

Tomáš CHREBET¹, Karol BALOG²

SLEDOVANIE VPLYVU HYDROGENFOSFOREČNANU AMÓNNEHO NA PYROLÝZY CELULÓZY V MODIFIKOVANEJ ELEKTRICKY VYHRIEVANEJ TEPLOVZDUŠNEJ PECI

MONITORING THE INFLUENCE OF DIAMMONIUM HYDROGEN PHOSPHATE ON CELLULOSE PYROLYSIS IN A MODIFIED ELECTRICALLY HEATED HOT AIR FURNACE

Abstrakt

Článok sa zaoberá sledovaním tepelného rozkladu celulózy impregnovanej 5, 10 a 15 % vodným roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Proces pyrolýzy sa sledoval v modifikovanej elektricky vyhrievanej teplovzdušnej peci. Sledovala sa hmotnosť, rýchlosť úbytku hmotnosti, uvoľňované koncentrácie plynov CO a CO_2 za dynamických podmienok ohrevu a za izotermických podmienok pri rôznych teplotách a rýchlostiach prúdenia vzduchu okolo vzorky. Merania za izotermických podmienok boli použité na výpočet aktivačných energií.

Kľúčové slová: termogravimetria, kritická teplota rozkladu, aktivačná energia

Abstract

The contribution deals with monitoring the thermal decomposition of cellulose impregnated by 5, 10 and 15 % water solution of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Pyrolysis process was studied in a modified electrically heated hot air furnace. We monitored the weight, mass loss rate, released CO and CO_2 concentration in the dynamical conditions of heating and isothermal conditions at different temperatures and speeds of air-flow around the sample. Measurements at isothermal conditions were used to calculate the activation energy.

Key words: thermogravimetry, critical decomposition temperature, activation energy

Úvod

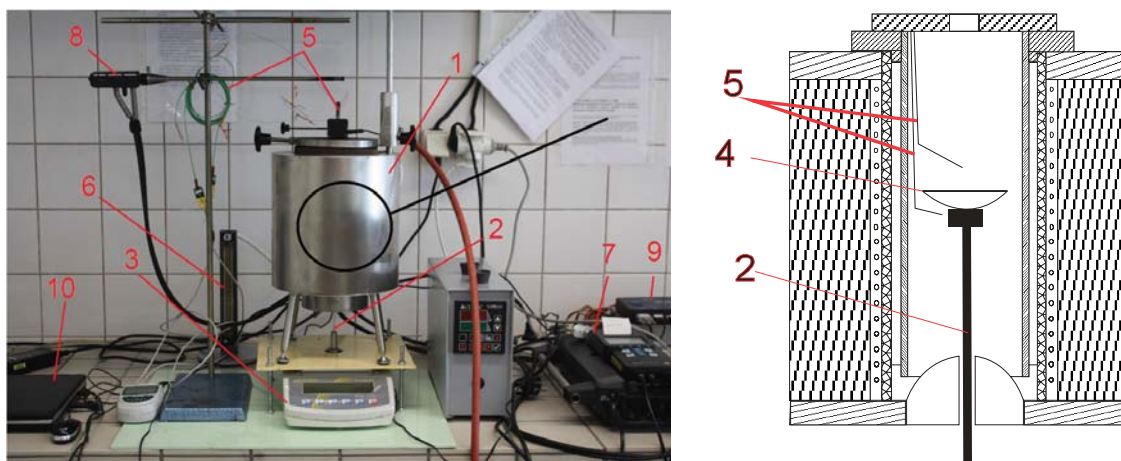
Počas termického namáhania materiálov dochádza k rôznym exo aj endotermickým dejom, spojených so zmenou hmotnosti, ktoré sú charakteristické pre skúšaný materiál. Na sledovanie týchto zmien sa dajú použiť rôzne termoanalytické metódy. Počas tepelného namáhania dochádza k vývinu plynných produktov rozkladu v závislosti na teplote degradácie, ktoré je možné kontinuálne odoberať a stanovovať [1, 2, 3].

Schéma skúšobného zariadenia je na obr. 1. Pre ohrev podľa zvoleného režimu alebo na udržanie konštantnej teploty sme použili elektricky vyhrievanú teplovzdušnú pec podľa normy STN ISO 871 [4] (Setchkinova pec) (1), v ktorej sme ako držiak vzorky použili oceľové sitko (4), pre lepšie sledovanie vplyvu prúdenia vzduchu, ktoré bolo pomocou sklenenej tyčinky (2)

¹ Ing., Materiálovotechnologická fakulta STU so sídlom v Trnave, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 08 Trnava, Slovenská republika, e-mail: tomas.chrebet@stuba.sk

² prof. Ing., PhD., Materiálovotechnologická fakulta STU so sídlom v Trnave, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 08 Trnava, Slovenská republika, e-mail: karol.balog@stuba.sk

prepojené s váhami (KERN PLT 450-3M) (3) nachádzajúcimi sa pod pieckou. Nad otvorom krytu Setchkinovej pece sa nachádzala odberná sonda (8) analyzátora plynov (TESTO 350XL) (7). Do pece sú privedené dva termočlánky (5), jeden sa nachádza približne dva centimetre nad vzorkou a druhý približne centimeter pod vzorkou. Pomocou vzduchového čerpadla sa do piecky vháňal vzduch a prietokomerom (6) sa nastavila požadovaná rýchlosť prúdenia vzduchu. Termočlánky, váha a analyzátor plynov sú cez RS 232 pripojené do N-portu (9) a ten je pripojený na PC (10).



Obrázok 1: Skúšobné zariadenie

Hydrogenfosforečnan amónny spôsobuje pozmenenie priebehu aktívneho termického rozkladu tak, že katalyzuje reakcie prebiehajúce pri nižších teplotách (dehydratácia, termooxidácia) [5]. Čistú celulózu (filtračný papier značky FILTRAK) sme impregnovali vodnými roztokmi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ s koncentráciou 5 %, 10 %, 15 %. Po vysušení boli vzorky nastrihané na štvorce so stranou 1,5 cm a navážka bola 2 gramy.

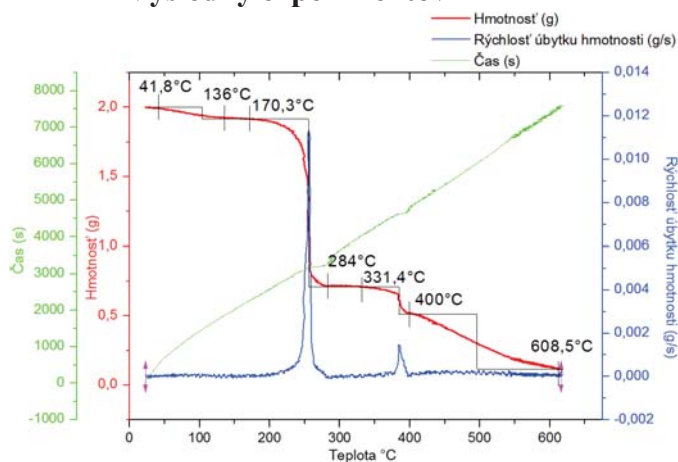
Aby sme získali prehľad o celkovom tepelnom správaní sledovaných látok pre celý teplotný rozsah použili sme dynamickú metódu s rýchlosťou ohrevu $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Avšak z tej nie je možné pozorovať procesy samozahrievania, vplyv vonkajších faktorov na tento proces a ani určiť kritické podmienky. Ďalej sme sa preto zamerali na merania za izotermických podmienok ktoré sme použili na nájdenie najnižšej teploty pri ktorej je ešte možné sledovať rozklad vzoriek v závislosti na rýchlosti prúdenia vzduchu v piecke. Namerané závislosti úbytku hmotnosti v závislosti od času pri izotermických podmienkach sme použili pri určovaní aktivačných energií termického rozkladu, podľa Arrheniovej rovnice:

$$E = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right)$$

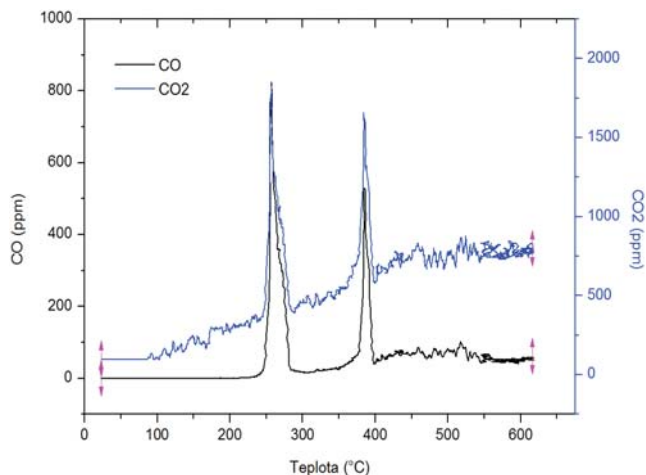
kde

- k rýchlostná konštanta,
- A frekvenčný faktor,
- E aktivačná energia,
- R plynová konštanta,
- T absolútna teplota [6, 7].

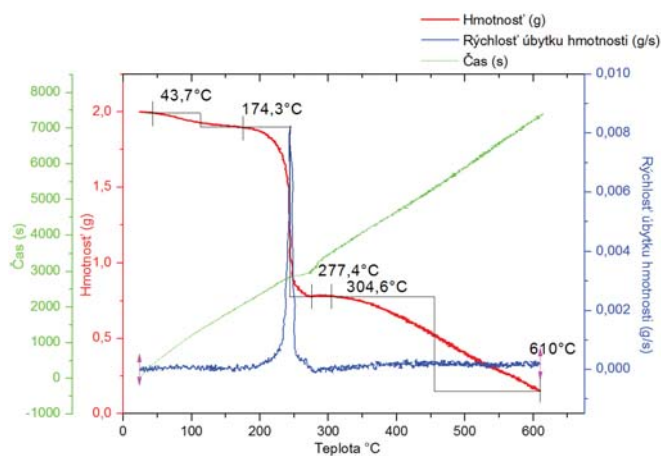
Výsledky experimentov



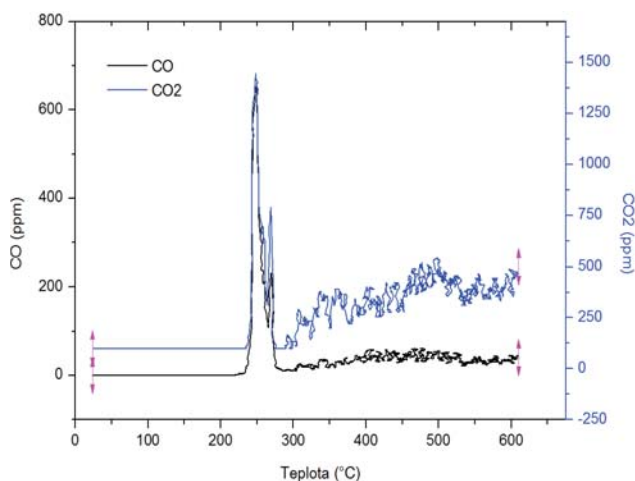
Obrázek 2: TG/DTG záznam termického rozkladu celulózy impregnovanej 5 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sledovaný v Setchkinovej peci



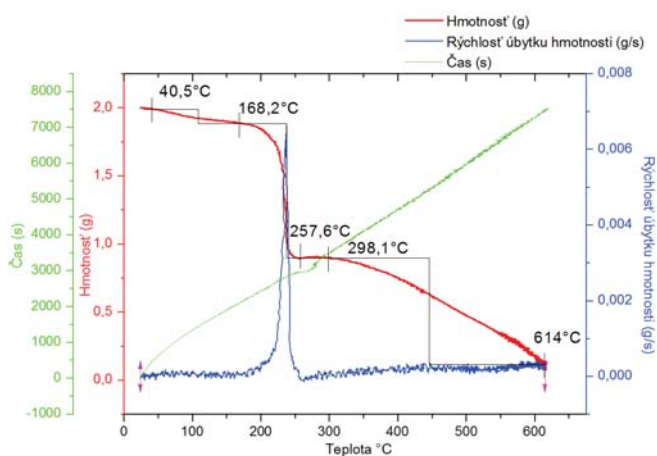
Obrázek 3: Záznam uvoľnených plynov počas tepelného rozkladu zo vzorky celulózy impregnovanej 5 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$



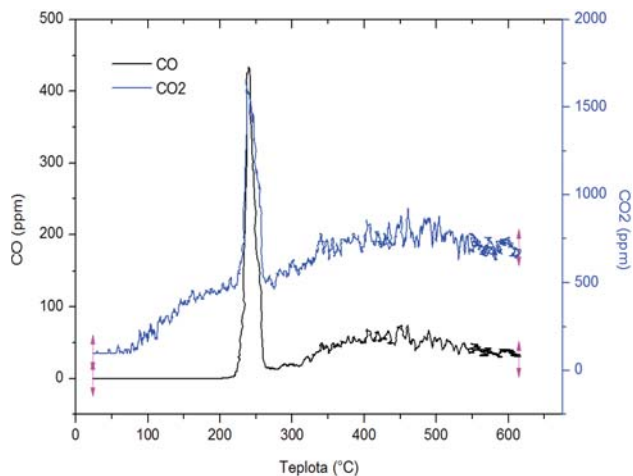
Obrázek 4: TG/DTG záznam termického rozkladu celulózy impregnovanej 10 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sledovaný v Setchkinovej peci



Obrázek 5: Záznam uvoľnených plynov počas tepelného rozkladu zo vzorky celulózy impregnovanej 10 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$



Obrázek 6: TG/DTG záznam termického rozkladu celulózy impregnovanej 15 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sledovaný v Setchkinovej peci



Obrázek 7: Záznam uvoľnených plynov počas tepelného rozkladu zo vzorky celulózy impregnovanej 15 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Zhodnotenie a diskusia

Dynamické podmienky

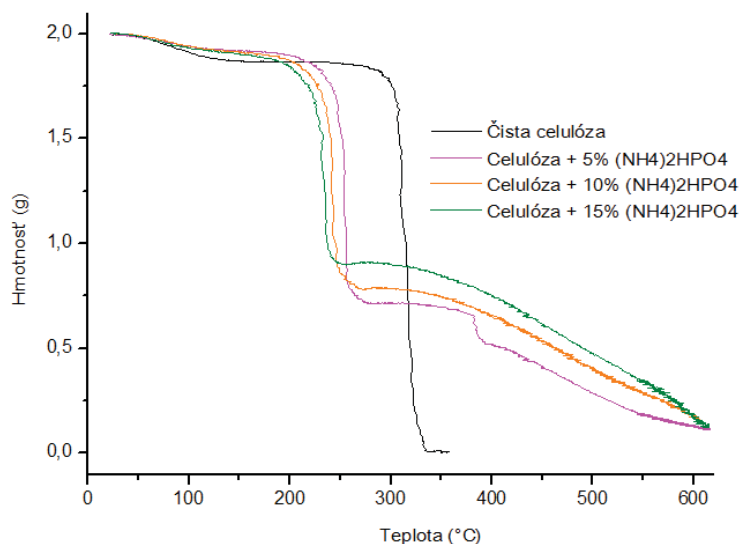
Pomocou termogramov (obrázky 2, 4, 6) sme sledovali aktívny termický rozklad vzoriek celulózy impregnovanej 5, 10, 15 % vodným roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, v atmosfére vzduchu pri rýchlosti ohrevu $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Zároveň sme sledovali aj koncentrácie uvoľnených plynov CO, CO_2 počas termického rozkladu (obrázky 3, 5, 7).

Hodnoty namerané pri termickom rozklade vzoriek sú spracované v tabulke 1 kde je rozklad vzoriek rozdelený do jednotlivých medzistupňov a pre každý teplotný interval sú uvedené prislúchajúce úbytky hmotnosti, teplota pri maximálnej rýchlosti úbytku hmotnosti, maximálna rýchlosť úbytku hmotnosti a rezistentný zvyšok. V tabulke 1 je pre porovnanie uvedená aj vzorka čistej celulózy. Porovnanie úbytkov hmotnosti v závislosti od teploty impregnovaných vzoriek a čistej celulózy je na obrázku 8.

Tabuľka 1: Teplotná charakterizácia jednotlivých stupňov rozkladu vzoriek celulózy impregnovaných 5, 10, 15 % vodným roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ TG/DTG analýzou v atmosfére vzduchu

Vzorka	Medzistupne rozkladu	Teplotný interval [$^\circ\text{C}$]	Úbytok hmotnosti [%]	Teplota pri max. rýchlosti úbytku [$^\circ\text{C}$]	Max. rýchlosť úbytku hmotnosti [$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$]	Rezistentný zvyšok [%]
Čistá celulóza	prvý stupeň	40 - 136	6,35	101	0,00018	93,65
	druhý stupeň	239,6 - 336	93,3	315,5	0,00964	0,35
Celulóza + 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	prvý stupeň	41,8 - 136	3,7	103,2	0,00013	96,3
	druhý stupeň	170,3 - 284	60,4	256,2	0,01133	35,9
	tretí stupeň	331,4 - 400	9,8	383,5	0,00147	26,1
	štvrtý stupeň	400 - 608	20,05	495,35	0,00013	6,05
Celulóza + 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	prvý stupeň	43,7 - 174,3	5,15	110	0,00013	94,85
	druhý stupeň	174,3 - 277,4	55,9	244,4	0,00824	38,95
	tretí stupeň	304,6 - 610	31,45	454,8	0,00024	7,5
Celulóza + 15 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	prvý stupeň	40,5 - 168,2	5,55	100,1	0,00013	94,45
	druhý stupeň	168,2 - 257,6	49,55	237,15	0,00662	44,9
	tretí stupeň	298,1 - 614	38,95	446	0,00036	5,95

Impregnácia 5 % koncentráciou $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Obrázek 2) spôsobila, že termický rozklad tejto vzorky prebiehal v štyroch stupňoch. Druhý stupeň začal pri teplote $170,3\text{ }^\circ\text{C}$, počas ktorého došlo k najvyššiemu úbytku hmotnosti $60,25\%$ a maximálna rýchlosť úbytku hmotnosti dosiahla maximum $0,01133\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ pri teplote $256,2\text{ }^\circ\text{C}$. Počas tretieho stupňa došlo k úbytku hmotnosti $9,8\%$ a prebiehal v teplotnom intervale $331,4\text{ }^\circ\text{C}$ až $400\text{ }^\circ\text{C}$, maximálna rýchlosť úbytku hmotnosti dosiahla hodnotu $0,00147\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ pri teplote $383,5\text{ }^\circ\text{C}$. V štvrtom stupni dochádzalo k oxidácii uhlíkatého zvyšku, čo bolo spojené s pomalým úbytkom hmotnosti až na hodnotu rezistentného zvyšku $6,1\%$ pri teplote $608,5\text{ }^\circ\text{C}$. Krivky závislosti CO a CO_2 od teploty počas rozkladu Obrázek 3 mali rovnaký priebeh ako krivka rýchlosti úbytku hmotnosti. V druhom stupni rozkladu pomer CO/ CO_2 dosahoval $0,73$, v treťom stupni $0,43$ a v štvrtom stupni $0,12$.



Obrázok 8: Porovnanie úbytkov hmotnosti v závislosti od teploty impregnovaných vzoriek a čistej celulózy

Druhý stupeň rozkladu celulózy impregnovanej 10 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Obrázok 4) začal pri teplote $174,3\text{ }^\circ\text{C}$. V tomto stupni došlo k úbytku hmotnosti 55,9 % pričom maximálna hodnota rýchlosti úbytku hmotnosti $0,00824\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ bola dosiahnutá pri teplote $244,4\text{ }^\circ\text{C}$, pri tejto teplote došlo aj k uvoľňovaniu najvyššej koncentrácie CO a CO_2 (Obrázok 5), pomer CO/ CO_2 bol 0,53. Tretí stupeň prebiehal v teplotnom intervale $304,6\text{ }^\circ\text{C}$ až $610\text{ }^\circ\text{C}$, kde došlo hlavne k uvoľňovaniu CO_2 , pomer CO/ CO_2 dosiahol 0,15. Rezistentný zvyšok po teplotnom rozklade zostal 7,5 %.

Hlavný rozklad vzorky celulózy impregnovanej 15 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Obrázok 6) začal pri teplote $168,2\text{ }^\circ\text{C}$, pričom maximálna rýchlosť úbytku hmotnosti dosiahla hodnotu $0,00662\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$, pri teplote $237,15\text{ }^\circ\text{C}$ a počas rozkladu došlo k 49,55 % úbytku hmotnosti. Tretí stupeň prebiehal až do teploty $614\text{ }^\circ\text{C}$, a zvyšok po tepelnom rozklade zostal 5,95 %. Koncentrácie CO, CO_2 dosiahli maximá počas druhého stupňa rozkladu pri maximálnej rýchlosti úbytku hmotnosti Obrázok 7. Pomer CO/ CO_2 dosiahol v druhom stupni hodnotu 0,27, a v treťom 0,08.

