

VPLYV RÝCHLOSTI OHREVVU NA TERMICKÝ ROZKLAD IZOLÁCIE Z DREVOVLÁKNITEJ HMOTY

THE INFLUENCE OF THE HEAT RATE TO THERMAL DECOMPOSITION OF WOOD FIBRE INSULATION

Peter Rantuch – Danica Kačíková – Jozef Martinka – Karol Balog

ABSTRACT

In terms of fire safety, it is necessary to understand the behaviour of insulation materials during thermal load, as they are widely used in the building industry.

Samples of wood fibreboard insulation with weight between 1,002 g and 1,006 g were heat stressed by four heating rates: 1,78 °C·min⁻¹; 3,68 °C·min⁻¹; 7,60 °C·min⁻¹ and 11,27 °C·min⁻¹. The test took place in a hot air furnace in air atmosphere. By means of thermogravimetric analysis, a temperature range of thermooxidation of the samples was characterized and subsequently the corresponding activation energy was calculated.

The measured results showed two marked stages of thermal degradation in the temperature range from 215 °C to 345 °C and from 335 °C to 520 °C. The course of slowly heated samples differed from quick heated samples. The maximum mass loss rate occurred during the first stage of decomposition.

The activation energies were calculated by three different methods. Similar dependences of activation energy on conversion were acquired using calculations according to Kissinger-Ahahira-Sunose and Flynn-Wall-Ozawa, however the values determined by the first of the mentioned methods were slightly lower. By means of Kissinger method, only activation energy related to the area of maximum mass loss rate was determined. The average values of the activation energy of the first stage reaction ranged from 97,1 kJ·mol⁻¹ to 101,4 kJ·mol⁻¹.

Keywords: wood fibre insulation, activation energy, thermogravimetry, isoconversional methods.

ÚVOD

Neustále sa zvyšujúca cena energií vedie k rôznym formám ich šetrenia. Jednou z nich je aj zateplenie stavieb pomocou materiálov s vysokým tepelným odporom. Zároveň sa kladie zvýšený dôraz na využívanie obnoviteľných zdrojov, čo má za následok nárast tepelných izolácií vyrábaných z prírodných surovín. Jednou z možností je aj drevovláknitá izolácia.

Hmotnostný úbytok termicky zaťažovaného dreva v kyslíkatej atmosfére je možné rozdeliť na tri fázy. Prvá predstavuje dehydratáciu a uvoľňovanie vysoko prchavých látok, druhá tepelný rozklad vzorky spojený s oxidáciou a uvoľňovaním ostatných prchavých

zložiek a tretia oxidáciu uhlíkatého zvyšku (SU *et al.* 2012, YORULMAZ, ATIMTAY 2009). SKREIBERG *et al.* (2011) uvádzajú dve fázy rozkladu. Prvú pri teplotách od 200 °C do 370 °C, kedy sa rozkladajú hemicelulózy, celulózy a časť lignínu a druhú v teplotnej oblasti 370 °C – 490 °C, v ktorej pokračuje rozklad lignínu a prebieha oxidácia uhlíkatého zvyšku. LIODAKIS *et al.* (2013) ohraničili prvú oblasť rozkladu borovicového dreva teplotami 230 °C a 375 °C a druhú teplotami 410 °C – 440 °C. Dve fázy termického rozkladu popisujú aj SHEN *et al.* (2009) FANG *et al.* (2006) rozdeľujú proces spaľovania dreva na štyri kroky. Prvý zahŕňa vyparovanie vody a nastáva do 150 °C, druhý je charakterizovaný uvoľňovaním horľavých plynov a ich následným horením (150 °C – 400 °C), tretí od 400 °C do 700 °C, pri ktorom horí semikoks a napokon posledný stupeň, počas ktorého reaguje zvyšok semikoxu s oxidom uhličitým. Niektoré látky, ako napríklad bór a chemikálie na báze kovov znižujú teplotu maximálnej rýchlosti rozkladu dreva a zvyšujú množstvo uhlíkatého zvyšku (TOMAK *et al.* 2012).

Vplyvu kyslíka na termický rozklad dreva sa venovali FATEH *et al.* (2013), LADOMERSKÝ (2000), MARTINKA *et al.* (2012) a MAJLINGOVÁ *et al.* (2009). Z ich výsledkov vyplýva, že s klesajúcou koncentráciou kyslíka narastajú množstvá uhlíkatého zvyšku, stúpa koncentrácia oxidov dusíka a pri vyšších teplotách (600 °C) aj oxidu uhoľnatého a celkového organického uhlíka a zároveň sa znižuje čas potrebný na iniciáciu horenia. Posun jednotlivých fáz rozkladu smerom k nižším teplotám vplyvom zvyšujúcej sa koncentrácie kyslíka popisuje taktiež SU *et al.* (2012).

Jednou z veličín popisujúcich správanie sa materiálov počas termického zaťaženia je aktivačná energia ich rozkladu. Rozsah aktivačných energií rozkladu dreva je značne široký a určené hodnoty výrazne závisia od použitej metodiky. Pri testovaní v prúde čistého dusíka boli v závislosti od druhu dreviny ako aj od mechanizmu reakcie vypočítané hodnoty v rozsahu 88,7 kJ·mol⁻¹ – 460,2 kJ·mol⁻¹ (WU, DOLLIMORE 1998). POLETTO *et al.* (2012) stanovili aktivačné energie pyrolýzy rôznych drevín od 173,3 kJ·mol⁻¹ do 229,7 kJ·mol⁻¹. Termogravimetrickou analýzou rozkladu bambusu bez prístupu vzduchu boli získané aktivačné energie v rozpätí 152,1 kJ·mol⁻¹ – 198,6 kJ·mol⁻¹ (JIANG *et al.* 2012). VASILE *et al.* (2011) uvádzajú pri pyrolýze dreva eukaliptu hodnoty od 57,8 kJ·mol⁻¹ do 159 kJ·mol⁻¹. KOK a ÖZGÜR (2013) udávajú pre topoľové drevo termicky zaťažené v prúde kyslíka aktivačné energie od 129,2 kJ·mol⁻¹ do 219,2 kJ·mol⁻¹, avšak najvyššia hodnota je výrazne vyššia ako ostatné, ktoré dosahujú priemer 133,1 kJ·mol⁻¹. V práci CHREBETA *et al.* (2013) je aktivačná energia pre izotermicky zaťažené smrekové drevo určená na 32,8 kJ·mol⁻¹ – 42,7 kJ·mol⁻¹ v závislosti na rýchlosti prúdenia vzduchu. Aktivačné energie termooxidácie brezy a borovice boli určené na 109,3 kJ·mol⁻¹ – 254,6 kJ·mol⁻¹ (SHEN *et al.* 2011) a pre pelety z tvrdého dreva 220,04 kJ·mol⁻¹ (EGGERSTEDT *et al.* 2011). V prípade dreva napadnutého hubami vznikajú tepelne menej stabilné látky a jeho aktivačná energia sa znižuje (POPESCU *et al.* 2010).

Cieľom tejto práce je za pomoci termogravimetrickej analýzy charakterizovať teplotný rozsah a aktivačnú energiu termooxidácie drevovláknitej hmoty s hustotou $\rho = 67 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Testovaná bola izolácia z drevovláknitej hmoty s hustotou 67 kg·m⁻³. Táto bola vyrobená spoločnosťou Smrečina Hofatex, a.s. zo zmesi dreva ihličnatých drevín.

Materiál bol podrobený chemickej analýze. Extraktívne látky boli stanovené v Soxhletovej aparatúre zmesou etanol a toluén podľa ASTM D1107-96. Obsah lignínu bol

stanovený podľa ASTM D1106-96 (2013). Na určenie množstva holocelulózy bola použitá delignifikácia pomocou chloritanu sodného podľa WISEA *et al.* (1946) a množstvo celulózy podľa Seifertovej metódy (1956) použitím zmesi dioxánu, acetylacetónu a kyseliny chlorovodíkovej. Všetky stanovenia boli opakované šťarikrát a vypočítaná štandardná odchýlka (SD) a relatívna štandardná odchýlka (RSD). Rovnaký postup bol použitý aj KAČÍKOVOU *et al.* (2013). Takto získané zloženie testovaného materiálu je uvedené v tabuľke 1.

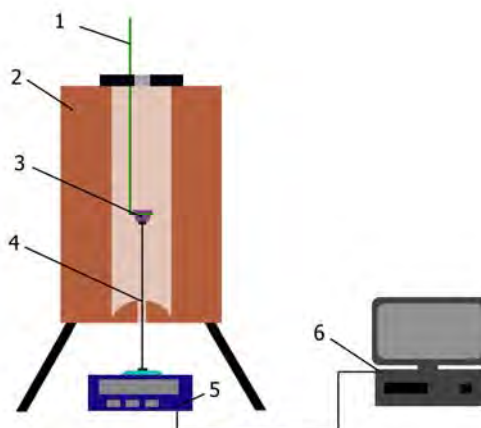
Tab. 1 Chemické zloženie testovanej izolácie.

Tab. 1 Chemical composition of tested insulation.

Zložka	Obsah v testovanej izolácii (%)	SD (%)	RSD
Holocelulóza	70,84	0,12	0,17
Celulóza	40,41	0,15	0,38
Lignín	28,41	0,36	1,26
Extraktívne látky	≈ 3,92	0,05	1,33

Testované boli štyri vzorky s hmotnosťami od 1,002 g do 1,006 g. Všetky boli najskôr vysušené metódou podľa STN EN ISO 638:2008 a následne termicky namáhané rovnomerným ohrevom s rôznymi rýchlosťami ohrevu: $1,78\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $3,68\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $7,60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $11,27\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Testovanie prebiehalo vo vzduchu, ktorý bol do pece dodávaný rýchlosťou $6\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Schéma testovacieho zariadenia je znázornená na obr. 1. Na dosiahnutie rovnomerného ohrevu vzorky bola použitá teplovzdušná pec bližšie popísaná v ISO 871:2010 (2). Uvedená pec bola pre účely termogravimetrickej analýzy upravená spôsobom, ktorý popisuje CHREBET *et al.* (2012). Vzorka bola umiestnená v kovovom kelímku (3) s vnútorným objemom 15 cm^3 . Tento bol do vnútra pece umiestnený pomocou držiaka na vkladanie vzorky (1). Hmotnosť vzoriek bola počas ich zahrievania kontinuálne meraná a priebežne zaznamenávaná v časových intervaloch 10 s. Na tento účel slúžili digitálne váhy (5). Prepojenie téglíka obsahujúceho skúšobnú vzorku s váhami zabezpečovala prepojovacia tyč (4). Hmotnosť vzorky bola každých 10 s zaznamenávaná pomocou počítača (6).



Obr. 1 Schematické znázornenie meracieho zariadenia; 1 – držiak na vkladanie vzorky, 2 – teplovzdušná pec, 3 – kelímok s testovanou vzorkou, 4 – prepojovacia tyč, 5 – váhy, 6 – počítač.

Fig. 1 Schematic chart of measuring device.

Na výpočet aktivačnej energie rozkladu látok z údajov termogravimetrickej analýzy sa využíva viacero metód. V tejto práci sú použité tri izokonverzné metódy. Konkrétne sa jedná o metódu podľa Kissingera, Flynn-Wall-Ozawaovu metódu a Kissinger-Akahira-

Sunoseovu metódu. Podobne ako väčšina metód ktorými je možné vypočítať aktivačnú energiu rozkladu, vychádzajú aj tieto z Arrheniovej rovnice:

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

kde k je rýchlostná konštanta, A je pred exponenciálny faktor (min^{-1}), E_a je aktivačná energia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R je univerzálna plynová konštanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) a T je termodynamická teplota (K).

Rýchlosť reakcií v tuhej fáze je možné považovať za funkciu teploty a stupňa konverzie, čo je možné zapísať základnou rovnicou popisujúcou ich kinetiku:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

kde α je stupeň premeny nazývaný aj konverzia (-) a t je čas (min). Uvedený stupeň premeny je vlastne hodnota aktuálneho hmotnostného úbytku prepočítaná na celkový úbytok hmotnosti vzorky:

$$\alpha = \frac{m_p - m_a}{m_p - m_k} \quad (3)$$

kde m_p je počiatočná hmotnosť vzorky (g), m_a je jej aktuálna hmotnosť (g) a m_k je hmotnosť na konci merania (g).

Kombináciou rovníc 1 a 2 vzniká hlavná rýchlostná rovnica v tvare:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Tento postup sa nazýva jedнокroková aproximácia a bližšie sa mu vo svojej práci venoval ŠIMON (2007).

Jednou z prvých dodnes používaných metód na výpočet aktivačnej energie termického rozkladu látok je Kissingerova metóda. Vychádza z predpokladu, že sa pri zmene rýchlosti ohrevu vzorky mení zároveň teplota, pri ktorej je rýchlosť hmotnostného úbytku maximálna. KISSINGER (1956) taktiež predpokladá, že je uvedená zmena závislá len na aktivačnej energii. Upravená forma tejto rovnice sa v súčasnosti najčastejšie uvádza v tvare:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (5)$$

kde ϕ je rýchlosť ohrevu ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$), T_m je teplota pri maximálnej rýchlosti hmotnostného úbytku. Hodnota aktivačnej energie sa určuje výpočtom z rovnice:

$$E_a = -aR \quad (6)$$

kde a je smernica trendu závislosti ľavej strany rovnice (5) a prevrátenej hodnoty T_m . Výpočtom ju je možné získať ako tangens uhlu β , ktorý zvierá trendová čiara s osou x.

$$a = \text{tg } \beta \quad (7)$$

Na výpočet aktivačných energií reakcií sa často používajú aj Flynn-Wall-Ozawaova metóda a Kissinger-Akahira-Sunoseova metóda. Obe vyjadrujú priebeh hodnôt aktivačnej energie pre rôzne stupne konverzie. Prvá menovaná popisuje chemickú kinetiku reakcií rovnicou:

$$\ln \phi = \ln \left(\frac{A_{\alpha} E_{\alpha\alpha}}{Rg(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,0516 \frac{E_{\alpha\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (8)$$

kde $g(\alpha)$ je pre danú konverziu konštanta a index α znamená, že sa jedná o hodnotu vzťahnutú na určitý stupeň premeny. Aktivačnú energiu je potom možné vypočítať podľa vzťahu:

$$E_{\alpha\alpha} = - \frac{b_{\alpha} R}{1,0516} \quad (9)$$

kde b je smernica trendu závislosti prirodzeného logaritmu rýchlosti ohrevu a prevrátenej hodnoty termodynamickkej teploty prislúchajúcej danej konverzii.

Metóda podľa Kissinger-Akahia-Sunosea využíva rovnicu uvádzanú prevažne v tvare:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_{\alpha}^2} \right) = \ln \left(\frac{A_{\alpha} R}{E_{\alpha\alpha} g(\alpha)} \right) - \frac{E_{\alpha\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (10)$$

Aktivačná energia sa určuje podobne ako v predchádzajúcich prípadoch zo smernice trendu závislosti výrazu nachádzajúceho sa na ľavej strane rovnice (10) od prevrátenej hodnoty T_{α} :

$$E_{\alpha\alpha} = -cR \quad (11)$$

kde c je spomínaná smernica trendovej čiary.

Smernice b a c je možné vypočítať podobne ako smernicu a v rovnici (7).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

