

**TERMOGRAVIMETRIAN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET POLTTOAINE-
 TUTKIMUKSESSA. OSA I
 SOVELLUTUSMAHDOLLISUUKSISTA TURVETUTKIMUKSISSA**

**THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH
 PART I.
 ON THE APPLICATIONS IN PEAT RESEARCH**

JOHDANTO

Työmme tarkoituksena on ollut alustavasti tutkia termogravimetrian käyttöä turpeen, sen komponenttien ja turvekoxsin pyrolyysiominaisuuksien tutkimiseen ja menetelmän käyttömahdollisuuksien selvittämiseen tutkimus- ja valvontalaboratoriossa.

Kirjallisuudesta löytyy suhteellisen vähän tietoja termogravimetrian soveltamisesta edellä mainittuihin tarkoituksiin. Laajimmat tutkimukset ovat neuvostoliittolaisten tekemiä. (Belkevich 1972, Korchunov 1972, Braksh ja muut 1972, Pankratov 1972).

NÄYTTEET JA LAITTEISTO

Tutkitut näytteet olivat Korvanevan palaturvetta tai siitä valmistettua koksia sekä maatumisasteen vaikutusta tutkittaessa valikoituja *Sphagnum*-turpeita.

Kuivatut näytteet jauhettiin hienoksi ja tutkimuksiin käytettiin noin 9 mg näytemääriä. Termogrammit on ajettu dynaamisessa atmosfäärissä joko seoskaasussa (80

% N₂ ja 20 % O₂) tai työssä. Virtausnopeudet olivat 0,0022 dm³/s. Ellei toisin ole mainittu, niin lämpötilan nostonopeus on ollut 0,167 K/s.

Maatumisasteet on määritelty von Postin asteikon mukaan, H1—H10. (Puustjärvi 1973).

Termovaakana on käytetty Fisher TGA-SYSTEM SERIES 100-termovaakasysteemiä.

LÄMPÖTILAN NOSTONOPEUDEN VAIKUTUS

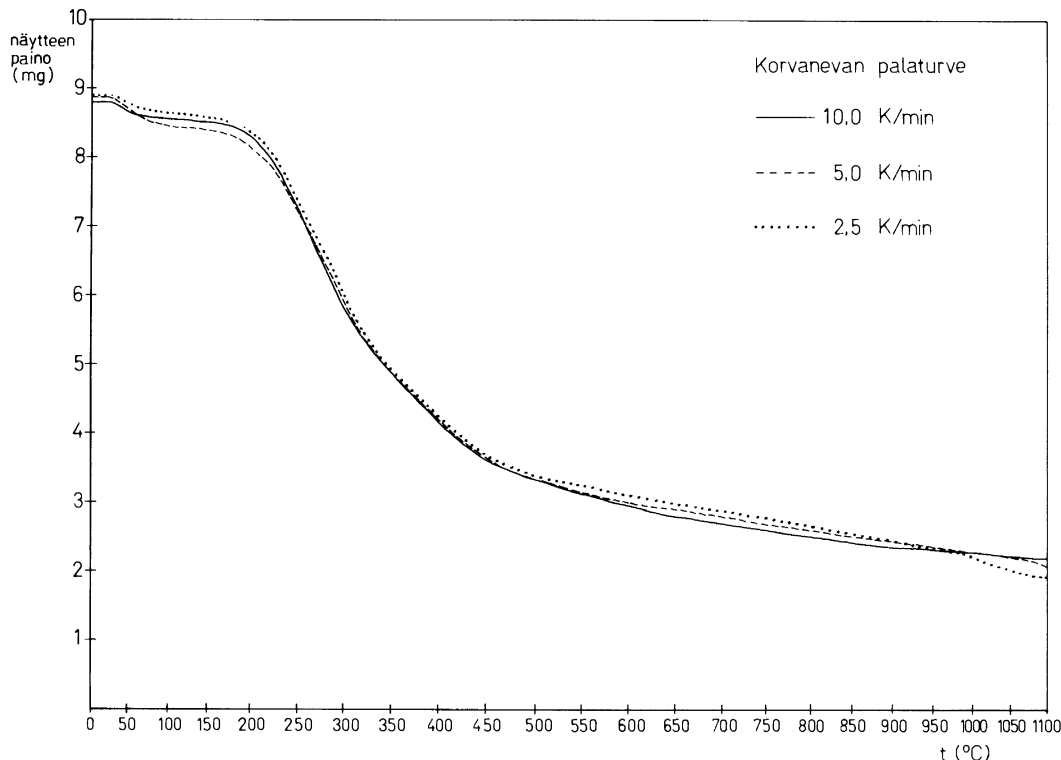
Lämpötilan nostonopeus vaikuttaa termogravimetriassa yleensä siten, että mitä hitaampi on lämpötilan nostonopeus sitä varhaisemmin painonmenetyks alkua. Polymerisen tuotteen reaktionopeusvakioon se vaikuttaa suurentavasti kuten myös Arrheniuksen yhtälön aktivoitumisenergiaan. (Newkirk 1960, Coast, Redfern 1963, Piyalkin, Slasyashkii 1966, Friedman 1964, Oswald, Wiedemann 1977).

