

Využitie termoanalytických metód pre hodnotenie spaľovaných materiálov

Viera Miklúšová¹, František Krepelka a Lucia Ivaničová

Use of Thermoanalytic Methods in the Evaluation of Combusted Materials

The paper describes possibilities of using thermoanalytic methods for the evaluation and comparison of materials designed for a direct combustion. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were both used in the evaluation. The paper includes a description of methods of data processing from analyses for the purposes of comparison of used materials regarding their heating values. The following materials were analysed in the experiments: wooden coal of objectional grain size, fly ash from heating plant exhaust funnels, dendromass waste: spruce sawdust, micro-briquettes of spruce sawdust and fly-ash combined.

Key words: thermoanalytical methods, biomass, fly ash, coal, microbriquets.

Úvod

Ľudstvo pri neustále rastúcej spotrebe energie v dôsledku svetového populačného rastu, rastu ekonomiky a pri poklese zásob fosílnych palív potrebuje alternatívne zdroje energie.

Je aj veľa ďalších dôvodov a argumentov pre alternatívne zdroje. Jedným je napr. aj dôvod skončiť so závislosťou od ropy dovážanej z nedemokratických a politicky labilných krajín (americký novinár Thomas Friedman v časopise Foreign Policy), ale omnoho zásadnejším dôvodom je globálne otepľovanie, ktoré môže viesť k omnoho rýchlejšiemu a drastickjšiemu zrúteniu ľudskej civilizácie, ako sa doteraz predpokladalo. Stane sa tak, ak teplota Zeme prekročí bod, za ktorým sa začne otepľovanie pozitívnou spätnou väzbou samo urýchľovať a odkiaľ už nebude návrat, ako uviedol britský vedec James Lovelock, autor teórie Gaia, vo svojej najnovšej knihe Odplata, (Pravda, 20.9.2006). Dovážanie ropy a plynu a ich rastúce ceny sú vážnou témou aj vtedy, ak sa nebrali vážne do úvahy apokalyptické vízie prehriatej planéty či geopolitika ropy.

Alternatívou dovozu ropy a plynu sa javia obnoviteľné zdroje energie OBE. Patria k nim aj odpadné energetické suroviny z priemyselnej výroby, ktoré majú ešte veľký energetický potenciál (Hredzák a kol., 2005) a biomasa. Jednou z možností ich využitia je premena na tepelnú energiu, teda spaľovanie. Zvlášť biomase sa dnes venuje zvýšená pozornosť (Pastorek a kol., 2004). Rezort pôdohospodárstva v bilancii možnosti využívania biomasy konštatovanie, že jej energetický potenciál predstavuje teoreticky asi 15 % všetkých primárnych energetických zdrojov SR. Výhodou pôdohospodárskej biomasy je aj to, že jej výskyt a produkcia v určitom množstve je pravidelná, rovnomerne rozložená po celom území SR a nezávislá od vonkajších ekonomických vplyvov. Po zohľadnení všetkých alternatív výskytu a produkcie pôdohospodárskej biomasy je teoreticky určený jej celkový energetický potenciál na 120,3 PJ (z rokovania vlády, 2006).

Na ÚGt SAV sa v súčasnosti skúmajú možnosti v oblasti zhutňovania alternatívneho paliva na báze dendromasy a fytohmoty a odpadných energetických surovín, (Miklúšová a kol., 2005, Miklúšová a kol., 2006).

Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál boli použité smrekové piliny ako odpad z drevárskej výroby, uhoľný prach ako odpad z výroby dreveného uhlia, popolček ako odpad zo spaľovania uhla pri výrobe tepla v Teplárni Košice (TEKO). Smrekové piliny boli odsitované pod 2 mm. Uhoľný prach bol frakcie pod 1 mm. Z popolčekov bola odsitovaná popolová nehorľavá frakcia pod 150 µm a bola použitá nadsitná frakcia rozmeru medzi 150-500 µm obsahujúca po flotácii cca 70 % horľaviny. Zhutňovanie samostatných uvedených materiálov aj ich kombinácií pre účely spaľovania sa realizovalo v laboratóriu ÚGt na lise v tlakovej ocelevej matici o istom vnútornom priereze v tvare valca. Výsledkom zlisovania vzorky sú brikety. Vzhľadom na malé rozmery výrobkov ide vlastne o mikrobrikety.

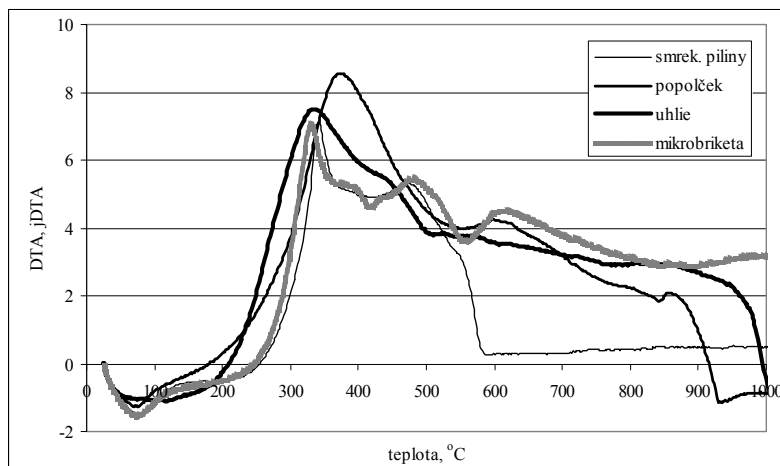
K dôležitým vlastnostiam, ktoré hodnotia kvalitu paliva na účely spaľovania, patrí okrem iných aj výhrevnosť. Pre porovnanie materiálov na tvorbu mikrobrikiet, ako aj materiálu mikrobrikiet z hľadiska

¹ Mgr. Viera Miklúšová, PhD., hosť. doc. Ing. František Krepelka, PhD., Ing. Lucia Ivaničová, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovensko, miklusv@saske.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 15. 12., 2006)

výhrevnosti boli na ÚGt SAV použité termoanalytické metódy, a to síce diferenčná termická analýza DTA a termogravimetrická analýza TG.

Metodika vyhodnocovania DTA a TG údajov

Ako materiál na spaľovanie a získanie výstupov termoanalytických metód DTA a TG boli volené smrekové piliny, popolček, uhoľný prach a materiál mikrobrikety zhotovené zo smrekových pilín a popolčka



s koeficientom $k=1$. Koeficient k predstavuje pomer hmotnosti smrekových pilín k hmotnosti popolčka.

Výstupom z DTA a TG analýz je dátový súbor zosnímaných a zaznamenaných údajov času t , teploty T , údajov DTA a TG, ktoré sú spracované aj graficky.

Obr.1. Priebeh DTA krivky v závislosti na teplote pri spaľovaní.

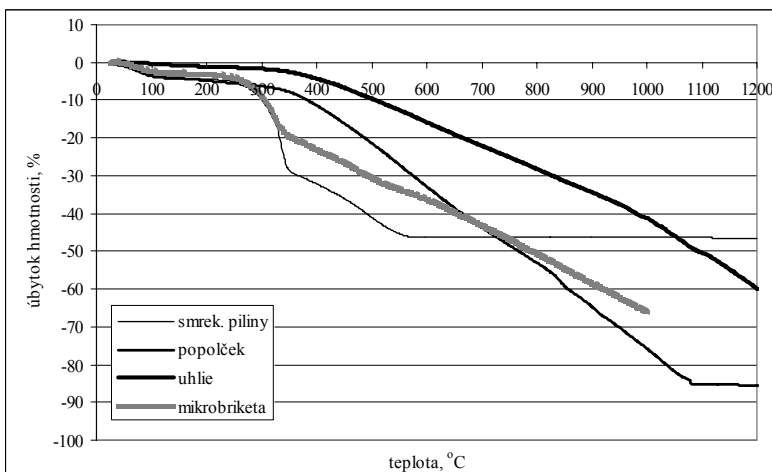
Fig. 1 DTA curves for analyzed samples.

Rozebhor grafických výstupov analýz DTA a TG

Grafické výstupy analýzy DTA uvedených materiálov sú na obr. 1 a analýzy TG na obr. 2. Grafický záznam DTA je závislosť istej elektrickej veličiny na teplote. Zmena tejto veličiny v kladnom smere osi znamená, že dochádza k uvoľňovaniu energie a kvantitatívne sa zhodnocuje množstvo tepelnej energie, ktoré sa v príslušnej fáze horenia tvorí. Táto tepelná energia je priamo úmerná množstvu látky, pri spaľovaní ktorej sa toto teplo uvoľňuje. Grafické záznamy DTA vykazujú jeden výrazný pokles na osi DTA v zápornom smere pri teplote do 100 °C, výrazné piky v kladnom smere na osi DTA a po poklese pikov nasleduje viac menej konštantný priebeh DTA zložky. Tieto jednotlivé časti predstavujú rôzne fázy spaľovacieho procesu. Pokles DTA krivky do 100 °C dokumentuje vyparovanie vody a výrazné piky v kladnej časti DTA osi predstavujú aktívne horenie. Prvý výrazný pík v materiáloch, ktoré obsahujú smrekové piliny, predstavuje fázu horenia skupiny celulózy a druhý pík fázu horenia skupiny lignínu. Úsek konštantnej DTA zložky v koncovej časti priebehu informuje o vyhorení spáliteľných látok, (Ghetti a kol., 1996). Fáza vyparovania vody predstavuje pohlcovanie energie z okolia (endotermická reakcia), vo fázach horenia dochádza k uvoľňovaniu tepelnej energie z reakcie do okolia (exotermický dej).

Priebehy TG predstavujú závislosti úbytku hmotnosti m spaľovanej látky vyjadrenom [%] na teplote. Na záznamoch TG je možné rozlíšiť rôzne fázy úbytku hmotností prislúchajúce rôznym fázam spaľovania.

Prvá fáza s konštantným priebehom TG pri teplote nad 100 °C zodpovedá úbytku hmotností v dôsledku odparovania vody, v ďalších fázach dochádza k úbytku hmotností v dôsledku horenia aktívnych častí materiálov až po konštantný priebeh TG zložky v koncovej časti priebehu, ktorý predstavuje nespáliteľný zvyšok materiálov.



Obr. 2. TG záznam – Závislosť úbytku hmotnosti látky na teplote pri spaľovaní.

Fig. 2. TG curves - the weight loss in dependence on the temperature of combustion.

Vyhodnocovanie údajov DTA a TG

Veľkosť plochy P ohraničenej časťou krivky DTA s kladnými hodnotami a teplotnou osou, a to od bodu, v ktorom DTA krivka pretína teplotnú os po odparení vody po bod na teplotnej osi, ktorý svojou hodnotou udáva teplotu, kedy došlo k vyhoreniu horľaviny, t.j. po teplotu z TG záznamu, pri ktorej už nedochádza k úbytku hmotnosti materiálu (teplota počiatku konštantného priebehu koncovéj časti TG záznamu), je priamo úmerná množstvu tepla uvoľneného pri horení horľaviny materiálu.

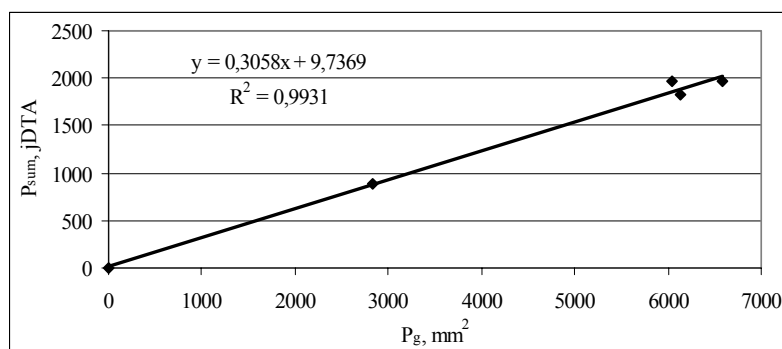
Veľkosť plochy P možno určiť z grafu DTA napr. planimetrom, ale aj jednoducho tak, že túto plochu úplne vyplníme jednoduchými geometrickými útvarmi, ktorých plocha je matematicky jednoznačne definovaná, t.j. obdĺžnikmi a trojuholníkmi. Potom stačí zmerať ich potrebné geometrické parametre a vypočítať veľkosti jednotlivých útvarov. Veľkosť plochy P potom bude daná súčtom veľkostí plôch týchto geometrických útvarov. Označme takto získanú veľkosť plochy P_g . Samozrejme grafy DTA pre všetky materiály musia mať rovnakú mierku. Presnosť pri tejto metóde zisťovania veľkosti plochy závisí na presnosti meradla základných geometrických parametrov, ako aj od presnosti odčítania subjektu, ktorý to vykonáva. Nepresnosť sa minimalizuje používaním toho istého meradla aj subjektu. Nevýhodou metódy je však hlavne jej pracnosť.

Pokúsili sme sa preto na kvantifikovanie plochy využiť zosnímané číselné hodnoty DTA. V prípade, že by boli zosnímané hodnoty DTA tak, že by v grafe DTA v závislosti od teploty pripadla jedna hodnota na každý milimeter teplotnej osi, potom sčítaním všetkých kladných hodnôt DTA pod krivkou DTA prepočítaných na mm dostaneme veľkosť plochy P v mm^2 . Ak je zosnímaná inak, súčet DTA hodnôt pod krivkou DTA (*suma DTA*) udáva opäť veľkosť plochy P , ale v iných jednotkách – *jDTA*, označme P_{sum} . Toto sčítanie hodnôt DTA je na počítači softvérovou ľahko spracovateľné, počiatkom sčítavania je prvá kladná hodnota DTA, poslednou hodnotou sčítavania je buď posledná kladná hodnota DTA, ak súbor obsahuje aj záporné hodnoty, alebo hodnota DTA pri teplote, pri ktorej priebeh TG prechádza do konštantných hodnôt. Aby mohli byť takto získané *sumy DTA* pre rôzne materiály porovnávané, musí byť časová frekvencia snímání a zaznamenávania hodnôt DTA (krokovanie) konštantná počas celého procesu a rovnaká pre všetky materiály. V prípade, že krokovanie pre jednotlivé materiály nie je rovnaké, je potrebné výsledné *sumy DTA* prepočítat, čo pri známom kroku nepredstavuje problém.

Z grafického záznamu TG analýzy príslušného materiálu možno odčítať hmotnosť odparenej vody z materiálu v percentách m_v . Je to konštantná hodnota úbytku hmotnosti, ktorú TG priebeh nadobúda po $100\text{ }^\circ\text{C}$. Hmotnosť celkového spáleného materiálu m_{sp} v percentách je konštantná hodnota koncovéj časti TG priebehu. Tieto možno prepočítať na hmotnostné jednotky pri známej vstupnej hmotnosti m materiálu v hmotnostných jednotkách a následne sa dajú vypočítať aj množstvá nespáliteľného zvyšku materiálu m_p a horľaviny m_{hor} zo vzťahov $m_p = m - m_{sp}$ a $m_{hor} = m_{sp} - m_v$ v hmotnostných či percentuálnych jednotkách.

Výsledky a diskusia

Z grafických priebehov DTA boli pre všetky materiály zistené veľkosti plôch P_g pod príslušnými krivkami metódou výpočtu pomocou geometrických útvarov v jednotkách mm^2 a tiež veľkosti plôch P_{sum} získané metódou sumarizácie, s jednotkou označenou *jDTA*. Obidva údaje sú uvedené v tab. 1. Na obrázku 3 je aj graf závislosti týchto údajov získaných dvoma spôsobmi.



Obr. 3. Korelácia závislosti P_g a P_{sum} .
Fig. 3. Correlation between the variables P_g and P_{sum} .

Silná korelácia lineárnej závislosti informuje o tom, že P_g a P_{sum} sú navzájom zastupiteľné a nahraditeľné a tiež o veľkej presnosti spôsobu získavania výsledku pre veľkosť plochy metódou výpočtu pomocou geometrických útvarov. Získanie výsledku prostredníctvom *sumy DTA* je však niekoľkokrát rýchlejšie, a teda výhodnejšie.

Z grafických záznamov TG boli odčítané m_v a m_{sp} v percentách. Z nich boli vypočítané hodnoty m_p a m_{hor} . Hodnoty m , m_{sp} a m_{hor} sú tiež uvedené v tab. 1 spolu s vypočítanými pomermi veľkostí plôch a známych údajov hmotností P/m , P/m_{sp} a P/m_{hor} .

Tab. 1. Údaje pre hodnotenie tepelnej efektivity materiálov.

Tab. 1. Data for the evaluation of the thermal efficiency of materials.

materiál	m	m_{sp}	m_{hor}	P_g	P_{sum}	P_{sum}/m	P_{sum}/m_{sp}	P_{sum}/m_{hor}	P_{sum}/m_{sp}
	[mg]	[mg]	[mg]	[mm ²]	[jDTA]	[jDTA mg ⁻¹]	[jDTA mg ⁻¹]	[jDTA mg ⁻¹]	[jDTA % ⁻¹]
smrek	18,2	8,42	7,45	2834	883	48,52	104,82	118,57	19,08
popolček	43,7	29,14	27,17	6128	1827	41,81	62,70	67,25	27,40
uhlie	69,3	28,38	27,60	6594	1967	28,38	69,30	71,28	49,06
mikrobriketa	54,3	35,89	33,75	6043	1976	36,39	55,05	58,55	29,89

Napriek tomu, že konkrétne teplá nie sú známe, možno materiály na základe poznania veľkosti plôch P_g či P_{sum} medzi sebou porovnať z hľadiska výhrevnosti. Veľkosti plôch P_g či P_{sum} v prípade známej hodnoty množstva tepla v jednotkách energie aspoň jedného materiálu je možné ľahko prepočítať na teplá. Množstvo tepla je istým násobkom veľkosti plochy. Potom pomer veľkostí plôch pre dva rôzne materiály je ten istý ako pomer veľkostí tepiel. Hodnoty pomerov veľkostí plôch a známych údajov množstiev materiálov hodnotia vlastne kvalitu materiálov z hľadiska získavania uvoľneného tepla pri ich spaľovaní z rovnakých množstiev rôznych materiálov. Je to známa veličina - *výchrevnosť* materiálu. Výchrevnosť patrí medzi základné fyzikálne parametre palív. Čím je vyššia výchrevnosť materiálu, tým viac tepla sa získa jeho spálením. Jednotkou výchrevnosti je podiel energie a množstva látky. Množstvom látky môže byť hmotnosť, objem, molekulová hmotnosť a iné. Výchrevnosť je potom udávaná v príslušných jednotkách, záleží od druhu či skupenstva materiálu.

Konkrétne P_{sum}/m , po prepočítaní P_{sum} na teplo Q , teda Q/m , vzťahnuté na 1 kg vstupného materiálu je tzv. *horná výchrevnosť* materiálu, ktorá nie je očistená od energie potrebnej na odparenie vody.

Zaujímavé sú aj ukazovatele P_{sum}/m_{hor} a P_{sum}/m_{sp} , ktoré charakterizujú výchrevnosť len hmotnostnej jednotky horľaviny materiálu alebo výchrevnosť 1% spáleného materiálu. Z takéhoto pohľadu spaľovanie materiálu mikrobrikety vyznieva porovnateľne alebo priaznivejšie voči vstupným materiálom. Je to iný pohľad na spotrebu paliva.

Záver

Výsledné údaje v príspevku na hodnotenie tepelnej efektivity použitých materiálov nie sú štatisticky významné, sú len informatívne majú metodický charakter. Metodiku spracovania výsledkov ešte potrebné dopracovať, možno ju riešiť inak, využiť tzv. dolnú, či čistú výchrevnosť materiálu, ktorá je očistená od energie potrebnej na odparenie vody.

Takto formulované hodnotenie výhodnosti materiálov na spaľovanie by sa dalo použiť ako ukazovateľ návodu pri namiešavaní materiálov na výrobu brikiet, konkrétne pomeru jednotlivých zložiek, teda spomínaného koeficientu k . Ak sa majú zužitkovať hlavne odpadné energetické suroviny, potom je potrebné znížiť koeficient k . Avšak viac škodlivých emisií do ovzdušia pri ich spaľovaní, ako pri spaľovaní dendromasy hovorí skôr v prospech využitia dendromasy a celkovo biomasy a teda zvyšovania koeficientu k . Práve tento aspekt vedie k tvorbe takých palív, ktoré by obsahovali len biomasu. Do povedomia ľudí sa už dostáva aj biopalivo vo forme biopeliet. Sú to zhrnuté granuly z dendromasy a fytohmoty bez chemických prísad, (Klobušník, 2003).

Tento príspevok vznikol v rámci riešenia grantovej úlohy 2/5147/25.

Autori ďakujú doc. RNDr. J. Briančinovi, CSc. za vykonanie termoanalytických analýz.

Literatúra - References

- Ghetti, P., Ricca, L. a Angelini, L.: Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, Vol.75, No.5, 1996, pp. 563-573.
- Hredzák, S., Jakabský, Š., Lovás, M., Matik, M., Tomanec, R. a Vučinić, D.: RTG štúdium slovenských čiernouhoľných popolčiek. In: Zb. medz. sympóziá O ekológii vo vybraných aglomeráciách Jelšavy – Lubeníka a stredného Spiša, *Hrádok*, 2005, s.178-182.

Klobušník, L.: Pelety – palivo budúcnosti. *Sdružení Harmonie, České Budějovice, 2003, s.112.*

Materiál z rokovania vlády SR: Analýza vplyvu platnej legislatívy na podporu využívania biomasy na energetické účely a návrh na ďalšie riešenie. Číslo materiálu: UV-4129/2006, rezort: MP SR (R. č.: 1509/2006-100), *predkladateľ: minister pôdohospodárstva, rokovanie: 168/2006, 08.03.2006, 10. bod programu.*

Miklušová, V., Ivaničová, L.: Poznatky zo zhuťňovania vybraných odpadných energetických surovín a biomasy. *Acta Metallurgica Slovaca, 1/2006, roč. 12, s. 289-292.*

Miklušová, V. a Kádárová, J.: Niektoré poznatky zo zhuťňovania uhlia a biomasy. Zb. medz. sympózia O ekológii vo vybraných aglomeráciach Jelšavy – Lubeníka a stredného Spiša, *Hrádok, 2005, s. 152-155.*

Pastorek, Z., Kára, J., Jevič, P.: Biomasa obnoviteľný zdroj energie. *FCC PUBLIC s.r.o., 2004, Praha, s. 288.* Pravda, streda 20.9.2006, *Názory*, str.15: Závislosť od ropy vyrieši v budúcnosti vodík.