

## Moderní metody termické analýzy pro rychlou charakterizaci paliv z biomasy

*Josef FARTÁK<sup>1,\*</sup>, Zdeněk BEŇO<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Ústav energetiky, FTOP, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha

<sup>2</sup> Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, FTOP, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha

\* Email: fartakj@vscht.cz

---

*Tento příspěvek se zabývá otázkou zkrácení času a zjednodušení technické analýzy paliv z biomasy. Pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) devíti vzorků paliv z biomasy jsme zjistili, že je možné rychle a s přijatelnými výsledky charakterizovat hlavní parametry paliv z biomasy pro energetické využití, tj. obsah vody, prchavé hořlaviny, fixního uhlíku a obsahu popela. V současné době se tyto parametry získávají pomocí standardních měření, která jsou časově mnohem náročnější než navrhované metodiky. Testované metody spočívají v postupném zahřívání vzorku v inertní atmosféře při dílčí cílové teplotě 105 °C za účelem stanovení obsahu vody. Následně byl vzorek zahříván na 700 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min, resp. na 900 °C s rychlostí ohřevu 80 °C/min. Úbytek hmotnosti během této doby představuje obsah prchavé hořlaviny. Nakonec byla inertní atmosféra nahrazena vzduchem, což způsobilo spálení vázaného uhlíku a umožnilo stanovení nespáleného popela. Výsledky ukázaly, že výsledky technické analýzy biomasy lze zkrátit na přibližně 28 minut na jedno měření.*

**Klíčová slova:** biomasa, technická analýza, TGA,

---

### 1 Úvod

Rostoucí poptávka po energii a znečišťující povaha současných zdrojů fosilních paliv ukazují na potřebu nových energetických technologií, které nabízejí vyšší účinnost při minimálním poškození životního prostředí [1]. Proces výroby energie z biomasy, který je již široce dostupný, je považován za proces CO<sub>2</sub> neutrální [2], protože emise vznikající při jejím využití vyvažuje oxid uhličitý vázaný v biomase během jejího růstu. Tímto způsobem může biomasa přispět k zachování zdrojů fosilních paliv a ke snížení emisí skleníkových plynů. [3,4]

Řada široce zmiňovaných ekologických a logistických výhod naznačuje, že biomasa je zajímavou surovinou pro získávání energie ve velkém množství. K získání požadovaného množství energie (tepla nebo elektřiny) máme k dispozici několik možných technologií, jako je pyrolýza, zplyňování nebo spalování. Z uvedených technologií má spalování nejnižší požadavky na provozní podmínky a flexibilitu paliva. [5,6]

Cílem tohoto článku je porovnat standardizovanou metodiku pro stanovení základních palivoenergetických parametrů s metodikou termogravimetrické analýzy TGA (založenou na rychlé a jednoduché analýze), aby bylo možné odhadnout všechny obvyklé analytické parametry potřebné pro charakterizaci pevného paliva. [7,8].

Použití termogravimetrických vah při charakterizaci biomasy je technika, která se v laboratořích hojně využívá [9,10]. Termogravimetrická analýza hodnotí úbytek hmotnosti

vzorku při zvýšení teploty v kontrolované atmosféře. Tou může být oxidační atmosféra (vzduch), nebo inertní atmosféra (dusík nebo helium). [11]

## 2 Experimentální část

V naší studii jsme analyzovali několik různých paliv z biomasy, abychom pokryli širokou škálu typů paliv z biomasy a navrhli dostatečný počet vzorků, včetně pilin, komerčních pelet, slámy a bylinných materiálů. Seznam vzorků je uveden v tabulce 1. Byly stanoveny fyzikálně-chemické vlastnosti jako je: obsah vody, prchavé hořlaviny, fixního uhlíku a popela. Vzorky byly rozemlety na velikost částic < 250  $\mu\text{m}$  pro potřeby termogravimetrické analýzy.