Tutkimme lämpötilan nousunopeuden vaikutusta kolmella eri nopeudella: 0,042, 0,083 ja 0,167 K/s. Kuvassa 1 esitettyjen tuloksien perusteella voidaan todeta, että erilaiset lämpötilojen nostonopeudet eivät ole vaikuttaneet juuri lainkaan termogrammien muotoon. Painon menetykset alkavat samassa lämpötilassa ja dw/dT on lähes sama kunkin grammin osalta. Tästä seuraa

Kirjoittajien osoite — *Authors' address:*

¹⁾ Kemian laitos, Jyväskylän yliopisto, Kyllikinkatu 1—3, 40100 Jyväskylä 10.

²⁾ Valtion Polttoainekeskus, Yrjönkatu 42, 40100 Jyväskylä 10.



Kuva 1. Lämpötilan nostonopeuden vaikutus turpeen pyrolyysiin typpi-atmosfäärissä.

Fig. 1. The effect of the temperature rate on the pyrolysis of peat under nitrogen atmosphere.

muun muassa se, että jos pyrimme valmistamaan hiiltä kiinnittämättä huomiota sen fysikaalisiin ominaisuuksiin, niin samaan hiilimäärään päästään, jos hiillämme 1373 K:iin saakka 0,042 K/s lämpötilan nostonopeudella, jolloin aikaa kuluu 7 h 20 min tai nopeudella 0,167 K/s, jolloin hiiltoaika on vain 1 h 50 min.

MAATUMISASTEEN VAIKUTUS

Kuvassa 2 on esitetty eri maatumisasteita edustavien näytteiden termogrammit, joista voidaan todeta, että maatumisasteella on merkitystä turpeen pyrolyysissä. Alkukosteuden haihduttua grammit ovat samantyyppiset n. 448 K:iin saakka, jonka jälkeen alkaa suhteellisen voimakas pyrolysoituminen, joka on voimakkaampi heikommin maatuneilla turpeilla. Esimerkiksi 623 K:ssä H-1-turpeesta on pyrolysoitunut jo n. 61 % ja H-8-turpeesta 45 %. Eroja on havaittavissa myös lopputuloksena saaduissa hiilimäärissä, sillä 1373 K:ssä H-1-turpeesta saadaan 16 % ja H-8-turpeesta 26 % hiiltä näytteen alkuperäispainosta.

Haihtuvat komponentit määritettiin DIN 51720-normin mukaisesti ja laskettiin myös termogrammista. Samoin määritettiin tuhkat sekä DIN 51719-normin mukaisesti että myös termogrammeista ja ne osoittivat, että termogravimetria on sovellettavissa näihin määrityksiin. (Tulokset on esitetty taulukossa 1.)

