



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

UPLATNĚNÍ TERMICKÉ ANALÝZY V ENERGETICE

APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS IN ENERGETICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ŠIMON SKALA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JIŘÍ MOSKALÍK, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Šimon Skala

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

obor: **Energetika, procesy a životní prostředí (3904R032)**

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:

Uplatnění termické analýzy v energetice

v anglickém jazyce:

Application of thermal analysis in energetics

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se zaměřuje na metody termické analýzy. Konkrétněji se bude zabývat využíváním termogravimetrické analýzy materiálů a produktů souvisejících s energetickým odvětvím.

Cíle bakalářské práce:

Seznámení se s laboratorními metodami termické analýzy. Student provede rešerši na téma termická analýza materiálů, paliv a popelovin. Metoda termogravimetrické analýzy bude laboratorně ověřena na analyzátoru STA 449 Jupiter.

Seznam odborné literatury:

Vybrané normy ČSN

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 2014/2015.

V Brně, dne 20.11.2014

L.S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
Ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou termické analýzy. V první části jsou všeobecné informativní údaje o termické analýze. Druhá část pojednává o základním rozdělení jednotlivých metod termické analýzy. Ve třetí části jsou podrobně popsány dvě stěžejní metody termické analýzy. Poslední část je zaměřena na provedení a vyhodnocení termogravimetrické analýzy vzorku hnědého uhlí.

Klíčová slova

Termická analýza, metody termické analýzy, termogravimetrie, termogravimetrická analýza, diferenční termická analýza, hnědé uhlí.

Abstract

This bachelor's thesis deals with the thermal analysis. The first part contains general information about thermal analysis. The second part provides overview basic types of thermal analysis methods. In the third part there are described in detail two main thermal analysis methods. The last section is focused on realization and evaluation of thermogravimetric analysis of sample of a brown coal.

Keywords

Thermal analysis, thermal analysis methods, thermogravimetry, thermogravimetry analysis, differential thermal analysis, brown coal.

Bibliografická citace

SKALA, Š. *Uplatnění termické analýzy v energetice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 54 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Moskalík, Ph.D.

Prohlášení o autorství

Tímto prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením svého vedoucího Ing. Jiřího Moskalíka, Ph.D. a na základě uvedené literatury.

V Brně dne 24. 5. 2015

Podpis

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval Ing. Jiřímu Moskalíkovi, Ph.D. za jeho vstřícný, konstruktivní přístup, dobré rady a hlavně cenný čas, který mi při tvorbě této práce věnoval.

Také bych chtěl poděkovat rodičům a nejbližší rodině, kteří mě podporovali v průběhu dosavadního studia.

Obsah

Úvod.....	15
1 Termická analýza, TA	16
1.1 Definice.....	16
1.2 Historie.....	16
1.2.1 Historický vývoj termické analýzy.....	17
1.2.2 ICTA(C)	19
1.3 Měřicí přístroje a měření.....	20
1.3.1 Měření.....	20
1.3.2 Měřicí přístroje	20
1.4 Vyhodnocení termického měření.....	21
2 Rozdělení metod termické analýzy.....	24
2.1 Základní dělení	24
2.1.1 Metody spojené se změnou hmotnosti složek ve vzorku	24
2.1.2 Metody spojené se změnou tepelných vlastností vzorku.....	24
2.1.3 Metody spojené se změnou dalších vlastností vzorku.....	24
2.1.4 Podrobnější rozdělení metod	25
3 Termogravimetrie, TG.....	26
3.1 Aplikace termogravimetrie	27
3.2 Termogravimetrické křivky z měření	27
3.3 Vyhodnocení termogravimetrických křivek	28
3.4 Faktory ovlivňující termogravimetrická měření	29
3.4.1 Vlivy plynoucí z charakteru zařízení.....	30
3.4.2 Vlivy experimentálních podmínek	30
3.4.3 Vlivy fyzikálních a chemických vlastností vzorku	33
3.5 Termováhy	34
3.5.1 Výhybkové váhy	34
3.5.2 Kompenzační váhy	35
4 Diferenční termická analýza, DTA.....	36
4.1 DTA křivka	37
4.2 Vyhodnocení DTA křivky	38
4.2.1 Kvalitativní vyhodnocení	38
4.2.2 Kvantitativní vyhodnocení (určení entalpických změn).....	38
4.3 Faktory ovlivňující DTA měření	39
4.3.1 Vlivy plynoucí z charakteru zařízení.....	39
4.3.2 Vlivy plynoucí z experimentálních podmínek.....	39
4.3.3 Chemické a fyzikální vlastnosti vzorku.....	39
5 Termická analýza paliv.....	40
5.1 Základní složky hnědého uhlí	40
5.1.1 Voda v palivu	40
5.1.2 Popeloviny v palivu	40
5.1.3 Hořlavina v palivu	40
5.2 Měřicí zařízení	41
5.3 Experimentální měření.....	42
5.3.1 Vzorek	42
5.3.2 Experimentální podmínky	42
5.3.3 Postup při měření.....	43
5.4 Vyhodnocení experimentálního měření.....	44

5.4.1	Termogravimetrické křivky	44
5.4.2	DTA křivky	49
5.5	Porovnání hnědého uhlí a dřevní biomasy	49
Závěr	51
Seznam použitých zdrojů	52
Seznam použitých zkratk a symbolů	54

Úvod

Termická analýza je vědní obor, který slouží ke zkoumání materiálů z pohledu jejich termiky. Umožňuje sledovat jejich chování (chemické nebo fyzikální změny) při ohřevu či chladnutí. Ze získaných dat pak lze vyvodit, jaký materiál volit, aby dokázal plnit funkci, která je vyžadována.

Uplatnění termické analýzy je velice široké. Využívá se např. v chemickém, petrochemickém, farmaceutickém, textilním a metalurgickém průmyslu. Nejvíce je termická analýza zastoupena ve výzkumu a zpracování polymerů, kde výrazně přispěla k jejich rozvoji. Její uplatnění je i v energetickém průmyslu, kde se využívá k analýze paliv z hlediska množství uvolněného tepla a teplot vznícení a vyhoření.

Využívání termoanalytických metod je v posledních letech na velkém vzestupu a s tím je úzce spojen vývoj přesnějších a výkonnějších zařízení. Jejich elektronická a softwarová výbava v dnešní době umožňuje kombinovat více přístrojů (metod) do jednoho celku, a tím zvýšit efektivnost a snížit finanční náročnost.

Tato práce se stručně zabývá popisem termické analýzy, rozdělením jednotlivých metod a podrobnějším rozebráním několika konkrétních metod, které se při zkoumání termického chování materiálů používají. Také obsahuje aplikaci termické analýzy na materiál z oblasti paliv, kdy je analyzován vzorek hnědého uhlí. V práci je i velmi stručné porovnání hnědého uhlí (fosilní palivo) a dřevní pelety (biomasa).

1 Termická analýza, TA

Jedním ze způsobu studie vzorku z jakéhokoliv materiálu je pozorování chování vzorku a hmotnostní měření při jeho zahřívání. Takto lze zjistit mnoho užitečných informací o povaze materiálu. Jedná se o tzv. termickou analýzu (TA) [1].

Termická analýza obecně zahrnuje takové experimentální analytické metody, při kterých se sledují změny fyzikálně chemických vlastností (hmotnost, rozměr, vodivost apod.) dané látky při ohřevu v závislosti na čase nebo teplotě [2].

Při termické analýze se v nejjednodušších případech teplota vzorku zvýší bez fyzikálních nebo chemických změn, ale mnoho materiálů se chová více komplexně. Příkladem mohou být skupenské přeměny, jako je tání, var, sublimace anebo také krystalické či chemické přeměny. Každý materiál se při ohřívání chová jinak [1,2].

Některé vlastnosti vzorků jsou jednoduše zjistitelné vizuálně, například barva a tvar. Další vlastnosti jako hmotnost, hustota, rozměry, mohou být lehce změřeny. Také lze měřit termodynamické vlastnosti, které závisí na molekulární struktuře materiálů, jako je tepelná kapacita, entalpie a entropie [1].

Někdy mohou být změny způsobené zahříváním vratné (reverzibilní), kdy se po zpětném ochlazení vzorek dostane do původního stavu [1,2].

1.1 Definice

Termická analýza byla formálně definována organizací ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry). Její první definice zněla takto [3]:

- Termická analýza je měření skupinou přístrojů, ve kterých jsou vlastnosti vzorku monitorovány v závislosti na čase nebo teplotě, zatímco teplota vzorku ve specifické atmosféře je naprogramována.

V nedávných diskuzích organizace ICTAC, ale několik vědců oponovalo, že tato definice není ideální, a proto byla modifikována [3]:

- Termickou analýzou je analyzovaná změna vlastnosti vzorku, která je spojena s danou změnou teploty.

Důvodem byla tvrzení, že termická analýza je mnohem více než pouhé monitorování, a také že teplota prostředí (např. stěny pece) je odlišná od teploty vzorku, která je naprogramována, což může vyústit v závažné chyby při měření [2,3].

1.2 Historie

Studium tepelných vlivů na materiály má prokazatelně velice dlouhou historii. Odvíjí se od prvních pokusů výroby keramiky, získávání kovů (okolo roku 8000 př. n. l.), výroby skla (okolo 3400 př. n. l.) a práce s minerály (okolo roku 1500 n. l.).

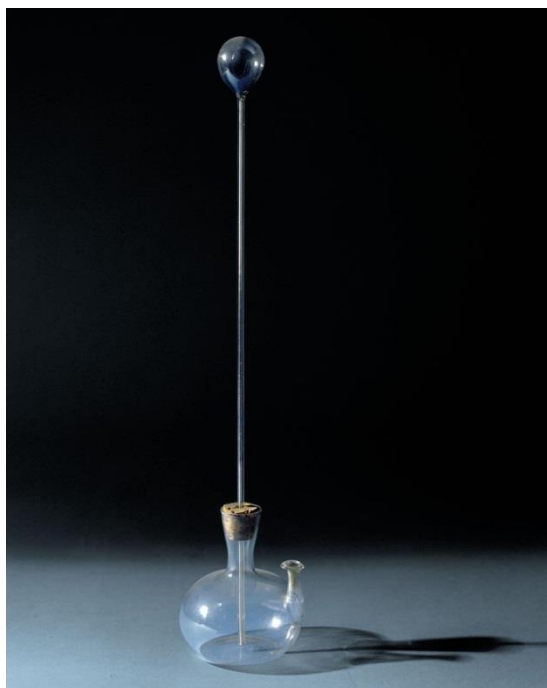
Experimenty s tepelnými vlivy začaly být více kontrolovány až ke konci 19. století a postupem času se staly běžnou záležitostí. V tabulce 1 jsou shrnuty hlavní historické etapy v měření tepelných vlivů [3].

Tab. 1: Hlavní historické etapy ve vývoji měření tepelných vlivů [3,8]

Rok	Osobnost	Vývoj
1714	Fahrenheit	Rtuťový teploměr a teplotní jednotka
1742	Celsius	Teplotní jednotka
1821	Seebeck	Termoelektrický efekt
1854	Kelvin	Absolutní teplotní jednotka
1886	Callendar	Vývoj termoelektrického článku
1891	Austen-Roberts	DTA
1892	Le Chatelier	Optický pyrometr
1907	Henning	Dilatometrická analýza
1914	Honda	Termováha
1933	Keinath	Termistor

1.2.1 Historický vývoj termické analýzy

Milníkem ve vývoji byl objev plynového termoskopu (obr. 1), jehož vynálezcem, v závislosti na pramenu, byl buď Giambattista della Porta (1534–1615) nebo Galilei Galilei (1564–1642) okolo roku 1595. Termoskop byl tvořen skleněnou baňkou, která byla naplněna vzduchem a trubicí zasahující do vodního uzavěru. Přístroj umožňoval rozlišovat stav více či méně teplé hmoty.

*Obr. 1: Termoskop [7]*

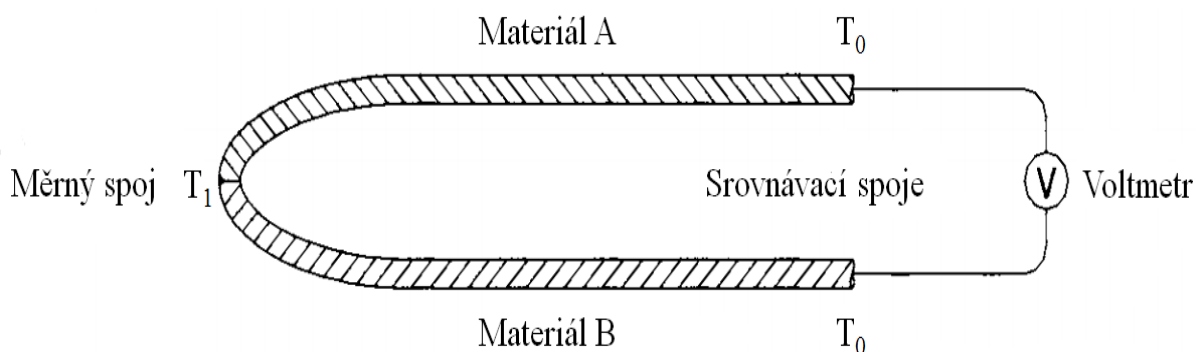
První kapalinový teploměr byl nejpravděpodobněji vynalezen francouzským lékařem Jeanem Reyem (1583–1615), který s jeho pomocí měřil teplotu svých pacientů. Přístroj tvořila malá baňka s prodlouženým otevřeným hrdlem, která byla naplněná vodou. Evangelista Torricelli (1608–1647) použil místo vody v teploměru alkohol. Jeho teploměr byl následně zdokonalován členy Florentské akademie založené v roce 1657. Florentské teploměry, které měly stupnici s padesáti dílky, byly v Evropě běžně používány jako standardy, např. Robertem Hookem (1634–1703) a Robertem Boylem (1627–1691). Astronom, matematik a fyzik Edmond

Halley (1656–1742) v roce 1638 proměřil teplotní roztažnost rtuti, vody a vzduchu a doporučil jako teploměrnou kapalinu používat rtuť.

Výběr definičních opěrných bodů teplotní stupnice a vhodné dělení stupnice bylo dlouhou dobu nejednotné až do první exaktní standardizace termoskopů a kapalinových teploměrů Robertem Hookem. Také od něho pochází označování teploty tání ledu nulou a nižších teplot zápornými čísly.

Kapalinový teploměr byl také zdokonalen sklofoukačem Gabrielem Damielem Fahrenheitem (1686–1736), který vyráběl teploměry plněné alkoholem a cejchoval na nich tři fixní body: teplota lidského těla (100 °F), teplota tání ledu (32 °F) a teplota chladicí směsi vody, chloridu amonného a ledu (0 °F). V roce 1714 Fahrenheit nahradil alkohol rtuť, což umožnilo měřit vyšší teploty. V roce 1742 definitivně zavedl švédský astronom Andres Celsius (1701–1744) do teplotní stupnice desítkovou soustavu tím, že přiřadil 0 °C teplotě varu vody a 100 °C teplotě tání ledu. Označení obou fixních bodů bylo následně prohozeno M. Strömerem. Roku 1854 definoval William Thomson (později lord Kelvin, 1824–1907) absolutní teplotní stupnici (termodynamickou teplotní stupnici) na základě vratného Carnotova cyklu.

Vznik elektrického napětí mezi dvěma vodiči z rozdílného materiálu, které byly vodivě spojeny a jejichž spoje byly vystaveny rozdílným teplotám, podrobně popsal roku 1821 Johann Seebeck (1770–1831). Tento jev byl později pojmenován jako termoelektrický efekt. Závislost změny elektrické vodivosti některých kovů na teplotě vedla ke konstrukci spolehlivých teplotních čidel (termočlánků, obr. 2) H. L. Callendarem v letech 1886–1887.



Obr. 2: Termočlánek; T_1 = teplota termoelektrického spoje, T_0 = teplota srovnávacích zdrojů [11]

G. Keinath v roce 1933 přišel s návrhem, že by se měření teplot dalo uskutečnit pomocí polovodiče s vysokým negativním teplotním součinitelem elektrického odporu (termistorem). Následně byl termistor popularizován a rozšířen R. W. Sillarsem, který v roce 1942 popsal vlastnosti termistorů různých původů.

Bezdotykové měření teploty má svůj původ v optickém pyrometru, který sestavil v roce 1892 H. L. Le Chatelier (1850–1936). Pyrometr byl později zdokonalen L. Holbornem, F. Kurlbaumem a Ch. Ferym v období do roku 1904.

Rozvoj a využití termometrických čidel v druhé polovině 19. století je spojeno se vznikem první metody termické analýzy, kterou popsal Henri Louis Le Chatelier v roce 1886. Tato metoda spočívala v přímém měření rychlosti změny teploty zkoumaného vzorku, která se snímala pomocí termoelektrického článku Pt-PtRh10, při rovnoměrném ohřevu. Rok nato popsal přístroj, ve kterém se fotografovaly průměty štěrbin, osvětlované jiskrou ve dvousekundových intervalech. Tím vznikla soustava hustěji nebo řídkěji od sebe vzdálených svislých úseček a ze sledu zhuštění nebo zředění bylo možné určit, jestli se jedná o endotermickou nebo exotermickou reakci. Metoda byla zdokonalena roku 1891 Sirem Wil-

liamem Chandler Roberts-Austenem (1843–1902) zavedením diferenčního termoelektrického článku. Sir William tuto metodu používal hlavně ke studiu termických vlastností kovů.

Metoda následně začala procházet dalším vývojem, který již jen zdokonaloval přístrojové zařízení. Dnes už je možné se běžně setkat s dokonalými komerčně vyráběnými přístroji pro kvalitativní i kvantitativní diferenční termickou analýzu (DTA).

Japonec K. Honda v roce 1914 poprvé představil zařízení, které umožňovalo sledovat změny hmotnosti vzorku podrobeného ohřevu v závislosti na teplotě nebo čase bez vyjmutí vzorku z přístroje. Pro zařízení použil název termováha. Nevýhodou zařízení bylo, že záznam byl tvořen spojnici diskrétních bodů (změna hmotnosti) zaznamenaných pozorovatelem. Zdokonalení přístroje pak bylo hlavně zásluhou Francouzů M. Guicharda, P. Chcanerda a C. Duvala. Během dalších let se postupně termogravimetrická (TG) zařízení vyvíjela a dnes jsou již běžně komerčně vyráběná.

Šířením nejen těchto dvou hlavních metod termické analýzy (DTA, TG) vyvstala nutnost umožnit aktuální výměnu informací v mezinárodním měřítku. Tohoto úkolu se ujala Mezinárodní konfederace pro termickou analýzu (ICTA), později Mezinárodní konfederace pro termickou analýzu a kalorimetrii (ICTAC) [8].

1.2.2 ICTA(C)

Mezinárodní konfederace termické analýzy (ICTA) byla založena v září roku 1965 ve skotském Aberdeenu hlavně zásluhou Dr. Roberta Mackenzie a Dr. Cyrila Jack Keattcha (obr. 3). Tato organizace se postupem času začala rozšiřovat a získávat vliv na poli termické analýzy [3,4].

