

## TERMOGRAWIMETRYCZNA ANALIZA DREWNA W WARUNKACH DYNAMICZNYCH

*Stanisław Prosiński* | *Roman Zakrzewski*

Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu

Termiczny rozkład drewna jest jednym z najstarszych procesów chemicznych znanych człowiekowi.

Produkty termicznego rozkładu drewna podzielić można na trzy grupy: produkty gazowe, kondensaty ciekłe (smoła i „kwaśna woda”), pozostałość węglowa.

Stosunki ilościowe między tymi substancjami zależą od warunków rozkładu. Szybkie ogrzewanie w zakresie czynnej termolizy, tj. w zakresie temperatur 250-350°C prowadzi do zwiększonej wydajności smół i gazów palnych i mniejszej wydajności węgla w porównaniu z procesem prowadzonym z mniejszą szybkością ogrzewania.

Dla głównych komponentów: hemiceluloz, celulozy i ligniny — zwykle się przyjmować następujące zakresy temperatur rozkładu, które wynoszą odpowiednio: 200-260, 240-350 i 280-500°C.

Składniki węglowodanowe ulegają gwałtowniejszemu rozkładowi w porównaniu z ligniną.

Do badania efektów energetycznych, kinetyki oraz energii aktywacji termicznego rozkładu drewna bardzo przydatne okazują się metody termograwimetryczne i termoanalityczne. Pierwsze podzielić można na dwie grupy:

— analizy termograwimetryczne w warunkach statycznych w czasie których próbka poddawana jest działaniu ciepła w stałej temperaturze, a zmiany jej masy są funkcją ogrzewania;

— analizy termograwimetryczne w warunkach dynamicznych, podczas których w sposób ciągły notowana jest zmiana masy próbki przy stałym liniowym wzroście temperatury.

W termicznej analizie różnicowej określana jest w sposób ciągły różnica temperatur pomiędzy próbką badaną a próbką wzorcową w czasie

równoczesnego ogrzewania, przy zachowaniu stałej liniowej szybkości podnoszenia temperatury.

W przedstawionej pracy kinetykę procesu termolizy drewna określono opierając się na metodzie dynamicznej analizy termogravimetrycznej, a energię aktywacji obliczono według metody Horowitza i Metzgera [1, 2] przy założeniu, że proces ten ma charakter reakcji I rzędu.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań użyto trociny bukowe i sosnowe o wymiarach 0,5-1,0 mm. Pomiary wykonano na derywatografie firmy węgierskiej MOM, typ OD-102.

Rozkłady termiczne przeprowadzono w atmosferze powietrza i helu przy stałym przepływie gazu, wynoszącym 10 l/min. Stosowano dwie szybkości podnoszenia temperatury: 2,5 i 10°C/min. Z przestrzeni reakcyjnej usuwano gazowe produkty termicznego rozkładu drewna. Energię aktywacji wyliczono ze wzoru:

$$E = \frac{\ln \ln \frac{W_o - W_k}{W_t - W_k}}{\theta} RT_s^2;$$

gdzie:

- $W_o$  — początkowa masa próbki,
- $W_k$  — końcowa masa próbki,
- $W_t$  — masa próbki w temperaturze  $T$ ,
- $\theta$  —  $T - T_s$  (°C),
- $R$  — stała gazowa,
- $T_s$  — temperatura (w stopniach K), przy której:

$$\frac{W_s - W_k}{W_o - W_k} = C_s;$$

gdzie:

- $W_s$  — masa próbki w temperaturze  $T_s$ ,
- $C_s$  — wielkość empiryczna odzwierciedlająca rząd reakcji i równa 0,368 w przypadku reakcji I rzędu

Wyznaczając współczynnik kierunkowy prostej, opisującej zależności

$\ln \ln \frac{W_o - W_k}{W_t - W_k}$  od  $\theta$  określić można energię aktywacji według zależności:

$$E = \text{tg } RT_s^2$$

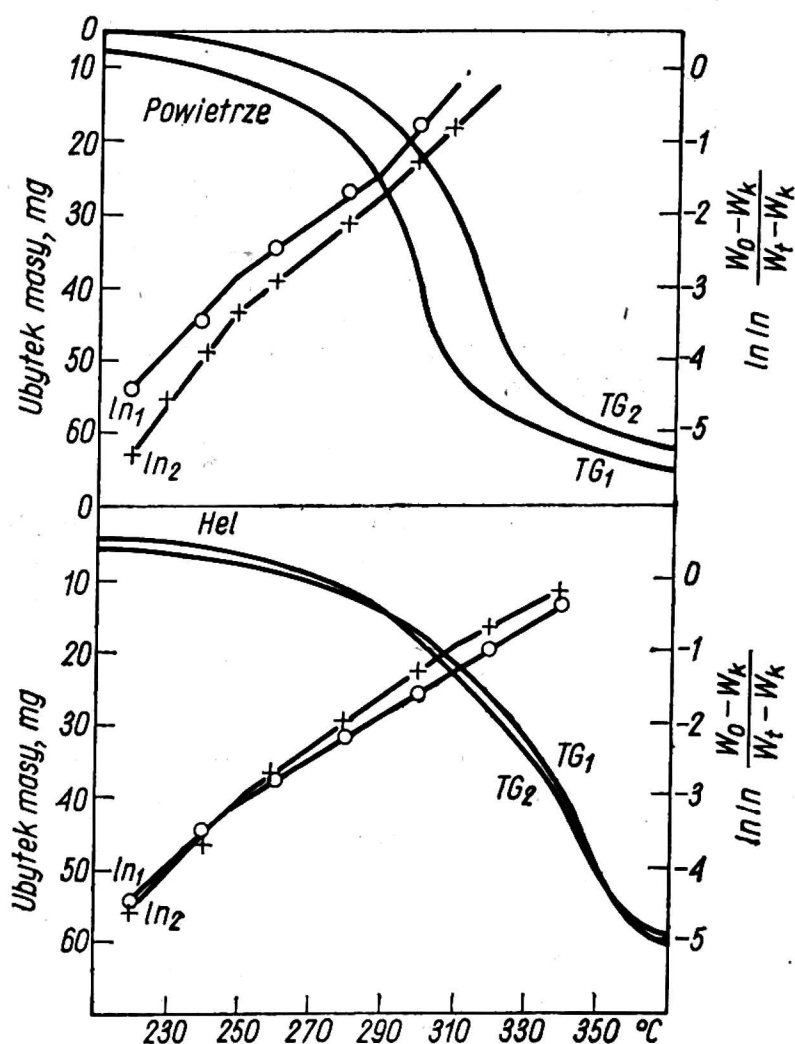
## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono obraz krzywych termograwimetrycznych TG oraz przebieg zależności  $\ln \ln \frac{W_0 - W_k}{W_t - W_k}$  od temperatury.

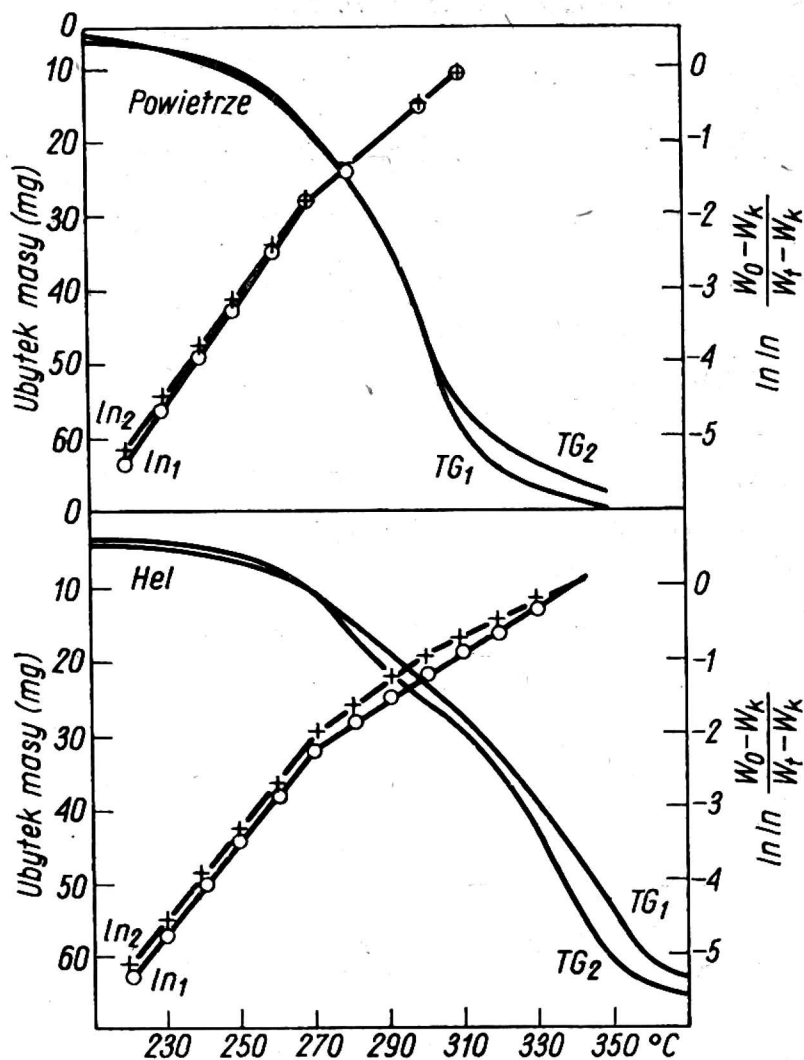
Wartość  $W_t$  odczytane zostały z krzywych TG. Analizując przebieg krzywych TG stwierdzić można, że rozkład termiczny drewna analizowanych próbek przebiega szybciej w atmosferze powietrza. Zakresy temperatur czynnej pirolizy zawierają się w granicach: 220-330°C przy zastosowaniu atmosfery powietrza, oraz 230-360°C w środowisku gazu obojętnego.

Szybkość ogrzewania wywiera zasadniczy wpływ na przebieg termolizy drewna tylko w przypadku rozkładu trocin sosnowych, przeprowadzonego w atmosferze powietrza.

Energię aktywacji dla termicznego rozkładu drewna przedstawiono w tabeli 1. Dla rozkładu termicznego trocin sosnowych w atmosferze powietrza charakterystyczne są trzy etapy procesu, różniące się energiami aktywacji. Zmniejszenie energii aktywacji dla drugiego etapu termolizy



Rys. 1. Przebieg krzywych termograwimetrycznych TG oraz zależność  $\ln \ln \frac{W_0 - W_k}{W_t - W_k}$  od temperatury dla drewna sosny ln, przy szybkościach ogrzewania: 2,5° C/min — (TG<sub>1</sub> i ln<sub>1</sub>) oraz 10° C/min — TG<sub>2</sub> i ln<sub>2</sub>



Rys. 2. Przebieg krzywych termogravimetrycznych TG oraz zależność  $\ln \ln \frac{W_0 - W_k}{W_t - W_k}$  od temperatury dla drewna buka ln, przy szybkościach ogrzewania  $2,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  — ( $TG_1$  i  $ln_1$ ) oraz  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  —  $TG_2$  i  $ln_2$

Tabela 1  
Energia aktywacji termicznego rozkładu drewna sosnowego i bukowego

| Próbka | Atmosfera | Zakres temperatur<br>°C | $T_s, \text{ }^\circ\text{K}$             | $E, \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | $T_s, \text{ }^\circ\text{K}$ | $E, \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ |
|--------|-----------|-------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
|        |           |                         | szybkość ogrzewania, $^\circ\text{C/min}$ |                                     |                               |                                     |
|        |           |                         | 2,5                                       |                                     | 10                            |                                     |
| Sosna  | powietrze | 220-250                 |   | 33,3                                |                               | 45,4                                |
|        |           | 250-290                 | 573                                       | 22,2                                | 593                           | 27,9                                |
|        |           | 290-320                 |   | 45,0                                |                               | 33,5                                |
|        | hel       | 220-250                 |   | 33,8                                |                               | 40,2                                |
|        |           | 250-310                 | 622                                       | 23,8                                | 618                           | 25,8                                |
|        |           | 310-340                 |   | 23,8                                |                               | 21,2                                |
| Buk    | powietrze | 220-270                 | 575                                       | 46,6                                | 575                           | 44,0                                |
|        |           | 270-310                 |   | 27,9                                |                               | 27,9                                |
|        | hel       | 220-270                 |   | 46,7                                |                               | 46,3                                |
|        |           | 270-300                 | 611                                       | 23,0                                | 613                           | 27,6                                |
|        |           | 300-340                 |   | 23,0                                |                               | 21,6                                |

(250 - 290°C), a następnie znaczny jej wzrost zaobserwowany został również przez Kamogai [3] przy termicznym rozkładzie drewna luanu.

Termoliza drewna sosny w atmosferze helu, podobnie jak termiczne rozkłady drewna bukowego w atmosferze powietrza i helu, charakteryzują się malejącą energią aktywacji wraz ze wzrostem temperatury rozkładu.

#### LITERATURA

1. Horowitz H. H., Metzger G.: *Anall. Chem.* 35, 1464, 1963.
2. Horowitz H. H., Metzger G.: *Fuel* 44, 418, 1963.
3. Kamogai C.: *Mokuzai Gakkaishi* 19, 6, 1973.

*S. Prosiński*, *R. Zakrzewski*

#### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

##### Резюме

Провели термическое разложение сосновых и буковых опилок в присутствии гелия и воздуха при скоростях нагревания 2,5°C/мин. и 10°C/мин. На основе термогравиметрических кривых с применением формул Горовица и Метцгера определили энергию активации процесса термолиты образцов. Представлен ход термогравиметрических кривых, а также зависимость  $\ln \ln \frac{W_0 - W_k}{W_t - W_k}$  от температуры.

*S. Prosiński*, *R. Zakrzewski*

#### THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF WOOD UNDER DYNAMIC CONDITIONS

##### Summary

Thermal decomposition of pine and beech sawdust has been carried out in helium and air atmosphere with 2,5° C/min and 10° C/min heating rates. From thermogravimetric curves, activation energy was calculated for thermolysis processes of tested samples, on the basis of Horowitz and Metzger formula. The slopes of thermogravimetric curves and dependence of  $\ln \ln \frac{W_0 - W_k}{W_t - W_k}$  on temperature are presented.