



Měření teploty tavení popelovin pomocí termo-gravimetrické analýzy

Jiří MOSKALÍK^{1*}, Ladislav ŠNAJDÁREK², Jiří POSPÍŠIL²

¹ Vysoká škola Báňská – Technická Univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba 708 33

² Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Strojního Inženýrství, Technická 2 616 69 Brno, Česká Republika

* Email: jiri.moskalik@vsb.cz, moskalik@fme.vutbr.cz

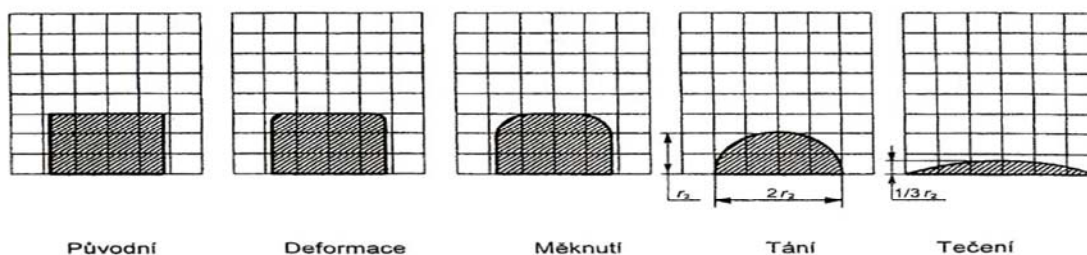
Výzkum je zaměřen na možnosti využití metod termické analýzy pro zjišťování charakteristických teplot tavení popelovin. Konkrétněji se zaměřuje na termo-gravimetrickou analýzu (TGA) zbytků po spalování alternativních paliv. Cílem je ověřit možnosti detekce fázových změn v popelovinách pomocí TGA a dopočítávaného DTA signálu (c-DTA). Výsledky experimentů budou porovnány s klasickými metodami měření teploty tavení popelovin, zejména s metodou měření v pozorovací peci.

Klíčová slova: termická analýza, termo-gravimetrie, teplota tavení popelovin, biomasa

1 Úvod

Teplota tavení popelovin výrazně ovlivňuje možnosti energetického využívání paliv. Tato problematika se týká zejména v poslední době hojně rozšířených alternativních paliv jako například sláma nebo jiné odpady ze zemědělské produkce. Alternativní paliva mají většinou charakteristické teploty popelovin výrazně nižší než klasická paliva. Existují ověřené a normované metody určené k zjištění charakteristických teplot popelovin. Tyto metody jsou často výrazně ovlivněny subjektivním vjemem osoby, která měření provádí. Navíc nelze vždy určit konkrétní charakteristické teploty fázových změn popela. Výsledek měření ukazuje spíše teplotní rozsah, při kterém dochází k fázovým změnám v materiálu popela. Při využití metod termické analýzy by mělo být dosaženo konkrétních hodnot výrazně nezatížených subjektivní chybou pozorovatele.

2 Metody měření charakteristických teplot popele



Obr. 1 Schematické znázornění tavení pokusného válečku popele dle normy ČSN P CEN/TS 15370-1 [1].



Klasickou metodu určování charakteristických teplot popelovin představuje měření popela v laboratorní pozorovací peci. Princip metody spočívá ve sledování průběhu deformace testovacího tělíska v pozorovací peci. Testovaný vzorek popeloviny je vylisován do tvaru zkušebního tělíska nejčastěji válečku. Testovací tělíska se umístí do prostoru pozorovací pece, kde dochází k řízenému nárůstu teploty. Při dosažení charakteristických teplot začne vzorek měnit svůj tvar a na základě tvaru deformace je usuzována konkrétní charakteristická teplota (viz. Obr. 1). Blíže pak metodu s pozorovací pecí popisuje norma ČSN P CEN/TS 15370 – 1 [1].

Pro některé druhy paliv a z nich vzniklé popeloviny je tato optická metoda posuzování teplot tavení nevhodná. U některých druhů popelovin (např.: popel ze Šťovíku) nedochází vlivem tavení k výrazné deformaci testovaného vzorku (viz. Tab. 1). [2] Popel v testovaném tělísku se sice speče, ale tvarově zůstává zkušební tělíska téměř stejné. Charakteristické teploty popelovin lze tedy metodou s pozorovací pecí zjistit jen obtížně. V tomto případě by k určení teploty tavení popelovin mohla lépe posloužit některá z metod termické analýzy. Při vyhodnocování naměřených TG-signalů z analyzátoru by se fázové změny měli projevit výkyvy na křivkách v předpokládané oblasti.

Tab. 1 Charakteristické teploty popelovin vzorku paliva – peleta ze Šťovíku. [2]

Původní	Deformace	Měknutí
700°C	800°C	1390°C
Tání	Tečení	
1450°C	1500°C	Zkušební tělíska

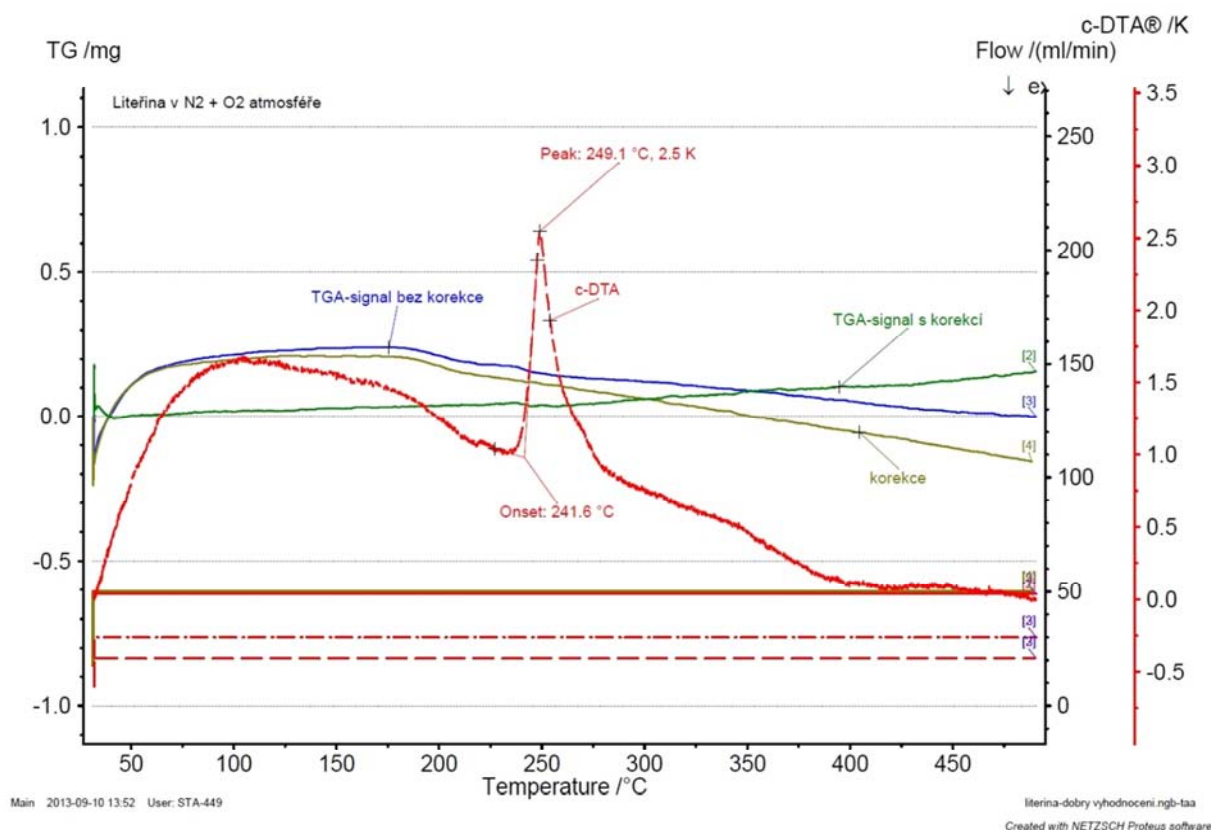
3 Detekce fázových změn materiálu pomocí STA 449 Jupiter

Pomocí metod termické analýzy lze detekovat fázové změny v pevných materiálech. Vhodnou metodou pro tyto účely může být například diferenciální termická analýza (DTA). Bohužel v laboratořích energetického ústavu v současné době disponujeme pouze zařízením schopným provádět termo-gravimetrickou analýzu (TGA). Díky výpočetní metodě firmy NETZSCH lze však dopočítat přibližný DTA neboli počítaný DTA signál (c-DTA). I tímto



způsobem lze zachytit fázové změny v testovaném materiálu. U přístroje STA 449 Jupiter se tato funkce využívá k teplotní kalibraci. Pro teplotní kalibraci jsou využívány etalony z čistých kovů, u kterých je přesně známa teplota tavení (např.: indium, zinek, stříbro, zlato).

Obecně u kovových materiálů lze teplotu tavení přesněji detekovat tímto způsobem, protože kovy jsou výrazně homogenní a kovy se začínají tavit při konkrétní hodnotě. Ukázka využití c-DTA pro určení teploty tavení následuje na obr. 2, který zobrazuje vyhodnocení termo-gravimetrické analýzy liteřiny (slitina využívaná v tiskařském průmyslu na výrobu matrice tisku). V průběhu c-DTA signálu zobrazeného v závislosti na teplotě se nachází jediný výrazný vrchol, určující při jaké teplotě dochází k fázové změně v materiálu.



Obr. 2 Vyhodnocení měření na analyzátoru STA – Jupiter 449: fázová změna v tiskařském kovu (liteřina) [3].

Základní součástí analyzátoru STA-449 Jupiter je velmi přesný digitální váhový systém s vertikálním designem [4]. Přesnost (váživost) váhového systému se pohybuje v řádech μg . Váhy tedy reagují i na jemné změny proudění a tlaku plynu v měřicí peci. Nárůst teploty při měření TGA způsobuje také rozpínání plynů přítomných v peci analyzátoru a tím se ovlivňuje měření analyzátoru. Lze předpokládat, že při stejném teplotním programu experimentu je stejný i vliv rozpínání plynu na váhy během měření. Z tohoto důvodu musí být nejprve provedeno tzv. korekční měření bez vzorku materiálu pro zvolený teplotní program. Při vyhodnocování experimentu se vzorkem se korekční měření odečte a výsledný TGA signál zahrnuje pouze hmotnostní změny v testovaném vzorku. Pro ujasnění jsou v předešlém obrázku (obr. 2) znázorněny jednotlivé křivky z průběhu měření fázové změny v tiskařském kovu. Na obrázku lze rozlišit: korekční křivku, TGA signál bez odečtení korekce a TGA signál s odečtením korekce.



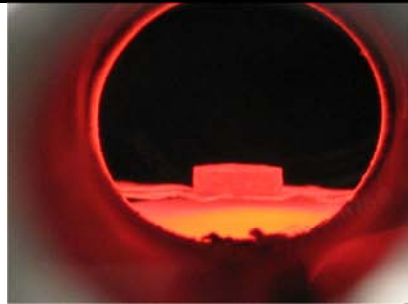
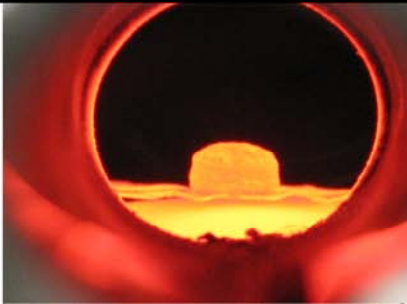
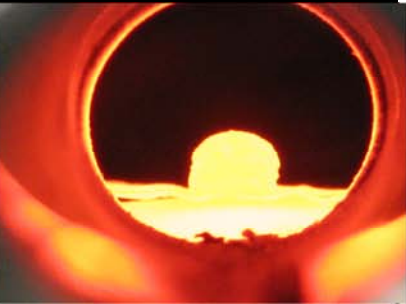
4 Experimentální část

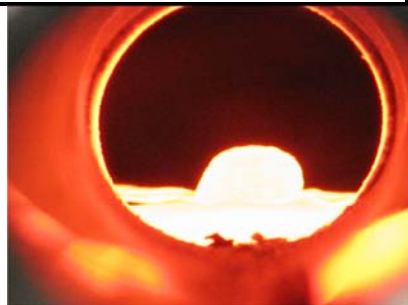
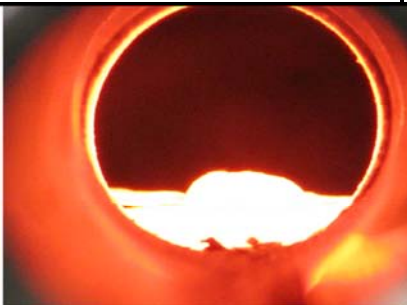
Za účelem porovnání výstupů z obou experimentálních metod bylo provedeno ověřovací měření. Křivky získané z termo-gravimetrické analýzy lze porovnat s optickým záznamem tavení vzorku popelovin v pozorovací peci.

4.1 Palivo a popel pro experimenty

Porovnávacím palivem byly pelety z řepkové slámy. Popel pro experimenty se získal vyžháním původního paliva při teplotě 550 °C v laboratorní muflové peci. Teplota žhání 550°C byla stanovena dle normy pro určování obsahu popele v biopalivech. Dostatečně nízká teplota žhání zaručuje, že nedojde ke spečení popelovin už při hoření paliva.

Tab. 1 Charakteristické teploty popelovin vzorku paliva – pelety z řepkové slámy.

První deformace	Měknutí	Koule
		
800°C	875°C	965°C

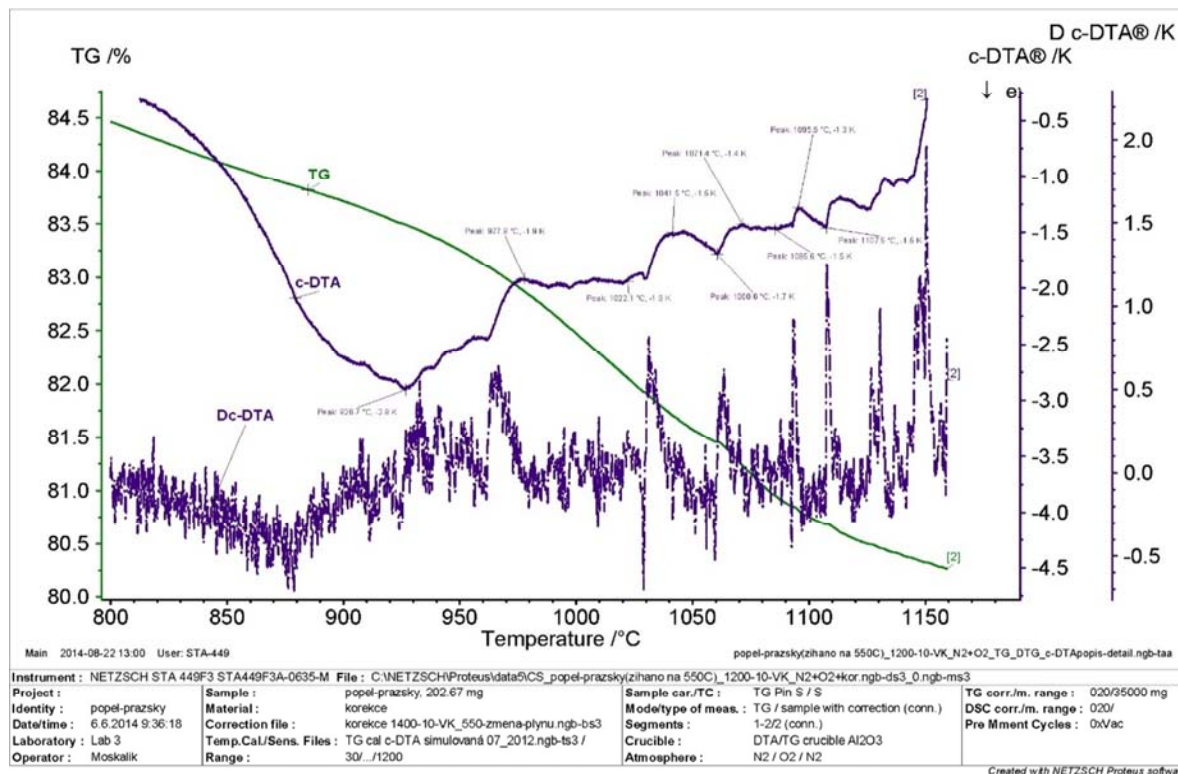
Tání	Tečení	
		
1020°C	1055°C	

4.2 Sledování fázových změn v popelovinách

Popeloviny mívají většinou komplikovanější složení. Skládají se z více různých prvků a jejich sloučenin. Každá z těchto látek má samozřejmě rozdílné vlastnosti a to také co se týče teploty fázových změn. Proto vyhodnocování materiálu, jako jsou například popeloviny, představuje složitější problém než u čistých kovových látek. Výsledný c-DTA signál obsahuje