Prídavok $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ spôsobil posun teplôt hlavného rozkladu k nižším teplotám oproti čistej celulóze Obrázok 8, a výrazne zvýšil teploty do ktorých sa vzorka bola schopná rozkladať. Zvyšujúca koncentrácia $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ spôsobila zníženie úbytku hmotnosti v druhom stupni a zníženie maximálnej rýchlosti úbytku hmotnosti, čo sa prejavilo aj na znížení koncentrácie CO, CO_2 pri ich maximách.

Izotermické podmienky

V Tabuľke 2 je prehľad uskutočnených meraní testovaných vzoriek. Symbolom O sú označené merania pri ktorých bol pozorovaný tepelný rozklad a symbolom X merania pri ktorých nebol pozorovaný tepelný rozklad. Najvyššia teplota bola zvolená nad teplotou pri ktorej bola pozorovaná maximálna rýchlosť úbytku hmotnosti pri dynamicky sa meniacej teplote. Teplotu sme postupne znižovali až pokiaľ sme nedosiahli teplotu pri ktorej nebol pozorovaný rozklad do troch hodín.

Celulóza impregnovaná 5 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sa rozkladala do teploty 220 °C keď nebolo použité prúdenie vzduchu, do teploty 210 °C pri rýchlosti prúdenia vzduchu 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, do teploty 200 °C pri rýchlosti prúdenia vzduchu 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, a pri rýchlosti prúdenia vzduchu 30 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sa vzorka ešte rozložila pri teplote 190 °C. Hlavný rozklad pri dynamickej termogravimetrickej analýze (Obrázok 2) začína pri teplote 170,3 °C čo je o 20 °C nižšia teplota ako izotermicky zistená najnižšia teplota rozkladu.

Celulóza impregnovaná 10 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sa rozkladala do teploty 220 °C keď nebolo použité prúdenie vzduchu, do teploty 200 °C pri rýchlosti prúdenia vzduchu 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, do teploty 190 °C pri rýchlostiach prúdenia vzduchu 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a 30 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Rozdiel medzi izotermicky zistenou najnižšou teplotou rozkladu a dynamicky zistenou teplotou počiatku hlavného rozkladu (174,3 °C) (Obrázok 4), je 15 °C.

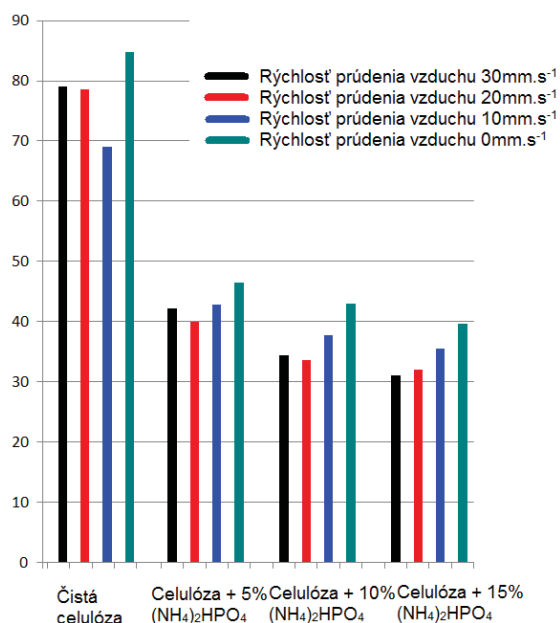
Tabuľka 2: Prehľad uskutočnených meraní vzoriek impregnovaných vodnými roztokmi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ za izotermických podmienok (O - došlo k rozkladu, X - nedošlo k rozkladu)

Celulóza + 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 8 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$					Celulóza + 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 16 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$					Celulóza + 15 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 25,7 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$							
		Rýchlosť prúdenia vzduchu [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]						Rýchlosť prúdenia vzduchu [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]						Rýchlosť prúdenia vzduchu [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]			
Teplota [°C]	0	10	20	30	Teplota [°C]	0	10	20	30	Teplota [°C]	0	10	20	30			
280	O	O	O	O	260	O	O	O	O	260	O	O	O	O			
260	O	O	O	O	250	O	O	O	O	250	O	O	O	O			
240	O	O	O	O	240	O	O	O	O	240	O	O	O	O			
230	O	O	O	O	230	O	O	O	O	230	O	O	O	O			
220	O	O	O	O	220	O	O	O	O	220	O	O	O	O			
210	X	O	O	O	210	X	O	O	O	210	O	O	O	O			
200	X	X	O	O	200	X	O	O	O	200	X	O	O	O			
190	X	X	X	O	190	X	X	O	O	190	X	X	O	O			
180	X	X	X	X	180	X	X	X	X	180	X	X	X	O			
										170	X	X	X	X			

Celulóza impregnovaná 15 % roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sa rozkladala do teploty 210 °C pri rýchlosti prúdenia vzduchu 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, do teploty 200 °C pri rýchlosti prúdenia vzduchu 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, do teploty 190 °C pri rýchlostiach prúdenia vzduchu 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a do teploty 180 °C pri rýchlosti prúdenia vzduchu 30 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Najnižšia teplota rozkladu zistená izotermicky je o viac ako 10 °C vyššia ako teplota počiatku hlavného rozkladu (168,2 °C) zistená dynamickou metódou (Obrázok 6).

Aktivačná energia

V Tab. 3 sú hodnoty regresných koeficientov lineárnych závislostí získaných metódou najmenších štvorcov pre $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ v závislosti od rýchlosti prúdenia vzduchu. Na Obrázku 9 sú graficky znázornené hodnoty aktivačných energií jednotlivých vzoriek v závislosti od rýchlosti prúdenia vzduchu.



Obrázok 9: Hodnoty aktivačných energií jednotlivých vzoriek v závislosti od rýchlosti prúdenia vzduchu

ktorej je ešte možné sledovať tepelný rozklad vzoriek. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sa prejavil aj na aktivačnej energii, možno pozorovať výrazný pokles aktivačnej energie voči čistej celulóze a znižovanie aktivačnej energie s rastúcou koncentráciou.

Bibliografické odkazy

- [1] Růžička M., Bursíková P., Dvořák O.: Využití STA/MS techniky při zjišťování produktů tepelné degradace polymerních materiálů. In: *Požární ochrana 2008*, Sborník přednášek z mezinárodní konference, Ostrava: SPBI 2008. ISBN: 978-80-7385-040-1.
- [2] Termická analýza - teorie, dostupné na http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza/teorie.htm (9.11.2008).
- [3] Hirata, T., Kawamoto, S., Nishimoto, T.: *Thermogravimetry of wood treated with water-insoluble retardants and a proposal for development of wood materials*. Fire and Materials 15(1):27-36. (1991).
- [4] ISO 871: 2006 Plastics - Determination of ignition temperature using a hot-air furnace.
- [5] Balog, K.: *Štúdium procesu plameňového a bezplameňového horenia celulóзовých materiálov*. Dizertačná práca. Bratislava: SVST, 1986. 150 s.
- [6] Blažek, A.: *Thermal analysis, SNTI*, Prague, 1973, ISBN: 0 442 00812 0.
- [7] Varga, G., Vážanová, A.: *Určenie aktivačnej energie metódou lineárneho ohrevu*, dostupné na: http://citadel.ukf.sk/konferencia/papers/PDF_Fyzika/Varga_Vazanova.pdf, (18.12.2009).

Prídavok $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ výrazne znížil aktivačnú energiu. Aktivačná energia čistej celulózy bola $77,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Impregnácia 5 % koncentráciou spôsobila zníženie aktivačnej energie voči čistej celulóze o 45 % na $42,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 10 % koncentrácia spôsobila zníženie o 52 % na 37 kJ.mol^{-1} , a 15 % koncentrácia spôsobila zníženie o 56 % na hodnotu $34,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Záver

Uskutočnili sme merania na sledovanie vplyvu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ v rôznych koncentráciách. Merania sme uskutočnili v upravenej Setchkinovej peci. Pri meraní úbytku hmotnosti pri dynamicky meniacej sa teplote sme zistili znižovanie teploty hlavného rozkladu a zvyšovanie rezistentného zvyšku so zvyšujúcou sa koncentráciou $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Pri meraniach za izotermických podmienok sme tiež zistili že so zvyšujúcou sa koncentráciou $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ klesá teplota pri

