

Termoanalytické štúdium biomasy

Júlia Kádárová¹, Eudmila Turčániová¹ a Kornel Csach²

Thermoanalytic Study of Biomass

*This paper presents the results of thermoanalytic study of stem (*Pragmites Australis*) in comparison with lignin and cellulose standards. The TGA curve of real biomass sample has a similar behaviour character as the standard lignin curve. DTGA and DTA curves indicate in a transformation of phase changes the cellulose structure and endothermic degradation of extractive matters. The thermoanalytic method is not suitable for the quantitative analytical identification of lignin and cellulose in the biomass.*

Key words: biomass, stem, TGA, DTGA, DTA, mechanic activation

Úvod

Biomasa je v súčasnosti masívne sa rozmáhajúcim ekologickým palivom, ktoré má potenciál nahradiť v niektorých prípadoch klasické palivá. V budúcnosti sa v rámci celej Európskej únie uvažuje so zavedením uhlíkovej dane, ktorá má byť uvalená na všetky fosilne palivá. Biomasa je považovaná za uhlíkovo neutrálnu, preto bude od tohto poplatku oslobodená.

Aby bolo možné využiť biomasu v čo najširšom rozsahu a za čo najvýhodnejších ekonomických a ekologických podmienok, je potrebné poznať jej zloženie. Medzi veľmi významné zložky biomasy, vplyvajúce na jej správanie počas spaľovania, zhutňovania, či splyňovania, patria lignín a celulóza. Stanovenie obsahu týchto dvoch zložiek klasickou chemicko – analytickou metódou je časovo aj finančne náročné. Preto sa vo výskume začínajú objavovať nové teórie, ako tieto dôležité zložky stanoviť.

Jednou z teórií je možnosť stanovenia obsahu lignínu a celulózy na základe termoanalytického štúdia. Tento postup bol spomenutý aj v prácach Ghettiho [4], avšak veľmi povrchno. V prezentovanej práci je venovaná pozornosť podrobnej termoanalytickej štúdiu trste obecnej a štandardov lignínu a celulózy v snahe potvrdiť, alebo vyvrátiť vhodnosť využitia tejto metódy na stanovenia obsahov lignínu a celulózy.

Experimentálna časť

Pre výskum bola zvolená trst' obecnej z lokality Košice - okolie. Chemická analýza hodnotenej vzorky je nasledovná: C^d 48 %, H^d 6,2 %, N^d 0,3 %, Q_i^d 17,12 MJ/kg, Q_s^d 18,47 MJ/kg, W^a 7,89 %, lignín 25,69, celulóza 47,98 %, extraktívne látky 7,35 % a celkové humínové kyseliny 17,07 %. Pre stanovenie hlavných zložiek biopalív boli použité štandardné analytické postupy.

Granulometrická analýza mechanicky aktivovanej vzorky bola uskutočnená na prístroji Micromeritics Gemini 2360, s využitím BET metódy pre stanovenie špecifického povrchu. Ultrajemná granulometria mechanicky aktivovaných vzoriek bola uskutočnená na prístroji Sympatec Helos, Rodos, Nemecko, za sucha a mokra. Mechanická aktivácia biopalív bola realizovaná na planetárnom mlyne Pulverisette 6, Fritsch, Nemecko vo vzdušnej atmosfére za nasledovných podmienok: vstupná zrnitosť – 0,5 mm; hmotnosť vzorky do 20 g; rýchlosť mletia – 550 ot.min⁻¹; doba mletia – 60 min. Termoanalytické štúdium biomasy bolo realizované na prístroji SETARAM TG-DTA 92 pri nasledovných podmienkach: navážka vzorky – 20 mg; rýchlosť ohrevu – 10°C.min⁻¹, prietok vzduchu – 80 cm³.min⁻¹; teplotné rozmedzie – 10-1000°K.

