Protokol o analýze

Zadavatel: Blue Boson SE, Slovensko

Požadavek dle objednávky: Provedení DSC analýzy neupravené a upravené vody technologií Scat®Rexcit, patentové č. EP1941216B1

Testovací metoda: DSC (diferenční kompenzační kalorimetrie) a hustoměr

Vyhotovení protokolu: 26.10.2018

Zpracovatel: doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D., kucerik@vutbr.cz

Vysoké učení technické v Brně

Fakulta chemická,

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Purkyňova 118

612 00 Brno

IČ: 00216305

DIČ: CZ00216305

1. Zadání

Požadavkem zadavatele bylo stanovení výparného tepla, tepla potřebného pro tání ledu, tepelné kapacity a hustoty upravené vody průtokovou technologií Scat®Rexcit v porovnání s vodou nepravenou s využitím diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) a měření hustoty s vysokým rozlišením.

2. Popis vzorků

Vzorky neupravené deionizované vody byly získány na FCH, kde se také produkuje. Tato byla také použita k úpravě na dovezeném zařízení firmy Blue Boson SE. Voda byla v zařízení cirkulována a měřena po několika dnech. Během cirkulace došlo po delší době k tvorbě menšího zákalu, který vznikl čištěním stěn okruhu polygonu, které byly z pogumovaného materiálu .

3. Příprava vzorků

Vzorky byly odebrány z dovezeného zařízení (testovací stand Scat®Rexcit) a okamžitě měřeny tj. v rámci 15 minut zahrnujících navážení do DSC pánviček a startu experimentu případně nastříknutí do hustoměru. Navážka vzorku na DSC byla kolem 3 mg, pro hustoměr bylo použito ca 5 ml vzorku.

4. Experimenty

4. 1 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Principem DSC je měření tepelného toku z a do materiálu během zvoleného teplotního programu (zjednodušeně). Měření bylo provedeno na zařízení DSC Q 2500 (TA Instruments, USA, New Castle, Delaware). Analýza vzorku byla provedena v atmosféře dusíku 50 ml/min, vzorky byly vždy naváženy do Al pánviček Tzero, které byly okamžitě hermeticky uzavřeny. Teplota DSC pícky na začátku experimentu byla vždy 30°C. Každý vzorek byl změřen 3x. Pro vyhodnocení byl použit software TRIOS dodávaný firmou TA Instruments.

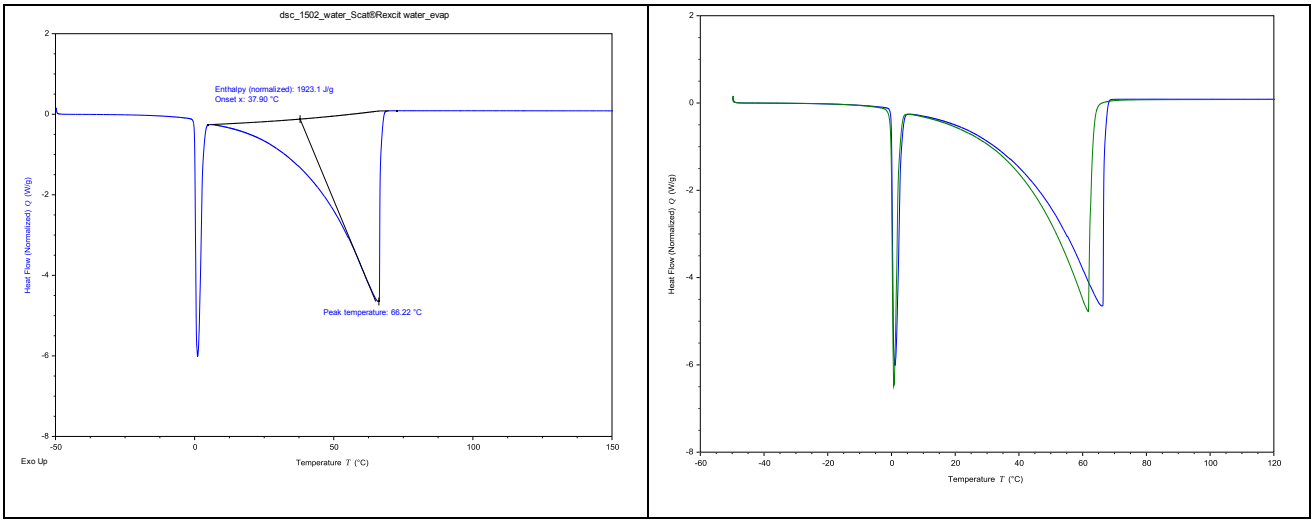
Pro jednotlivá stanovení termofyzikálních veličin byly použity následující podmínky a teplotní programy:

Výparné teplo: těsně před samotným měřením byly pánvičky perforovány. Pro měření byl využit postup v minulosti vyvinutý a testovaný pracovištěm (Kučerík et al., 2018; Prusová et al., 2010). Teplo bylo

vyhodnoceno jako plocha endotermického píku začínajícího nad 0°C a končícího okolo 70°C. Příklad stanovení je na obrázku 1.