V roce 1992 se Mezinárodní konfederace termické analýzy (ICTA) přejmenovala na Mezinárodní konfederaci termické analýzy a kalorimetrie (ICTAC) [3].

V dnešní době je ICTAC dominantní organizací v tomto oboru a má po celém světě mnoho partnerských asociací, jedna z nich se nachází i v České republice, kterou vede prof. Jiří Málek [5].

Hlavní náplní této organizace je nomenklaturní činnost, zlepšování korelace získávaných výsledků, zabývání se otázkami cejchovních a pracovních standardů a správnou metodikou vyhodnocování [2]. Další náplní je podpora mezinárodního porozumění a spolupráce v tomto odvětví vědy prostřednictvím pořádání mezinárodních kongresů a zveřejňováním vědeckých závěrů [5].



C. J. Keattch



R. C. Mackenzie

Obr. 3: Zakládající osobnosti organizace ICTA [1]

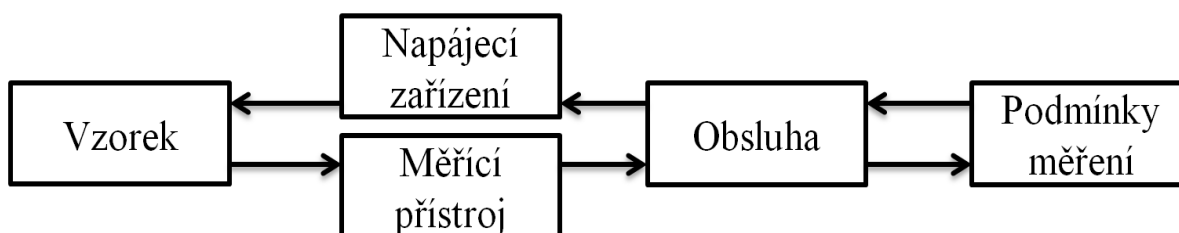
1.3 Měřicí přístroje a měření

1.3.1 Měření

Měření je proces, při kterém dochází k převodu fyzikální veličiny, která je důležitá vzhledem ke své budoucí interpretaci, na některou základní veličinu, kterou je možné s daným vybavením detekovat. Základními veličinami v tomto případě jsou obvykle elektrický proud, napětí či frekvence. Existují ale případy, kdy původně snímané fyzikální veličiny nejsou elektrického původu a tehdy je třeba použít převodníků. Pomocí převodníků se následně nevyhovující fyzikální veličiny mohou převést na základní elektrické veličiny, se kterými se lépe pracuje.

Měřením sledovaného vzorku jsou tedy získána data, která popisují stav tohoto vzorku na základě sledovaných fyzikálních veličin jako odezva na určité usnesené podmínky měření neboli experimentální podmínky, ve kterých se vzorek postupně nachází.

Výchozí podmínky při měření jsou v podstatě určitá pole fyzikálních parametrů, kterými se na vzorek působí a představují určitým způsobem vstupní data, jejichž zdrojem jsou různá napájecí zařízení. Každý fyzikální experiment lze tedy vystihnout obecným schématem na obrázku 4.



Obr. 4: Obecné schéma experimentu [6]

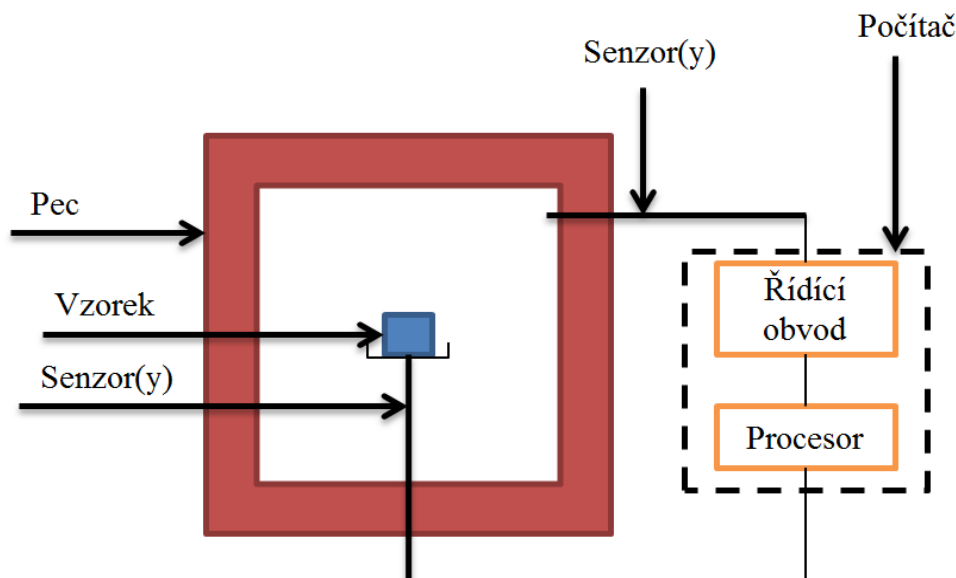
Pro měření vzorku je nutné vhodně zvolit sestavu napájecích zařízení (generátorů), které svými výstupy působí na vzorek, který je následně sledován pomocí soustavy měřicích přístrojů připojených svými vstupy na vzorek. Obsluha má za úkol vhodně nastavit soustavu generátorů (vstupů), a následně po měření správně vyhodnotit odezvy měřicích přístrojů. Tohle všechno je samozřejmě podmíněno zadaným počátečním podmínkám měření [6].

1.3.2 Měřicí přístroje

Moderní zařízení, která se používají pro experimenty v termické analýze, jsou obvykle složena ze čtyř hlavních částí [1]:

- držáku vzorku
- pece, uvnitř které mohou být regulovány experimentální parametry (tlak, teplota, atmosféra)
- senzorů, které detekují teplotu a měří konkrétní vlastnosti vzorku
- počítače, který ovládá experimentální parametry a teplotní program a sbírá data ze senzorů, následně je vyhodnocuje a zpracovává

Všechny hlavní části měřicího přístroje, zmíněné v předchozím výčtu, jsou schematicky vyobrazeny na obrázku 5 [1].



Obr. 5: Základní schéma měřicího přístroje pro termickou analýzu [1]

1.4 Vyhodnocení termického měření

Měřením lze získat tzv. termoanalytickou křivku, která popisuje závislost měřené veličiny (nebo její změny) na teplotě nebo čase. Jedná se o grafický či digitální záznam, a je to základní zdroj informací o chování vzorku při experimentu. Velkou měrou při správném vyhodnocování křivek hrají experimentátorovi zkušenosti a schopnost interpretace dat. Křivka lze obecně rozdělit na dvě hlavní části [10]:

- Základnu, která představuje monotónní (většinou lineární) část křivky znamenající rovnoměrnou změnu ve vzorku.
- Termický efekt (nespojitosť), který představuje oblast ovlivněnou probíhajícím termickým dějem a projevuje se zlomem (ohnutím), vlnou, píkem, oscilací atd.

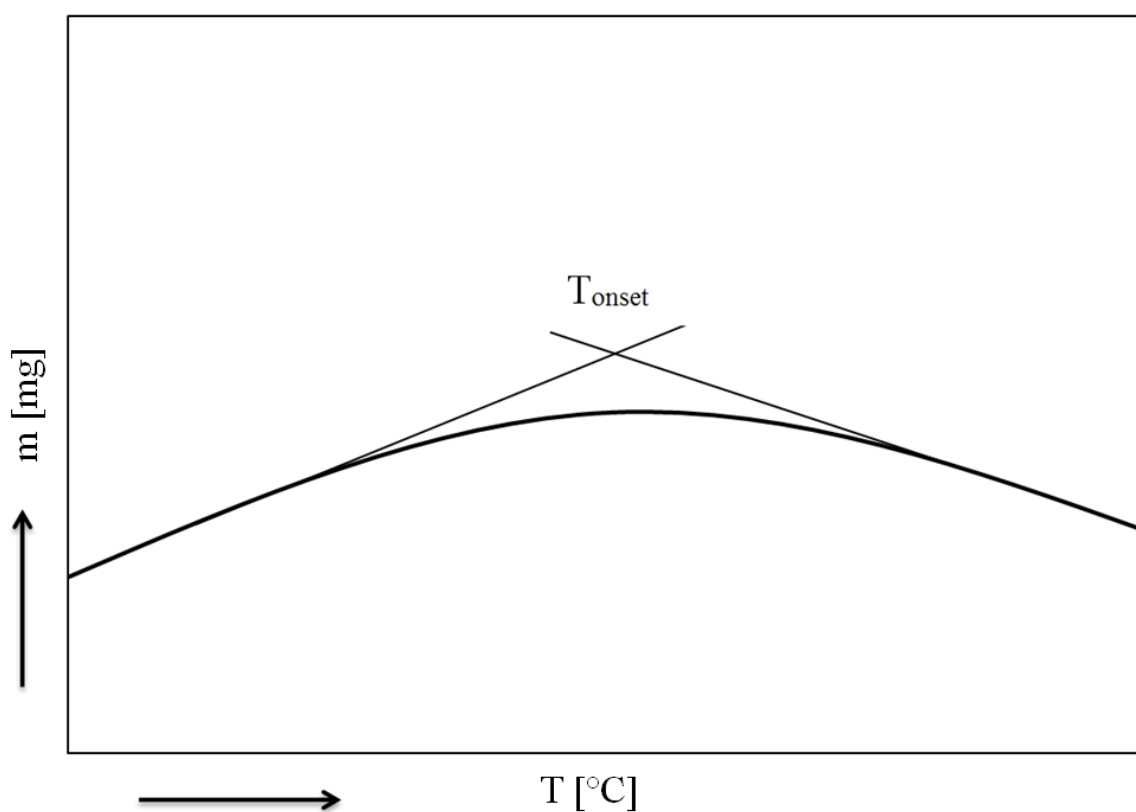
Před samotným efektem se nachází část základny, která se nazývá počáteční základna. Za efektem pak následuje konečná základna. Pro různé termické metody jsou různé základny. Pro metody termogravimetrie či diferenční termické analýzy je to většinou rovná, horizontální základna, pro dilatometrii prohnutá základna, pro termomagnetometrické metody může mít dokonce i tvar hyperboly.

Analýzou výstupů termického efektu můžeme získat odlišné typy informací [10]:

- Kvantitativní informace, kde se vyhodnocuje velikost efektu (množství proběhlých změn). Sleduje se pokles v procentech na křivce nebo plocha pod píkem při vhodně stanovené základně.
- Kvalitativní informace, která popisuje totožnost analyzovaného vzorku na základě polohy jednotlivých efektů.

- Pozice efektu na teplotní nebo časové ose, kde se určuje poloha tepelného procesu. Charakterizujeme teplotu nebo čas, kdy proces probíhá.
- Průběh a rychlost změn, kde pomocí termodynamických zákonů lze z termoanalytické křivky, která představuje průběh výměny tepla mezi vzorkem a jeho okolím, definovat a kvantifikovat kinetiku procesu.

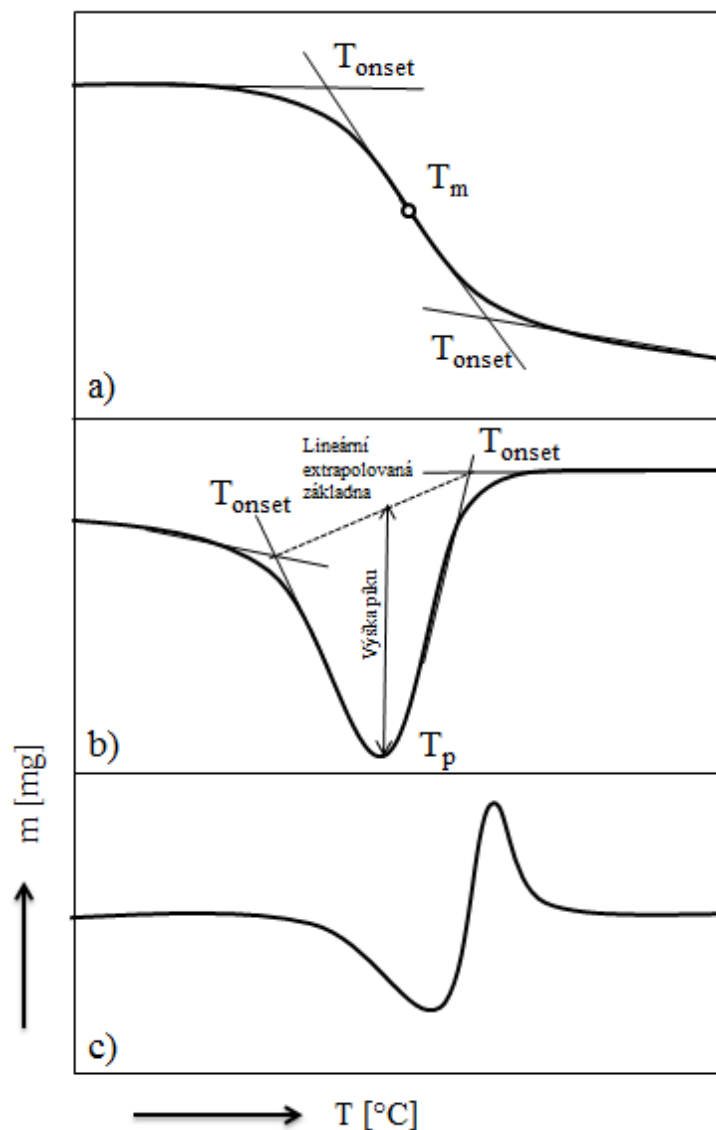
Při definování teploty nějakého procesu se hledá charakteristický bod nebo oblast, protože termické efekty nejsou na křivkách zaznamenány jako ostré (okamžité) změny, ale ve většině případů probíhají v teplotním intervalu. Vznik intervalů má spojitost s principem metod, kdy teplotní změna při experimentu není okamžitá a vytváří se teplotní pole ve vzorku (změna teploty probíhá se setrvačností). Zjištěná teplota je ovlivněna volbou typu vyhodnocení, a aby byly výsledky reprodukovatelné, je nutná znalost nejen teplotní historie, ale i použité metodiky vyhodnocení.



Obr. 6: Termoanalytická křivka se zlomem [10]

Nezákladnější jev, který se na termoanalytické křivce objevuje je zlom (ohyb, obr. 6), který je charakterizován začátkem zlomu, koncem zlomu a extrapolovanou teplotou (T_{onset}). Dalším jevem je stupňovitá změna vypadající jako schod nebo vlna (obr. 7a), která se skládá ze dvou zlomů jdoucích po sobě. Tato změna spojuje základnu na různých úrovních a je při ní přítomen inflexní bod (T_m). Dalším druhem nespojitosti je pík (obr. 7b), který může vzniknout například derivací stupňovité změny podle proměnné (čas, teplota). Pík se může zvedat nebo klesat ze základny, na kterou se poté víceméně vrací. Pík tedy lze charakterizovat výškou a pozicí maxima (T_p) a minima. Lineárně extrapolovaná základna (základní čára) na píku se získá pomocí spojnice extrapolovaných teplot (T_{onset}) bodů, kdy extrapolovaná teplota začátku nebo konce procesu se získá jako průsečík základny s tangentou spuštěnou z inflexního bodu. Následně lze spočítat plochu píku, která je ohraničena vlastní křivkou a lineárně extra-

polovanou základnou. Derivací píku lze získat oscilaci (obr. 7c), která v některých případech může být výhodnější pro přesnější vyhodnocení [10].



Obr. 7: Typické tvary termoanalytických křivek; a) schodek, b) pík, c) oscilace [10]

2 Rozdělení metod termické analýzy

Pod metody termické analýzy obecně patří všechna měření, která sledují změnu stavu zkoumaného vzorku. Ke změně stavu může docházet při skokovitě nebo plynule se měnící teplotě okolí vzorku. Pojmem termická analýza jsou však nejčastěji myšleny jen dynamické postupy, při nichž se získávají informace o průběhu změn stavu vzorku. V tomto ohledu lze termickou analýzu skutečně brát jako analýzu, protože umožňuje identifikovat chemické fáze a jejich směsi na základě posloupnosti a charakteru pozorovaných změn při daném způsobu změny teplot [6].

2.1 Základní dělení

Metody, které jsou v termické analýze nejvíce používány lze rozdělit do tří základních skupin [8]:

- metody spojené se změnou hmotnosti složek, které jsou obsaženy ve vzorku
- metody spojené se změnou tepelných vlastností vzorku
- metody spojené se změnou dalších vlastností vzorku (strukturních, fyzikálních atd.)

2.1.1 Metody spojené se změnou hmotnosti složek ve vzorku

Tyto metody se používají v takových případech, kdy je změna stavu vzorku doprovázena změnou chemického složení studovaného materiálu. Jediná přímá metoda, která sem spadá, je termogravimetrie. Ostatní metody, které sledují změny stavu v okolí vzorku, jsou nepřímé a patří mezi ně například analýza uvolňovaných plynů (EGA) [8].

2.1.2 Metody spojené se změnou tepelných vlastností vzorku

Metody v této skupině patří mezi základní metody termické analýzy a mají velmi široké využití. To je dáno tím, že jakákoliv změna zkoumaného materiálu je doprovázena změnou jeho tepelného obsahu. Některé z metod v této skupině mohou indikovat i změny tepelné vodivosti vzorku. Tyto metody lze dělit podle typu měření do tří podskupin [8]:

- měření teplotního gradientu (měřenou hodnotou je spontánní tepelný tok)
- termometrické metody (měřenou hodnotou je teplota)
- metody dynamické kalorimetrie (měřenou hodnotou je kompenzační tepelný tok)

Příkladem některých metod, které sem patří, jsou: diferenční termická analýza (DTA), diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) atd. [8].

2.1.3 Metody spojené se změnou dalších vlastností vzorku

Tyto metody lze považovat za speciální případy termických měření, které spadají do obecné skupiny termofyzikálních měření. S termickou analýzou mají společný teplotně dynamický charakter měření.

Do této skupiny se například řadí: termodilatometrie (TD), emanační termická analýza (ETA), termomagnetometrie [8].

2.1.4 Podrobnější rozdělení metod

Metody existující pro každou vlastnost nebo fyzikální veličinu, které jsou měřeny v závislosti na teplotě, jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2: Podrobné rozdělení metod termické analýzy [4]

Metoda	Zkratka	Vlastnost nebo fyzikální veličina	
Kalorimetrie	–	Teplo	
Měření teploty	–	Teplota	
Termogravimetrie nebo termogravimetrická analýza	TG TGA	Hmotnost	Změna hmotnosti složek ve vzorku
Analýza uvolněných plynů Emanační termická analýza	EGA ETA	Tok plynu	
Dynamická mechanická analýza Termomechanická analýza Termodilatometrie	DMA TMA TD	Dimenzionální a mechanické vlastnosti	
Dielektrická termická analýza Tepelně stimulovaný proud	DETA TSC	Elektrické vlastnosti	
Termomagnetometrie	–	Magnetické vlastnosti	Změna dalších fyzikálních vlastností vzorku
Termomanometrie Termobarometrie	–	Tlak	
Termooptometrie Termoluminiscence	–	Optické vlastnosti	
Termosonimetrie nebo termoakustimetrie	TSA TL	Akustické vlastnosti	
Termodifraktometrie Termospektrometrie	–	Struktura	
Diferenční termická analýza	DTA	Teplotní rozdíl	Změna tepelných vlastností vzorku
Diferenční kompenzační kalorimetrie	DSC	Tepelný tok	

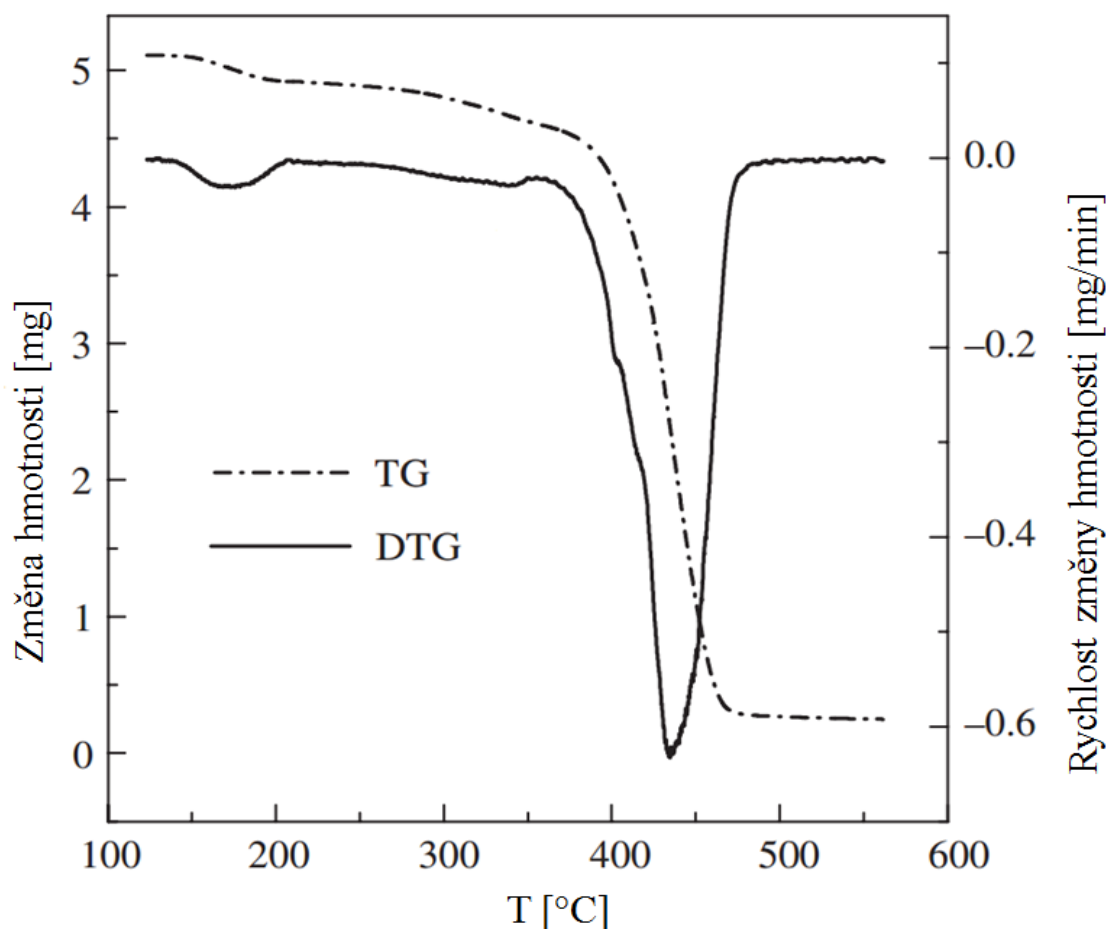
3 Termogravimetrie, TG

Termogravimetrie (TG), známá také jako termogravimetrická analýza (TGA) je experimentální metoda založená na kontinuálním sledování hmotnosti zkoumaného vzorku při jeho ohřevu, kdy rychlost a způsob ohřevu je kontrolován teplotním programem. Vzorek lze ohřívat dvěma způsoby. V prvním se vzorek ohřívá při konstantní teplotě, jedná se o izotermickou (statickou) termogravimetrii. Ve druhém případě je vzorek vystaven působení teploty plynule stoupající nebo klesající, jedná se o neizotermní (dynamickou) termogravimetrii. Významnější uplatnění má neizotermní termogravimetrie, která má využití především ve výzkumných pracích, protože umožňuje poměrně rychle získat přehled o celkovém tepelném chování studovaného materiálu [1,2].

S termogravimetrií je velice úzce spojena takzvaná derivační termogravimetrie (DTG), která je odvozenou metodou. Její princip spočívá v tom, že je zde zavedena indikace derivace hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě (obr. 8) [8].

Výstupem z termogravimetrického měření je termogravimetrická křivka, která vyjadřuje změnu hmotnosti na teplotě, podává informace o složení výchozího vzorku, tepelné stálosti nebo tepelném rozkladu a produktech, které při rozkladu vznikají. Křivku můžeme podle závislosti, které se při pokusu sledují, vyjádřit [2]:

- závislosti hmotnosti na teplotě nebo čase (TG křivka)
- závislosti rychlosti změny hmotnosti na teplotě nebo čase (DTG křivka)



Obr. 8: TG a DTG křivka [9]

3.1 Aplikace termogravimetrie

Termogravimetrie má širokou škálu využití v mnoha oborech, příkladem může být: analytická chemie (určení oblasti teplotní stability látek, které jsou vhodné pro vážkovou analýzu), biochemie, potravinářství, anorganická chemie (zjištění stálosti a tepelných změn běžných i koordinačních sloučenin), geologie, mineralogie, metalurgie (zkoumání koroze kovů a slitin), palivoenergetická základna, chemie silikátů, technologie stavebních hmot, chemie plastů či polymerů, aplikace těsnících tmelů nebo těsnění při vyšší teplotní zatíženosti, žáruvzdorné materiály a technologie barev a laků.

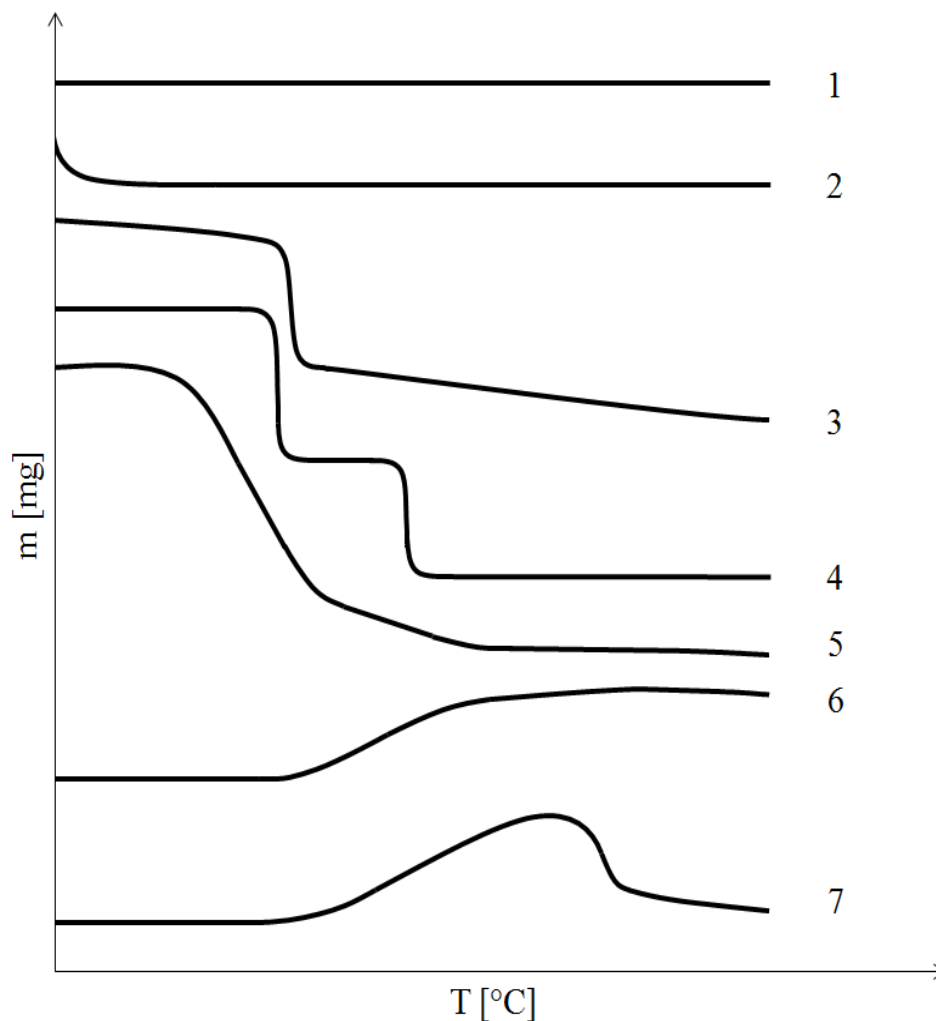
Použitelnost termogravimetrické metody z hlediska sledovaných chemických nebo fyzikálních procesů se týká [8]:

- dehydratace (určení vlhkosti, konstituční a vázané vody)
- tepelné oxidace
- reakce v pevné fázi
- reakce plyn-pevná fáze (redukce, oxidace, koroze)
- katalýzy
- tepelného rozkladu (pražení)
- určování chemického složení (komplexní sloučeniny)
- stanovení čistoty chemických sloučenin
- sušení a spalování (filtrační technika, analytické sraženiny)
- studia reakčního mechanismu a kinetiky
- studia nových chemických sloučenin (meziprodukty při zahřívání, tepelná stálost)

3.2 Termogravimetrické křivky z měření

Termogravimetrické křivky z měření mohou mít různé tvary v závislosti na procesu, který v průběhu ohřevu ve vzorku probíhá (obr. 9) [10]:

1. v celém teplotním intervalu nedochází k žádné změně (je zanedbán vztlakový efekt)
2. vypařování nebo desorpce těkavých komponent z pórů nebo povrchu vzorku
3. jednostupňová rozkladná reakce
4. několikastupňové rozkladné procesy
5. několikastupňové rozkladné procesy, ale jednotlivé reakční kroky nejsou rovnoměrně rozloženy nebo má proces širokou distribuci aktivační energie daného procesu
6. na TG křivce může být zaznamenán nárůst hmotnosti díky přítomnosti reakční atmosféry
7. povrchová oxidace, po které následuje rozklad reakčních produktů (tento tvar TG křivky se vyskytuje velice málo)



Obr. 9: Možné tvary TG křivek [10]

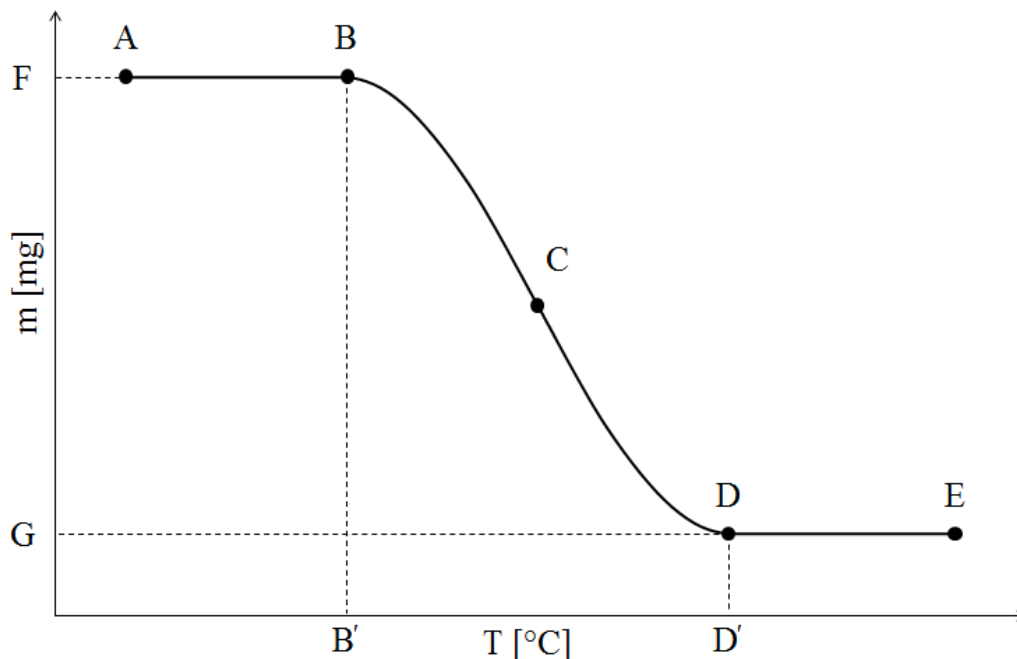
3.3 Vyhodnocení termogravimetrických křivek

Závislost změn hmotnosti vzorku na teplotě, které vyjadřuje termogravimetrická křivka, poskytuje informace o složení výchozího vzorku, teplotním rozkladu nebo stálosti, produktech (vzniklých při rozkladu) a oblastech teplot, při kterých existují meziproducty. Hmotnostní změny se sledují na hmotnostní ose, která se definuje pomocí několika způsobů [8]:

- molární hmotnosti
- hmotnosti m nebo rozdílu hmotností Δm
- procent celkové nebo dílčí ztráty hmotnosti

Charakteristickým útvarem na termogravimetrické křivce (obr. 10) je schod (BCD), který spojuje základní čáry různé úrovně z hlediska hmotnostní osy. Schod je určen počátkem (B), inflexním bodem (C) a koncem (D). Před začátkem schodu se nachází přední základní čára (AB) a za koncem zadní základní čára (DE). Rozdíl hmotností, které byly naměřeny na začátku schodu (F) a na konci schodu (G) se nazývá výška schodu (FG). Na teplotní ose se odečítá počáteční (B') a koncová (D') teplota schodu. Počáteční teplota je definována jako bod, ve kterém se TG křivka začíná odchylovat od vodorovného směru. Koncový bod

je definován obdobně, akorát v zrcadlovém zobrazení. Teplotní interval, který se nachází mezi těmito dvěma teplotami (B' , D') je tzv. reakční interval [8].



Obr. 10: TG křivka [8]

3.4 Faktory ovlivňující termogravimetrická měření

Během posledních desetiletí došlo v oblasti termogravimetrie k intenzivnímu rozvoji přístrojového zařízení za účelem zvyšování jejich citlivosti, zavedení a zdokonalení automatické registrace křivek, zdokonalení regulační a měřicí techniky a v neposlední řadě i možnosti měnit u jediného experimentálního přístroje experimentální podmínky (tlak, statická či dynamická atmosféra, nosiče vzorků apod.). Byla vyvinuta zařízení velmi rozmanitého konstrukčního řešení a výsledky jimi získané se často značně rozcházelí nejen v průběhu a tvaru termogravimetrické křivky, ale i v údajích teploty počátku a konce reakce. K různým výsledkům dokonce docházelo i v případech, kdy šlo prakticky o stejný přístroj. Tyto okolnosti vedly k pečlivému sledování příčin, které měly nepřesnosti na svědomí a k exaktnímu studiu podmínek a vlivů, které rozdílů u termogravimetrických měření způsobují. Zjistilo se, že musí být sledována celá řada faktorů souvisejících s uspořádáním celého zařízení, pece, nosiče vzorků, s kvalitou a fyzikálními vlastnostmi vzorku, s druhem pracovní atmosféry a způsobem ohřevu apod., mají-li se získat použitelné a reprodukovatelné termogravimetrické křivky. Faktory, které ovlivňují termogravimetrická měření lze rozdělit do těchto skupin [8,2]:

- Vlivy plynoucí z vlastností použitého konstrukčního materiálu a celkové koncepce zařízení (nelze ovlivnit uživatelem, dáno výrobcem) [8,2]:
 - elektrostatické vlivy na mechanismus váhy
 - indukční vlivy vinutí pece
 - nepřesnost mechanismu vah a registračního zařízení
 - způsob měření teploty

- uspořádání ohřivaného prostředí a vlivy proudění
- materiál a typ termoelektrického článku (teplotního čidla)

- Vlivy plynoucí z experimentálních podmínek (může ovlivnit uživatel) [8,2]:
 - vliv rychlosti ohřevu a způsobu ohřevu
 - rychlost registrace křivky
 - vliv atmosféry reakčního prostoru
 - tvar, velikost a materiál nosiče vzorku
 - množství vzorku
 - způsob kalibrace hmotnostní a teplotní osy
 - velikost částic (zrnitost)
 - způsob úpravy vzorku (např. upěchování)

- Vlivy chemických a fyzikálních vlastností vzorku (lze do jisté míry ovlivnit uživatelem) [8,2]:
 - tepelná vodivost vzorku
 - reakce zkoumané látky s nosičem vzorku a reakčních zplodin s částmi aparatury
 - usazování a kondenzace reakčních produktů
 - dekrepitace a pění zkoumané látky

3.4.1 Vlivy plynoucí z charakteru zařízení

Do této skupiny se hlavně zahrnují vlivy konstrukce pece a vlivy nepřesnosti registračního a vážícího mechanismu. Tyto vlivy lze omezit vhodnou konstrukcí měřícího zařízení za použití patřičných materiálů a docílit tak snížení vznikajících chyb při měření na minimum [2].

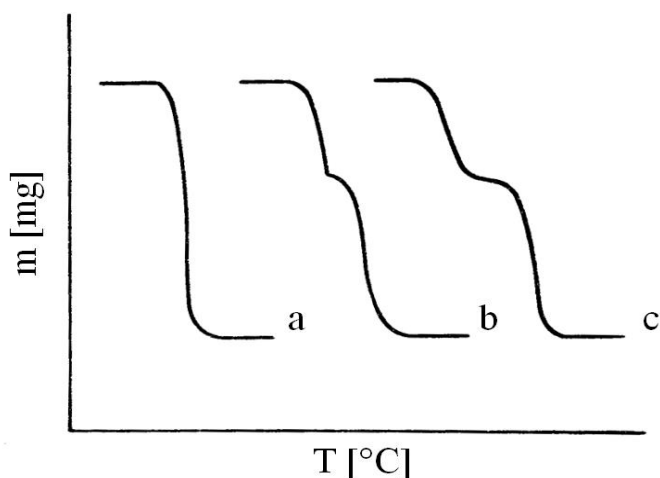
Jako příklad lze uvést použití neinduktivního vinutí pece, které zabraňuje vzniku magnetického pole, dále se snižuje možnost vzniku konvenčních proudů umístěním pece nad váhu a aplikací radiačních štítů lze snížit radiační proudění ve směru vážícího mechanismu [2,8].

3.4.2 Vlivy experimentálních podmínek

Nejdůležitější vlivy experimentálních podmínek jsou rychlost ohřevu, rychlost registrace křivky, atmosféra v pracovní komůrce, hmotnost, tvar a velikost vzorku, materiál nosiče vzorku, zrnitost a způsob úpravy vzorku.

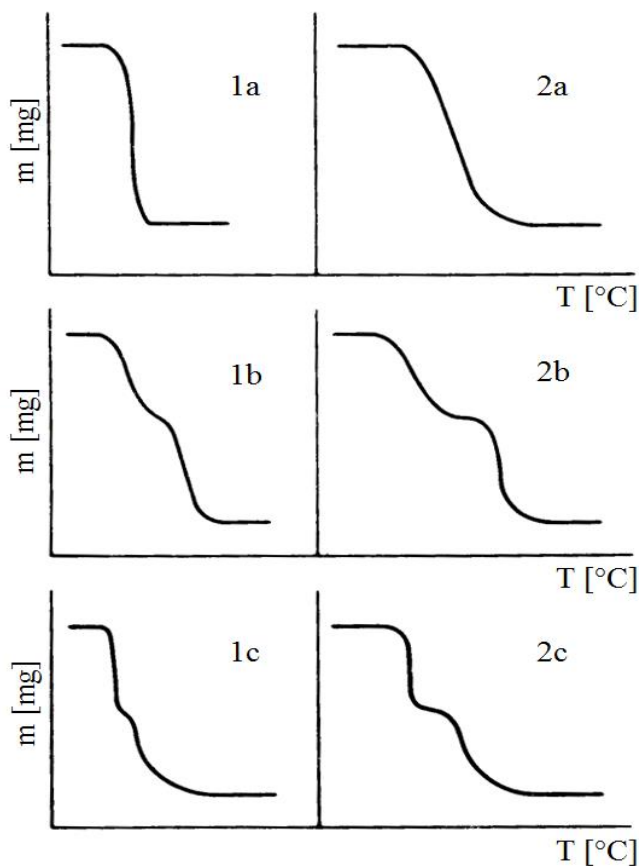
Vliv rychlosti ohřevu je dán teplotním spádem, který se vytváří mezi vzorkem a stěnou pece (vzorek a pec mají odlišnou teplotu), a komplikuje měření a definování teploty sledovaného vzorku. Teplotní spád se může vytvořit i uvnitř samotného vzorku v závislosti na jeho množství a vlastnostech. Obecně lze říci, že se zvyšující se rychlostí ohřevu se zvyšuje teplotní spád mezi vzorkem a stěnami pece. Na TG křivce lze pozorovat se zvyšující se rychlostí ohřevu zvyšující se počáteční i koncové teploty „schodů“. Rychlost ohřevu má velký význam při následných reakcích, kdy při vysoké rychlosti mohou následné reakce splynout v jedinou. Při snížení rychlosti se vytvoří na TG křivce zlom a při velmi nízkých rychlostech můžeme

dokonce dosáhnout i prodlevy. Tento vliv je ale nutno spojovat s dalšími faktory, protože např. při nepatrné hmotnosti vzorku a vhodném tvaru lze použít extrémně vysokých rychlostí ohřevu, a přesto na TG křivce zachytit jednotlivé meziprodukty rozkladu [2,8].



Obr. 11: Vliv rychlosti ohřevu na identifikaci meziproduktů na TG křivce; a) vysoká rychlost ohřevu, b) snížená rychlost ohřevu, c) velmi nízká rychlost ohřevu [8]

Rychlost registrace termogravimetrické křivky může mít v souvislosti s rychlostí sledované reakce znatelný vliv na její tvar. Vhodným výběrem rychlosti záznamu lze ovlivnit zřetelnost vytvořených vln na křivce a tím usnadnit její vyhodnocení [2,8].

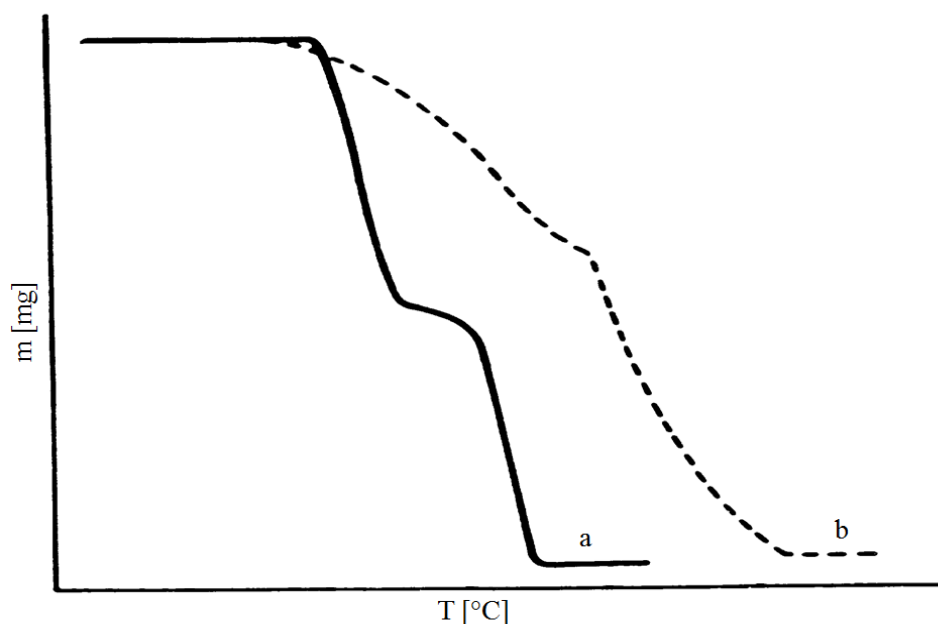


Obr. 12: Vliv rychlosti registrace na tvar TG křivky; sloupec 1 – některé typy reakcí při pomalém posuvu registračního prostředku, sloupec 2 – stejné reakce při zvýšení rychlosti posuvu registračního prostředku [8]

Atmosféra reakčního prostoru je jeden z nejzásadnějších vlivů, který v mnoha případech způsobuje nereprodukovatelnost výsledků měření. Při měření, kdy dochází k sušení nebo rozkladu vzorku se v jeho okolí plynule mění atmosféra uvolňováním plynných látek nebo snižováním obsahu původního plynu reakcí se vzorkem. Atmosféru lze kontrolovat vhnáním definované atmosféry (inertní, oxidační, redukční) experimentálně ověřenou rychlostí do pracovní oblasti, při které jsou plynné zplodiny z reakce z ní vytlačovány. Atmosféru lze ovlivnit také uzavřením nosiče vzorku. Složení atmosféry může značně ovlivnit průběh TG křivky.

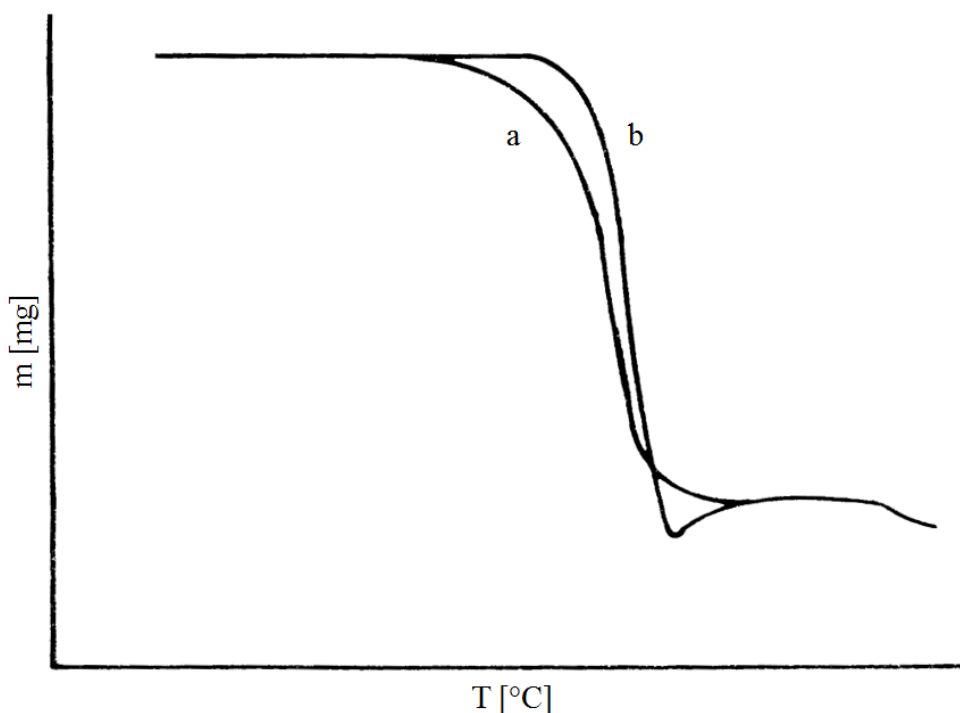
Také tvar, velikost a materiál nosiče vzorku může značně ovlivnit průběh termogravimetrické křivky. Z hlediska tvarů existují dva základní typy nosičů, a to kelímek (výška je větší než průměr základny, vzorek má tvar sloupce) a miska (rozměr základny je větší než výška, vrstva vzorku o různé tloušťce). Kelímek díky svému tvaru klade minimální odpor proudícímu plynu a tudíž je zdánlivé ovlivnění hmotnosti většinou zanedbatelné, avšak dochází k vytvoření teplotního gradientu prohříváním vzorku od stěn kelímku do středu, a také dochází ke zpomalení difuze uvolňovaných plynů zejména ze spodní části vzorku a snižuje se rychlost celého mechanismu rozkladu. Obě tyto neduhy rozšiřují na TG křivce reakční interval a v případě následných reakcí může dojít k jejich překryvu. Miska (lodička) umožňuje rozptnění tenké vrstvy vzorku na větší ploše a je víceméně zaručen rovnoměrný ohřev vzorku v celém jeho objemu (velmi často odpadá teplotní gradient). Nevýhodou je, že může dojít k ovlivnění vázícího mechanismu prouděním plynu, vzhledem k nevhodnému aerodynamickému tvaru misky. Materiál nosiče vzorku musíme volit tak, aby nedošlo při experimentu mezi ním a vzorkem k reakci. Nejčastěji se používají kovové (Pt, Au, Ag, Ni, Al) a keramické (Al_2O_3) nosiče vzorku [2,8].

Množství (hmotnost) vzorku má také na TG křivku vliv. Pokud se množství vzorku zvyšuje, začínají se vytvářet podmínky pro vznik teplotního gradientu (pro kelímkové či miskové uspořádání odlišně). V zásadě se vždy prodlužuje doba, která je potřebná k průběhu reakce v celém jeho objemu. TG křivka může být ovlivněna tak, že se posunou počátky reakčních dějů k vyšším teplotám a mezi ději následujícími za sebou se snižuje zvýraznění existence meziproduktů (může dojít i k jejich vymizení) nebo dojde k prodloužení reakčních intervalů. Příklad TG křivky v závislosti na hmotnosti je na obrázku 13 [8].



Obr. 13: Vliv hmotnosti vzorku na tvar TG křivky; a) vzorek s nižší hmotností, b) vzorek s vyšší hmotností [8]

Zrnitost ovlivňuje rychlost reakce a reaktivitu vzorku. Jemně rozetřená pevná látka je reaktivnější než látka v hrubším zrnění, což má přímý vliv na průběh TG křivky, neboť jemnější zrnitost snižuje teplotu počátku i konce reakce a urychluje její průběh [8,2].



Obr. 14: Vliv velikosti částic na tvar termogravimetrické (TG) křivky: a) jemně mletý vzorek, b) hrubě mletý vzorek [8]

Upěchování vzorku přímo ovlivňuje jeho tepelnou vodivost, a tím i teplotní spád v celém objemu. Tímto úkonem se tedy ovlivňuje doba, která je potřebná k proběhnutí reakce v celém objemu vzorku a projevuje se protáhlejším nebo strmějším tvarem schodu na TG křivce. Pro kvalitativní vyhodnocení stačí realizovat upěchování poklepáním nosiče o pevnou desku (grif obsluhy) a pro kvantitativní vyhodnocení je nutno pěchovat pomocí lisu, který lze nastavit na zvolenou hodnotu tlaku.

3.4.3 Vlivy fyzikálních a chemických vlastností vzorku

Při hodnocení vlivu fyzikálních a chemických vlastností vzorku je důležité se především zaměřit na reakce, kterým podléhá během ohřevu, a také na kondenzaci a usazování reakčních produktů a dekrepitaci a pění látek [8,2].

Reakce materiálu nosiče vzorku se zkoumanou látkou není jediný faktor, kterým může nosič ovlivnit TG křivku. Nosič vzorku může mít i katalytický vliv, také může být pórovitý (zejména méně kvalitní korundová keramika) a propouštět kapalnou fázi, která po prosáknutí dnem kelímku může poškodit termočlánek.

Kondenzace a usazování produktů na sondě vznikají při některých pyrolytických reakcích, kdy plynné zplodiny reakce mohou kondenzovat na chladnějších částech vážícího mechanismu, a tím ovlivnit tvar TG křivky a výsledky měření v některých případech úplně znehodnotit. Problém lze vyřešit umístěním ochranné žáruvzdorné trubice s radiačními štíty kolem kapiláry (nesoucí nosič vzorku), která je součástí vážícího mechanismu. Toto opatření zabraňuje kondenzaci plyných produktů na kapiláře.

U dekrepitujících látek je vhodné přikrýt kelímek víčkem, které by však nemělo dosedat těsně, aby byl umožněn únik plyných zplodin ze vzorku, ale aby bylo zamezeno vylétání

drobných pevných částech. Pro vzorky, které pění je výhodné použít kelímky kuželovitého tvaru, ve kterých zkoumaná látka zaujímá pouze 1/3 až 1/5 objemu [8].

3.5 Termováhy

Srdcem termogravimetrického měření je termováha (někdy také nazývána jako termogravimetrický analyzátor), která nahradila dříve používané analytické váhy, na kterých se aplikovalo opakované vážení, kdy se hmotnost vzorku během zahřívání nebo chladnutí měřila za opakovaného vyjímání vzorku z pece, ale nejen kvůli časové náročnosti, ale i kvůli velkým chybám měření se z tohoto způsobu prakticky všude ustoupilo. Díky termováhám se může v libovolném okamžiku procesu zahřívání nebo chladnutí zjistit hmotnost sledovaného vzorku, aniž by bylo nutné vyjmout vzorek z pece. Termováha je v podstatě vhodná kombinace elektronické mikrováhy s pecí, teplotní regulací a počítačem, což umožňuje vážení, regulaci ochlazování a ohřívání vzorku. Termováha by měla být umístěna ve vhodně uzavřeném systému, kde lze kontrolovat tlak a atmosféru obklopující vzorek [3,8].

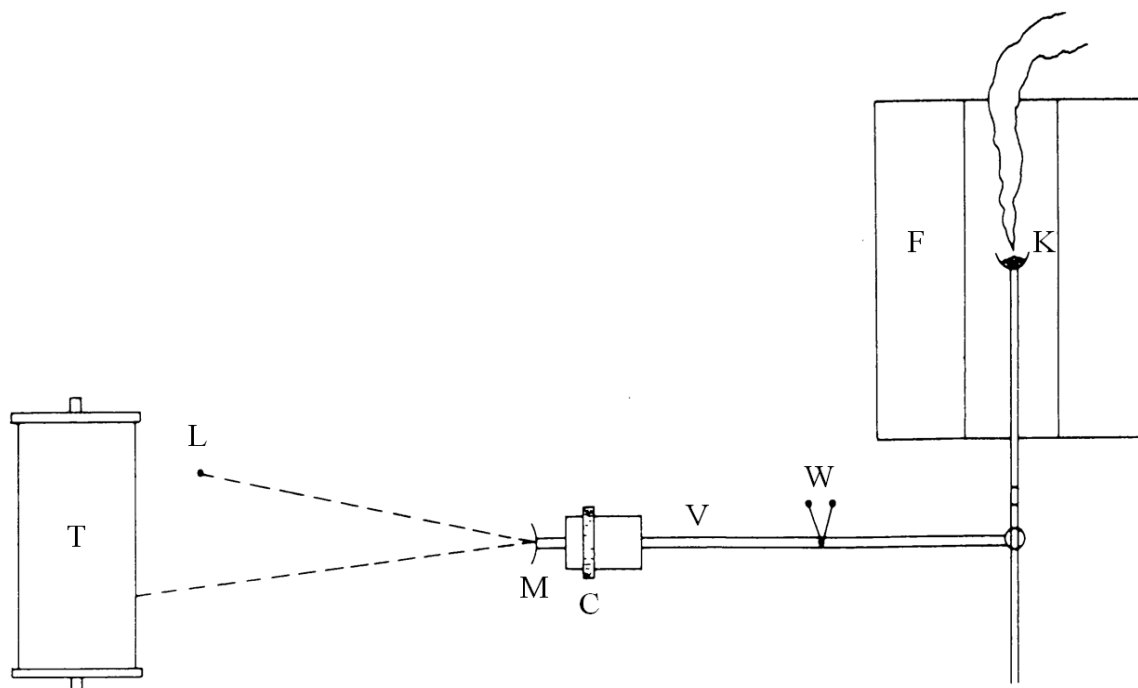
Existuje několik typů vážících mechanismů. Příkladem mohou být výchylkové váhy nebo kompenzační váhy [12].

3.5.1 Výchylkové váhy

Metoda výchylkových vah je založena na záznamu změn polohy pákových vah pomocí světelného paprsku, který odráží zrcátko umístěné v ose vahadla, na fotoregistrační papír, který je namotán na motorem poháněném válci [12,8].

Výchylky mohou být měřeny i elektronicky pomocí fotočlánku. Přesnost a citlivost je poté mnohem více závislá na elektronice a elektromechanickém systému pro automatickou registraci, než na samotné váze. V dnešní době je velice obtížné získat přesnost lepší jak $\pm 0,2\%$ i přesto, že analytické váhy jsou schopny dosahovat i vyšších účinností [12].

S výchylkou vahadla je spojen posuv vzorku v peci, který může mít za následek změnu působení teploty v důsledku teplotního gradientu pece [8].



Obr. 15: Schéma Chevenardovi výchylkové termováhy [12]

Příkladem využívajícího výchylkovou metodu je Chevenardova termováha (obr. 15). Hlavní části jsou pec (F) a duralové vahadlo (V), obvykle 23 cm dlouhé, nesené dvěma wolframovými vlákny (W). Na jednom konci vahadla je přidělena tyč z oxidu křemičitého, na níž je nasazen kelímek na vzorek (K). Na druhém konci se nachází protiváha (C) a malé zrcadlo (M), které reflektuje paprsek vycházející ze světelného zdroje (L). Odražený paprsek následně dopadá na fotografický papír (24 x 30 cm) namotaný na cylindr (T), který se otáčí kolem své osy (jedna otočka může trvat 10 min., 3 h nebo i 8 dní) pomocí synchronního motoru [12].