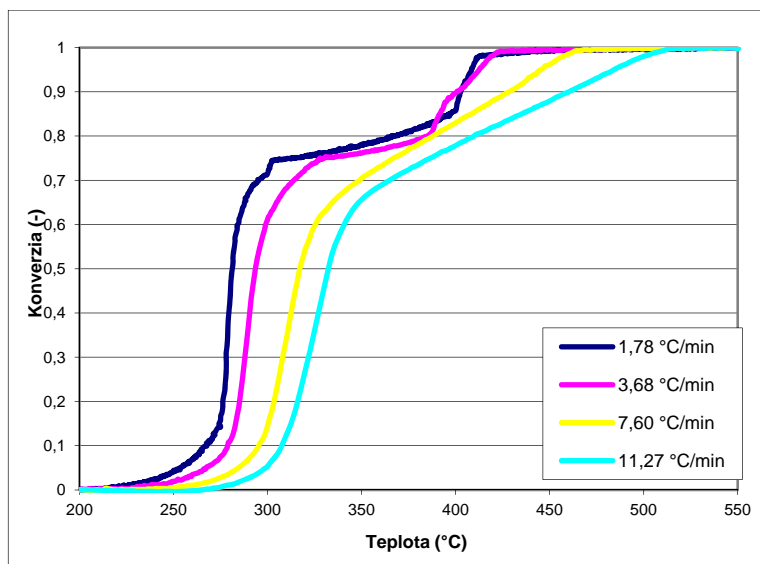
Závislosť hmotnostného úbytku vzorky, vyjadreného pomocou konverzie, od teploty je graficky znázornená na obrázku 2. Z kriviek je zreteľne viditeľný vplyv rýchlosti ohrevu na počiatočnú teplotu termooxidácie vzorky. Zatiaľ čo pri ohreve rýchlosťou $1,78 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ začína hmotnostný úbytok narastať pri teplote okolo $215 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pri ohreve rýchlosťou $11,27 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ je táto teplota už $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Počiatočná fáza rozkladu je pri všetkých vzorkách podobná. Najskôr konverzia vzorky narastá len pozvoľna a postupne sa nárast zrýchľuje. Po dosiahnutí maximálnej rýchlosti hmotnostného úbytku začína rýchlosť konverzie opätovne klesať.

Nasleduje fáza v ktorej sa správanie vzoriek s rastúcou rýchlosťou ohrevu výrazne mení. V prípade vzoriek s nižšími rýchlosťami ohrevu nastáva teplotná oblasť v ktorej konverzia s teplotou narastá len mierne. Je možné si všimnúť, že je teplotný interval ohraničujúci túto oblasť pri vzorke zahrievanej rýchlosťou $1,78 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ užší ako v prípade vzorky zahrievanej $3,68 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Tento trend pokračuje aj pri ostatných vzorkách, kde sa prejavuje zmenšením oblasti poklesu rýchlosti hmotnostného úbytku vzoriek. Termogravimetrické krivky pomalšie ohrievaných vzoriek ešte dosahujú jednu oblasť výraznejšieho rozkladu v okolí teploty $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzorky zaťažované vyššou rýchlosťou ohrevu prechádzajú z fázy najvýraznejšej konverzie do fázy charakterizovanej lineárnym priebehom hmotnostného úbytku.

Teplota pri ktorej nastáva koniec termického rozkladu vzoriek, podobne ako teplota jeho začiatku, s rastúcou rýchlosťou ohrevu narastá. Pri teplotách nad $520 \text{ }^{\circ}\text{C}$ už rozklad vzoriek prakticky neprebíha ani v prípade ich ohrevu rýchlosťou $11,27 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Podobné priebehy hmotnostného úbytku ako v prípade vzoriek s rýchlejšim ohrevom uvádzajú napr. SU *et al.* (2012), FERNÁNDEZ *et al.* (2012) alebo YORULMAZ a ATIMTAY (2009).

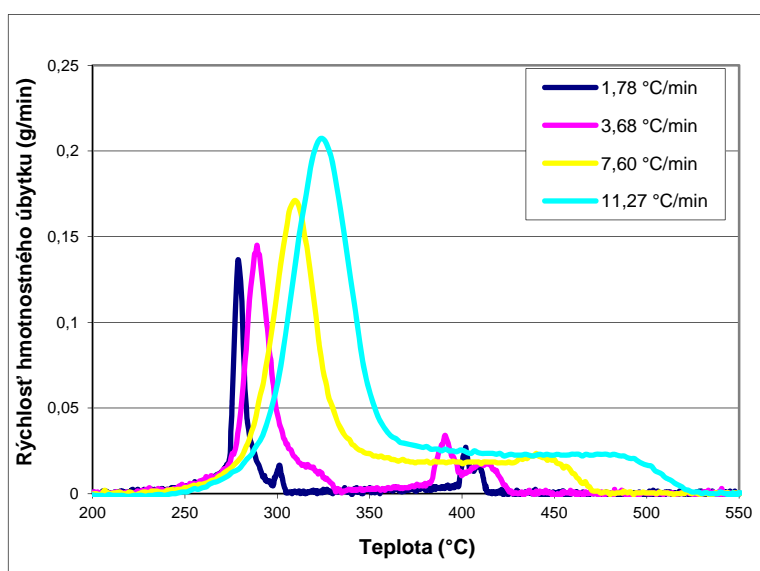


Obr. 2 Teplotný priebeh konverzie vzoriek pri rôznych rýchlostiach ohrevu.
Fig. 2 Temperature course of samples conversion at the different heating rates.

Na obr. 3 sú zobrazené priebehy závislostí rýchlosti hmotnostného úbytku vzoriek od teploty. Ako je možné vidieť, maximálna rýchlosť hmotnostného úbytku sa s narastajúcou rýchlosťou ohrevu zvyšuje. Pri všetkých vzorkách dochádza najskôr k neustále sa zrýchľujúcemu nárastu rýchlosti termooxidácie, ktorá následne vo všetkých prípadoch dosahuje ostré maximum.

