

*Use new research methods to analyze the thermal degradation of wood: radiography, tomography, isotope radiography***Wykorzystanie nowych metod badawczych w analizie degradacji termicznej pojedynczej cząstki drewna: radiografia, tomografia, radiografia izotopowa**

DOI: 10.15199/62.2024.3.6

Classic, digital and direct radiography, as well as tomography, were used to image samples of low-d. materials, such as wood or solid pyrolysis products. The suitability of these methods for testing a single material particle during the pyrolysis process was discussed. The advantages and disadvantages of each technique were presented.

Keywords: radiography, digital radiography, direct radiography, tomography, selenium isotope, pyrolysis

W literaturze można znaleźć liczne badania dotyczące produktów pirolizy, praktycznego zastosowania karbonizatu (energetyka, rolnictwo, oczyszczanie wody i ścieków) i olejów pirolitycznych. Do tej pory powszechnie stosowaną techniką do analizy pirolizy w trakcie jej trwania była (i jest nadal) termogravimetria (TGA)^{1,2}. Większość prezentowanych badań ma charakter wdrożeniowy, obejmuje głównie zagadnienia wpływu parametrów procesu i użytego surowca na produkty, podczas gdy widoczną luką w badaniach naukowych jest analiza pirolizy na poziomie badań podstawowych, zwłaszcza pirolizy pojedynczej cząstki. Prezentowane w pracy badania pokazują możliwości obserwacji pirolizy pojedynczej cząstki, ze szczególnym uwzględnieniem analizy dynamiki procesu oraz degradacji mechanicznej (pęknięcia powstające w wyniku naprężeń). Prezentowane techniki pozwalają wykonać analizę dynamiki procesu dla różnych kształtów cząstek, ich rozmiaru, a nawet ułożenia

Techniki radiograficzne, choć nie są rozpowszechnione w badaniu pirolizy biomasy, są potencjalnie bardzo dobrym źródłem danych eksperymentalnych pozwalających na lepsze zrozumienie procesu. Omówiono zalety i ograniczenia technik radiograficznych, takich jak radiografia klasyczna, cyfrowa oraz bezpośrednia, a także technika powiązana, którą jest tomografia. Przedstawiono także metodę obrazowania z wykorzystaniem selenu 75. Przykładowe obrazowanie modelowych próbek drewna pokazało użyteczność tych metod w badaniu pirolizy pojedynczej cząstki paliwa, a także złoża paliwa.

Słowa kluczowe: radiografia, radiografia cyfrowa, radiografia bezpośrednia, tomografia, izotop selenu, piroliza

włókien drewna względem źródła ciepła³). Badania oparte na promieniowaniu rentgenowskim mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i techniki. Metody radiograficzne stosowane są w wielu dziedzinach przemysłu oraz medycyny celem obrazowania wewnętrznej struktury badanych obiektów. Głównym wykorzystaniem radiografii w medycynie i stomatologii jest diagnostyka złamań kości oraz stanu organów. Podstawowymi zastosowaniami przemysłowymi radiografii jest krystalografia rentgenowska, analityka chemiczna, np. fluorescencja rentgenowska XRF (*X-ray fluorescence*), oraz badania nieniszczące NDT (*nondestructive testing*), opierające się na zastosowaniu promieniowania rentgenowskiego lub izotopu emitującego promieniowanie gamma. W przedstawionych badaniach zaproponowano zastosowanie techniki radiografii do badania procesów pirolizy, a więc znanej techniki w nietypowym dla niej obszarze nauki⁴). Możliwość obserwacji i analizy procesu *in situ* wewnątrz reaktora daje szerokie pole badawcze i pozwala na wnikliwą analizę postępującego procesu. Do tej pory powstały nieliczne prace dotyczące wykorzystania promieniowania do analizy procesu pirolizy (np. pojedynczej cząstki drewna)^{5,6}). Inną metodą do badania dynamiki procesu pojedynczej cząstki jest technika PIV (*particle image velocimetry*) połączona z pirolizą, jednakże uzyskane w niej dane to jedynie dynamika produkcji gazu pirolitycznego⁷).

Analiza radiograficzna polega na naświetlaniu elementu źródłem promieniowania za pomocą lampy rentgenowskiej lub izotopu promieniotwórczego, w wyniku czego naświetlany obiekt emituje promieniowanie jonizujące, które



Dr inż. Paweł KAZIMIERSKI (ORCID: 0000-0001-9776-0556) w roku 2016 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Studia doktoranckie rozpoczął na Wydziale Mechanicznym tej samej uczelni, a stopień doktora uzyskał w 2021 r. w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku (IMP PAN). Od prawie 10 lat pracuje w IMP PAN, obecnie na stanowisku adiunkta w Zakładzie Energii Odnawialnych. Specjalność – piroliza, gospodarka odpadami, a także inżynieria chemiczna i mechaniczna.

* Adres do korespondencji:

Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk, ul. Fiszerza 14, 80-231 Gdańsk, tel.: (54) 522-51-64, e-mail: pkazimierski@imp.gda.pl

utrwalane jest na błonach radiograficznych lub na płycie obrazowej w przypadku radiografii cyfrowej, radiografii bezpośredniej. W eksperymentach z lampą przemysłową stosuje się klasyczne błony radiograficzne⁸⁾. Zaletą tej techniki, podobnie jak innych technik radiograficznych, jest nieniszczenie próbki podczas analizy.

Analiza z wykorzystaniem radiografii klasycznej polega na naświetlaniu elementu źródłem promieniowania za pomocą lampy rentgenowskiej i utrwaleniu obrazu na błonach radiograficznych. Błony radiograficzne muszą być wywołane, a następnie dane na nich zawarte muszą zostać zeskanowane lub ręcznie przerysowane do wersji cyfrowej.

Radiografia komputerowa (CR) oparta jest na wykorzystaniu pamięciowych, luminoforowych płyt obrazowych. Technika ta znajduje coraz szersze zastosowanie w badaniach nieinwazyjnych. Przypomina ona radiografię tradycyjną, w której błona radiograficzna zastąpiona została przez luminoforową płytę obrazową, na której rejestrowany jest obraz utajony. Z praktycznego punktu widzenia radiografia CR to najszybsza i prostsza forma przejścia z tradycyjnej radiografii błonowej na technikę cyfrową. Zarówno w tradycyjnej radiografii błonowej, jak i radiografii komputerowej do wykonywania badań stosuje się te same źródła promieniowania oraz techniki radiograficzne. Jest to niewątpliwie duża zaleta pozwalająca na unowocześnianie badań bez zmiany źródła. Detektory tego typu charakteryzują się znacznie większym zakresem dynamicznym niż tradycyjne błony radiograficzne, dzięki czemu mogą skutecznie rejestrować dawki promieniowania o znacznie szerszym zakresie wartości.

Radiografia izotopowa, polegająca na naświetlaniu obiektu z wykorzystaniem izotopu Se-75, stosowana jest na co dzień w badaniach nieniszczących do weryfikacji jakości spawów oraz wykrywania defektów stali powstałych w wyniku użytkowania urządzeń.

Radiografia bezpośrednia polega na ciągłym naświetlaniu obiektu lampą rentgenowską (sama lampa jest taka sama jak używana w radiografii tradycyjnej lub cyfrowej) przy jednoczesnej rejestracji obrazu w trybie *online*. Tak powstały film (lub seria zdjęć wykonywanych w krótkich odstępach) daje dużo lepsze możliwości śledzenia zmian w próbce.

Mikrotomografia (zwana mikro-CT lub μ CT) jest techniką opartą na złożeniu projekcji obrazów powstałych w wyniku wykonania serii zdjęć rentgenowskich. W praktyce analiza polega na obrocie o stały kąt analizowanej próbki i wykonywaniu zdjęć rentgenowskich. Technika ta pozwala na wykonanie przestrzennego modelu obiektu (obrazowanie 3D). Urządzenia wykorzystujące tę technikę charakteryzują się bardzo wysoką rozdzielczością obrazu, co jest dużym udogodnieniem w porównaniu z tradycyjnymi tomografami oraz radiografią błonową^{9, 10)}.

Dotychczasowe badania naukowe opisane w publikacjach to pojedyncze wyniki dla różnych materiałów z wykorzystaniem różnych technik radiograficznych. Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania metod radiograficznych do badania pirolizy pojedynczej cząstki materiału i porównanie

najbardziej dostępnych technik radiograficznych do obserwacji stopnia pirolizy, pęknięć próbek oraz zmiany ich kształtu.

Część doświadczalna

Materiały

Materiałem poddanym badaniom były próbki drewna sosnowego w kształcie prostopadłościanów (rys. 1). Próbki poddawano pirolizie częściowej oraz do całkowitego odgazowania części lotnych. Badania radiograficzne wykonywano na próbkach drewna w różnym stopniu pirolizy. Najważniejszą cechą materiału w kontekście wykonanych badań była mała gęstość drewna, a także powstałego w wyniku procesu pirolizy karbonizatu. Techniki radiograficzne stosowane zwykle dla materiałów o dużej gęstości muszą być wykorzystane w sposób pozwalający na uchwycenie małych różnic gęstości.



Fig. 1. Pine cubes used as materials for studies

Rys. 1. Prostopadłościany sosnowe stosowane jako materiały do badań

Metodyka badań

W przypadku radiografii klasycznej oraz radiografii cyfrowej próbki drewna naświetlano za pomocą lampy rentgenowskiej (lampa Medinos). Podczas eksperymentu w jednej linii znajdowała się lampa rentgenowska, badany obiekt oraz błona radiograficzna (rys. 2). W wyniku naświetlania lampą rentgenowską o napięciu 70 kV, przy czasie ekspozycji 0,1 s badany obiekt emitował promieniowanie jonizujące, które utrwalano na błonach radiograficznych. W przypadku eksperymentów z tradycyjnymi błonami radiograficznymi błony po wywołaniu fotografowano. Ze względu na małą widoczność obrazu na błonie, fotografie błon wykonywano po umieszczeniu ich na negatoskopie (negatoskop Luminux LH). W przypadku radiografii cyfrowej zdjęcia były zapisywane na płycie luminoforowej, z której były kopiowane do komputera.

W badaniach wykorzystujących radiografię izotopową zastosowano aparaturę (Isotopen Technik) zawierającą izotop selenu Se-75, stosowaną na co dzień w badaniach nieniszczących do weryfikacji jakości spawów i wykrywania defektów. Podczas wykonywania naświetlania izotop transportowany był do kolimatora specjalną linią transportową. Z jednej strony badanego obiektu znajdowała się błona radiograficzna, z drugiej zaś odpowiednio ukierunkowany

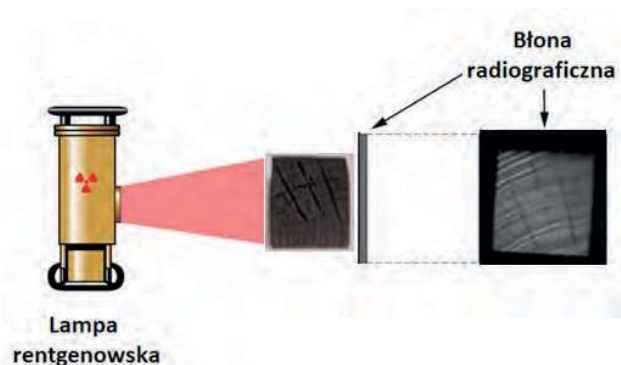


Fig. 2. Schematic representation of a radiographic technique; a block of partially pyrolyzed wood exposed to an X-ray tube emits ionizing radiation, which is then captured on radiographic film

Rys. 2. Schematyczne przedstawienie techniki radiograficznej; naświetlana lampą rentgenowską kostka częściowo spiroлизованego drewna emituje promieniowanie jonizujące, które następnie utrwalone jest na błonie radiograficznej

kolimator. Po odpowiednim czasie ekspozycji izotop transportowany był ponownie do uranowej osłony. Należy zaznaczyć, że izotop transportowany był do kolimatora ręcznie (transport odbywał się poprzez korbę), przez co ciężko było określić czas ekspozycji, która trwała poniżej 1 s. Metoda ta była mało powtarzalna, czas ekspozycji nie był kontrolowany cyfrowo, wobec czego technikę tę porzucono na rzecz pozostałych metod radiograficznych.

W badaniach testowano także radiografię bezpośrednią (aparaturę SITEX CP). Naświetlano obiekt lampą rentgenowską, taką samą jaką stosowano w radiografii klasycznej, i rejestrowano obraz w trybie *online* na detektorze DR, który zastępował płytę luminoforową. Obraz z detektora DR był przesyłany w czasie rzeczywistym do komputera i aparatura była gotowa do kolejnego wykorzystania bez żadnej ingerencji w urządzenia archiwizujące.

Ostatnią stosowaną techniką była mikrotomografia. Próbkę analizowano za pomocą mikrotomografu 3D Skyscan 1173. Próbkę drewna/karbonizatu o kształcie sześciangu i wymiarach 20×20×20 mm umieszczono wewnątrz urządzenia na obrotowym panelu. Podczas analizy tomograficznej próbki skanowano z wysoką rozdzielczością, przy jednoczesnym obrocie panelu o 180°, z krokiem obrotu 0,2° dla uzyskania precyzyjnego obrazu. Następnie skany odtwarzane były w trójwymiarowe tomograficzne obrazy za pomocą oprogramowania Skyscan Nrecon 1.6.9.8^{9, 10}.

Wyniki badań

W pracach testowano różne techniki oparte na promieniowaniu rentgenowskim i radioizotopie. Każda z technik

miała swoje zalety i wady, co przedstawiono w tabeli. Należy jednak podkreślić, że niemalże każda z technik charakteryzowała się unikatowymi właściwościami, czyniącymi ją użyteczną w pewnych warunkach. Jediną techniką uznaną przez autora za w pełni zastępowalną innymi technikami było obrazowanie z wykorzystaniem radioizotopu. Technika ta może być zastąpiona przez radiografię klasyczną i jednocześnie nie wykazuje żadnych zalet w badaniach pirolizy, a obraz otrzymywany w wyniku jej zastosowania charakteryzował się większymi zniekształceniami (bliskość umieszczenia źródła promieniowania względem obiektu badanego). Techniki z zastosowaniem radionuklidów mają swoje wady, zwłaszcza gdy są porównane z technikami z zastosowaniem lamp rentgenowskich. Największą z nich jest ograniczona trwałość źródła, co wiąże się ze spadkiem jego mocy pod wpływem rozpadu izotopu. Czas połowicznego rozpadu Se-75 trwał 120 dni. Wraz z postępem rozpadu energia źródła zmniejszała się i występowała w zakresach 96–401 keV, ze średnią energią 217 keV. Rozpad izotopu wpływał na zwiększający się czas wymaganej ekspozycji. O ile w badaniach nieniszczących stali efekt ten nie jest dużym problemem (duże różnice gęstości pomiędzy stalą a ewentualnymi pustymi przestrzeniami, pęknięciami, defektami), to dla próbek drewna, gdzie różnice gęstości są subtelne, bardzo ważne jest, aby utrzymać stabilne warunki i powtarzalność eksperymentów wykonywanych w różnym czasie. Poza tymi niedogodnościami technika ta jest podobna w zastosowaniu praktycznym do radiografii klasycznej.

Radiografia tradycyjna, choć najstarsza z prezentowanych technik, stosowana jest powszechnie, ponieważ nie trzeba po każdym wykonanym zdjęciu zgrywać obrazu z błony cyfrowej. Każde zdjęcie wykonano na osobnej jednorazowej błonie, a następnie wywołano. Rozwiązanie takie ma swoje pluse (w przypadku uszkodzenia błony koszty są znacznie niższe niż w przypadku radiografii cyfrowej oraz radiografii bezpośredniej), sama analiza też może być szybsza niż w przypadku radiografii cyfrowej, w której po każdym zdjęciu należy zgrać obraz z płyty obrazowej na komputer. Wadą jest mniejsza cyfryzacja analiz i mniejsza możliwość obróbki obrazu. Błony po wywołaniu umieszczano na negatoskopie i wykonywano ich zdjęcia cyfrowe, które następnie poddawano obróbce komputerowej. Należy podkreślić także większą dostępność i mobilność radiografii tradycyjnej w porównaniu z radiografią cyfrową i bezpośrednią, ale trzeba jednocześnie zaznaczyć gorszą jakość zdjęć wykonanych techniką radiografii klasycznej (rys. 3).

Table. Comparison of research techniques

Tabela. Porównanie technik badawczych

Technika	Parametr	Koszt analizy	Dostępność urządzeń	Jakość obrazu	Jakość obróbki wyników	Badanie dużych próbek	Zniekształcenie obrazu
Radiografia tradycyjna		+	+	-	-	+	-
Radiografia cyfrowa		+	+	+	+	+	-
Radiografia <i>online</i>		-	-	+	+	+	-
Tomografia		-	-	+	+	-	-
Radiografia izotopowa		+	+	-	-	+	+

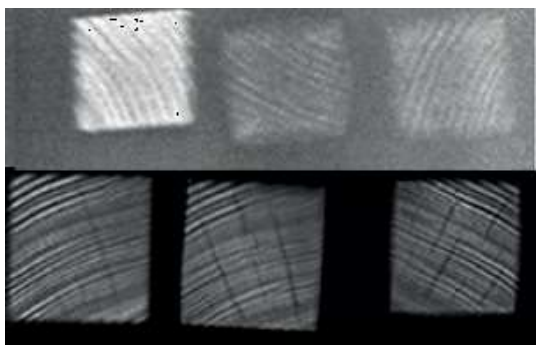


Fig. 3. Comparison of photo quality obtained with traditional radiography (upper row) and digital radiography (lower row)

Rys. 3. Porównanie jakości zdjęć uzyskanych radiografią tradycyjną (górny rząd) i radiografią cyfrową (dolny rząd)

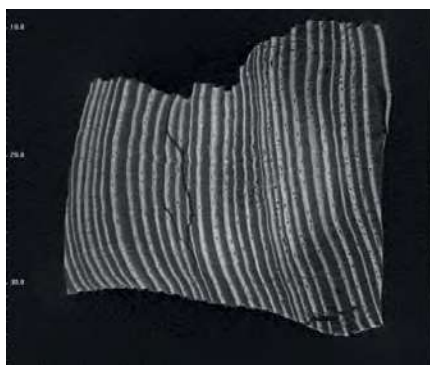
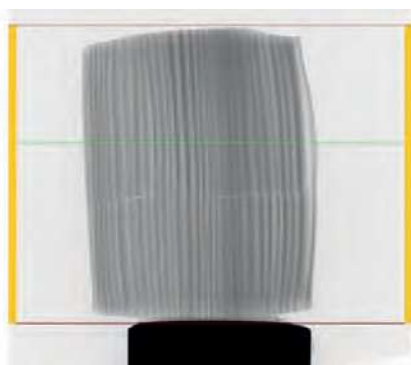


Fig. 4. Photos taken using a microtomograph

Rys. 4. Zdjęcia wykonane mikrotomografem



Trudności techniczne w skanowaniu tomograficznym (mikro-CT) próbek o małej gęstości, takich jak próbki drewna, były podobne jak w przypadku technik radiograficznych, choć większe zaawansowanie techniczne tej technologii pozwalało na lepszą obróbkę wyników, a także prostszy dobór parametrów analizy. Trudności wynikające z niskiego współczynnika osłabienia można było pokonać, stosując przygotowanie próbek z wykorzystaniem środków kontrastujących, nie było to jednak jeszcze testowane eksperymentalnie, a teza ta wynika z podobnych prac stosowanych dla innych materiałów^[1]. Zasadniczą przewagą tomografii nad innymi technikami radiograficznymi jest uzyskanie trójwymiarowych zdjęć o dużej rozdzielczości. Dzięki trójwymiarowemu obrazowi możliwe jest dokładne śledzenie miejsc, w których zachodzą takie zmiany, jak pęknięcia próbki powstające podczas pirolizy. Ograniczeniem techniki jest wielkość próbki, jaka może być stosowana, czyli maksymalnie 100×100×100 mm. Ze względu na konieczność umieszczenia próbki wewnątrz urządzenia nie jest możliwa analiza próbki podczas trwania procesu pirolizy, a jedynie po wyjęciu próbki z reaktora. W przypadku radiografii można prześwietlić próbkę umieszczoną w reaktorze, co teoretycznie daje większe możliwości analizy. W praktyce jednak dobrym sposobem na analizę próbek po kolejnych krokach czasowych procesu jest wykorzystanie np. 10 próbek i prowadzenie pirolizy dla każdej próbki do pewnego kroku czasowego, a następnie analiza radiograficzna próbek. Na rys. 4 przedstawiono wysoką jakość zdjęć tomograficznych.

Podsumowanie

Techniki radiograficzne, tomograficzne i izotopowe są skutecznymi metodami badania postępów pirolizy. Każda z technik ma pewne ograniczenia, dlatego dobór techniki należy dostosować do prowadzonych badań. Technika z wykorzystaniem radioizotopu jest najmniej funkcjonalna. Niestabilność radioizotopu w czasie utrudnia prowadzenie badań w sposób powtarzalny, jednocześnie technika ta nie ma przewag względem radiografii klasycznej. Radiografia klasyczna jest techniką, w której uzyskiwany jest obraz próbek o najniższej jakości. Zdjęcia wykonane tą techniką nie są w formie cyfrowej, przez co ich analiza i obróbka jest najbardziej skomplikowana i pracochłonna.

Największe zastosowanie w badaniu pirolizy pojedynczej cząstki ma radiografia komputerowa. Obraz utrwalony na płycie luminoforowej kopiowany jest do komputera, gdzie z wykorzystaniem oprogramowania zdjęcia są obrabiane, by móc analizować konkretne zjawiska, na których zależy badaczom. Radiografia bezpośrednia, zwana także radiografią *online*, jest bardzo obiecującą techniką, lecz głównie do takich procesów, jak zgazowanie i piroliza w dużych reaktorach. Analiza pojedynczej cząstki w trakcie trwania procesu pirolizy bez wyciągania próbki z reaktora wiąże się z koniecznością prześwietlenia całego reaktora, co znacznie pogarsza jakość zdjęć. Tomografia komputerowa daje możliwość najdokładniejszej analizy próbki; ograniczeniem tej techniki jest wielkość próbek poddawanych analizie. Niezależnie od zastosowanej techniki, wszystkie z wymienionych metod badawczych mogą dostarczyć wielu cennych obserwacji, takich jak charakterystyczne odkształcenia próbek, zależne od ułożenia włókien, a także powstawanie w próbkach o kształcie sześcienu niespirolizowanego kulistego rdzenia jako etapu przejściowego. Innym przykładem takich obserwacji są pęknięcia wewnątrz próbek powstałe podczas pirolizy, zmienna dynamika pirolizy dla próbek o różnej budowie (kształt i ułożenie słoików drewna) oraz dla próbek o różnym kształcie.

Otrzymano: 04-01-2024

LITERATURA

- [1] M. Abdo, H. Flity, L. Terrei, A. Zoulalian, R. Mehaddi, P. Girods, Y. Rogaume, *Thermochim. Acta* 2024, **731**, 179646, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179646>.
- [2] G. Mumbach, J. Alves, J. Silva, M. Domenico, C. Marangoni, R. Machado, A. Bolzan, *Renew. Energy* 2022, **191**, 238, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.159>.
- [3] P. Kazimierski, K. Januszewicz, P. Hercel, D. Kardaś, *Wood Sci. Technol.* 2023, **57**, 1157.
- [4] P. Kazimierski, I. Wardach-Świećicka, P. Tiutiurski, D. Kardaś, *Inż. Ap. Chem.* 2017, **56**, nr 6, 202.
- [5] R. Dhanarathinam, K. Kolar, *Fuel* 2013 **112**, 208, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.082>.
- [6] P. Kazimierski, S. Vieira, D. Karda, *Drv. Ind.* 2020, **71**, 13.
- [7] J. Kluska, K. Ronewicz, D. Kardaś, *Int. J. Therm. Sci.* 2019, **135**, 276, <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.09.020>.
- [8] P. Kazimierski, P. Hercel, D. Kardaś, *Biomass Bioenergy* 2019, **127**, DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105285.
- [9] L. Crica, J. Wengenroth, H. Tiainen, M. Ionita, H. Haugen, *J. Biomater. Sci.* 2016, **27**, 805.
- [10] P. Kosmela, J. Suchorzewski, K. Formela, P. Kazimierski, J. Haponiuk, Ł. Piszczyk, *Materials* 2020, **13**, 5734, <https://doi.org/10.3390/ma13245734>.
- [11] E. Pauwels, D. Loo, P. Cornillie, L. Brabant, L. Hoorebeke, *J. Microsc.* 2013, **250**, 21.