

Zeszyty Energetyczne Tom, VII

Wyzwania naukowe w dobie światowej transformacji energetycznej 2020. s. 223–242

Zrównoważony proces toryfikacji miskantusa stosowanego jako biopaliwo stałe, biowęgiel oraz nośnik do nawozów organicznych

Wiktoria Lewandowska¹, Szymon Szufa²

¹Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ²Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Środowiska, e-mail: szymon.szufa@p.lodz.pl, 238611@edu.p.lodz.pl

Streszczenie

Biomasa otrzymywana z roślin energetycznych bardzo często wymaga przetworzenia przed jej ostatecznym wykorzystaniem. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań związanych z przetwarzaniem miskantusa. Przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej nad procesem toryfikacji tego typu biomasy. Analizy laboratoryjne zostały skupione na procesie toryfikacji, początkowo z wykorzystaniem technik TGA i DSC (do oceny energii aktywacji (EA), a następnie reaktora przepływowego, pracującego na pięciu poziomach temperatury (225, 250, 275, 300 i 525°C). Przeprowadzono analizę SEM-EDS miskantusa po procesach toryfikacji w trzech różnych temperaturach. Analiza procesu toryfikacyjnego pokazuje wyraźnie, że optymalna temperatura procesu z punktu widzenia współczynnika strat masy oraz perspektywy ekonomicznej wynosiłaby około 300–340°C. Praca ta wyraźnie pokazuje, że miskantus jest bardzo ciekawym materiałem zarówno w produkcji peletów, jak i w dalszej przeróbce, wykorzystywanym nie tylko jako nośnik energii, ale także jako nowy rodzaj źródła węgla w mieszankach nawozowych, gdzie przedstawiono go jako nośnik dla nawozów organicznych.

Słowa kluczowe: toryfikacja, miskantus, biowęgiel, nawozy, kinetyka

1. Wprowadzenie

Ze wszystkich odnawialnych źródeł energii biomasa jest neutralnym pod względem emisji CO₂ biopaliwem, które jest wykorzystywane do produkcji ciepła i energii elektrycznej na dużą skalę, lecz może być wykorzystywana również w systemach energii rozproszonej oraz jako inne bioprodukty. Biomasa pochodzi z wielu źródeł i występuje w postaci pędów roślin drzewiastych [1]–[5] oraz roślin zielnych [6], [7]. Wykorzystywane są również pestki owoców, skorupki oraz inne resztki, np. odpadowy olej jadalny [8]–[13]. Ostatnio popularna stała się również tzw. biomasa wodna, jak hiacynty czy glony [14]–[16]. Klasyfikacja biomasy według źródła i pochodzenia znajduje się w normie ISO 17225-1:2014 [17]. Szeroko zakrojone badania stale poszerzają to spektrum o nowe rodzaje biomasy [18]–[20]. Niemniej jednak wykorzystanie biomasy i roślin energetycznych jest ograniczone ze względu na fakt, że jest ona nierównomiernie rozłożona na dużej powierzchni, ma niską wartość opałową, zawiera dużą ilość wilgoci, ma charakter higroskopijny, a także niską gęstość energetyczną. Biomasa ma stosunkowo jednolite parametry energetyczne ze względu na swój skład – ligninę, celulozę i hemicelulozę [21]–[23], chociaż fizycznie jest bardzo zmienna [9], [24]–[29]. Dlatego często wymaga układów spalania dedykowanych dla danego typu i postaci [30]–[33]. Innym sposobem efektywnego wykorzystania tego zróżnicowanego surowca jest przetworzenie go na znormalizowaną formę paliwa, taką jak pelety czy brykiety [10], [34]–[36]. Procesy produkcji zagęszczonych biopaliw zależą jednak w dużym stopniu od wspomnianych już właściwości fizycznych surowca [28], [37]. Aby jakość produktu końcowego (brykiet, pelet) osiągnęła wymagany poziom, surowiec musi najpierw posiadać odpowiednią wilgotność. Zazwyczaj podaje się zakres 6–17% [38], ale najczęściej jest to około 10–12% [20], [39]–[43]. Równie ważna jest prawidłowa fragmentacja surowca [34], [44]–[47]. Toryfikacja jest jedną z takich technologii, która w zależności od parametrów procesu pozwala na ujednolicenie właściwości zróżnicowanego surowca [2], [28], [48], [49]. Taki znormalizowany produkt charakteryzuje się np. poprawą rozdrobnienia [50]–[53] i może być szerzej stosowany, nie tylko jako paliwo o właściwościach zbliżonych do węgla.

2. Przegląd literatury

Miskantus to roślina często proponowana jako obiecujący gatunek do wykorzystania energetycznego i nie tylko jako paliwo, ale także do zastosowań rolniczych, np. jako nośnik nawozów organicznych [6], [53]–[55]. Miskantus jest rośliną ciepłolubną o szlaku metabolicznym C4, o szczególnie efektywnej formie fotosyntezy, która zapewnia duży przyrost biomasy z powierzchni asymilowanej oraz wiąże się z zapotrzebowaniem na dobre światło słoneczne. Średnia temperatura w roku powinna wynosić co najmniej 7°C. Miskantus ma wydajność co najmniej kilku ton z hektara, wymaga niewielkich nakładów na uprawę, cieszy się prostą technologią zbioru i jest łatwy w przechowywaniu. Roczna ilość opadów powinna wynosić od 400 do 600 mm. Roślina ta toleruje przejściowy niedobór wody, co nie jest bez znaczenia w okresach suszy występujących w Polsce [6].

Jednym z bioproduktów, które mogą być wytwarzane z biomasy w procesie toryfikacji jest biowęgiel, pełniący rolę nośnika bogatego w C do produkcji bionawozów. Niemniej jednak szerokie wykorzystanie biomasy i roślin energetycznych jest ograniczone ze względu na ich nierównomierne rozmieszczenie na dużym obszarze, niską wartość opałową, dużą wilgotność, higroskopijność i małą gęstość energetyczną. Miskantus był prażony podczas toryfikacji w celu ujednolicenia jego właściwości fizycznych i chemicznych. Proces toryfikacji pozwala na uzyskanie produktu wysokiej jakości, jednorodnego, o powtarzalnych homogenicznych właściwościach fizykochemicznych, co jest szczególnie ważne przy stosowaniu biomasy jako nawozu, poprawiającego strukturę gleby i wprowadzającego wartości odżywcze.

W niniejszej pracy proces toryfikacji najbardziej obiecujących roślin energetycznych oraz niskokosztowych surowców energetycznych przeprowadzono z wykorzystaniem pieca elektrycznego w obecności gazu CO_2 oraz analizatora termograwimetrycznego z dwoma innymi gazami obojętnymi argonem i azotem [56].

Biowęgiel ma ogromny potencjał w rolnictwie [57], jako dodatek do nawozów w uprawie szklarniowej, rolnictwie i ogrodnictwie. Zapotrzebowanie na biowęgiel, nie tylko jako bioprodukt, ale przede wszystkim na produkty wytwarzane w jego zastosowaniu, będzie powodować wzrost zainteresowania nim na rynku polskim [58].

3. Materiały i metody

3.1. Metody

Przed pracami koncepcyjnymi przeprowadzono analizę termograwimetryczną (TGA) w celu określenia ubytku masy i kinetyki miskantusa w instalacji z regimentacyjną suszarnią i regimentacyjnym reaktorem toryfikacyjnym. W badaniach tych wykorzystano termograwimetr TG 209 Tarsus Netzsch TGA. Proces karbonizacji miskantusa przeprowadzono przy użyciu specjalistycznego sprzętu z analizatorem termograwimetrycznym w atmosferze obojętnej, azotu i argonu (rys. 1).



Rys. 1. Instalacja do procesu toryfikacji miskantusa do produkcji zwęglonych materiałów stałych i biowęgla jako nośników dla bionawozów [79]

3.2. TGA, DSC, analiza kinetyczna, analiza VOC I SEM

Przeprowadzono analizę termograwimetryczną (TGA) procesu toryfikacji miskantusa przy użyciu próbek o masie 10 mg. Strumień azotu wynosił 20 ml/min, w celu utworzenia obojętnej atmosfery. Próbkę miskantusa umieszczono w piecu analizatora TGA. Laboratorium zostało wyposażone w elektryczny piec i analizator do oznaczania zawartości lotnych związków organicznych (VOC). Próbki zważono za pomocą precyzyjnej wagi elektronicznej (z rozdzielczością 0,01 g), w celu określenia ubytku masy podczas procesu toryfikacyjnego. Temperatura toryfikatu i warunki czasu przebywania były rejestrowane za pomocą komputera. Do analizy termograwimetryczno-spektrofototermicznej TG-MS wykorzystano analizator termograwimetryczny Luxx 409 PG Netzsch wraz ze spektrometrem masowym Aeolos Netzsch QMS 403D. Badania prowadzono w atmosferze argonu przy przepływie wynoszącym około 25 ml/min. Ponieważ konieczne było ustabilizowanie masy za pomocą płaszcza wodnego, wyznaczono temperaturę początkową 40°C. Masa próbek biomasy, użytych w procesie toryfikacji z wykorzystaniem techniki TG-MS, wynosiła 5,0 mg. Próbki umieszczono w tyglach Al_2O_3 o średnicy 6 mm. Wykonano analizę kalorymetryczną przy użyciu aparatu DSC 3500 Sirius. Metodyka pomiaru była następująca. Próbkę przygotowano poprzez zważenie stalowego tygla wysokociśnieniowego (max. 500°C, max. 100 bar) o objętości 27 µl bez badanej próbki biomasy. Następnie ponownie zważono tygiel z masą badanego materiału. Proces ważenia oparto na wadze Radwag, model XA 52,3 Y, pracujący z dokładnością (52 g/0,01 mg). Tygiel wysokociśnieniowy zamknięto za pomocą prasy uszczelniającej dla tygli wysokociśnieniowych w atmosferze

tlenu. Tygiel referencyjny zważono pusty, wkładając próbkę do komory pomiarowej DSC. Po wprowadzeniu próbki i tygla referencyjnego do komory pomiarowej uruchomiono urządzenie DSC 3500 Sirius z oprogramowaniem 1-414/6 i ustawiono parametry procesu. Parametry techniczne były następujące: temperatura początkowa 30°C, temperatura końcowa 500°C; prędkość nagrzewu 5, 10, 20 K/min; przepływ gazu 20 ml/min; masa jednostkowa 1,4–1,5 mg. Analizę danych pomiarowych DSC przeprowadzono przy użyciu Proteusa w wersji 6.1.0.

Analizę kinetyczną procesu karbonizacji miskantusa przeprowadzono przy użyciu procedury termograwimetrycznej dla szybkości nagrzewania 5, 10 i 20 K/min. Masa próbek miskantusa wynosiła 10,0 ±2 mg. Analizę kinetyczną przeprowadzono w zakresie temperatur od 150 do 500°C. Dane analizowano za pomocą oprogramowania Netzsch Kinetics 3. W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę izokonwersyjną, która pozwoliła na obliczenie energii aktywacji bez znajomości modelu reakcji. Kinetykę procesu wyznaczono za pomocą specjalnego oprogramowania NETZSCH Kinetics Neo [59]–[62], przeprowadzając analizę TGA procesu toryfikacji miskantusa dla różnych szybkości nagrzewu 5, 10 i 20 K/min. Pierwszą zastosowaną metodą była analiza Kissingera, zgodna z ASTM E698, opierająca się na założeniu, że maksimum (w tym przypadku maksimum krzywej DTG, czyli temperatura, w której szybkość ubytku masy jest największa) reakcji jednoetapowej osiąga się przy tym samym stopniu konwersji, niezależnie od szybkości ogrzewania. Chociaż założenie to jest tylko częściowo słuszne, wynikające z tego błędy są niewielkie. Metoda Kissingera oparta na równaniu (1) pozwala na obliczenie energii aktywacji reakcji rozkładu termicznego ciała stałego poprzez wykres logarytmu prędkości ogrzewania próbki w funkcji odwrotności temperatury w momencie największej prędkości ubytku masy [63].

$$f(T) = Ae^{-\frac{E_e}{RT}}$$
(1)

gdzie:

- A współczynnik przedeksponencjalny (1/s),
- E_e energia aktywacji (J/mol),
- R stała gazowa R (J/mol K),
- T temperatura (K).

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Procedura i urządzenie eksperymentalne

W celu uzyskania jednorodnych warunków doświadczalnych próbki o masie 2 g suszono w piecu przez 4 godz. w temperaturze 110°C. Do przeprowa-

dzenia procesu karbonizacji biomasy użyto poziomego reaktora rurowego o długości 600 mm i średnicy wewnętrznej 150 mm, co pokazano na rys. 2. Przemywanie CO_2 prowadzone było do momentu, gdy stężenie tlenu w reaktorze piecowym spadło poniżej 1%. Po przepłukaniu CO_2 wewnątrz reaktora (l/min), temperatura w komorze pieca została podwyższona do różnych poziomów między 250 a 350°C, przy stałej szybkości nagrzewania 10°C/min. Gdy proces toryfikacji osiągnął żądaną temperaturę proces grzania został zatrzymany, a przepływ dwutlenku węgla wyłączono. Próbki były wyciągane na początek rurki tak, aby przestygły i nie zaczęły się tlić. Próbka miskantusa po toryfikacji została natychmiast zważona. Testy czasu przebywania biomasy prowadzono w różnych czasach, począwszy od 0–50 min dla 250, 300, 350 i 525°C.



Rys. 2. Schemat stanowiska pomiarowego sumy LZO, podczas procesu toryfikacji miskantusa przy użyciu pieca elektrycznego [79]

Proces termochemiczny został przeprowadzony w elektrycznym piecu PR-45/1350M w atmosferze CO_2 . Początkowo suszoną biomasę o masie 2–2,5 g umieszczono na łódce ze szkła kwarcowego, która z kolei została umieszczona w piecu elektrycznym, ogrzewanym do odpowiedniej temperatury na okres jednej godziny. Analizę przeprowadzono w temperaturach 225, 250, 275, 300 i 525°C. Przepływ CO_2 wynosił 1 l/min. Jednocześnie wy-

konano emisję LZO zarejestrowanej w stacjonarnym analizatorze JUM FID 3-500 (co 10 s). Dla każdej wartości temperatury wykonano trzy powtórzenia. Po przeprowadzeniu badań ponownie zważono próbkę, w celu oszacowania ubytku masy [79]. Materiał można zobaczyć na zdjęciach na rys. 3.



Rys. 3. Próbki miskantusa po przetworzeniu w wybranych temperaturach [79]

4.2. Analiza kinetyczna miskantusa

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie analizy termograwimetrycznej procesu toryfikacji miskantusa przy użyciu trzech różnych szybkości nagrzewu 5, 10 i 20 K/min. Wyniki analizy TGA dla miskantusa przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wyniki analizy termograwimetrycznej dla prędkości nagrzewu 5, 10 i 20 K/min określone dla miskantusa [79]

Za pomoca programu Netzsch Kinetics 3, opartego na krzywych TG oszacowanych w funkcji temperatury, dokonano matematycznej korekty jednego modelu reakcji depolimeryzacji termicznej. Za pomocą oszacowanego modelu reakcji otrzymano parametry kinetyczne, tj. stałą (współczynnik pre--ekspoencjalny) k oraz energię aktywacji E_a , a także współczynnik dopasowania R_2 . Najbardziej optymalne dopasowanie do danych doświadczalnych dla próbki miskantusa stwierdzono dla modelu reakcji n rzędu (n = 2,9). Współczynnik korelacji R₂ wynosił 0,9932, współczynnik preekspoencjalny 10,42, a energia aktywacji 142,52 kJ/mol [64]. Model kinetyczny z oszacowanymi współczynnikami dopasowanymi do danych eksperymentalnych przedstawiono na rys. 5. Należy pamiętać, że oszacowane stałe kinetyczne są tylko optymalnym matematycznym dopasowaniem równania do danych doświadczalnych, a w tym przypadku nie ma dokładnego fizycznego znaczenia (kolejności reakcji) [64]. Poprzez zastosowanie procedury dopasowania, dostarczona energia aktywacji jest widoczna do wykorzystywania jedynie do skorelowania modelu z danymi doświadczalnymi i nie ma znaczenia w odniesieniu do definicji. Wynika z tego, że metody analizy kinetycznej wykorzystujące wyniki różnych współczynników nagrzewania, są odpowiedniejsze niż metoda pojedynczego współczynnika nagrzewania [79].



Rys. 5. Dopasowanie obliczonego modelu kinetycznego do danych doświadczalnych dla miskantusa [79]

4.3. Analiza TGA oraz analiza C, H, N, O, S

Analizę TGA miskantusa przeprowadzono w atmosferze obojętnej $\rm N_2$ przy użyciu TGA Netzsch Tarsus 209 FC. Na rysunku 6 przedstawiono pochodne

termograwimetryczne DTG i wyniki analizy termograwimetrycznej TG próbki miskanta po toryfikacji w atmosferze N_2 .



Rys. 6. Analiza termograwimetryczna procesu toryfikacji miskanta w celu produkcji biowęgla w temperaturze 525°C (szybkość nagrzewu 20 K/min) w atmosferze N₂

Pierwszy etap procesu może być wykryty w temperaturze ok. 255°C z powodu termicznej depolimeryzacji i zniszczenia związków organicznych, tworzących strukturę miskantusa [65], [66]. Proces termicznej depolimeryzacji miskantusa został zatrzymany w temperaturze 525°C [67], [68]. Spadek masy spowodował niższą wydajność energetyczną. Główny nacisk w tej pracy nie został położony na prowadzenie badań, mających na celu poznanie podstawowych mechanizmów chemicznych toryfikacji miskantusa. W badaniach skupiono się na określeniu pozornych parametrów kinetycznych, co ma duże znaczenie na etapie projektowania technicznego instalacji, zarówno suszarki półkowej biomasy, jak i reaktora [69], [70].

W tabeli 1 przedstawiono wyniki przybliżonej analizy miskantusa przed i po procesie konwersji termochemicznej. Dość wyraźnie widać, że C (% mas) w biomasie w procesie termochemicznym bioproduktów wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu toryfikacji miskantusa. Natomiast odwrotnie jest z udziałem H i O, które maleją. Z powyższego mechanizmu można wywnioskować, że podczas procesu toryfikacji miskantusa następuje zarówno odwodnienie, jak i dekarbonizacja. Pokazuje to wyraźnie, że spadek zawartości H i O w biomasie po toryfikacji będzie wynikał z emisji CO_2 , CO lub H₂O [22]. Rosnący procent zawartości C jest spowodowany wyłącznie spadkiem zawartości O [25], [26], [36], [37].

Tabela 1. Końcowa analiza miskantusa przed i po procesie toryfikacji. M – zawartość wilgoci, C – zawartość węgla, N – zawartość azotu, H – zawartość wodoru, S – zawartość siarki, O – zawartość tlenu, Cl – zawartość chloru, V – zawartość substancji lotnych, A – zawartość popiołu, HHV – wyższa wartość opałowa, ad – stan suszenia na powietrzu, d – stan suchy

	M _{ad} (%)	C _d (%)	N _d (%)	H _d (%)	S _d (%)	0 _d (%)	Cl _d (%)	V _d (%)	A _d (%)	HHV _d (MJ/kg)
Miskantus	5,3	48,5	0,27	6,20	0,05	42,56	0,115	91,29	2,3	15,82
Toryfikoway miskantus:										
(257°C, 9 min)	2,8	54,37	0,19	5,37	0,05	36,06	0,014	73,37	3,94	21,70
(300°C, 6 min)	1,5	57,04	0,16	4,93	0,05	32,36	0,013	61,11	5,44	26,72
(525°C, 5 min)	1,1	59,29	0,14	3,69	0,04	27,61	0,012	44,27	9,21	27,69

Rysunek 7 przedstawia trajektorię krzywych toryfikacji. Niebieskie punkty pokazują wszystkie krzywe procesu karbonizacji, przedstawiające koniec procesu ogrzewania i pierwszy etap utrzymywania próbki prażenia w okre--ślonej temperaturze. Każda pobrana do analizy próbka wynosiła 10 mg. Konwersja termochemiczna miskantusa została przeprowadzona od 257°C przy czasie przebywania w warunkach izotermicznych równym 9 min, przy czym redukcja masy miskantusa wyniosła 10,62%. Redukcja masy wyniosła jednak 11,68% po okresie 6 min przy temperaturze 300°C, a w przypadku przebywania w warunkach izotermicznych w 525°C masa ta zmniejszyła się o 0,13%. Obok zestawu TG-DTG podany jest zestaw maksymalnych ubytków masy (minima na krzywych DTG). Jak widać na rys. 7, początkowe odparowanie wilgoci z próbki słomy miskantusa ma miejsce przy najszybszej prędkości około 70°C, gdzie toryfikacja odbywa się do 257°C. Maksymalna prędkość procesu toryfikacji miskantusa wynosi 8,01%/min, gdzie temperatura wynosi około 300°C, a dla procesu toryfikacji do 525°C maksymalna prędkość procesu wynosi 8,81%/min, gdzie temperatura wynosi 305°C.

Jak widać, spadek masy miskantusa wyniósł 5,16%/min przy czasie przebywania w warunkach izotermicznych wynoszącym 6 min w temperaturze 300°C. W procesie toryfikacji miskantusa prowadzonym do 257°C przy czasie przebywania próbki 9 min w warunkach izotermicznych, spadek wyniósł 2,10%/min. Dodatkowo przy czasie 5 min przebywania próbki w 525°C, spadek masy wyniósł 10,42%/min [69], [70].

Proces toryfikacji przeprowadzono na miskantusie w celu ustalenia najlepszej temperatury toryfikacji dla różnych zastosowań przemysłowych, takich jak karbonizowane biopaliwo stałe, nośnik dla bionawozów oraz węgiel aktywny [78], [79]. Piroliza jest terminem stosowanym tam, gdzie obróbka termiczna zachodzi powyżej 300°C. Widoczne wzrosty w HHV do 400°C są związane z usuwaniem tlenu i wodoru. W źródłach literaturowych można znaleźć również dane na temat zmniejszania HHV, gdy temperatura wzrasta powyżej 500°C [69], [70].



Rys. 7. Analiza utraty masy miskantusa za pomocą krzywych DTG podczas procesu toryfikacji [79] (krótkie ciągłe krzywe opisywane są przez oś rzędnych po lewej stronie, zaś krótkie przerywane krzywe przez oś rzędnych po prawej stronie)

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki wykazujące, że wydajność energetyczna powoli spada wraz ze wzrostem temperatury procesu karbonizacji miskantusa z 9 do 33%. W trakcie eksperymentu redukcja masy miskantusa podczas procesu prażenia w 300°C wykazuje spadek masy do 50%. Następnie w izotermie trwającej 6 min spadek masy odpowiadający temu czasowi przebywania wyniósł 40,72%. Dane te są wykorzystywane do obliczenia opłacalności stosowania miskantusa jako nośnika dla bionawozów. Wysoki stopień zwęglenia i niski nakład energii w połączeniu ze sobą mają największy wpływ na ekonomikę procesu toryfikacji [69], [78], [79]. W związku z tym przyjęto, że wykorzystanie miskantusa jako nośnika dla bionawozów po prażeniu nie powinno przekroczyć 50% ubytku masy. Aby to osiągnąć czas przebywania musi być możliwie jak najkrótszy. W celu wyprodukowania węgla aktywowanego utrata masy nie powinna przekraczać 75%, natomiast podczas termochemicznej konwersji miskantusa na 525°C zauważono, że czas przebywania w najkrótszym okresie wynosił 5 min, przy utracie masy 78,80%.

Przy temperaturze 300°C można zaobserwować zmianę, która wskazuje na znaczną rozbieżność między wartościami przed i po procesie karbonizacji biomasy – maksymalny ubytek masy wynosił 44,10%, z kolei minimalny ubytek masy wynosił 32,38%. Mimo to masy resztkowe na poziomie 257,5°C są najwyższe ze wszystkich zarejestrowanych w analizie termograwimetrycznej. Jest to doskonały wynik, który pokazuje ubytek masy przy wzroście temperatury – ubytek masy biomasy w 525°C jest najwyższy ze wszystkich pomiarów. Po rozszerzeniu izotermy w 300°C masa miskantusa maleje. Pomiary dynamiczne i izotermiczne przy tempie ogrzewania 10°C/min zostały wykonane na próbkach miskantusa. Pozwoliło to uzyskać dane na temat stabilności termicznej i składu pierwiastkowego materiału badawczego izotermy. Podzielono je na sześć próbek od 5 do 10 min, według pomiarów stwierdzonych przy trzech temperaturach 525, 300 i 257,5°C [57].



Rys. 8. Proces toryfikacji miskantusa: wyniki analizy termograwimetrycznej i optymalne warunki procesowe dla produkcji zwęglonego biopaliwa stałego, nośnika nawozów naturalnych i węgla aktywnego współczynniki grzania: (a) 5 K/min, (b) 10 K/min, (c) 20 K/min [79]

Analiza termograwimetryczna procesu toryfikacji miskantusa przyczyniła się do stwierdzenia, że temperatury termochemicznej konwersji biomasy powyżej 300°C spowodowały spadek wydajności energetycznej i masowej. Jak wskazano na rys. 8, wartość masowa zmniejsza się wraz ze wzrostem czasu przebywania. Spadek zawartości wody i substancji lotnych w miskantusie stanowi wyjaśnienie tego faktu. Mimo to na początku procesu toryfikacji biomasy nastąpił bardzo duży ubytek masy, natomiast zmiana masy nie była tak znacząca w odniesieniu do dłuższego czasu przebywania [79]. Wytłumaczeniem tego jest degradacja bardziej reaktywnych elementów biomasy na pierwszym etapie procesu toryfikacyjnego [67], [71], [72]. Z rysunku 8 można wnioskować, że HHV rośnie wraz z czasem trwania toryfikacji miskantusa. Niemniej jednak w dotychczas przeprowadzonych badaniach [73]–[77] temperatura termochemicznej konwersji miskantusa jest istotniejsza od masy resztkowej.

5. Wnioski

W wyniku badań stwierdzono, że najbardziej optymalne temperatury procesu toryfikacyjnego dla miskantusa do produkcji biowęgla jako nośnika nawozów, wynoszą od 300 do 340°C – z punktu widzenia współczynnika strat masy. Jest to zakres temperatur, w których zaobserwowano najbliższy 50% ubytek masy, co według literatury jest jednym z najbardziej optymalnych ubytków masy do produkcji biowęgla jako dodatku do nawozów organicznych. W praktyce jednak temperatura ta może się różnić, w zależności od stanu wyjściowego surowca, szybkości nagrzewu oraz składu chemicznego surowej biomasy [2].

Zmienność wartości energii aktywacji w zależności od stopnia konwersji wskazuje prawdopodobnie, że reakcje pirolizy miskantusa nie są jednorodne, lecz składają się z wielu nakładających się na siebie i równoległych procesów termochemicznych. Można również dodać, że może to mieć wpływ na biogospodarkę poprzez fakt, że optymalny stosunek strat masy do strat energii dla różnych roślin energetycznych w procesie toryfikacji ma istotny wpływ zarówno na karbonizowane biopaliwo stałe, jak i na biowęgiel jako nośnik nawozów (zbyt dużo lub zbyt mało ciepła dla procesu ma istotny wpływ na ceny produktów końcowych) [79]. W kolejnym etapie przyszłych badań nad procesem toryfikacyjnym miskantusa autorzy skoncentrują się na budowie instalacji do ciągłego procesu toryfikacyjnego z wykorzystaniem pary przegrzanej oraz na wykorzystaniu danych kinetycznych z niniejszego artykułu do zaprojektowania suszarki półkowej biomasy, pracującej na gorącym powietrzu i reaktora pracującego w parze. Zimą 2020 r. została zbudowana nowa instalacja, na której aktualnie prowadzone są badania eksperymentalne nad warunkami procesu toryfikacji miskantusa, innych gatunków drewna, agrobiomasy do produkcji zwęglonych biopaliw stałych, biowęgla jako nośnika nawozów organicznych oraz węgla aktywnego.

Literatura

- [1] Karbowniczak A., Hamerska J., Wróbel M., Jewiarz M., Nęcka K., Evaluation of selected species of woody plants in terms of suitability for energy production, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2017, eds. Mudryk, K., Werle, S., Springer Proceedings in Energy 2018, 735–742. DOI: 10.1007/978-3-319-72371-6_72.
- [2] Robbins M.P., Evans G., Valentine J., Donnison I.S., Allison G.G., New opportunities for the exploitation of energy crops by thermochemical conversion in northern Europe and the UK, Progress in Energy and Combustion Science 2012, 38(2), 138–155, 2012. DOI: 10.1016/j.pecs.2011.08.001.
- [3] Telmo C., Lousada J., *Heating values of wood pellets from different species*, Biomass and Bioenergy 2011, 35(7), 2634–2639. DOI: 10.1016/j.biombioe. 2011.02.043.
- [4] Filbakk T., Jirjis R., Nurmi J., Høibø O., *The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (Pinus sylvestris L.) pellets*, Biomass and Bioenergy 2011, 35(8), 3342–3349. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.09.011.
- [5] Križan P., Matúš M., Šooš L., Beniak J., Behavior of beech sawdust during densification into a solid biofuel, Energies 2015, 8(7), 6382–6398. DOI: 10.3390/ en8076382.
- [6] Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Scurlock J.M.O., Huisman W., *Miscanthus: European experience with a novel energy crop*, Biomass and Bioenergy 2000, 19(4), 209–227. DOI: 10.1016/S0961-9534(00)00032-5.
- [7] Lewandowski I., Scurlock J.M.O., Lindvall E., Christou M., *The development and current status of perennial rhizomatous grasses as energy crops in the US and Europe*, Biomass and Bioenergy 2003, 25(4), 335–361. DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00030-8.
- [8] Khomina V., Trach I., Semenyshyna I., Koberniuk O., Mudryk K., Jewiarz M., Wróbel M., Styks J., Potential of soybean straw in Ukraine and solid biofuel production, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2018, eds. Wróbel M., Jewiarz M., Szlęk A., Springer Proceedings in Energy 2020, 163–170. DOI: 10.1007/978-3-030-13888-2_15.
- [9] Hebda T., Brzychczyk B., Francik S., Pedryc N., Evaluation of suitability of hazelnut shell energy for production of biofuels, [w:] Proceedings of the Engineering for Rural Development 2018, 17, 1860–1865. DOI: 10.22616/ERDev2018.17. N437.

- [10] García R., Gil M. V., Rubiera F., Pevida C., Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets, Fuel 2019, 251, 739–753. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.141.
- [11] Zamorano M., Popo, V., Rodríguez M.L., García-Maraver A., A comparative study of quality properties of pelletized agricultural and forestry lopping residues, Renewable Energy 2011, 36, 3133–3140. DOI: 10.1016/j.renene.2011.03.020.
- [12] Bryś A., Zielińska J., Głowacki S., Tulej W., Bryś J., Analysis of possibilities of using biomass from cherry and morello cherry stones for energy purposes, 6th International Conference – Renewable Energy Sources (ICoRES 2019), E3S Web Conference 2020, 154, 01005. DOI: 10.1051/e3sconf/202015401005.
- [13] Zawiślak K., Sobczak P., Kraszkiewicz A., Niedziółka I., Parafiniuk S., Kuna-Broniowska I., Tanaś W., Żukiewicz-Sobczak W., Obidziński S., *The use of lignocellulosic waste in the production of pellets for energy purposes*, Renewable Energy 2020, 145, 997–1003. DOI: 10.1016/j.renene.2019.06.051.
- [14] Rezania S., Ponraj M., Din M.F.M., Songip A.R., Sairan F.M., Chelliapan S., The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and production for new era: An overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015, 41, 943–954. DOI: 10.1016/j.rser.2014.09.006.
- [15] Davies R., *Ignition and burning rate of water hyacinth briquettes*, Journal of Scientific Research and Reports 2013, 2, 111–120. DOI: 10.9734/JSRR/2013/1964.
- [16] Benemann J., *Microalgae for biofuels and animal feeds*, Energies 2013, 6(11), 5869–5886. DOI: 10.3390/en6115869.
- [17] ISO 17225-1:2014 Solid biofuels Fuel specifications and classes Part 1: General requirements; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland 2014.
- [18] Knapczyk A., Francik S., Wójcik A., Bednarz G., Influence of storing miscanthus x gigantheus on its mechanical and energetic properties, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2017, eds. Mudryk K., Werle S., Springer Proceedings in Energy 2018, 651–660. DOI: 10.1007/978-3-319-72371-6_64,.
- [19] Manouchehrinejad M., Yue Y., de Morais R.A.L., Souza L.M.O., Singh H., Mani S., Densification of Thermally Treated Energy Cane and Napier Grass. Bioenergy Res. 11, 538–550, 2018.
- [20] Theerarattananoon K., Xu F., Wilson J., Ballard R., Mckinney L., Staggenborg S., Vadlani P., Pei Z.J., Wang D., *Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem*, Industrial Crops and Products 2011, 33(2), 325–332. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.11.014.
- [21] White R.H., *Effect of lignin content and extractives on the higher heating value of wood*, Wood and Fiber Science 1987, 19(4), 446–452.
- [22] Demirbaş A., Relationships between heating value and lignin, fixed carbon, and volatile material contents of shells from biomass products, Energy Sources 2003, 25, 629–635. DOI: 10.1080/00908310390212336.

- [23] Demirbas A., Higher heating values of lignin types from wood and non-wood lignocellulosic biomasses, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects 2017, 39(6), 592–598. DOI: 10.1080/15567036.2016.1248798.
- [24] Wróbel M., Mudryk K., Jewiarz M., Głowacki S., Tulej W., Characterization of selected plant species in terms of energetic use, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2017, Eds. Mudryk K., Werle S., Springer Proceedings in Energy 2018, 671–681. DOI: 10.1007/978-3-319-72371-6_66.
- [25] Prosiński S., Chemia drewna, PWRiL, Warszawa 1984.
- [26] Bryś A., Bryś J., Głowacki S., Tulej W., Zajkowski P., Sojak M., Analysis of potential related to grass-derived biomass for energetic purposes, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2017, Eds. Mudryk K., Werle S., Springer Proceedings in Energy 2018, 443–450. DOI: 10.1007/978-3-319-72371-6_43.
- [27] Nielsen H.K., Lærke P.E., Liu N., Jørgense, U., *Sampling procedure in a willow plantation for estimation of moisture content*, Biomass and Bioenergy 2015, 78, 62–70. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.03.028.
- [28] Stelte W., Sanadi A.R., Shang L., Holm J.K., Ahrenfeldt J., Henriksen U.B., *Recent developments in biomass pelletization a review*, Bioresources 2012, 7(3), 4451–4490. DOI: 0.15376/biores.7.3.4451-4490.
- [29] Larsson S.H., Thyrel M., Geladi P., Lestander T.A., *High quality biofuel pellet production from pre-compacted low density raw materials*, Bioresource Technology 2008, 99(15), 7176–7182. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.12.065.
- [30] Kubica K., Jewiarz M., Kubica R., Szlęk A., *Straw combustion: Pilot and laboratory studies on a straw-fired grate boiler*, Energy and Fuels 2016, 30, 4405–4410. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02693.
- [31] Dong L., Gao S., Xu G., *No reduction over biomass char in the combustion process*, Energy and Fuels 2010, 24, 446–450. DOI: 10.1021/ef900913p.
- [32] González J.F., González-García C.M., Ramiro A., González J., Sabio E., Gañán J., Rodríguez M.A., *Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler*, Biomass and Bioenergy 2004, 27, 145–154. DOI: 10.1016/j.biombioe.2004.01.004.
- [33] Ryu C., Yang Y., Bin Khor A., Yates N.E., Sharifi V.N., Swithenban, J., Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments – Fuel type, equivalence ratio and particle size, Fuel 2006, 85, 1039–1046. DOI: 10.1016/j.fuel. 2005.09.019.
- [34] Shaw M.D., Karunakaran C., Tabil L.G., Physicochemical characteristics of densified untreated and steam exploded poplar wood and wheat straw grinds, Biosystems Engineering 2009, 103(2), 198–207. DOI: 10.1016/j.biosystems eng.2009.02.012.
- [35] Tumuluru J., *Effect of moisture content and hammer mill screen size on the briquetting characteristics of woody and herbaceous biomass*, KONA Powder and Particle Journal 2019, 36, 241–251. DOI: 10.14356/kona.2019009.

- [36] Francik S., Knapczyk A., Knapczyk A., Francik R., Decision support system for the production of miscanthus and willow briquettes, Energies 2020, 13, 1364. DOI: 10.3390/en13061364.
- [37] Kaliyan N., Vance Morey R., Factors affecting strength and durability of densified biomass products, Biomass and Bioenergy 2009, 33, 337–359. DOI: 10.1016/ j.biombioe.2008.08.005.
- [38] Dyjakon A., Noszczyk T., *The influence of freezing temperature storage on the mechanical durability of commercial pellets from biomass*, Energies 2019, 12, 2627. DOI: 10.3390/en12132627.
- [39] Serrano C., Monedero E., Lapuerta M., Portero H., *Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets*, Fuel Processing Technology 2011, 92, 699–706. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.11.031.
- [40] Pietsch W., Agglomeration processes. Phenomena, Technologies, Equipment, Wiley-VCH Verlag GmBH., Weinheim 2002.
- [41] Styks J., Wróbel M., Frączek J., Knapczyk A., Effect of compaction pressure and moisture content on quality parameters of perennial biomass pellets, Energies, 13, 1859, 2020. DOI: 10.3390/en13081859.
- [42] Puig-Arnavat M., Shang L., Sárossy Z., Ahrenfeld, J., Henriksen U.B., From a single pellet press to a bench scale pellet mill – Pelletizing six different biomass feedstocks, Fuel Processing Technology 2016, 142, 27–33. DOI: 10.1016/j.fuproc. 2015.09.022.
- [43] Wróbel M., Jewiarz M., Mudryk K., Knapczyk A., Influence of raw material drying temperature on the scots pine (Pinus sylvestris L.) Biomass Agglomeration Process – A Preliminary Study, Energies 2020, 13, 1809. DOI: 10.3390/en13071809.
- [44] Zafari A., Kianmehr M.H., Factors affecting mechanical properties of biomass pellet from compost, Environmental Technology 2014, 35, 478–486. DOI: 10.1080/ 09593330.2013.833639.
- [45] Peng J.H., Bi H.T., Sokhansanj S., Lim J.C., A study of particle size effect on biomass torrefaction and densification, Proceedings of the Energy and Fuels 2012, 26, 3826–3839. DOI: 10.1021/ef3004027.
- [46] Matúš M., Križan P., Kováčová M., Beniak J., The influence of size fraction on the compressibility of pine sawdust and the effectiveness criterion for densification, Acta Polytechnica 2014, 54(1), 52–58. DOI: 10.14311/AP.2014.54.0052.
- [47] Franke M., Rey A., *Improving pellet quality and efficiency*, Feed Technology 2006, 10, 12–15.
- [48] Wróbel M., Hamerska J., Jewiarz M., Mudryk K., Niemczyk M., Influence of parameters of the torrefaction process on the selected parameters of torrefied woody biomass, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2017, Eds. K. Mudryk, S. Werle, Springer Proceedings in Energy 2018, 691–700. DOI: 10.1007/978-3-319-72371-6_68.
- [49] Mierzwa-Hersztek M., Gondek K., Jewiarz M., Dziedzic K., Assessment of energy parameters of biomass and biochars, leachability of heavy metals and phytotoxicity of their ashes, Journal of Material Cycles and Waste Management 2019, 21, 786–800. DOI: 10.1007/s10163-019-00832-6.

- [50] Phanphanich M., Mani S., Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, Bioresource Technology 2011, 102, 1246– 1253. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.028.
- [51] Bridgeman T.G., Jones J.M., Williams A., Waldron D.J., An investigation of the grindability of two torrefied energy crops, Fuel 2010, 89, 3911–3918. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.06.043.
- [52] Saleh S.B., Hansen B.B., Jensen P.A. Dam-Johansen K., *Influence of biomass chemical properties on torrefaction characteristics*, Energy & Fuels 2013, 27, 7541– 7548. DOI: 10.1021/ef401788m.
- [53] Kanwal S., Munir S., Chaudhry N., Sana H., *Physicochemical characterization of Thar coal and torrefied corn cob*, Energy Exploration and Exploitation 2019, 37, 1286–1305. DOI: 10.1177/0144598719834766.
- [54] Fagernäs L., Brammer J., Wilén C., Lauer M., Verhoeff F., Drying of biomass for second generation synfuel production, Biomass and Bioenergy 2010, 34, 1267– 1277. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.04.005.
- [55] Frühwirth P., Graf A., Humer M., Hunger F., Köppl H., Liebhard P., Tumfart K., Miscanthus sinensis "Giganteus". Chinaschilf als nachwachsender Rohstoff. Anbau, Inhaltsstoffe, Kosten, Heiztechnik, Landwirtschaftskammer Österreich, Wien 2006.
- [56] Wróbel M., Assessment of agglomeration properties of biomass preliminary study, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2018; Eds. M. Wróbel, M. Jewiarz, A. Szlęk, Springer Proceedings in Energy 2020, 411–418.
- [57] Wilk M., Magdziarz A., Gajek M., Zajemska M., Jayaraman K., Gokalp I., *Combustion and kinetic parameters estimation of torrefied pine, acacia and Miscanthus giganteus using experimental and modelling techniques*, Bioresource Technology 2017, 243, 304–314. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.06.116.
- [58] Eibisch N., Schroll R., Fuß R., Effect of pyrochar and hydrochar amendments on the mineralization of the herbicide isoproturon in an agricultural soil, Chemosphere 2015, 134, 528-535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.11.074.
- [59] Cruz D.C., *Production of bio-coal and activated carbon from biomass*, Electron. Master's Thesis, The University of Western Ontario, London, Canada, 2012.
- [60] ISO 17827-2:2016 Solid biofuels Determination of particle size distribution for uncompressed fuels – Part 2: Vibrating screen method using sieves with aperture of 3,15 mm and below; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2016.
- [61] ISO 17831-1:2015 Solid biofuels Determination of mechanical durability of pellets and briquettes Part 1: Pellets, International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2015.
- [62] Adrian Ł., Szufa S., Piersa P., Kurowski K., Experimental research and simulation of computer processes of heat exchange in a heat exchanger working on the basis of the principle of heat pipes for the purpose of heat transfer from the ground, [w:] Proceedings of the 4th Renewable Energy Sources Research and Business RESRB Conference, Wrocław, Poland, 8–9 July 2019, Wrocław 2019.

- [63] Magdziarz A., Wilk M., Wądrzyk M., Pyrolysis of hydrochar derived from biomass
 Experimental investigation, Fuel 2020, 267, 117246. DOI: 10.1016/j.fuel. 2020.117246.
- [64] ISO 17225-6:2014 Solid biofuels Fuel specifications and classes Part 6: Graded non-woody pellets; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland 2014.
- [65] Gucho M.E., Shahzad K., Bramer E.A., Akhtar N., A., Brem G., Experimental study on dry torrefaction of beech wood and miscanthus, Energies 2015, 8, 3903– 3923. DOI:10.3390/en8053903.
- [66] Kruczek H., Wnukowski M., Niedzwiecki Ł., Guziałowska-Tic J., Torrefaction as a valorization method used prior to the gasification of sewage sludge, Energies 2019, 12, 175. DOI: 10.3390/en12010175.
- [67] Bates R.B., Ghoniem A.F., Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics, Bioresource Technology 2012, 124, 460–469. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.018.
- [68] Szufa S., Adrian Ł., Piersa P., Romanowska-Duda Z., Ratajczyk-Szufa J., Torrefaction process of millet and cane using batch reactor, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2018, eds. Wróbel M., Jewiarz M., Szlęk A., Springer Proceedings in Energy 2020, 371–379. DOI: 10.1007/978-3-030-13888-2_37.
- [69] Szufa S., Wielgosiński G., Piersa P., Czerwińska J., Adrian Ł., Dzikuć M., Lewandowska W., Marczak M., *Torrefaction of straw from Oats and Maize for use as a fuel and additive to organic fertilizers – TGA analysis, kinetics as products for agricultural purposes*, Energies 2020, 13(8), 2064. DOI: 10.3390/en13082064.
- [70] Budai A., Rasse D.P., Lagomarsino A., Lerch T.Z., Paruch L., *Biochar persistence, priming and microbial responses to pyrolysis temperature series, Biology and Fertility of Soils 2016*, 52, 749–761. DOI: 10.1007/s00374-016-1116-6.
- [71] Tran K. Q., Werle S., Thuat T. Trinh, Magdziarz A., Sobek S., Pogrzeba M., Fuel characterization and thermal degradation kinetics of biomass from phytoremediation plants, Biomass and Bioenergy 2020, 134, 105469. DOI: 10.1016/ j.biombioe.2020.105469.
- [72] Dzikuć M., Kuryło P., Dudziak R., Szufa S., Dzikuć M., Godzisz K., Selected aspects of combustion optimization of coal in power plants, Energies 2020, 13(9), 2208, DOI: 10.3390/en13092208.
- [73] Wilk M., Magdziarz A., Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of Miscanthus giganteus, Energy 2017, 140, 1292–1304. DOI: 10.1016/ j.energy.2017.03.031.
- [74] Szufa S., Dzikuć M., Adrian Ł., Piersa P., Romanowska-Duda Z., Marczak M., Błaszczuk A., Piwowar A., Lewandowska W., *Torrefaction of oat straw to use as solid biofuel, an additive to organic fertilizers for agriculture purposes and activated carbon—TGA analysis, kinetics,* 6th International Conference – Renewable Energy Sources (ICoRES 2019), E3S Web Conference 2020, 154, 02004. DOI: 10.1051/e3sconf/202015402004.

- [75] Romanowska-Duda Z., Piotrowski K., Wolska B., Dębowski M., Zieliński M., Dziugan P., Szufa S., Stimulating effect of ash from Sorghum on the growth of Lemnaceae – A new source of energy biomass, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2018, Eds. M. Wróbel, M. Jewiarz, A. Szlęk, Springer Proceedings in Energy 2020, 341– 349. DOI: 10.1007/978-3-030-13888-2_34.
- [76] Wnukowski M., Owczarek P., Niedźwiecki Ł., Wet torrefaction of miscanthus

 characterization of hydrochars in view of handling, storage and combustion properties, Journal of Ecological Engineering 2015, 16(3), 161–167. DOI: 10.12911/22998993/2950.
- [77] Szufa S., Adrian Ł., Piersa P., Romanowska-Duda Z., Grzesik M., Cebula A., Kowalczyk S., Experimental studies on energy crops torrefaction process using batch reactor to estimate torrefaction temperature and residence time, [w:] Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Springer Proceedings in Energy ICORES 2017, Eds. K. Mudryk, S. Werle, Springer Proceedings in Energy 2018, 365–373. DOI: 10.1007/978-3-319-72371-6_35.
- [78] Junga R., Pospolita J., Niemiec P., Combustion and grindability characteristics of palm kernel shells torrefied in a pilot-scale installation, Renewable Energy 2020, 147, 1239–1250. DOI: 10.1016/j.renene.2019.09.060.
- [79] Szufa S., Piersa P., Adrian Ł., Sielski J., Grzesik M., Romanowska-Duda Z., Piotrowski K., Lewandowska W., Acquisition of torrefied biomass from Jerusalem artichoke grown in a closed circular system using biogas plant waste, Molecules 2020, 25, 3862. DOI: 10.3390/molecules25173862.
- [80] Szufa S., Piersa P., Adrian Ł., Czerwińska J., Lewandowski A., Lewandowska W., Sielski J., Dzikuć M., Wróbel M., Jewiarz M., Knapczyk A., Sustainable drying and torrefaction processes of Miscanthus for use as a pelletized solid biofuel and biocarbon – carrier for organic fertilizers, Molecules 2021, 26(4), 1014. DOI: 10.3390/molecules26041014.