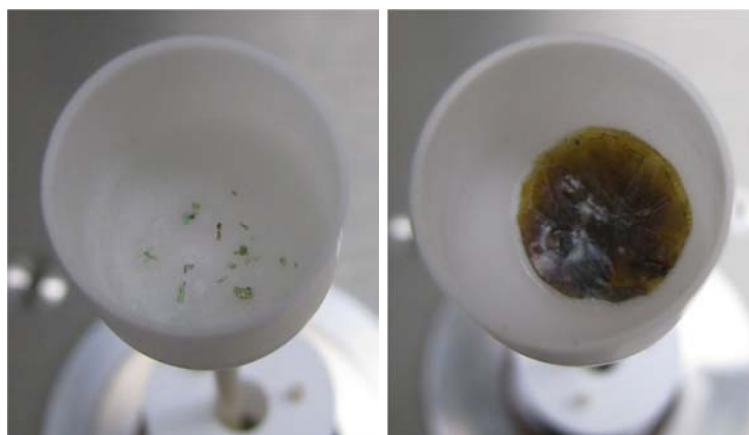


větší množství peaků, z nichž každý může charakterizovat přeměnu jiného druhu látek. Z tohoto hlediska je výhodné provést matematickou derivaci c-DTA signálu, kde se změny v chování vzorku promítnou výrazněji. Ukázkou z experimentu se vzorkem popelovin v TGA zobrazuje následující obrázek (obr. 3).



Obr. 3 Vyhodnocení měření na analyzátoru STA – Jupiter 449: fázová v popelovinách získaných po spálení pelet z řepkové slámy [3]

Jak je patrné změny v c-DTA signál nejsou natolik jednoznačné, jak se předpokládalo. I přesnost a jednoznačnost získaných výsledků je tím pádem nižší. Při klasickém měření charakteristických teplot popelovin je testovaný vzorek chápán jako jeden celek. Kdežto při TG analýze se více projevují vlivy jednotlivých sloučenin.



Obr. 4 Porovnání zkušebního kelímku (tyglíku) po experimentu s palivem a experimentu s popelem



V poslední řadě je třeba zmínit vliv testovaného vzorku popela na zařízení analyzátoru. Při experimentech s tavením popelovin dochází téměř vždy k tečení vzorku, který se může natavit (připéct) na stěnu testovacího tyglíku (kelímku). Tyglík se tímto měřením většinou znehodnotí, jak je možno vidět na předchozím obrázku (obr. 4). Ve výsledku bývá spotřebován jeden tyglík na jedno nebo několik málo měření. Tím roste spotřeba testovacích kelímků a to má za následek vzrůst nákladu na jedno měření.

5 Závěr

Se zvyšujícím se podílem využívání alternativních paliv se problematika měření teploty tavení popelovin stává stále aktuálnější. Existují sice ověřené metody pro stanovení charakteristických teplot popelovin v mnohých případech dostačující, ale pro některá specifická paliva tyto metody neposkytují dostatečně přesné výsledky. Po provedených experimentech se ukazuje, že metody termo-gravimetrické analýzy mohou výsledky zpřesnit. Přesným záznamem měřeného signálu sice odpadá subjektivní chyba měření při pozorování deformace vzorku, i tak je třeba klást důraz na správné vyhodnocování získaných dat. Vzhledem ke složitosti složení popelovin se při jejich termické analýze projevují i dílčí vlastnosti jednotlivých složek vzorku. Tyto projevy mohou při hledání teploty tavení popelovin ovlivnit správnost vyhodnocování experimentu.

Při termo-gravimetrické analýze se většinou teplota vzorek popelovin dostává daleko za teplotu tavení, dochází tedy k silnému napečení vzorku na stěnu zkušebního kelímku (tyglík). Tím většinou dojde k jeho znehodnocení. Což sebou nese mírný vzrůst nákladů na experimentů v závislosti na cenách spotřebního materiálu.

Poděkování

Příspěvek vznikl za podpory Evropské Unie a ministerstva školství, mládeže a tělo-výchovy. Projekty:

NETME Centre – New technologies for Mechanical Engineering, registrační číslo projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0002

Nové kreativní týmy v prioritách vědeckého bádání; registrační číslo projektu CZ.1.07/2.3.00/30.0055

Použitá literatura

[1] ČSN P CEN/TS 15370-1: Tuhá biopaliva - Metoda pro stanovení teploty tání popela – Část 1: Metoda stanovení charakteristických teplot.

[2] MOSKALÍK J.: *Návrh metod čištění plynu při zplyňování stébelnin*. Doktorská disertační práce: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 118 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Jan Fiedler, Dr..

[3] NETZSCH-Gerätebau GmbH: Výstup z programu Proteus Analysis.

[4] MOSKALÍK J., ŠNAJDÁREK L., ŠTELCL O.: *Usage of thermogravimetric analysis for energetic*, Proceedings of Abstract - ERIN 2014, ISBN 978-80-214-4931-2, str 63