

Paweł KAZIMIERSKI, Iza WARDACH-ŚWIĘCICKA, Paweł TIUTIURSKI, Dariusz KARDAŚ

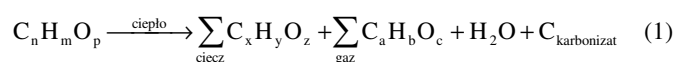
e-mail: pkazimierski@imp.gda.pl

Zakład Energii Odnawialnych, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk

## Radiograficzne i termogravimetryczne badania pirolizy pojedynczej cząstki drewna

### Wstęp

Piroliza biomasy jest procesem termochemicznej dekompozycji celulozy, hemicelulozy i ligniny w atmosferze beztlenowej [Akhtar i Amin, 2012]. Jest to złożony proces rozpadu związków chemicznych do mniejszych molekuł pod wpływem dostarczonej z zewnątrz energii cieplnej [Kardaś i in., 2014]. Większość reakcji zachodzących podczas pirolizy jest endotermiczna. Ogólnie proces pirolizy można przedstawić symbolicznie w postaci poniższej reakcji



W wyniku pirolizy drewna powstają trzy frakcje [Mohan i Pitman, 2006]:

- **karbonizat**, będący koncentratem węgla, zawierający w sobie części mineralne, wchodzące w skład substratu poddanego pirolizie,
- **frakcja ciekła**, składająca się z części organicznej o bardzo złożonym składzie chemicznym oraz części wodnej, zawierającej, kwas octowy i metanol [Bridgwater i in., 1999; Alcalá i Bridgwater, 2013],
- **frakcja gazowa**, będąca mieszaniną CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, oraz węglowodorów (głównie metanu).

Warunki prowadzenia procesu mają bardzo duży wpływ na produkty pirolizy [Zolezzi i in., 2004; Ronewicz i Kardaś, 2016]. Basu [2010] zebrał w swojej monografii parametry pirolizy, takie jak temperatura maksymalna, czas trwania procesu i przedstawił ich wpływ na uzyskane produkty: karbonizat, bio-olej i gaz pirolityczny. Ma to znaczenie praktyczne, ponieważ stanowi pierwszy etap termicznego rozpadu paliw stałych, zarówno w procesie spalania jak i zgazowania. Przebieg pirolizy zależy nie tylko od temperatury i szybkości nagrzewania cząstek paliwa, ale również od wielkości cząstek i ciśnienia gazów [Wei i in., 2006]. Badania [Wardach-Święcicka i Kardaś 2013] pokazały jak bardzo temperatura pirolizy zależy od wielkości cząstek, co ma wpływ na skład produktów pirolizy. W praktyce piroliza stosunkowo często jako pierwsza faza zgazowania i spalania przebiega przy ciśnieniu atmosferycznym [Di Blasi, 2009]. Typowa wielkość cząstek zrębków drzewnych poddanych zgazowaniu waha się od 5 do 50 mm.

Wyznaczenie przebiegu pirolizy cząstek o rozmiarach rzędu 20 mm w zależności od temperatury w warunkach ciśnienia atmosferycznego poszerza wiedzę na jej temat, może także przyczynić się do lepszego projektowania urządzeń i instalacji przemysłowych.

Celem tej pracy jest zaprezentowanie możliwości metod radiograficznych w badaniach pirolizy drewna w podanych wyżej warunkach oraz porównanie uzyskanych wyników z rezultatami badań termogravimetrycznych. Praca prezentuje nowe narzędzie w badaniach pirolizy jakim jest metoda radiograficzna. Metoda ta służy do badania pirolizy cząstek o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu milimetrów, pozwalając na wniknięcie w strukturę paliwa podczas różnych faz procesu. Zastosowanie metod radiograficznych w badaniach procesów zgazowania i pirolizy zapoczątkowali Kazimierski i in. [2016] w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN do wyznaczenia prędkości osiadania złoża w reaktorach zgazowujących. W niniejszej pracy metodę radiograficzną wykorzystano do innego celu, a mianowicie do badania struktury wewnętrznej cząstki podczas kolejnych faz jej termicznego rozpadu. W dalszej perspektywie wykonane prace mają także służyć doskonaleniu metodologii badań radiograficznych w zastosowaniu do pirolizy. Radiografia procesu pirolizy pozwoli na nieniszczące badania próbek drewna prowadzonych w czasie rzeczywistym bez konieczności zatrzymywania procesu.