Výsledky a diskusia

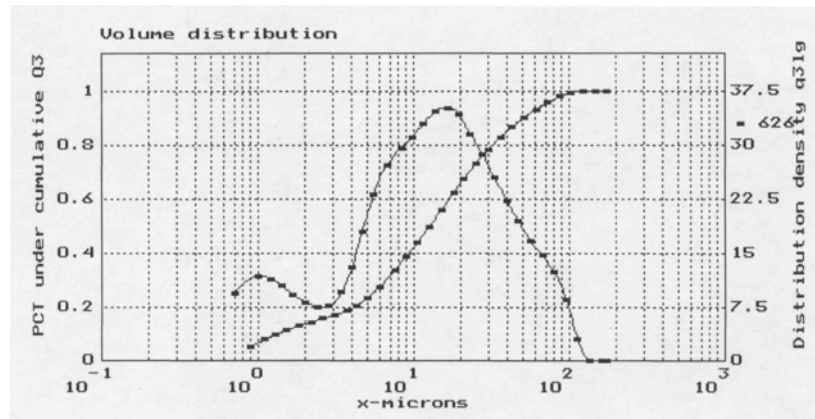
Granulometrická analýza mechanochemicky aktivovanej vzorky trste obecnej so špecifickým povrchom $S_A = 1,6342 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ je zobrazená na obr. 1. Pri porovnaní priebehov distribučnej krivky hustoty na obr. 1A, krivka 1, v podmienkach granulometrickej analýzy za sucha je vidieť, že táto krivka má dve maximá pri zrnitosti 1 μm a druhé pri zrnitosti 17 μm. Maximálna hodnota hustoty objemových výnosov je u oboch analýz rovnaká a predstavuje 35 %. Zaujímavý je poznatok, že vo vodnom prostredí s aditívom 0,1 M Na₂P₂O₇, prvé maximum zobrazujúce zmeny hustôt objemových výnosov v zrnitostnom rozmedzí 0,9 až 2 μm sa stráca, ale aj obsah podielov hrubších, t.j. - μm je o 5 % nižší ako za sucha. Špecifický povrch vzorky trste obecnej stanovený

¹ Ing. Júlia Kádárová, Doc. Ing. Eudmila Turčániová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

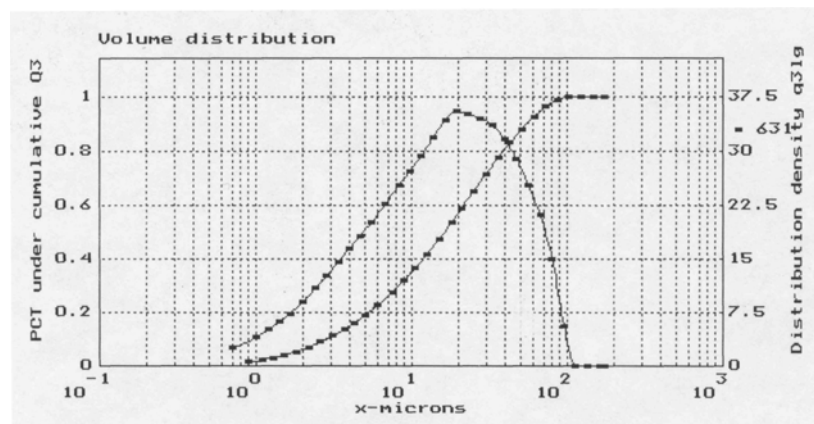
² RNDr. Kornel Csach, PhD., Ústav experimentálnej fyziky SAV, Watsonova 47, 043 53 Košice

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 40.12.2004)

za mokra je S_v je $0,868 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ oproti $1,35 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ za sucha. Tento poznatok ma metodický význam pri mechanochemickej úprave biomasy pre špeciálne účely.



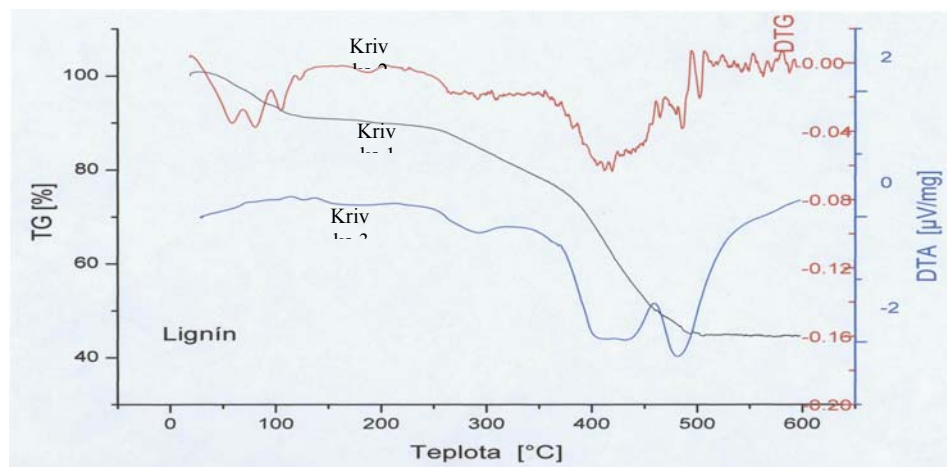
Obr. 1A. granulometrická analýza za sucha
Fig. 1A. dry granulometric analysis



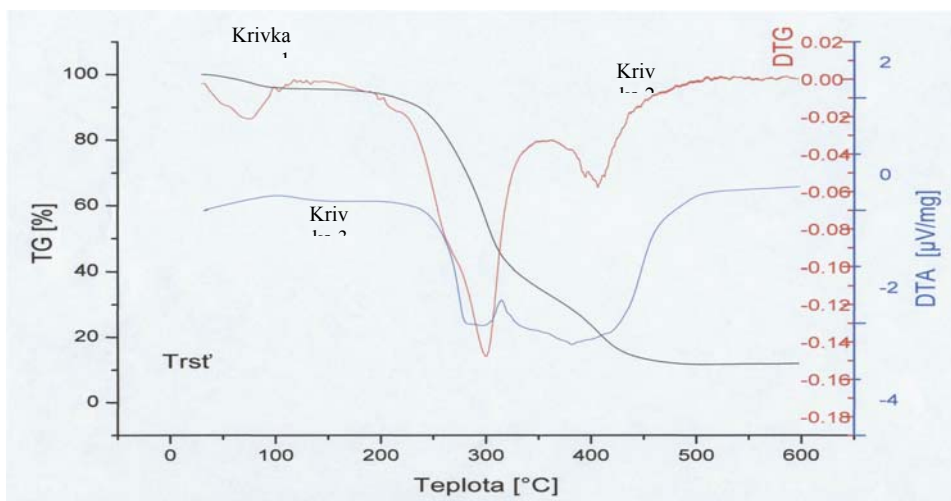
Obr. 1B. granulometrická analýza za mokra
Fig. 1B. wet granulometric analysis

Obr.1. Distribučná krivka objemových výnosov jemnozrnných podielov, krivka A a závislosť kumulatívneho podielu objemových výnosov mechanochemicky aktivovanej trste obecnej na zrnitosti

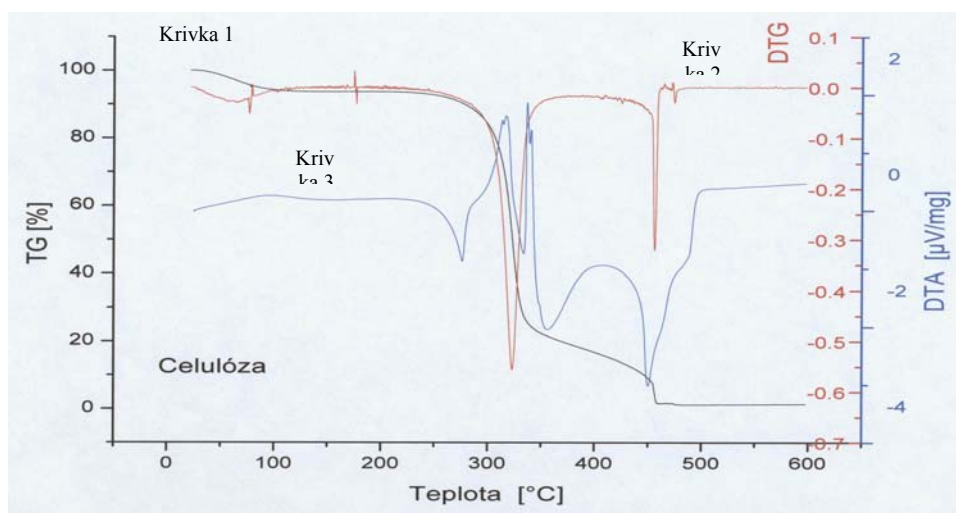
Na obr. 2 A, B, C sú zobrazené TG, DTG a DTA priebehy kriviek trste obecnej, a štandardov lignínu a celulózy na teplote ohrevu vo vzdušnej atmosfére.



Obr. 2A. trsť obecná
Fig. 2A. stem



Obr. 2B. lignín
Fig. 2B. lignin



Obr. 2C. celulóza
Fig. 2C. cellulose

Obr. 2. Termoanalytické záznamy TG-krivka 1, DTG-krivka 2 a DTA-krivka 3 pre mechanochemicky aktivovanú trst' obecnú, lignín a celulózu na teplote rozkladu

Fig. 2. Thermoanalytical records, TGA – curve 1, DTGA – curve 2, DTA – curve 3 for mechanochemically activated stem, lignin and cellulose from the decomposition temperature

Na obrázku 2A je zobrazená závislosť hmotnostného úbytku mechanicky aktivovanej vzorky trste obecnej na teplote rozkladu vo vzdušnej atmosfére. Na obrázku 2B je zobrazený termoanalytický rozklad štandardnej vzorky lignínu a na obrázku 2C je zobrazený termoanalytický rozklad štandardnej vzorky celulózy vo vzdušnej atmosfére. Pri porovnaní týchto záznamov je vidieť, že trst' obecná vykazuje termogravimetrický záznam trojštádiálny podobného charakteru ako štandardná vzorka celulózy. Hmotnostný úbytok u experimentálnej vzorky je v prvej oblasti sušenia takmer zhodný do oblasti teplôt 180°C. Nad touto teplotou dochádza v mechanicky aktivovanej vzorke k najaktívnejšiemu úbytku hmotnosti, ktorého druhé štádium sa končí pri teplote 300°C. Nad touto teplotou dochádza k zmierneniu strmého poklesu hmotnostného úbytku a nastáva tretie štádium úbytku hmotnosti, ktoré je možné pravdepodobne prisúdiť rozkladu lignínu (viď obr. 2B).

Pri popise termogravimetrického štúdia štandardnej vzorky lignínu je vidieť, že prvé štádium sušenia je podstatne výraznejšie ako v prípade trste obecnej na obr. 1A a končí pri teplote 105°C. Nad touto teplotou dochádza k stagnácii zmien hmotnostného úbytku až po teplotu 250°C. Nad touto teplotou je v štandardnej vzorke lignínu evidované druhé miernejšie štádium poklesu úbytku hmotnosti až do teploty 350°C. Nad touto teplotou dochádza k intenzívnemu poklesu hmotnosti štandardnej vzorky lignínu, ktorá je charakterizovaná ako typická oblasť termogravimetrického záznamu lignínovej zložky biomasy, a to v rozmedzí 400-500°C. Na obr. 2C je termogravimetrický záznam štandardnej vzorky celulózy. V prípade tejto zložky biomasy je najaktívnejšou oblasťou zmien úbytku hmotnosti teplotné rozmedzie 300 – 350°C, ktoré je v práci Ghettiho [4]

charakterizované ako typická oblasť rozkladu celulózovej zložky biomasy. Posledné, tretie štádium úbytku hmotnosti na termogravimetrickej krivke TG, je možné prisúdiť lignínu v štandarde celulózy. Pri zhodnotení všetkých troch termogravimetrických záznamov reálnej vzorky biomasy a dvoch štandardov je možné uviesť, že TG krivka trste obecnej je svojim priebehom podobná viacej lignínu ako TG krivke štandardu celulózy.

Rozšírenie poznatkov termogravimetrického štúdia vzoriek biomasy je možné získať analýzou DTG krivky, ktorá je zobrazená ako krivka 2 na obrázkoch 2A, B, C. V prípade reálnej vzorky biomasy sú v súlade s vyššie prezentovanými poznatkami TG štúdia tri píky. Prvý je priradený uvoľňovaniu vody, druhý-najintenzívnejší, celulózovej zložke a tretí menej intenzívny, rozkladu a teda úbytku hmotnosti lignínu v biomase. Typický jednoznačný priebeh má závislosť DTG na teplote u štandardnej vzorky celulózy. Podobne ako v prípade trste obecnej, je druhý celulózový pík najintenzívnejší s maximom pri teplote 320°C, s posunom cca 30°C k vyšším hodnotám. Naopak, u štandardnej vzorky lignínu je DTG záznam komplikovanejší a viaczožkový s viacerými pikmi, ktoré nemožno jednoznačne identifikovať. Prvá oblasť DTG krivky 20-150°C je spojená s uvoľnením H₂O a prchavých zložiek zo štruktúry hodnotenej vzorky. Nasledovná časť DTG krivky má zmenený priebeh pri teplote 250°C, čo môže indikovať tepelný rozklad extraktívnych látok, resp. humínových kyselín. DTG pík celulózovej zložky v štandarde lignínu je rozťahaný a posledné štádium lignínového rozkladu v teplotnom rozmedzí nad 450°C má dva píky.

Z hľadiska využitia výsledkov tohto termoanalytického štúdia pre kvantitatívne stanovenia obsahu lignínu a celulózy v biomase má podľa Ghettiho [4] najväčší význam štúdium DTA kriviek, označených ako krivky 3 na obr. 2A, B, C. V prípade hodnotenia skúmanej vzorky biomasy je celulózový a lignínový pík rozťahaný, bez výrazného maxima. Podobný priebeh má aj DTA krivka štandardu lignínu, v ktorej je prvý pík celulózovej zložky tiež rozšírený. DTA pík lignínovej zložky u štandardu lignínu je typický s maximom pri 475°C. U štandardnej vzorky celulózy, obr. 2C, krivka 3, je lignínový DTA pík posunutý k nižším teplotám, t.j. 450°C a celulózovému píku pri teplote 350°C predchádzajú tri píky, ktorých genézu týmto štúdiom nemožno identifikovať a môžu byť spojené aj s fázovými premenami, resp. tepelným efektom extraktívnych látok. Predpoklad exotermickej aktivity extraktívnych látok možno v danom prípade vylúčiť, lebo u reálnej vzorky trste obecnej s obsahom 7,35 % je identicky podobný endotermický pík pri 275°C. Ďalšie dva píky exotermického charakteru je možné prisúdiť fázovým zmenám v štruktúre celulózovej zložky hodnotenej vzorky štandardu celulózy.

Záver

Termoanalytické štúdium trste obecnej a štandardných vzoriek lignínu a celulózy potvrdzuje nasledovné závery:

1. TG krivky reálnej vzorky biomasy, t.j. trste obecnej sú podobného charakteru ako v prípade lignínového štandardu,
2. TG krivka štandardnej vzorky celulózy má typický priebeh s výrazným poklesom hmotnosti celulózovej zložky,
3. DTG krivky biomasy a celulózy jednoznačne identifikujú trojštádiálny tepelný rozklad, ale DTG krivka lignínu má viacero píkov, ktoré môžu naznačovať transformačné zmeny v štruktúre lignínu pri tepelnom rozklade vo vzdušnej atmosfére,
4. DTA krivky hodnotených vzoriek reálnej vzorky trste obecnej i štandardných vzoriek lignínu a celulózy nedávajú jednoznačnú informáciu pre kvantitatívnu analytickú identifikáciu lignínu a celulózy vo vzorkách biomasy,
5. termoanalytické štúdium hodnotených vzoriek potvrdzuje termický rozklad extraktívnych látok pri teplotách cca 250°C, ako aj potenciálne fázové zmeny v štruktúre celulózového štandardu v rozmedzí teplôt 300 – 350°C.

Tento príspevok vznikol vďaka Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR a SAV G/2108/22 a vďaka finančnej podpore Agentúry pre podporu vedy a techniky, v rámci riešenia projektu APVT 51-036102.

Literatúra – References

- [1] Kádárová, J.: Termometrické a environmentálne aspekty úpravy a využitia jemnozrnných surovín a odpadov, *písomná práca k dizertačnej skúške, 2003,*
- [2] DIN 51731: Preßlinge aus naturbelassenem Holz,
- [3] ÖNORM M7135: Presslinge aus naturbelassenem Holz oder naturbelassenee Rinde, *Pellets und Briketts,*
- [4] Ghetti, P., Ricca, L., Angelini, L.: Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products, *Fuel, Volume 75, Issue 5, April 1996, Pages 565-573*