Tab.1. Seznam použitých vzorků

Číslo vzorku	Název vzorku
1	Dub + buk bez kůry
2	Pelety tvrdé dřevo
3	Len
4	Technické Konopí
5	Kukuřice
6	Lesknice
7	Kostřava
8	Psineček
9	Olivová bagáza

### 2.1 Přístrojové vybavení

Technická analýza byla provedena na horizontální termováze SDT Q600, TA Instruments, která umožňuje simultánní DSC-TGA analýzu. Pro srovnání byla provedena standardizovaná měření v peci LH 06/13.

### 2.2 Standardní metody

Stanovení obsahu vody v tuhých biopalivech se provádí následujícím postupem. Vzorek o hmotnosti 1 g je vysušen v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti. [11, 12]

Stanovení těkavých látek v tuhých biopalivech se provádí následujícím postupem. Vzorek o hmotnosti nejméně 1 g v keramickém kelímku s víčkem se umístí do muflové pece při teplotě 900 °C  $\pm$  10 °C na 7 min. Procento těkavých látek se vypočítá z hmotnostního úbytku zkušebního podílu po odečtení hmotnostního úbytku způsobeného vlhkostí [11, 13].

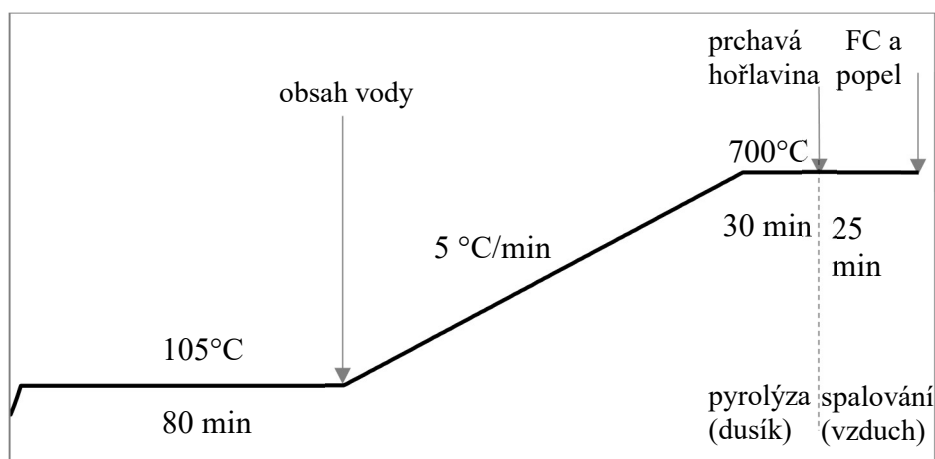
Stanovení popela v tuhých biopalivech se provádí následujícím postupem. Vzorek o hmotnost 1 g je vložen do muflové pece, kde se teplota rovnoměrně zvyšuje na 250 °C po dobu 30 až 50 min (tj. s nárůstem mezi 4,5 °C/min a 7,5 °C/min). Poté se tato teplota udržuje po dobu 60 min, aby se mohly odpařit těkavé látky před zapálením. Následně se teplota v peci nepřetržitě zvyšuje na 550  $\pm$  10 °C po dobu 30 min nebo se zvyšuje o 10 °C/min a tato teplota se udržuje po dobu nejméně 120 min. Po započtení času potřebného v jednotlivých úsecích je minimální doba trvání zkoušky pro stanovení popela 40 + 60 + 30 + 120 = 250 min. [11, 14]



