

# Charakterizace biomasy metodami termické analýzy

Bc. Daniel Matejík

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav fyziky a mater. inženýrství  
akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel MATEJÍK**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**  
  
Téma práce: **Charakterizace biomasy metodami termické analýzy**

Zásady pro vypracování:

Tato diplomová práce se bude zabývat kinetickou studií pyrolýzy biomasy, charakterizací biomasy a jejich součástí jako jsou celulóza, hemicelulóza a lignit metodami termické analýzy, zejména DTA a TG. Pro porovnání energetické bilance pyrolýzy budou analyzovány i vzorky uhlí a lignitu. Z těchto měření budou vyhodnoceny některé kinetické parametry pyrolýzy biomasy a uhlí. Jako vzorky biomasy budou použity různé rostlinné zbytky.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Blažek A., Termická analýza, Nakladatelství technické literatury, 1972,1.vydání, ISBN 04-626-72.
2. Wunderlich B., Thermal analysis of Polymeric Materials, springer-verlag,2005,ISBN 3-540-23629-5.
3. Šesták J., Měření termofyzikálních vlastností pevných látek – teoretická termická analýza, Československá akademie věd Praha, 1982, 1.vydání, ISBN 21-104-82.
4. Pastorek Z. a kol., Biomasa : obnovitelný zdroj energie, Praha : FCC Public, 2004, ISBN:8086534065.
5. Nikitin V.M., Chémia dreva a celulózy, Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1956.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.**

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **19. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*vedoucí katedry*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 17.5.10

.....

---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Cílem této diplomové práce je charakterizace vzorků biomasy pomocí metod termické analýzy, konkrétně termogravimetrií a diferenciální termickou analýzou. Byly změřeny vzorky kukuřice (stonky), stébla pšenice, sláma, dřevní odpad, části kmene habru, dále pro porovnání vzorky lignitu a černého uhlí jako hlavní energetické suroviny, a také směs kukuřice s uhlím (hmotnostní poměr 3:2). Využitelnost biomasy jako paliva byla porovnána u jednotlivých vzorků z hlediska uvolněné energie (DTA) a hmotnostní degradace odpovídající přibližně teplotám odrážející rozklad celulózy, hemicelulózy a ligninu (TG). Pro vorek pšenice byly vypočítány kinetické parametry degradace, jako je aktivační energie. Vzorky byly měřeny v inertní a oxidační atmosféře pro lepší srovnání tepelného chování.

Klíčová slova: Termická analýza, biomasa, uhlí, celulóza, hemicelulóza, lignin.

## **ABSTRACT**

The aim of this MSc. thesis was characterization of biomass samples by means of thermal analysis method, namely by thermogravimetry and differential thermal analysis. There were measured samples of corn flasks, wheat straw, straw, wooden waste, parts of the hornbeam timber. For comparison there were characterized also samples of brown coal and black coal as the main energetic resources as well as the mixture of corn and the coal (3:2 weight ration). Application efficiency of biomass as the fuel was compared between individual samples from the point of view of liberated thermal energy (DTA) and by means of weight degradation, approximately corresponding to decomposition temperatures of cellulose, hemicelluloses and lignin (TG). There were calculated kinetic parameters of degradation of wheat straw, such as activation energy. Samples were measured in the inert gas atmosphere ( $N_2$ ) and in the oxidative atmosphere of air for better comparison of thermal behavior.

Keywords: Thermal analysis, biomass, coal, cellulose, hemicelluloses, lignin.

## Poděkování

Ze všeho nejvíc bych chtěl poděkovat mé vedoucí doc. Mgr. Barboře Lapčíkové, Ph.D. za ochotu, čas, trpělivost a rady, které mi při zpracování této práce poskytla. Také bych chtěl poděkovat svým blízkým za podporu a tvorbu dobrého pracovního prostředí potřebného pro tuto práci.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. Tato diplomová práce byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této diplomové práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu autora Bc. Daniela Matejika a vedoucího diplomové práce doc. Mgr. Barbory Lapčíkové, Ph.D., čímž se naplní podmínky zákonné normy.

Ve Zlíně 17. května 2010

.....  
Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 BIOMASA</b> .....	<b>12</b>
1.1 POTENCIÁL BIOMASY .....	12
1.2 DRUHY A ÚPRAVA BIOMASY.....	12
1.2.1 Biomasa záměrně pěstovaná .....	13
1.2.2 Biomasa odpadní .....	13
1.2.3 Zpracování biomasy pro energetické účely.....	13
1.3 VZNIK BIOMASY .....	15
1.3.1 Fotosyntéza .....	15
1.3.2 Koloběh biogenních prvků.....	16
1.3.3 Význam koloběhu uhlíku .....	16
1.4 VYUŽITÍ BIOMASY .....	17
1.4.1 Biochemické a chemické přeměny.....	17
1.4.2 Spalování biopaliv.....	17
1.4.3 Výroba dřevěného uhlí - karbonizace .....	18
1.4.4 Pyrolýza.....	18
1.4.5 Zplyňování .....	19
<b>2 CHEMIE DŘEVNÍ HMOTY</b> .....	<b>21</b>
2.1 STRUKTURA, VLASTNOSTI A TVORBA ROSTLINNÝCH BUNĚK .....	22
2.2 CELULÓZA.....	22
2.2.1 Čistota celulózy .....	23
2.2.2 Struktura a dimorfie .....	23
2.2.3 Vlastnosti a využití celulózy .....	24
2.3 LIGNIN .....	24
2.3.1 Struktura a tvorba ligninu.....	24
2.3.2 Vlastnosti a jejich praktický význam .....	25
2.4 HEMICELULÓZY .....	25
2.5 PEKTINY .....	26
2.6 OSTATNÍ LÁTKY OBSAŽENÉ VE DŘEVĚ.....	26
2.7 TERMICKÁ DEGRADACE.....	28
2.7.1 Termolytická degradace celulózy .....	28
2.7.2 Termolytické reakce hemicelulóz .....	30
2.7.3 Termolytická degradace ligninů.....	30
<b>3 UHLÍ</b> .....	<b>32</b>
3.1 HUMÍNOVÉ A FULVÍNOVÉ KYSELINY .....	32
3.2 LIGNIT.....	34
3.3 ČERNÉ UHLÍ.....	35
<b>4 TERMICKÉ ANALÝZY</b> .....	<b>37</b>



4.1	TERMOGRAVIMETRIE .....	37
4.2	DIFERENČNĚ TERMICKÁ ANALÝZA .....	38
4.3	KINETIKA .....	40
<b>II</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE .....</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>POUŽITÉ MATERIÁLY .....</b>	<b>44</b>
6.1	PŠENICE OBECNÁ ( <i>TRICITUM AESTIVUM</i> ) .....	44
6.2	SLÁMA .....	45
6.3	KUKUŘICE SETÁ ( <i>ZEAMAYS</i> ) .....	45
6.4	SMĚS DŘEVNÍ HMOTY .....	45
6.5	HABR OBECNÝ ( <i>CARPINUS BETULUS</i> ) .....	46
6.6	ČERNÉ UHLÍ.....	46
6.7	LIGNIT .....	47
6.8	BUNIČINA .....	47
<b>7</b>	<b>MĚŘÍCÍ ZAŘÍZENÍ.....</b>	<b>48</b>
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>50</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>61</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>66</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>68</b>

## ÚVOD

V dnešní době si nahrazování fosilních paliv alternativními zdroji energie získává stále větší pozornost. Světová produkce primární biomasy je odhadována na 155 miliard tun. Obsah energie této potenciálně využitelné biomasy odpovídá přibližně 100 miliardám tun jednotek černého uhlí a tím tedy desateronásobku spotřeby energie na celém světě [1]. Použití různé rostlinné hmoty (biomasy) pro výrobu energie je velmi výhodné z mnoha důvodů, ať už je to snižování emisí CO<sub>2</sub>, využívání zemědělských a dřevařských odpadů nebo nezávislost na vyčerpatelných zdrojích. Díky těmto skutečnostem se její využívání v odvětví energetiky stále zvyšuje [2]. Ve skutečnosti množství CO<sub>2</sub> vznikající při spalování biomasy je stejné jako množství absorbované během růstu rostliny. To platí zejména v případě energetických plodin a zemědělských zbytků [3].

Studium vlastností biomasy z hlediska spalování, zplyňování, pyrolýzy a dalších tepelných procesů je velmi důležité. Může nám pomoci lépe porozumět procesům v průmyslovém měřítku a to buď v případě spolu-spalování uhlí a biomasy nebo spalování biomasy samostatně. Pro simulace přímého spalování jsou používány metody termické analýzy, které se jeví jako nejlepší nástroj pro toto studium [2] z hlediska degračních procesů probíhajících při spalování nebo pyrolýze.

Tato práce je zaměřená na porovnání různých vzorků biomasy pocházející ze Zlínského kraje, pomocí termogravimetrie a diferenciální termické analýzy. Vzorky byly vybrány jak z hlediska výskytu, tak z hlediska způsobilosti pro energetické účely především v České Republice potažmo v Evropě. Patří zde v největší míře odpady z dřevního hospodářství a zemědělské plodiny. K lepší charakterizaci a pro porovnání tepelného chování vzorků při spalování bylo použito jak inertní tak oxidační atmosféry a byly přidány vzorky lignitu a černého uhlí jako hlavních energetických surovin. Jedna z možností jak snižovat emise CO<sub>2</sub> je kombinace spalování uhlí s biomasou [4], proto posledním měřeným vzorkem byla směs černého uhlí a kukuřice v poměru 3:2.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIOMASA

Ottův naučný slovník doslova říká: „Biomasa je hmotnost organismů, jejich populací či části společenstev na plošnou nebo objemovou jednotku” [5]. Biomasa je tedy organická hmota biologického původu a to buď rostlinného, nebo živočišného. Může být záměrně získávána jako výsledek lidské výrobní činnosti nebo se jedná o využití odpadů ze zemědělské, potravinářské a lesní výroby, z komunálního hospodářství, z údržby krajiny a péče o ní [6].

### 1.1 Potenciál biomasy

Ve světě se odhaduje na cca 150 miliard tun primární produkce biomasy. Jedná se o podíl organické produkce, který organismy nepotřebují k vlastnímu životu a tím pádem je jako nosič energie k využití. Obsah energie tohoto potenciálně využitelného množství odpovídá asi 100 miliardám tun jednotek černého uhlí, což je desetinásobek nynější spotřeby energie na celém světě. Důležitá je potřeba přeměny biomasy na sekundární nosič energie, jako jsou paliva nebo proud, případně na jiné využitelné látky, tak aby bylo možné technické využití pro výrobu tepla nebo elektřiny. Samozřejmě musíme vzít v úvahu ztráty způsobené přeměnou a úpravou, vznikající například při sklizni, převozu, skladování apod. tím vším se zmenšuje technický využitelný potenciál biomasy [1].

V ČR do roku 2006 bylo zrealizováno a uvedeno do provozu více než 20 centrálních výtopen na spalování biomasy s výkonem od 1 do 9MW (Hartmanice, Zlaté hory, Žlutice, Krnov). Tyto kotelny mají účinnost okolo 60 – 80 %, vše ukazuje na velký přínos pro jednotlivé regiony v energetické soběstačnosti. Velký úspěch mají především kogenerátory, které slouží ke společné výrobě tepla a elektrické energie.

Příklady výhřevnosti biomasy:

Řepková sláma 15-17,5 MJ/kg , obilní sláma 14-14,5 MJ/kg , konopí 19 MJ/kg [5]

### 1.2 Druhy a úprava biomasy

Biomasu energeticky využitelnou můžeme rozdělit do pěti základních skupin.

- A) fytomasa s vysokým obsahem lignocelulózy
- B) fytomasa olejnatých plodin
- C) fytomasa s vysokým obsahem cukru a škrobu

D) organické odpady a vedlejší produkty živočišného původu

E) směsi různých organických odpadů [6]

### 1.2.1 Biomasa záměrně pěstovaná

Tyto energetické rostliny jsou převážně rychlerostoucí dřeviny a rostliny bylinného charakteru. Výhodou těchto bylin je snadný výsev, krátké vegetační období, možnost zpracování na neenergetické účely a možnost rychle měnit druh rostliny. Zde patří cukrová řepa, obilí, brambory, cukrová třtina (výroba etylalkoholu), olejniny jako řepka olejná, slunečnice, len (pro výrobu metylesterů a surových olejů), a další energetické byliny jako jsou například konopí, amaranthus, šťovík, topinambur, komonice bílá, lesknice, psineček, ovsík a kostřava. Energetické dřeviny jsou vrba, topol, olše, akát, platan, líska a další stromové a keřovité dřeviny [7].

### 1.2.2 Biomasa odpadní

Rostlinné zbytky ze zemědělské prvovýroby a údržby krajiny (kukuřičná a obilná sláma, řepková sláma, zbytky z lučních a pastevních areálů, odpady ze sadů a vinic, zbytky po likvidaci křovin a lesních náletů)

Odpady z živočišné výroby (exkrementy hospodářských zvířat, zbytky krmiv, odpady mléčnic)

Komunální organické odpady (kaly z odpadních vod, organický podíl tuhých komunálních odpadů, organické zbytky z údržby zeleně)

Organické odpady z potravinářské a průmyslové výroby (odpady z jatek, mlékáren, lihovarů, konzerváren, vinařských a dřevařských provozů)

Lesní odpady – dendromasa (kůra, větve, pařezy, kořeny, palivové dřevo, odřezky, klest) [6,7]

### 1.2.3 Zpracování biomasy pro energetické účely

Pro energetické účely se jako palivo využívá především dřevo a dřevní zbytky, sláma, odpady z potravinářské výroby a záměrně pěstované plodiny.

Zpracováním biomasy lze podle převládajících biogenních prvků získat tyto druhy biopaliv: pevná paliva (pelety, brikety, piliny), kapalná paliva (metanol, etanol, oleje, pyrolýzní oleje), plynná paliva (pyrolýzní plyn, bioplyn CH<sub>4</sub>, syntézní plyn CO;H<sub>2</sub>, dřevoplyn

CO;CH<sub>4</sub>). Nejdříve je ovšem potřeba různorodou biomasu především mechanicky připravit, tak aby s ní bylo možno dále pracovat a následně byla nachystaná k výrobě energie.

Základní mechanické úpravy, které jsou nejvíce potřebné pro zpracování odpadové a pěstované biomasy:

### **a) Úprava dřeva**

První fázi zpracování na biopalivo se dřevo upravuje co do velikosti. Zařízení na úpravu rozměrů dřeva můžeme rozdělit na stříhací zařízení, sekačky, drtiče.

- Stříhací zařízení se používají pouze pro přípravu dřeva k energetickým účelům, především ke zpracování odpadového dřeva, které lze jen obtížně štěpkovat (např. stavební odpad).

- Sekačky jsou zařízení k beztržiskovému dělení dřeva řezným účinkem sekacích nožů napříč vlákny a zároveň dělením na potřebnou tloušťku podél vláken díky klínovému tvaru nože. Sekačky se dělí podle několika kritérií, například podle účelu použití, zde patří stacionární a mobilní sekačky, nebo podle sekacího orgánu dělíme sekačky na diskové, bubnové, šroubové, dále jsou to dle různých kritérií přívěsné sekačky na traktorech, sekačky s mechanickým podávacím zařízením nebo sekačky s ručním dávkováním dřeva a jiné.

- Drtiče jsou určeny k úpravě rozměrů dřeva, které není možné sekat sekačkami, jedná se o dřevo drobné, mimořádně netvárné (křoviny apod.), znečištěné (pařezy, stavební odpad).

Dřevo se dále paketuje a lisuje do podoby briket, pelet či granulí. Hydraulické nebo mechanické lisy s průměrem briket 50-60mm jsou univerzální také na slámu, piliny, papír a pazdeří. Dřevěné pelety či brikety se tvoří při lisování materiálu vhodné zrnitosti (velikost frakcí obvykle do 8x8x1mm) za vysokého tlaku a teploty, kdy lignin plastifikuje a přejímá funkci pojiva [6].

### **b) Úprava stébelnin**

Pro sklizeň a první úpravu energetických stébelnin v suchém stavu (sláma obilnin a olejnin, rákosovitých travin, lnu, konopí) se používají sběrací a svinovací lisy. Po té se podobně jako dřevo zpracovává suchá stébelnina na brikety a pelety.

### c) Úprava rychlerostoucích dřevin

Tyto technologie používají traktorem tažený odřezávač stromků s manuální úpravou (v tomto případě se nechávají snopky schnout až půl roku), samojízdné nebo tažené sklízecí stroje schopné okamžité výroby dřevní štěpky. V evropských podmínkách na plantážích dominuje topol a vrba. Dále se zpracovává podobně jako dřevo [6].

## 1.3 Vznik biomasy

Velice významnými látkami na naší zemi jsou organické sloučeniny, které jsou syntetizovány převážně živými organismy z těchto několika prvků: vodíku, kyslíku, dusíku, fosforu, uhlíku, síry a neméně důležitý význam mají stopové prvky jako například Fe, Cu, K, Na, atd.

Pro zachování dynamické rovnováhy v biosféře má nezastupitelnou roli „živá biomasa“. Biochemické reakce zabezpečují trvalý oběh biogenních prvků a transformují sluneční energii na chemickou energii, která je hlavním zdrojem všech biochemických procesů. Nejdůležitější je fotosyntéza a fotochemické reakce.

### 1.3.1 Fotosyntéza

Fotosyntéza je základní proces probíhající v přírodě, který zabezpečuje interakce mezi sluneční energií, vodou a oxidem uhličitým za vzniku složitých organických látek. Bez tohoto procesu by život na naší planetě nebyl možný, jedná se tedy o nejdůležitější a nejrozsáhlejší chemickou reakci na světě.

Právě při fotosyntéze vzniká velké množství organických látek z reakce oxidu uhličitého a vody za pomoci enzymů, chlorofylu a sluneční energie. Mechanismus fotosyntézy si ukážeme zjednodušeně zde:



Sluneční energie, chlorofyl

Při těchto fotochemických reakcích se tedy redukuje oxid uhličitý na cukry a voda se oxiduje za vzniku molekulového kyslíku [1].

### 1.3.2 Koloběh biogenních prvků

Hlavní úlohu v oběhu látek mají fotosyntetické organismy, atmosférický oxid uhličitý a kyslík. Významné jsou také různorodé anaerobní a aerobní mikroorganismy v půdě a ve vodě, které rozkládají organické sloučeniny za vzniku plyných zplodin. Nejdůležitější je oxid uhličitý, dále vzniká metan, sirovodík, merkaptany, vodík a další produkty.

Fotosyntetické organismy jsou zdrojem potravy pro nefotosyntetické mikroorganismy a živočichy, které jsou potravou pro člověka. Biogenní prvky se tak dostanou do buněk a tkání jako hlavní složky výživy organismu. Dalším krokem je degradace, v procesu mineralizace, při které se mění biogenní sloučeniny působením nefotosyntetických mikroorganismů na anorganické látky. Tato aktivita mikroorganismů je rozhodující pro oběh látek v biosféře. Všechny prvky na této planetě podléhající chemické konverzi, procházejí cyklickými změnami z formy organické na anorganickou a naopak [6].

### 1.3.3 Význam koloběhu uhlíku

Anorganické sloučeniny uhlíku, jako jsou oxid uhličitý a hydrogenuhličitany se při fotosyntéze redukují a uhlík se zabudovává do organických uhlíkatých sloučenin. Vzniklé organické sloučeniny se mění zpět biologickou degradací nebo oxidací při dýchání a hoření na oxid uhličitý. Oběh uhlíku je tedy úzce spjat s oběhem kyslíku.

Uhlík je tedy podstatnou složkou živé hmoty a v jeho oběhu jsou mikroorganismy důležitým faktorem. Převážná část uhlíku v rostlinách pochází z oxidu uhličitého, jako jeho velký zdroj slouží v současné době spalování fosilních paliv. Avšak přírodním zdrojem jsou právě půdní mikroorganismy, které v minulosti vyprodukovali rozhodující podíl oxidu uhličitého do ovzduší, dokážou ovšem také korigovat jeho tvorbu a spotřebu.

Největší význam v oběhu uhlíku má rozklad celulózy, ta je totiž obsažena v 50% sušiny rostlinných zbytků. Celulóza je velmi odolný, nerozpustný polysacharid, který můžeme rozložit pouze silnými činidly jako je například kyselina sírová nebo chlorovodíková, a právě proto je velmi významný její rozklad pomocí mikroorganismů. Při rozkladu mikroorganismy dochází k enzymatickému hydrolytickému štěpení celulózy, které probíhá za anaerobních i aerobních podmínek. Z hlediska oběhu uhlíku je aerobní rozklad významnější, protože při něm vzniká právě oxid uhličitý a voda. Mezi mikroorganismy podílející se na rozkladu celulózy patří bakterie (např. rodu *Cytophaga* nebo *Chaetomium*), plísně, vyšší houby, aktinomycety a prvoci.



Nezastupitelnost uhlíku v přírodě je patrná z těchto skutečností:

- Uhlík, který obsahuje biomasa je v podstatě přírodním akumulátorem sluneční energie.
- Uhlík, který obsahuje biomasa je nezastupitelnou součástí přírodního cyklu [5,6].

## 1.4 Využití biomasy

Termické procesy jsou zatím nejrozšířenějším energetickým využitím biomasy. Zjednodušeně jsou tyto procesy velmi podobné, rozdílný a podstatný je ovšem výsledný produkt. Karbonizace → dřevěné uhlí, zplyňování → plyn, pyrolýza → pyrolýzní olej, plyn, případně další produkty. Dalším možným využitím biomasy jsou biologické přeměny jako alkoholové a metanové kvašení nebo chemické procesy [6].

### 1.4.1 Biochemické a chemické přeměny

- A) Alkoholové kvašení – organickou fermentací v mokřím prostředí a následnou destilací rostlin, které obsahují cukry a škrob je možné získat vysokoprocenní alkohol – etanol, ten se využívá jako ekologické palivo pro spalovací motory (z 1kg cukru lze teoreticky získat 0,65l čistého etanolu).
- B) Metanové kvašení – neboli anaerobní fermentace je zpracování organických složek zvířecích exkrementů a odpadních vod za nepřístupu vzduchu při mírně zvýšené teplotě (35- 45°C). Vzniká bioplyn (směs plynu obsahující přibližně 50-75% metanu, 25-40% oxidu uhličitého a 1-3% dalších plynů) a stabilizované hnojivo nebo kompost.
- C) Chemické procesy – esterifikace surových olejů – z olejnatých semen (řepka, len, slunečnice) se lisuje olej. Ten se substitucí metylalkoholu za glycerín mění na metylester oleje, který má podobné vlastnosti a výhřevnost jako motorová nafta [8].

### 1.4.2 Spalování biopaliv

Spalování paliv je chemický pochod, při kterém se slučují hořlavé prvky obsažené v palivu (C, S, P, nekovy, Na, K, Mg) s kyslíkem. Při tomto procesu se uvolňuje teplo. V ohništi se spalování uskutečňuje ovšem v přítomnosti vzduchu, který obsahuje kromě kyslíku také dusík. Ten se reakcí neúčastní, pouze přechází jako balastní složka do odpadních kouřových plynů nebo se slučuje s kyslíkem na škodlivé složky NO a NO<sub>2</sub>. Kouřové plyny jsou tedy směs dusíku a produktu spalování hořlavin (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, vodní páry).

Spalovací reakce [3]:  $C + O_2 + N \rightarrow CO_2 + N + \text{teplo}$

$H_2 + 1/2O_2 + N \rightarrow H_2O + N + \text{teplo}$

$S + O_2 + N \rightarrow SO_2 + N + \text{teplo}$

### 1.4.3 Výroba dřevěného uhlí - karbonizace

Dřevěné uhlí bývá definováno jako drobný až kusovitý, pórovitý, tvrdý, vysoce uhlíkatý a snadno hořlavý nekystalický produkt suché destilace dřeva, mající černou barvu, matný kovový lesk a vysokou absorpční schopnost. Jsou dány i další vlastnosti jako bod vznícení, obsah síry nebo průměrná výhřevnost. Karbonizační teplota ovlivňuje například obsah uhlíku nebo tvrdost, použitá dřevina ovlivňuje drobnost uhlí (nejvíce se drobí uhlí z topolu, lípy a olše, nejméně z jehličnatých dřevin). Čerstvě vypálené uhlí je náchylné ke samovznícení, proto se před pytlováním nechává stát tři až čtyři dny pod dozorem.

Výroba dřevěného uhlí je nejstarší, ale stále používanou metodou zušlechťování dřeva pro energetické účely. Původní tepelný rozklad bez přístupu vzduchu v tzv. redukční atmosféře v milířích, byl pracný, neekonomický a ekologicky nevhodný. Byl vystřídán suchou destilací v karbonizačních pecích a retortách. Zásadní rozdíl je ve způsobu dodávání tepla. U milířů a karbonizačních pecí dodává potřebné teplo samo zuhelnňované dřevo, zatím co u retort je teplo dodávané zvenčí, zahříváním pláště retorty, díky tomu je také toto dřevěné uhlí chemicky nejčistší. Při těchto procesech vzniká CO a obtížně likvidovatelné toxické (formaldehyd, glyoxal, acetaldehyd) a karcinogenní látky (fenoly, kondenzované uhlovdíky).

Pro představu využitelnosti, lze například říci, že z  $1\text{m}^3$  dříví získáme 140 – 180 kg dřevěného uhlí, 280 až 400 kg kapalin a zhruba 80 kg hořlavých plynů (na 1 tunu dřevěného uhlí je tedy zapotřebí 10 tun rovnaného dřeva). Jeho největší spotřeba je v průmyslu při nauhličování ušlechtilých ocelí, nebo pro filtrování kapalin a plynů. Jako zvláštnost lze dodat, že z dřevěného uhlí vypáleného z osiky a lípy se vyrábí malířské uhly a křídly [6].

### 1.4.4 Pyrolýza

Pyrolýza je termický rozklad organických látek, za nepřístupu medií obsahující kyslík. Podstatou je tedy ohřev materiálu nad mez termické stability použitých organických sloučenin, což vede k jejich štěpení až na stálé nízkomolekulární sloučeniny a tuhý zbytek. Podle potřeb se pyrolýza provádí při atmosférickém, zvýšeném nebo i sníženém tlaku za vysokých nebo nízkých teplot (nízkoteplotní  $<500^\circ\text{C}$ , středně teplotní  $500\text{-}800^\circ\text{C}$ , vysoko-

teplotní  $>800^{\circ}\text{C}$ ). V závislosti na dosažené teplotě můžeme pozorovat řadu dějů v oblasti teplot kolem  $200^{\circ}\text{C}$ , pozorujeme sušení a tvorbu páry fyzikálním odštěpením vody (silně endotermické procesy). V rozmezí teplot 200 až  $500^{\circ}\text{C}$  následuje oblast tzv. suché destilace. Zde nastává ve značné míře odštěpení bočních řetězců z vysokomolekulárních organických látek a přeměna makromolekulárních struktur na plynné a kapalné organické produkty a pevný uhlík. Ve fázi tvorby plynu v oblasti teplot 500 až  $1200^{\circ}\text{C}$  jsou produkty vzniklé suchou destilací dále štěpeny a transformovány. Přitom jak z pevného uhlíku, tak i z kapalných organických látek vznikají stabilní plyny, jako je  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ .

Při používání katalytické pyrolýzy je možné jako suroviny použít komunální odpad, odpadní a upotřebené plasty (PVC, polystyren, polyetylen), papír, pneumatiky atd. Primárním energetickým produktem této moderní rychlé pyrolýzy je kapalina – bioolej, tu lze snadno skladovat a přepravovat. Jedná se o tmavě hnědou kapalinu o hustotě  $1,2\text{ kg/dm}^3$  a výhřevností 16-19 kJ/kg. Obsah vody v biooleji se omezuje předsoušením biomasy na vlhkost nižší než 10%. Vzhledem k těmto možnostem zpracování odpadů je tedy pyrolýza velice perspektivní metoda pro využití biomasy [6,1,7].

#### 1.4.5 Zplyňování

Pro zplyňování je nejvhodnější palivové nebo odpadní dřevo, popřípadě i sláma. Jedná se o proces přeměny organických materiálů na plynné produkty a to je možno provést několika způsoby. Většinou se dřevo zplyňuje za nepřístupu vzduchu a průběh je následující: sušení  $\rightarrow$  pyrolýza  $\rightarrow$  oxidace  $\rightarrow$  redukce. Základní technologie jsou protiproudá, souprroudá a fluidní zplyňování.

##### A) Zplyňování v generátorech s pevným ložem

Zplyňování probíhá za nižších teplot okolo  $500^{\circ}\text{C}$  za atmosférického tlaku. Protiproudý splyňovač je sice velice levný vzhledem k nenáročnosti konstrukce a požadavkům na výrobu, ale jeho produktem jsou například fenoly a dehtový plyn, který je nutno čistit. Oproti tomu souprroudý splyňovač má výpusť plynu na dně reakční komory a díky tomu tvořící se dehet prochází spalováním a rozkládá se na lehčí uhlovodíky.

##### B) Zplyňování ve fluidních generátorech

Zplyňovací proces zde probíhá při teplotách 850 až  $950^{\circ}\text{C}$ , buď to při atmosférickém, nebo při tlaku 1,5- 2,5 MPa. Při zplyňování ve fluidním loži se látka víří ve spodní části izotermního reaktoru účinkem předehřátého vzduchu, poté vznikajícího plynu. Vhodným po-

měrem paliva ke vzduchu lze regulovat exotermické a endotermické reakce, tak aby proces mohl probíhat bez přívodu energie zvenčí tedy autotermicky.

Zatím nepříliš využívanou technologií, především k relativně vysoké ceně produktu je plazmové zplyňování, provádí se pomocí plazmových hořáků, a je tak dosaženo provozních teplot vyšších než 2000°C. Obrovskou výhodou má tato technologie v tom, že jediným odpadem je pouze malé množství popela.

Z 1 kg dřeva se uvolní 1,5 – 2,0 m<sup>3</sup> dřevoplynu. Výhřevnost tohoto plynu bývá okolo 5 MJ/m<sup>3</sup>. Podobně jako u pyrolýzy je nutné mít biopalivo s co nejnižší vlhkostí nejvíce 15-20% [6,1,7].

## 2 CHEMIE DŘEVNÍ HMOTY

Vědní odvětví zabývající se chemií dřeva existuje již více než sto let. Pod samotným pojmem „dřevo“ rozumíme kůry zbavený podíl kmenů, větví a kořenů stromovitých a keřovitých rostlin. K tomuto pojmu můžeme také díky určité stejnorodosti složení zařadit jednoděložní a dvouděložní rostliny a keře. Dřevo je svou fyzikální a chemickou podstatou jednou z nejdůležitějších surovin na světě. Buněčná struktura dřeva je úzce spojená s jeho chemismem, stěny buněk dřevní hmoty jsou „zdřevnatělé“, tedy mají od celulózy odlišnou povahu, která se vyznačuje určitými barevnými reakcemi.

Pro chemické využití dřevní hmoty je rozhodující v první řadě celulóza, především pro její značný obsah v dřevní hmotě, udává se průměrně 50%. Celulózu doprovázejí hemicelulóza, lignin a s několika málo procenty popel, bílkoviny, pryskyřice, vosky, tuky, silice a třísloviny. Perfektní analytická izolace jednotlivých složek není možná, neboť jsou navzájem prorostlé a chemicky sloučené, takže při izolaci jednak některé podíly izolovaných látek zůstávají neodděleny, nebo reagují s chemickými částicemi cizích látek a tím dochází k chemickým ale hlavně váhovým změnám.

Elementární složení dřeva je druh od druhu rozdílné, i když mnohokrát se jedná jen o malé rozdíly. Uvádí se například tato čísla:

**Tabulka 1.** Elementární složení dřeva

	%C	%H	%O
Celulóza	44,4	6,2	49,4
Hemicelulóza	45,4	6,1	48,5
Lignin	62-69	5-6,5	26-33,5

Je důležité poznamenat, že hodnoty ligninu se vztahují na izolovaný lignin. Důležitost elementárního složení je viditelná při výpočtu kalorického obsahu (výhřevnost izolovaného ligninu je 25,122 kJ/g. Kdežto výhřevnost celulózy je 17,376 kJ/g) [9].

## 2.1 Struktura, vlastnosti a tvorba rostlinných buněk

Velikost rostlinných buněk, především pokud se jedná o délku, velice kolísá. Zatím co šířka je poměrně stejná, délka se pohybuje v rozmezích 0,01 – 1 cm, u některých rostlin (např. len, konopí) jsou dlouhé až 25cm. Buňky rostlin můžeme rozdělit do tří základních skupin: mechanické prvky (libriform, tracheidy), cévy a parenchymatické buňky, v kterých jsou uloženy výživné látky (škrob a tuky).

Buněčná stěna je složena z třech vrstev. Primární vrstva se dotýká mezibuněčné hmoty, s kterou tvoří střední lamelu. Chemické složení této vrstvy není dostatečně prozkoumané, ale předpokládá se, že základními složkami střední lamely jsou celulóza, lignin a pektiny. Sekundární vrstva dřeva je velmi široká a také nejvíce prozkoumaná obsahuje 50% celulózy, 30% ligninu a 20% hemicelulózu. Složení této vrstvy je tedy velmi blízké celkovému složení dřeva. Terciární vrstva je nejvnitřnější a dotýká se protoplazmy (v živých buňkách). Je velmi tenká, není od sekundární vrstvy ostře ohraničená a často nezdřevnatí. Obsahuje celulózu a hemicelulózu, avšak skoro žádný lignin.

Postupným ukládáním řetězových svazečků celulózy v podélném směru vznikají řady řetězových svazečků a dalším ukládáním těchto řad se tvoří celulózové lamely. Velký počet těchto lamel tvoří stěny buněk. Dutiny celé celulózové soustavy tvoří jemně rozvětvenou, vzájemně související stavbu, která zřejmě hraje důležitou roli při dřevnatění, neboli ukládání ligninu do buněčných stěn [9,10].

## 2.2 Celulóza

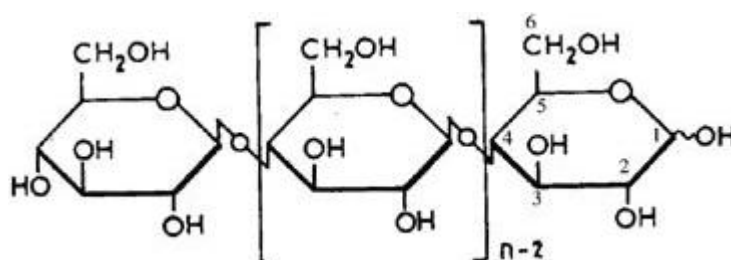
Nejdůležitější součástí dřeva je celulóza, z které jsou vystavěny stěny dřevních buněk. Tvoří 50% hmoty všech dřevin. Slámovité útvary obsahují celulózy 30-40%. Obsah celulózy v listech rostlin je poměrně malý, jenom 10-20% z celkové sušiny. Zvláště bohaté na celulózu jsou semenné chloupky bavlníku, které obsahují až 95% celulózy. Nedá se připravit synteticky, a tudíž jsme odkázaní na dva hlavní zdroje celulózy. V našem klimatickém pásu jsou to lesní stromy, v jižních krajinách je to bavlna. Syntézu celulózy provádí enzym celulozasyntáza, který je součástí membrány rostlinné buňky. Za polysyntetické odvození celulózy označujeme umělá vlákna, která se vyrábí tak, že se převádějí krátké buňky dřevní tkáně v nekonečné předivo umělých vláken [9,10].

### 2.2.1 Čistota celulózy

Nejčistší celulózu, kterou využíváme k výzkumným účelům jako standardní celulózu, získáme přímo z bavlněných tobolek. Po odstranění tuků, vosků, pektinu, celulózu pereme a velmi mírně bělíme. Čistotu celulózy vyjadřujeme její redukční schopností, kterou označujeme jako číslo mědi (udává počet gramů vyredukované mědi na 100g celulózy při použití Fehlingova roztoku). Poněvadž má celulóza na jednom konci své obrovské vláknité molekuly redukční skupinu (aldehydickou OH skupinu v poloze 1), je její číslo mědi prakticky rovno nule. Pečlivě vyčištěná dlouhovláknitá bavlněná celulóza má číslo mědi 0,02. Naproti tomu konečný produkt hydrolýzy celulózy, glukóza, má prakticky číslo mědi 300 [9].

### 2.2.2 Struktura a dimorfie

Stavební jednotkou celulózy je glukóza ( $C_6H_{12}O_6$ ), která vzniká působením listového chlorofylu z vody a oxidu uhličitého za pomoci slunečního záření. V celulóze je spojeno několik tisíc molekul anhydridu glukózy v tak dlouhé řetězce, že by mohli být viditelné již mikroskopicky, ale jsou příliš tenké. Řetězce složené z méně než 150 jednotek anhydridu glukózy už nemají vlastnosti vláken. Dlouhé, tenké a přímé nitkovité molekuly celulózy jsou v rostlém stavu spojeny ve svazečky, které převážně obsahují uspořádané útvary krystalické stavby, vedle toho však mají poměrně malý amorfní podíl, který je ale také důležitý pro reaktivnost rostlé celulózy.



Obr. 1. vzorec celulózy [11].

Celulóza se vyskytuje ve více než jedné krystalografické modifikaci. Vedle krystalové mřížky rostlé celulózy (bavlna, konopí, len, dřevěná vlákna) existuje krystalová mřížka regenerované celulózy z jejich sloučenin (z acetyl-celulóz, nitro-celulóz). Regenerovaná celulóza se v přírodě vyskytuje v rostlině *Halicystis*. Tyto dvě formy jsou bezvodé, existuje ovšem ještě třetí modifikace obsahující vodu označovaná jako celulóza III [9].

### 2.2.3 Vlastnosti a využití celulózy

Stejně jako každá dlouhá molekula, se tedy i celulóza může rozštěpit na více krátkých zbytků. Celulóza je nerozpustná ve vodě, alkoholu, éteru, chloroformu a v jiných organických rozpouštědlech. Bez změny chemických vlastností se rozpouští v měďnatoamoniakálním roztoku (tzv. Schweitzerovo činidlo), v horkém roztoku rodanidu vápenatého, v roztoku kuprietyléndiamínu, chloridu zinečnatého, zásaditého chloristanu berylnatého a v roztoku některých jiných solí. Celulózu je možno rozpustit i v některých koncentrovaných kyselinách (k. sírová), takto se ale buničina rozpadá, hydrolyzuje. Rozštěpení celulózy může také nastat krakováním při vysoké teplotě [9,10].

Pro praktické využití se celulóza izoluje ze dřeva odstraněním ostatních složek (lignin, hemicelulózy, oleje atd.). Celulózové vlákno je hlavní složkou pro výrobu papíru, kromě papírenského průmyslu má své využití v průmyslu textilním, využitím rostlinných vláken jako jsou bavlna, len, konopí. Důležité jsou její deriváty jako acetát celulózy nebo viskóza, používané k výrobě umělého hedvábí nebo celofánu, nitrocelulóza známa jako střelná bavlna, dle obsahu dusíku má rozdílné vlastnosti, kterých se využívá při výrobě laků a nátěrových hmot.

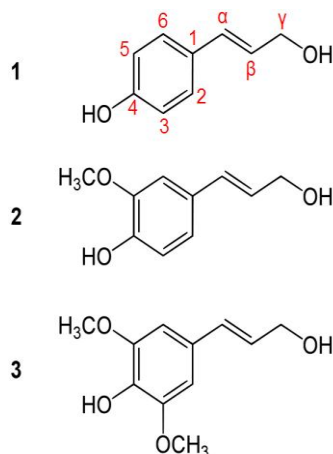
## 2.3 Lignin

Lignin je po celulóze druhou nejčastější organickou sloučeninou na Zemi, tvoří až 25% rostlinné biomasy. Vyskytuje se také v obilovinách, otruby obsahují kolem 8% ligninu. Jak jsem již zmínil výše lignin je látka, která způsobuje zdřevnatění ukládáním se do meziprostorů celulózové kostry a přeměňuje tak celulózovou tkáň v tkáň dřevní. Rozlišujeme dvě základní formy výskytu ligninu a to rostlý lignin a izolované ligniny. Rostlý lignin řadíme k methylovým uhlohydrátům, zatímco izolovaný lignin představuje různé směsi aromatických sloučenin, které se vyznačují velkou odolností, jsou submikrokrytalické a tvoří rovnoběžné řetězovité uspořádané molekuly jako celulóza [9,10].

### 2.3.1 Struktura a tvorba ligninu

Základní stavební jednotkou této vysokomolekulární polyfenolitické amorfní látky jsou deriváty fenylypropanu, které označujeme jako prekurzory ligninu, jsou to p-kumaryl alkohol, koniferyl alkohol a sinapyl alkohol. Jsou vázány do trojrozměrných struktur etherovými vazbami nebo vazbami mezi dvěma uhlíky. Lignin je kovalentně vázán na polysacharidy [12].





Obr. 2. *p*-kumarylalkohol (1), koniferylalkohol (2), sinapylalkohol (3) [12].

Syntéza ligninu probíhá extracelulárně tedy přímo v buněčné stěně. Jednotlivé prekurzory ligninu jsou vytvářeny v Golgiho aparátu a přenášeny ven z protoplastu, kde jsou aktivovány peroxidem vodíku a v následné radikálové reakci tvoří vazby nejen mezi sebou navzájem ale i s ostatními složkami buněčné stěny [12].

### 2.3.2 Vlastnosti a jejich praktický význam

Lignin je tepelně velice nestálý, jeho rozklad začíná již při cca 110°C. Podléhá fotodegradaci, velmi dobře totiž absorbuje UV záření. V přítomnosti kyslíku se účastní fotooxidačních reakcí, při nichž se tvoří fenolické hydroperoxy, volné radikály karbonylové a karboxylové skupiny. Důsledkem toho je štěpení struktury ligninu. Je odbouráván na střední a nízkomolekulární produkty. Tyto reakce mají za následek barevné změny jako je hnědnutí a žloutnutí dřeva. Je termoplastický, a plní ve dřevě funkci tmele látek vláknité struktury [13]. Více ligninu obsahují listnaté stromy než jehličnany, proto jsou tyto dřeviny těžší a také lépe tvarovatelné a plastičtější (například buk je na lignin obzvláště bohatý, také se využívá všude tam kde je potřeba zvýšené ohybnosti dřeva – výroba nábytku). Odolává málo zásadám a toho lze využít právě při ohýbání a tvarování dřeva (ponořené desky dřeva do amoniakové vody je možné libovolně tvarovat) [9,10].

## 2.4 Hemicelulózy

Jako hemicelulózy označujeme ve vodě nerozpustné a v alkáliích rozpustné polysacharidy, které se hydrolýzou zředěnými kyselinami rozpadají na pentózy a hexózy, doprovázené vznikem uronových kyselin. Skládají se z řetězců, podobných celulóze, ale znatelně kratších, v nichž se vždy na 20 monosových článků opakuje jedna jednotka hexuro-kyseliny.

Mezi pentozany patří araban a xylan, které mají sumární vzorec  $C_6H_8O_4$ . Zjištěné hexozany jsou mannan (vyskytuje se jen v jehličnanech), glukán a galaktin (obsažený především ve slámě, dřevinách ale i v semenech rostlin) se sumárním vzorcem  $C_6H_{10}O_5$ . Zdá se že mannany působí jako látky zásobující, kdež to xylany jako látky vyztužující. Je pravděpodobné, že polyuronidové hemicelulózy jsou částečně nebo úplně vázané na lignin, proto se po odstranění ligninu stane část hemicelulóz lépe přístupnou.

Hemicelulózy nepůsobí redukčně. Jsou opticky aktivní, a to levotočivé. Většina hemicelulóz se sráží se solemi těžkých kovů a některé přidáním Felingova činidla tvoří nerozpustné sloučeniny mědi, které se využívají při čištění hemicelulóz [9,10].

## 2.5 Pektiny

Pektiny se vyskytují ve dřevě, hlízách, lodyhách, ale i v buněčné šťávě ovocných plodů, jako ve vodě nerozpustné, v kyselinách rozpustné vápenaté soli nebo sloučeniny s celulórou. Obsahují dlouhé řetězce polygalakturonových kyselin, sloučených s proměnlivým počtem molekul l-arabinózy a d-galaktózy. Mají schopnost tvořit gely, čehož se využívá v potravinářském průmyslu. Jsou schopné na sebe vázat vodu a velký význam mají při zrání ovoce a opadávání listů neboť právě měknutí plodů je způsobeno přeměnou nerozpustných pektinů na rozpustné [10].

## 2.6 Ostatní látky obsažené ve dřevě

### Popel a jeho složení

Kromě organických látek, které jsou podstatnou součástí dřevní hmoty, se v něm nacházejí také minerální látky, které při spalování zanechávají popel. Rozpuštěné jsou zpravidla v dřevních šťávách. Prvky kovového charakteru jako (draslík, sodík, vápník a částečně hořčík), jsou velmi často vázané na živice a pektinové kyseliny rostlin. Můžeme tedy říct, že jsou nositeli popela ve dřevě. Obsah popela ve dřevě se pohybuje okolo 1,5-2%, toto množství je ovlivněno znečištěním a přítomností kůry, která společně s listy a kořeny obsahuje více popela než dřevo (spálením dává kůra 6-7%, listy 3,5-4%, kořeny 4-5% popela).

Popel se skládá ze dvou základních částí. Jedná se o složky ve vodě rozpustné a nerozpustné. Rozpustný podíl představuje 10-25% z celkového množství popela a skládá se z uhličitanu sodného, soli kyseliny sírové, fosforečné, křemičité a uhličitanu draselného. Uhličitan

sodný a draselný tvoří asi 60-70% tohoto rozpustného podílu. Látek, které se nerozpouštějí je tedy v popelu podstatně více, až 90%. Přibližně polovina připadá na uhličitán vápenatý, zbytek tvoří soli kyseliny uhličitě a různé kovy.

### **Tuky a vosky**

Všechny rostliny obsahují také tuky a vosky. Nacházejí se ovšem v nepatrných množstvích, pouze některé dřeviny obsahují těchto látek více, například borovice a jedle. Tuky jsou v rostlinách zásobárnou výživných látek. Vosky obalují rostlinné tkanivo tenkým filmem a tak chrání rostliny před uvadnutím a nadměrným vypařováním vody. Pokud odstraníme voskovité látky z povrchu vláken, stávají se drsná a křehká.

### **Bílkoviny**

Dřevo také obsahuje dusík, a právě jeho přítomnost je podmíněná bílkovinami nebo produkty jeho přeměny. Předpokládá se, že dusíkaté látky nejsou součástí buněčného pletiva, ale nacházejí se v buněčné šťávě a protoplazmě živé buňky.

### **Třísloviny**

Třísloviny se nacházejí v různých rostlinách, mnohé jsou složkou kůry, kořenů, listů a plodů. V nižších rostlinách jako jsou houby, řasy a lišejníky je tříslovin velmi málo, v některých dalších se vůbec nenacházejí. Třísloviny se dělí na hydrolyzovatelné (depsidy, taniny a elagové třísloviny), které se vyznačují kyslíkovými vazbami mezi jednotlivými částmi molekuly a kondenzované (aromatické oxiketony a katechiny), které nemají tyto vazby, ale celá molekula má souvislou sacharidovou stavbu [9].

### **Pryskyřice**

Jedná se o kapalinu s velkou viskozitou, obsahující především uhlovodíky, která je produkována řadou rostlin, zejména jehličnatými stromy. Tvoří ji především terpeny, v nichž jsou rozpuštěny netěkavé složky, díky kterým je pryskyřice tak lepkavá. Používá se k výrobě lepidel, laků a parfémů. Zkamenělá pryskyřice se označuje jako jantar [14].

## Silice

Silice jsou ve vodě nerozpustné olejovité látky nebo směsi látek, nejčastěji tvořeny terpeny nebo terpenovými deriváty, alkoholy, ketony, karboxylovými kyselinami atd. Často jsou vonné, mají palčivou chuť a jsou velmi těkavé i při nízkých teplotách [15].

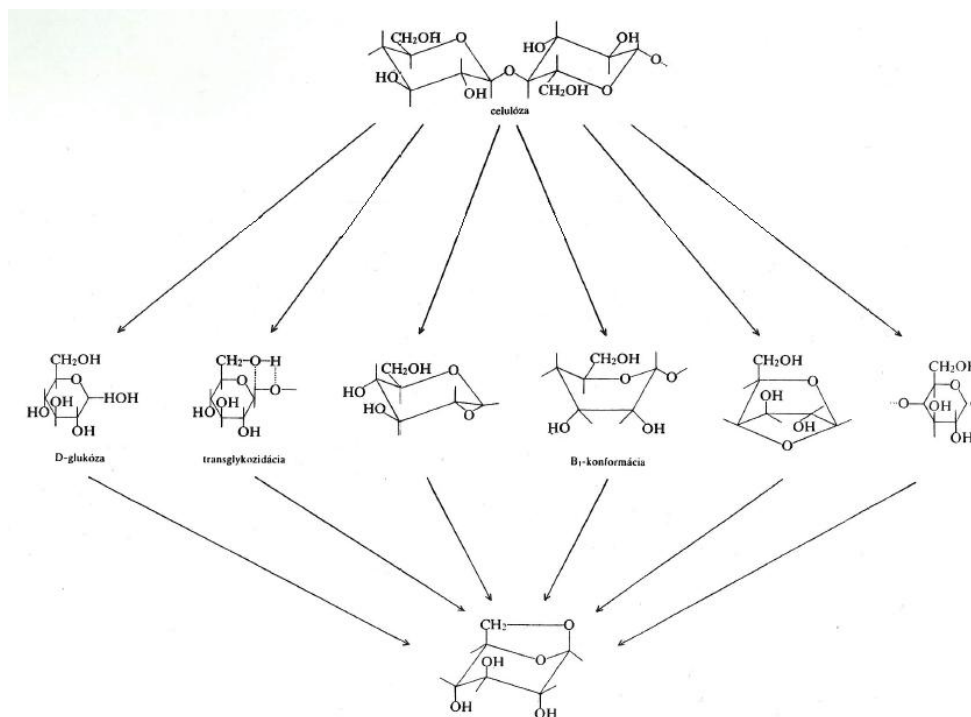
## 2.7 Termická degradace

### 2.7.1 Termolytická degradace celulózy

Komplex postupných a paralelních reakcí celulózy při termolýze v rozsahu teplot 120°C až 350°C se dá rozdělit do tří skupin:

- depolymerizace spojená s tvorbou glykozanů
- dehydratační reakce při termolýze celulózy
- ostatní termolytické reakce (vznikají sekundární produkty jako těkavé látky)

Vysoce čistá, krystalická celulóza účinkem tepla depolymerizuje při 280-480°C a za sníženého tlaku se koncová monomerní jednotka odštěpuje převážně v podobě levoglukozanu. Názory na chemizmus termické depolymerace celulózy a na tvorbu 1,6-anhydro-b-D-glukopyranózy jsou velmi rozdílné, jelikož tyto reakce nebyli doposud jednoznačně určeny (obr. 3.). Při teplotě nad 300°C se stane makromolekula flexibilnější, což umožní, že dominantní reakcí je depolymerizace za tvorby levoglukozanu. Dalším zvýšením teploty do 500°C přednostně probíhají reakce při kterých se levoglukozan mění na hořlavé plyny, CO, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O nebo reakce, které vedou k tvorbě dehtových látek a zuhelnatělých zbytků [16].

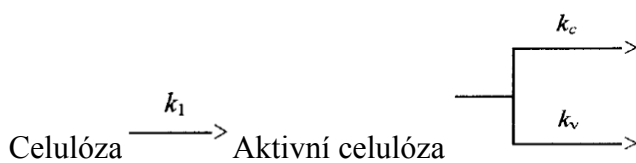


Obr. 3. Různé hypotézy o termolytické degradaci celulózy [16].

### Model Broido-Shafizadech

Tento model byl sestaven pro pyrolýzu celulózy, Broido se svými spolupracovníky zjistil, že při nízkých teplotách se celulóza rozkládá vícestupňovým mechanismem. Zjednodušeně tento model později představili Bradbury, Sakai, Shafizadech takto:

Uhelné zbytky + plyny



Těkavé "dehty"

Obr. 4. Schéma rozkladu celulózy [17].

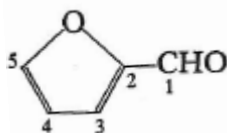
Kde  $k_c$  a  $k_v$  jsou hodnoty konstant dehydratačních a depolymerizačních typů reakcí [18].

Přestože lze schéma tohoto typu kritizovat, kvůli zjednodušení velmi složitých chemických a fyzikálních jevů, je dnes často citováno a používáno v simulacích. Jeden z důvodů pro modelování složitých organických reakcí ve zjednodušeném režimu je, že částečné reakce v systému mohou ve skutečnosti odpovídat skupině reakcí [17].

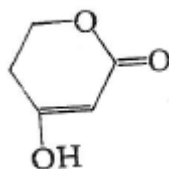
### 2.7.2 Termolytické reakce hemicelulóz

Hemicelulózy jsou termicky nejlabilnější složkou dřeva. Jelikož se jedná převážně o amorfní heteropolysacharidy, jejich tepelný rozklad nastává v širokém rozmezí teplot. Z důvodů různého strukturního složení dochází ke dvoustupňovému tepelnému rozkladu. Nejdříve nastává částečné odbourávání dlouhých řetězců na kratší, které v druhém stupni degradují na monosacharidy až těkavé látky [16].

Xylany patří k nejdůležitějším hemicelulózám, především listnatých dřevin. Jejich termolytické reakce jsou mnohem méně objasněné než je tomu u celulózy a proto máme o jejich termických vlastnostech málo údajů. Největší význam získala konverze xylanu na 2-furaldehyd (obr. 5.), uskutečňovaná přímo nebo po předběžné hydrolyze. Dalším objeveným produktem, který se tvoří v dostatečně vysokém výtěžku je 3-hydroxy-2-penteno-1,5-lakton (obr. 6.).



Obr. 5. 2-furaldehyd [16].



Obr. 6. 3-hydroxy-2-penteno-1,5-lakton [16].

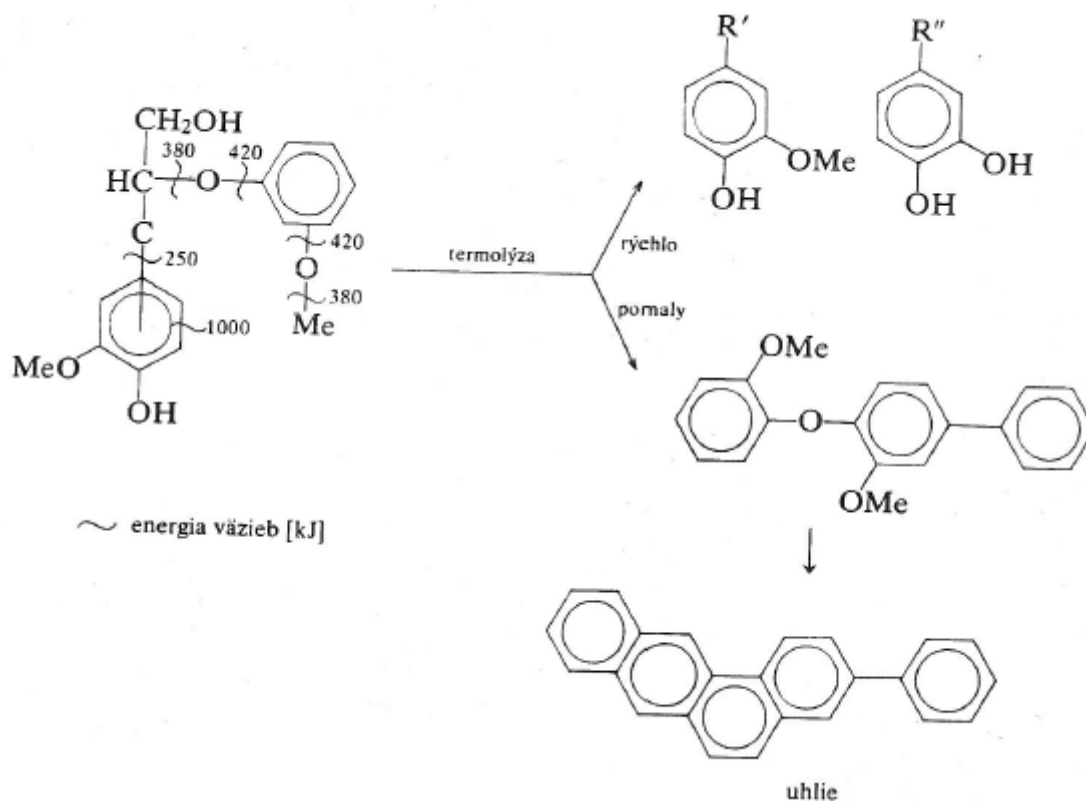
Nikitin zjistil, že xylan, který se začíná termicky aktivně rozkládat při cca 200°C, poskytuje zřetelné exotermické reakce při 210°C. Vliv na stabilitu xylanu má stupeň acetylace a polymerizace. Počet monomerních jednotek má zase velký vliv na průběh termolýzy [16].

### 2.7.3 Termolytická degradace ligninů

Ligniny jsou termicky nejstabilnější složkou fytohmoty. Jejich trojrozměrná benzoidní struktura značně odolává tepelnému působení. Vznik těkavých látek je v poměru se vznikem uhlí relativně nízký. Nejdůležitějšími monomerními produkty, které se tvoří termolýzou ligninu jsou fenoly. Produkty termolýzy se můžou částečně demetylovat a alifatický řetězec je různě odbourán, takže obsahuje tři, dva nebo jeden atom uhlíku. Účinkem tepla

se tvoří radikály o různé struktuře a stabilitě. Radikálové struktury vytvořené v závislosti na různých reakčních podmínkách (teplota, rychlost ohřevu) se stabilizují do další fragmentace nebo se účastní růstových reakcí (obr. 7.) [16].

Termolýza ligninu je složitý proces při kterém dochází k prolínání různých degradačních a kondenzačních reakcí. Při ohřevu ligninu v rozsahu 100°C až 180°C nejdříve dochází k plastifikaci (endotermická fáze). Další průběh jsou různé chemické reakce s převážně exotermickým charakterem. V ligninech se nacházejí dva odlišné typy vazeb C-C a C-O-C. Éterové, alkylo-arylové a fenyglykozidové vazby jsou nejméně pevné a štěpí se při 270-300°C. Přítomnost volných OH skupin ovšem snižuje teplotu jejich rozkladu na 150-270°C. Druhý typ vazeb se štěpí při teplotě 325-330°C, tato teplota je nižší u ligninů s bočními řetězci. Éterové vazby metoxylů s aromatickým jádrem se štěpí při vyšších teplotách (350-400°C), což je důsledek sterických podmínek v kondenzovaném systému. Pevnější vazby fenylykumarového typu a vazby vznikající rekombinací radikálů charakterizují tepelnou oblast při 400°C doprovázenou exotermním efektem [16].



Obr. 7. Termická degradace ligninu a tvorba uhlí [16].

### 3 UHLÍ

Uhlí vzniklo nesporně z nahromaděného nesmírného množství odumřelých rostlinných zbytků (kmenů, větví, listí, stonků, mechů, rašeliništních rostlin, řas, hub, semen, pylu a kůry rostlin), a to převážně v oblastech mírného pásma, v jezerech, slepých ramenech a deltách řek, i na pobřežní části zálivů a v lagunách. Postupným zaplňováním těchto vodních nádrží vznikali bažiny, které dále zarůstaly rostlinstvem. K vyplňování přispíval také vodní plankton a odumřelé zbytky živočichů, i když jen v malé míře. Přeměnou těchto vrstev působením tlaku za nepřístupu vzduchu se přecházelo z fáze trouchnivění, rašelinní až k prouhelňování.

Uhlí dělíme do několika typů. Nejméně kvalitní druh uhlí je lignit, dalšími typy jsou hnědé uhlí, hnědo-černé uhlí, černé uhlí a antracit, který je nejkvalitnějším uhlím. Důležitým faktorem tohoto rozdělení, především z hlediska uhlí jako paliva, je stáří uhlí a s tím související obsah uhlíku, čím více uhlíku uhlí obsahuje tím je kvalitnější (černé uhlí obsahuje 75-90%, hnědé uhlí 60-75%, lignit 40-60% a antracit 94% uhlíku).

Elementární složení těchto látek jakožto tuhých paliv je převážně tvořeno uhlíkem, menšího množství vodíku, z malého až značného množství kyslíku a malých množství dusíku a síry. Se stupněm prouhelňování stoupá obsah uhlíku a klesá obsah kyslíku a vodíku (od rostlinných paliv jako dřevo, přes rašelinu, lignit, černá a hnědá uhlí až do různého stupně metamorfózy k antracitům a metaantracitům).

Uhlí je složeno z velkého množství látek, které můžeme na základě jejich povahy rozdělit do několika skupin.

- A) Rostlinné zbytky jako jsou vosky, pryskyřice, ale především zbytky celulózy, hemicelulóz a pektinových látek. Obsah ligninu v rašelinách a hnědém uhlí se pohybuje mezi 10- 35%. S postupujícím prouhelňováním ligninu ubývá. Obsah celulózy se mění s hloubkou uložení a bývá okolo 6-11%.
- B) Huminové kyseliny
- C) Huminy
- D) Bitumen (uhelný nebo montání vosk z lignitů, rašelin a jiného uhlí) [19,20]

#### 3.1 Humínové a fulvínové kyseliny

Humínové a fulvínové látky tvoří širokou škálu organických sloučenin. Patří zde tedy všechny organické látky vznikající rozkladem organismů živočišného nebo rostlinného



původu, mimo proteinů, polysacharidů a lipidů, které už rozkladem přešli. V důsledku velkého počtu rozdílných organických sloučenin v živých organizmech vedou jejich degrační a rekombinační procesy téměř k nekonečnému počtu molekul. Z toho také vyplývá, že mají velmi široký okruh vlastností.

Tato velká skupina látek se dělí podle své rozpustnosti na tři skupiny.

- 1) humínové kyseliny – ty jsou rozpustné v alkalických roztocích
- 2) fulvínové kyseliny – rozpustné jak v alkalických tak v kyselých roztocích
- 3) humínové látky – nejsou rozpustné ani v kyselých ani v alkalických roztocích

Humínové a fulvínové kyseliny můžeme popsat jako kyselé a hydrofilní aromatické polymery, obsahující karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny. Společným znakem těchto sloučenin je mimořádná stabilita vůči degradaci. Mají acidobazické vlastnosti v široké oblasti pH. Také mají širokou škálu fyzikálních vlastností, jako jsou agregační schopnosti, konformační změny a povrchové aktivní chování.

- Humínové kyseliny jsou hlavní součástí hnědých uhlí, rašeliny a v menší míře se nacházejí i v černém uhlí, jednak volné nebo vázané na různé kovy (Ca, Fe, Al). V přírodě se humínové kyseliny vyskytují ve stavu silně nabobtnalého gelu s velkým obsahem vody, například v rašeliníštích. V hnědém uhlí se vyskytují již ve stavu značně odvodněném. Složkami humínových kyselin jsou humínová kyselina, fulvokyselina a hymatomelanová kyselina. Základními prvkovými složkami humínových látek jsou C, H, O.
- Fulvínové kyseliny jsou méně polydisperzní a více hydrofilní v porovnání s humínovými kyselinami. Tyto vlastnosti spolu s úplnou rozpustností ve vodě a s polyelektrolytickým charakterem vodních roztoků způsobuje vyšší chemickou a fyzikálně-chemickou aktivitu těchto kyselin.
- Huminy jsou strukturálně velice složité látky a jsou dalším produktem prouhelňování humínových kyselin, i ostatních látek zúčastněných při tvorbě uhlí. Představují podstatnou složku hnědého a černého uhlí. Po chemické stránce jsou huminy směsí látek především aromatického charakteru obsahující alkyl skupiny na bočních řetězcích. Humínové zbytky jsou látky rozmanitého složení skládající se z aromatických pětičlenných a šestičlenných kruhů [19,20].

## 3.2 Lignit

Lignit můžeme definovat jako přechodný organicko/minerální substrát, který je na pomezí přeměny od rostlinné fytohmoty do vysokého stupně dehydrogenovaného a současně deoxidovaného uhlí. Z hlediska uhelně petrografického a geochemického jde o hnědouhelný hemityp.

Tento polydisperzní systém obsahuje:

- Velké množství vody, jednak fyzikálně vázané na oxidované uhlíkaté struktury a jednak situované ve volném objemu lignitických partikulí (póry, mikrotrhlíky)
- Partikulární minerální útvary na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa, a dalších prvků
- Komplex cykláno/aromatických sloučenin s významnými referátními skupinami
- Makroskopické složky náhodného původu a výskytu

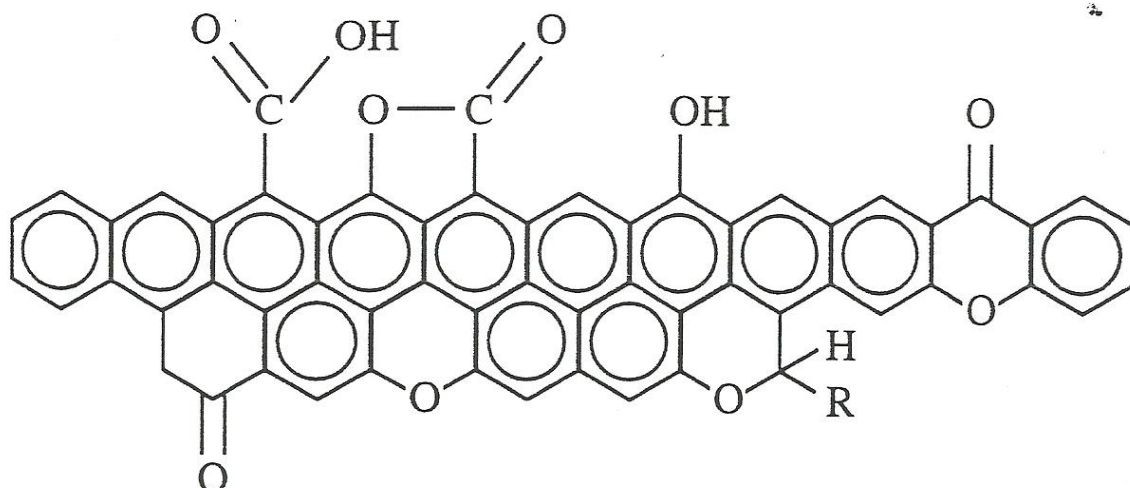
Fyzikální model částic lignitu zahrnuje, jak vláknité a destičkovité složky tak i nesymetrické složky o různém stupni prouhelnění, mikro a makro disipace příměsí a volný vnitřní objem tvořený v kapilárách, mikrotrhlínách a vakuolách. Z hlediska makromolekulárního lignit představuje složitý makromolekulární komplex humínových kyselin, polysacharidů, polyaromátů a sirnými a dusíkatými skupinami modifikovaných uhlíkatých řetězců obsahující kyslíkaté články s hlavními řetězci [21].

### 3.2.1 Elementární a strukturální složení lignitu

Přesné chemické složení se nedá jednoduše určit z důvodů koloidního charakteru uhelné hmoty (podle místa výskytu).

Příklad elementárního složení lignitu z Dolu „Mír“ Mikulčice:

voda 49,2 %; popel 13,02 %; hořlavina 40,03 %; H 2,15 %; C 25,91 %; O 10,92 %; S celková 0,81 %; S organická 0,48 %; S pyritová 0,27 %; N 0,32 %; halogenidy <0,01 % [21].



Obr. 8. Pravděpodobná struktura povrchu lignitu [19].

### 3.2.2 Zpracování a výskyt lignitu

V podobě v jaké je lignit dostáván na povrch je ihned aplikovatelný pouze v omezeném počtu případů. Jeho prvotní úpravou pro výrazné zlepšení užitečných vlastností je drcení a třídění podle velikosti částic, přičemž každá z frakcí může být využita přímo, nebo je použita k nějaké fyzikálně-chemické úpravě.

Významné zdroje ložiska lignitu v ČR se nacházejí při severním okraji vídeňské pánve, která z Rakouska zasahuje na jižní Moravu. V nejmladších sedimentech panonského až policénního stáří se vyskytují dvě sloje, severněji je to kyjovská a severněji dubňanská. V jižních Čechách jsou 4 lignitová ložiska nízké kvality v úzkých lalokovitých výběžcích českobudějovické pánve. Izolované výskyty ligninu se nacházejí v okolí Liberce (žitavská pánev) [22].

### 3.3 Černé uhlí

Černé uhlí se někdy také nazývá kamenné uhlí, vznikalo v prvohorách a druhohorách, ložiska se tvořila přibližně před 360 miliony let, zejména v permu a karbonu, v období jury a křídly se tvořili ložiska hnědého uhlí. Tvorba černého uhlí skončila přibližně před 286 miliony let. Prouhelňování má také za následek rozpad struktury rostlin a jejich postupné tmavnutí což dává uhlí jeho typickou černou barvu.

Typy černého uhlí souvisejí s jeho stářím a s tím spojeným prouhelňováním, následně s obsahem uhlíku, který má praktický význam při jeho využití jako energetické suroviny. Čím vyšší obsah uhlíku tím větší má uhlí výhřevnost. Rozeznáváme tyto typy černého uhlí:

- Antracit (geologicky nejstarší, lesklý, černý, s největším obsahem uhlíku, nejkvalitnější a nejhřevnější)
- Černé kamenné (vzniklo v karbonu, černé, tvrdé, lesklé)
- Koksovateľné druhy (na výrobu koksu)
- Plynové uhlí (na výrobu svítiplynu)

Černé uhlí má také svůj typický vzhled závisící na typu. V jeho struktuře se střídají lesklé a matné pruhy. Matné pruhy vznikly ze zbytků nižších rostlin, kdežto lesklé páskování je z rozkladu dřeva [23].



Obr. 9. ortofázní matný typ (a), lesklé uhlí v matném uhlí s jílovitou příměsí (b), sapropelit s typickým lasturnatým lomem (c) [24].

### 3.3.1 Těžba a využití

Uhlí je nejrozšířenějším fosilním palivem na planetě. Světové ložiskové zásoby jsou odhadovány na více než 500 miliard Tun. Na území ČR jsou ložiska černého uhlí jak energetického (tzv. uhlí hubená obsahují malé množství těkavých látek, což vede k tomu, že se nedají koksovat) tak koksovateľného (tzv. uhlí mastná obsahují 20-28% těkavých látek, což jim dává dobré vlastnosti k produkci koksu). Významnou zásobárnou koksovateľného uhlí je hornoslezská pánev, složená na našem území ze starší ostravské a východní karvinské pánve. Velké zásoby byly ověřeny také v oblasti Frenštátu pod radhoštěm. Velké množství s převážně energetickým uhlím ležela v kladensko-rakovnické pánvi. Další ložiska černého uhlí jsou severovýchodně od Prahy v mělnické pánvi, potom na Trutnovsku ložisko Žacléř a v nevyužitých oblastech jako na Plzeňsku a v okolí Brna.

Kromě energetického průmyslu (40% energie ve světě je vyráběno spalováním uhlí) je černé uhlí využíváno také v chemickém průmyslu, kde se jeho destilací vyrábí uhelný dehet, svítiplyn nebo koks. Významnou roli hraje při výrobě železa, oceli a dalších litin [25].

## 4 TERMICKÉ ANALÝZY

Termické analýzy jsou obecně experimentální analytické metody, při kterých se sledují fyzikální vlastnosti zkoumané látky v závislosti na čase nebo teplotě. Většina těchto metod sleduje vlastnosti systému jako hmotnost, energii, rozměr, vodivost atd. jako dynamickou funkci teploty. Základním jevem pro metody termické analýzy je změna entalpie. Každou látku lze charakterizovat obsahem volné entalpie a každý systém má za dané teploty snahu dosáhnout stavu o nižším obsahu volné entalpie. Tato změna entalpie společně s teplotou nám charakterizuje jednotlivé přeměny jako tání, var, sublimace, krystalická přeměna, chemická reakce apod.

Metod termické analýzy je již dnes velká řada, mezi hlavní a nejvíce používané patří termogravimetrie (TG), diferenční termogravimetrie (DTG), diferenční termická analýza (DTA), diferenční scanovací kalorimetrie (DSC), a dále dilatometrie, termomechanická analýza, termooptická analýza atd. Metody diferenční jsou specifické tím, že kromě měřeného vzorku máme ještě vzorek srovnávací (referenční) a podstatou měření je srovnávání těchto dvou vzorků. Volba termicko-analytické metody se řídí podle toho, jaký cíl je pokusem sledován. Jelikož sledování jediné vlastnosti závislé na teplotě obvykle nepostačuje k dostatečnému určení chemické reakce, využívá se kombinace několika různých metod [26].

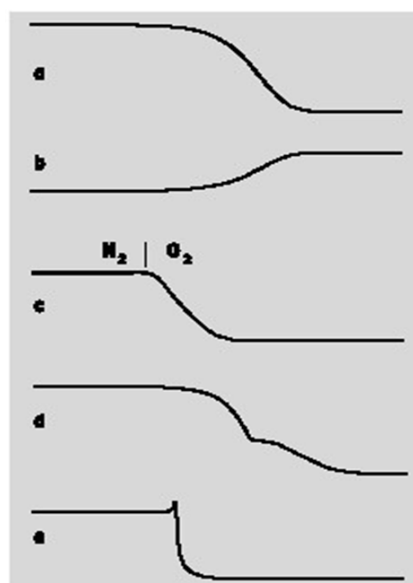
### 4.1 Termogravimetrie

Jedná se o experimentální metodu založenou na plynulém sledování hmotnosti zkoumaného vzorku při jeho ohřevu. Podle způsobu ohřevu vzorku můžeme hovořit o statické metodě (izotermní), při níž je ohřívání za konstantní teploty nebo dynamické (neizotermní), při které je vzorek ohříván teplotou plynule stoupající nebo klesající. Obvykle se teplota zvyšuje lineárně s časem. Dynamických metod se využívá od roku 1923, statická metoda je starší [26].

Změny hmotnosti vzorku v závislosti na čase nebo teplotě dokážou zaznamenávat termováhy, výsledky jsou poté zobrazeny na termogravimetrické křivce. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřevu, čím je vyšší, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu může vést k opomenutí malých změn na křivce, které mohou mít velký význam pro charakterizaci materiálu. Termogravimetrická měření ovlivňuje řada dalších faktorů, které plynou z konstrukce přístroje a konstrukčního materiálu, prove-

dení experimentu a z fyzikálních a chemických vlastností vzorku (hmotnost, velikost a geometrie částic, způsob úpravy a historie materiálu) [27].

Většina termogravimetrických křivek zobrazuje úbytek hmotnosti, který je způsobený chemickými (rozklad a ztráta vody z krystalizace, redukce oxidů kovů) a fyzikálními reakcemi (vypařování, sublimace, desorpce, sušení). Někdy je také pozorován nárůst hmotnosti, který může být způsoben chemickou reakcí např. reakcí plyných látek s  $O_2$ ,  $CO_2$  za vzniku těžkých sloučenin, nebo fyzikálními přechody jako např. adsorpce plyných látek na aktivní uhlí. Typický pro tyto reakce je hlavní krok hmotnostního úbytku, který je asi  $100^\circ C$  široký a v tomto rozmezí dojde až k 99% degradaci vzorku. Inflexí bod leží přibližně na 60% konverze. Poloměr zakřivení je výrazně menší na konci reakce než na začátku jak ukazuje obr. 10.(a) [28].



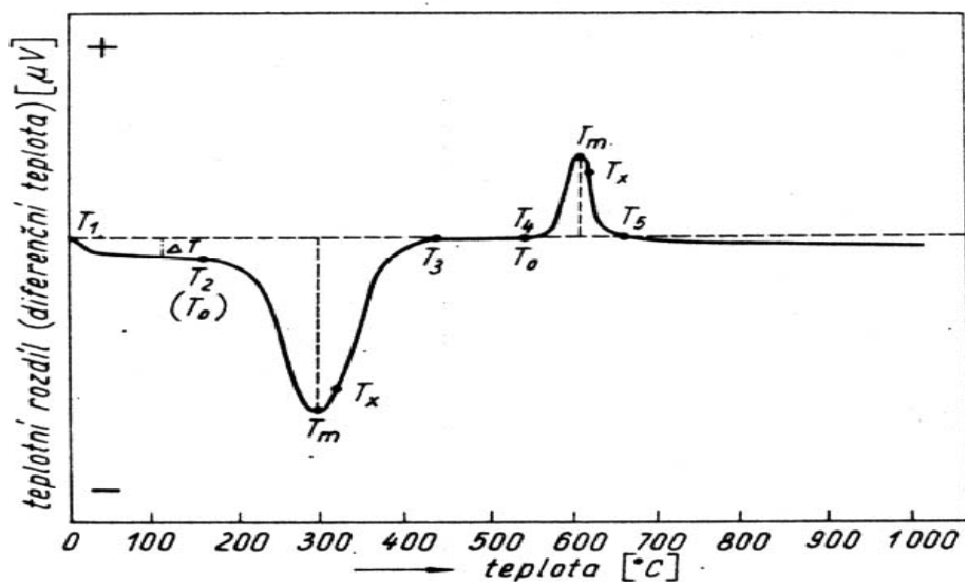
Obr. 10. (a) tepelný rozklad s tvorbou plyných produktů, (b) koroze, oxidace kovů – tvorba permanentních oxidů, (c) spalování sazí na plyny, (d) více stupňový rozklad, (e) prudká reakce s vratným účinkem [28].

## 4.2 Diferenčně termická analýza

Počátky této metody spadají do přibližně stejného období jako počátky metody termogravimetrické. Samotný vznik této metody je úzce spjat s objevem termoelektrického článku, který umožňuje přesné měření teploty. V roce 1886 ji použil poprvé Le Chatelier ke studiu kalcitu a poté ke studiu jílových materiálů. O zdokonalení se zasloužil především Roberts – Austen, který ji poprvé modifikoval na metodu diferenciální použitím referentního termoelektrického článku [26].

Tato metoda je založena na měření tepelných efektů spojených s chemickými nebo fyzikálními změnami v závislosti na lineárně rostoucí nebo klesající teplotě. Měří se teplotní rozdíly mezi srovnávacím a zkoumaným vzorkem, vznikající při jejich současném ohřevu, který je lineární funkcí času. Díky tomu že je metoda DTA založena na sledování změny energie v důsledku zvyšující se teploty, můžeme oproti termogravimetrii sledovat i změny, které nejsou spojeny se změnou hmotnosti (např. krystalickou přeměnu, tavení). Zaznamenává tedy každou entalpickou změnu, exotermní a endotermní, způsobenou jakoukoliv změnou struktury nebo složením. Obecně se dá říct, že fázové změny, redukce, dehydratace a některé rozkladné reakce se projevují endotermními efekty. Oxidace, krystalizace a také některé rozkladné reakce se projevují exotermními efekty [26].

Jednotlivé změny teplot, se projevují na křivce tvorbou píku, který nám ukazuje zda se teplo spotřebovává nebo uvolňuje (obr. 11.). Pomocí počáteční, konečné a maximální teploty píku jsme schopni lépe rozpoznat o jaké fyzikální či chemické procesy se jedná a k čemu tedy dochází ve vzorku při dané teplotě. Na schematické křivce (obr. 11.) můžeme sledovat, že v okamžiku  $T_2$ , je rychlost reakce která nastala již před touto teplotou tak velká, že se začala projevovat endotermním efektem, který dosahuje maximálního rozdílu v bodě  $T_m$  [20]. Metoda DTA se využívá jak pro kvalitativní tak pro kvantitativní měření.



Obr. 11. Modelová křivka DTA (idealizovaná) [27].

### 4.3 Kinetika

Společně se zvyšujícím se zájmem o obnovitelné zdroje a využití různých odpadů či vedlejších produktů, stoupá zájem o hlubší pohled do kinetiky a mechanismu tepelného rozkladu biomasy [17]. Kinetika rozkladu polymerů je ovšem také úzce spojená se syntézou makromolekul nebo s bodem tání, dokonce i krystalizace makromolekuly po polymeraci může být schopná ovlivnit reakční kinetiku [29]. Kinetická měření nám dávají důležité informace při studiu procesu spalování a reakční kinetiky. Pomáhají objasnit příčiny rozdílu při spalování biomasy (extrapolací na teplotu hoření). Mechanismy procesů, které probíhají při termických rozkladech, se dají jednoduše popsat matematickými modely. Během let bylo již popsáno a je používáno mnoho různých kinetických modelů, (např. metoda Kissinger, Kamal, Ozawa-Flinn-Wall, nebo Van Krevelen), jejichž výsledkem je hodnota aktivační energie daného procesu. Při studiu termického rozkladu celulózy je při vyšších i nízkých teplotách aktivační energie definována rovnicemi, vycházející z Arrheniovy teorie:

$$d\alpha/dt = A \exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

kde  $\alpha$  je stupeň konverze (zreagovaná frakce) v čase  $t$ . Dále  $da/dt$  je stupeň přeměny za čas,  $A$  je předexponenciální faktor,  $E_a$  je aktivační energie,  $R$  je univerzální plynová konstanta (8,314 J/mol K),  $T$  je teplota a  $n$  je řád reakce.

Vyjádření stupně přeměny z termogravimetrických dat je dáno rovnicí:

$$\alpha = (m - m_{\text{final}}) / (m_0 - m_{\text{final}}) \quad (2)$$

kde  $m_0$  je počáteční hmotnost při dané teplotě a  $m_{\text{final}}$  je hmotnost po skončení reakce.

Vliv na studium kinetiky biomasy mají ve velké míře anorganické soli, kterými je velmi často kontaminovaná především odpadní biomasa ze zemědělství. Například obsah popela ve stoncích a stéblech kukuřice bývá až 10%. Anorganické soli posunují rozklad celulózy k nižším hodnotám a to následně způsobuje překrývání vrcholů píků celulózy a hemicelulózy při měření DTG. Promýváním v horké vodě nebo loužením v kyselině se značně dá snížit obsah minerálních látek [17].



Pro výpočet aktivační energie bylo použito obecného modelu vycházejícího z rovnic 1 a 2, dále pak v rozvinutém tvaru:

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln A - E_a/RT + n \ln(1-\alpha) \quad (3)$$

$$d\alpha/dt = \frac{-dm/dt}{\Delta m_{final}} \quad (4)$$

Hodnota aktivační energie  $E_a$  je daná směrnici přímky, kterou získáme z grafu závislosti  $\ln(d\alpha/dt)$  na  $\frac{1}{T}$ .

### 4.3.1 Metoda Ozawa-Flynn-Wall

Jedná se o metodu, která vznikla spojením metody Ozawy (3) a metody Flynn-Walla (4). Obě metody jsou totožné a představují jednoduchou cestu k získání hodnoty aktivační energie  $E_A$  z TG křivek při různých rychlostech ohřevu.

Rovnice metody Ozawa:

$$\ln F(\alpha) = \ln\left(\frac{E_A}{R}\right) - \ln \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_A}{RT} \quad (5)$$

Rovnice metody Flynn-Wall

$$\frac{-d \ln \beta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 0.457 \frac{E_A}{R} \quad (6)$$

Jako výsledný matematický model je brán:

$$\ln F(\alpha) = \ln\left(\frac{E_A}{R}\right) - \ln \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_A}{RT} \quad (7)$$

Hodnota aktivační energie je dána směrnici přímky, kterou získáme z grafu závislosti  $\ln \beta$  (rychlost ohřevu) na  $\frac{1}{T}$  pro fixní stupeň konverze  $\alpha$  [30].

## **II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

## 5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této práce bylo charakterizovat vzorky biomasy pomocí termické analýzy, zjistit jejich teplotní degradace související s různým zastoupením hlavních strukturních složek, porovnat chování jednotlivých vzorků biomasy při spalování v oxidační a inertní atmosféře, určit množství uvolněné energie a také porovnat tyto výsledky se vzorky uhlí a čisté celulózy.

## 6 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro svou práci jsem se rozhodnul vybrat širší škálu vzorků, čili ne jen reprezentativní vzorky biomasy ale také hlavní složku biomasy jako je celulóza anebo vzorky, které biomasu s největší pravděpodobností tvořili před miliony let, tedy uhlí. Pro srovnání tepelných vlastností a rozkladných reakcí jsem si vybral mladší uhelný typ lignit a nejstarší černé uhlí. Byly použity tyto vzorky: buničina, lignit, černé uhlí, habr, směs dřevní hmoty, kukuřice, pšenice, a sláma.

Nejdříve se rostlina zbavila pro měření a spalování nevhodných částí, jako jsou zrno, listy, plody, kůra, atd. a ponechali se pouze stonky. Vzorky byly vysušeny na vzduchu při laboratorní teplotě, (vzdušná vlhkost má vliv na výhřevnost vzorku) vysušené byly nastříhány na vhodnou délku a následně nastrouhány na kovovém struhadle. Takto upravený vzorek se nechal prosít několika sítí o průměrech od 0,9mm do 0,22mm. Výsledkem byla směs o stejné velikosti částic (0,22mm, 0,32mm nebo 0,9mm podle druhu materiálu), kromě celulózy, která byla v podobě plátu buničiny vyříznuta na kruh o průměru 5mm, přesně sedícího do Al kelímku. Směsi černého uhlí a lignitu byly ovšem tvořeny i mnohem menšími částčkami než 0,22mm. Vzorky byly pýchovány dle návodu do hliníkových kelímků o hmotnosti do 10mg. Termická měření probíhala od 40 do 600°C, na vzduchu a v inertní atmosféře (N<sub>2</sub>) 50 ml/min. Rychlost ohřevu byla zvolena pro všechny materiály 10°C/min.

### 6.1 Pšenice obecná (*Triticum aestivum*)

Pšenice jsou jedny z nejstarších rostlin pocházejících z jihozápadní Asie. Jedná se o jednoletou rostlinu s přibližně 20 druhy, zahrnující jak planě rostoucí tak šlechtěné odrůdy [31]. Tato rostlina našla v naší společnosti široké využití především v potravinářském průmyslu (výroba škrobu, piva, líhu, pečiva, těstovin atd.), avšak je s ní již počítáno i s jako obnovitelnou energetickou surovinou.

Pšenice použitá pro měření byla sesbírána na výsevním poli v oblasti jihovýchodní Moravy, sklizeň proběhla v roce 2009.

Navážka: 2,371mg(vzduch) a 2,249mg(dusík); velikost částic: 0.22mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 5°C/10°C/15°C/min.

## 6.2 Sláma

Termín sláma označuje vyschlé stonky a stébla v širším významu ze všech polních plodin a v užším významu pouze z obilnin. Sláma se dnes stává významnou energetickou komoditou jako biopalivo zpracovaná jako brikety nebo pelety [32].

Použil jsem slámu z jihomoravského kraje, z oblasti kolem Zlína.

Navážka: 1,817mg(vzduch) a 1,541(dusík); velikost částic: 0,9mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 10°C/min.

## 6.3 Kukuřice setá (*Zea mays*)

Kukuřice původně pochází z horských oblastí Jižní Ameriky. Do Evropy se dostala koncem 15. století a odsud se rychle rozšířila do ostatních koutů světa. Jedná se o robustní trávy, většinou jednoleté (některé divoké druhy jsou vytrvalé), dorůstající výšky od 0,5 do 6m. Podle kvality se dělí kukuřice na 5 druhů, podle kterých závisí také její využití. Je důležitou součástí naší potravy a využívá se k hospodářským účelům. Kukuřičný škrob se používá ve farmacii, stavebnictví, papírnictví a chemickém průmyslu. Kukuřičný olej je častou přísadou do léčiv a kosmetických přípravků. Zbytkové nevyužité části, především stonky a listy, by mohli být významné jako obnovitelný zdroj energie.

Kukuřici jsem nasbíral v blízké oblasti Zlín – Malenovice, jedná se o pozdní sběr roku 2009.

Navážka: 1,678mg(vzduch) a 1,676mg(dusík); velikost částic: 0,32mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 10°C/min.

## 6.4 Směs dřevní hmoty

Jedná se o různorodé dřeviny odpadního charakteru (opadané, zlámané větve, části pokácených vysušených kmenů stromů, apod.) Tento vzorek charakterizuje odpadní biomasu z lesů a výrobního dřeva zpracovávajícího průmyslu. Možnosti nejvhodnějšího využití tohoto materiálu je zcela jednoznačně pro energetické účely. Pro svůj nízký obsah popela a absenci síry je dřevní hmota kvalitním ekologickým palivem [33].

Navážka: 4,917mg(vzduch) a 2,517mg(dusík); velikost částic: 0,32mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 10°C/min.

## 6.5 Habr obecný (*Carpinus betulus*)

Habr je listnatý strom dorůstající délky 25 metrů a vzácně se vyskytuje i jako keř. Po celém mírném pásu severní polokoule je rozšířeno kolem 35 druhů. V České republice se vyskytuje původně pouze habr obecný. Vysazován je především pro své kvalitní tvrdé dřevo (výroba nástrojů a mechanických komponent) anebo jako živý plot.

Z výše uvedeného je zřetelné, že se nejedná o typického zástupce energeticky obnovitelné plodiny, ale spíše o okrasnou dřevinu. Tento vzorek byl vybrán především jako zástupce dřevin. Využití za účelem energie se v tomto případě dotýká spíše nevyužitých, odpadových částí stromu.

Vyskytuje se v nivních a záplavových oblastech, jako jsou i např. oblasti kolem řek v Uherském Hradišti, odkud je použitý vzorek. Jednalo se o odkousané štěpky kmene stromu, zřejmě bobrem evropským.

Navážka: 2,212 mg(vzduch) a 3,419 mg(dusík); velikost částic: 0,32mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 10°C/min.

## 6.6 Černé uhlí

Černé uhlí, které bylo použito pro měření, pochází z Ostravsko-Karvinského regionu, z dolu Doubrava, který byl založen roku 1822, a v roce 2007 byla ukončena těžební činnost obou důlních věží. Dále se toto uhlí těží skrze důl ČSA. Jedná se o vysoce kvalitní černé uhlí, kterého bylo na dole Doubrava natěženo téměř 112 miliónu tun [34].

Černé uhlí je využíváno jako palivo a především pro výrobu elektrické a tepelné energie. Jelikož biomasa je alternativou pro spalování a výrobu energie a je to jediné palivo, které by se dalo využít v současných spalovnách uhlí (s některými změnami technologie které mají ovšem mnohem nižší náklady než výstavba nové spalovny pro biomasu), jsou studovány možnosti spalování směsi uhlí a biomasy v různých poměrech. Zásadním pokrokem je možné snížení množství emisí CO<sub>2</sub> a současně výsledky studia kinetiky a průběhu pyrolyzy uhlí s biomasou jsou důležité v navrhování a provozování konverzních systémů [4].

Samostatné vzorky černého uhlí jsem použil pro srovnání termolytických vlastností oproti vzorkům biomasy a buničiny.

Navážka: 5,573mg(vzduch) a 5,286mg(dusík); velikost částic: 0.22mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 10°C/min.

Vzorek směsi černého uhlí s kukuřicí byl navážen v poměru 3:2 a měřen pouze v oxidační atmosféře. Rychlost ohřevu byla 10°C/min a navážka 8,62mg v měřeném rozsahu 40-600°C.

## 6.7 Lignit

Vzorek použitého lignitu pochází z dolu „Mír“ Mikulčice. Tento důl se nachází v jihomoravské lignitové pánvi o rozloze 320km<sup>2</sup>. Těžba v této oblasti započala již v roce 1824 a posledním provozovaným dolem je právě důl Mír Mikulčice s roční těžbou 460 000t lignitu [35]. Toto nejmladší uhlí bylo použito pro srovnání termických vlastností buničiny a vzorků biomasy. Vzorek je označen jako lignit z lokality Mikulčice, oblast Jižní Morava, stáří třetihory.

**Tabulka 2.** Spektroskopická charakterizace lignitu [19,20].

Podíl aromatických uhl. (%)	CH <sub>3</sub> (%)	CH <sub>2</sub> (%)	CH (%)	C=Car (%)	C=O (%)	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
-	8,10	14,25	4,13	34,51	39,01	1,76

Navážka: 8.398mg(vzduch) a 6,014mg(dusík) velikost částic: 0,22mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 10°C/min.

## 6.8 Buničina

Buničina (též technická celulóza) je technický název pro označení polotovaru celulózy. Tato surovina se vyrábí chemickým zpracováním dřeva nebo slámy. Používá se na výrobu papíru, umělých vláken, plastických hmot, plnivo do kompozitu apod. Vzorky buničiny jsem použil jako vzorky reprezentující v podstatě čistou celulózu. Buničitá vata byla připravena firmou BATIST s.r.o.

Navážka: 3,038mg(vzduch) a 2,734mg(dusík); velikost částic: buničina o průměru 5mm; podmínky měření: 40-600°C v atmosféře dusík, vzduch; rychlost ohřevu: 10°C/min.

## 7 MĚŘÍCÍ ZAŘÍZENÍ

Měření termických analýz bylo provedeno na přístroji SHIMADZU DTG-60. Tento přístroj umožňuje simultánní diferenciální termální a termogravimetrická měření. Rozsah měřících teplot je od 20°C až do 1100°C. Oba vzorky (srovnávací a zkoumaný) můžou být rovnoměrně zahřívány v rozsahu +0,1°C/min. až +50°C/min. Hmotnostní rozsah vah je ± 500mg, váží s přesností 0,001mg a maximální navážka je 1g. Měření probíhá s přesností ± 1%. Přístroj je schopen měřit v různých atmosférách, a pokud je potřeba lze nastavit rychlost průtoku plynu 30-50ml/min. Detektorem je termočlánek Pt + 10%Pt/Rh [36].



Obr. 12. Přístroj DTG-60 [37].

Vzorky se vkládají do speciálních pánviček vyrobených z různých materiálů, které ovlivňují rozsah měřících teplot. Můžeme použít kapalnou nebo pevnou skupenství vzorku. Během zahřívání se ovšem nesmí uvolňovat toxické látky nebo vzorek degradovat na korozivní produkty [36].

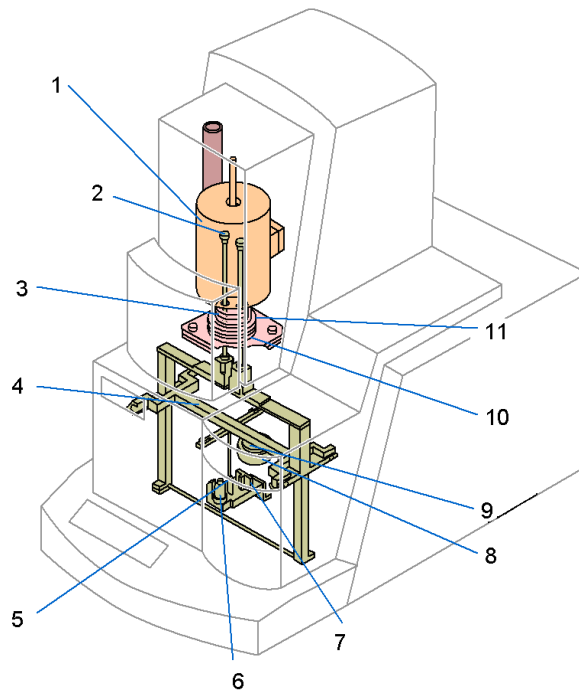
**Tabulka 3.** Příklady pánviček používaných pro různé teplotní rozsahy.

Platinové	Křemíkové	Hliníkové	Měděné	Niklové
Do 1500°C	Do 1000°C	Do 600°C	Do 300°C	Do 300°C



Obr. 13. Různé pánvičky pro termoanalytické zařízení [38].





Obr. 14. Popis zařízení DTG-60/60 H [38].

1 – pícka, 2 – držák vzorku, 3 – pohyblivá část, 4 – nosník, 5 – uzávěrka (klapka), 6 - lampa, 7 – fotoelektrický konverzní prvek, 8 – magnet, 9 – cívka, 10 – společný segment, 11 – základna pícky.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této práci byly použity tyto vzorky biomasy: odpadní části kukuřice (stonky), stébla pšenice, sláma, dřevní odpad a části kmene habru. Zemědělské plodiny a následně jejich odpady jsou produkovány ve velkém množství např. produkce slámy je až 5 tun sušiny na 1ha za rok. Dřevní odpad patří mezi nejvíce využívanou surovinu v České republice, pro spalování je využíváno 70% tohoto odpadu [33]. Jelikož hlavní složkou biomasy je celulóza, pro srovnání termického chování jsme zařadili do měření vzorek technické celulózy – buničinu. Pro porovnání termoanalytických křivek jednotlivých vzorků biomasy byly vybrány i lignit a černé uhlí, jako dosud nejvyužívanější energetická surovina u nás. Dále se jeví jako velmi zajímavá aplikace směs lignitů a uhlí s biomasou.

Při spalování rostlinných materiálů probíhají tři základní procesy (a) vznik těkavých látek, (b) spalování těkavých látek a (c) vznik vyhořelých zbytků [39]. Rozklad jednotlivých materiálů závisí na jejich složení a tedy obsahu hlavních složek biomasy celulózy, hemicelulózy a ligninu. Ostatní látky jsou v biomase obsaženy v množství do 10%, a proto jsou ignorovány při hlavních charakteristikách. Procesy simulace spalování biomasy ukazují, že hemicelulóza se rozkládá při nižších teplotách, celulóza vyžaduje vyšší teploty, zatím co lignin se rozkládá pomalu přes široký rozsah teplot [40]. Rozklad xyланu, jako hlavní složky hemicelulózy, začíná přibližně od 160°C jak na vzduchu, tak v dusíku. Celulóza začíná znatelně degradovat od 225°C taktéž v obou atmosférách, k většině přeměn dochází ve velmi úzkém rozmezí teplot (340°C ve vzduchu a 370°C v dusíku). Lignin se začíná rozkládat při nejnižší teplotě (110°C), avšak jeho pyrolýza probíhá v širokém rozsahu teplot [41].

Všechny tři hlavní složky jsou ovšem v rostlinné struktuře dobře propojeny (lignin je zabudováván do dřevní hmoty není izolovaný jako tomu je v uhlí) a proto určit přesné rozmezí degradačních teplot pro každou látku zvlášť je velmi obtížné. V oxidační atmosféře můžeme pozorovat tři hlavní teplotní meze. První mez je kolem 100°C především v důsledku odpařování vody a přítomnosti těkavých látek, zatím co druhá (250°C - 350°C) a třetí (350°C - 500°C) jsou hlavní spalovací procesy biomasy [42].

Kukuřice byla měřena při teplotním rozsahu 40 - 600°C. Její degradace probíhala ve třech stupních, odpovídající rozkladu ligninu, hemicelulózy a celulózy. První degradační stupeň byl v rozmezí teplot 151°C – 242°C v dusíku a 137°C – 245°C na vzduchu. V rozsahu prvního stupně degradace můžeme pozorovat nejmenší hmotnostní úbytek 17,48% zřejmě

tedy docházelo k hlavním reakcím hemicelulóz, především odbourávání dlouhých řetězců a vzniku kratších. V menší míře ovšem začínali také teplotní reakce celulózy a ligninu. Druhá teplotní mez začala při 242°C v dusíku a 245°C ve vzduchu. Z těchto teplotních rozsahů lze vyvodit závěr, že se zde projevilo štěpení vazeb, které spojovali lignin s hemicelulózami, jakožto následné degradace hemicelulóz ale především začali rychlé reakce celulózy a tvorba těkavých látek. To vše má za následek největší hmotnostní úbytek v tomto stupni (48%). Třetí stupeň degradace byl v rozsahu teplot 355°C – 528°C, v dusíku a 369°C – 522°C na vzduchu, tyto teploty jsou charakteristické pro přeměnu celulózy a ligninu až po tvorbu zuhelnatělých zbytků. Celkový úbytek hmotnosti byl 90,93% v inertní a 97,80% v oxidační atmosféře. Veškerý vzorek nám zdegradoval v měřeném teplotním intervalu. Při procesu rozkladu kukuřice se uvolnila exotermní energie 2,07 kJ/g v atmosféře dusíku a 7,96 kJ/g ve vzduchu. Uvedené výsledky jsou v tabulce č. 5, 6. Výsledné TA křivky jsou v příloze 1. U tohoto vzorku pozorujeme o něco málo nižší nástup tepelné degradace, než je uváděn v literatuře, jedná se o malé rozdíly, z čehož lze usuzovat, že důvodem je vlhkost obsažená ve vzorku.

Pšenice byla měřena v rozsahu teplot 40-600°C. Pšenice měřená v dusíku vykazovala endotermní reakci s hodnotou pohlcené energie 0,33 kJ/g, kdežto na vzduchu vykazuje efekt exotermní a uvolněná energie je 15,7 kJ/g, např. práce jiných autorů uvádějí např. 18,04 MJ/kg [43]. V inertní atmosféře docházelo k jednostupňové degradaci v rozmezí 158°C – 384°C s úbytkem hmotnosti 46,68%, kdežto na vzduchu se projevila dvoustupňová degradace se startem prvního kroku při 200°C a druhého od 362°C do 482°C, celkově s 67,82% hmotnostního úbytku. Degradace pšenice představuje rozklad tří složek v různých teplotních intervalech, ale zároveň tato degradace probíhá spojitě v celém teplotním rozsahu. Uvedené výsledky jsou v tabulce 5 a 6 a v příloze 2. Vzorek nám v měřeném teplotním rozsahu celý zdegradoval. Výsledky měření byly porovnány s literaturou [42,43]. Změřené křivky TGA a teploty píku v inertní i oxidační atmosféře se shodují s porovnávanými výsledky. V obou případech se projeví dva stupně degradace na vzduchu a jeden v atmosféře dusíku s hodnotami píků např. 275°C – 326°C – 473°C [43].

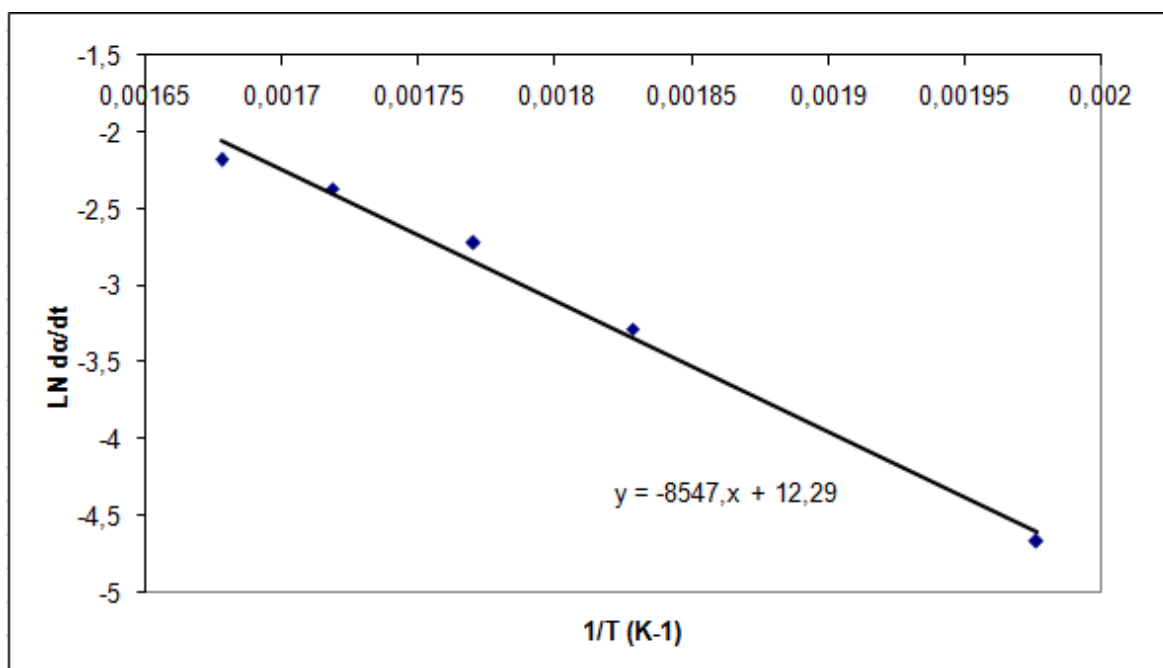
Z množství odborných prací popisující kinetiku tepelné degradace biomasy [3,17,18,44,42] patřila právě pšenice mezi často měřené vzorky. Z toho důvodů a velkého množství výsledků pro srovnání, byla hodnota aktivační energie vypočítána pro vzorek pšenice. Pro výpočet pomocí metody Ozawa-Flynn-Wall byly naměřeny ještě vzorky pšenice při rychlostech ohřevu 5°C/min, 10°C/min a 15°C/min. Výsledky ovšem nebyly uspokojivé pro

výpočet aktivační energie i po opakovaném měření. Pro výpočet bylo použito základního vztahu dle rovnic 1 a 2 a to pro vzorek měřený při rychlosti ohřevu 10°C/min. V tabulce 4. jsou uvedeny získané číselné hodnoty potřebné pro výpočet kinetických parametrů z grafické závislosti  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$  (obr. 15.).

**Tabulka 4.** Charakteristické teploty pro jednotlivé stupně přeměny pšenice za čas.

$\ln(d\alpha/dt)$	T (K)	$1/T$ (K <sup>-1</sup> )
-4,66	506	0,0019
-3,28	547	0,0018
-2,72	565	0,0017
-2,36	582	0,0017
-2,18	596	0,0016

kde T je teplota v kelvinech a  $d\alpha/dt$  je změna hmotnosti vzorku za čas. Výslednou hodnotu aktivační energie vypočítáme ze směrnice přímky závislosti  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$ .



Obr. 15. Graf závislosti  $\ln da/dt$  na  $1/T$

$$E_a = 71 \text{ kJ/mol}$$

Hodnota aktivační energie byla porovnána např. s literaturou [3,45] a tak byla ověřena, mimo jiné, správnost výsledků, např. Zhang at al. uvádí  $E_a=70,516$  kJ/mol. Tato nízká aktivační energie ukazuje na rozklad řízený pouze změnou hmotnosti, kdežto vyšší hodnoty aktivační energie ukazují na sekundární reakce (např. sublimace) mající vliv na změnu hmotnosti vzorku.

Sláma vykazovala jak v oxidační tak v inertní atmosféře dvoustupňovou degradaci a to v oblasti téměř stejných teplotních rozsahů ( $180^{\circ}\text{C}$  -  $380^{\circ}\text{C}$  -  $571^{\circ}\text{C}$  v dusíku,  $177^{\circ}\text{C}$  -  $368^{\circ}\text{C}$  -  $481^{\circ}\text{C}$  na vzduchu). Uvolněné energie byly v obou případech exotermní, ovšem s různou hodnotou pro dané atmosféry. V dusíku to bylo  $1,12$  kJ/g s  $90,66\%$  úbytkem hmotnosti a ve vzduchu  $8,23$  kJ/g se  $88,50\%$  ztrátou hmotnosti. V porovnání s aktuálními zdroji zabývající se biomasou vykazuje sláma výhřevnost  $18\text{MJ/kg}$ , přičemž obsahuje až  $80\%$  prchavých hořavin, které se uvolní během spalování a následně také spálí [33]. V měřeném teplotním rozsahu  $40$  -  $600^{\circ}\text{C}$  byl všechn vzorek zdegradován. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5 a 6, TGA a DTA křivky pak v příloze 3.

Habr v teplotním rozsahu  $40$  -  $600^{\circ}\text{C}$  degradoval v inertní atmosféře v jednom stupni a to se startem při  $179^{\circ}\text{C}$  a konci ve  $492^{\circ}\text{C}$  při ztrátě hmotnosti  $81,72\%$ , kdežto na vzduchu došlo k rozkladu ve dvou stupních počínaje při teplotách  $187^{\circ}\text{C}$  a  $378^{\circ}\text{C}$  až do teploty  $472^{\circ}\text{C}$  s hmotnostním úbytkem  $92,41\%$ . Všechn vzorek byl spotřebován s energetickým výtěžkem  $0,32$  kJ/g v atmosféře dusíku a  $5,54$  kJ/g ve vzduchu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5, 6 a TGA a DTA křivky v příloze 4. V obou případech se jednalo o exotermní uvolněnou energii.

Dřevní odpadní směs měla v teplotním rozsahu  $40$  -  $600^{\circ}\text{C}$  velice podobné výsledky jako Habr, což poukazuje na správnost měření ale hlavně na velice podobné zastoupení hlavních složek dřeva celulózy, ligninu a hemicelulóz. V dusíkové atmosféře byla exotermní uvolněná energie  $0,28$  kJ/g se  $72,15\%$  hmotnostní degradací, kdežto na vzduchu to bylo  $6,59$  kJ/g se  $93,47\%$  hmotnostní degradací. Podobně jako předchozí vzorky i tento vykazoval v inertní atmosféře jednostupňovou degradaci ( $180^{\circ}\text{C}$  -  $425^{\circ}\text{C}$ ) a na vzduchu dvoustupňovou (start při  $185^{\circ}\text{C}$  a  $384^{\circ}\text{C}$ , konec při  $515^{\circ}\text{C}$ ). Výsledky jsou uvedeny v tabulkách č. 5 a 6. TGA a DTA křivky uvedeny v příloze 5.

Výsledky měření obou vzorků dřevní hmoty poukazují na degradace všech tří hlavních složek a jejich vzájemné propojení. Nástupy degradačních teplot i stupně degradace jsou velice podobné, dá se říci, že shodné. Jak uvedl např. Shavizadeh [16,17], v prvních stupních (do  $300^{\circ}\text{C}$ ) dochází k degradaci polysacharidů, dehydrataci a vznikají kyseliny z odštěpených acetylových skupin hemicelulóz, což odpovídá přibližně prvnímu stupni degradace jak Habru, tak dřevní směsi kde byl rozsah od  $185^{\circ}\text{C}$  do  $370^{\circ}\text{C}$ . U obou vzorků dřeva je viditelný druhý stupeň degradace v rozmezí teplot kolem  $370^{\circ}\text{C}$  až do  $500^{\circ}\text{C}$ . Při těchto teplotách vyšších  $300^{\circ}\text{C}$  depolymerizuje celulóza různými mechanismy za vzniku

monomerních produktů [16] a štěpí se vazby, z kterých vznikají nízkomolekulární těkavé látky.

Lignit měl počátek tepelného rozkladu v obou atmosférách při nízkých teplotách (40°C), což mohlo být způsobeno vodou a těkavými látkami, obsaženými ve vzorku. Jak je patrné z přílohy 6 a výsledků v tabulce č. 5 a 6 proběhla tedy dvoustupňová degradace, přičemž druhý stupeň měl na vzduchu teplotní rozsah 203°C až 520°C se ztrátou hmotnosti 44,15% a v dusíku 179°C až 600°C se 40,4% ztrátou. Z velmi pomalého plynulého průběhu degradace a nízkých nástupních teplot je patrné že lignit obsahuje nejvíce ligninu z námi měřených vzorků biomasy. Což plyne ze struktury lignitu (viz obr. 8.). Lignit obsahuje zuhelnatělé zbytky rostlin, tak jsou zde i ještě zbylé části dřevní hmoty. Uvolněná energie byla exotermní v obou atmosférách (v dusíku 2,91 kJ/g a ve vzduchu 4,37 kJ/g). U lignitu se uvádí vysoký obsah vody okolo 45 – 49% a výhřevnost 8 -10 MJ/kg [33]. V měřeném teplotním rozsahu 40 – 600°C nebyl všechen vzorek zdegradován.

Černé uhlí bylo měřeno v teplotním rozsahu 40 – 600°C. Uhlí tvoří zuhelnatělé zbytky rostlin, které se v průběhu transformace utvořili z jednoduchých lineárních řetězců aromatická jádra navzájem propojená dusíkovými a kyslíkovými můstky. Právě tyto polycyklické aromatické uhlovodíky spojeny vazbami C=C(aromatický kruh) tvoří velmi silné spojení s vazebnou energií až 1000 kJ/mol. To má za následek mnohem větší teplotní odolnost [26]. V inertní atmosféře tedy černé uhlí začalo degradovat až při 400°C na vzduchu to bylo o něco dříve a to při 353°C. Uvolněná exotermní energie byla měřitelná pouze na vzduchu (0,43 kJ/g), a to pouze do 600°C. Uhlí v daném teplotním intervalu pouze prokázalo náznak začátku tepelné degradace, pro lepší výsledky bychom museli měřit v mnohem větším tepelném rozsahu jak je viditelné z číselných a grafických výsledků v tabulce 5, 6 a v příloze 7.

Směs černého uhlí a biomasy (použitá byla kukuřice) v hmotnostním poměru 3:2 degradovala ve třech stupních. Z hlediska makromolekulární struktury biomasy (celulóza, hemiceululózy a lignin), kde jsou tyto hlavní složky spojeny relativně slabými éterickými vazbami (R-O-R s vazebnou energií 380 – 420 kJ/mol). Tyto vazby jsou méně tepelně odolné než aromatická jádra tvořící strukturu uhelné hmoty, a proto zde dochází dříve k tepelnému rozkladu [4]. Z toho důvodu má v této směsi složka biomasy především podpurný efekt pro spalování uhlí. Jak je patrné z termoanalytického záznamu (příloha 8), v rozmezí měřených teplot dochází nejprve k tepelné degradaci biomasy (kukuřice) 130°C – 230°C – 360°C a poté až ke spalování uhlí (od 360°C) v oxidační atmosféře, v rozsahu teplot 40 – 600°C

vzorek nedegradoval celý a nepozorujeme zde žádný synergický efekt uhlí s biomasou. Jak je uvedeno v tabulce č. 5, 6 hodnota uvolněné exotermní energie byla 2,39 kJ/g a úbytek hmotnosti 60,37%.

Celulóza byla měřena v rozsahu 40 – 600°C ve formě technické celulózy neboli buničiny. V obou atmosférách vykazovala dvoustupňovou degradaci. Teplotní rozsahy byly od 166°C - 398°C – 566°C v dusíku a 212°C - 385°C – 489°C na vzduchu. V porovnání s literaturou [41] jsme mohli pozorovat rozdílné stupně teplotní degradace v atmosféře dusíku, což je především dáno rozdílným složením vzorků. Jelikož zbytek měření byl velice podobný, ukázalo se, že vzorek buničiny můžeme brát jako reprezentativní vzorek čisté celulózy. Daný vzorek v měřeném teplotním rozsahu zdegradoval všechen a jak je vidět z tabulek 5 a 6 hodnoty uvolněných energií byly pro inertní atmosféru 4,74 kJ/g při 100% hmotnostním úbytku a pro oxidační 6,39 kJ/g při 94,93% hmotnostní ztrátě. Výsledné křivky TGA a DTA jsou v uvedeny v příloze 9.

**Tabulka 5.** Hodnoty počátku rozkladu vzorků a jejich uvolněných energií v oxidační a inertní atmosféře v měřeném teplotním rozsahu.

vzorek	Start [°C] N <sub>2</sub>	Start [°C] vzduch	Uvolněná energie [kJ/g] N <sub>2</sub>	Uvolněná energie [kJ/g] vzduch
<i>Habr</i>	179	187/378	0,32	5,54
<i>Kukuřice</i>	151/242/369	137/245/355	2,07	7,96
<i>Sláma</i>	180/380	177/368	1,12	8,23
<i>Dřevní směs</i>	180	185/374	0,28	6,59
<i>Pšenice</i>	158	201/362	0,55	15,7
<i>Celulóza</i>	166/398	212/385	4,74	6,39
<i>Lignit</i>	40/179	203	2,91	4,37
<i>Černé uhlí</i>	400	353	-	0,43
<i>Černé uhlí/kukuřice 3:2</i>	-	130/230/360	-	2,39



**Tabulka 6.** Porovnání celkových úbytků hmotnosti v inertní a oxidační atmosféře:

Vzorek	Celkový úbytek [%]	
	40-600°C, N <sub>2</sub>	40-600°C, vzduch
<i>Pšenice</i>	46,68	67,82
<i>Kukuřice</i>	90,93	97,80
<i>Sláma</i>	90,66	88,50
<i>Habr</i>	81,72	92,41
<i>Dřevní směs</i>	72,15	93,47
<i>Lignit</i>	44,15	40,40
<i>Uhlí</i>	12,62	47,53
<i>Buničina</i>	100	94,93
<i>Černé uhlí/kukuřice 3:2</i>	-	60,37

Z hlediska vhodnosti měřených vzorků pro spalování, je důležitých více faktorů počínaje elementárním složením každého vzorku což bylo mimo rozsah naší práce, avšak jestliže se zaměříme na obsah hlavních tří složek (celulózy, hemicelulózy a ligninu) je dle porovnávané literatury objasněná skutečnost, že vzorky s nižším obsahem ligninu a vyšším obsahem celulózy se ukazují jako reaktivnější [42]. Z hlediska využití biomasy jako obnovitelných zdrojů je jistě důležitá získaná energie. Námi měřené vzorky biomasy v inertní atmosféře z hlediska množství spálené látky, nespálených zbytků (výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5, 6) a zároveň uvolněné energie, se ukazují jako nejlepší v tomto pořadí: pšenice, kukuřice, sláma, dřevní směs a habr. Perfektní výsledky prokazuje samozřejmě buničina se 100% degradací a vysokou uvolněnou energií, v porovnání s dříve uvedenou literaturou se tedy potvrzuje, že čím více by měli vzorky obsahu celulózy tím lépe degradují s maximální

možnou účinností. Rozdíly jsou však vzhledem k různým navázkám, velikosti částic a vlhkosti velmi malé. V porovnání s literaturou [6] jsou tyto výsledky shodné co do poměru získané energie a výhřevností různých paliv (např. dřevo 16,9 – 19 MJ/kg a obiloviny 15,5 – 18,5 MJ/kg). Čili dá se říct, že na prvním místě z hlediska spalování je dřevo a obiloviny. Vynikající výhřevnost má také konopí 19 MJ/kg, které začíná být ve světě velmi využívanou rostlinou [5]. V porovnání s výsledky termické analýzy uhlí se dá říct, že biomasa je konkurence schopná. U černého uhlí nejsou výsledky pro srovnávání zcela dostačující a to především v dusíku, důvodem je nízký rozsah teplot. V oxidační atmosféře se již dá pozorovat pěkný hmotnostní úbytek přes 40% jak lignitu, tak černého uhlí. Uvolněná energie černého uhlí se ukazuje být velice nízká (0,43 kJ/g), v porovnání s lignitem (4,37 kJ/g) a velice nízká v porovnání např. s pšenicí (15,7 kJ/g). Ve skutečnosti by ovšem byla energie z černého uhlí naopak nejvyšší, nízká hodnota byla způsobena malým rozsahem teplot při měření, při kterých se uhlí ještě nerozkládá. Uhlí by potřebovalo pro úplný rozklad mnohem vyšší teploty. Srovnáme-li výhřevnosti uvedené v literatuře, černé uhlí dosahuje až 30 MJ/kg, lignit a hnědá uhlí okolo 20 MJ/kg. Vidíme tedy, že takové konopí i některé obiloviny nebo dřevo se snadno vyrovnávají mladšímu uhlí.

Při měření vzorků v oxidační atmosféře se u všech ukázala větší uvolněná energie než v atmosféře dusíku, což je způsobeno tvorbou CO<sub>2</sub>. Také došlo k většímu úbytku hmotnosti, a u každého vzorku biomasy došlo k tvorbě dvoustupňové degradace (změna je viditelná v příloze 10, číselné hodnoty jsou pak uvedeny v tabulce č. 5, 6). Můžeme si povšimnout, že se jedná o přibližně stejné hodnoty nástupu druhého stupně degradace. Od těchto hodnot dochází ke zvýšené rychlosti rozkladu, což vede k tvorbě druhého stupně degradace. V atmosféře vzduchu je pozorováno právě navýšení rychlosti degradace oproti inertní atmosféře. To může být způsobeno větší mírou oxidace, přičemž dojde k oxidaci tvořených sloučenin, takže zůstává mnohem méně zbytků [41,46], což se potvrdilo v našem měření jak je vidět z tabulky č. 6.

K rozkladu jednotlivých námi naměřených vzorků biomasy dochází přibližně od 160°C do 570°C v inertní a do 500°C v oxidační atmosféře (tento rozdíl je způsoben především prudší tepelnou reakcí v přítomnosti kyslíku, čímž dochází k rychlejšímu shoření vzorku). Různé teplotní degradace souvisí s různým obsahem jednotlivých složek obsažených v rostlinných zbytcích a jejich vzájemném propojení.

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo porovnání tepelného chování vzorků biomasy jak mezi sebou tak zároveň s doposud masově používanými fosilními palivy. K tomuto účelu byly vybrány vzorky dřevní hmoty zastoupeny odpadní dřevinou a habrem, dále pak zemědělskými plodinami jako pšenice, kukuřice, a sláma. Fosilní paliva byla zastoupena černým uhlím a lignitem. V neposlední řadě je třeba zmínit vzorek buničiny, která nám lépe ukázala tepelné chování celulózy jakožto nedílnou a hlavní součást biomasy.

Mezi první výsledky, které je potřeba zmínit patří především poznatek o různém chování v inertní a oxidační atmosféře. Při přímém spalování na vzduchu dochází k tvorbě dalšího tepelného kroku v rozmezí teplot 400 – 500°C, který charakterizuje právě rychlejší spalování zapříčiněné přístupem kyslíku, jak bylo porovnáno s odbornou literaturou. Dochází k větším výtěžkům energie a k zůstatku menšího množství vyhořelých zbytků.

Termogravimetrické křivky nám přiblížili pravděpodobnou strukturu vzorků biomasy z hlediska hlavních tří složek, kterými jsou celulóza, hemicelulózy a lignin. Při jednotlivých teplotách docházelo k postupnému rozkladu těchto tří složek. Tyto teploty spolu s předpokládaným obsahem celulózy, hemicelulózy a ligninu se shodovali s použitou literaturou. Hodnoty nástupu degradace většiny vzorků jsou v rozmezí 150-170°C což je charakteristická teplota pro první degradace hemicelulóz a ligninu. S přibývajícím teplotou docházelo ke stupňování degradace okolo 220°C což odpovídá nástupu větších a rychlejších rozkladů celulózy. K hlavním reakcím a největšímu hmotnostnímu úbytku docházelo v rozmezí 350-380°C což je teplota kdy dochází k hlavním a nejrychlejším tepelným reakcím depolymerizace celulózy. Lignin degradoval pomalu během celého měření u každého vzorku jinak, avšak dá se říct, že až do konečných 600°C.

Pomocí diferenciální termické analýzy jsme určili množství uvolněné energie při spalování biomasy a mohli tak porovnat různé druhy rostlin z hlediska jejich tepelné degradace. Výsledky této práce nám udávají množství uvolněné energie vzniklé při spalování vzorků biomasy. Za zmínku stojí určitě pšenice, která vykazovala hodnotu uvolněné energie 15,7 kJ/g nebo kukuřice 7,96 kJ/g a dřevní hmota 6,59 kJ/g. Dle prostudované odborné literatury je hodnoceno palivo výhřevností udávané v MJ/kg. Hodnoty výhřevnosti pro uhlí jsou průměrně okolo 27MJ/kg proti tomu u dřeva je uváděno 19MJ/kg, sláma a obiloviny se pohybuje v rozmezí 16MJ/kg – 19MJ/kg. Tyto hodnoty jsou pro klasická fosilní paliva vyšší avšak ne o tolik, aby vynahradila výhody používání biomasy, jako jsou např. menší

emise CO<sub>2</sub> a především obnovitelný zdroj energie. Pro použití v praxi je neméně důležité také množství biomasy, které můžeme získat např. pěstováním technických plodin pro energetické účely. Zkoušejí se například tominabury, které poskytují až 13 tun biomasy na 1 ha nebo cukrové proso s výtěžkem 9 tun na 1 ha. Produkce slámy je okolo 5 tun sušiny na 1 ha [33]. To vše společně s výsledky této práce ukazuje biomasu jako vhodný obnovitelný zdroj energie.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] BROŽ K., ŠOUREK B., *Alternativní zdroje energie.*, vydavatelství ČVUT 2003., ISBN 80-01-02802-X
- [2] BECIDAN<sup>†</sup> M., VÁRHEGYI<sup>\*,‡</sup> G., HUSTAD<sup>†</sup> J.E., and SKREIBERG<sup>†</sup> Ø., *Thermal Decomposition of Biomass Wastes. A Kinetic Study.*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 2428-2437
- [3] MUNIR<sup>1</sup> S., DAOOD<sup>1</sup> S.S., NIMMO<sup>\*</sup> W., CUNLIFFE A.M., GIBBS B.M., *Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres.*, Bioresource Technology 100, 2009, 1413-1418
- [4] VUTHALURU H.B., *Investigations into the pyrolytic behaviour coal/biomass blends using thermogravimetric analysis.*, Bioresource Technology 92 (2004) 187-195
- [5] KŘENEK V., *Člověk a energie.*, fakulta strojní Plzeň 2006., ISBN 80-7043-489-9
- [6] PASTOREK Z., KÁRA J., JEVIČ P., *Biomasa obnovitelný zdroj energie.*, FCC PUBLIC 2004., ISBN 80-86534-06-5
- [7] VOŠTOVÁ V., FRIES J., *Zpracování pevných odpadů.*, Česká technika nakladatelství ČVUT 2005., ISBN 80-01-02672-8
- [8] KOLEKTIV AUTORŮ., *Biomasa jako zdroj energie – sborník.*, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava 2006., ISBN 80-248-1182-0
- [9] KURSCHNER K., *Chemie dřeva - II svazok technologie dreva.*, vydavateľstvo roh Bratislava., 1952.
- [10] NIKITIN V. M., *Chémia dreva a celulózy.*, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry Bratislava., 1956.
- [11] *Wikipedie: celulóza* [online]., 2010., [Cit. 13. 4. 2010].  
< <http://cs.wikipedia.org/wiki/Celulóza> >
- [12] *Wikipedie: lignin* [online]., 2010., [Cit. 13. 4. 2010].  
< <http://cs.wikipedia.org/wiki/Lignin> >

- [13] KUČEROVÁ I., *Atmosférická degradace dřeva.*, VŠCHT – Ústav chemické technologie restaurování památek., *Koroze a ochrana materiálu* 49(1) 9-12., 2005.
- [14] *Wikipedie: pryskyřice* [online]., 2010., [Cit. 24. 4. 2010].  
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Prysky%C5%99ice>>
- [15] *Wikipedie: silice* [online]., 2010., [Cit. 24. 4. 2010].  
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Silice>>
- [16] BLAŽEJ A., KOŠÍK M., *Fytomasa ako chemická surovina.*, Vydanie prvé., Vydala VEDA, vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, v Bratislave 1985
- [17] VÁRHEGYI G., Jr. ANTAL J.M., JAKAB E., SZABÓ P., *Kinetic modeling of biomass pyrolysis.*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 42 (1997) 73-87
- [18] VÁRHEGYI G., SZABÓ P., and Jr. ANTAL M.J., *Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates.*, *Biomass and Bioenergy* vol. 7, Nos 1–6, pp,69-74, 1994
- [19] MIKULÁŠKOVÁ B., Jr. LAPČÍK Ľ., MAŠEK I., SALYK O., KALOČ M., „*Photochemical and thermal transformation of lignite*“ in *Carbon and Carbonaceous Composite Materials: Structure-Property Relationships*. Eds.: M.A. Wright, K.R. Palmer and D.T. Marx., World Scientific Publishing, 76-89, 1996 Singapore, New Jersey, London, Hong Kong. (monografie)
- [20] MIKULÁŠKOVÁ B., Jr. LAPČÍK Ľ., MAŠEK I., „*Lignit – štruktúra, vlastnosti, použitie*“. *Chem. Listy* 91 160-168., 1997.
- [21] HUBAČEK J., LUDMILA J., KESSLER F. M., TEJNICKÝ B., *Chemie uhlí.*, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry., Bratislava 1962
- [22] *ČGS – Geofond: lignit* [online]., 2002-2005., [Cit. 13.4.2010].  
<[http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur\\_rocenky/rocenkanerudy99/html/lignit.html](http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/lignit.html)>
- [23] *Seminární práce - Téma: Fosilní paliva* [online]., [Cit. 13. 4.2010].  
<<http://filip-sellner.byl.cz/sem/index.html>>

- [24] *Sbírký Geologického pavilonu VŠB-TU Ostrava.*, foto J. Jirásek 2006., [Cit.13.4.2010]. <[http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/energysur/černé\\_uhlí.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/energysur/černé_uhlí.html)>
- [25] ČGS – Geofond: *černé uhlí* [online]., 2002-2005., [Cit. 13. 4. 2010].  
<[http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur\\_rocenky/rocenkanerudy99/html/c\\_uhli.html](http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/c_uhli.html)>
- [26] BLAŽEK A., *Termická analýza.*, vydavatelství Praha., SNTL 1972
- [27] VANÍČEK J., *Metody termické analýzy.*, katedra textilních materiálů – TÚ Liberec
- [28] WIDMANN G., *Interpreting TGA curves.*, UserCom 1/2001
- [29] WUNDERLICH B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials.* 1st edition. Berlin: Springer-Verlag 2005., ISBN 3-540-23629-5.
- [30] ALVARE V. A., VÁZQUEZ A., *Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites.* Polymer Deg. and Stability., 84,(2004)., 13-21.
- [31] *Wikipedie: pšenice* [online]., 2010., [Cit. 24. 4. 2010].  
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/P%C5%A1enice>>
- [32] *Wikipedie: sláma* [online]., 2010., [Cit. 24. 4. 2010].  
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Sl%C3%A1ma>>
- [33] JUCHELKOVÁ D., *Možnosti využití biomasy – spalování biomasy a uhlí* [online]., Časopis BIOM, články a sborníky [Cit. 12. 5. 2010].  
<<http://stary.biom.cz/sborniky/sb98petr/juchelkova.html>>
- [34] HETTENBERGER V., *Důl Doubrava* [online]., 31. 1. 2008 [Cit. 12. 5. 2010].  
<<http://www.hornicky-klub.info/view.php?cislocclanku=2008010016>>
- [35] *Diamo: Jihomoravské lignitové doly Hodonín* [online]., [Cit. 12. 5. 2010].  
<<http://www.diamo.cz/hodonin>>
- [36] <<http://web.utb.cz/cs/docs/vybaveni.pdf>>

- [37] *Laboratorní nástroje: Shimadzu. Product DTG – 60. Thermal Analysis Instruments*[online].,[Cit.12.5.2010].  
<<http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=dtg60>>
- [38] *Technický list: Shimadzu. Thermal Analysis Instruments 60 Series.* [online]., [Cit. 15.4.2010].  
<[http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Thermal/Thermal60\\_Series.pdf](http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Thermal/Thermal60_Series.pdf)>
- [39] KHALIL<sup>a,\*</sup> R.A., MÉSZÁROS<sup>b</sup> E., GRONLI<sup>a</sup> M.G., VÁRHEGYI<sup>b</sup> G., MOHAI<sup>b</sup> I., MAROSVOLGIY<sup>c</sup> B., HUSTAD<sup>a</sup> J.E., *Thermal analysis of energy crops Part I: The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies.*, Journal anal. appl. Pyrolysis 81 (2008) 52-59
- [40] RANZI<sup>\*,†</sup> E., CUOCI<sup>†</sup> A., FARAVELLI<sup>†</sup> T., FRASSOLDATI<sup>†</sup> A., MIGLIAVACCA<sup>‡</sup> G., PIERUCCI<sup>†</sup> S., and SOMMARIVA<sup>†</sup> S., *Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis.*, Energy & Fuels 2008, 22, 4292-4300
- [41] ÓRFÃO<sup>\*</sup> J.J.M., ANTUNES F.J.A., FIGUEIREDO J.L. *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model.*, Fuel 78 (1992) 349-358
- [42] GHETTI P., RICCA<sup>\*</sup> L., and ANGELINI<sup>\*</sup> L., *Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products.*, Fuel Vol. 75 NO. 5, pp, 565-573, 1996
- [43] QING YANG<sup>\*</sup>., SHUBIN WU., RUI LOU., GAOJIN LV., *Analysis of wheat straw lignin by thermogravimetry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry.*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 87, 2010, 65-69
- [44] MULLIGAN<sup>‡,§</sup> C.J., STREZOV<sup>§</sup> L., and STREZOV<sup>\*,‡</sup> V., *Thermal Decomposition of Wheat Straw and Mallee Residue Under Pyrolysis Conditions<sup>†</sup>.*, Energy Fuels 2010, 24, 46-52
- [45] SADDAWI<sup>†</sup> A., JONES<sup>\*,†</sup> J.M., WILLIAMS<sup>†</sup> A., and WÓJTOWICZ<sup>‡</sup> M.A., *Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass.*, Energy Fuels 2010, 24, 1274-1282
- [46] BILBAO<sup>\*</sup> R., MASTRAL J.F., ALDEA M.E., CEAMANOS J., *Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere.*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 39, 1997, 53-64



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PVC	Polyvinylchlorid
TG	Termogravimetrie
DTG	Diferenciální termogravimetrie
DTA	Diferenciální termická analýza
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
$T_m$	Teplota tání
$da/dt$	Stupeň přeměny za čas
$\alpha$	Stupeň konverze
$t$	Čas [min]
$A$	Předexponenciální faktor
$E_a$	Aktivační energie [kJ/mol]
$R$	Univerzální plynová konstanta [ $J K^{-1} mol^{-1}$ ]
$n$	Řád reakce
$m_0$	Počáteční hmotnost [mg]
$m_{final}$	Konečná hmotnost [mg]
$\ln\beta$	Rychlost ohřevu
$T$	Teplota [K]

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<b>Obrázek 1.</b> Vzorec celulózy [11].....	23
<b>Obrázek 2.</b> p-kumarylalkohol (1), koniferylalkohol (2), sinapylalkohol (3) [12].....	25
<b>Obrázek 3.</b> Různé hypotézy o termolytické degradaci celulózy [16].....	29
<b>Obrázek 4.</b> Schéma rozkladu celulózy [17].....	29
<b>Obrázek 5.</b> 2-furaldehyd [16].....	30
<b>Obrázek 6.</b> 3-hydroxy-2-penteno-1,5-lakton [16].....	30
<b>Obrázek 7.</b> Termická degradace ligninu a tvorba uhlí [16].....	31
<b>Obrázek 8.</b> Pravděpodobná struktura povrchu lignitu [19].....	35
<b>Obrázek 9.</b> Ortofázní matný typ (a), lesklé uhlí v matném uhlí s jílovitou příměsí (b), sapropelit s typickým lasturnatým lomem (c) [24].....	36
<b>Obrázek 10.</b> (a) tepelný rozklad s tvorbou plynných produktů, (b) koroze, oxidace kovů – tvorba permanentních oxidů, (c) spalování sazí na plyny, (d) více stupňový rozklad, (e) prudká reakce s vratným účinkem [28].....	38
<b>Obrázek 11.</b> Modelová křivka DTA (idealizovaná) [27].....	39
<b>Obrázek 12.</b> Přístroj DTG-60 [37].....	48
<b>Obrázek 13.</b> Různé pánvičky pro termoanalytické zařízení [38].....	48
<b>Obrázek 14.</b> Popis zařízení DTG-60/60 H [38].....	49
<b>Obrázek 15.</b> Graf závislosti $\ln d\alpha/dt$ na $1/T$ .....	52

**SEZNAM TABULEK**

<b>Tabulka 1.</b> Elementární složení dřeva.....	21
<b>Tabulka 2.</b> Spektroskopická charakterizace lignitu[19,20].....	47
<b>Tabulka 3.</b> Příklady materiálu, z kterých jsou vyrobeny pánvičky a jejich teplotní odolnost.....	48
<b>Tabulka 4.</b> Charakteristické teploty a hmotnostní změny pro jednotlivé stupně přeměny pšenice.....	52
<b>Tabulka 5.</b> Porovnání celkových úbytků hmotnosti v inertní a oxidační atmosféře.....	56
<b>Tabulka 6.</b> hodnoty počátku rozkladu vzorků a jejich uvolněných energií v oxidační a inertní atmosféře.....	57

**SEZNAM PŘÍLOH**

**PŘÍLOHA P 1:** TGA a DTA křivky kukuřice

**PŘÍLOHA P 2:** TGA a DTA křivky pšenice

**PŘÍLOHA P 3:** TGA a DTA křivky slámy

**PŘÍLOHA P 4:** TGA a DTA křivky habru

**PŘÍLOHA P 5:** TGA a DTA křivky dřevní směsi

**PŘÍLOHA P 6:** TGA a DTA křivky lignitu

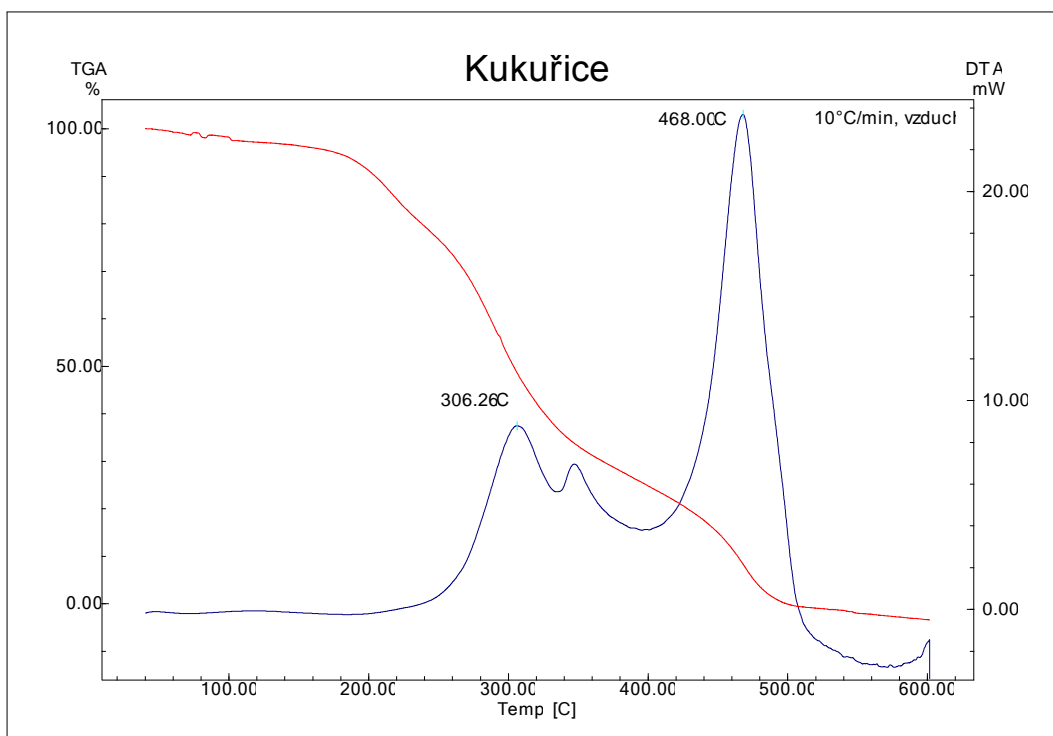
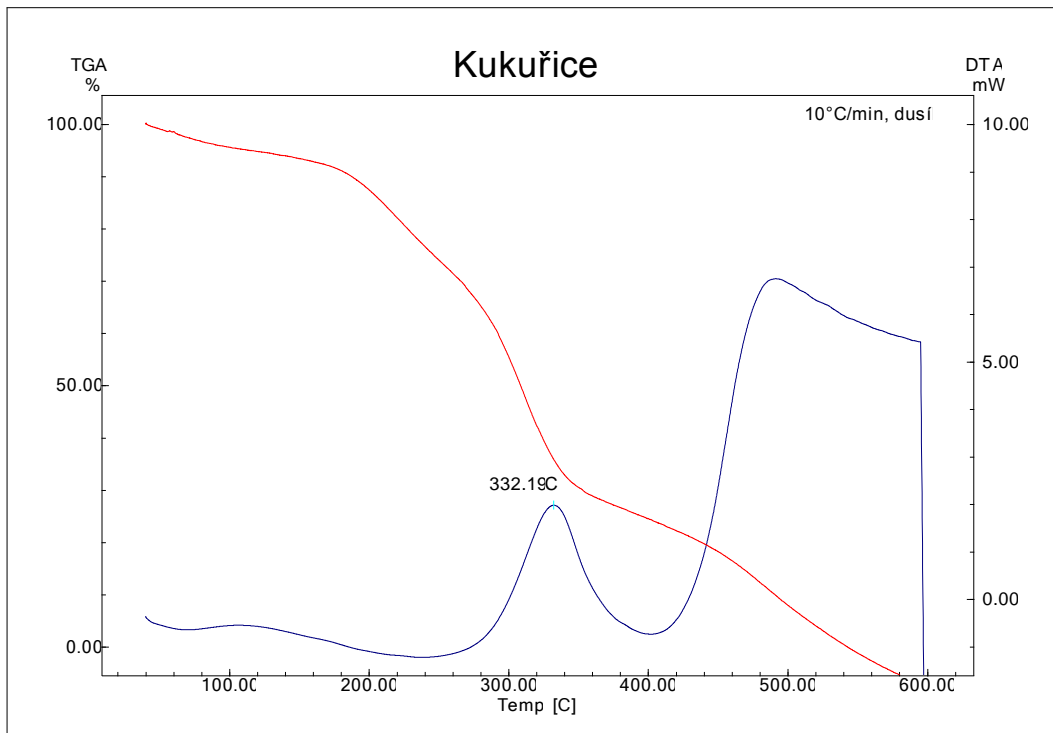
**PŘÍLOHA P 7:** TGA a DTA křivky černého uhlí

**PŘÍLOHA P 8:** TGA a DTA křivky kukuřice s černým uhlím

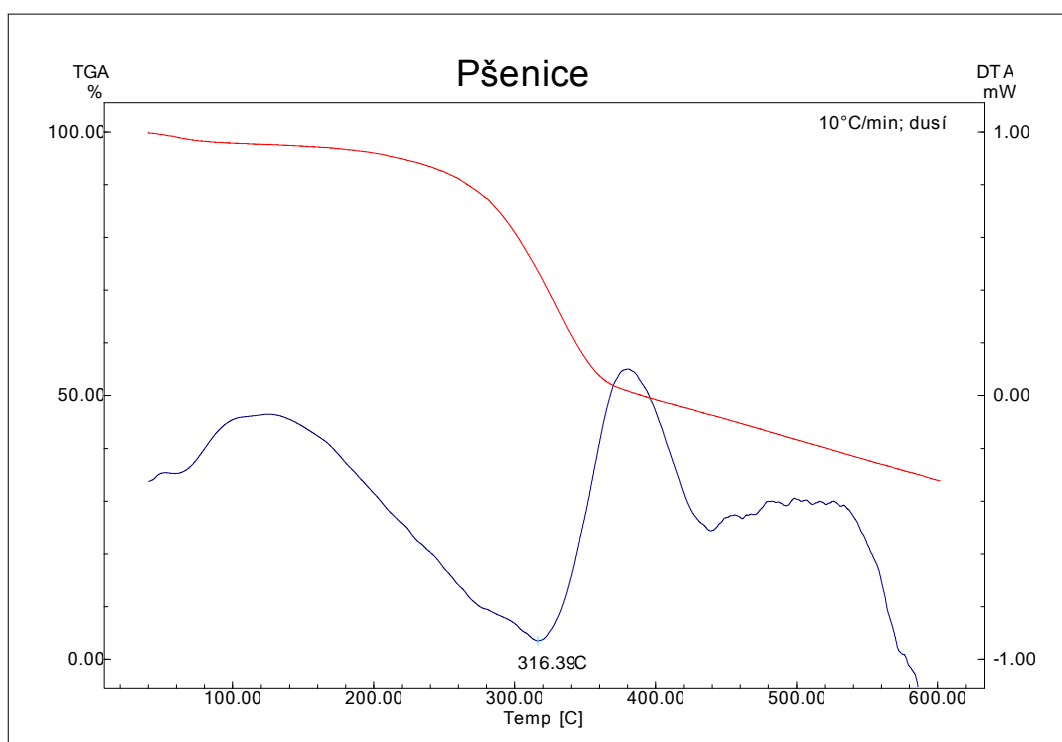
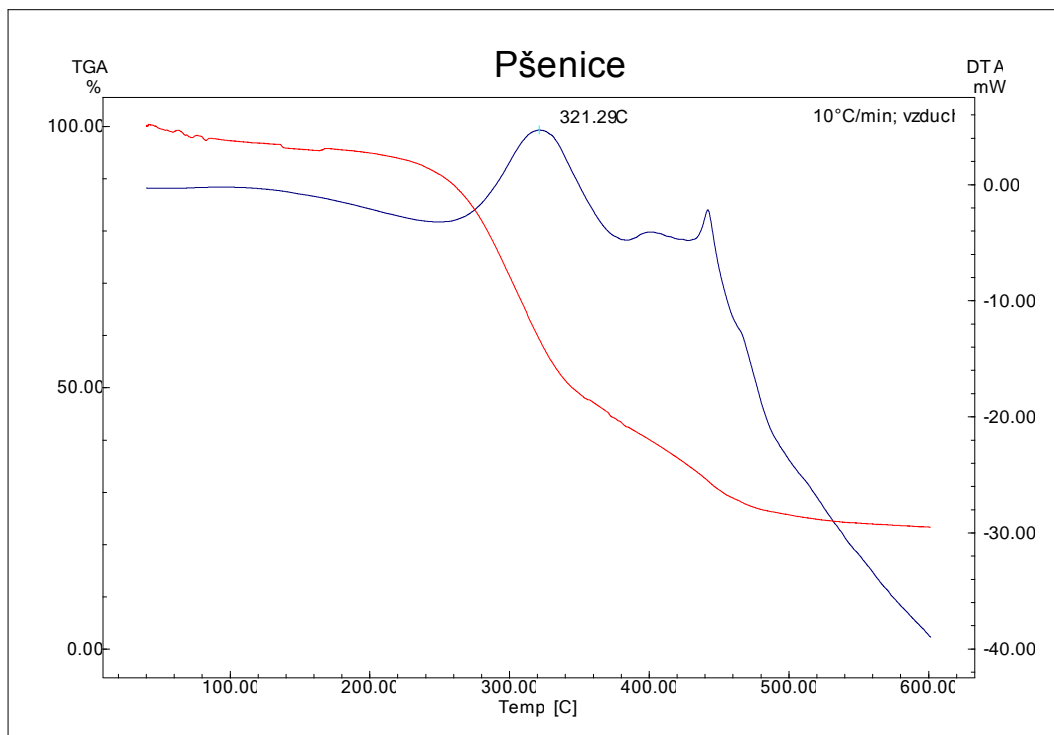
**PŘÍLOHA P 9:** TGA a DTA křivky celulózy

**PŘÍLOHA P 10:** TGA a DTA křivky dřeva/celulózy/obilovin

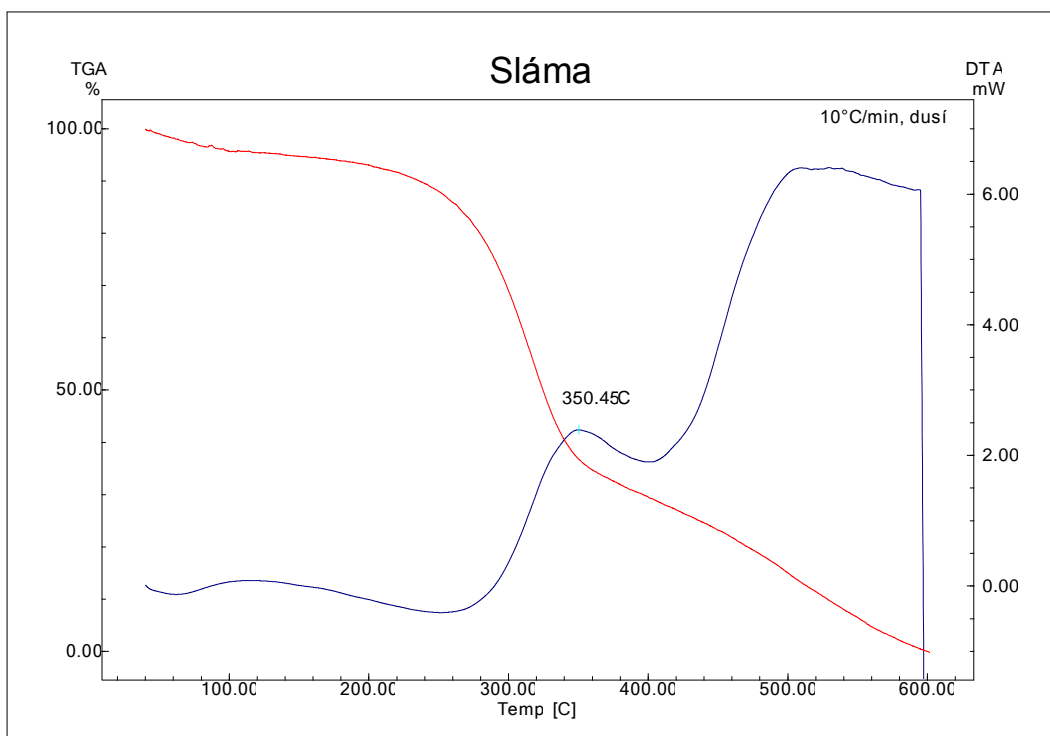
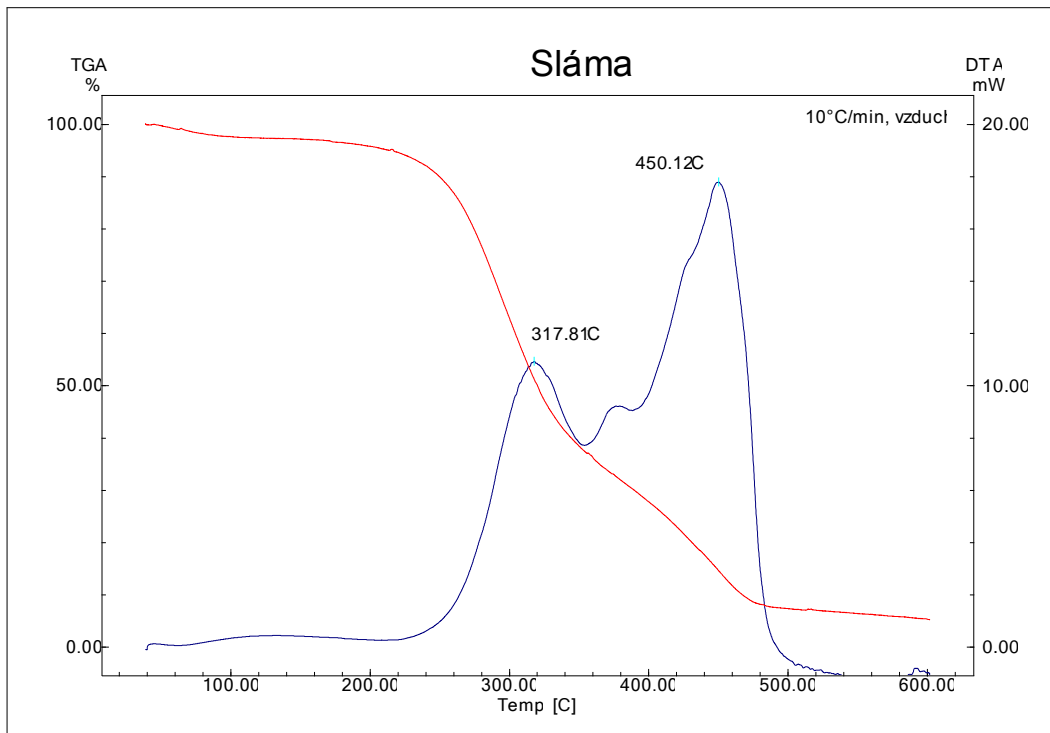
## PŘÍLOHA P 1: TGA A DTA KŘIVKY KUKUŘICE



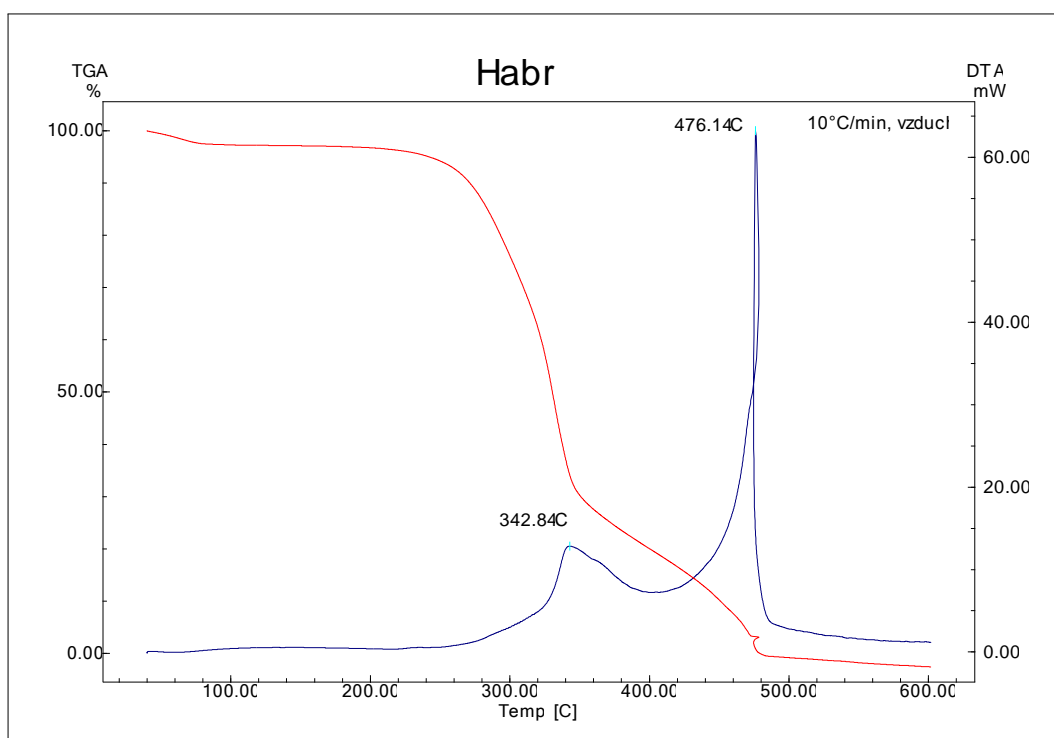
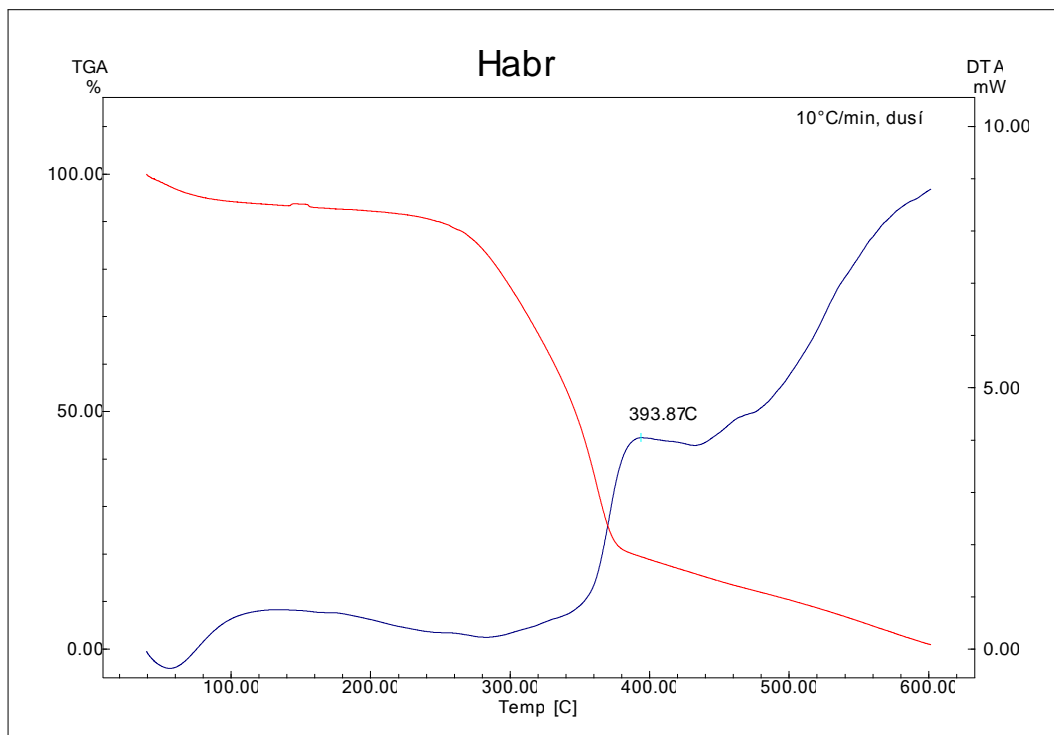
## PŘÍLOHA P 2: TGA A DTA KŘIVKY PŠENICE



### PŘÍLOHA P 3: TGA A DTA KŘIVKY SLÁMY

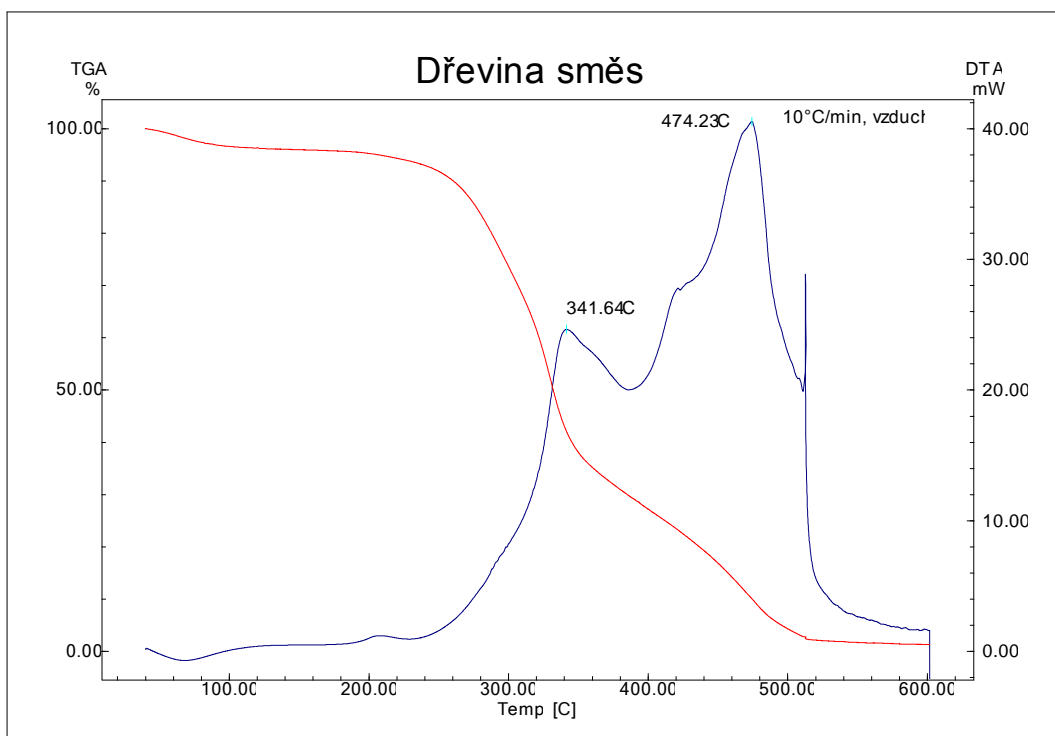
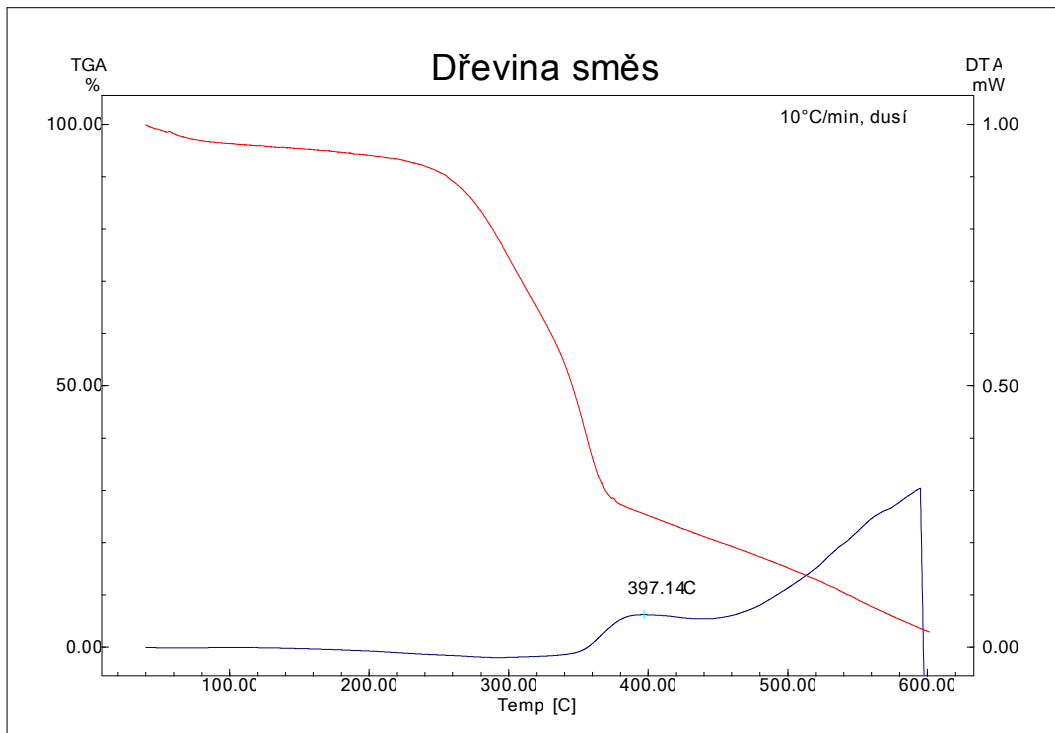


## PŘÍLOHA P 4: TGA A DTA KŘIVKY HABRU

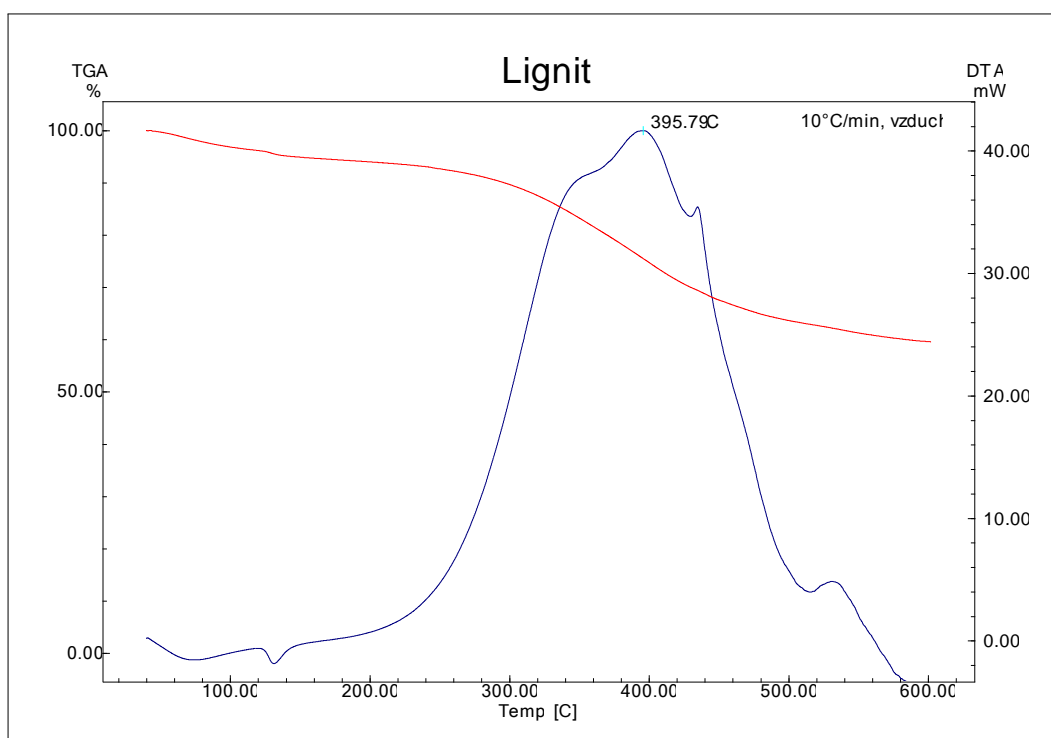
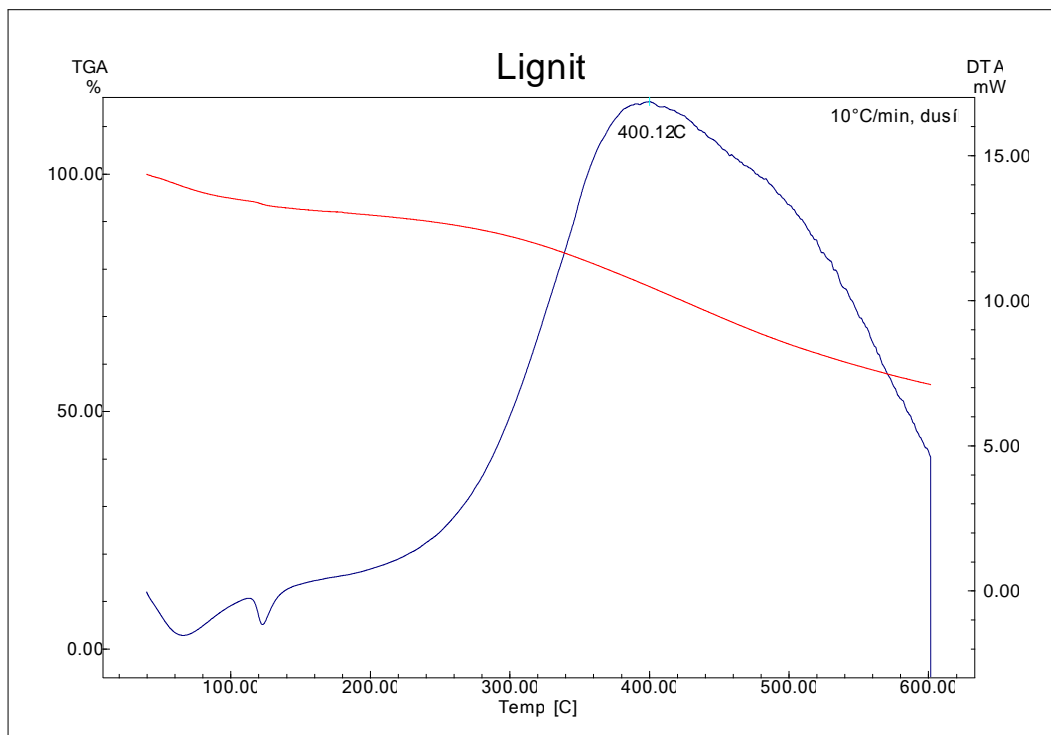




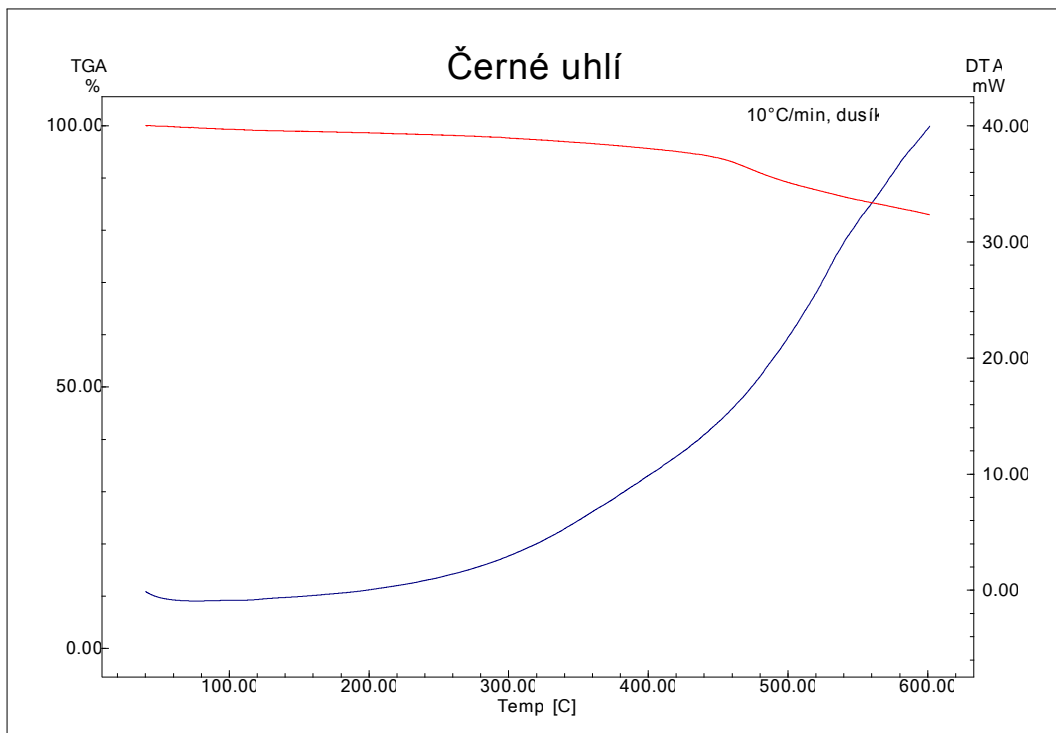
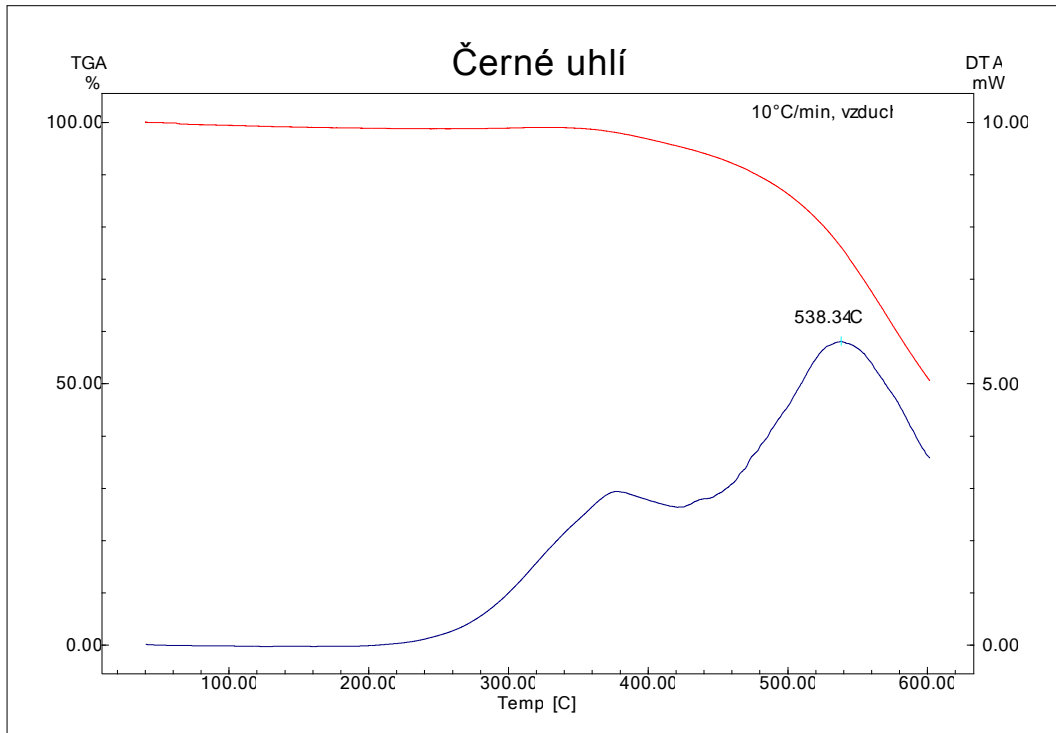
## PŘÍLOHA P 5: TGA A DTA KŘIVKY DŘEVNÍ SMĚSY



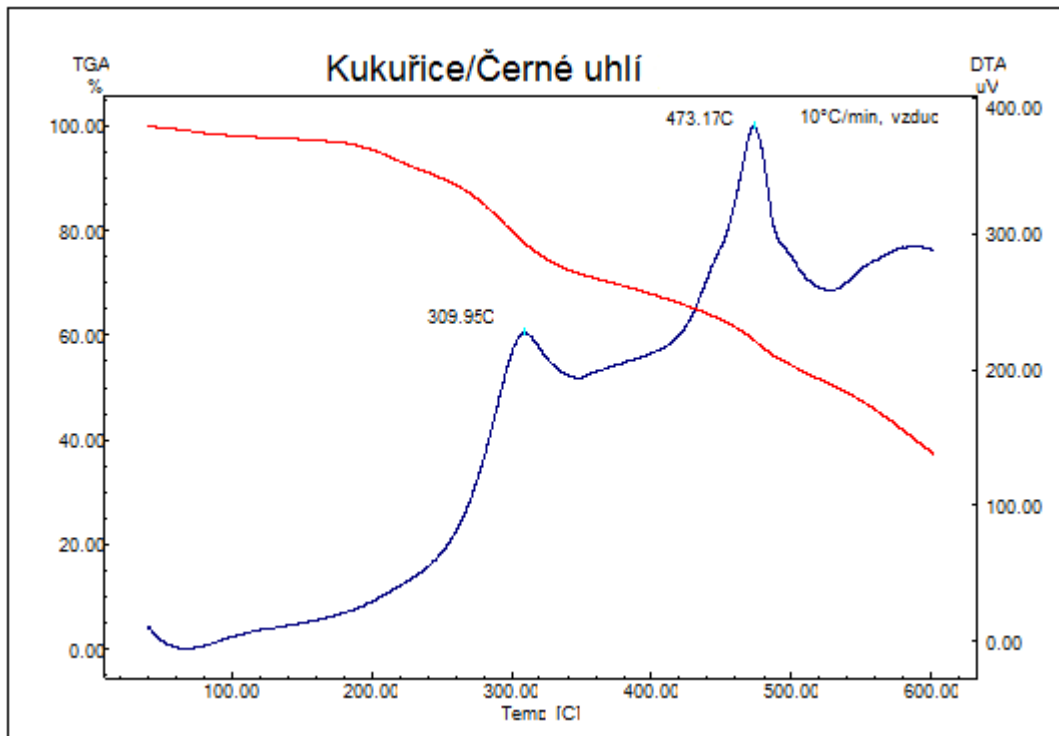
## PŘÍLOHA P 6: TGA A DTA KŘIVKY LIGNITU



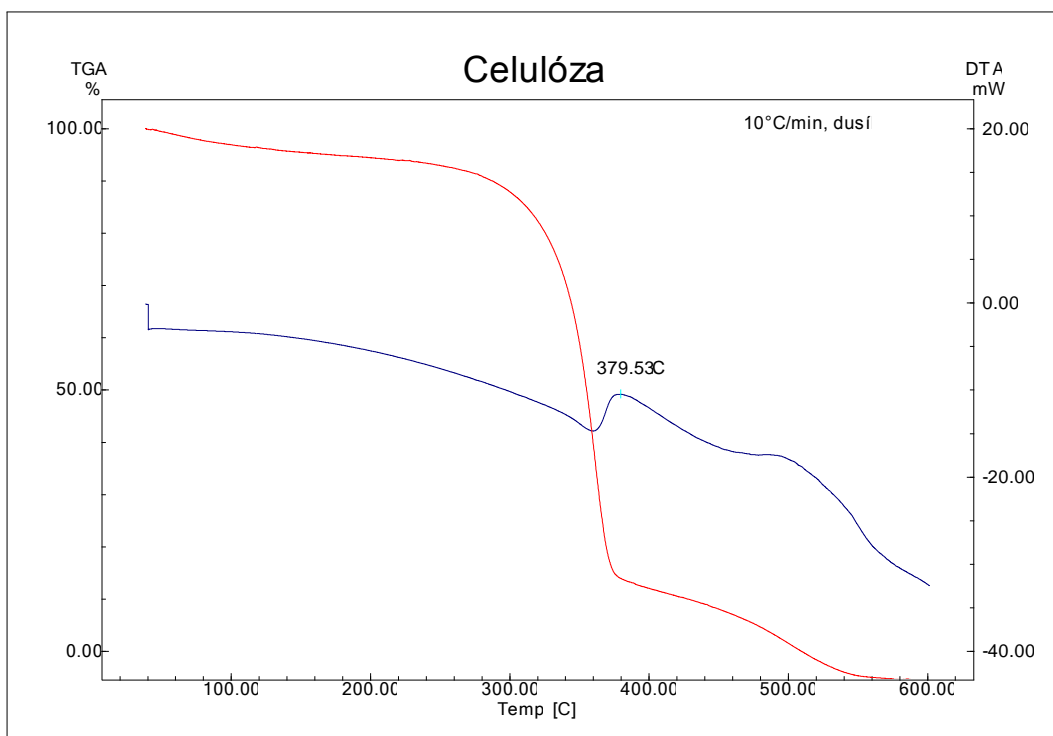
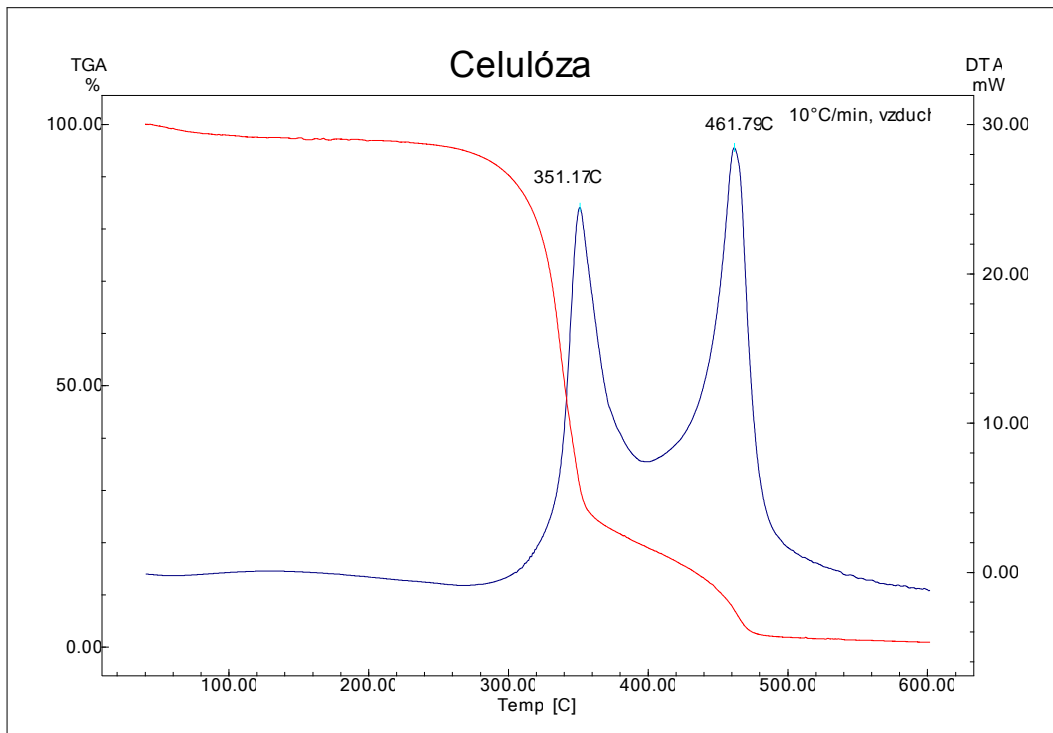
## PŘÍLOHA P 7: TGA A DTA KŘIVKY ČERNÉHO UHLÍ



## PŘÍLOHA P 8: TGA A DTA KŘIVKY KUKUŘICE S ČERNÝM UHLÍM



## PŘÍLOHA P 9: TGA A DTA KŘIVKY CELULÓZY



## PŘÍLOHA P 10: TGA A DTA KŘIVKY DŘEVA/CELULÓZY/OBILOVIN

