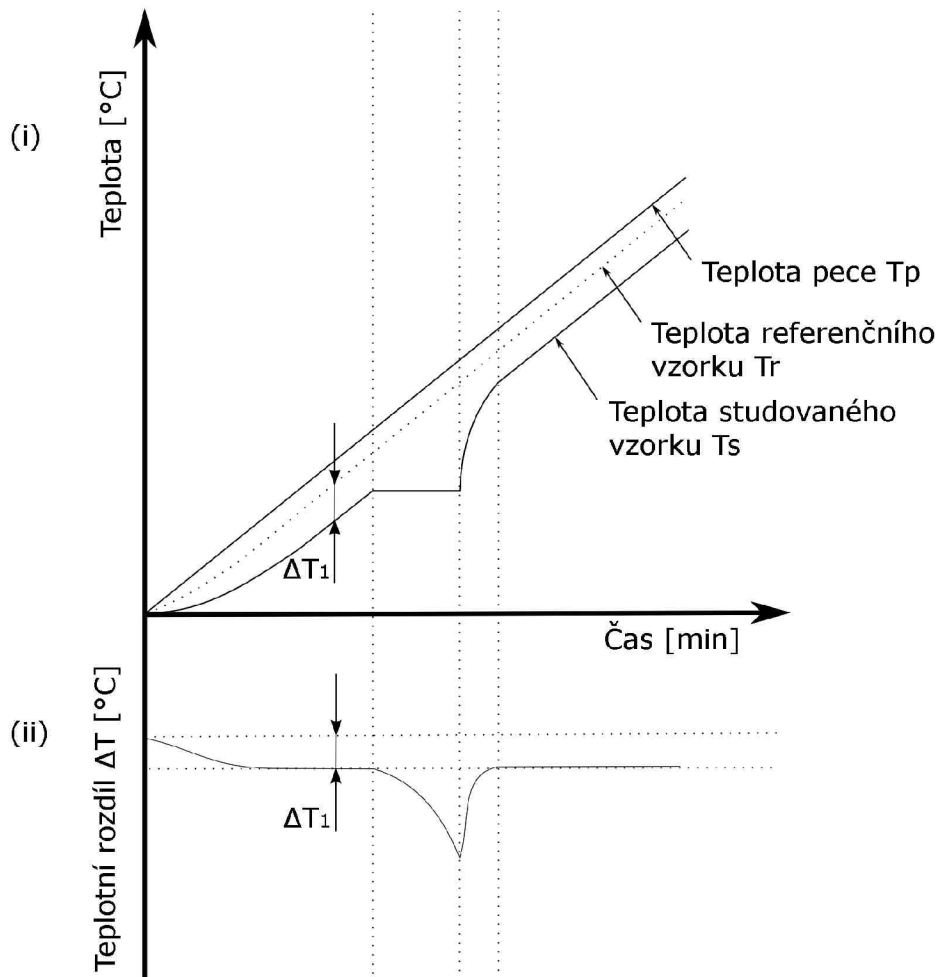
Diferenční termická analýza (dále jen DTA) je jedna z nejjednodušších, nejpůvodnějších a nejvíce používaných metod termické analýzy. Je to metoda, ve které je zaznamenáván teplotní rozdíl mezi studovaným a referenčním vzorkem v závislosti na teplotě, nebo čase. Referenční vzorek je v měřeném intervalu inertní (např. oxid hlinitý a karbid křemíku) a má co nejlepší tepelné vlastnosti (tepelnou vodivost, tepelnou kapacitu). Oba vzorky jsou ve společné peci umístěny vedle sebe a vystaveny stejné atmosféře a stejnému teplotnímu programu. Grafický záznam DTA křivky vykresluje nárůst nebo pokles teplotního rozdílu mezi oběma vzorky podle toho, jestli danou změnu teploty uvnitř vzorku způsobují endotermické či exotermické reakce.[1]

Každá chemická reakce a fyzikální přeměna uvolňuje, či pohlcuje teplo. To způsobí změnu teploty. Tato změna může být doprovázená změnou hmotnosti, ale nemusí. DTA je však schopna stanovit také změny, které nejsou doprovázeny změnou hmotnosti, jakými jsou např. změny krystalické struktury či tavení. To je také hlavní výhodou DTA oproti TG. DTA zaznamenává jakoukoli entalpickou změnu vzorku - exotermní či endotermní, která může být způsobena různými fyzikálními či chemickými přeměnami. Mezi ty patří například fázové změny, var, sublimace, vypařování, tavení, termický rozklad, ale i adsorpce, desorpce, reakce s plynou fází apod. Je si však nutné uvědomit, že DTA nám neříká nic o typu změny - jestli je to fázová změna nebo jiná chemická reakce. Podstata změny však může být analyzována ve spojení s dalšími metodami (z termické analýzy je vhodná kombinace metod TG/DTA). Důležitým faktorem pro změnu v DTA křivce však není kolik tepla se pohltí, či uvolní (i když to může být nepřímo zjištěno z plochy pod křivkou, což vyplývá z definice integrálního počtu). Na čem záleží nejvíce, je míra, se kterou dochází k přeměně tepla (dQ/dt) a to je tím, co DTA analýza měří.[12]

2.2.1 Základní princip

Hlavní princip DTA vyplývá z obrázku níže (viz. Obr. 2.6). Ten zobrazuje, jak se v závislosti na čase mění: teplota studovaného vzorku T_s , teplota referenčního vzorku T_r a teplota v peci T_p . Na samotném začátku analýzy jsou hodnoty všech tří teplot v rovnováze. Při zahájení ohřevu se nejprve začne zvyšovat teplota v peci a v důsledku nedokonalého tepelného přenosu tepla z peci do okolí se následně začnou ohřívat i vzorky. Rozdíl teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem je pak dán jejich odlišnými vlastnostmi, zejména tepelnou vodivostí (schopnost vést teplo do dalších částí materiálu) a tepelnou kapacitou (množství tepla potřebné pro ohřátí vzorku o 1 °C). V závislosti na těchto vlastnostech může být průběh teploty ve studovaném vzorku nižší, vyšší nebo i shodný se vzorkem referenčním. V případě, že ve studovaném vzorku neprobíhá žádný děj, obě teploty vzorků T_s a T_r následují s určitým zpožděním teplotu peci (ohřev peci je kalibrován tak, aby byla teplota v peci shodná s nastaveným teplotním programem). Tato tendence je pozměněna tehdy, pokud ve studovaném vzorku začne probíhat nějaký z fyzikálních, či chemických dějů. Samotný grafický výsledek DTA je pak znázorněn v (ii), jež popisuje závislost rozdílu teplot studovaného a referenčního vzorku ($\Delta T = T_s - T_r$), na čase. Z obrázku vyplývá, že pokud je tento rozdíl $\Delta T < 0$, ve studovaném vzorku probíhá endotermický děj, pokud by tomu bylo naopak, tzn. $\Delta T > 0$, nadměrné zvýšení teploty způsobuje děj exotermický. V zobrazeném případě ve vzorku probíhá endoter-

mický děj - teplota studovaného vzorku T_s je nižší, než teplota vzorku referenčního T_r . Teplo je pohlcováno endotermickou reakcí a ta způsobuje menší nárůst teploty, než můžeme pozorovat u vzorku referenčního.[4] Studovaný vzorek oproti referenčnímu pohlcuje více tepla a jeho teplota se tedy zvyšuje pomaleji.



Obrázek 2.6: Grafické zobrazení principu DTA. Převzato a upraveno z [14].

2.2.2 Parametry, ovlivňující výsledky měření

Podobně jako u TG, i u DTA existuje řada faktorů, které se významně podílejí na výsledku měření. Opět je tedy třeba dbát na to, aby se při vzájemném porovnávání výsledků braly v potaz podmínky dané analýzy. Nejen kvůli možnosti vzájemného porovnání výsledků, ale také kvůli zvýšení přesnosti daného měření. Bylo zjištěno, že výsledky DTA významně ovlivňují faktory v souvislosti s typem měřícího aparátu, fyzikálními a chemickými vlastnostmi vzorku a vlastnostmi použitého měření. Jedná se zejména o tyto vlastnosti:

Přístrojové vybavení

- Použitý zdroj tepla a systém regulace teploty

- Tvar, velikost a materiál pece

Na trhu se můžeme setkat s horizontálním či vertikálním uspořádáním peci a jako topných členů se v píce nejčastěji používá odporových topných drátů z různých materiálů, jako jsou např. kantal, tantal, molybden, chromel, platina apod.[13]

- Tvar, velikost a materiál použitých tavících kelímků

Kelímky se vyrábějí otevřené, uzavřené či dokonce hermeticky uzavřené (pro zkoušky, kde je únik těkavých složek ze vzorku nežádoucí). Co se týče materiálů, jde se v praxi setkat s kelímkami hliníkovými (pro teploty od -180 do 600 °C), měděnými (-180 až 725 °C), platinovými (-180 až 1000 °C), zlatými (-180 až 725 °C), nebo keramickými (pro teploty až do 1500 °C).[13]

- Použitý měřicí systém

Zde patří zejména typ a velikost použitých termočlánků, jejich pozice a způsob upevnění v blízkosti vzorku. Pro teplotní rozsah od -150 do 250 °C se velmi často používá kombinace kovů měď/konstantan, pokud požadujeme vyšší přesnost, lze pro rozsah teplot od 500 do 1200 °C zvolit termočlánek na bázi platiny (platina / platina s 10% rhodia).[13] Pro velmi vysoké teploty (až do 3000 °C) jsou doporučovány termočlánky karbid tantalu/grafit.[13]

- Systém zaznamenávání DTA křivky (rychlost a citlivost záznamu)[12]

Podmínky a vlastnosti měření

- Vlastnosti referenčního a studovaného vzorku

Velikost vzorku, velikost jeho částic, homogenita vzorku, tepelná vodivost vzorku, tepelná kapacita vzorku, stupeň krystalizace vzorku apod.

- Příprava vzorku a předběžné zpracování

Míra pēchování vzorku a jeho znečištění, míra zředění inertním materiálem apod. Správná homogenizace vzorku je zde poměrně důležitá. Vzorek je často heterogenním materiálem a je potřeba upravit vzorek tak, aby nahradil a co nejvíce charakterizoval původní heterogenní materiál z hlediska jeho mechanického chování jako celku. To však může být obtížně dosažitelné, zvláště materiálů, jako je biomasa. Odebrat tak malý vzorek o tak malé hmotnosti, aby byl schopen si zachovat svou reprezentativnost je zde obzvláště obtížné.

- Typ a složení pecní atmosféry, vlastnosti vzájemného kontaktu mezi atmosférou a vzorky (tlakový a difuzní efekt)

- Typ ohřevu

Rychlost ohřevu, daná zvoleným teplotním gradientem; ohřev lineární, nelineární, způsobující izotermický průběh; ohřev složený z více částí, či ohřev neměnný.[12]

Typ ohřevu je jedním z nejdůležitějších parametrů, které ovlivňují pozici teplotního maxima efektu a velikost plochy, vznikající pod křivkou (ta je úměrná množství energie). Měření

ukázala, že při vyšších hodnotách teplotních gradientů se maximální teplota efektu posouvá k vyšším teplotám a plocha pod křivkou se zvětšuje; v praxi se jde setkat s teplotními gradienty v rozsahu $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ až $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$, avšak pro většinu běžných měření jsou typické rozsahy v rozmezí $5 - 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. [12] Opět je důležité mít na paměti, že při použití dostatečně velké rychlosti ohřevu může dojít ke splnutí dvou dějů, probíhajících těsně po sobě a tím pádem ke ztrátě rozlišitelnosti těchto jevů.

Další důležitou věcí je, že zvolená hmotnost vzorku ovlivňuje velikost plochy pod daným píkem. Při použití vyšších hmotností vzorku se totiž při vzniku plynných produktů posouvají vrcholy píků k vyšším hodnotám teplot; děje, které probíhají těsně po sobě půjde lepší rozlišit, pokud bude použita hmotnost vzorku nižší. [4]

Vliv velikosti částic je obdobný, jako u TG. Opět zde záleží na tom, jakým způsobem upěchujeme vzorek - to ovlivní přenos tepla a difuzi plynů uvnitř vzorku. V případě práškového vzorku by jeho přílišné stlačení mohlo zapříčinit, že se zlepší přenos tepla, avšak možnost difuze plynných produktů by se zhoršila. [5] V praxi se požadované napěchování provádí poklepaním kelímku se vzorkem o desku stolu. Dále je zde nutné poznamenat, že malé částice urychlují průběh reakce, tzn. že posouvají začátky reakcí k nižším hodnotám teplot. [5]

Typ a složení pecní atmosféry hraje také důležitou roli. V případě statické atmosféry se uvolněné plyny dostávají do styku s analyzovaným vzorkem. To může zapříčinit problémy a pokud jsou tyto plynné produkty považovány za nežádoucí, je třeba je odsávat. Pokud je použita plynná atmosféra, je vzorek s plynnou atmosférou přímo ve styku (např. proud vzduchu, dusíku, argonu, kyslíku apod.). To někdy může způsobit problémy. K zabránění spékání vzorku uvnitř, nebo k zabránění jeho smršťování se používá jeho ředění inertní látkou (např. korund), přičemž ta by měla obsahovat přibližně stejně velké částice, jako vzorek. [5]

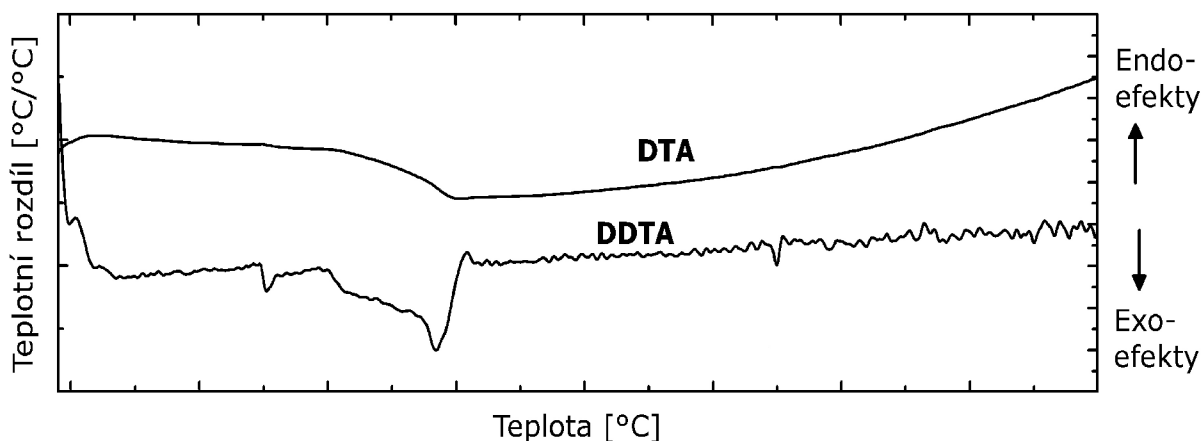
Důležité jsou také vlastnosti referenčního vzorku. Ten v daném zkoumaném teplotním rozsahu nesmí podléhat žádným termickým změnám. Nesmí reagovat ani s nádobkou, ani s držákem, ve kterém je umístěn. Jeho tepelná vodivost a tepelná kapacita by však měla být co nejpodobnější se zkoumaným vzorkem; příkladem srovnávací látky pro anorganické vzorky může být např. Al_2O_3 , známý také jako korund, nebo karbid křemíku SiC . [5]

I přesto, že je plocha oblasti pod daným píkem úměrná množství změny entalpie (reakčnímu teplu) a dané hmotnosti vzorku, je také nepřímo úměrná teplotní vodivosti vzorku (a tím pádem také zrnitosti a upěchování vzorku, které ovlivňují tepelnou vodivost). [13] Tento fakt zabraňuje bezproblémovému použití DTA, jako schopnou metodu k určení kalorimetrických veličin. Pokud chceme dostat adekvátní a přesné kalorimetrické veličiny, je třeba zařízení kalibrovat pro každý typ vzorku a dané experimentální podmínky. [13] DTA je tedy, i přes použitou kalibraci běžného způsobu měření, metodou kvalitativní. To znamená, že neumožňuje určit množství dodané, či odevzdané tepelné energie přímo.

2.2.3 Derivační diferenční termická analýza

Stejně tak jako u termogravimetrie, i zde se k vykreslení derivace křivky DTA používají speciální počítačové programy. Výsledkem je vykreslení průběhu tzv. DDTA křivky (z angl. *Derivative differential thermal analysis*). [8] DDTA nám znázorňuje, jakou měrou a jakým způsobem se mění křivka DTA. To nám umožňuje přesněji určit počátky, maxima a konce jednotlivých efektů, stejně tak jako zjistit překrývající se jevy, které by na DTA křivce nebyly

možné odečíst. Jde z ní pěkně určit inflexní body, které se na DDTA křivce projeví, jako píky a na DTA křivce jsme je schopni jenom odhadnout.



Obrázek 2.7: Porovnání křivek DTA a DDTA. Převzato a upraveno z [9].

2.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (dále jen DSC) je v dnešní době nejpopulárnější metodou termické analýzy. Navzdory její oblíbenosti je tato metoda relativně mladá. Hlavní princip metody spočívá v udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku. Oba vzorky jsou zahřívány současně a jsou vystaveny stejnému teplotnímu programu. Udržení tohoto teplotního rozdílu se dosahuje buď dodáním energie do studovaného vzorku - v případě, že ve vzorku probíhá endotermní děj, nebo do referenčního vzorku - v případě, že ve vzorku probíhá exotermní děj; přesnost měření je zde oproti DTA ještě vyšší.[3]

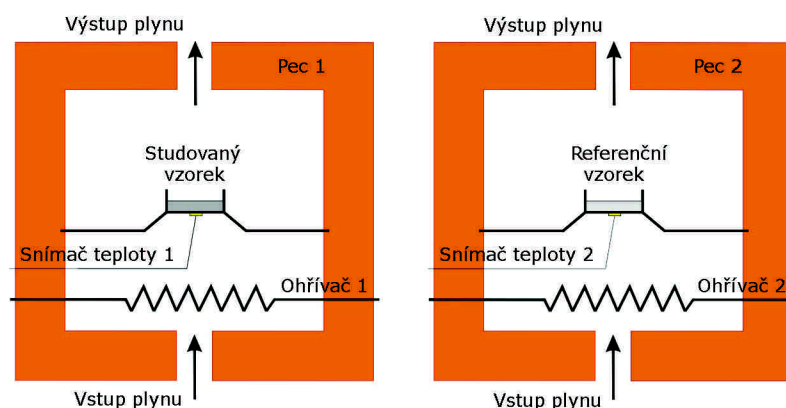
2.3.1 Typy analyzátorů, používaných při diferenční skenovací analýze

Používají se v zásadě dva hlavní typy:

1) DSC analyzátor s kompenzací příkonu

Podstatou při tomto typu analyzátoru je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Základem jsou dvě oddělené měřicí komory - jedna pro měřený a druhá pro referenční vzorek, se dvěma tepelnými zdroji. Oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí, tzn. že je do nich dodáván stejný příkon. Pokud v měřeném vzorku začne probíhat endotermní reakce (vzorek pohlcuje teplo), je teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem kompenzován dodáním energie do měřeného vzorku; analogicky, pokud probíhá exotermní děj (vzorek uvolňuje teplo), k vyrovnání teplot dochází dodáváním méně energie do měřeného vzorku, než do vzorku referenčního.[4]

V obou vzorcích tedy zůstává stejná teplota, díky kompenzaci dodávaného příkonu. Hlavní výstupní veličinou je zde právě tento elektrický příkon, jehož hlavním cílem je kompenzovat obě teploty vzorků na stejnou teplotu. Tento typ DSC zařízení umožňuje zaznamenat velmi citlivé změny teploty a je velice vhodný k provedení a sledování izotermních dějů.[4]

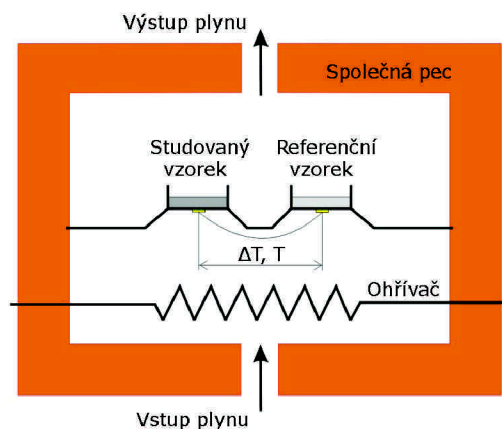


Obrázek 2.8: Princip DSC analyzátoru s kompenzací příkonu. Převzato a upraveno z [11].

2) DSC analyzátor s tepelným tokem

U tohoto typu analyzátoru jsou oba vzorky - referenční i měřený, umístěny ve společné kalorimetrické komoře, na samostatných tepelných čidlech.

Měření rozdílu dodávaných příkonů je zde nahrazeno měřením rozdílu teplot měřeného a referenčního vzorku. Oba vzorky jsou v tomto případě spojeny tepelným mostem; při změnách teploty v měřeném vzorku (které způsobují endotermní a exotermní děje) je rozdíl teplot zaznamenán jako tepelný tok od měřeného vzorku, nebo jako tepelný tok do měřeného vzorku.[4] Tento tepelný tok je dán rozdílem teplot obou vzorků. Daný tepelný tok je tedy odečítán termočlánkem a převeden na energetický ekvivalent.



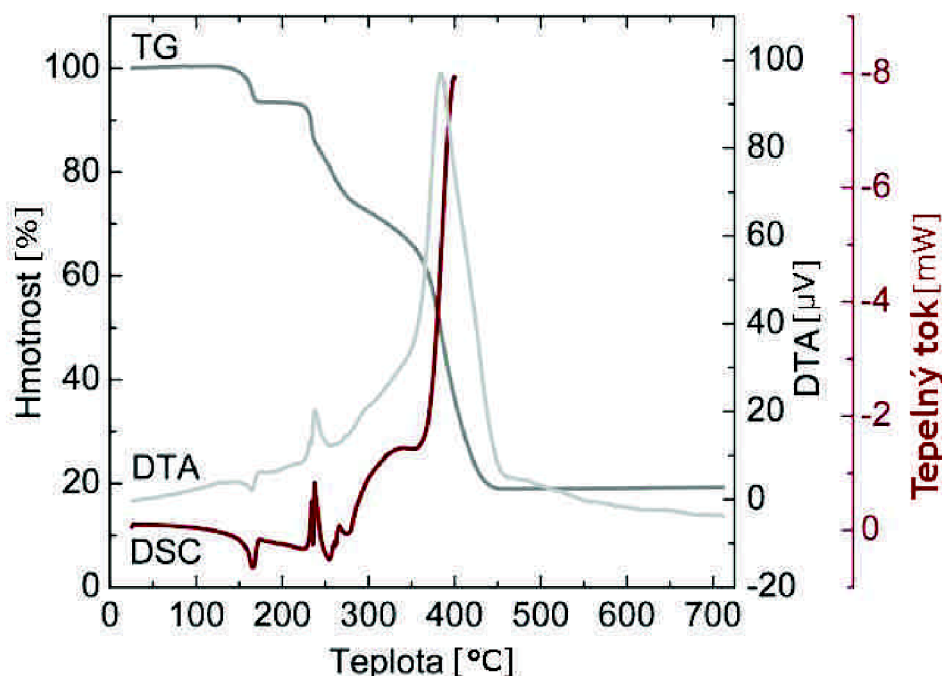
Obrázek 2.9: Princip DSC analyzátoru s tepelným tokem. Převzato a upraveno z [11].

Výstup z obou typů analyzátorů je tedy obdobný a lze je vzájemně porovnávat; hlavním výstupem z DSC je tedy množství energie, které se do systému musí dodat, aby byla mezi oběma vzorky zajištěna teplotní rovnováha.[5] V praxi se používá grafických programů, které vytváří graf, závislý na nezávisle rostoucí teplotě (dané teplotním programem) a závisle dodávané energie tak, aby bylo dosaženo teplotní rovnováhy mezi vzorky. Někdy je za nezávislou veličinu vykreslován čas, ale protože je nárůst teploty lineárně závislý na čase, je to jedno (teplotní gradient může být např. 5 °C/min). Dodávaná energie se obvykle vynáší v jednotkách mW , což odpovídá mJ/s . Pokud ve studovaném vzorku působí exotermické

děje, v grafické závislosti se to promítne v záporném směru pod základní linii (dodáváno méně příkonu). Naopak, pokud ve studovaném vzorku působí děje endotermické, bude se křivka nacházet v kladném směru (příkon musí být dodáván). Jde však používat i opačný směr - je tedy vhodné vynést zvolený směr ke grafické závislosti DSC křivky.

2.3.2 Srovnání DSC a DTA

Pro ujasnění je zde přidáno porovnání obou předchozích metod, jelikož jsou si obě dosti podobné. Metody mají opravdu více podobných znaků, než rozdílů. Zařízení pro DTA a DSC se však podstatně liší. Obě metody zjišťují energetické (entalpické) změny v materiálech. Jejich výstupy jsou si vzájemně porovnatelné - teplotní rozdíl $\Delta T = T_s - T_r$, v závislosti na aktuální teplotě v peci. Obě mají v termické analýze podobné využití. DTA je však nejpůvodnější metodou, je tedy o dost starší a z hlediska konstrukce jednodušší, než DSC.



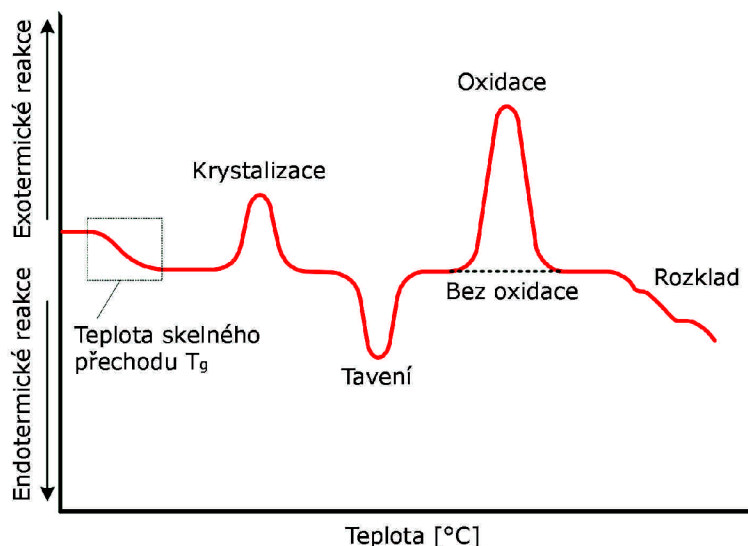
Obrázek 2.10: Srovnání DTA a DSC křivek. Převzato a upraveno z [15].

V obou případech se používají k analýze dva vzorky - vzorek studovaný a vzorek referenční. DTA je metoda, ve které je teplotní rozdíl vyhodnocován na základě zjištění teplot studovaného a referenčního vzorku, jestliže je tepelný tok z okolí, proudící do obou vzorků, stejný po celou dobu analýzy. U DSC s kompenzací příkonu je teplotní rozdíl vyhodnocován na základě množství energie (tepla), které je potřebné ke zvýšení, či snížení teploty studovaného vzorku tak, aby byl teplotní rozdíl (resp. vzájemný tepelný tok v případě DSC s tepelným tokem) mezi oběma vzorky nulový. Kompenzace teplot může být podle daného přístroje prováděna dvěma způsoby: buď pouze na studovaném vzorku - méně, či více dodávané energie do studovaného vzorku, nebo na obou vzorcích. Tepelný tok proudící do vzorku je tedy po dobu analýzy kompenzován. Z toho, jak moc příkonu je třeba dodat, či ubrat, je počítána výstupní veličina teplotního rozdílu - tento způsob měření teplotního rozdílu se tedy ukazuje jako přesnější.

Ještě by bylo dobré zmínit, že DTA může být použita k analyzování vzorku při vyšších teplotách, než DSC, které má svou přibližnou horní hranici okolo 725 °C.[1] Více přesné a spolehlivé data jsou však vždy obdrženy metodou DSC.[1]

2.4 Interpretace DTA a DSC křivek

Jak už bylo řečeno, DTA a DSC jsou si poměrně podobné. Výstupy z obou metod jsou si podobné a to zapříčiňuje, že i postup při jejich interpretaci bývá stejný. Výsledným produktem DTA, resp. DSC analýzy je křivka, která znázorňuje rozdíl teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem - to musí být převedeno z jednotek elektrického napětí v μV , resp. mV , což jsou výstupy z termočlánků; u DSC to musí být převedeno z mW . V křivkách se vyskytují oblasti nulových hodnot (neprobíhá žádný děj a nedochází k žádné změně entalpie v materiálu vzorku) a oblasti píků (vrcholů). Tyto píky jsou podle zavedené koncepce nazývány exoefekty (způsobeny exotermickými ději v materiálu vzorku), pokud se vyskytují v kladných hodnotách svislé osy a endoefekty (způsobeny endotermickými ději v materiálu vzorku), pokud se vyskytují v záporných hodnotách svislé osy. Hlavní hodnoty, stanovené z DTA, resp. DSC jsou následující: počáteční a koncová teplota daného tepelného efektu, teplota maximální hodnoty efektu (někdy se uvádí také maximální rozdíl teplot v konkrétní oblasti efektu $\Delta T = T_s - T_r$) a velikost oblasti pod DTA, resp. DSC křivkou. Velikost plochy píku je úměrná velikosti změny entalpie ΔH . To, jaký bude konečný tvar křivky je primárně dán studovaným vzorkem, nicméně je výrazně ovlivnitelný parametry, které volí experimentátor. Konkrétně třeba, jak velký se vezme vzorek, jaký bude mít tvar po odejmutí, jakou velikost částic bude vzorek reprezentovat, jaký se zvolí teplotní program, pod jakou atmosférou apod.



Obrázek 2.11: Idealizovaná DTA, resp. DSC křivka, zobrazující základní typy změn v materiálu. Převzato a upraveno z [13].

U křivky se na jejím počátku objevuje odchylka od základní linie. Tato odchylka vzniká z důvodu časové prodlevy přenosu tepla z pece na oba vzorky a je většinou ve směru, naznačujícím endoefekt.[4] Velikost odchylky a doba trvání souvisí s materiálem vzorku (tepelná

vodivost, tepelná kapacita), jeho hmotností a použitým teplotním programem.[4] Při hodnocení křivek by měl mít experimentátor co nejvíce informací o studovaném vzorku. Ať už o jeho způsobu uchování, tak o způsobu přípravy apod. Při hodnocení by měl vědět, jaký typ vzorku je analyzován (přírodní materiál, syntetická látka, směs více látek apod.), jaké děje se pravděpodobně mohou v průběhu analýzy vyskytnout a jak se asi projeví na křivce. Dále v jakém teplotním rozmezí jde děje očekávat a také, jakými dalšími metodami byl vzorek již analyzován. Ideální je mít data z TG, resp. měřit za současného měření TG dat - simultánně.

Obecně platí, že termický rozklad, fázové změny, sušení, tavení (rozpuštění), polymorfní přeměny a redukce jsou endotermní děje a např. oxidace (např. hoření), krystalizace a nějaké reakce v pevné fázi ději exotermními.[12] Při pohledu na křivku je dále nutné zhodnotit základní vlastnosti, které shrnuje Tab. 2.4.

Typ děje	Endotermický pík		Exotermický pík		Vlnový přechod	
	Ano	Ne	Ano	Ne	Ano	Ne
Vratnost děje	Ano	Ne	Ano	Ne	Ano	Ne
Šíře efektu	Ne	Ano	Obvykle	Obvykle	-	-
Hmotnostní úbytek (TG)	Ne	Ano	Ne	Ano	Ne	-
Vzniklé plyny (EGA, EGD)	Ne	Ano	Ne	Ano	Ne	-
Možná interpretace	Změny v pevné fázi, Tavení	Sušení, Termický rozklad	Polymerní přeměna, reakce v pevné fázi	Oxidace	Skelný přechod	El. porucha
Potvrzující a doplňující metody	Mikroskopie	XRD, MS, IR, EA	XRD, MS, IR	XRD, MS, IR	DMA, TMA	TMA

Tabulka 2.1: Možné zhodnocení DTA, resp. DSC křivek; Převzato a upraveno z [1].

2.5 Další metody termické analýzy

Existuje spousta termo-analytických metod, které mají uplatnění v nejrůznějších odvětvích průmyslu. Těchto metod je však opravdu mnoho, o každé z nich jsou pojednány rozsáhlé texty a z důvodu rozsahu této práce je zde nebude rozebírat. V této podkapitole bych chtěl uvést alespoň ty nejvíce populární a nejvíce používané z nich (TG, DTA a DSC tyto podmínky splňují a byly rozebrány podrobněji výše). Většinou lze podstatu zkoumání metody odhadnout podle jejího názvu, stručný popis však neuškodí a postačí k tomu, aby si člověk uvědomil, do jak hlubokých vod termická analýza zasahuje.

Termomechanická analýza (TMA) je metoda, při které jsou analyzovány změny rozměrů a mechanických vlastností vzorku, zatímco je tento vzorek vystaven teplotním změnám. Patří sem také pod-metoda, při které je vzorek navíc vystaven statickému namáhání (sf-TMA). To může být např. statické namáhání tahem, tlakem, ohybem, či krutem. Dynamické namáhání je také analyzováno - opět jsou zkoumány mechanické vlastnosti materiálu, po vystavení vzorku současně změnám teplot a působení časově proměnných sil (df-TMA). Dále sem patří pod-metoda Termodilatometrie, která se po vystavení vzorku teplotním změnám zabývá změnou jeho délky, či objemu; hlavním měřicím přístrojem je zde dilatometr, vzorek je tyčového tvaru

a míra roztažení je díky dilatometru zaznamenávána elektrickým signálem, který je převáděn na délkovou veličinu.[6]

Termooptická analýza (TOA) je zase metoda, která po vystavení vzorku teplotnímu programu zkoumá jeho optické vlastnosti. Obsahuje mnoho pod-metod, které při daných teplotách zkoumají zejména: intenzitu záření vysílaného vzorkem, množství a intenzitu záření, které vzorek pohlcuje (různých vlnových délek), jeho index lomu a také jeho mikroskopické vlastnosti (vzorek je za daných teplot zkoumán pod mikroskopem a zkoumají se vlastnosti, jako např. drsnost povrchu).[6]

Termoakustická analýza (TAA) je metoda, která v daných teplotách zkoumá akustické vlastnosti vzorku. Vzorek je vystaven akustickým vlnám a analyzuje se jak množství, tak kvalita akustických vln, které již prošly vzorkem. Analyzuje se také, jaké akustické vlny vzorek po zahřátí na určitou teplotu vysílá.

Analýza uvolněných plynů (EGA, z angl. *Exchanged gas analysis*) je metoda, která zkoumá vlastnosti plynů, které jsou v přímém kontaktu se vzorkem (uvolněné ze vzorku a smíchané s přítomnou atmosférou), jež je opět vystaven teplotnímu programu. Patří sem jak analýza množství uvolněných plynů, tak i jejich rozbor a složení.

Termoelektrická analýza je metodou, která při daných teplotách vzorku zkoumá jeho elektrické vlastnosti. Zde patří metody, které za daných teplotních podmínek zkoumají například: elektrostatické vlastnosti vzorku (ale i vlastnosti vzorku po jeho vystavení elektrostatickému poli), dielektrické vlastnosti vzorku (ale i jeho dielektrické vlastnosti ve způsobeném elektrostatickém, či elektrodynamickém poli) apod.

Termomagnetická analýza je další metoda, která namísto elektrických vlastností zkoumá vlastnosti magnetické (resp. vlastnosti vzorku pokud se nachází ve způsobeném magnetickém poli).

Dále existují např. Termomanometrická analýza, která zkoumá, jaký tlak vyvíjí vzorek do okolí, po vystavení daným teplotám. Termodifraktometrická analýza (TDA), která po vystavení daným teplotám zkoumá změny strukturních vlastností vzorku díky difrakčním metodám a další metody, kterých je mnoho a jsou více specializovány na určitou oblast.

2.6 Kombinované a simultánní metody

Při zkoumání vlastností vzorku je vhodné implementovat více metod, díky kterým experimentátor získá více informací, které mu umožní promyslet přesnější a pravděpodobnější dedukce o skutečných vlastnostech vzorku.

Kombinované (souběžné) metody

U kombinovaných metod jde o doplňování získaných dat z termické analýzy o další data, získané z dalších analytických metod (ty mohou být opět z TA - z jiného zařízení, např. TG-DTA). Z těchto se můžou vzít další doplňkové informace - např. o termickém rozkladu. Mezi tyto metody patří zejména kombinace diferenční skenovací kalorimetrie a rentgenové strukturní analýzy (DSC-XRD).[4] Při studiu plynných produktů termického rozkladu se uplatňuje několik dalších kombinací. Při EGA, či EGD analýze uvolněných plynů jsou tyto plyny analyzovány dalšími metodami, jako jsou například: IR - infračervené spektrum, MS - hmotnost, GC - kvantitativní zastoupení složek apod.[4] Další metody pro analýzu uvolněných plynů

jsou např. TG-MS, TG/DTA-IR, TG/DSC-MS.¹[4]

Simultánní metody

Simultánní termická analýza (dále STA) je standardní termín, který označuje použití dvou, či více metod termické analýzy současně. Obecně však musí být slovo *simultánně* definováno velice přesně, a to: na jednom a tom samém vzorku, v jednom a tom samém čase. V praxi to tedy znamená, že jsou ke vzorku připojeny různé typy měřících přístrojů, které vyžadují jednotlivé metody. Tento vzorek je dále ohříván, či ochlazován v jedné peci. Je nutné odlišit simultánní měření od měření souběžných, kde jsou různé (ačkoli se záměrem být co nejpodobnější) vzorky podrobeny zkoumání různými zařízeními. Zde jsou hlavní důvody, proč je v dnešní době simultánní měření tak populární:

- Simultánní měření potřebují na naměření stejných hodnot o mnoho méně času, než měření souběžná
- Je zaručená přesná korelace mezi dvěma různými událostmi z různých metod
- Díky synergickému efektu je celkové množství informací o vzorku větší a přesnější, než kdyby byl vzorek podroben jednotlivým metodám samostatně (stejný vzorek o stejné hmotnosti, velikosti, povrchu, složení; stejné vnější podmínky jako teplota, průtok a složení plynu; stejný typ pece)
- Cena přístrojů pro STA je nižší, než při koupi těchto přístrojů jednotlivě[6]

Za hlavní nevýhodu těchto zařízení se dá považovat jejich složitost, protože zde musí být kombinováno více měřících přístrojů dohromady. Někdy musí docházet ke kompromisům v samotném konstrukčním návrhu, kdy je nutné zkombinovat měřící přístroje. To může vést k jejich snížené citlivosti. Počet kombinací jednotlivých metod je vysoký a stále se s nimi v dnešní době experimentuje. Některé metody si však vzájemně sedí výborně, výborně se doplňují informacemi a zachovávají požadovanou přesnost měření.

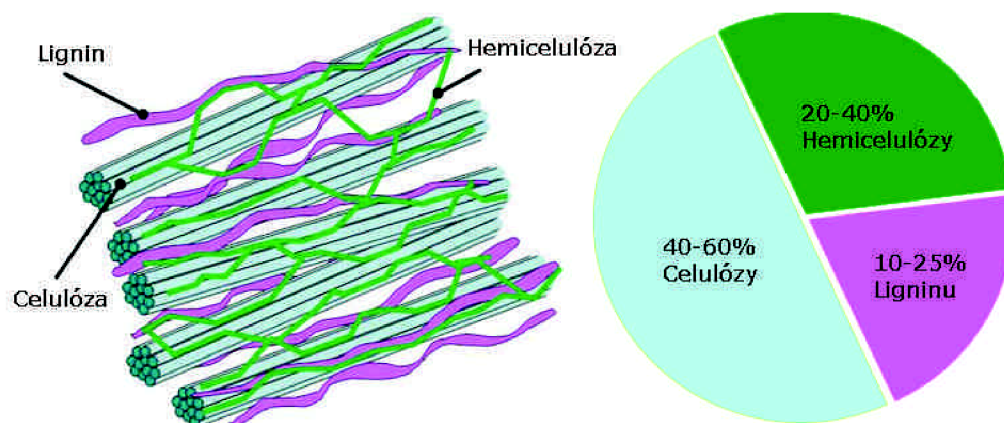
Nejvíce běžným spojením metod do simultánního zařízení je kombinace TG/DTA, či TG/DSC.[6] Tyto metody se vskutku výborně doplňují. Např. při analýze tavení vzorku si s TG zařízením nevystačíme. Analogicky si nevystačíme ani s DTA, či DSC zařízením. Při použití obou metod jsme však schopni rozhodnout o tavení vzorku s velkou pravděpodobností (oblast termické stability z TG a endoeфекt z DTA, resp. DSC). Téměř každý dodavatel TG, DSC a DTA zařízení má dnes již dostupné i STA zařízení.[6] Dalšími rozšířenými metodami může být například TG/EGA, TG/EGD, TG/DSC/EGA (využití k lepšímu popisu dějů, které probíhají mezi pevnou a plynou fází), DTA/EGD, DTA/EGA, TMA/DTA (zkoumání tepelné roztažnosti) apod.[4]

¹Simultánní metody se zapisují přes lomítko, metody prováděné v návaznosti se zapisují přes pomlčku.

3 TERMICKÁ ANALÝZA PALIV

Termická analýza je velice vhodná metoda při zkoumání paliv (jak paliv fosilních, tak i paliv z biomasy). Nejvíce se samozřejmě používá termogravimetrie, diferenční skenovací kalorimetrie a diferenční termické analýzy a to zejména ke zkoumání podmínek tepelného rozkladu, kinetiky spalování a analýzy složení. Z výsledků měření jde určit např. ideální teplotu, při které má termický rozklad probíhat a vhodnou dobu termického rozkladu - tak, aby bylo možno provádět spalování paliv energeticky a ekonomicky výhodněji. Existují již rozsáhlé a podrobné záznamy o většině dnešních dostupných paliv - od ethanolu přes různé typy uhlí a nafty, až po analýzu obilnin a dřevin. Pro správné vyhodnocení analýzy daného paliva je však vždy zapotřebí znát jeho složení a znát vlastnosti chování jak prvků v něm obsažených, tak i jeho chování jako celku. Já jsem se zabýval analýzou vzorku biomasy. Následuje složení a náhled na důležité vlastnosti biomasy, který umožní lepší vyhodnocení provedené analýzy.

3.1 Komponenty rostlinné biomasy



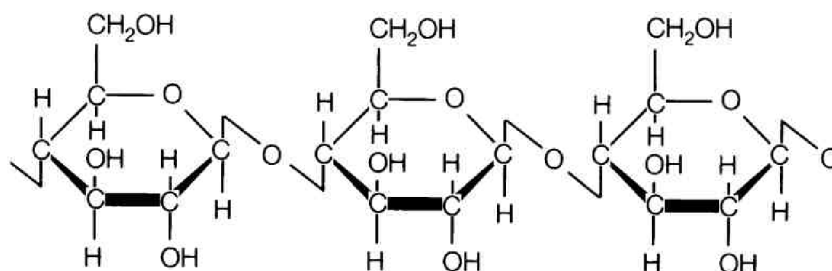
Obrázek 3.1: Hlavní složky rostlinné biomasy. Vlevo: Uspořádání hlavních složek v biomase. Převzato a upraveno z [21]; Vpravo: Procentuální zastoupení složek v biomase, se zanedbáním minoritních látek, jako tříslovin, pryskyřic a dalších minerálů.

S vyčerpáváním zásob fosilních paliv a se zájmem o problematiku ochrany životního prostředí vzrůstá zájem o zkoumání rostlinné biomasy ve větší míře. Biomasa je ideálním obnovitelným zdrojem, avšak s rostoucími potřebami pro bioenergií a biomateriály se stává více a více zdrojem omezeným, zvláště v hustě osídlených regionech. Proto je potřeba, aby se zlepšily procesy zpracování biomasy tak, aby mohla být za jedno lépe využitelná (využití odpadních produktů biomasy) a také více dostupná. Pyrolýza biomasy je jedna ze slibných technologií, využívající termofyzikálních procesů. Jde o proces, při kterém se surovina rozkládá bez přístupu kyslíku (nebo za jeho velmi nízkého přísunu) za zvýšených teplot. Díky tomu jsme schopni převést klasickou rostlinnou biomasu na plynné (zplyňování biomasy), pevné (koks), či kapalné paliva (oleje). Ty jsou snazší k přepravě a zabírají méně místa. Ke zkoumání biomasy je nezbytné znát její složení a zkoumat ji v podmínkách, které připomínají podmínky nastávající při reálných situacích. Hlavními stavebními složkami biomasy jsou: he-

micelulóza, celulóza a lignin, které zaujímají zhruba (podle pořadí) 20-40%, 40-60% a 10-25% lignino-celulózové biomasy.[16] Proces termického rozkladu biomasy lze rozdělit do čtyřech základních fází: ztrácení vlhkosti, rozklad hemicelulózy, rozklad celulózy a rozklad ligninu.[16] Znalost termických vlastností těchto tří hlavních složek je tedy nezbytným předpokladem pro lepší porozumění rozkladu biomasy jako celku.

Celulóza

Celulóza tvoří asi 50% veškeré dřevní hmoty, je nerozpustná ve vodě a chemicky velmi stabilní (odolává vodě a chemikáliím). Jde o homogenní polysacharid, který má obecný vzorek $(C_6H_{10}O_5)_n$, kde n označuje počet glukosových jednotek - tento počet glukosových jednotek může dosahovat až k 12000.[18] Je to látka makromolekulární, která vzniká hlavně jako produkt listů - glukózy; vzájemným spojováním molekul vzniká makromolekula lineární stavby (homogenní vláknitá struktura), která se pak vzájemným stáčením shlukují do větších a delších útvarů, které (racionálně uloženy vedle sebe) tvoří buněčnou stěnu.[19] Celulóza je tedy hlavní stavební jednotku buněčné stěny a je na zemi nejvíce se vyskytující chemickou sloučeninou. Dlouhé nevětvené polymery celulózy v buněčných stěnách rostlin vytváří vyšší struktury - tzv. mikrofibrily, v nichž jsou polysacharidy vzájemně spojeny vodíkovými vazbami a zásluhou znásobené řetězovité struktury má celulóza vláknitou podobu - to je hlavní příčinou, že celulóza, a tím i dřevo jsou ve směru vláken velmi pevné.[18] Čistá celulóza se v přírodě vyskytuje jen velmi vzácně, např. v podobě bavlníkových vláken. Ze dřeva ji získáváme odstraněním ostatních složek (ligninu, olejů, hemicelulózy apod.). Nejčistší celulózou získanou ze dřeva je vata, která se pak používá především pro zdravotnické účely. Dále se využívá při výrobě buničiny, která pak slouží k výrobě papíru. Používá se také k výrobě plastů, celofánu, či viskózních látek.

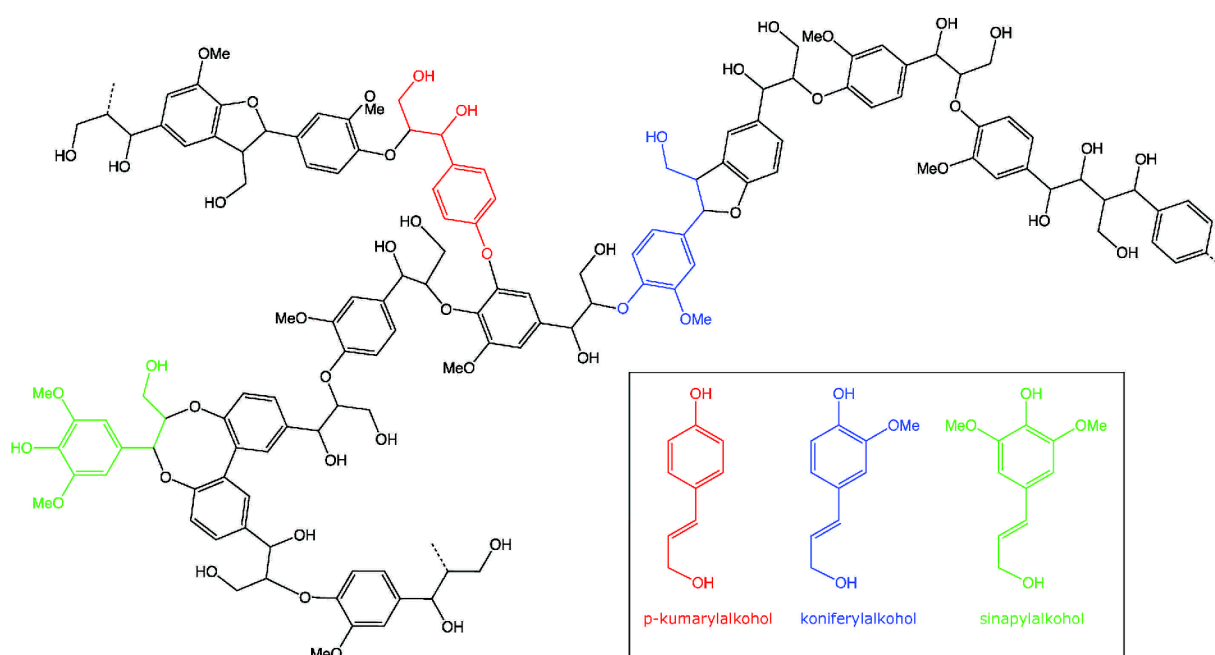


Obrázek 3.2: Struktura celulózy jako nevětveného polysacharidu (tři glukosové jednotky). Převzato a upraveno z [20].

Lignin

Lignin lze na rozdíl od celulózy a hemicelulózy označit jako látku amorfni (nemají pravidelnou strukturu - uspořádání částic je náhodné). Z tohoto důvodu se na lignin pohlíží nikoliv jako na samostatnou sloučeninu, ale jako na směs fyzikálně a chemicky heterogenních látek, jejichž strukturu lze interpretovat různými modely (závislé na typu vazeb a jednotlivých složek). Lignin plní hydrofobní funkci (neinteraguje s vodou, netvoří s ní vodíkové můstky a je tedy ve vodě nerozpustný) a jeho hlavní funkcí je spojování mezibuněčných vláken celulózy

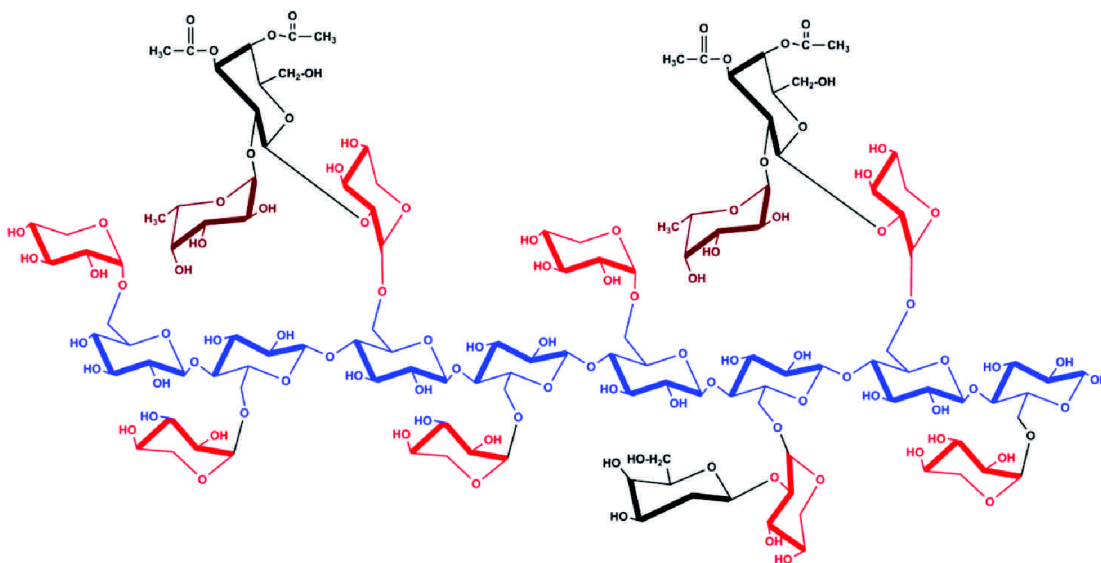
a hemicelulózy (plní funkci pojiva látek vláknité struktury).[19] Jde o makromolekulu polyfennického charakteru. Základními stavebními jednotkami jsou hydroxy- a methoxy- substituované fenylypropanové deriváty, odpovídající strukturám p-kumarylalkoholu ($C_9H_{10}O_2$), koniferylalkoholu ($C_{10}H_{12}O_3$) a sinapylalkoholu ($C_{11}H_{14}O_4$) - tyto označujeme jako tzv. prekurzory ligninu.[18] Mají trojrozměrnou strukturu, tvořenou etherovými vazbami nebo vazbami mezi dvěma uhlíky (C-C vazby).[18] Lignin mechanicky zpevňuje buněčnou stěnu (prolíná celulózu a hemicelulózy, vyplňuje mezery) a je zodpovědný za pevnost a tuhost dřeva.[18] Po celulóze je to druhá nejčastější sloučenina na Zemi.



Obrázek 3.3: Chemická struktura ligninu, s vyznačenými základními stavebními složkami - prekurzory. Převzato a upraveno z [22].

Hemicelulóza

Hemicelulóza je polysacharid, který je složením podobný celulóze. Od celulózy se liší stavbou řetězce (kratší a větvené) a chemickou stabilitou (je méně chemicky stabilní, tzn. méně odolává chemikáliím).[19] Je složena z více druhů monomerních jednotek (tzn. nízkomolekulárních látek), ale její polymerační stupeň (kolik monomerů obsahuje daný polymer) je oproti celulóze mnohonásobně nižší, a to okolo 200 jednotek.[18] Tyto monomerní jednotky jsou tvořeny hlavně monosacharidy (nejjednodušší, dále nedělitelné sacharidy) a zbytky glukuronové, či galakturonové kyseliny.[18] Hemicelulóza je stejně tak, jako celulóza obsažena ve stavebním materiálu buněk a na rozdíl od celulózy se štěpí kromě kyselin i v zásadách na jednoduché cukry, glukózu, xylózu, galaktózu a další.[19] Podobně jako je tomu u celulózy, i hemicelulóza má vláknitou strukturu, vlákna jsou však podstatně kratší a hemicelulóza má proto nižší pevnost.[19] Větší množství je jí obsaženo v dřevě listnáčů a ve dřevě obalujících a doprovázejí celulózu. Používá se především k výrobě lepidel a plastických hmot.[19]

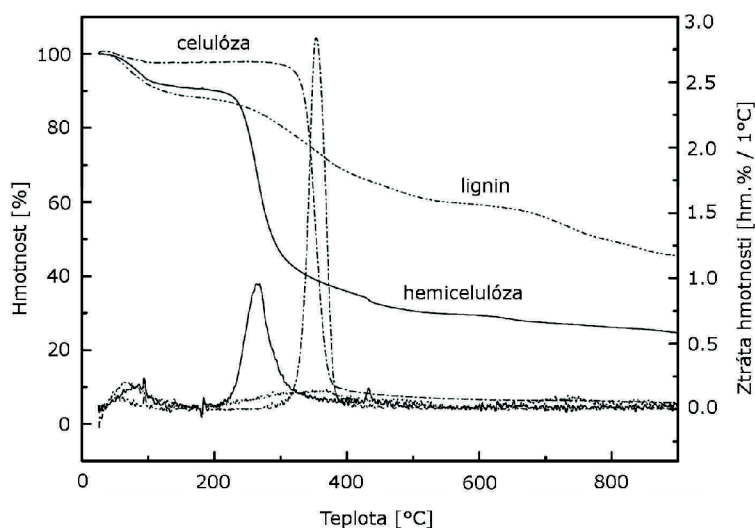


Obrázek 3.4: Struktura základní komponenty hemicelulózy - xyloglukanu, jako větveného polysacharidu. Převzato a upraveno z [25].

3.2 Termické vlastnosti složek rostlinné biomasy

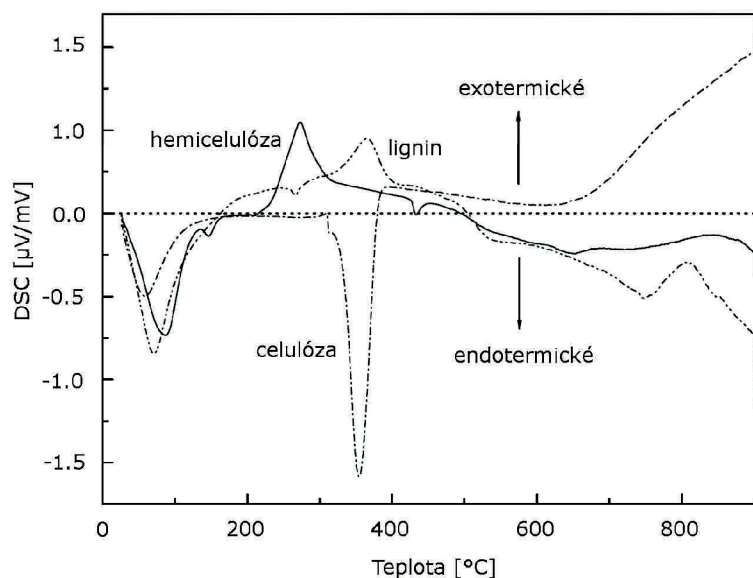
Vlastnosti termického rozkladu (TG a DTG křivky) hlavních složek jsou znázorněny na Obr. 3.5. Je zde vidět hodně rozdílů. Hemicelulóza se začíná rozkládat (hlavní úbytek hmotnosti) v rozmezí teplot 220-315°C; její maximální rychlost ztráty hmotnosti je 0,95 hm.% na 1°C a vyskytuje se zhruba při teplotě 268°C (DTG křivka).[16] Při teplotě 900°C bylo zjištěno stále okolo 20% tuhých zbytků.[16] Termický rozklad celulózy se odehrává při vyšších teplotách, a to v okolí teplot od 315 do 400°C; maximální rychlost ztráty hmotnosti byla zjištěna 2,84 hm.% na 1°C, při teplotě 355°C a jde také vidět, že při teplotě 400°C (konec rozkladu) byla absolutní většina celulózy rozložena, s velice malým zbytkem, zhruba 6 hm.%.[16] Lignin je z těchto tří hlavních komponent nejvíce termicky stabilní (trvá nejdelší dobu rozložit). Jeho termický rozklad začíná pozvolna v širokém teplotním rozsahu od teploty 150°C až po zhruba 900°C, avšak při velice malých změnách hmotností (<0,14 hm.% na 1°C); při termickém rozkladu ligninu vzniká nejvíce tuhých zbytků, z grafu jde odečíst okolo 45,7 hm.%.[16]

Kromě TG a DTG křivek, popisujících rozklad biomasy, je dobré navíc zjistit, jaké jsou energetické vlastnosti těchto složek, použitím např. DTA, nebo DSC analýzy. Výsledky jsou znázorněny v Obr. 3.6, kde byla použita diferenční skenovací kalorimetrie. Při teplotách nižších než 200°C jde vidět podobný trend - reakce v okolí teplot 100°C jsou všechny endotermické, hlavně díky odpařování vlhkosti z materiálu. Se zvyšováním teploty nad 200°C vykazuje průběh celulózy velký endotermický pík, a to v teplotě 355°C, což je velká odlišnost v porovnání s průběhy hemicelulózy a ligninu.[16] Průběhy hemicelulózy a ligninu jsou kladné v rozmezí teplot od 150 do 500°C, s píky (postupně) v 275 a 365°C.[16] Jejich reakce jsou tedy v tomto rozmezí exotermické, při vyšších teplotách nad 500°C se však chovají takřka obráceně - v ligninu narůstají exotermické reakce a hemicelulózo- vý průběh se volně táhne dolů. Spalování je vysoce exotermický proces, kdežto zplyňování je proces endotermický. S přihlédnutím k mnohem vyšším množstvím tuhých zbytků v případě hemicelulózy a zvláště ligninu,



Obrázek 3.5: Termický rozklad jednotlivých složek lignino-celulózy biomasy. Převzato a upraveno z [16].

jdou tyto množství vysvětlit tím, že oba exotermické píky se vztahují k exotermickým reakcím spalovacího typu, vedoucím k uhelným produktům a většímu podílu tuhých zbytků.[16] U celulózy je nízký zbytkový obsah dán tím, že v ní probíhají rychlé zplynovací endotermické reakce, které produkují více plynů a méně pevných zbytků. Jde vidět, že DSC a DTG křivky si vzájemně odpovídají. Jednotlivé píky pro každou složku si vzájemně odpovídají a největší rychlosti poklesu hmotností se vyskytují ve shodě s nejvyššími energetickými výkyvy.



Obrázek 3.6: Energetické zhodnocení jednotlivých složek lignino-celulózy biomasy. Převzato a upraveno z [16].

3.3 Termické vlastnosti rostlinné biomasy

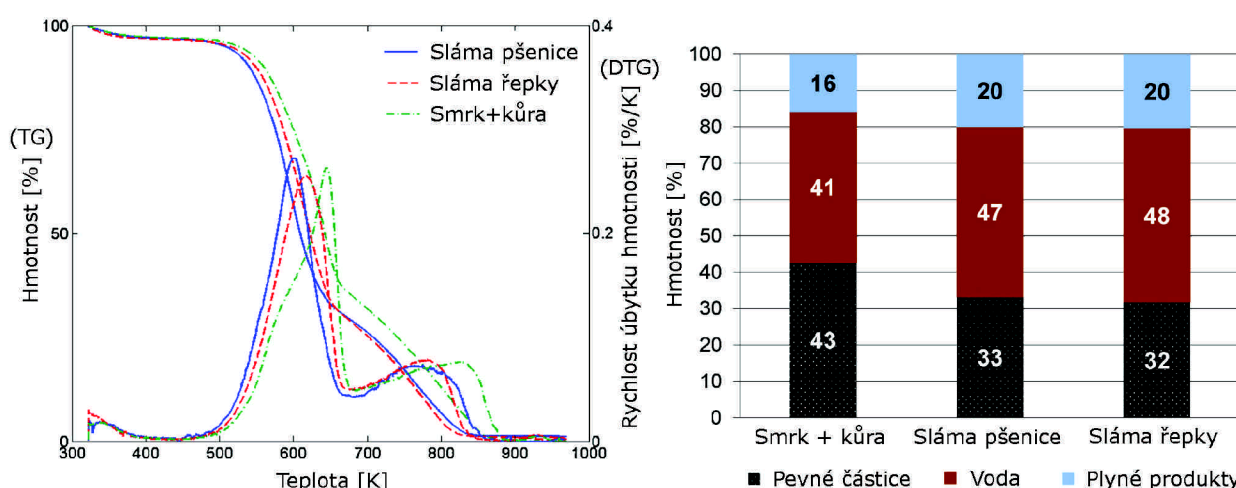
Při jedné ze studií analyzování biomasy se analyzovaly postupně: vzorek slámy pšenice (vysoké poměrné množství celulózy), vzorek slámy řepky (vysoké poměrné množství hemicelulózy) a vzorek smrkového dřeva s kůrou (vysoké poměrné množství ligninu). Při této studii bylo zjištěno tyto zásadní vlastnosti:

- Vyšší obsah ligninu v biomase vede k jejímu pomalejšímu a pozvolnějšimu termickému rozkladu[17]

Pro termický rozklad vzorku je potřeba více energie - v Obr. 3.7 jde vidět, že k dosažení stejné procentuální hmotnosti vzorku je k rozkladu smrku potřeba asi o 20K, resp. o 20°C vyšší teploty (horní zelená čárkovaná TG křivka)

- Vyšší obsah ligninu vede k menšímu množství plynných produktů[17]
- Vyšší obsah ligninu vede k vyššímu množství tuhých zbytků (popelé)[17]
- Vyšší obsah ligninu způsobí, že je odplyňování iniciováno při vyšších teplotách[17]

Množství ligninu v biomase je tedy považováno za hlavní kontrolní faktor, který ovlivňuje dobu termického rozkladu a celkové množství vzniklých plynných produktů. Lignin je z těchto tří složek termicky nejstabilnější, rozkládá se nejpomaleji a to v širokém teplotním rozsahu. Hemicelulóza se rozkládá středně rychle, avšak již při nejnižších teplotách a celulóza se rozkládá ze všech tří složek nejrychleji (nejrychleji zmizí). Výsledky provedené analýzy tedy naznačují, že dužnatá biomasa, která obsahuje více celulózy a hemicelulózy se rozkládá rychleji, produkuje více plynných produktů a po rozkladu obsahuje méně tuhých zbytků, než biomasa dřevnatá - s vyšším obsahem ligninu. Biomasu s vyšším množstvím ligninu je tedy vhodné spalovat při větších teplotách a po delší dobu.

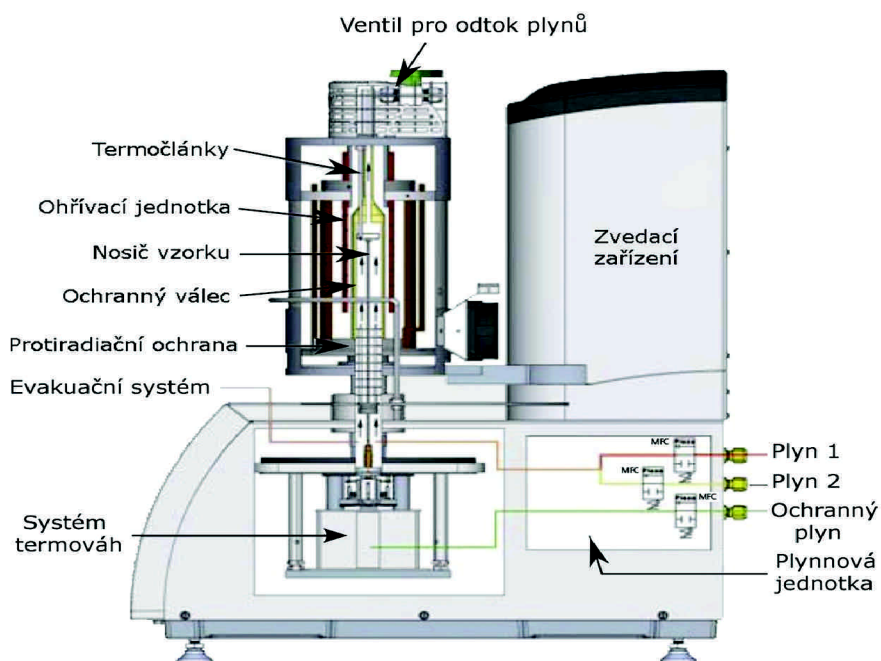


Obrázek 3.7: Vlevo: Výsledky TG analýzy různých druhů biomasy; Vpravo: Výsledky pyrolyzy pro stejné druhy biomasy. Převzato a upraveno z [17].

3.4 Termická analýza rostlinné biomasy

Přístroj pro termickou analýzu

K analýze byl použit přístroj NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]. Slovo STA značí (z angl. *simultaneous analysis*, tzn. simultánní analýza), že se jedná o přístroj, který je schopen provádět současně více analýz. V našem případě se jedná o současnou analýzu TG, s možností vykreslení c-DTA.² Přístroj má z přední strany podsvícený displej, na kterém je vidět zejména aktuální hmotnost vzorku a teplota pece. Obsahuje tlačítka pro ovládání zvedacího zařízení, tlačítka pro zapnutí/vypnutí přístroje a některá tlačítka pro ovládání plynů. Jak jde vidět na Obr. 3.8, nosič vzorku je přímo spojený se systémem termováh, proto se musí po zvolení daného typu a tvaru kelímku (který se po zvolení vhodného typu nasune na tyčinku přímo spojenou s termováhami) váhy vynulovat. Běžně se tedy váhy po nasazení vhodného držáku vzorku vynulují, aby se po vložení daného vzorku do kelímku (pánvičky) dala přímo odečíst jeho váha. Po odečtení hmotnosti vloženého vzorku se váhy před spuštěním analýzy vynulují ještě jedenkrát, aby šlo vidět hmotnostní úbytky.



Obrázek 3.8: Schéma přístroje NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]. Převzato a upraveno z [23].

I přesto, že jde vidět základní informace na displeji přístroje, téměř veškerá manipulace s přístrojem je prováděna pomocí grafického prostředí na počítači. Při ovládání přístroje přímo (manuálně) jsou ve většině případů používána tlačítka pro zapnutí/vypnutí přístroje a tlačítka zvedacího zařízení - pro zvednutí a otevření pece (při každém vkládání, či vyjímání vzorku). Pro komunikaci se zařízením se používá software, který je přímo napojen na řídicí

²Z angl. *calculated differential analysis*, tzn. kalkulovaná diferenční termická analýza. Teplota referenčního vzorku je nahrazena aktuální teplotou v peci, tím pádem není zapotřebí mít dvě pece, ale stačí jenom jedna pro TG analýzu a c-DTA se softwarově dopočte.

jednotku měřicího přístroje a umožňuje tak snazší, pohodlnější a přehlednější nastavení požadovaných parametrů průběhu měření a přehledu aktuálního dění uvnitř zařízení. Program je komplexní a lze na něm sledovat a nastavovat mnoho věcí. Mezi nejdůležitější věci patří nastavení podmínek měření samotné analýzy, tzn. nastavení rozsahu teplot měření, teplotních gradientů a kombinací průtoků plynů, které zvolí daný typ atmosféry v okolí vzorku v průběhu analýzy (u nás jsou k dispozici dva typy plynů - kyslík a dusík).

Po skončení analýzy se soubor s naměřenými daty otevře v programu, který slouží ke zpracování a vyhodnocení výsledků. To vykreslí graf s danou křivkou, přičemž jdou v tomto prostředí nastavit věci jako: nastavení os (osa x - čas, teplota; osa y - hmotnost v jednotkách SI, hmotnost v procentech původní hmotnosti vzorku), přidávání a kombinace křivek z již naměřených analýz, výběr barev, tlouštěk a typu čar křivek, nastavování legendy, odkazové odznačování křivek, zjišťování inflexních bodů, maxim a minim, zjišťování hmotnostních úbytků celkových, či v daných teplotních rozsazích, vykreslení plochy pod křivkou v daném rozsahu, vykreslení derivací křivek až do druhého řádu a mnohem více. Pro sestavení grafů a křivek byl použit vyhodnocovací program *Proteus Analysis*[®] od firmy NETZSCH.

Podmínky analýzy

Pro experimentální provedení termické analýzy byl zvolen vzorek pelety ze slámy řepky, produkt průmyslem vyráběné biomasy, určený pro spalování podobných produktů v kotli na pelety. Pro všechna měření byl použit identický keramický kelímek na bázi oxidu hlinitého (Al_2O_3 - korund). Jeho přesně změřená váha byla 2891,4 mg a při měření zůstal zcela otevřený, tzn. nebyl pokryt žádným víčkem.

	Teplota v peci na počátku analýzy [°C]	Konečná teplota analýzy [°C]	Teplotní gradient ohřevu [°C/min]	Hmotnost vzorku [mg]	Složení pecní atmosféry [%]
I.	27,6	1150°C	10	115,7 (100%)	do 550°C: 100% dusík od 550°C: 79% dusík + 21% kyslík
II.	26,7	1150°C	10	77,6 (67%)	100% dusík
III.	22,6	1150°C	10	95,9 (83%)	79% dusík + 21% kyslík

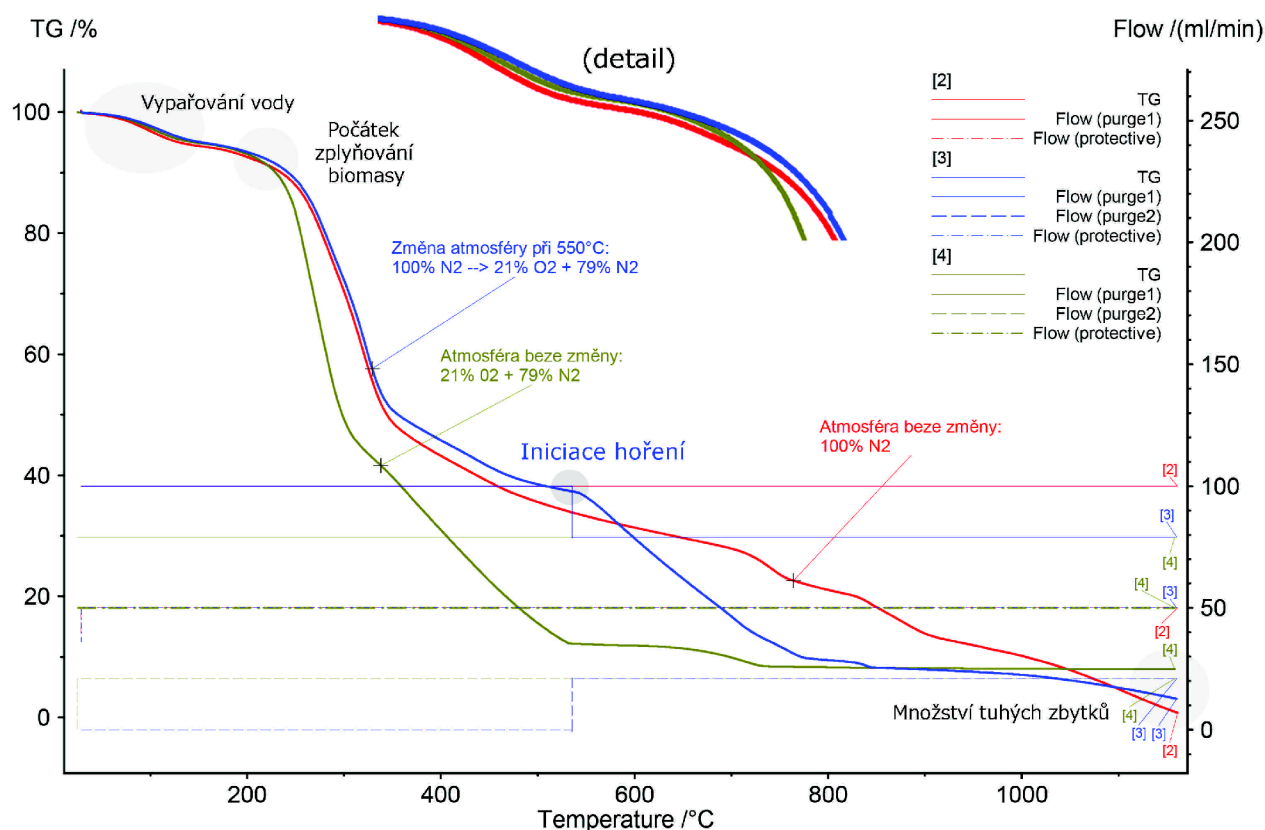
Tabulka 3.1: Shrnutí základních parametrů a změn, použitých při termogravimetrické analýze.

Při všech měřeních se začínalo zhruba od teploty mírně nad teplotou pokojovou. Pro všechna měření byl použit stejný teplotní gradient ohřevu 10°C/min a analýza ve všech měřeních probíhala po teplotu 1150°C. To také znamená, že i doba trvání jednotlivých analýz byla téměř shodná - na jednu analýzu vychází něco přes dvě hodiny. Hmotnost všech tří vzorků byla oddělována manuálně a i přes snahu oddělit analyzovaný vzorek od pelety rovnoměrně se zde vyskytují drobné odlišnosti. Zásadní rozdíl však spočívá v nastavení daných atmosfér v jednotlivých měřeních. V jednom z měření ('červené') byla použita čistě dusíková atmosféra, tzn. atmosféra, která neumožňuje reakci vzorku pelety s kyslíkem, což neumožňuje průběh např. takových dějů, jako je hoření. V další analýze ('modré') byla nastavena atmosféra proměnná, se změnou při 550°C, kdy se z nereaktivní a inertní atmosféry dusíku změnila atmosféra na takový poměr průtoků kyslíku a dusíku, který s určitou přesností nahrazuje atmosféru běžného vzduchu. Ve třetí analýze ('zelené') byl vzorek vystaven atmosféře, simulující vzduch, a to po celou dobu. Pro všechny měření byl jako ochranný plyn

použit čistý dusík se stálým průtokem. Všechny parametry měření jsou přehledně shrnuty v Tab. 3.1.

Rozbor termogravimetrické analýzy

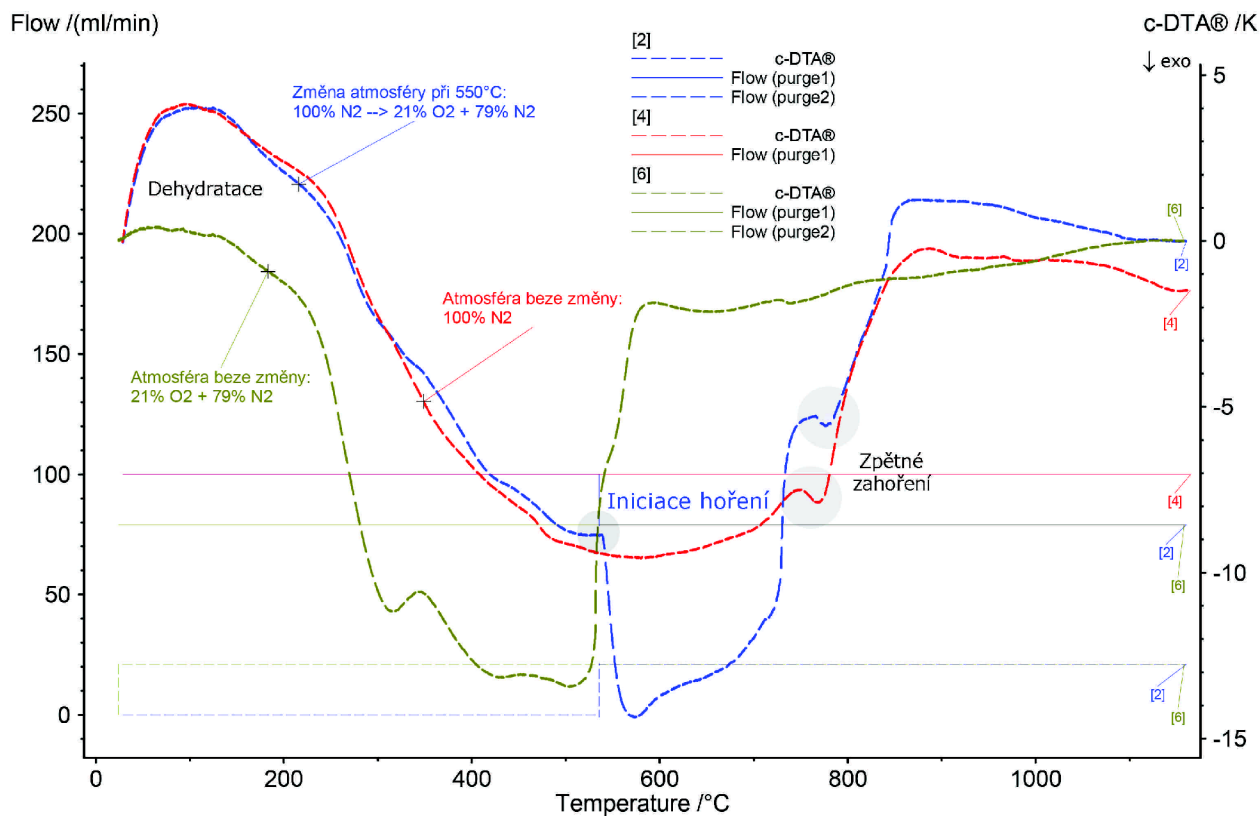
Žádný ze vzorků nebyl předem vysušen - krátká vlnka na počátku TG křivek představuje ztrátu vlhkosti vzorků vypařováním vody. Na Obr. 3.11 s DTG křivkami si jde v počáteční oblasti povšimnout největších ztrát hmotnosti v okolí teploty varu vody, a to přibližně rychlostí 1 hm.% za 1 minutu. Obr. 3.10 s DTA křivkami to potvrzuje - maxima počátečních endotermních reakcí (vypařování) jsou u všech křivek v okolí 100°C.



Obrázek 3.9: Výsledky termogravimetrické analýzy - TG křivky.

V podkapitole 2.1.4 o termogravimetrii bylo uvedeno, že kvůli vzájemné porovnatelnosti výsledků je třeba měřit normalizované hmotnosti vzorků, jelikož hmotnost analyzovaného vzorku je jedna z věcí, které ovlivňují výsledky termické analýzy. V našem případě jsou hmotnosti odlišné, ale jenom o pár miligramů. I při těchto malých rozdílech si však jde povšimnout drobných změn, které ukazuje detail nad grafy v Obr. 3.9. **'Modrý'** vzorek má ze všech největší hmotnost a drží se nad ostatními grafy. Čím vyšší je hmotnost vzorku, tím déle se bude tento vzorek rozpadat - to je způsobeno jeho omezenou tepelnou vodivostí, jež představuje rychlost, s jakou se teplo šíří z jedné zahřáté části látky do dalších částí chladnějších (stejně je to i s difuzními procesy).[12] Pokud je vzorek z toho samého materiálu těžší a objemnější, teplo se jím bude šířit hůře a bude se tak rozpadat pomaleji. **'Červený'** vzorek má hmotnost nejnížší a rozkládá se nejrychleji. **'Zelený'** vzorek se drží mezi nimi - to vše však platí do doby,

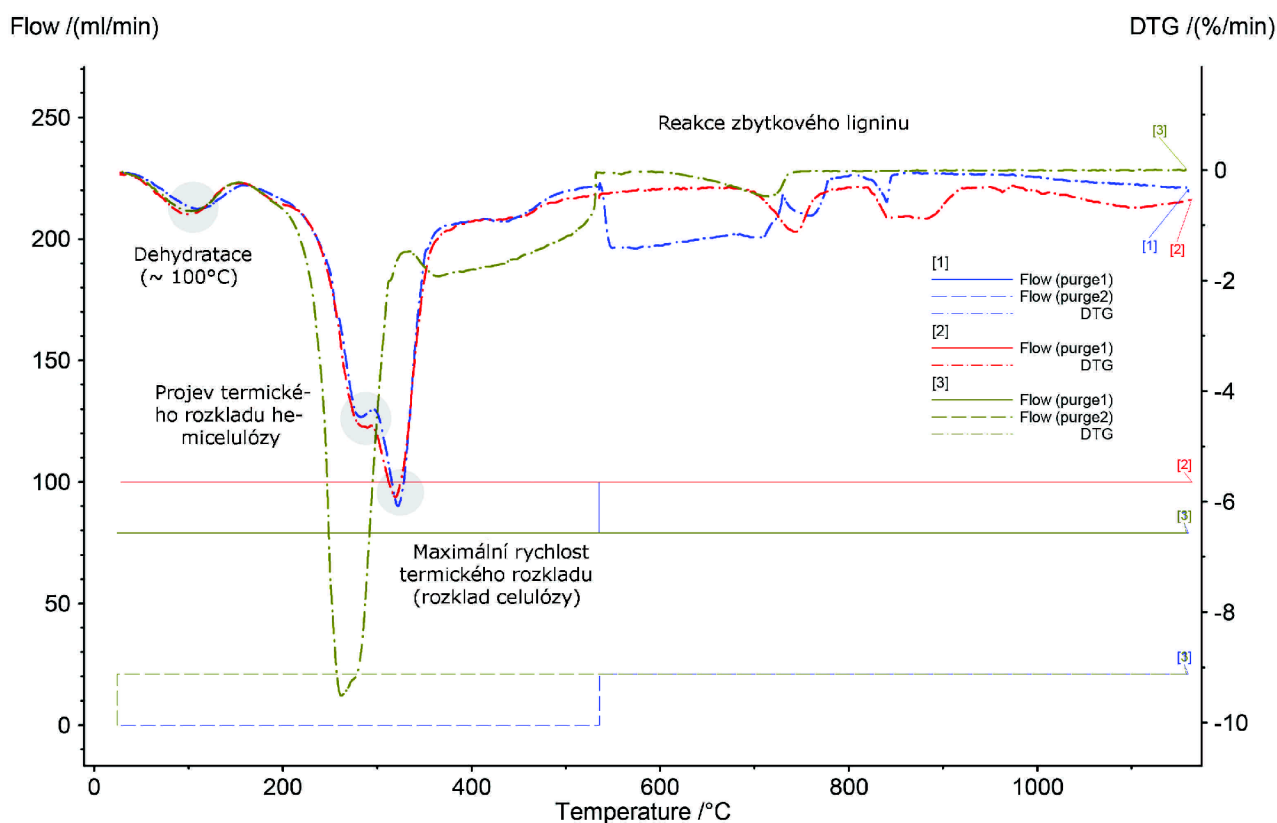
než v něm díky oxidační atmosféře vzniknou 'silnější' exotermní reakce, které jeho termický rozklad prudce urychlí. U 'modrého' a 'červeného' vzorku to však jde pozorovat až do teploty 550°C, kdy se termický rozpad 'modrého' vzorku prudce urychlí. Před zahořením se však oba chovají velice podobně. Oba jsou vystaveny stejné atmosféře, inflexní body jsou stejné. 'Červený' vzorek váží asi 2/3 hmotnosti vzorku 'modrého' - modrý vzorek je posunut nahoru do oblastí s delším termickým rozkladem a vyšší termické stability. Vzorky se však neliší jen v jejich rozdílných hmotnostech - byly oddělovány ručně bez jakékoliv následné homogenizace. Je pravděpodobné, že k jejich rozdílným počátečním průběhům došlo v důsledku jejich rozdílné konzistence. Při ručním oddělování vzorků je obtížné oddělit vzorky tak, aby měly stejnou soudržnost, objem a homogenitu, tzn. aby se rozdíly vyskytovaly jenom v jejich hmotnostech - obzvláště u tak heterogenních materiálů, jako je biomasa. I přesto, že jsou rozdílné průběhy pravděpodobně způsobeny rozdílnými tepelnými vodivostmi a kapacitami vzorků, může k nim velice snadno docházet v důsledku jejich rozdílných konzistencí.



Obrázek 3.10: Výsledky termogravimetrické analýzy - DTA křivky.

Obr. 3.10 zobrazuje výsledky diferenční termické analýzy. Skoková změna atmosféry v okolí 'modrého' vzorku (při 550°C) jde zde oproti 'červenému' vzorku pěkně vidět. Skoková prohlubeň v exotermickém směru naznačuje silnou exotermickou reakci, která byla iniciována přístupem kyslíku do bezprostředního okolí vzorku. Tato reakce proběhla i u 'zeleného' vzorku, avšak mnohem dříve. Po vzájemném srovnání obou křivek jde usoudit, že se jedná o exotermní reakci hoření, která je podmíněna přísunem kyslíku. Jde to také pozorovat na Obr. 3.9 s TG křivkami, kdy je tato změna u 'modrého' vzorku vykreslena skokovou ztrátou hmotnosti, doslova 'pod' 'červený' vzorek.

Z hlediska rychlosti termického rozkladu se 'zelený' vzorek rozpadl nejrychleji. Byl od začátku vystaven kyslíkaté atmosféře, díky níž v něm vznikaly exotermní reakce spojené s oxidací nejdříve a umožňovaly tak jeho rychlejší zplynění a shoření. Kolem 730 °C jeho termický rozklad takřka skončil a zůstal po něm již neměnný a největší podíl tuhých zbytků 9 hm.%. To bylo pravděpodobně způsobeno nedokonalým spálením uhlíku při hoření, jelikož nejmenší podíl tuhých zbytků byl zaznamenán u vzorku 'červeného'. Ten byl po celou dobu vystaven dusíkaté atmosféře, která mu znemožňovala hořet, tím potlačovala jeho termický rozklad a umožňovala mu pouze jeho zplyňování (odpařování produktů). Jde u něj vidět jeho pozvolná změna hmotnosti, a to v celém intervalu. Rozkládá se díky dusíkaté inertní atmosféře nejpomaleji. Jeho rozklad končí až při vysokých teplotách (uhlík se uvolňuje pomalu, je více dostupný v pozdních fázích a rozklad končí až kolem teplot 1150 °C) a na konci po něm zbude nejmenší množství tuhých zbytků 1 hm.%. 'Modrý' vzorek se z hlediska tuhých zbytků drží uprostřed, protože začal hořet až po změně atmosféry při 550 °C. Spálení uhlíku u 'zeleného' vzorku proběhlo tedy nejrychleji díky oxidační atmosféře, rozložil se díky exotermickým reakcím nejdříve a s největším množstvím tuhých zbytků.



Obrázek 3.11: Výsledky termogravimetrické analýzy - DTG křivky.

Na Obr. 3.11 s DTG křivkami lze rozpoznat rozklady jednotlivých komponent vzorku mnohem přesněji, než je jde rozeznat ze samotných TG křivek. Jdou vidět jako začátek druhého průhybu, hned za úbytkem hmotnosti vzniklým odpařením zadržované vody. V 'zeleném' vzorku docházelo díky oxidaci k jeho rychlému termickému rozpadu a proto zde není vidět jednoznačné rozlišení rozkladu hemicelulózy a celulózy. Vše je schováno v jenom píku. Pravděpodobně by je šlo i přesto rozlišit, pokud by se teplotní gradient ohřevu snížil z původ-

ních 10°C/min na řekněme 5°C/min, či ještě méně. Změna je také čitelnější na derivaci DTG křivky - DDTG křivce, která jde opět vykreslit softwarově. U zbývajících vzorků jde už však termický rozklad jednotlivých komponent vidět lepší. Stejně tak jako u TG křivek - 'modrý' i 'červený' vzorek mají po teplotu 550°C stejné podmínky a jsou proto v této oblasti takřka identické (rozdíl jen díky jejich odlišné hmotnosti). První menší pík 'na půl cesty' zobrazuje termický rozklad hemicelulózy a děje se to kolem teploty 275°C. Ten je následován celkovým absolutním maximem rychlosti termického rozkladu vzorku, což kolem teploty 330°C zobrazuje rozklad celulózy (hemicelulóza je již kolem 315°C úplně rozložena). Při 400°C je již rozložena také celulóza a při vyšších teplotách tedy ve vzorku zůstává jenom lignin.

Ještě zpět k popisu Obr. 3.9. Po zbavení vzorku vlhkosti následuje další a nejprudčejší spád termického rozkladu. Ten vzniká již přímým zplyňováním vzorku. Při teplotách 240°C se z rostlinné biomasy začínají vylučovat oxidy uhlíku, hlavně oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO_2) a svého maxima vylučování dosahují okolo teploty 340°C.[26] Uvolňování těchto plynů v rozmezí teplot 240 a 400°C je příčinou rozbíjení vazeb C-C a C-O skupin, které jsou součástí hemicelulózy a celulózy; při větších teplotách je vznik CO zapříčiněn rozbíjením vazeb C-O ligninu, nebo rozbíjením vazeb skupiny $COOH$.[26]

Na Obr. 3.10 s DTA křivkami si jde dále povšimnout zpětného zahoření, které se vyskytuje v okolí teplot 760°C. To může být způsobeno emisemi vodíku (H_2), které se u biomasy vyskytují ve dvou fázích a dosahují maximálních hodnot prvně okolo 370°C a dále úplného maxima okolo teploty 760°C (zde již dochází k rozbíjení těžkých uhlovodíků ligninu).[26] Vodík je plyn hořlavý, ale hoření nepodporuje a potřebuje ke svému hoření kyslík. V případě 'modrého' vzorku není problém kyslík získat z atmosféry a za vzniku exotermického zahoření se to projevuje mírným zvrácením trendu křivky proti jejímu stoupání. U 'červeného' vzorku je zde zahoření také, i přesto že je vzorek v čistě dusíkaté atmosféře. Kolem těchto teplot jsou však stále vysoké emise CO (převážně z ligninu) a je tedy dosti možné, že díky vysoké reaktivitě vodíku (a zvláště s kyslíkem) zde pořád dochází k zahoření. To se však nedá říct o 'zeleném' vzorku, který v těchto oblastech nevykazuje téměř nic. Při těchto teplotách však jeho termický rozklad téměř skončil a tím pádem se změna neprojevila nijak výrazně.

ZÁVĚR

Práce podrobněji rozebírá pouze tři metody termické analýzy - termogravimetrii, diferenční termickou analýzu a diferenční skenovací kalorimetrii. První z nich je v závěru ověřena na analyzátoru NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]. Další metody jsou z důvodu rozsahu práce zmíněny jenom principiálně. Z hlediska obecných vlastností popsaných v první kapitole však vycházejí všechny metody TA ze společného základu. V dnešní době se už samotné metody tak moc nepoužívají. Ve většině případů se doplňují o další metody, doplňující výslednou analýzu o další informace. Jejich vhodné kombinace pro souběžné, či současné použití byly popsány v Kapitole 2.6.

Při analýze vzorku slaměné pelety je nejdříve nutné pochopit vlastnosti materiálů, které vzorek tvoří. Byly proto rozebrány základní komponenty biomasy z hlediska: jejich chování v biomase, termických vlastností a struktury. Díky těmto znalostem bylo možné lépe interpretovat analýzu vzorku v podobě TG, DTA a DTG křivek a v praxi je znalost složení vzorku a vlastností jeho komponent klíčová. V závislosti na teplotě byly rozebírány změny hmotnosti, entalpie a rychlosti ztráty hmotnosti vzorků. U dalších metod TA je však postup podobný - zjistí se o vzorku maximum informací, pomocí vhodných metod se analyzuje a vyhodnotí.

TA umožňuje sledovat škálu procesů, probíhajících v tepelně namáhaných materiálech. Mezi aplikace TA patří např. sledování tepelné stálosti materiálů - jestli jsou materiály v daných teplotních podmínkách stabilní a jak se chovají při daném typu atmosféry, resp. dané rychlosti ohřevu při jejich výrobě. V důsledku toho se navrhne jejich vhodné tepelné zpracování. To se ještě před výrobním procesem ověřuje. Navrhne se např. co nejvhodnější (nejrychlejší) ohřev materiálu, který jej ještě nepoškodí. Hojně se používá k ověřování jakosti a kvality materiálů. Při poruchové analýze se vyšetřuje důvod poškození materiálu teplotou. Uplatňuje se při vyhodnocování toho, proč se materiál chová jinak, než by měl - zda např. při jeho výrobě za zvýšené teploty nezkrytalizoval a v důsledku krystalizace nezměnil vlastnosti, jako je např. jeho pevnost apod. Může být potřebné stanovit množství tepla, které je vzorku nutné dodat, aby se ohřál na určitou teplotu, nebo aby si ji udržel. Při vyšší teplotě mají vzorky tendenci se rychleji rozpadat - dá se určit jaká rychlost rozpadu (trvanlivost materiálu) je pro nás při dané teplotě ještě přijatelná. Určuje se oxidační stabilita za zvýšených teplot (rafinerie, skladování) - náchylnost paliv k jejich degradacím v důsledku oxidace s rozpuštěným kyslíkem. Určují se důležité teploty fázových přechodů, jako jsou tavení, skelný přechod, krystalizace apod. Ty mají podstatný vliv na vlastnosti materiálu. Další velkou oblastí jejího využití je při analýzách uvolňovaného plynu, který může být žádaným produktem a proto je třeba znát podmínky optimálního spalování. DSC se díky předchozím kalibracím používá k identifikaci a složení daných polymerů, nebo k určení množství volné a vázané vody a ještě další množství aplikací vychází z Tab. 1.1.

TA je skutečně velice přesná a perspektivní metoda pro určování vlastností paliv. Vyhodnocování vzorků je však složitější. Pro zhodnocení výsledků na profesionální úrovni je totiž nutno rozumět dané problematice, znát podrobné vlastnosti o analyzovaném materiálu a proměřit mnoho a mnoho vzorků, které poskytnou adekvátní vyhodnocovací zkušenosti.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BROWN, Michael E a R PRIME. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications. 2nd ed.* New York: Kluwer Academic Publishers, ©2004, xi, 264 p. ISBN 1-4020-0472-9.
 - [2] HATAKEYAMA, T a Zhenhai LIU. *Handbook of thermal analysis.* New York: Wiley, ©1998, xv, 452 p. ISBN 04-719-8363-2.
 - [3] MENCZEL, Joseph D a R PRIME. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications.* Hoboken, N.J.: Wiley, ©2009, x, 688 p. ISBN 04-717-6917-7.
 - [4] ŠTARHA, P., TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza.* Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. [online]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
 - [5] KLOUŽKOVÁ, A., ZEMENOVÁ, P., KLOUŽEK, J., PABST, W. *Termická analýza.* Praha: Vysoká škola Chemicko-technologická v Praze, 2012. [online]. Dostupné z: http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termická_analýza.pdf
 - [6] GALLAGHER, Patrick K, Michael E BROWN a Richard B KEMP. *Handbook of thermal analysis and calorimetry.* New York: Elsevier, 1998-2003, 4 v. ISBN 0-444-82085-X.
 - [7] GABBOTT, Paul. *Principles and applications of thermal analysis.* Ames, Iowa: Blackwell Pub., ©2008, xviii, 464 p. ISBN 978-140-5131-711.
 - [8] FREEMAN, E. S. a David. EDEIMAN. *Simple Method for Derivative Differential Thermal Analysis.* Analytical Chemistry. [online]. 1959, vol. 31, issue 4. DOI: 10.1021/ac50164a055. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50164a055>
 - [9] RHAMDHANI, M.A., E. JAK a P.C. HAYES. *Basic Nickel Carbonate: Part I. Microstructure and Phase Changes during Oxidation and Reduction Processes.* [online]. 2008, vol. 39, issue 2, s. 218-233 [cit. 2014-04-23]. DOI: 10.1007/s11663-007-9124-4. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11663-007-9124-4>
 - [10] *Perfect Crucibles.* In: STA 449 F3 Jupiter® – Simultaneous TGA-DSC: Fascinating Flexibility in Thermal Analysis. [online]. [cit. 2014-04-23].
Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html>
 - [11] LI, Yi, Daniel LU a C WONG. *Electrical conductive adhesives with nanotechnologies.* London: Springer, ©2010, xii, 437 p. ISBN 03-878-8782-2.
 - [12] BLAŽEK, Antonín. *Thermal analysis.* New York: Van Nostrand Reinhold, 286 p. ISBN 04-420-0812-0.
-

- [13] POLANSKÝ, Radek. *Diferenční termická analýza a její využití elektrotechnologické diagnostice*. [online]. 2008, č. 12 [cit. 2014-03-22].
Dostupné z: <http://www.elektrorevue.cz/cz/clanky/energetika-vykonova-elektronika-elektrotechnologie/0/diferencni-termicka-analyza-a-jeji-vyuziti-v-elektrotechnologicke-diagnostice/>
- [14] DEWHURST, Frank, C. SCHICK, Christine ACEBO, R.B. KEMP, I. LAMPRECHT, Uwe FRENZ, Glen P. KENNY, Ollie JAY a George I. MAKHATADZE. Michio Sorai (Editor). *Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis*. New York: Wiley, 2004, 534 p. ISBN 0-470-85152-X.
- [15] *DSC termický analyzátor: Termosystém DSC12E (Mettler Toledo)*. Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů. [online]. [cit. 2014-03-23].
Dostupné z <http://www.rcptm.com/cs/o-projektu/infrastructure/current-instrumental-equipment/thermal-analysis-processing/dsc-termicky-analyzator/>
- [16] YANG, Haiping, Rong YAN, Hanping CHEN, Dong Ho LEE a Chuguang ZHENG. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel. [online]. 2007, vol. 86, 12-13, s. 1781-1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610600490X>
- [17] BURHENNE, Luisa, Jonas MESSMER, Thomas AICHER a Marie-Pierre LABORIE. *The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. [online]. 2013, vol. 101. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.012. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237013000168>
- [18] ZÁMOSTNÝ, Petr a Ladislav KURC. *Chemické listy: Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty*. [online]. Praha: Česká společnost chemická, 1876, roč. 2011, č. 105 [cit. 2014-03-31]. ISSN 0009-2770.
Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_06_458-466.pdf
- [19] *Chemické složení dřeva*. Dřevo centrum - komplexní informace o dřevě a jeho použití [online]. 2007 [cit. 2014-03-31]. Dostupné z: <http://drevo.celyden.cz/slozeni-vlastnosti-dreva/chemicke-slozeni-dreva/>
- [20] *Carbohydrates Part II*. The Biochem Synapse. [online]. 16.2.2013 [cit. 2014-03-31]. Dostupné z: <http://thebiochemsynapse.wordpress.com/2013/02/16/carbohydrates-part-ii/>
- [21] *Catalytic milling: A new entry point for lignocellulose biorefineries*. Max-Planck-Gesellschaft. [online]. ©2003-2014 [cit. 2014-03-31].
Dostupné z: http://www.mpg.de/6698004/JB_20132?c=7291742
- [22] *Wood*. Academic. [online]. ©Academic, 2000-2013 [cit. 2014-03-31].
Dostupné z: <http://en.academic.ru/dic.nsf/enwiki/20457>

- [23] *STA 449 F3 Jupiter[®] - Technical Specification (subject to change)*. In: STA 449 F3 Jupiter[®] – Simultaneous TGA-DSC. [online]. [cit. 2014-03-31]. Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html>
- [24] *High End STA (TG - DSC/DTA)*. LINSEIS Thermal Analysis. [online]. ©2014 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: http://www.thermal-analysis.com/sta_pt1600_simultanioust_thermal_analyser.html
- [25] OCHOA-VILLARREAL, Marisol, Emmanuel AISPURO-HERNNDEZ, Ira-sema VARGAS-ARISPURO a Miguel NGEL. *Plant Cell Wall Polymers: Function, Structure and Biological Activity of Their Derivatives*. Polymerization. [online]. InTech, 2012-09-12. DOI: 10.5772/46094. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/polymerization/plant-cell-wall-polymers-function-structure-and-biological-activity-of-their-derivatives>
- [26] SEO, Dong Kyun, Sang Shin PARK, Jungho HWANG a Tae-U YU. *Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. [online]. 2010, vol. 89, issue 1, s. 66-73. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.05.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237010000823>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Význam
c-DTA	Kalkulovaná diferenční termická analýza
df-TMA	Termomechanická analýza při dynamickém namáhání
sf-TMA	Termomechanická analýza při statickém namáhání
DDTA	Derivační diferenční termická analýza
DDTG	Derivace derivační termogravimetrie
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
DTG	Derivační termogravimetrie
EA	Elementární analýza
EGA	Analýza uvolněných plynů
EGD	Detekce uvolněných plynů
GC	Plynová chromatografie
IR	Infračervená spektroskopie
MS	Hmotnostní spektroskopie
TA	Termická analýza
TAA	Termoakustická analýza
TDA	Termodifraktometrická analýza
TGA, resp. TG	Termogravimetrická analýza, resp. termogravimetrie
TMA	Termomechanická analýza
TOA	Termooptická analýza
STA	Simultánní termická analýza
XRD	Prášková rentgenová strukturní analýza

Symbol	Význam	Jednotka
dt	Diferenciál času	[s]
dQ	Diferenciál tepla	[J]
t	Čas	[s]
T_p	Teplota v peci	[°C]
T_r	Teplota referenčního vzorku	[°C]
T_s	Teplota studovaného vzorku	[°C]
Q	Teplo	[J]
ΔH	Změna entalpie	[J]
ΔT	Rozdíl teplot	[°C]