## 2.3 TGA metody

### 2.3.1 Metoda TGA inspirovaná Saldarriagou (TGA S.)

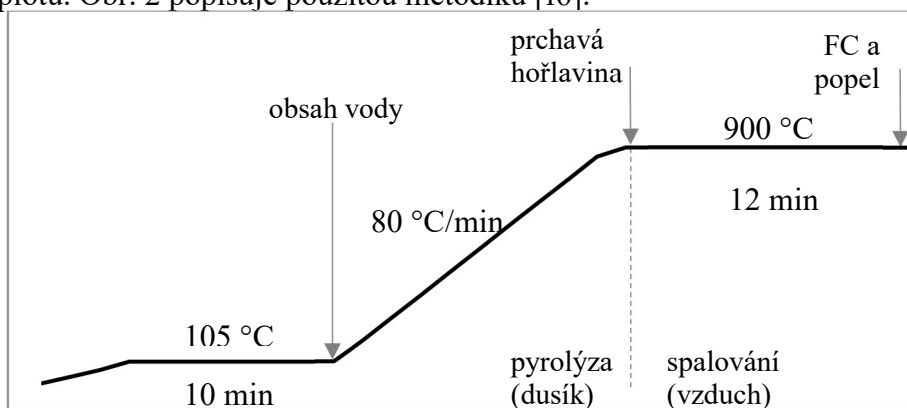
Metodika spočívá v izotermické periodě při 105 °C po dobu 80 minut pro stanovení obsahu vody, kterou představuje úbytek hmotnosti. Následně se vzorek zahřeje na 700 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min a při této teplotě se udržuje 30 min. Úbytek hmotnosti během této doby odpovídá obsahu prchavé hořlaviny. Poté se inertní plyn nahradí vzduchem při stejné teplotě a průtoku po dobu 25 min, což způsobí spálení pevného uhlíku a umožní kvantifikaci nespáleného popela. Nakonec se pec ochladí na pokojovou teplotu. Obr. 1 popisuje použitou metodiku [15].



Obr. 1 Postup měření podle metody TGA S.

### 2.3.2 Metoda TGA inspirovaná Garciou (TGA G.)

Metodika spočívá v izotermické periodě při 105 °C po dobu 10 minut pro stanovení obsahu vody, kterou představuje úbytek hmotnosti. Následně se vzorek zahřeje na 900 °C s rychlostí ohřevu 80 °C/min. Úbytek hmotnosti během této doby odpovídá těkavým látkám. Inertní plyn je poté nahrazen vzduchem, přičemž teplota a průtok jsou stejné po dobu 12 min, což způsobí spálení pevného uhlíku a umožní kvantifikaci nespáleného popela. Nakonec se pec ochladí na pokojovou teplotu. Obr. 2 popisuje použitou metodiku [16].



Obr. 2 Postup měření podle metody TGA G.



## 2.4 Statistické zpracování výsledků

Pro porovnání naměřených výsledků byly použity statistické metody. Všechna standardizovaná měření byla provedena nejméně třikrát. Ze získaných výsledků byl vypočten aritmetický průměr.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

Kde  $\bar{x}$  představuje výslednou průměrnou hodnotu,  $n$  je počet měření a  $x_i$  je součet všech naměřených hodnot.

Pro bezrozměrné porovnání výsledků byl použit výpočet relativní chyby. Vzorec pro tento výpočet je uveden níže.

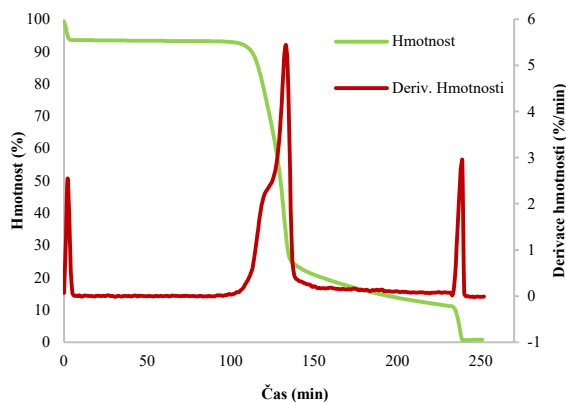
$$RE = \left| \frac{x_{exp} - x_n}{x_n} \cdot 100 \right| \quad (2)$$

Kde RE představuje výslednou relativní chybu měření. Dále  $x_{exp}$  představuje hodnotu experimentálního měření a  $x_n$  představuje hodnotu získanou standardní metodou.

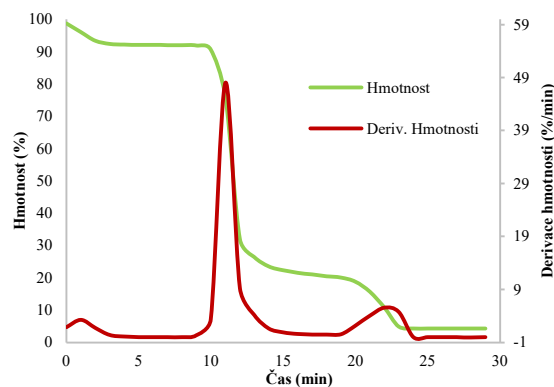
## 3 Výsledky

### 3.1 Grafické výsledky TGA

Následující obrázky ukazují naměřené grafy z obou metod TGA. Počáteční úbytek hmotnosti při 105 °C v inertní atmosféře představuje obsah vody v měřených vzorcích. Následně se vzorek zahřeje na 700 °C po nárůstu o 5 °C/min a při této teplotě se udržuje 30 min, resp. 900 °C po nárůstu o 80 °C/min. Úbytek hmotnosti během této doby odpovídá obsahu prchavé hořlaviny. Inertní plyn se poté nahradí vzduchem při dané cílové teplotě a průtoku 100 ml/min po dobu 5 min, resp. 12 min, což způsobí spálení fixního uhlíku a umožní kvantifikovat nespálený popel.



Obr. 3 TGA S. vzorku Dub + Buk bez kůry



Obr. 4 TGA G. vzorku Kukuřice

### 3.2 Numerické výsledky a jejich vyhodnocení

Naměřené hodnoty obsahu vody se pohybovaly v rozmezí 6,2 % až 7,4 %, což jsou běžné hodnoty pro vzorky skladované v laboratorním prostředí. Obsah popela ve vzorcích se pohyboval od 0,4 % (u pelet z tvrdého dřeva) do 13,9 % (u lnu). Obsah fixního uhlíku ve vzorcích se pohyboval mezi 10,4 % (pro pelety z tvrdého dřeva) a 19,8 % (pro olivovou bagázu).



Pro představu uvádíme výsledky prchavé hořlaviny a vypočtené relativní chyby. Tento postup byl zvolen pro všechny metody (stanovení obsahu vody, popela, fixního uhlíku a těkavých látek).

Tab.2. Obsah prchavé hořlaviny

Číslo vzorku	Obsah prchavé hořlaviny (hm. %)		
	Norma	TGA S.	TGA G.
1	85,4	87,9	84,3
2	89,2	87,3	86,9
3	69,4	72,7	72,3
4	81,9	87,6	82,3
5	78,7	76,5	78,0
6	77,5	77,2	77,5
7	76,8	78,3	73,9
8	73,9	76,0	75,5
9	76,7	76,6	75,9

Tab.3. RE Prchavá hořlavina

Číslo vzorku	Prchavá hořlavina (RE %)	
	TGA S.	TGA G.
1	2,9	1,3
2	2,1	2,6
3	4,8	4,2
4	7,0	0,5
5	2,8	0,9
6	0,4	0,0
7	2,0	3,8
8	2,8	2,2
9	0,1	1,0
průměr	2,8	1,8

Obsah prchavé hořlaviny, uvedený v tabulce 2, se ve vzorcích pohyboval od 69,4 % u vzorku 3, což je len, do 89,2 % hm. u vzorku 1, což je Dub + buk bez kůry, měřeno standardní metodou.

Relativní chyba měření těkavých látek, uvedená v tabulce 3, je ve většině případů menší u měření metodou TGA G. Pouze u vzorků 2 a 9 je větší.

Při měření metodou TGA G. je relativní chyba stanovení obsahu vody nižší o 1,5 % (6,9 % pro TGA S. a 5,4 % pro TGA G.). Relativní chyba při stanovení obsahu těkavých složek je opět nižší u metody TGA G., a to 1,8 %. Naproti tomu u metody TGA S. je relativní chyba 2,8 %.

Stanovení obsahu popela ukázalo výsledky relativní odchylky zcela opačné. U metody TGA S. činila relativní odchylka 16,6 % a u metody TGA G. 36,0 %. Relativní chyba stanovení pevného uhlíku byla nižší u metody TGA. G a to 11,1 %.

Tab.4. Porovnání jednotlivých metod pomocí RE

Metoda	TGA S.	TGA G.
Ø RE Obsah vody (%)	6,9	5,4
Ø RE Prchavá hořlavina (%)	2,8	1,8
Ø RE Popel (%)	16,6	36,0
Ø RE Fixní uhlík (%)	12,0	11,1

## 4 Závěr

Při porovnání obou metod se standardními metodami bylo zjištěno, že hodnota relativní chyby (RE) pro stanovení obsahu vody je u metody TGA G. poněkud nižší, a to 5,4 %. Pokud jde o stanovení obsahu těkavých hořlavin, metoda TGA G. měla nižší hodnotu RE (1,8 %), zatímco metoda TGA S. měla hodnotu RE 2,8 %. Metoda TGA S. měla nejnižší hodnotu RE pro stanovení obsahu popela, a to 16,6 %, což bylo způsobeno nižší cílovou teplotou než u druhé metody TGA G. Pro stanovení pevného uhlíku měla metoda TGA G. nejnižší hodnotu RE, a to 11,1 %. Z provedených měření vyplynulo, že metoda Garcia je nejvhodnějším alternativním

postupem pro technickou analýzu biomasy, která je časově méně náročná a také má hodnoty bližší standardním metodám pro tři ze čtyř studovaných parametrů. Jednalo se o výsledky pro obsah vody, prchavé hořlaviny a fixního uhlíku.

## Poděkování

Práce vznikla díky finanční podpoře projektu Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv TAČR – TK03030167.

## Použitá literatura

1. Cox M, Nugteren H, Janssen-Jurkovicová M. Combustion residues: current, novel and renewable applications. England: John Wiley & Sons, Ltd.; 2008.
2. Tortosa Masiá AA, Buhre BJP, Gupta RP, Wall TF. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Process Technol* 2007;88:1071–81.
3. Petersen Raymer AK. A comparison of avoided greenhouse gas emissions when using different kinds of wood energy. *Biomass Bioenerg* 2006;30:605–17.
4. Green C, Byrne KA, Cutler JC. Biomass: impact on carbon cycle and greenhouse gas emissions. New York: Elsevier; 2004.
5. Koornneef J, Junginger M, Faaij A. Development of fluidized bed combustion: an overview of trends, performance and cost. *Prog Energy Combust Sci* 2007;33:19–55.
6. Khan AA, de Jong W, Jansens PJ, Spliethoff H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel Process Technol* 2009;90:21–50.
7. Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010;89:913–33.
8. Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, Morgan TJ. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 2012;94:1–33.
9. J.P. Elder, Proximate analysis by automated thermogravimetry, *Fuel* 62 (5) (1983) 580e584
10. F.S. Sadek, A.Y. Herrell, Methods of proximate analysis by thermogravimetry, *Thermochim. Acta* 81 (1984) 297e303.
11. Velázquez-Martí, B.; Gaibor-Chávez, J.; Niño-Ruiz, Z.; Cortés-Rojas, E. Development of biomass fast proximate analysis by thermogravimetric scale. *Renewable Energy* 2018, 126, 954–959.
12. ČSN EN 15414-3. Solid biofuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample. 1.8.2011. Prague: ÚNMZ, 2011.
13. ČSN EN 15148. Solid biofuels – Determination of the content of volatile matter. 1.5.2010. Prague: ÚNMZ, 2010.
14. ČSN EN 14775. Solid biofuels – Determination of ash content. 1.5.2010. Prague: ÚNMZ, 2010.
15. Saldarriaga, J. F.; Aguado, R.; Pablos, A.; Amutio, M.; Olazar, M.; Bilbao, J. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel* 2015, 140, 744–751.
16. García, R., et al., Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology*