

## PIROLIZA DREWNA W OBECNOŚCI WYBRANYCH SOLI NIEORGANICZNYCH W WARUNKACH IZOTERMICZNYCH

*Roman Zakrzewski*

Instytut Chemicznej Technologii Drewna, Akademii Rolniczej w Poznaniu

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem wytypowanych soli nieorganicznych ( $K_2CO_3$  i  $(NH_4)_2HPO_4$ ) na przebieg pirolizy drewna buka i sosny w warunkach izotermicznych w atmosferze gazu obojętnego. Przebadany obszar temperatur obejmował przedział 250-500°C. Podczas doświadczeń rejestrowano, w sposób ciągły, krzywe termogravimetryczne (TG) a dla wybranych wariantów pomiarów-różnicowe krzywe termoanalityczne (DTA).

### WSTĘP

Zagadnienie pirolizy drewna oraz jego komponentów w obecności różnego rodzaju związków chemicznych związane jest zarówno z problematyką wytwarzania węglowych materiałów sorpcyjnych z surowców lignocelulozowych, gazyfikacji względnie upłynniania tych surowców jak i z tematyką odporności termicznej drewna w aspekcie jego zabezpieczenia przed ogniem.

Znane są prace Hiraty i Abe [15, 16, 17] dotyczące wpływu soli nieorganicznych na przebieg pirolizy drewna i celulozy. Wpływ związków fosforoorganicznych na ten proces był przedmiotem prac Ellisa i współautorów [11, 12]. W licznych publikacjach przedstawiane są wyniki dotyczące przebiegu termicznego rozkładu drewna nasyconego różnego rodzaju środkami ognioochronnymi [8, 11, 12, 14, 19, 21, 22]. Wyniki tych prac przydatne są również podczas planowania doświadczeń mających na celu taki przebieg pirolizy surowców lignocelulozowych, który umożliwi uzyskanie, zbliżonej do teoretycznej, wydajności materiału węglowego.

W badaniach termolizy drewna i jego komponentów wykorzystywane są metody termogravimetryczne (TG) łącznie z metodami różnicowej analizy termicznej (DTA) lub różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [1, 2, 3, 4, 9,

10, 18, 20]. Doświadczenia prowadzone są przeważnie w warunkach dynamicznego wzrostu temperatury w szerokim przedziale stosowanych szybkości ogrzewania.

Nieliczne są prace, w których przedstawiany jest obraz termolizy drewna prowadzonej w warunkach izotermicznych [6, 7, 23]. Stąd próba uzupełnienia tej luki poprzez realizację zamierzenia mającego na celu określenie wpływu temperatury termolizy oraz obecności wytypowanych soli nieorganicznych w drewnie na przebieg jego pirolizy.

## METODYKA

Do badań użyto próbek z 0,5-1,0 mm frakcji drewna buka i sosny. Wytypowane sole, którymi były węglan potasu i fosforan dwuamonowy, wprowadzano do drewna metodą nasączenia ściśle określoną ilością wodnego roztworu soli, tak aby w drewnie znalazło się dokładnie 1% 2% lub 5% soli w stosunku do zupełnie suchej masy substancji drzewnej. Ilość roztworu ustalano na podstawie wstępnie oznaczonej nasiąkliwości próbek. Nasączony materiał pozostawiano w zamkniętym naczyniu przez 24 godz. a następnie suszono go łagodnie w temperaturze nie przekraczającej 60°C i stabilizowano jego wilgotność w eksykatorze nad CaCl<sub>2</sub>.

Badania termogravimetryczne przeprowadzono w warunkach izotermicznych w temperaturach obejmujących przedział 250-500°C. Doświadczenia wykonano na derywatografie węgierskim, w którym zmodyfikowano układ regulacji temperatury poprzez zastosowanie termoregulatora typu RE52. W czasie pomiarów amplituda temperatury nie przekraczała  $\pm 2^\circ\text{C}$  a czas dojścia do wymaganej temperatury wynosił od 5min. do 10min. wzrastając wraz ze wzrostem temperatury rozkładu. Termoliza przebiegała w atmosferze helu przepływającego przez przestrzeń reakcyjną z szybkością  $6,9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{s}$ .

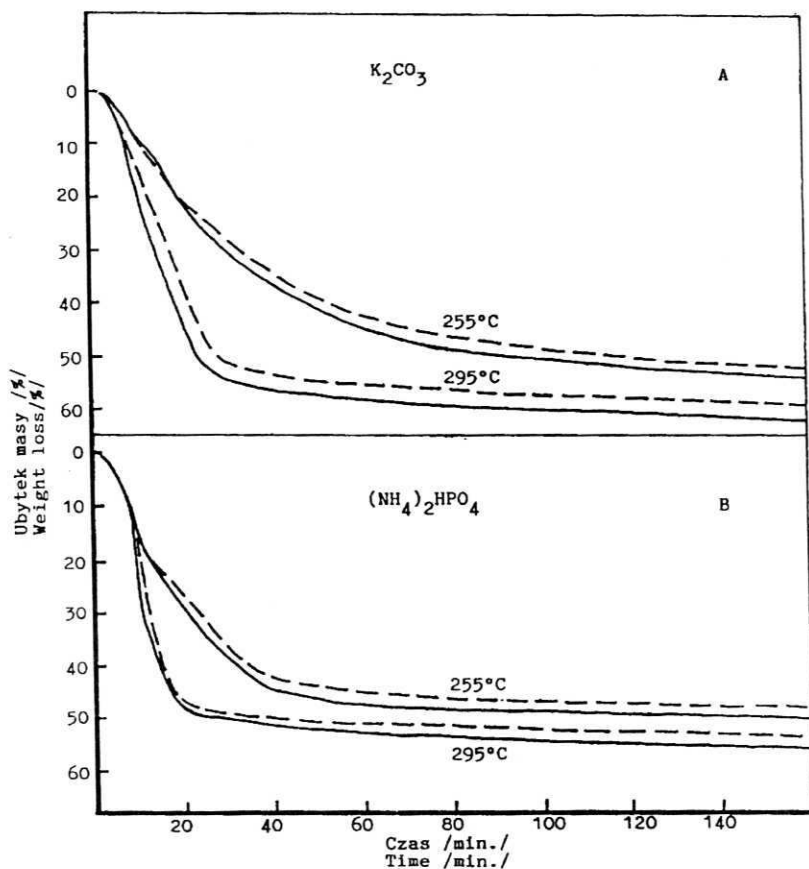
Krzywe TG oraz DTA rejestrowano w sposób ciągły.

Należy nadmienić, że efekty cieplne, które towarzyszyły termolizie badanych próbek wpływały na zmianę temperatury próbki o nie więcej niż  $\pm 8^\circ\text{C}$  a wydzielone (zaabsorbowane) ciepło zmieniało temperaturę otoczenia o wartość nie przekraczającą amplitudy regulatora.

## WYNIKI I ICH ANALIZA

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń, charakteryzujące kinetykę termolizy drewna przedstawiono na rys. 1-3.

Na rys. 1 zobrazowano przebiegi krzywych ubytku masy próbek buka i sosny zawierających 5% soli. Dla obu gatunków mają one podobny charakter, przy czym drewno sosny wykazuje o 2-3% mniejszy ubytek masy w porównaniu z drewnem buka spowodowany większą zawartością ligniny w gatunku iglastym. Kształt krzywych uzyskanych w czasie pirolizy drewna z wprowa-



Rys. 1. Wpływ temperatury pirolizy na przebieg zmian masy próbek drewna buka (—) i sosny (-----) zawierających 5%  $K_2CO_3$ (A) lub 5%  $(NH_4)_2HPO_4$  (B).  
 Fig. 1. Effect of pyrolysis temperature on weight loss of beech (—) and pine (-----) wood treated with 5% content of  $K_2CO_3$ (A) or  $(NH_4)_2HPO_4$  (B).

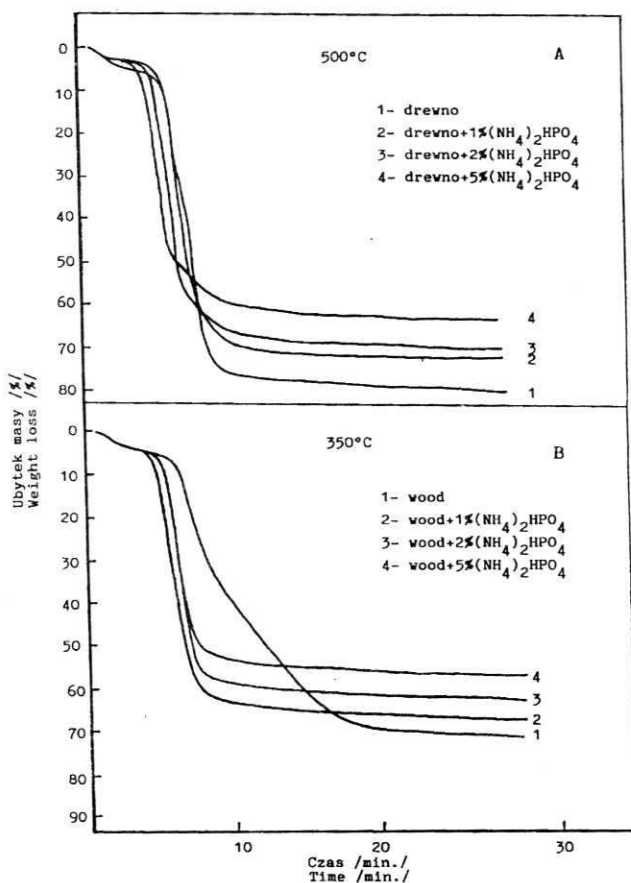
dzonym  $K_2CO_3$ , w temperaturze  $255^\circ C$  charakterystyczny jest dla reakcji pierwszego rzędu i odpowiada przebiegowi izotermicznego rozkładu drewna w temperaturach do  $300^\circ C$  [23]. W temperaturze  $295^\circ C$  przebieg ubytku masy ma charakter liniowy a jego szybkość osiąga, dla drewna sosny, wartość  $3,05 \times 10^{-2} \% / s$  (wyrażoną w % wyjściowej, zupełnie suchej masy próbki/sekundę), a dla drewna buka  $4,03 \times 10^{-2} \% / s$ . Po około 30 min. termolizy odpowiadającej rozkładowi 60 % wyjściowej masy próbek krzywe osiągają plateau a szybkość pirolizy stałej pozostałości (głównie węglowej) spada do poziomu  $6,25 \times 10^{-4} \% / s$ .

W temperaturze  $255^\circ C$  ubytek masy próbek wchodzi w fazę plateau po ponad 140 min. procesu z blisko 50% wydajnością produktu stałego. Podczas termolizy drewna buka i sosny w obecności  $(NH_4)_2HPO_4$  krzywe ubytku masy już w temperaturze  $255^\circ C$  uzyskują charakter liniowy względem czasu a szybkość rozkładu osiąga wartość  $1,67 \times 10^{-2} \% / s$ .

Faza plateau osiągnięta jest po 50 min. procesu. Szybkość rozkładu w temperaturze 295°C wzrasta ponad 4 krotnie do poziomu  $8,33 \times 10^{-2} \text{ %/s}$  a ten etap kończy się po niecałych 30 min.

Węglowa pozostałość stała wzrasta, w porównaniu z termolizą prowadzoną w obecności  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , o ponad 5%.

Na rys. 2 zobrazowano kinetykę pirolizy drewna buka w temperaturach 350°C oraz 500°C w zależności od ilości wprowadzonego fosforanu dwuamowego. Przebieg krzywych ubytku masy pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia soli w próbce przyśpieszony zostaje początek rozkładu oraz wzrasta pozostałość stała po termolizie od 4% do 13% w porównaniu z produktem stałym uzyskanym w wyniku pirolizy samego drewna w procesie prowadzonym w temperaturze 350°C. Szybkość rozkładu w tej temperaturze osiąga wartość  $4,16 \times 10^{-1} \text{ %/s}$ . Termoliza drewna w temperaturze 350°C jest procesem dwuetapowym.

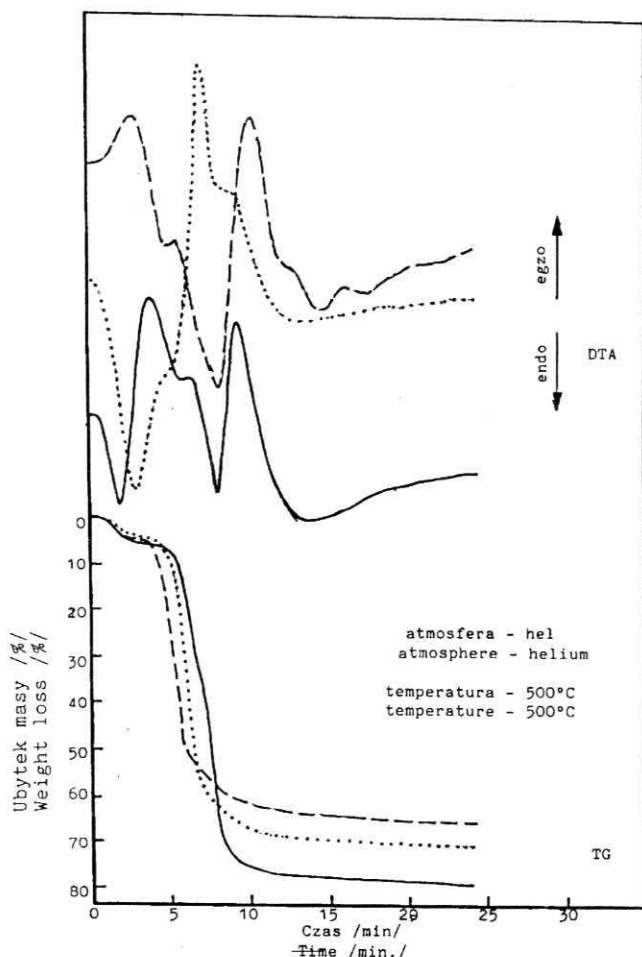


Rys. 2. Wpływ stężenia  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  w drewnie na kinetykę termolizy drewna buka w temperaturze 500°C (A) i 350°C (B).

Fig. 2. Effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  content on kinetics of beech thermolysis in 500°C (A) and 350°C (B).

Etap pierwszy, obejmujący rozkład około 30% masy próbki przebiega z szybkością  $1.96 \times 10^{-1}$ , która w fazie drugiej obniża się do poziomu  $0,72 \times 10^{-1}$  %/s. Krzywa rozkładu termicznego drewna wchodzi w fazę plateau po ponad 20 min. procesu. Szybkości rozkładu pozostałości węglowej dla wszystkich rodzajów próbek są podobne i wynoszą średnio  $2.58 \times 10^{-3}$  %/s.

Jedyną istotną zmianą w obrazie przebiegu krzywych ubytku masy w temperaturze  $500^{\circ}\text{C}$ , w porównaniu z procesem prowadzonym w  $350^{\circ}\text{C}$ , jest przebieg termolizy samego drewna, która stając się procesem jednoetapowym, upodabnia się do rozkładu pozostałych próbek. Szybkości rozkładu nieznacznie rosną i osiągają wartość  $4,81 \times 10^{-1}$  %/s. Pozostałości węglowe z katalizowanej termolizy są od 8% do 18% wyższe w porównaniu z pozostałością węglową po pirolizie samego drewna.

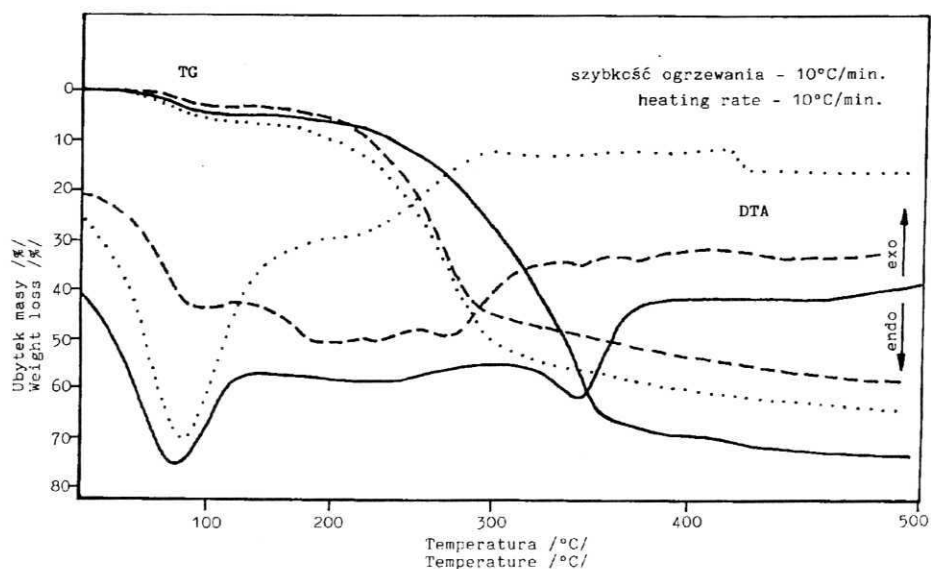


Rys. 3 Przebieg krzywych TG i DTA w czasie pirolizy drewna buka (—) oraz drewna zawierającego 5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (...) lub 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{HP0}_4$  (----), w warunkach izotermicznych.

Fig. 3 TG and DTA curves of beech wood (—) and wood treated with 5% content of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (...) or  $(\text{NH}_4)_2\text{HP0}_4$  (----) obtained during isothermal analysis.

Na rys. 3 przedstawiono przebieg krzywych TG oraz towarzyszące im efekty ciepłe (krzywe DTA) w czasie izotermicznego rozkładu próbek drewna buka zawierających 5% dodatek zastosowanych soli. Z krzywych DTA wynika, że z termolizą drewna oraz drewna zawierającego fosforan dwuamonowy związane są efekty endotermiczne, natomiast termicznemu rozkładowi drewna w obecności węgla potasu towarzyszą efekty egzotermiczne.

Sumaryczny efekt endotermiczny wskazuje, że szybkość dysocjacji termicznej znacznie przewyższa reakcje wtórne zachodzące pomiędzy produktami termicznego rozkładu drewna. Efekt egzotermiczny pozwala postawić hipotezę, że obecność  $K_2CO_3$  wpływa katalizująco na procesy wtórne, z których można wymienić rekombinację wolnych rodników obecnych w produktach pirolizy drewna, głównie ligniny [5, 13]. W celu poszerzonej analizy tego zjawiska przeprowadzono dodatkowo klasyczną analizę termiczną próbek drewna sosny, w warunkach dynamicznych, której wyniki przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4 Przebieg krzywych TG i DTA w czasie pirolizy drewna sosny (—) oraz drewna sosny zawierającego 5%  $K_2CO_3$  (...) lub 5%  $(NH_4)_2HPO_4$  (----) w warunkach dynamicznych.  
Fig. 4 TG and DTA curves of pine wood (—) and wood treated with 5% content of  $K_2CO_3$  (...) or  $(NH_4)_2HPO_4$  (----) obtained during dynamic analysis.

Z przebiegu krzywych TG wynika, że obecność  $K_2CO_3$  w drewnie wpływa, w największym stopniu na obniżenie temperatury początku rozkładu, a przesunięcie to wynosi ponad  $50^\circ C$  w porównaniu z początkiem termolizy samego drewna, który przypada w temperaturze około  $240^\circ C$ . Rozkład drewna z  $(NH_4)_2HPO_4$  rozpoczyna się w temperaturze pośredniej. Wynika z tego, że procesy dehydratacji oraz dekarboksylacji katalizowane są przez obie sole.

Zakończenie procesu aktywnej termolizy ma miejsce w temperaturze około  $300^\circ C$  dla próbek zawierających  $K_2CO_3$ ,  $290^\circ C$  dla drewna w obecności  $(NH_4)$

$2 \text{HP0}_4$  oraz w  $350^\circ\text{C}$  dla samego drewna a ubytki masy w tych temperaturach wynoszą odpowiednio: 51%, 46% i 66%.

Przebiegi krzywych DTA potwierdzają wyniki z doświadczeń prowadzonych w warunkach izotermicznych. Rozkład drewna w obecności fosforanu dwuamoniowego ma charakter endotermiczny a wydłużona endoterma związana jest zarówno z rozkładem drewna jak i samej soli(16). Potwierdzony zostaje egzotermiczny charakter końcowego etapu aktywnej termolizy drewna wobec  $\text{K}_2\text{C0}_3$ . W tej części procesu przeważa rozkład ligniny, któremu towarzyszy powstawanie wolnych rodników [5] oraz ich reakcje wtórne [13]. Pozwala to podtrzymać postawioną uprzednio hipotezę, że obecność węglanu potasowego a, w szczególności, kationu metalu wpływa katalizująco na przebieg reakcji wtórnych w produktach rozkładowej destylacji substancji drzewnej.

## PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz ich analizy można stwierdzić, co następuje:

– szybkość termolizy drewna w temperaturach poniżej  $300^\circ\text{C}$  jest ponad dwukrotnie większa dla próbek zawierających  $(\text{NH}_4)_2\text{HP0}_4$  w porównaniu z próbkami nasyconymi  $\text{K}_2\text{C0}_3$ ,

– w temperaturach do  $350^\circ\text{C}$  występują istotne różnice w szybkościach rozkładu samego drewna w porównaniu z ,2-6 krotnie większą szybkością termolizy drewna zawierającego sole

– szybkość pirolizy stałej pozostałości węglowej jest ponad 50 krotnie mniejsza w porównaniu z szybkością rozkładu substancji drzewnej

– wydajność stałej pozostałości węglowej rośnie wraz ze wzrostem stężenia soli w drewnie, w stopniu większym dla próbek zawierających  $(\text{NH}_4)_2\text{HP0}_4$ ,

– przebieg termolizy drewna wobec  $(\text{NH}_4)_2\text{HP0}_4$  ma charakter procesu endotermicznego w przeciwieństwie do egzotermicznego charakteru procesu w obecności  $\text{K}_2\text{C0}_3$  wskazującego na znaczny udział reakcji wtórnych.

Praca wpłynęła do Redakcji w maju 1995

## LITERATURA

1. A b e F.: Studies on the thermal properties of wood and woody materials. 5: Influence of heating rate on thermal behaviour of wood. Bulletin of the Government Forest Experiment Station (Jap), 1977, nr 298, s. 187-199
2. A r i m a T.: Differential scanning calorimetry of wood and wood components I. J. Jap. Wood Res. Soc. (Mokuzai Gakkaishi), 1973, 19(9) s. 435-442
3. A r i m a T.: ibid. 1973, 19(9), s. 442-450
4. A r i m a T.: ibid. 1973, 19(10), s. 475-482
5. A v n i E., S u i b S. L., C o u g h l i n R. W.: Free radical formation in lignin during pyrolysis. Holzforschung, 1985, 39(1), s. 33-40

6. Back E. L., Johanson F.: The rate of isothermal heat evolution between 150°C and 230°C of lignocellulosic sheet materials in air stream.1:Principal experimental results. *Holz-forschung*, 1990, 44(1) s. 21-30
7. Back E. L., Johanson F.: *ibid.* 2: Temperature dependance, kinetics, interpretation. 1990, 44(3), s. 177-184
8. Berndt H., Schniewind A. P., Woo J. K.: Thermal degradation of wood treated with fire retardands. 2: Strenght losses. *Holzforschung*, 1990 44(6), s. 439-443
9. Burgois J.: Thermal treatment of wood:analysis of the obtained products. *Wood Sci. and Technology*. 1989, 23(4), s. 303-310
10. Czechowski Z., Zakrzewski R.: Możliwości zastosowania analizy termicznej w chemii i chemicznej technologii drewna. *Mat. Sympozjum z okazji 40-lecia WTD SGGW-AR*, Warszawa 23-24 09. 1986, s. 133-141
11. Ellis W. D., Rowell R. M.: Flame-retardant treatment of wood with diisocyanate and an oligomer phosphonate. *Wood and Fiber Sci.* 1989, 2(4), s. 367-375
12. Ellis W. D., Rowell R. M., LeVan S. L., Susott R. A.: Thermal degradation properties of wood reacted with diethylchlorophosphate or phenylphosphonic dichloride as potential flame retardants. *Wood and Fiber Sci.* 1987, 19(4), s. 439-445
13. Funakoka M., Kako T., Abe Y.: Condensation of lignin during heating of wood. *Wood Sci. and Technology*. 1990, 24(3), s. 277-288
14. Garba B., Eboatu N. A.: Effect of flame-retardant treatment on the thermal behaviour of some tropical timbers. *J. Applied Polymer Sci.* 1990, 39(1), s. 109-118
15. Hirata T., Abe H.: Pyrolyses of wood and cellulose, and effect of inorganic salts on the pyrolyses, measured by thermogravimetric and differential thermal analysis techniques. I: Kinetics of the pyrolyses of untreated wood and cellulose in vacuo. *J. Jap. Wood Res. Soc. (Mokuzai Gakkaishi)*, 1973, 19(9), s. 451-459
16. Hirata T., Abe H.: *ibid.* II: Pyrolyses of woods and celluloses treated with diammonium phosphate and ammonium bromide in vacuo. 1973, 19(10), s. 483-492
17. Hirata T., Abe H.: *ibid.* III: Pyrolyses of woods and celluloses treated with sodium tetraborate and sodium chloride in vacuo. 1973, 19(11), s. 539-545
18. Kumagai Y., Ohuchi T., Ono M.: Thermogravimetric analysis of woods. *J. Jap. Wood Res. Soc. (Mokuzai Gakkaishi)*. 1973, 19(6), s. 265-270
19. Pasek E. A., McIntyre C. R.: Heat effects on fire reterdant treated wood. *J. Fire Sci.*, 1990, 8(6), s. 405-420
20. Prosiński S., Zakrzewski R.: Termograwimetryczna analiza drewna w warunkach dynamicznych. *Zeszyty Problemowe PNR*, 1976, z. 185, s. 103-107
21. Rowell R. M., Susott R. A., DeGroot W. E., Shafizadeh F.: Bonding fire retardants to wood. I: Thermal behaviour of chemical bonding agents. *Wood and Fiber Sci.*, 1984, 16(2), s. 214-223
22. Woo J. K., Schniewind A. P.: Thermal degradation of wood treated with fire retardants. *Holzforschung*, 1987, 42(5), s. 305-313
23. Zakrzewski R.: Kinetyka procesu termicznego rozkładu drewna buka i sosny. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu*, 1995, przyjęto do druku.

## ISOTHERMAL PYROLISYS OF WOOD TREATED WITH INORGANIC SALTS

### Summary

Isothermal pyrolysis of pine and beech wood treated with diammonium phosphate and potassium carbonate was studied by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA).

The presence of salts influenced the higher rate of thermal degradation of wood and increased in the char residue according to the salt content.



Potassium carbonate is the catalyst of secondary reactions of thermal decomposition wood products.

Adres autora:  
dr inż. Roman Zakrzewski  
Akademia Rolnicza w Poznaniu  
Instytut Chemicznej Technologii Drewna  
60-627 Poznań, ul. Wojska Polskiego 38/42