V ďalšom priebehu krivky klesajú. Vzorka zahrievaná najnižšou rýchlosťou vykazuje pri teplote 300 °C lokálne maximum, ktoré sa v prípade vzorky ohrievanej rýchlosťou 3,68 °C·min⁻¹ prejavuje len ako krátka fáza pri ktorej je rýchlosť hmotnostného úbytku konštantná.

Pri grafoch oboch pomalšie ohrievaných vzoriek je okrem hlavného rozkladu zrejмый aj nárast v okolí teploty 400 °C. Tieto oblasti sú viditeľné a popísané aj pri priebehu konverzie.



Obr. 3 Termogram prvej derivácie hmotnostného úbytku v čase.
Fig. 3 Thermogram of the first derivation of weight loss in time.

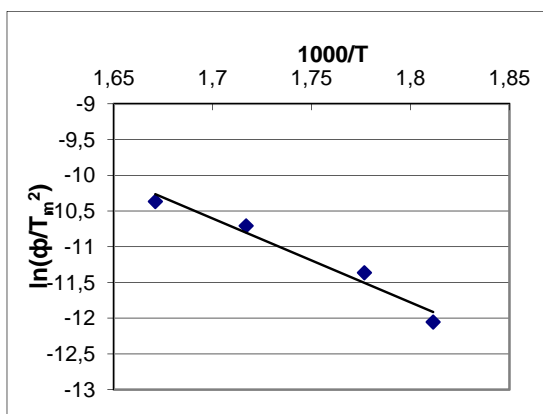
V prípade vzoriek zahrievaných rýchlosťami $7,60 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $11,27 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sa po prvej fáze termického rozkladu rýchlosť hmotnostného úbytku stabilizovala na $0,023 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, resp. $0,018 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Krivka zodpovedajúca vzorke zahrievanej rýchlosťou $7,60 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ešte dosiahla pri teplotách okolo $440 \text{ }^\circ\text{C}$ málo výrazné maximum. Následne oba priebehy rýchlejšie zahrievaných vzoriek poklesli na nulovú hodnotu.

Podobný priebeh kriviek ako v prípade rýchlejšie ohrievaných vzoriek vo svojej práci popisujú SHEN *et al.* (2009).

Z nameraných výsledkov vyplýva, že v prípade drevovláknitej izolácie nastáva výraznejší hmotnostný úbytok vzorky pri teplotách od $215 \text{ }^\circ\text{C}$ do $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento výsledok je v zhode s výsledkami KAČÍKOVEJ a KAČÍKA (2009), ktorí uvádzajú, že úbytok na hmotnosti počas termického zaťaženia smrekového dreva značne stúpa po dosiahnutí teploty $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Podobné rozpätie teplôt ($200 \text{ }^\circ\text{C} - 500 \text{ }^\circ\text{C}$) termického rozkladu dreva vo vzduchu udávajú tiež FATEH *et al.* (2013) ako aj SKREIBERG *et al.* (2011) ($200 \text{ }^\circ\text{C} - 490 \text{ }^\circ\text{C}$).

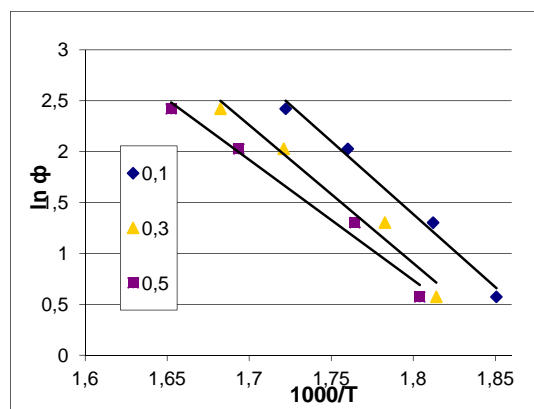
Namerané teploty pri ktorých dochádzalo k maximálnym rýchlostiam hmotnostného úbytku boli od $279 \text{ }^\circ\text{C}$ do $325 \text{ }^\circ\text{C}$. Hoci Khelfa *et al.* (2013) vo svojej práci uvádzajú rozsah $314 \text{ }^\circ\text{C} - 380 \text{ }^\circ\text{C}$, je možné výsledky považovať za porovnateľné, nakoľko sa uvedení autori venovali rozkladu brezového dreva v prúde argónu s rýchlosťou ohrevu vzoriek $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na určenie aktivačnej energie termooxidácie drevovláknitej izolácie boli použité rovnice (6), (9) a (11). Ako vstupné dáta slúžili výsledky získané vyššie popísanou termogravimetrickou analýzou. Grafické znázornenie závislostí používaných na určenie aktivačných energií podľa jednotlivých metód sú na obr. 4, 5 a 6, pričom obr. 4 zodpovedá Kissingerovej metóde, obr. 5 Flynn-Wall-Ozawaovej metóde a obr. 6 Kissinger-Akahira-Sunoseovej metóde. Vo všetkých prípadoch boli pre lepšiu čitateľnosť na os x nanášané namiesto hodnôt $1/T$ hodnoty $1000/T$.



Obr. 4 Závislosť popísaná Kissingerovou metódou.

Fig. 4 Dependence described by Kissinger method.

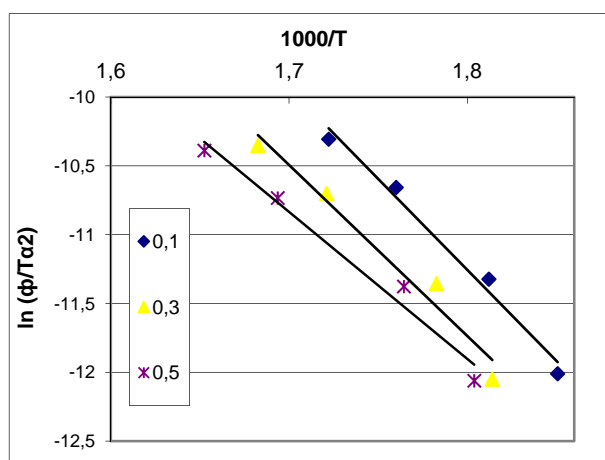


Obr. 5 Závislosť popísaná Flynn-Wall-Ozawaovou metódou pre vybrané konverzie.

Fig. 5 Dependence described by Flynn-Wall-Ozawa method for selected conversion.

Aktivačná energia bola určená pre oblasť hlavného rozkladu vzoriek, ktorá zahŕňa stupne rozkladu do 0,65. Pri vyšších stupňoch rozkladu nastáva výraznejší vplyv rýchlosti ohrevu a vzorky zahrievané pomalšie ($1,78 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $3,68 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sa správajú výrazne inak ako vzorky zahrievané vyššími rýchlosťami ($7,60 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $11,27 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Aktivačnej energie ako aj koeficienty determinácie prislúchajúce jednotlivým konverziám sú uvedené v tabuľke 2. V prípade Kissingerovej metódy obsahuje tabuľka hodnoty

spoločné pre všetky konverzie ($97,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Táto skutočnosť je spôsobená tým, že pri výpočte podľa Kissingera sa počíta len s teplotou pri maximálnej rýchlosti hmotnostného úbytku, čiže stupeň premeny nie je zohľadnený.



Obr. 6 Závislosť popísaná Kissinger-Akahira-Sunoseovou metódou pre vybrané konverzie.
Fig. 6 Dependence described by Kissinger-Akahira-Sunose method for selected conversion.

Tab. 2 Výsledky aktivačných energií a prislúchajúce koeficienty determinácie.
Tab. 2 Results of activation energies and determination coefficients.

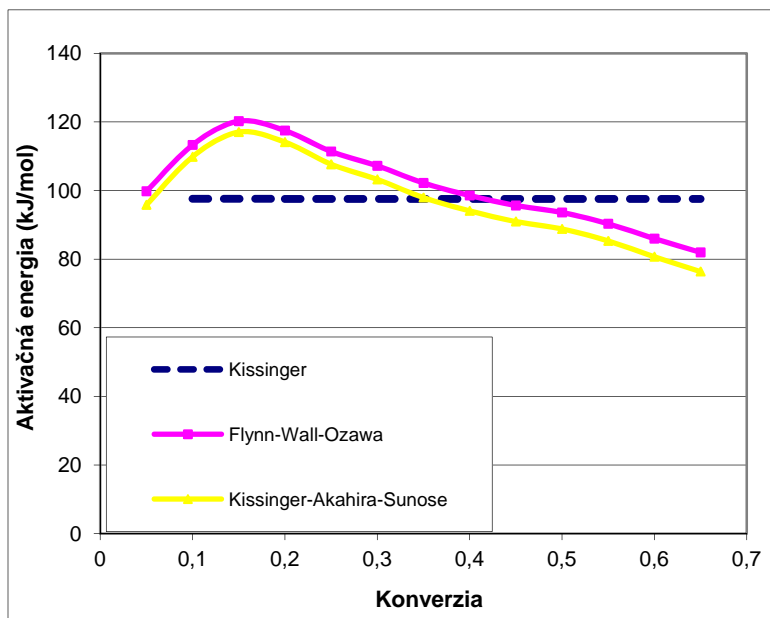
α	Metóda					
	Flynn-Wall-Ozawaova		Kissinger-Akahira-Sunoseova		Kissingerova	
	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
0,05	99,8	0,9916	95,8	0,9897	97,6	0,9642
0,10	113,3	0,9866	109,8	0,9841		
0,15	120,2	0,9668	117,0	0,9613		
0,20	117,5	0,9718	114,1	0,9669		
0,25	111,4	0,9681	107,6	0,9622		
0,30	107,2	0,9725	103,2	0,9671		
0,35	102,2	0,975	97,9	0,9698		
0,40	98,6	0,9733	94,1	0,9675		
0,45	95,6	0,9782	91,0	0,9731		
0,50	93,6	0,9803	88,8	0,9755		
0,55	90,3	0,9834	85,3	0,9792		
0,60	86,0	0,9849	80,7	0,9808		
0,65	82,0	0,9909	76,4	0,9884		

Priebeh hodnôt aktivačnej energie pri rôznych stupňoch premeny je jasnejšie viditeľný z grafického znázornenia na obr. 7. V prípade výpočtu Flynn-Wall-Ozawaovou metódou má graf do dosiahnutia $120,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pri konverzii 0,15 rastúcu tendenciu. V tomto bode má funkcia maximum. Následne dochádza k poklesu až na hodnotu $82,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ prislúchajúcu stupňu premeny 0,65. Tento takmer lineárny pokles je pri konverziách 0,45 a 0,50 miernejší.

Priebeh závislosti aktivačných energií od konverzie vzorky získaný pomocou Kissinger-Akahira-Sunoseovej metódy kopíruje priebeh získaný Flynn-Wall-Ozawaovou metódou, pričom dosahujú aktivačné energie nižšie hodnoty. Rozdiel medzi výsledkami týchto metód je v rozmedzí $3,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 5,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ako už bolo spomínané, Kissingerova metóda určuje jedinú aktivačnú energiu pre celý priebeh reakcie vychádzajúcu z teploty pri ktorej rýchlosť reakcie dosahuje maximum.