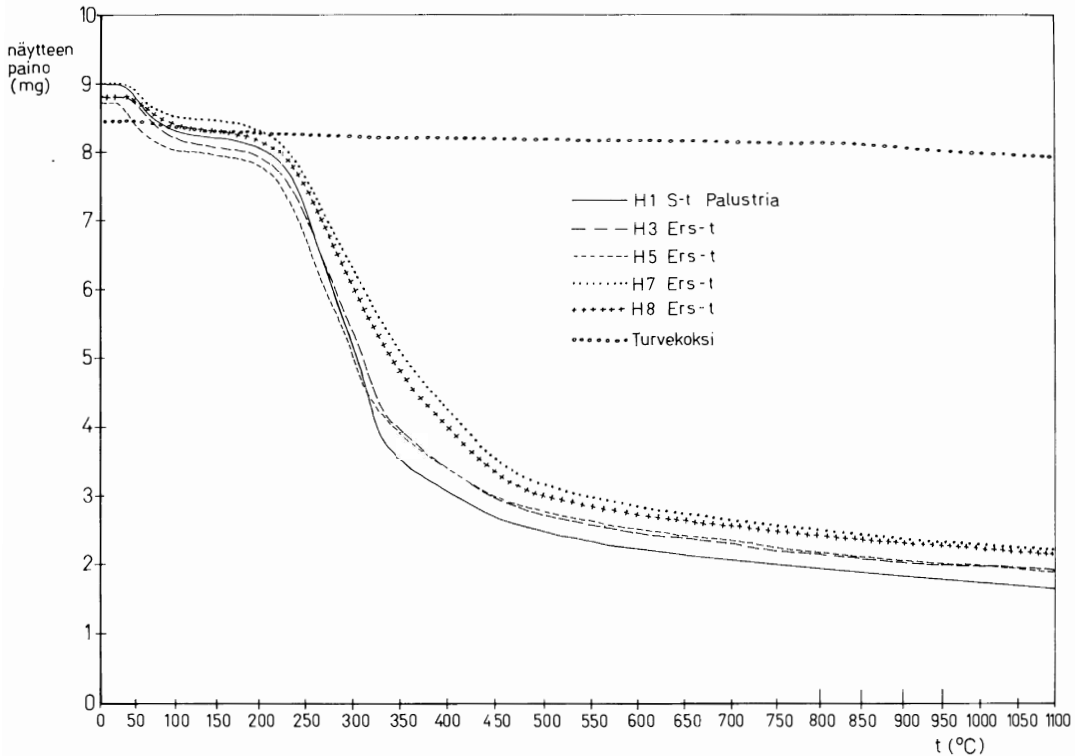
On ilmeistä, että kaikilla turvelaaduilla tapahtuu ensin etupäässä selluloosien pyrolyysi alkaen noin 448 K:n lämpötilassa ja päättyen pääosiltaan noin 613–648 K:ssä, jonka jälkeen alkaa humushappojen, ”bitumin” ja ligniinin pyrolyysit.

Näyttää siltä, että ainakin maatumisasteella on merkitystä turpeen pyrolyysiominaisuuksiin, vaikka toisaalta on esitetty, että erilaisista paikoista kerättyjen turvenäytteiden hajoaminen olisi samanlaista. (Bellichmaer ja muut 1974).

ISOTERMISET TERMOGRAMMIT

Isotermiset termogrammit ajettiin kahdella eri tavalla:

1. Näytteen lämpötila nostettiin useita kymmeniä asteita min. ja sen jälkeen pidet-



Kuva 2. Turpeen maatumisasteen vaikutus pyrolyysiin typpi-atmosfäärissä.

Fig. 2. The effect of the degree of humification on the pyrolysis of peat under nitrogen atmosphere.