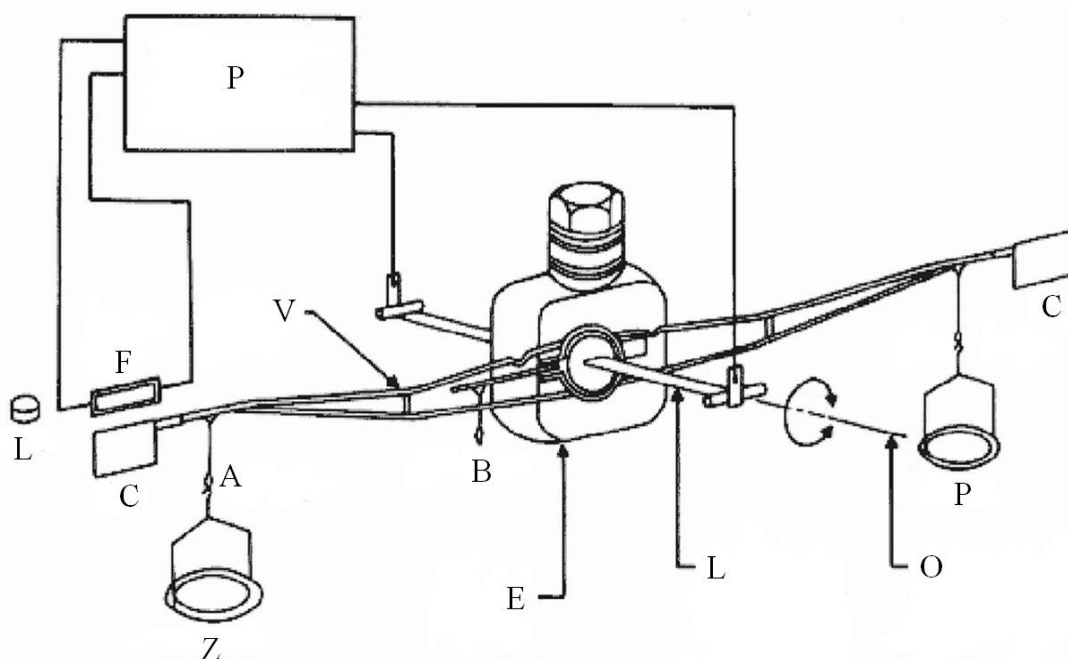
3.5.2 Kompenzační váhy

Kompenzační váhy umožňují zajistit, že poloha vzorku, i přes jeho hmotnostní změny, zůstane nezměněna. Je to dáno tím, že silový moment vzniklý změnou hmotnosti vzorku se kompenzuje protimomentem, který vytváří automatický servosystém [3,8].

Termováhy, které používají kompenzační metody, musí být vybaveny snímačem polohy vahadla. Vahadla mohou být sledována pomocí optické metody (fotočlánek) nebo elektronickou metodou (změna kapacity kondenzátoru, elektromagnetické vazby apod.) [8].

Příklad kompenzační váhy je na obrázku 16. Jedná se o elektro-optickou Cahnovu termováhu. Princip měření je takový, že clona (C) částečně cloní světelnému paprsku mezi světelným zdrojem (L) a fotočlánekem (F). Pohyb vahadla (V) při změně hmotnosti vzorku (Z) mění světelnou intenzitu dopadající na fotočlánek a zesílený signál výstupu z fotočlátku je zaznamenán v počítači (P) a využit k vrácení vahadla do rovnovážného stavu za současného měření hmotnostní změny vzorku. Vratný mechanismus je elektromagnetický (servomotor, E). Vahadlo má v bodě otáčení (ose rotace, O) vodivou lištu (L), která je spojena s malou cívkou. Cívka se nachází v poli permanentního magnetu a vrací vahadlo takovou velikostí vratné síly, která je úměrná proudu z fotočlátku. Na váze se také nachází protizávaží (P) a závěsy vzorku (A, B), které jsou využity v závislosti na hmotnosti vzorku.

Citlivost termováhy a maximální zatížení, které může být použito bez poškození termováhy, jsou úzce propojeny. Typické hodnoty maximálního zatížení jsou okolo 1 g a citlivosti 1 μg [3].



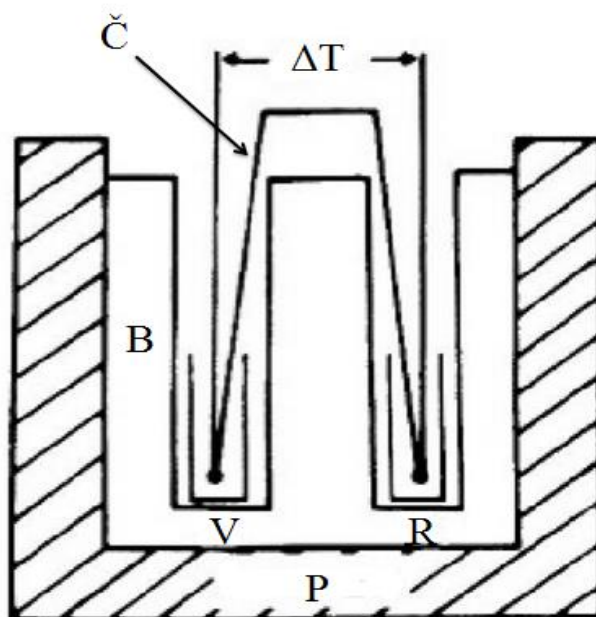
Obr. 16: Schéma Cahnovi kompenzační termováhy [3]

4 Diferenční termická analýza, DTA

Diferenční termická analýza (DTA) je nejjednodušší a nejrozšířenější technika termické analýzy. Tato metoda je založena na principu, při kterém jsou měřený a referenční vzorek vytápěny pomocí stejného teplotního programu ve stejné peci, kdy je měřen teplotní rozdíl mezi vzorkem a referenčním vzorkem v průběhu teplotního programu ohřevu nebo chlazení [3,10].

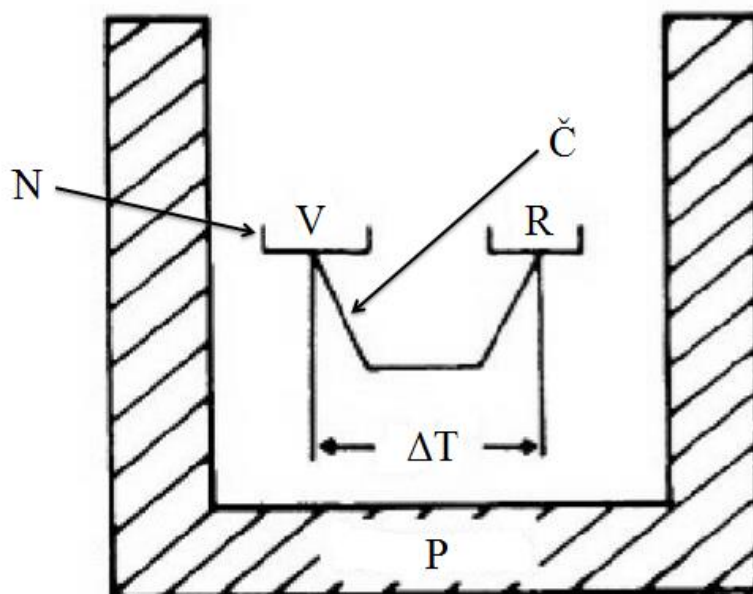
Pokud ve vzorku v průběhu ohřevu neprobíhá žádný termický děj, není mezi ním a srovnávacím vzorkem žádný teplotní rozdíl a křivka má vodorovný průběh (přímka). Jakmile začne docházet k termickému ději a vzorek začne například chemicky reagovat, tát, krystalizovat atd., pohlcené nebo uvolněné latentní teplo přechodu ovlivní teplotu vzorku, která bude odlišná od teploty referenčního vzorku (teplotní rozdíl ΔT je nenulový) a signál z diferenčního termočlánu se na DTA křivce registruje jako pík. Tyto závislosti se následně vyhodnocují, kdy poloha maxim a minim dovoluje identifikovat vzorek. Plocha pík souvisí s množstvím tepla, které bylo při procesu uvolněno nebo pohlceno a dovoluje tak kvantifikovat přechod [8,10].

Schéma klasického zařízení pro DTA analýzu je zobrazeno na obrázku 17, kde se nachází pec (P) s kovovým blokem (B), který se vyznačuje vysokou tepelnou kapacitou a symetrickými dutinami pro vzorek (V) a referenční vzorek (R), jejichž teplota je měřena pomocí diferenčního termočlánu (Č). Referenční vzorky jsou nejčastěji vyráběny z Al_2O_3 , SiO_2 a některých čistých kovů [3,10].



Obr. 17: Aparát pro klasickou DTA analýzu [3]

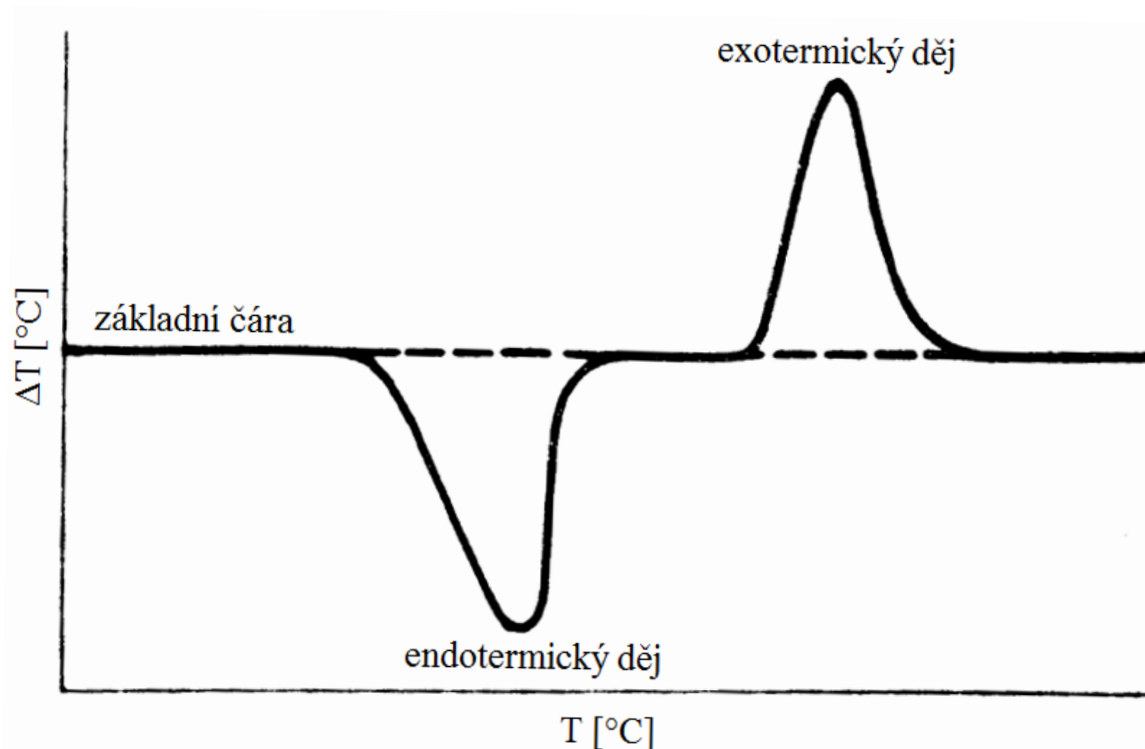
Toto uspořádání však sebou neslo problémy s reprodukovatelností výsledků, kdy nebylo vždy možné umístit přesně a na stejné místo termočlánu. V tomto původním uspořádání tedy bylo obtížné provádět kvantitativní analýzu (např. převod ΔT na ΔH). Proto byl vymyšlen alternativní zdokonalený systém (na obr. 18). Vzorek a referenční vzorek jsou umístěny na vysoce tepelně vodivých nosičích (N), do kterých jsou zavedeny termočlánu, tudíž se přímo nedotýkají vzorků. Toto uspořádání sice snížilo citlivost měření, ale také snížilo časovou prodlevu měření teploty danou přestupem tepla do vzorku a teploměrů a zlepšilo možnost získání kvantitativních údajů [3,10].



Obr. 18: Aparát pro alternativní DTA analýzu [3]

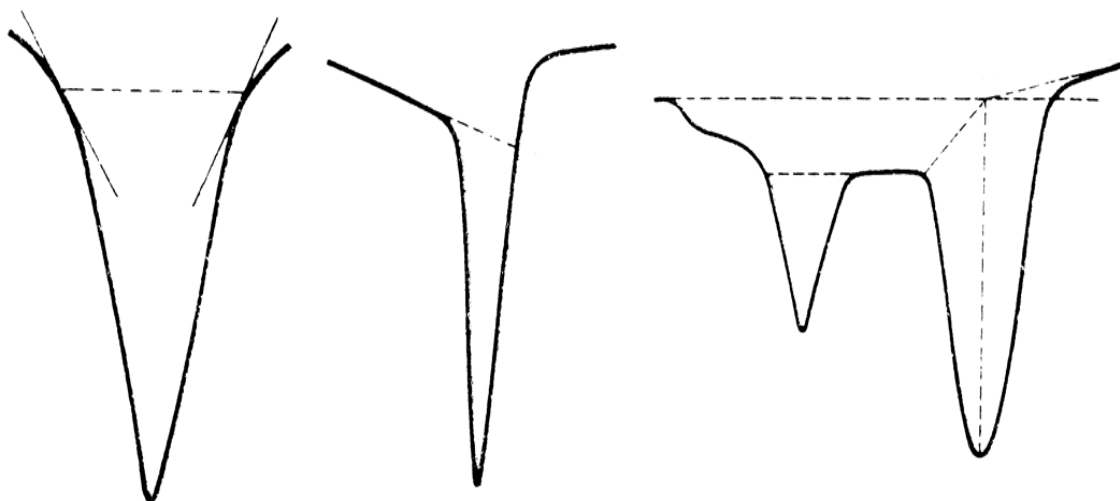
4.1 DTA křivka

Jak již bylo zmíněno, výstupem z DTA měření je diferenčně-termicko-analytická křivka (obr. 19). Na křivce je vidět základní (vodorovnou) část, která znázorňuje úsek měření, kdy ve vzorku nedochází k žádnému termickému jevu. Pokud by došlo ve vzorku k termickému jevu, který může být exotermický nebo endotermický, tak se na křivce vytvoří pík [10].



Obr. 19: Idealizovaná DTA křivka [8]

Probíhá-li ale při měření termický efekt, není pak v některých případech vůbec snadné určit, kde se přesně v teplotní ose měřená křivka odchyluje od základní čáry. Je to způsobeno rozdíly v termických vlastnostech vzorku a referenčního vzorku, asymetrií v držácích vzorku a referenčního vzorku. To může vést k tomu, že základní čára se sklání a prohýbá a po skončení termického efektu se nevrátí do původního trendu základní čáry. Byly proto vyvinuty různé postupy, jak konstruovat základní čáru pod píkem. Na obrázku 20 lze vidět některé konstrukce sloužící k nalezení této základní čáry [10].



Obr. 20: Některé způsoby nalezení základní čáry pro vyhodnocení plochy efektu na křivce DTA [2]

4.2 Vyhodnocení DTA křivky

Při vyhodnocování DTA křivky jsou pro nás důležité tyto veličiny: teplota počátku a ukončení termického efektu, teplota vrcholu píku, plocha efektu a množství (hmotnost) vyhodnocovaného vzorku. DTA křivka lze vyhodnotit kvalitativně i kvantitativně [2].

4.2.1 Kvalitativní vyhodnocení

Při kvalitativním posouzení DTA křivky mohou být uplatněny tyto analytické možnosti ve vyhodnocení [10]:

- určení čistoty a složení
- průběh fázových diagramů
- přesné stanovení termických jevů: tání, dehydratace, těkání, varu, rozkladu, polymorfních přechodů atd.
- stanovení reaktivity, stability a kompatibility pevných látek a kapalin

4.2.2 Kvantitativní vyhodnocení (určení entalpických změn)

Základem tohoto stanovení je určení uspokojivé základní čáry, která umožní spolehlivě identifikovat začátek a konec naměřeného píku při termickém přechodu. Poté dokážeme určit

plochu píku, která je pro toto vyhodnocení zásadní. Plocha A je přímo úměrná entalpii přechodu vzorku ΔH a dá se vyjádřit následující rovnicí [10]:

$$\Delta H = A \times \frac{K}{m} \quad (4.1)$$

Kde m je hmotnost vzorku a K je kalibrační konstanta, kterou získáme proměřením kalibračního standartu [10].

4.3 Faktory ovlivňující DTA měření

Vývojem zařízení pro DTA se získalo mnoho nejrůznějších konstrukčních řešení, což mělo za následek špatnou shodu mezi výsledky získanými na různých zařízeních různými autory. To se hlavně týká teploty vrcholu píku, jeho tvaru a velikosti. Z tohoto důvodu byla věnována pozornost standardizaci experimentů a zjišťování faktorů, které mohou ovlivňovat průběh křivky. Zjistilo se, že výsledky DTA měření jsou ovlivněny faktory souvisejícími s typem zařízení, experimentálními podmínkami, fyzikálními a chemickými vlastnostmi vzorku [2,8].

4.3.1 Vlivy plynoucí z charakteru zařízení

U komerčně vyráběných přístrojů jsou tyto faktory zanedbatelně ovlivnitelné, a proto je třeba na ně při konstrukci dbát [8]. Tyto vlivy ovlivňuje [2,8]:

- tepelný zdroj a teplotní regulační systém
- systém záznamu DTA křivky (citlivost)
- systém měření teploty (druh termočlánku, velikost jeho svaru a umístění ve vzorku)
- konstrukce pece (tvar, velikost)

4.3.2 Vlivy plynoucí z experimentálních podmínek

Vlivy experimentálních podmínek vycházejí z možností a variant, s jakými může zařízení pracovat, a které si může uživatel volit [8]. Patří sem [2,8]:

- materiál referenčního vzorku
- atmosféra a rychlost jejího proudění
- rychlost ohřevu
- způsob umístění a úpravy vzorku (velikost, hmotnost, udusání vzorku apod.)

4.3.3 Chemické a fyzikální vlastnosti vzorku

Mezi chemické a fyzikální vlastnosti, které nejvíce ovlivňují chování vzorku při měření, patří stupeň krystalizace, tepelná a teplotní vodivost, hustota a tepelná kapacita.

5 Termická analýza paliv

Termická analýza je taková analytická metoda, která může mít veliký přínos při vyhodnocování vlastností paliv, jak fosilních tak i biomasy. Lze s její pomocí určit zápalné teploty, množství uvolněné energie při spalování, hmotnostní změny při spalování (např. kolik z daného množství paliva zbyde popelovin), charakter reakce (endotermický, exotermický), reakční kinetiku apod. Pro vyhodnocování vlastností paliv se nejčastěji využívají metody termické analýzy, jako jsou TG, DTA a DSC¹.

Pro mé laboratorní experimenty jsem si vybral fosilní palivo, konkrétně hnědé uhlí, které jsem analyzoval pomocí TG a DTA metody. Proto se dále ve své práci budu zabývat stručným složením uhlí pro lepší pochopení vyhodnocení měření, a také se budu zabývat měřící aparaturou a samotným měřením.

5.1 Základní složky hnědé uhlí

Hnědé uhlí, jakožto surové palivo, se skládá ze tří základních částí, a to vody, popelovin a hořlaviny. Voda a popeloviny jsou brány jako neúčinná část paliva, tzv. balast. Hořlavina (prchavá, neprchavá) je naopak užitečná část paliva [13].

Tab. 3: Základní složení hnědé uhlí [13]

Surové palivo			
voda	popeloviny	hořlavina	
	balast	prchavá	neprchavá
bezvodé uhlí (sušina)			

5.1.1 Voda v palivu

Voda (H_2O) je v palivu nežádoucí, protože snižuje výhřevnost paliva, zvyšuje objem spalin (vznik vodní páry po spálení paliva), pohlcuje část uvolněného tepla, čímž snižuje spalovací teplotu a v neposlední řadě urychluje při nízkých teplotách spalin (teplota spalin je pod hranicí rosného bodu) korozi ve spalovacích zařízeních [13].

5.1.2 Popeloviny v palivu

Popeloviny jsou v podstatě minerální látky obsažené v tuhém palivu před spálením. Jedná se zejména o Fe_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Na_2O . Spálením paliva z popelovin vznikne tuhý zbytek neboli popel (struska, škvára, popílek).

Negativní účinky popele spočívají v tom, že stěžuje přístup kyslíku k hořlavině, jeho částičky zanášejí kotel (zhoršují přenos tepla v kotli, ucpávají tahy kotle) a mohou způsobovat abrazi kotle [13].

5.1.3 Hořlavina v palivu

Hořlaviny jsou látky, které jsou nositelem tepla uvolněného spálením paliva. Těmito látkami jsou u hnědé uhlí: uhlík, vodík, síra, dusík a kyslík. Uhlík, vodík a síra se řadí mezi

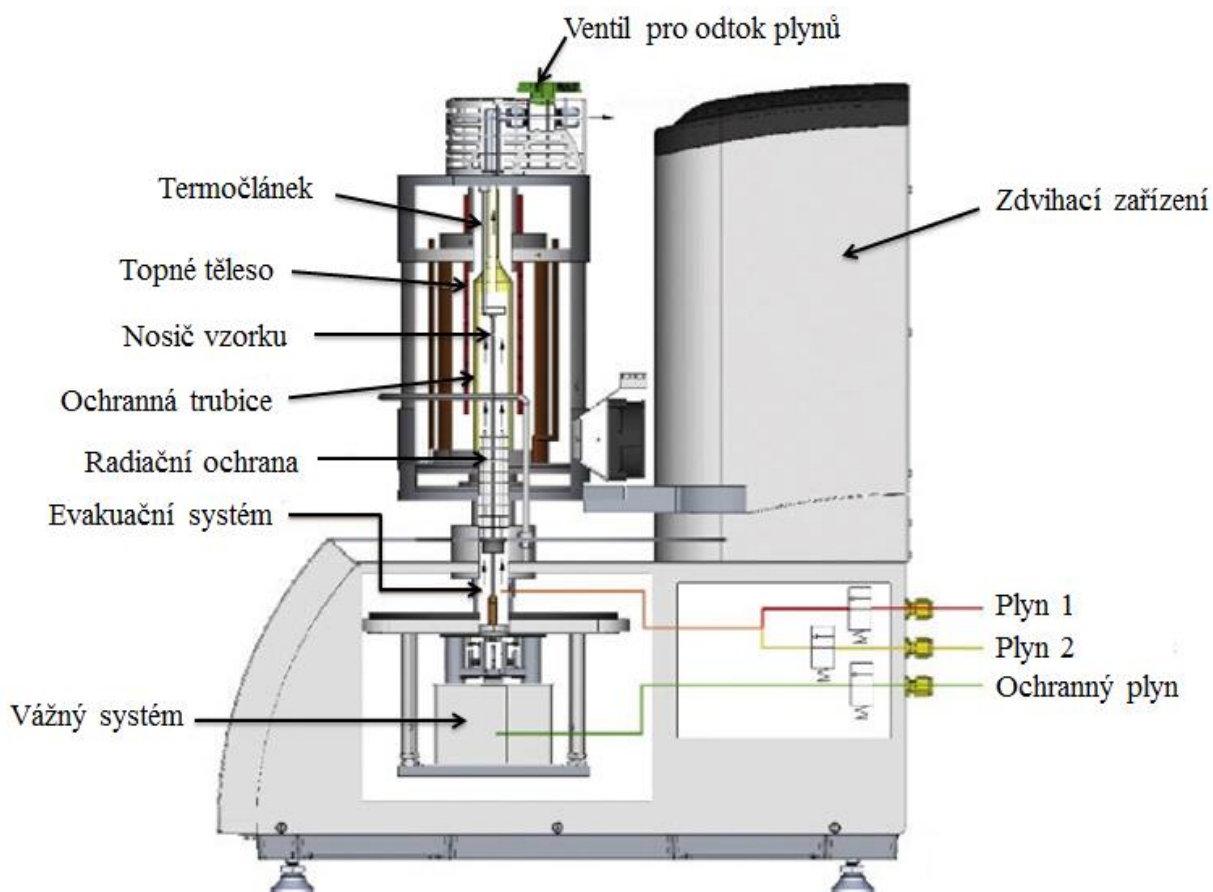
¹ Z angl. differential scanning calorimetry, tzn. diferenční snímání (kompenzační) kalorimetrie. Je to metoda, při které se měří rozdíl v tepelných tocích do vzorku a referenčního vzorku jako funkce teploty v průběhu kontrolovaného teplotního programu [10].

aktivní prvky (jejich oxidací vzniká teplo). Mezi pasivní prvky se řadí dusík (pouze prochází spalovacím procesem) [13].

Hořlavina se také dá dělit na prchavou a neprchavou. Prchavá hořlavina je podíl hořlaviny, který se uvolní při zahřátí paliva v rozmezí teplot 300 °C až 900 °C. Napomáhá vzněcování paliva v ohništi a stabilizuje spalovací proces. Neprchavá hořlavina je tuhý uhlík v palivu [13].

5.2 Měřicí zařízení

Zařízení, které bylo použito pro měření, bylo vyrobeno firmou NETSZSCH a nese označení STA 449 F3 Jupiter (obr. 21). Zkratka STA (simultální termická analýza) znamená, že zařízení je schopno měřit při jednom experimentálním měření více metod termické analýzy na jediném vzorku. V našem případě se jedná o metody TG a c-DTA², pomocí kterých lze měřit hmotnostní a energetické změny vzorku.



Obr. 21: Měřicí zařízení STA 449 F3 Jupiter [14]

Teplotní rozsah je závislý na materiálu pece. Zde se jedná o pec z karbidu křemíku, která může být použita do 1600 °C. Rychlost ohřevu lze regulovat, začíná na 0,001 °C/min a končí na 50 °C/min. Vážicí rozsah je až 35000 mg, avšak ovlivňuje přesnost TG měření, která se pohybuje okolo 0,1 µg. Zařízení zvládá inertní, oxidační, redukční, statickou

² Z angl. calculated differential thermal analysis, tzn. dopočítávaná diferenční termická analýza. Používá se v měřicích systémech s pouze jedním termočlánekem měřícím teplotu vzorku, kdy teplota chybějícího referenčního vzorku je nahrazena aktuální teplotou v peci [15].

a dynamickou atmosféru. Ta je regulována pomocí tří ventilů, z nichž dva jsou určeny pro vytvoření chtěné atmosféry působící na vzorek a jeden pro ochranu vážného systému [14].

V přední části zařízení se nacházejí signalizační diody pro plyn 1 (purge 1), plyn 2 (purge 2), ochranný plyn (protective) a stav zařízení (power). Dále se tam nachází ovládací tlačítka pro zvedací zařízení, avšak aby se dalo se zvedacím zařízením manipulovat, musí se zároveň s ovládacím tlačítkem stisknout pojistné tlačítko, které se nachází na boku zařízení. Je tu také displej, který poskytuje informace o stavu zařízení nebo průběhu měření.

Nastavení podmínek měření či vyhodnocení měření se provádí na počítači, který je se zařízením propojen, pomocí softwaru Proteus dodaného přímo k zařízení firmou NETSZSCH.



Obr. 22: Měřicí zařízení STA 449 F3 Jupiter [14]

5.3 Experimentální měření

Každé termicko-analytické (TA) experimentální měření je ovlivněno mnoha faktory. Sem hlavně patří vlivy plynoucí z charakteru zařízení, vlivy experimentálních podmínek a vlivy chemických a fyzikálních vlastností vzorku. V následujícím textu se především zaměřuji na experimentální podmínky, které jsou ovlivnitelné uživatelem. Také zde zmiňuji přípravu a původ vzorku a postup měření.

5.3.1 Vzorek

K měření byl použit vzorek hnědého uhlí z Ledvic. Konkrétně se jednalo o Ledvický ořech 1A (20–40 mm). Vzhledem k nevyhovující velikosti ho bylo nutno nadrtit na zrna zhruba o velikosti 3 mm, tak aby se vešel do nosiče vzorku (kelímku). Vzorek byl mezi jednotlivými experimenty skladován v suchém prostředí při pokojové teplotě.

5.3.2 Experimentální podmínky

Celkem byla provedena tři měření. Pro všechna byl použit stejný nosič vzorku, a to otevřený korundový (Al_2O_3) kelímek s objemem 5 ml. Jeho přesně změřená hmotnost byla 2783,43 mg. Jako vzorek byla použita zrna hnědého uhlí o velikosti zhruba 3 mm. Ve všech případech byla navážena hmotnost vzorku okolo 99 mg, přesné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4. Poté co byla zrna umístěna do kelímku, nebyla nijak stlačována pomocí lisu, ale bylo použito pouhého poklepu o stůl.

Rychlost ohřevu byla ve všech případech stejná, a to $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Teploty experimentů vždy začínaly na pokojové teplotě a končily na $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Hlavní odlišností jednotlivých měření byly použité atmosféry. V měření č. 1 byl použit jako atmosféra dusík (N_2). Při měření

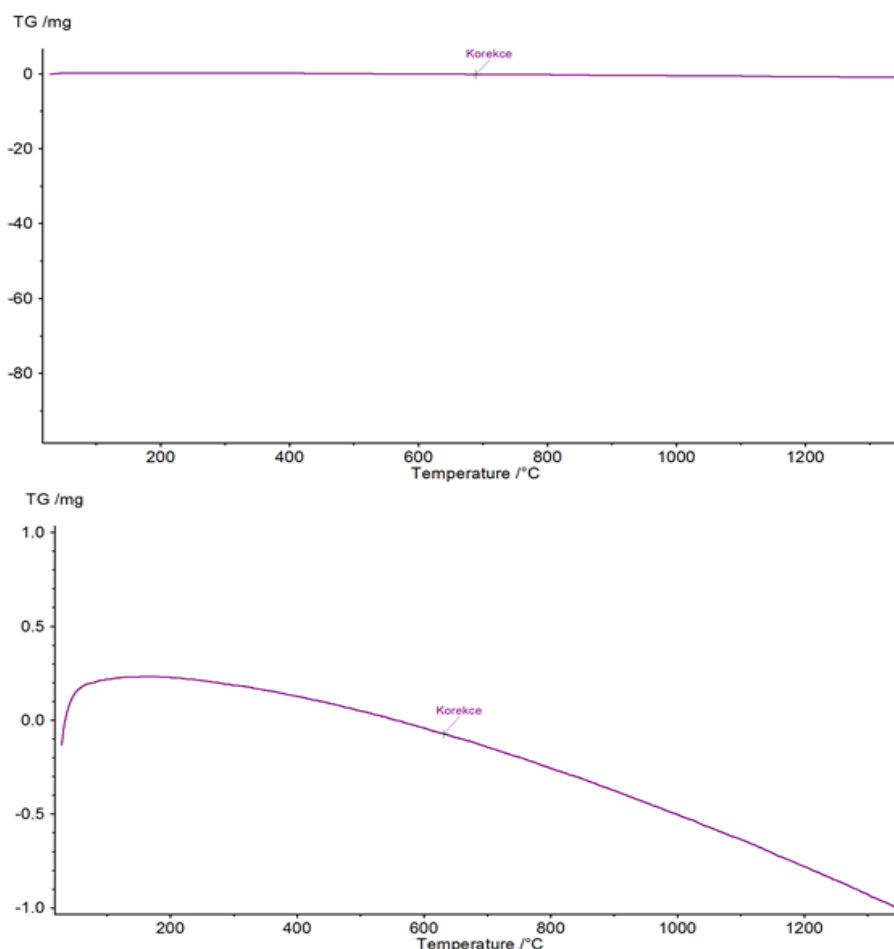
č. 2 byla použita směs kyslíku (O₂) a dusíku (N₂) v poměru 21:79. Během měření č. 3 byl jako počáteční atmosféra nastaven dusík, avšak po dosažení teploty 550 °C došlo ke změně na atmosféru tvořenou dusíkem a kyslíkem v poměru stejném jak v měření č. 2.

Tab. 4: Podmínky měření

Číslo měření	Hmotnost vzorku [mg]	Počáteční teplota měření [°C]	Koncová teplota měření [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Složení atmosféry
1	98,538	28	1400	10	100 % N ₂
2	98,630	28	1400	10	79 % O ₂ + 21 % N ₂
3	98,907	29	1400	10	do 550 °C: 100 % N ₂ od 550 °C: 79 % O ₂ + 21 % N ₂

5.3.3 Postup při měření

Jako první bylo nutno určit hmotnost kelímku. Ta se zjistila po jeho nasazení na vážný systém termováhy. Poté se vážící systém vynuloval, vložil do kelímku vzorek a určila hmotnost vzorku. Změřené hmotnosti se následně uvedli do vstupních parametrů v programu Proteus (PC), který také slouží k manipulaci s vážným systémem. Tyto údaje jsou důležité pro zjištění hmotnostních úbytků vzorku při měření. Dále se v Proteu nastavila rychlost ohřevu, teplotní parametry a typ atmosféry, který má při měření kolem vzorku proudit.



Obr. 23: Ukázka korekční křivky z měření č. 2 a její detail

Důležitým parametrem také bylo nastavení korekce. Ta se získala měřením „naprázdno“ (bez vzorku), kdy se nastaví stejné podmínky (rychlost ohřevu, atmosféra) jako při samotném experimentálním měření. Díky ní se odstraní z naměřených křivek odchylky způsobené např. konstrukcí zařízení. V našem případě byly korekce u všech měření téměř nulové.

Než se spustí měření, musí se opět vynulovat vážný systém a otevřít potřebné tlakové láhve (kyslík, dusík) na provozní tlak 50 kPa.

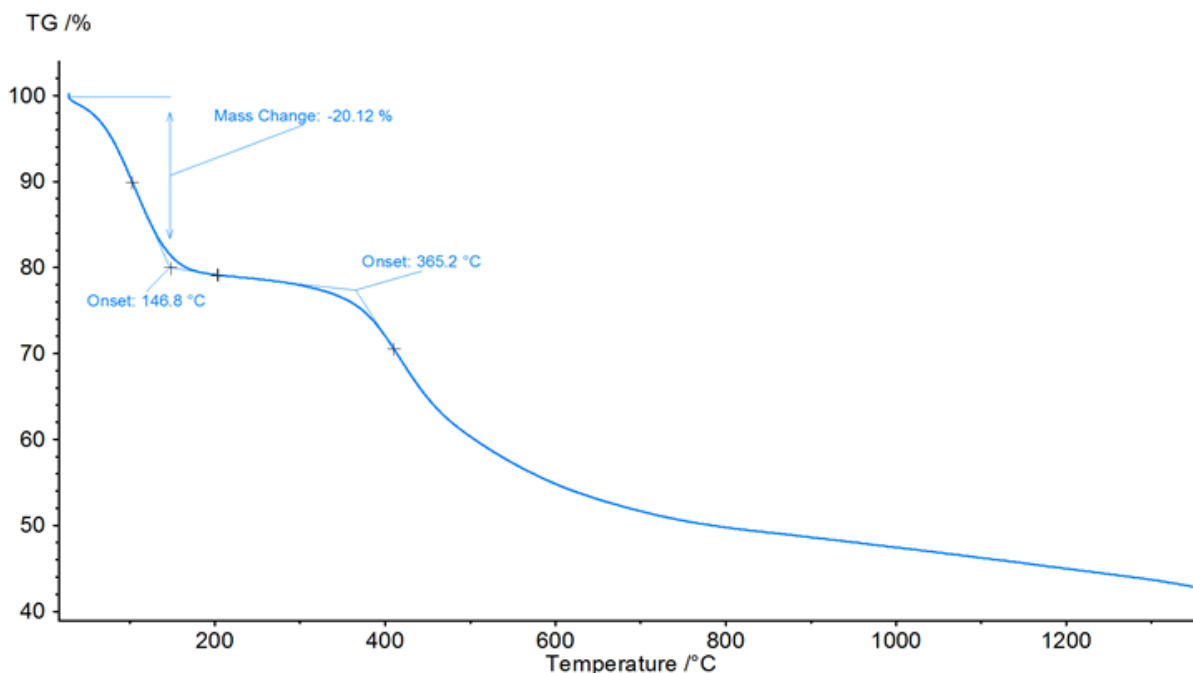
Po dokončení měření je lepší počkat několik desítek minut, než pec vychladne, aby nedošlo k úrazu. Vzorek se z kelímku odstraní a zařízení je připraveno na další měření.

5.4 Vyhodnocení experimentálního měření

Výstupem ze tří experimentálních měření jsou tři termogravimetrické křivky, které popisují chování hnědého uhlí v závislosti na teplotě. Dále to jsou tři DTA křivky, které nám ukazují endotermické a exotermické chování vzorku v závislosti na teplotě.

5.4.1 Termogravimetrické křivky

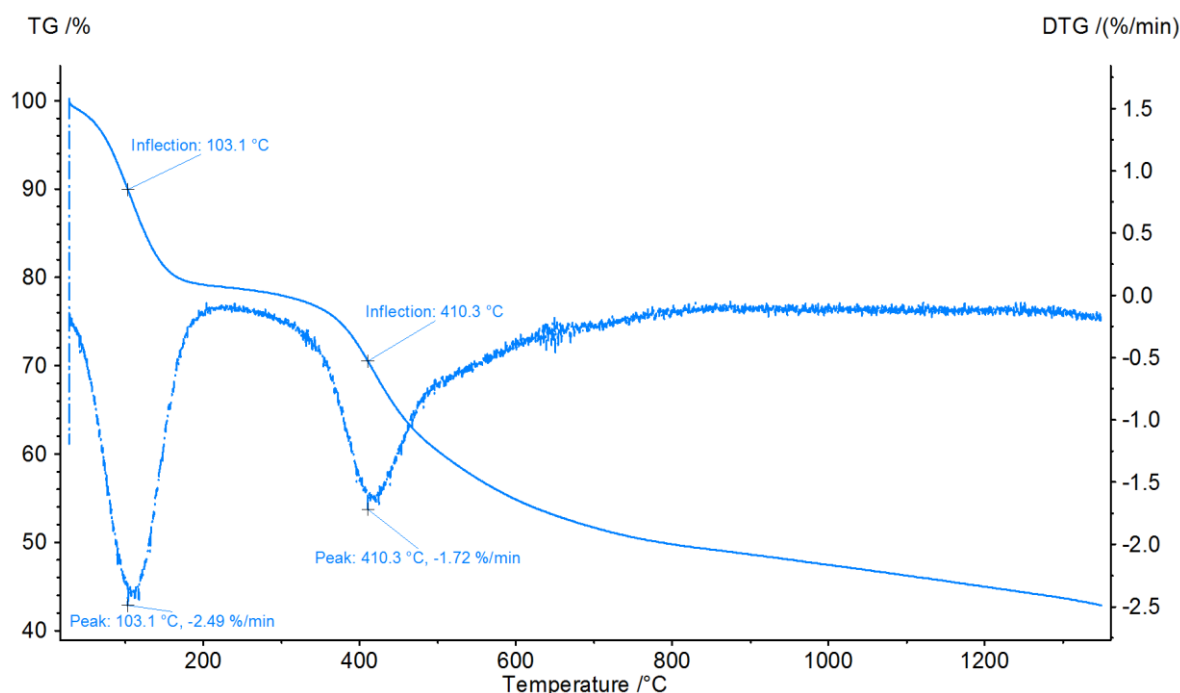
Na obrázku 24 lze vidět průběh TG křivky v dusíkové (N_2) atmosféře. Nejdříve dochází k dehydrataci vzorku až do teploty $146,8\text{ }^\circ\text{C}$. Množství vody zaujímá $20,12\%$ ($19,83\text{ mg}$) z celkové hmotnosti vzorku $98,538\text{ mg}$. Mezi $146,8\text{ }^\circ\text{C}$ a $365,2\text{ }^\circ\text{C}$ se nachází relativně neměnná oblast, kde dochází k úniku velmi malého množství reakčně vázané vody, plynů (CO_2 , CO , H_2S) a začínají vznikat páry uhlovodíků [16]. Od $365,2\text{ }^\circ\text{C}$ až do konce měření ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) dochází k uvolnění největší části látek ve formě dehtových a plyných produktů (např. uhlovodíků a vodíku), probíhá karbonizace³ [17]. Čím vyšší je teplota, tím více vzniká plyných produktů a je nižší podíl dehtu [16]. Lze pozorovat, že i přes vysoké teploty v závěrečném stádiu experimentu stále probíhá termický rozklad, tudíž nelze určit celkový hmotnostní úbytek a zbytek.



Obr. 24: TG křivka hnědého uhlí v dusíkové atmosféře

³ Proces, který probíhá za nepřístupu vzduchu, kdy při teplotě okolo $300\text{ }^\circ\text{C}$ nastává termický rozklad a okolo $900\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká uhlík ve formě koksu [16].

Derivací křivky z obrázku 24 se získá tzv. DTG křivka (obr. 25), která ukazuje hlavní trendy. Na křivce jsou zřetelně vidět vrcholy dvou píků, které odpovídají inflexním bodům na TG křivce. Tyto vrcholy (inflexní body) vyjadřují teploty (T_m), ve kterých dochází k maximální rychlosti úniku látek (R_m) [18]. To znamená, že v prvním případě je největší rychlost úbytku vlhkosti 2,49 %/min při teplotě okolo 100 °C (bodu varu vody) a ve druhém případě je největší rychlost úbytku prchavých látek ve formě dehtových a plyných produktů 1,72 %/min při teplotě 410,3 °C.



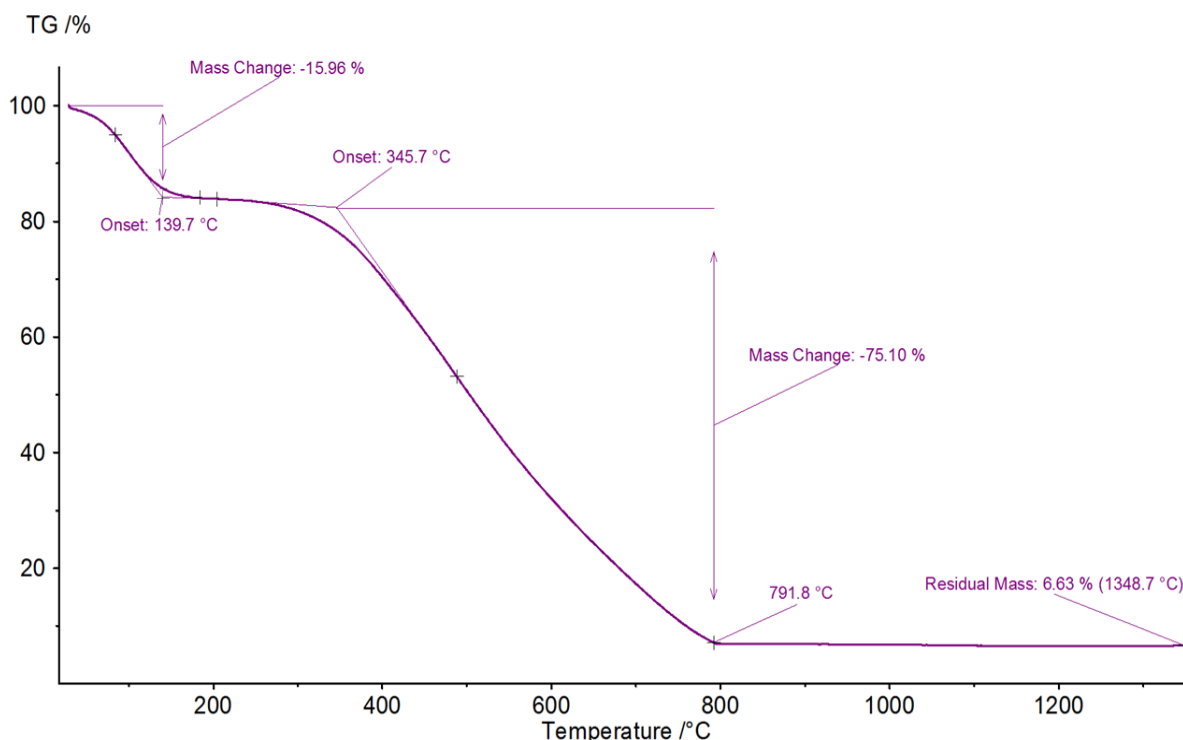
Obr. 25: DTG křivka v dusíkové atmosféře

V tabulce 5 jsou přehledně zobrazeny charakteristiky hnědého uhlí testovaného TG metodou v dusíkové atmosféře.

Tab. 5: Charakteristiky hnědého uhlí v dusíkové atmosféře

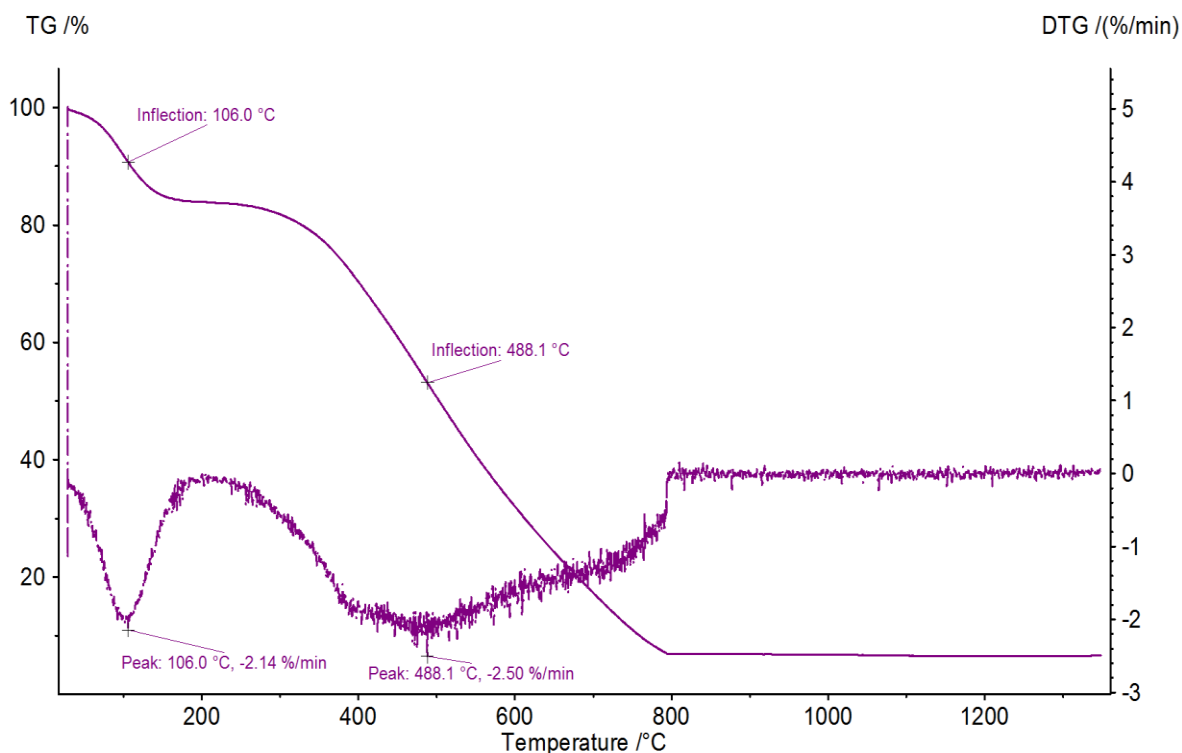
Proces	Hmotnostní úbytek [%]	Hmotnostní úbytek [mg]	R_m [%/min]	T_m [°C]
Dehydratace	20,12	19,83	2,49	103,1
Termický rozklad	-	-	1,72	410,3

V průběhu TG křivky ve vzdušné atmosféře (21 % kyslíku a 79 % dusíku) na obrázku 26 lze také pozorovat schod vzniklý dehydratací, která probíhá až do teploty 139,7 °C. V tomto případě však vzorek obsahuje jen 15,96 % (15,76 mg) vlhkosti z celkové hmotnosti vzorku 98,63 mg. Důvod této odchylky je podrobně vysvětlen při popisu obrázku 29. Mezi teplotami 139,7 °C a 345,7 °C dochází k uvolňování velmi malého množství reakčně vázané vody a začíná se uvolňovat prchavá hořlavina, která se při 345,7 °C vznítí, jedná se o tzv. teplotu vznícení (T_i). V rozmezí teplot 345,7 °C až 791,8 °C tedy dochází k hoření prchavé a neprchavé hořlaviny, kdy teplota 791,8 °C je teplotou vyhoření paliva (T_b). Jak lze vidět na křivce, za touto teplotou už nedochází k žádným hmotnostním změnám a lze konstatovat, že uhlí už neobsahuje žádnou hořlavinu. Úbytek hmotnosti vzniklý hořením činí 75,10 % (74,07 mg). Hmotnostní zbytek je tvořen z popelovin (popelé), které jsou popsány v kapitole 5.1.2. Tento zbytek zaujímá 6,63 % (6,54 mg) z celkové hmotnosti vzorku.



Obr. 26: TG křivka hnědého uhlí ve vzdušné atmosféře

DTG křivka, vzniklá derivací TG křivky hnědého uhlí ve vzdušné atmosféře (obr. 27), stejně jako v předchozím případě, ukazuje maximální rychlosti úniku látek. Inflexní body na TG křivce značí teploty (T_m), při kterých k této maximální rychlosti úbytku látek (R_m) dochází. Nejvyšší zaznamenaná rychlost úbytku vlhkosti 2,14 %/min je okolo teploty 100 °C (bod varu vody) a nejvyšší vyhodnocená rychlost úbytku hmotnosti hořlaviny 2,50 %/min je při teplotě 488,1 °C.



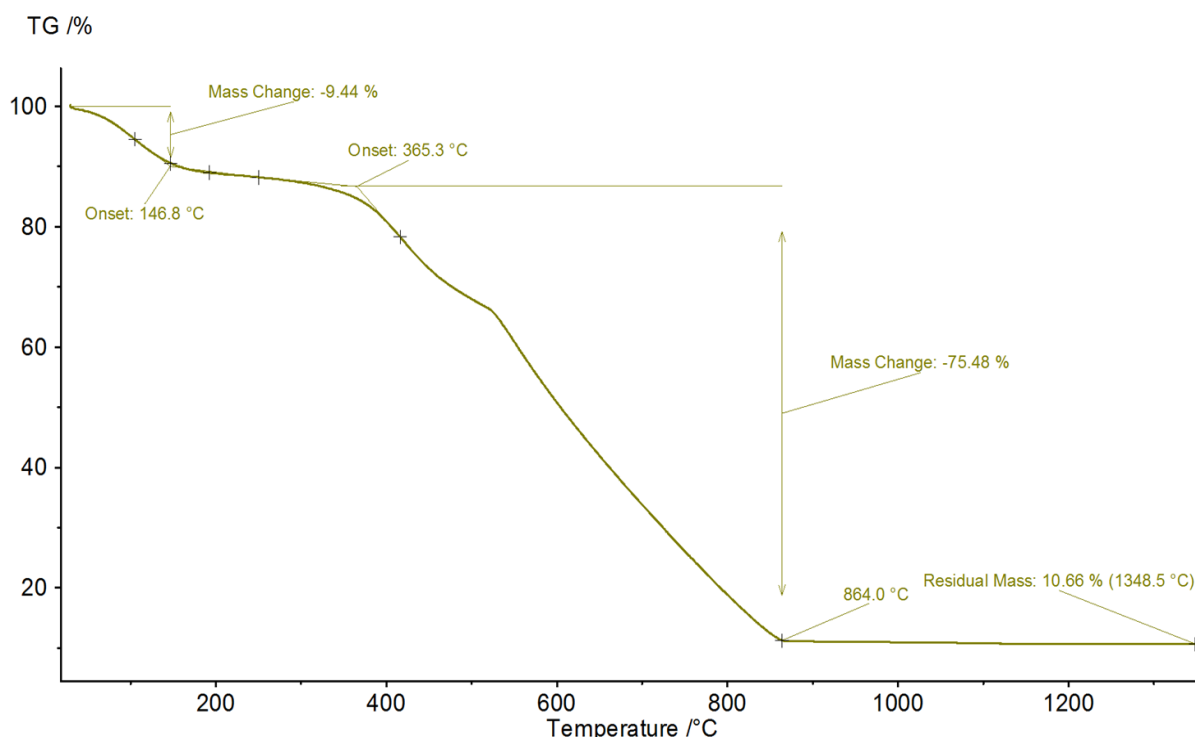
Obr. 27: DTG křivka hnědého uhlí ve vzdušné atmosféře

V tabulce 6 jsou přehledně zobrazeny charakteristiky hnědého uhlí testovaného TG metodou ve vzdušné atmosféře.

Tab. 6: Charakteristiky hnědého uhlí ve vzdušné atmosféře

Proces	Hmotnostní úbytek [%]	Hmotnostní úbytek [mg]	R_m [%/min]	T_m [°C]	T_i [°C]	T_b [°C]
Dehydratace	15,96	15,76	2,14	106	-	-
Termický rozklad	75,10	74,07	2,5	488,1	345,7	791,8

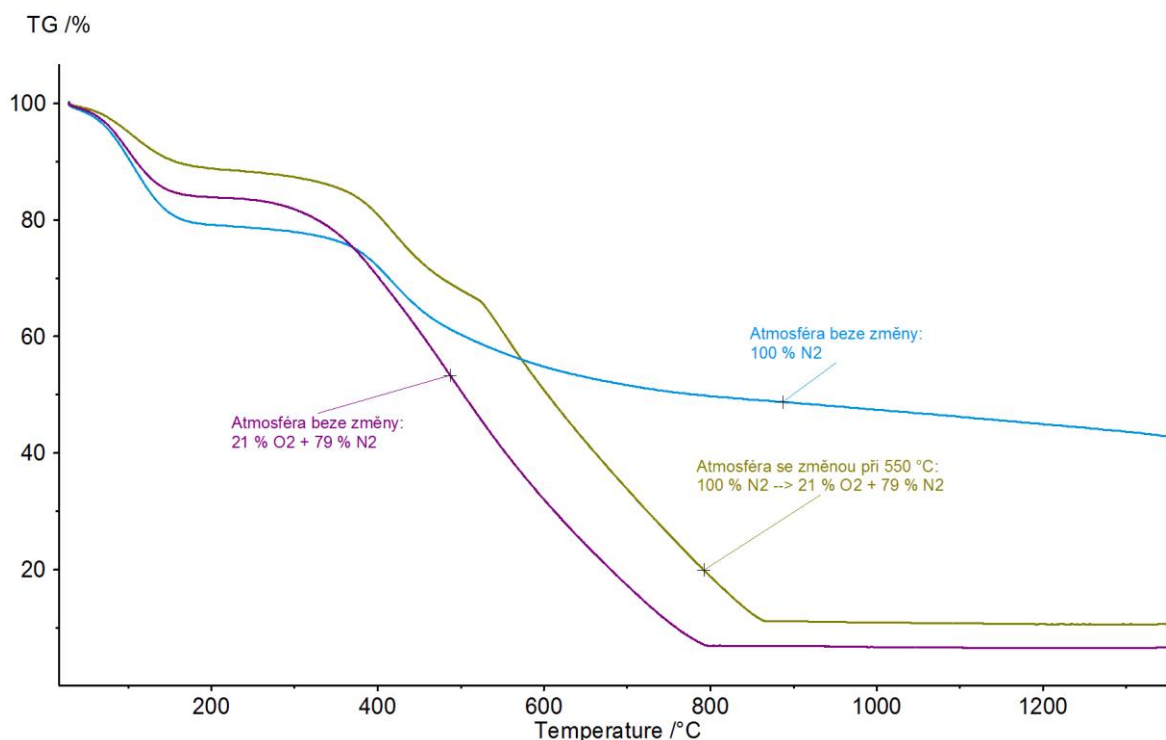
Kombinace dvou předchozích měření je znázorněna na obrázku 28, kdy do 550 °C je dusíková atmosféra a nad 550 °C je změna na vzdušnou atmosféru. V dusíkové atmosféře dochází k dehydrataci až do 146,8 °C, stejně jako v předchozím případě dusíkové atmosféry. Konečné množství odloučené vlhkosti je 9,44 % (8,86 mg) z celkové hmotnosti vzorku 98,907 mg. Množství vlhkosti je opět odlišné a je vysvětleno stejně jako v předchozím případě v textu k obrázku 29. V rozmezí teplot 146,8 °C až 365,3 °C dochází k úniku velmi malého množství reakčně vázané vody, plynů (CO_2 , CO , H_2S) a začínají vznikat páry uhlovodíků. Nad teplotou 365,3 °C se uvolňují látky ve formě dehtových a plyných produktů (např. uhlovodíků a vodíku). Některé látky z těchto plyných produktů lze považovat za hořlavinu (vodík, metan), která se při 550 °C, kdy nastane změna dusíkové atmosféry na vzdušnou, vznítí. Na křivce je tato oblast zřetelně vidět. Dále už probíhá hoření hořlaviny jako v předchozím případě vzdušné atmosféry. Hmotnostní úbytek mezi 365,3 °C a 864 °C je 75,48 % (74,65 mg). Tento hmotnostní úbytek je téměř totožný s úbytkem, který vznikl ve vzdušné atmosféře mezi teplotami 345,7 °C a 791,8 °C. Za teplotou 864 °C již nedochází k žádným hmotnostním změnám. Hmotnostní zbytek, který je tvořen z popele činí 10,66 % (10,55 mg).



Obr. 28: TG křivka hnědého uhlí do 550 °C v dusíkaté atmosféře, dále ve vzdušné atmosféře

Porovnání všech TG měření je znázorněno na obrázku 29. Už od počátku je zřetelné, že průběh křivek je rozdílný i když by křivky měly do určité teploty (odpaření veškeré vlhkosti) splývat. Tento odlišný průběh je způsoben rozdílnou vlhkostí vzorků na začátku měření.

Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.3.1, vzorky byly skladovány v suchém prostředí při pokojové teplotě, což zapříčinilo jejich postupné vysušování. Vzhledem k tomu, že jednotlivá měření se prováděla s odstupem času i několika týdnů, byl postupný úbytek vlhkosti značný. Dalším faktorem, který tvar křivek mohl ovlivnit, byla rozdílná hmotnost vzorků (kapitola 3.4.2). Ale vzhledem k tomu, že hmotností rozdílly se pohybují jen v rozmezí desetin miligramu, tak tento faktor bude téměř zanedbatelný. Křivka vzniklá v dusíkové atmosféře a křivka vzniklá v atmosféře se změnou jsou až do teploty 550 °C souběžné. Kdyby tedy měly vzorky stejnou počáteční vlhkost, tak by do této teploty (550 °C) byly téměř identické. Dále si lze všimnout, že křivka se změnou atmosféry je od 550 °C souběžná s křivkou, která byla získána ve vzdušné atmosféře (byly nastartovány stejné termické procesy). Teplota vyhoření (T_b) je ale vyšší. To je způsobeno pozdější iniciací hoření a vyšší hmotnostní zbytek je způsoben termickými procesy v dusíkové atmosféře před teplotou 550 °C.



Obr. 29: Porovnání naměřených TG křivek hnědého uhlí

Na obrázku 30 lze vidět výsledné produkty, které zbyly z jednotlivých experimentálních měření v odlišných atmosférách.



Obr. 30: Výsledné produkty po experimentálním měření. Zleva: dusíková atmosféra, vzdušná atmosféra, atmosféra se změnou

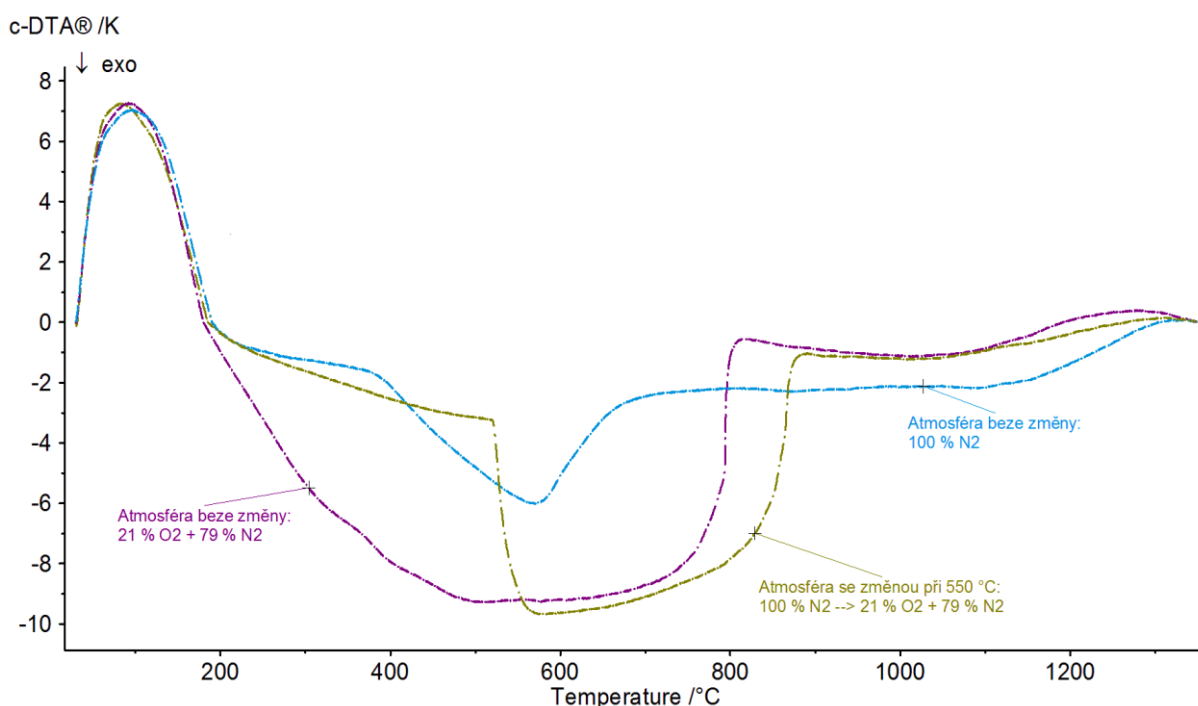
5.4.2 DTA křivky

Na naměřených DTA křivkách (obr. 31) lze pozorovat oblasti, kde dochází k endotermickým a exotermickým reakcím. U všech vzorků dochází nejdříve k endotermické reakci, která je potřebná k dehydrataci vzorků. Tato endotermická reakce je ve všech případech podobná. K největšímu odběru tepla dochází okolo 100 °C, kdy dochází ke skupenské přeměně vody na vodní páru.

V dusíkové atmosféře je po této endotermické reakci vidět nástup mírné exotermické reakce způsobené termickým rozkladem. Jak je vidět z průběhu křivky, uvolní se jen malé množství tepla.

Ve vzdušné atmosféře je však tato exotermická reakce mnohonásobně větší, tím pádem je uvolněno mnohonásobně více tepla, což je způsobeno hořením hořlaviny. Po jejím vyčerpání dochází k ukončení této exotermické reakce.

Atmosféra se změnou se vyznačuje prudkým nástupem exotermické reakce okolo 550 °C po změně dusíkové atmosféry na vzdušnou. Poté jako v předchozím případě probíhá stejně až do vyčerpání hořlaviny. Rozdílná je však teplota ukončení této reakce. Jak již bylo uvedeno v kapitole 5.4.1, je to způsobeno termickými procesy v dusíkové atmosféře před teplotou 550 °C a pozdější iniciací hoření.



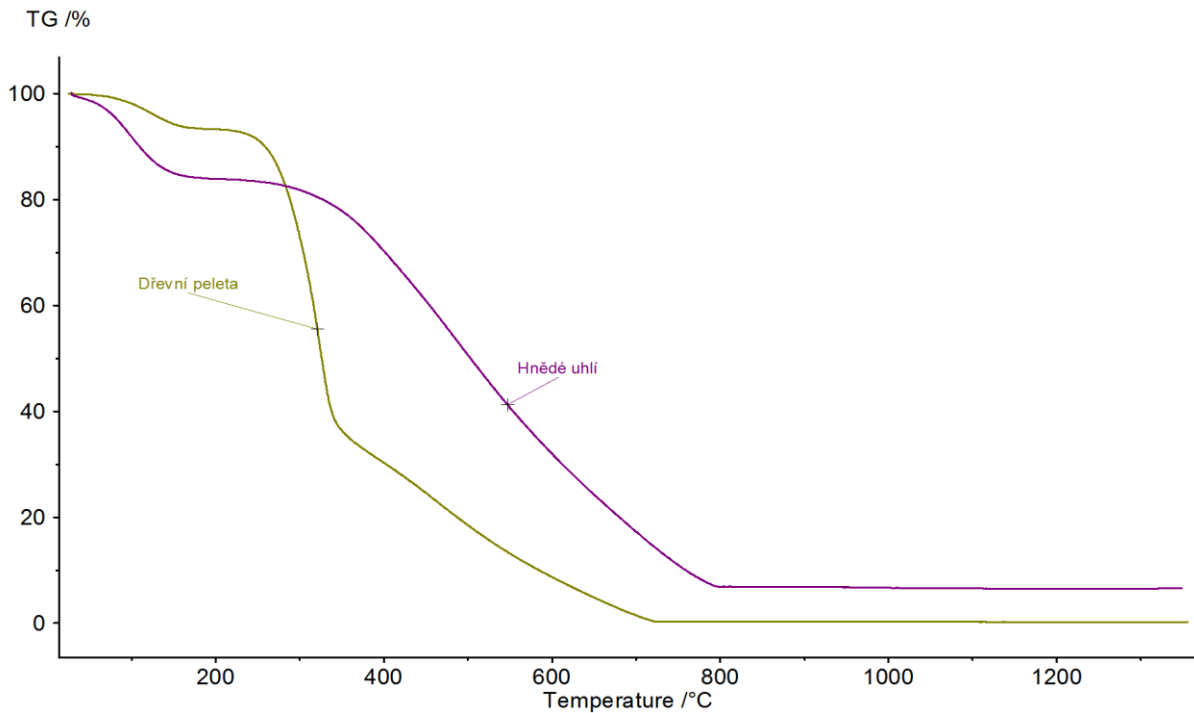
Obr. 31: DTA křivky hnědého uhlí

5.5 Porovnání hnědého uhlí a dřevní biomasy

Porovnáním TG křivek hnědého uhlí a dřevní biomasy, konkrétně dřevní pelety, které vznikly ve vzdušné atmosféře (došlo tedy k hoření hořlaviny) lze zjistit několik faktů.

Na obrázku 32 je dobře vidět, že dřevní peleta má menší vlhkost než hnědé uhlí. To je dáno tím, že při výrobě dřevních pelet se vstupní dřevní biomasa suší. Dále iniciace hoření u dřevní pelety probíhá při nižší teplotě než u hnědého uhlí. To je dáno složením dřevní biomasy, která se skládá z celulózy, hemicelulózy a ligninu. Tyto jednotlivé složky začínají podléhat termickému rozkladu dříve, a také u nich termický rozklad dříve končí oproti hně-

děmu uhlí. Dalším důležitým faktem je, že po úplném spálení dřevní pelety zůstal téměř nulový hmotnostní zbytek (popel). To o hnědém uhlí říci nelze.



Obr. 32: TG křivky hnědého uhlí a dřevní pelety

Závěr

V první části práce byla definována termická analýza a popsán historický vývoj termických zařízení až do období, kdy vznikly první přístroje pro termickou analýzu. Byla tu popsána organizace ICTAC, která má v oblasti termické analýzy celosvětově dominantní postavení. A také tu byl stručně popsán obecný postup měření a následné vyhodnocování křivek z termického měření.

Druhá část práce se zabývala základním rozdělením metod termické analýzy a výčtem konkrétních metod. Tyto konkrétní metody nebyly nijak podrobně popisovány až na termogravimetrickou analýzu (TG) a diferenční termickou analýzu (DTA), které byly použity v kapitole 5 pro termickou analýzu hnědého uhlí. U obou těchto metod byly popsány typy termických křivek, které mohou vzniknout při experimentálním měření, způsob jejich vyhodnocení a princip měření. Dále byly u těchto metod popsány vlivy, které mohou v menší či větší míře ovlivňovat výsledné tvary termických křivek, a tím zkruslovat a znehodnocovat naměřené výsledky.

V poslední části práce bylo rozebráno základní složení hnědého uhlí pro snazší pochopení vyhodnocení termických křivek z experimentálního měření. Bylo zde také popsáno zařízení STA 449 F3 Jupiter od firmy NETZSCH pomocí kterého bylo realizováno experimentální měření, a také tu byl popsán zmíněný program Proteus, pomocí kterého byly křivky z měření vyhodnoceny.

Pro měření bylo využito metod TG a DTA. Pomocí metody TG byly na křivkách, vzniklých v dusíkové a vzdušné atmosféře, pozorovány termické procesy, jako je dehydratace nebo termický rozklad materiálu a byly určeny hmotnostní úbytky, maximální rychlosti hmotnostního úbytku (R_m) a teploty jim odpovídající (T_m). U křivky vzniklé ve vzdušné atmosféře byl navíc zjištěn hmotnostní zbytek (popel) 6,63 % (6,54 mg z celkových 98,63 mg), a také charakteristické teploty jako je teplota vznícení (T_i) a teplota vyhoření (T_b) hnědého uhlí, kde $T_i = 345,7 \text{ °C}$ a $T_b = 791,8 \text{ °C}$. Tyto teploty byly získány extrapolováním křivek. Křivka získána změnou atmosféry sloužila jen pro porovnání, zda předchozí měření ve vzdušné nebo dusíkové atmosféře nebyla znehodnocena faktory ovlivňující termogravimetrické měření.

Vyhodnocením DTA křivek bylo potvrzeno, že ve vzdušné atmosféře se ze vzorku díky hoření uvolní mnohem větší množství tepelné energie než ze vzorku, který byl vystaven pouze dusíkové atmosféře.

Porovnáním hnědého uhlí a dřevní pelety se dospělo k tomu, že dřevní peleta obsahovala mnohem méně vody, což bylo způsobeno sušením při její výrobě, a také že má nižší teplotu vznícení a vyhoření. Nízké hodnoty těchto charakteristických teplot oproti hnědému uhlí jsou dány odlišným složením, a to hemicelulózou, celulózou a ligninem. Hnědé uhlí mělo také oproti dřevní peletě větší hmotnostní zbytek, která ho měla téměř nulový (tzn. velmi malé množství popela).

Termická analýza zahrnuje skupinu laboratorních metod, které mají velice široké využití. Tyto metody jsou velmi přesné a perspektivní, avšak jejich správné vyhodnocování je náročné. Pro kvalitní vyhodnocení je třeba dobře rozumět zkoumané problematice, znát vlastnosti analyzovaného materiálu a mít mnohaletou praxi, která je v tomto oboru neocenitelná.

Seznam použitých zdrojů

- [1] HAINES, Edited by P.J. a G CONTRIBUTORS. *Principles of thermal analysis and calorimetry* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002 [cit. 2015-02-14]. ISBN 978-184-7551-764. Dostupné z: <http://site.ebrary.com/lib/vutbrfme/reader.action?docID=10621291>
- [2] BLAŽEK, Antonín. *Termická analýza*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1972, 294 s. Moderní metody v chemické laboratoři.
- [3] BROWN, Edited by Michael E. *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications* [online]. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004 [cit. 2015-02-14]. ISBN 978-030-6484-049. Dostupné z: <http://site.ebrary.com/lib/vutbrfme/reader.action?docID=10067343>
- [4] GALLAGHER, Edited by Michael E. Brown and Patrick K. *Handbook of thermal analysis and calorimetry* [online]. Amsterdam: Elsevier Science, 2008 [cit. 2015-02-14]. ISBN 978-008-0556-314. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTACRAT2/handbook-thermal-analysis/handbook-thermal-analysis>
- [5] *ICTAC: International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://www.ictac.org/>
- [6] ŠESTÁK, J. *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek*. Praha: ACADEMIA, 1982, 345 s.
- [7] VALLERIANI, Matteo. *Galileo engineer*. New York: Springer, c2010, xxii, 320 p. Boston studies in the philosophy of science, v. 269. ISBN 978-90-481-8645-7.
- [8] ROSICKÝ, Jaroslav. *Termická analýza*. Praha: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR, 1989, 160 s.
- [9] DUNN, J.G. Thermogravimetric Analysis. *Characterization of Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2002-10-15, č. 1, s. 344-362. DOI: 10.1002/0471266965.com029. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471266965.com029>
- [10] SLOBODIAN, Petr. *Termická analýza materiálů*. 1. vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014, 153 s. ISBN 978-80-7454-403-3.
- [11] CHILDS, Peter R.N. Thermocouples. *Practical Temperature Measurement*. Elsevier, 2001, s. 98. DOI: 10.1016/B978-075065080-9/50005-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750650809500058>
- [12] DUVAL, C, Jiří RŮŽIČKA a Jiří STARÝ. *Thermal methods in analytical chemistry. Substoichiometric analytical methods*. Editor Gyula Svehla. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976, 322 s. Comprehensive analytical chemistry, vol. 7. ISBN 04-444-1166-6.

- [13] BALÁŠ, Marek. *Kotle a výměníky tepla*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2009, 109 s. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně). ISBN 978-80-214-3955-9.
- [14] STA 449 F3 Jupiter®: Simultaneous TGA-DSC. *NETZSCH* [online]. [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html#!tabs/technique>
- [15] Proteus® software: Integrated measuring and evaluation software. *NETZSCH* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/software/proteus.html>
- [16] FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ PARDUBICE. 2009. *PŘEHLED ZÁKLADNÍCH C-SUROVIN A JEJICH ZPRACOVÁNÍ*. Pardubice. Dostupné také z: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-csuroviny.pdf>
- [17] MA, Shengping, J. O. HILL a S. HENG. 1989. A thermal analysis study of the pyrolysis of Victorian brown coal. *Journal of Thermal Analysis* [online]. **35**(3): 977-988 [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1007/BF02057254. ISSN 0368-4466. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02057254>
- [18] MA, Shengping, J. O. HILL a S. HENG. 1989. A thermal analysis study of the oxidation of brown coal chars. *Journal of Thermal Analysis* [online]. **35**(5): 1611-1619 [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1007/BF01912936. ISSN 0368-4466. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01912936>

Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratka	Význam
c-DTA	Kalkulovaná diferenční termická analýza
DETA	Dielektrická termická analýza
DMA	Dynamická mechanická analýza
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
DTG	Derivační termogravimetrie
EGA	Analýza uvolněných plynů
ETA	Emanační termická analýza
ICTA	Mezinárodní konfederace termické analýzy
ICTAC	Mezinárodní konfederace termické analýzy a kalorimetrie
PC	Osobní počítač
STA	Simultánní termická analýza
TA	Termická analýza
TD	Termodilatometrie
TG, resp. TGA	Termogravimetrie
TL	Termoakustimetrie
TMA	Termomechanická analýza
TSA	Termosonimetrie
TSC	Tepelně stimulovaný proud

Symbol	Význam	Jednotka
A	Plocha píku	[K/s]
K	Kalibrační konstanta	[J/(K×s)]
m	Hmotnost	[kg]
R _m	Maximální rychlost úbytku hmotnosti	[%/min]
T	Teplota	[°C]
T ₀	Teplota srovnávacího zdroje	[°C]
T ₁	Teplota termoelektrického spoje	[°C]
T _b	Teplota vyhoření paliva	[°C]
T _i	Teplota vznícení paliva	[°C]
T _m	Teplota inflexního bodu	[°C]
T _{onset}	Extrapolovaná teplota	[°C]
T _p	Maximální teplota píku	[°C]
ΔH	Entalpie přechodu	[J]
Δm	Rozdíl hmotností	[kg]
ΔT	Rozdíl teplot	[°C]