Z tohto dôvodu je na obr. 7 znázornená prerušovaná čiarou. Ostatné grafy závislosti aktivačnej energie od stupňa konverzie pretína v okolí stupňov premeny 0,35 a 0,40, čo naznačuje maximálnu rýchlosť úbytku hmotnosti v tejto oblasti. Podobný výsledok je zrejmý z porovnania termogramu na obr. 3 a teplotného priebehu konverzie na obr. 2, kde prvá derivácia hmotnostného úbytku podľa času dosahuje maximum medzi konverziami 0,3–0,5.



Obr. 7 Aktivačná energia termooxidácie drevovláknej izolácie ako funkcia konverzie.
Fig. 7 Activation energy of termooxidation of woodfiber insulation as a function of conversion.

Priemerná aktivačná energia bola pri výpočte metódou podľa Flynn-Wall-Ozawau $101,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pri výpočte podľa Kissinger-Akahira-Sunosea $97,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tieto hodnoty približne zodpovedajú aktivačným energiám v prvej fáze rozkladu dreva duba, osiky, borovice a brezy v kyslíkatej atmosfére, ktoré sa pohybovali okolo $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. V priebehu druhej fázy rozkladu bol ich rozptyl výrazne vyšší ($89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (SHEN *et al.* 2009). Ešte podobnejšie hodnoty aktivačnej energie boli vypočítané z termogravimetrickej analýzy lipy v prúde dusíka ($47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 125,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (POPESCU *et al.* 2010) a pre pyrolýzu eukaliptu (VASILE *et al.* 2011). YORULMAZ a ATIMTAY určili aktivačnú energiu hlavného termického rozkladu borovicového dreva vo vzduchu na $122,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (YORULMAZ, ATIMTAY 2009). Tieto hodnoty sú vyššie ako v prípade vzoriek popisovaných v tejto práci, čo môže byť spôsobené skutočnosťou, že autori využili vyššie rýchlosti ohrevu, ako aj rozdielnu veľkosť častíc testovaného materiálu, ktorá výrazne vplyva na správanie sa materiálu v priebehu termického zaťaženia (MARTINKA *et al.* 2013).

ZÁVER

Drevovláknitá izolácia má podobne ako iné lignocelulózové materiály dva výrazné stupne termickej degradácie. V prípade vzoriek zahrievaných rýchlosťami $1,78 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $3,68 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ nastávala prvá fáza rozkladu pri teplotách $215 \text{ }^\circ\text{C} - 335 \text{ }^\circ\text{C}$ a druhá fáza medzi $385 \text{ }^\circ\text{C} - 425 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri rýchlostiach ohrevu $7,60 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $11,27 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na seba obe fázy nadväzovali, pričom boli pozorované v rozsahu $235 \text{ }^\circ\text{C} - 345 \text{ }^\circ\text{C}$, resp. $335 \text{ }^\circ\text{C} -$

520 °C. Maximálne rýchlosti hmotnostného úbytku nastávali v priebehu prvého stupňa rozkladu, pričom sa ich hodnoty s rastúcou rýchlosťou ohrevu zvyšovali.

Aktivačné energie boli vypočítané tromi rôznymi postupmi. Výpočtami podľa Kissinger-Ahahira-Sunosea a Flynn-Wall-Ozawau boli získané ich podobné závislosti od konverzie, avšak hodnoty určené za pomoci prvej z nich boli mierne nižšie. V oboch prípadoch je viditeľný jej počiatkový nárast, dosiahnutie maxima pri konverzii 0,15 a následný pozvoľný pokles. Aktivačná energia pre stupne konverzie 0,05–0,65 bola v rozmedzí $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ – $120,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ v prípade použitia metódy podľa Flynn-Wall-Ozawau, resp. $76,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ – $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pri výpočte podľa Kissinger-Ahahira-Sunosea. Kissingerovou metódou bola určená len aktivačná energia vzťahujúca sa na oblasť maximálnej rýchlosti hmotnostného úbytku. Jej hodnota bola určená na $97,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, čo je blízko aritmetickým priemerom aktivačných energií vypočítaných postupmi podľa Kissinger-Ahahira-Sunosea a Flynn-Wall-Ozawau ($101,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $97,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

LITERATÚRA

- ASTM D1106-96:2013, Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood.
- ASTM D1107-96:2013, Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood.
- EGGERSTEDT, K., WANG, X., LEIDEL, J., KOBUS, K. 2011. Initial development of optimum biomass pellets. In ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability. Washington, DC: ASME, 2011, s. 1141–1148.
- FANG, M. X., SHEN, D. K., LI, Y. X., YU, C. J., LUO, Z. Y., CEN, K. F. 2006. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, (77): 22–27.
- FATEH, T., ROGAUME, T., LUCHE, J., RICHARD, F., JABOUILLE, F. 2013. Kinetic and mechanism of the thermal degradation of a plywood by using thermogravimetry and Fourier-transformed infrared spectroscopy analysis in nitrogen and air atmosphere. *Fire Safety Journal*, 2013, (58): 25–37.
- FERNÁNDEZ, R. G., GARCÍA, C. P., LAVÍN, A. G., BUENO DE LAS HERAS, J. L. 2012. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Processing Technology*, 2012, (103): 16–26.
- CHREBET, T., MARTINKA, J., BALOG, K., TURNOVA, Z. 2013. Activation energy of pure and impregnated lignocellulosic materials obtained by isothermal method. *Advanced Materials Research*, 2013, (690–693): 1179–1183.
- CHREBET T., MARTINKA, J., HRUŠOVSKÝ, I., BALOG, K. 2012. Influence of air-flow velocity and heating rate at process of cellulose degradation. In *Wood and Fire Safety, 7th International scientific conference*. Ostrava : Šmíra-print, 2012, s. 89–94.
- ISO 871:2010, Plasty. Stanovenie zápalnosti v teplotovzdušnej peci.
- JIANG, Z., LIU, Z., FEI, B., CAI, Z., YU, Y., LIU, X. 2012. The pyrolysis characteristics of moso bamboo. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, (94): 48–52.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. 2009. Vplyv termického pôsobenia na zmeny lignínu smrekového dreva. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2009, 51(2): 71–78.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F., ČABALOVÁ, I., ĎURKOVIČ, J. 2013. Effects of thermal treatment on chemical and colour traits in Norway spruce wood. *Bioresource Technology*, 2013, (144): 669–674.
- KHELFA, A., BENSAXHIRIA A., WEBER, J. V. 2013. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: Primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, (101): 111–121.
- KISSINGER, H. E. 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, (57): 217–221.
- KOK, M. V., ÖZGÜR, E. 2013. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*, 2013, (106): 739–743.
- LADOMERSKÝ, J. 2000. Emission analysis and minimization from the wood waste combustion. *Wood Research*, 2000, (45): 33–44.

- LIODAKIS, S., TSAPARA, V., AGIOVLASITIS, I. P., VORISIS, D. 2013. Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel–mineral mixture of short- and long-term fire retardants. *Thermochimica Acta*, 2013, (568): 156–160.
- MAJLINGOVÁ, A., ORAVEC, M., ŠOLC, M., GALLA, Š. 2013. Modification of procedure to initiate the solids according to EN 60695-2-10 for materials used in historic buildings. *European Journal of Environmental and Safety Sciences*, 2013, 1(1): 8–12.
- MARTINKA, J., CHREBET, T., HRUŠOVSKÝ, I., BALOG, K. 2013. Assessment of the impact of heat flux density on the combustion efficiency and fire hazard of spruce pellets. *European Journal of Environmental and Safety Sciences*, 2013, 1(1): 24–31.
- MARTINKA, J., KAČÍKOVÁ, D., HRONCOVÁ, E., LADOMERSKÝ, J. 2012. Experimental determination of the effect of temperature and oxygen concentration on the production of birch wood main fire emissions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, (110): 193–198.
- POLETTI, M., ZATTERA, A. J., SANTANA, R. M. C. 2012. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*, 2012, (126): 7–12.
- POPESCU, C. M., MANOLIU, A., LISA, G., GRADINARIU, P., VASILE, C. 2010. Thermal behavior of biodegraded lime wood. *Carbohydrate Research*, 2010, (345): 1149–1155.
- SEIFERT, V. K. 1956. Über ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung der Rein. *Cellulose Paper*, 1956, (10): 301–306.
- SHEN, D. K., GU, S., JIN, B., FANG, M. X. 2011. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods. *Bioresource Technology*, 2011, (102): 2047–2052.
- SHEN, D. K., GU, S., LUO, K. H., BRIDGWATER, A. V., FANG, M. X. 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 2009, (88): 1024–1030.
- SKREIBERG, A., SKREIBERG, Ø., SANDQUIST, J., SØRUM, L. 2011. TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures. *Fuel*, 2011, (90): 2182–2197.
- STN EN ISO 638:2008 Papier, lepenka a buničiny. Stanovenie obsahu sušiny. Metóda sušenia v sušiarňi.
- SU, Y., LUO, Y., WU, W., ZHANG, Y., ZHAO, S. 2012. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, (98): 137–143.
- ŠIMON, P. 2007. The single step approximation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, (88): 709–715.
- TOMAK, E. D., BAYSAL, E., PEKER, H. 2012. The effect of some wood preservatives on the thermal degradation of Scots pine. *Thermochimica Acta*, 2012, (547): 76–82.
- VASILE, C., POPESCU, C. M., POPESCU, M. C., BREBU, M., WILLFOR, S. 2011. Thermal behaviour/treatment of some vegetable residues. IV. Thermal decomposition of eucalyptus wood. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011, (45): 29–42.
- WISE, L. E., MURPHY, M., D'ADDIECO, A. A. 1946. Chlorite holocellulose, its fraction and bearing on summative wood analysis and on studies on hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 1946, (122): 35–43.
- WU, Y., DOLLIMORE, D. 1998. Kinetic studies of thermal degradation of natural cellulosic materials. *Thermochimica Acta*, 1998, (324): 49–57.
- YORULMAZ, S. Y., ATIMTAY, A. T. 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, 2009, (90): 939–946.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0057-12.

Adresa autorov

Ing. Peter Rantuch, PhD.

Ing. Jozef Martinka, PhD.

Prof. Karol Balog, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave

Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality

Paulínska 16

917 24 Trnava

Slovenská republika

peter.rantuch@stuba.sk

jozef.martinka@stuba.sk

karol.balog@stuba.sk

Doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.

Technická univerzita vo Zvolene

Drevárska fakulta

Katedra protipožiarnej ochrany

T.G. Masaryka 24

960 53 Zvolen

Slovenská republika

kacikova@tuzvo.sk