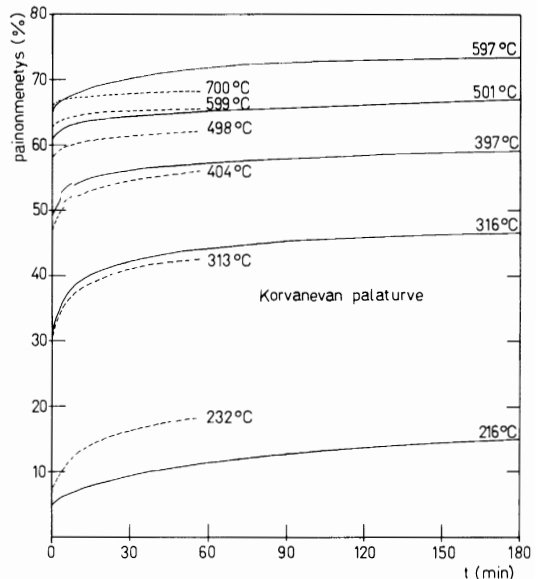
tiin 3 h tässä lämpötilassa. (Kuvassa 3 yhtenäinen viiva).

- Näytteen lämpötila nostettiin kuten edellä, mutta näytettä pidettiin lämpötilassa vain 1 h, josta se nostettiin nopeasti seuraavalle isoteremiselle tasolle (kuvassa 3 katkoviiva).

Tulokset on esitetty kuvassa 3, muuttujina ovat painonmenetys prosentteina ja aika minuutteina. Näemme, että lämpötilaa nostettaessa tapahtuu erittäin voimakas ja nopea hiiltyminen. Esimerkiksi 773 K:iin nostettaessa ensimmäisen 15 min. aikana on tapauksessa 1. painonmenetys ollut 63 % ja 3 h kuluttua 65 %. Tapauksessa 2. ensimmäisten 15 min. aikana tapahtui 61 % ja 1 h:n aikana 62 % painonmenetys. Tämä tukee hyvin esitettyjä tuloksia, joissa todettiin, ettei lämpötilan nostonopeudella ole juuri merkitystä hiiltoon, vaan hiiltyminen on lähinnä lämpötilan funktio alle 773 K:ssä.

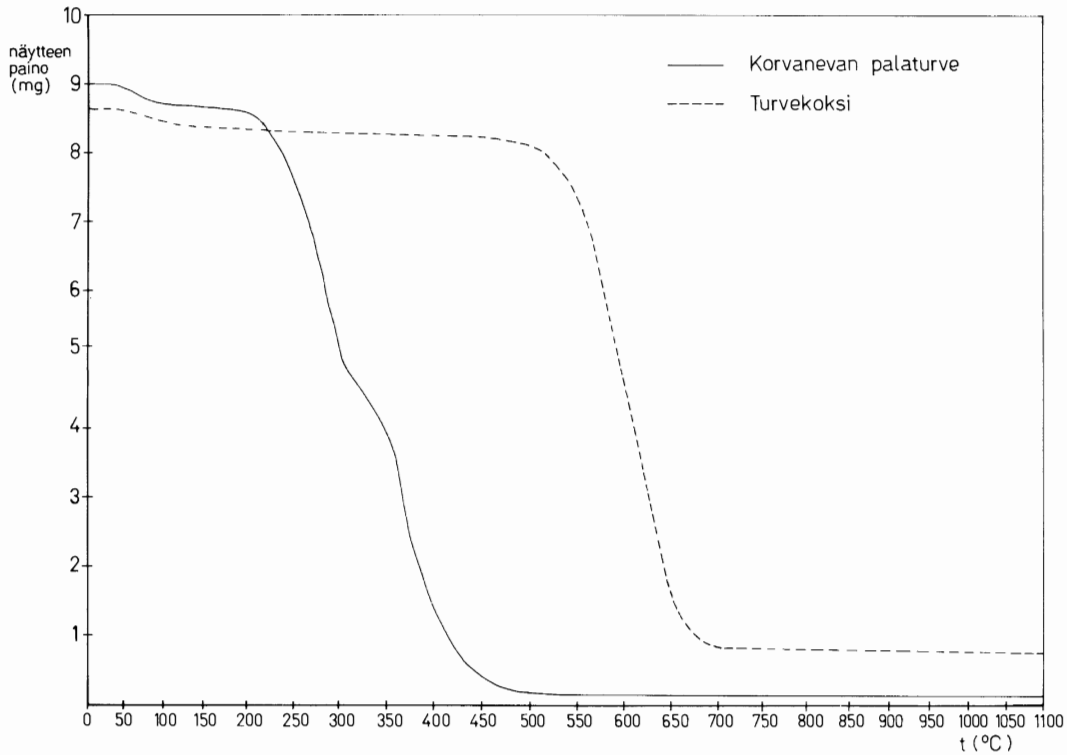
Kummallakin tavalla lämpötilaa nostettaessa reaktio etenee siis samassa määrin lähes 773 K:iin asti. Tämän jälkeen näytteellä, jonka lämpötila on nostettu asteit-

tain, reagoiminen tapahtuu hitaammin, mikä johtuu siitä, että näytteessä ehtii ta-



Kuva 3. Turpeen isotermitiset termogrammit.

Fig. 3. The isothermic thermogrammes of Korvaneva sod peat.



Kuva 4. Turpeen ja turvekoksien termogrammit seoskaasussa.

Fig. 4. The thermogrammes of peat and peat coke (broken line) under mixed gas atmosphere.

pahtua enemmän amorfisen hiilen muuttumista kiderakenteiseksi. (Leppämäki ja muut 1976)

TURPEEN JA KOKSIN PALAMISESTA

Kuvassa 4 on esitetty turpeen ja koksien termogrammit seoskaasussa. Voidaan todeta, että painon menetys alkaa n. 313 K:ssä jatkuen suhteellisen nopeana n. 378 K:iin. Tällä alueella haihtuu ilmeisesti vettä ja pienimolekyylisiä orgaanisia aineita. Haihtuminen jatkuu vähäisenä n. 473 K:iin, josta voidaan katsoa nopean pyrolysoitumisen ensimmäisen vaiheen alkavan ja päättyvän noin 583 K:iin. Tässä vaiheessa pyrolysoituvat lähinnä selluloosat. Kolmas vaihe, joka alkaa n. 633 K:ssä, on aluksi lähes yhtä nopeaa kuin ensimmäinen vaihe ja päättyy lämpötilassa 798 K. Tässä vaiheessa pyrolysoituvat lähinnä loput ligniiniä, humushaposta ja "bitumista".

Lämpötilavälillä 583 K — 633 K tapahtuu pyrolyysissä suhteellisen hidas toinen vaihe, jossa saattavat pyrolysoitua humus-

Taulukko 1. Turpeen haihtuvien aineiden ja tuhkapitoisuuksien määrät termogrammista ja DIN-normien mukaisesti.

Table 1. The amounts of volatile matter and the ash contents as obtained from the thermogravimetric data and according to the DIN norms.

Turvelaji — peat type	maat.aste humifi- cation degree	Haihtuvat aineet — volatile matters (p-%)		Tuhka ash (p-%)	
		TG 1123 K	DIN 51720	TG 1048 K	DIN 5179
S-t Palustria	H1	76,7	76,4	1,44	1,52
S-t Acutifolia	H2	76,6	78,8	1,46	0,96
ErS-t	H3	73,8	74,5	1,27	1,70
S-t	H4	75,0	76,6	1,58	1,15
ErS-t	H5	73,2	74,5	1,13	1,39
ErS-t	H6	72,9	74,2	3,99	2,50
ErS-t	H7	70,8	71,9	1,42	1,39
ErS-t	H8	71,2	72,8	1,41	1,35
C-t SC-t	H4	73,1	73,5	4,65	5,19
C-t	H5	74,6	75,4	3,76	2,14
C-t SC-t	H6	67,1	68,6	4,45	4,18
S-t LC-t	H7	70,6	71,2	3,27	2,95
C-t LC-t	H8	72,1	72,1	2,68	2,79

hapot ja osa ligninistä. Turpeen palamisen voidaan todeta tapahtuvan lämpötilavälillä 463 K — 798 K ja reaktiossa on kaksi lähes yhtä nopeata pyrolyysivaihetta. Lämpötilan 798 K jälkeen tapahtuva vähäinen painonmenetys johtuu tuhkasta haihtuvista epäorgaanisista yhdisteistä. (Klose ja muut 1973, Rustschev, Markova 1975, Beall 1972, von Otto 1962, Weltner 1965).

Samoin kuin turpeella alkaa koksillakin painon menetys n. 313 K:ssä ja jatkuu suhteellisen nopeana n. 403 K:iin. Tällöin haihtuu lähinnä kosteus. Sen jälkeen painonmenetys on hyvin vähäistä kunnes lämpötilasta 743 K alkaa nopeasti kiihtyvä painon menetys, joka päättyy lämpötilassa 973 K. Tällä välillä tapahtuu turvekoksin varsinaisen palaminen, jonka jälkeen painon menetys on erittäin vähäinen ja johtuu jälleen epäorgaanisten yhdisteiden haihtumisesta.

Jos näitä tuloksia verrataan ruskohiilen ja kivihiilen termogrammeihin, niin voidaan todeta turvekoksin pyrolysoituvan seoskaasussa huomattavasti tasaisemmin ja korkeammassa lämpötilassa kuin edellä mainitut aineet.

TUTKIMUSTULOSTEN TARKASTELU

Vaikka kokeet on tehty pienillä ainemäärillä, niin jo tämän tutkimuksen perusteella voidaan osoittaa termogravimetriä tarjoavan varmasti oivallisen tutkimuskeinoon kehitettäessä mm. turpeen koksauksen ja kaasunvalmistusmenetelmiä sekä hiilen adsorptiotutkimuksia. Menetelmällä on helppoa tutkia laajoissa rajoissa eri tekijöiden vaikutuksia, koska näyte-erät on helppo homogenisoida ja muuttujien säätäminen on yksinkertaista. Lisäksi on mahdollista ottaa talteen syntyviä reaktiotuotteita, joita pystytään myös tutkimaan vähän näytettä vaativin nykyaikaisin menetelmin.

Termogravimetrialla voidaan suorittaa käyttölaboratoriossa ainakin seuraavia määrittämiä: kosteuspitoisuus, tuhkapitoisuus, haihtuvien aineiden määrä, syttymispiste ja palokäyry.

Kuvista 2 ja 3 voidaan todeta, että n. 773 K:ssä haihtuvien aineiden kokonaismäärästä on poistunut noin 85 %. Nämä aineet, joiden energisisältö on suuri, ovat kokonaisuudessaan poltettavissa suoraan erottamatta seoksessa olevaa vettä. Herää ajatus tuotantoprosessista, jossa koksauksen tapahtuisi noin 773—873 K:ssä. Saatua koksia olisi tosin suhteellisen pienirakenteista ja sisältäisi myös vielä melkoisesti haihtuvia komponentteja, joten se ei kelpaisi esim. metallurgiseksi koksiksi, mutta kylläkin polttoaineeksi. Koksauksen prosessin aikana tuotteen tilavuus olisi pienentynyt arviolta noin 30 %:iin alkuperäisen turpeen tilavuudesta ja lämpöarvo noussut noin 2,5 kertaiseksi. Samalla kuljetustilavuudella, millä nyt kuljetetaan jyrshinturvetta, voitaisiin tämä koksin muodossa kuljettaa n. 6 kertainen energiamäärä, jolloin kuljetuskustannukset laskisivat huomattavasti.

Lisäksi prosessista saadaan ylimääräistä energiaa kaasuna, joka voitaisiin paikalla muuttaa suoraan esim. sähköenergiaksi. Pyrolyysin yhteydessä syntyneet ympäristölle haitalliset aineet voitaisiin poistaa vasta voimalaitoksen pakokaasujen puhdistuksen yhteydessä. Näin saatu koksia olisi poltettaessa ”ympäristöystävällisempi” kuin jyrshinturvetta.

Jatkotutkimusohjelmaamme kuuluu pyrolyysin selvittäminen turpeen pyrolyysin reaktiokinetiikka ja aktivoitumisenergiaa, suoritetaan vertailuja erilaisten polttoaineiden välillä ja analysoida pyrolyysitapahtumissa syntyneitä tuotteita.

Kiitämme kenttätarkastaja Martti Lainetta Valtion Polttoainokeskuksesta näytteiden hankkimisesta sekä turvelajien ja maatumisasteiden määrittämisestä.

KIRJALLISUUS

- Beall, F. C. 1971: Differential calorimetric analysis of wood and wood components. — *Wood Sci. Technol.* 5; 159—175.
- Belkevich, P. I. ja Gaiduk, K. A. 1972: Thermolysis of peat and its components. — *The Proceedings of the Fourth International Peat Congress*, vol. IV; 143—164.
- Bellichmaer, Y. A., Ikrin, V. N. ja Smolyaninov, S. J. 1974: — in *Thermal Analysis*, Proc. Akademiä Kiado, Heyden & Son, Budapest 1974; 265.
- Braksh, N., Dubava, L., Dalbina, M. ja Kalninsh, A. 1972: Complex chemical utilization of bituminous peats and sarpopels by method of high-speed thermolysis. — *The Proceedings of the Fourth International Peat Congress*, vol. IV; 177—184.
- Coats, A. W. ja Redfern, I. R. 1963: Thermogravimetric analysis, a review. — *Analyst* 88; 906—924.
- Friedman, H. L. 1964: Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. — *J. Polym. Sci. C* 6; 183—195.
- Klosen, E. ja Seifert, G. 1973: Thermovolumetrische und thermogravimetrische Betrachtung der Pyrolyse in Erweiterung auf niedrig inkohlte Brennstoffe. — *Freiberger. Forschungshefte Reihe A*, 519; 67—89.
- Korchunov V. S. 1972: Increasing of solid product yield in case of milled peat pyrolysis. — *The Proceedings of the Fourth International Peat Congress*, vol. IV; 165—175.
- Leppämäki, E., Asplund, D. ja Ekman, E. 1976: Gasification of peat — a literature review. — *VTT:n tiedonantoja* 12.
- Newkirk, A. E. 1960: Thermogravimetric measurements. — *Anal. Chem.* 32; 1558—1563.
- Oswald, H. R. ja Wiedemann, H. G. 1977: Factors influencing thermoanalytical curves. — *J. Therm. Anal.* 12; 147—168.
- von Otto, A. ja Luther, H. 1962: Gravimetrische Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten jüngerer Brennstoffe. — *Erdöl und Kohle* 15; 90—95.
- Pankratov, N. S., Mal, S. S., Naumova, G. V., Shinkareva, T. A. ja Gavrilchik, A. P. 1972: Some investigation results of study the nature and mechanism of peat self-heating process. — *The Proceedings of the Fourth International Peat Congress*, vol. IV; 121—132.
- Piyalkin, V. N. ja Slavyanskii, A. K. 1966: — in *Izvestija Vyssih Ucebnyh Zavedenij. Lesnoj Zurnal.* 9; 127—133.
- Puustjärvi, V. 1973: Kasvuturve ja sen käyttö. — *Turveteollisuusliitto, julkaisu* 1; 23.
- Rustchev, D. ja Markova, K. 1974: The use of differential thermal analysis and thermogravimetry to determine the temperature of inflammation of solid fuels. — *Therm. Anal., Proc. Int. Conf.*, 1974, (1975) 4th, 3; 295—304.
- Weltner, M. 1965: Über die derivatographische Untersuchung der Verbrennung von Kohlen. — *Acta Chim. Hung.* Tomus 43; 89—98.

SUMMARY:

THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH. PART I ON THE APPLICATIONS IN PEAT RESEARCH

In this work we have investigated the possibilities of the thermogravimetry (TG) to be applied to the peat research as well as to the rapid quality control of the peat products. It is shown, that the moisture content, the volatile matter and the ash content of the peat can be easily determined from the TG curves. Further, the pyrolysis

of the peat in various atmospheres can be investigated. The effect of the temperature rate and the carbonization time to the coke yield was also a subject of this study.

Further investigations involve the calculations of the rate constants and the activation energies. Also, the products during the pyrolysis are of interest.