### Metodyka badawcza

Podstawowym celem wykonanych prac było opracowanie i zastosowanie metody radiograficznej do wyznaczenia przebiegu i charakterystyki pirolizy drewna. Ponieważ metoda radiograficzna dostarcza informacji na temat zmian struktury drewna, uzupełniono ją badaniami termogravimetrycznymi [Zhang i in., 2012] – stąd praca obejmowała trzy etapy:

**I etap – analiza termogravimetryczna** kilkumiligramowych próbek drewna za pomocą analizatora TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*),

**II etap – piroliza** pełnowymiarowych cząstek drewna (sześciian o boku 19 mm) z wykorzystaniem pieca wysokotemperaturowego,

**III etap – analiza radiograficzna** próbek po pirolizie.

Podczas pierwszego etapu prowadzonego przy użyciu TGA wyznaczono temperaturę w jakiej proces zachodzi najszybciej oraz sprawdzono do jakiej temperatury drewno ulega całkowitej pirolizie i wszystkie części lotne zostają uwolnione. Etap ten służył także doborowi odpowiednich temperatur podczas eksperymentów w piecu muflowym [Kazimierski i in., 2016].

Kolejnym etapem było wykonanie eksperymentów pirolizy w piecu wysokotemperaturowym (Rys. 1). Piec został wygrzany do temperatury 500°C.

Próbki po wyjęciu z pieca były poddawane prześwietleniom radiograficznym celem wizualnej oceny stopnia pirolizy wewnątrz próbek biomasy. Do wykonania badań radiograficznych wykorzystano jako źródło promieniowania lampę rentgenowską (Rys.2)

Próbki drewna były wkładane do rozgrzanego pieca na czas kolejno: 60, 120, 180, 240 oraz 300 s. Podczas wkładania próbki komora pieca była przedmuchiwana strumieniem argonu celem zapewnienia nieutleniającej atmosfery. Próbki po wyjęciu z pieca niezwłocznie umieszczano w aluminiowym pojemniku, w którym również zapewniono nieutleniającą atmosferę.

Próbki drewna były ważone przed poddaniem ich pirolizie oraz po ich ostygnięciu. Procentowy ubytek masy był wykorzystywany do obliczenia stopnia pirolizy cząstek (Tab. 1).

Następnie próbki zostały poddane badaniu radiograficznemu, które z założenia miało być badaniem jakościowym. Badanie radiograficzne próbek polegało na wykonaniu naświetlenia cząstek za pomocą lampy rentgenowskiej (Rys. 2.) 70 kV, przy czasie ekspozycji 0,01 s i utrwaleniu obrazu na płycie obrazowej CR. Dzięki różnicy gęstości między drewnem niespirolizowanym, a karbonizatem na obrazie radiograficznym można było zaobserwować różnicę w kolorach na zrzuconym obrazie cząstki. Pola jaśniejsze to obszary



Rys. 1. Piec wysokotemperaturowy



Rys. 2. Lampa rentgenowska.

o większej gęstości, czyli mniejszym stopniu pirolizy. Wizualnie oceniano jak daleko w głąb cząstki zaszła piroliza oraz inne zmiany wynikające z poddania próbek wysokiej temperaturze (np. pęknięcia).

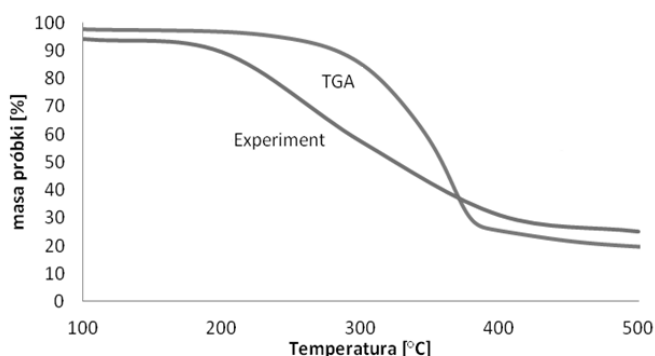
### Analiza termograwimetryczna w TGA

W celu przeanalizowania szybkości przemian termicznych i temperatur w jakich one zachodzą przeprowadzono analizy termogravimetryczne próbek biomasy. Ten rodzaj analiz umożliwia wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesu, a także dynamiki pirolizy różnych surowców [Taupe i in., 2016].

Zaprezentowane w pracy wyniki rozpadu cieplnego biomasy wykonano przy użyciu termogravimetru *SDT Q600*. Średnia masa próbek wynosiła 10 mg. Według danych literaturowych dla biomasy przedział temperaturowy, w jakim zachodzi piroliza ma początek w temperaturze 160÷200°C. Charakterystyka termicznego rozkładu próbki drewna sosnowego przy szybkości nagrzewania 15°C/min wskazuje, iż początek procesu odgazowania próbki przypada na temperaturę 180÷190°C. Największa intensywność odgazowania przypada w 375°C dla nagrzewania 15°C/min. Przeprowadzona analiza wykazała iż przy 500°C próbka jest całkowicie spirolizowana i pozbawiona części lotnych. Przyjęto tę temperaturę jako optymalną dla prowadzenia eksperymentów w piecu wysokotemperaturowym.

### Piroliza w piecu wysokotemperaturowym

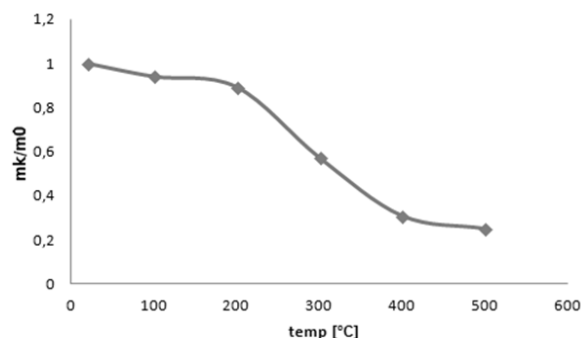
Na potrzeby porównania pirolizy w piecu wysokotemperaturowym oraz w termogravimetrze przeprowadzono eksperyment w którym nagrzewano próbki biomasy do kolejno: 100, 200, 300, 400 oraz 500°C. Co sto stopni jedną próbkę wyciągano, piec termostatowano w tej temperaturze przez 10 minut i ponownie podnoszono temperaturę o 100 stopni. Termostatowanie miało na celu doprowadzenie cząstki do tego samego stopnia pirolizy w całej jej objętości. Otrzymane próbki ważono, a na podstawie ubytku masy w funkcji temperatury sporządzono wykres zestawiony z wykresem ubytku masy podczas pirolizy termogravimetrycznej (Rys. 3).



Rys. 3. Ubytek masy w zależności od temperatury podczas analizy TGA oraz podczas eksperymentu w piecu wysokotemperaturowym

Wyniki badań pirolizy, w których wyznaczono ubytek masy drewna w funkcji czasu przebywania w temperaturze 500°C przedstawiono na rys. 4. Ubytek masy wyrażono jako stosunek masy końcowej  $m_k$  do masy początkowej  $m_0$ . Po pełnej pirolizie stosunek ten wynosił 0,25. Następnie wyznaczono stopień pirolizy, za który przyjęto stosunek ubytku masy próbki do ubytku masy w stanie pełnej pirolizy próbki. Wyniki te podano w tab. 1. Najbardziej intensywne odgazowanie próbki zaszło pomiędzy 120 a 180 sekundą pirolizy. Po 240 sekundach próbka była niemal odgazowana, a stopień pirolizy po tym czasie wyniósł 94%.

Oprócz zmiany masy i zwęglenia próbek zaobserwowano odkształcenia zwiększające się wraz z postępem pirolizy. Zdjęcia próbek w poszczególnych stadiach odgazowania części lotnych

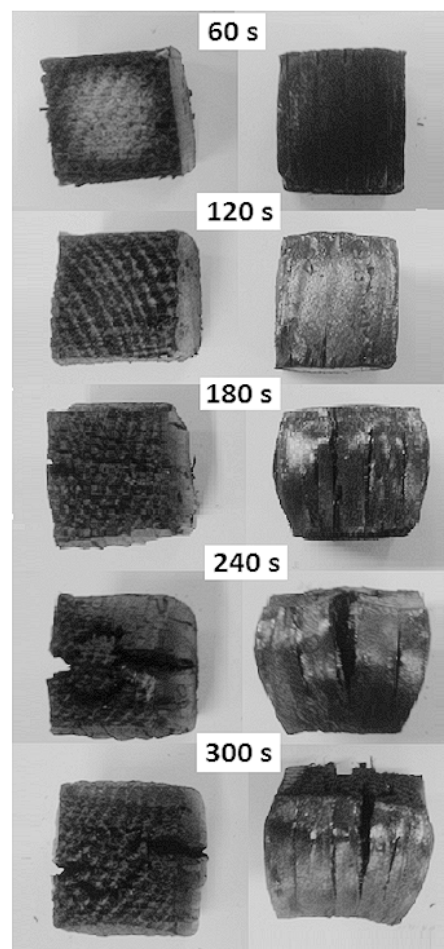


Rys. 4. Ubytek masy drewna w funkcji czasu przebywania w temperaturze 500°C

Tab. 1. Ubytek masy próbek oraz stopień pirolizy dla różnych czasów pirolizy

Czas pirolizy, [s]	Parametr	
	$m_k / m_0$	Stopień pirolizy, [%]
60	0,81	0,26
120	0,72	0,37
180	0,41	0,78
240	0,29	0,94
300	0,25	1

przedstawiono na rys. 5. Na próbce przetrzymywanej 60 sekund w piecu, wyraźnie można było zauważyć, iż piroliza zachodzi od strony narożników. Taki przebieg pirolizy był do przewidzenia i wynika z powodu wnikanie ciepła w próbkę drewna.



Rys. 4. Próbki drewna po wyjęciu z pieca wysokotemperaturowego



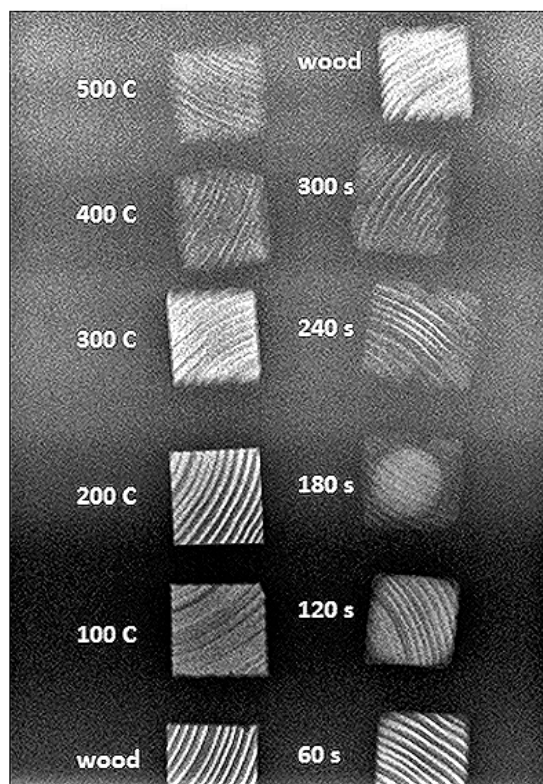
Narożnik otoczony jest z dwóch stron gorącym gazem, a poza tym ciepło wnikaące w okolice narożnika nie rozchodzi się tak intensywnie, jak z boków próbki. Drewno znajdujące się na środku boku próbki odbiera ciepło mniejszą powierzchnią niż narożniki.

Wynika to z dużej powierzchni wymiany ciepła przypadającej na małą masę drewna w tej części próbki. Można także zaobserwować szybszą pirolizę ścianek w porównaniu z górną powierzchnią kostki drewna. Jest to spowodowane zarówno sposobem opływania cząstki przez gaz jak i różną szybkością wnikania ciepła w ścianki, na których włókna drewna zorientowane są wzdłuż i w poprzek płaszczyzny wnikania ciepła. Ponadto drewno wzdłuż włókien ma większą gazoprzepuszczalność, co powoduje transport gazu pirolitycznego w górę próbki (wzdłuż włókien) i zarazem ochładzanie próbki. Zaobserwowano, iż odkształcenia próbek nie zachodzą równomiernie we wszystkich płaszczyznach. Ścianki sześcianu w poprzek stojów są najmniej odkształcone. Ścianki wzdłuż włókien drewna rozszerzyły się, co szczególnie widać w ich środkowej części.

### Analiza radiograficzna

Próbki po pirolizie zostały poddane badaniu radiograficznemu, które z założenia miało być badaniem jakościowym. Badanie radiograficzne polegało na wykonaniu naświetlenia cząstek przy pomocy lampy rentgenowskiej przy czasie ekspozycji 0,01 s i utrwaleniu obrazu na płycie obrazowej CR. (Rys. 6.) Analiza zdjęć radiograficznych pozwalała ocenić, czy zaszła piroliza drewna oraz jaka część próbki uległa dekompozycji termicznej.

Po 60 s zaobserwowano początek pirolizy narożników próbek drewna. Ciemniejszy kolor narożników na zdjęciu RTG świadczy o mniejszej gęstości w tych miejscach, co wynika z odgazowania drewna do karbonizatu. Po 120 s piroliza zaszła w całej zewnętrznej części ścianek, głównie narożnikach, a po 180 s zaobserwowano niespirolizowany rdzeń próbki oraz pierwsze głębokie pęknięcie drewna. Po 240 s radiograficzny obraz rdzenia ma podobny kolor



Rys. 6. Zdjęcie radiograficzne próbek

jak pozostała część próbki, co świadczy o dużym postępie pirolizy także w wewnętrznej części próbki. Próbka (kostka) po 300 s uległa pełnemu rozkładowi pirolitycznemu i można zaobserwować liczne pęknięcia struktury drewna.

### Podsumowanie i wnioski

Analiza radiograficzna daje duże możliwości badania procesów pirolizy. Informacje uzyskane dzięki tej technice dostarczają jakościowych danych dotyczących przebiegu pirolizy w poszczególnych częściach próbki drewna. Bez wykorzystania metod radiograficznych określenie stopnia pirolizy próbki można wykonać jedynie na podstawie gęstości cząstki i zmianie jej masy pod wpływem temperatury. Jednakże taki sposób jest jedynie uśrednieniem stopnia pirolizy całej cząstki.

W przypadku pirolizy szybkiej może zająć przypadek w którym zewnętrzna część cząstki jest w pełni spirolizowana, podczas gdy rdzeń cząstki nie jest odgazowany. Ocena stopnia pirolizy przez zmianę jej gęstości jest tylko globalnym spojrzeniem na cząstkę drewna, natomiast metoda radiograficzna pozwala na ocenę lokalnych zmian struktury. Dzięki zdjęciom radiograficznym można analizować przebieg pęknięć wewnątrz próbek bez uszkodzania próbek drewna podczas analizy.

Piroliza drewna w piecu wysokotemperaturowym różniła się od pirolizy przy użyciu termogravimetru. Piroliza w piecu zachodziła od niższych temperatur, charakteryzowała się także niższym całkowitym odgazowaniem.

### LITERATURA

- Akhtar J., Amin N.S., (2012). A review on operating parameters for optimum liquid in biomass pyrolysis. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 16(7), 5101-5109. DOI: 10.1016/j.rser.2012.05.033
- Alcalá, A., Bridgwater, A.V., (2013). Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. *Fuel*, 109, 417-426. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02.058
- Basu P. (2010). Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory. Oxford
- Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D., (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479-1493. DOI: 10.1016/S0146-6380(99)00120-5
- Di Blasi C., (2009). Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Prog. Energy Comb. Sci.*, 35(2), 121-140, DOI: 10.1016/j.pecc.2008.08.001
- Kardaś D., Kluska J., Klein M., Kazimierski P., Heda L., (2014). *Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy biomasy i odpadów*. Wyd. UWM, Olsztyn
- Kazimierski P., Kluska J., Kardaś D., (2016). Effect of biomass settling in the fixed bed gasification reactor. CYSENI 2016, Kaunas, Lithuania
- Mohan D., Pittman C.U., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuel*, 20(3), 848-889. DOI: 10.1021/ef0502397
- Ronewicz K., Kardaś D., (2016) Experimental and theoretical investigation over the wood permeability to air as a function of pyrolysis temperature. *Appl. Mech. Mat.*, 831, 295-305. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.831.295
- Taupe, C., Lynch, D., Wnietrzak, R., Kwapinska, M., Kwapinski, W., Leahy J., (2016). Updraft gasification of poultry litter at farm-scale – A case study. *Waste Management*, 50, 324-333. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.02.036
- Wardach-Święcicka I., Kardaś D., (2013). Modeling of heat and mass transfer during thermal decomposition of a single solid fuel particle. *Arch. Therm.*, 34(2), 53-71. DOI: 10.2478/aoter-2013-0010
- Wei L., Xu S., Zhang L., Liu C., Zhu H., Liu S., (2006). Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Proc. Technol.*, 87(10), 863-871. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.06.002
- Zhang X., Yang W., Blasiak W., (2012) Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 96, 110-119. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.03.012
- Zolezzi M., Nicoletta C., Ferrara S., Iacobucci C., Rovatti M., (2004), Conventional and fast pyrolysis of automobile shredder residues (ASR), *Waste Management*. 24(7), 691-699. DOI: 10.1016/j.wasman.2003.12.005