Teplotní program:

1. Ekvilibrace na -50°C
2. Ohřev rychlostí 5 °C min^{-1} na teplotu 180 °C.

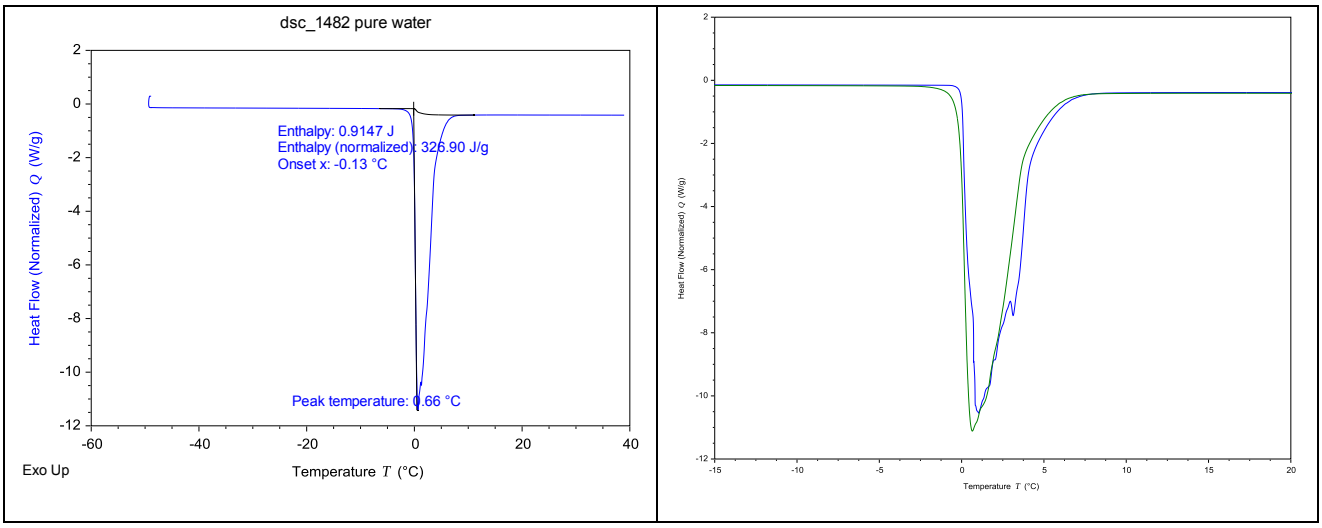


Obrázek 1a. Příklad stanovení výparného tepla metodou DSC. Pík okolo 0°C odpovídá tání ledu, následuje vypařování, jehož plocha píku odpovídá stanovenému teplu. Záznam ukazuje pouze ohřevnou část teplotního programu. 1b Porovnání záznamu odpařování přístrojové vody (modrá) a deionizované vody (zelená).

Teplo potřebné k tání ledu: Vzorky byly měřeny v hermeticky uzavřené pánvičce, aby se zabránilo vypařování vody během experimentu. Vyhodnocovala se plocha endotermického píku, který byl pozorován kolem 0°C. Příklad měření deionizované vody je na obrázku 2.

Použitý teplotní program

1. Ekvilibrace na -50°C
2. Ohřev rychlostí 5 °C min^{-1} na teplotu 30 °C.



Obrázek 2a. Příklad stanovení tepla tání ledu, které odpovídá stanovenému teplu pro deionizovanou vodu. Záznam ukazuje pouze ohřevnou část teplotního programu. 2b. Porovnání záznamu tání ledu přístrojové vody (zelená) a deionizované vody (modrá)

Stanovení tepelné kapacity: Přístroj Q2500 umožňuje přímé stanovení tepelné kapacity vzorku, nicméně první experimenty s upravenou vodou nevedly k reprodukovatelným údajům pro přístrojovou vodu. Proto byl zvolen klasický přístup, při němž se změřený tepelný tok porovnává se standardem (safír). Příklad měření je na obrázku 3.

Použitý teplotní program

1. Ekvilibrace na 5°C
2. Izoterma 5 min
3. Ohřev 5°C/min na 30°C
4. Izoterma 5 minut.

Hodnoty byly odečteny přímo na záznamu pro 20°C a porovnány se standardem (safír) a záznamem, který byl pořízen bez pánviček. Podrobný pospi lze najít například v práci Šimon a Cibulková.

4. 2 Měření hustoty

Hustota vzorků byla měřena na přístroji Anton Paar 5000 M. Vzorek byl před měřením zbaven rozpuštěného vzduchu opakovaným snížením tlaku v injekční stříkačce. Poté byl vzorek injektován do přístroje, kde byla po dosažení teploty 20,000±0,001°C desetkrát za sebou změřena hustota. Ta byla zprůměrována. Tento postup byl opakován celkem třikrát pro oba vzorky, hodnoty byly opět zprůměrovány. Ke statistickému zpracování výsledků byl použit software Excel, standardní odchylka byla vypočítána s použitím příkazu „stdeva“.

5. Výsledky

Zprůměrované výsledky měření se standardními odchylkami měření jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Stanovené hodnoty hustoty, entalpie tání ledu, výparné entalpie a tepelné kapacity a jejich směrodatné odchylky.

	přístrojová voda BOSON Scat®Rexcit	deionizovaná voda	Změna po úpravě* (%)
hustota (kg/m^3) při 20°C	998.292±0.002	998.220±0.002	+0,007
teplo tání (J/g)	317±2	325±2	-2,46
výparné teplo (J/g)	1925±11	2090±51	-7,89
tepelná kapacita c_p (J/(g °C)) při 20°C	4.67±0.33	4.15±0.07	+12,5

*nárůst (+) nebo pokles hodnoty (-) po úpravě

Výsledky v tabulce 1 ukazují, že v přístroji došlo ke změně termofyzikálních vlastností a hustoty vody. V případě hustoty došlo úpravou k nepatrnému zvýšení hustoty. U tepla tání ledu došlo již k výraznějšímu snížení hodnot. Za normálních okolností dochází při ochlazení vody pod 0°C k tvorbě hexagonální struktury ledu. Naměřené snížení tedy může naznačovat buď nedokonalosti ve tvorbě hexagonálních krystalů, případně tvorbu jiných struktur jakými jsou kubické krystaly nebo i amorfní led. V tomto případu se i deioniovaná voda, která při měření sloužila jako standard, liší od tabelované hodnoty. Ta je udávána 334 J/g (Liu and Cowman, 2000) a důvodem rozdílu je patrně malá odchylka při kalibraci DSC, případně anomálie vyskytující se při práci s vodou. U výparného tepla došlo úpravou vody ke snížení hodnot, což ukazuje na nižší energetické nároky při převedení vody kapalného do plynného stavu. Také poslední parametr tepelná kapacita ukázal změny, tj. úpravou došlo ke zvýšení, a to i přes větší rozptyl naměřených dat. Změny

v měřených hodnotách naznačují možné změny ve struktuře vody způsobené použitým zařízením Scat®Rexcit .

Reference

Kučerík, J., Ondruch, P., Kunhi Mouvenchery, Y., Schaumann, G.E., 2018. Formation of Water Molecule Bridges Governs Water Sorption Mechanisms in Soil Organic Matter. Langmuir 34, 12174–12182. doi:10.1021/acs.langmuir.8b02270

Liu, J., Cowman, M.K., 2000. Thermal analysis of semi-dilute hyaluronan solutions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 59, 547–557.

Prusová, a., Smejkalová, D., Chytil, M., Velebný, V., Kucerík, J., 2010. An alternative DSC approach to study hydration of hyaluronan. Carbohydrate Polymers 82, 498–503. doi:10.1016/j.carbpol.2010.05.022

Šimon, P. Cibulková Z. (https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjkpaHT8LzeAhXC1iwKHZ4yCZMQFjADegQIBRAC&url=http%3A%2F%2Fwww.tpl.fpv.ukf.sk%2Fengl_vers%2Fthermophys%2Fproceedings%2Fsimon.pdf&usg=AOvVaw31nEaGGZRRpixTk98SE3DT)

V Brně dne 26. 10. 2018 vypracoval



Doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně