

TERMOGRAVIMETRIAN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET POLTTOAINE-TUTKIMUKSISSA. OSA III

KIINTEIDEN POLTTOAINEIDEN PYROLYYSIN KINETIIKAN VERTAILUA

THE USABILITY OF THE TERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH PART III

COMPARISON OF THE KINETICS OF THE PYROLYSIS OF SOLID FUELS

Fossiilisten polttoaineiden pyrolysoitumisen tutkiminen ennen öljyn käytön lisääntymistä keskittyi lähinnä kivihielestä saatavaan terva- ja koksiin ja kaasun sekä niiden käyttöön teollisuuden energia- ja raaka-ainetarpeisiin. Kiinnostus tutkimiseen on elpynyt öljyn hinnan nousun myötä, mistä osoituksena ovat mm. viimeaikaiset termogravimetriset tutkimukset eri puolilla maailmaa (van Krevelen 1951, 1961, Weltner 1958, 1965, Abel 1962).

Puun ja sen eri komponenttien termogravimetrisia tutkimuksia on tehty runsaasti liittyen puun paloturvallisuusominaisuuksien parantamiseen, mutta ei niinkään puun käyttöä energialähteenä eikä sen pyrolyysituotteiden jatkojalostusta ajatellen (Alger 1970, Wodley 1971, Rusche 1973, Eickner 1962, Patzak 1972, Tang 1964).

Edellä mainittuja tutkimustuloksia on vaikea verrata toisiinsa, sillä laitteiden ja menetelmien suhteen niitä ei ole tehty täysin vertailukelpoisissa olosuhteissa, minkä lisäksi näyttemateriaalit poikkeavat toisistaan maantieteellisestä sijainnista riippuen. Vertailukelpoisten tulosten saamiseksi olemme tutkineet kiinteiden kotimaisten polttoaineiden pyrolyysiä keskenään samanlaisissa olosuhteissa (Liptay 1975, 1976).

Tukitut näytteet olivat seuraavat: selluloosa Merck N:o 2330, paju (*Salix*), leppä (*Alnus*), koivu (*Betula*), *Sphagnum*-turve H5, Korvanevan palaturve, Korvanevan

palaturpeesta tehty turvekoksi, sekä tarkemmin määrittelemättömät: märkähiilletty turve, antrasiitti, kivihiehi, kivihiehiä ja puolalainen ruskohiili.

Aktivoitumisenergiat on laskettu yhtälöillä (Broido 1969, Horowitz 1963)

$$\ln \ln (1/y) = \frac{E^*}{RT_s^2} q + \text{vak. ja} \quad (1)$$

$$\ln \ln (1/y) = \frac{-E^*}{R} \frac{1}{T} + \text{vak.} \quad (2)$$

Frekvensitekijä on laskettu yhtälöstä (Horowitz 1963)

$$A = \frac{q \times E^*}{RT_s^2 \times e^{-E^*/RT_s}} \quad (3)$$

ja reaktionopeusvakio yhtälöstä (Broido 1969)

$$k = A e^{-E^*/RT} \quad (4)$$

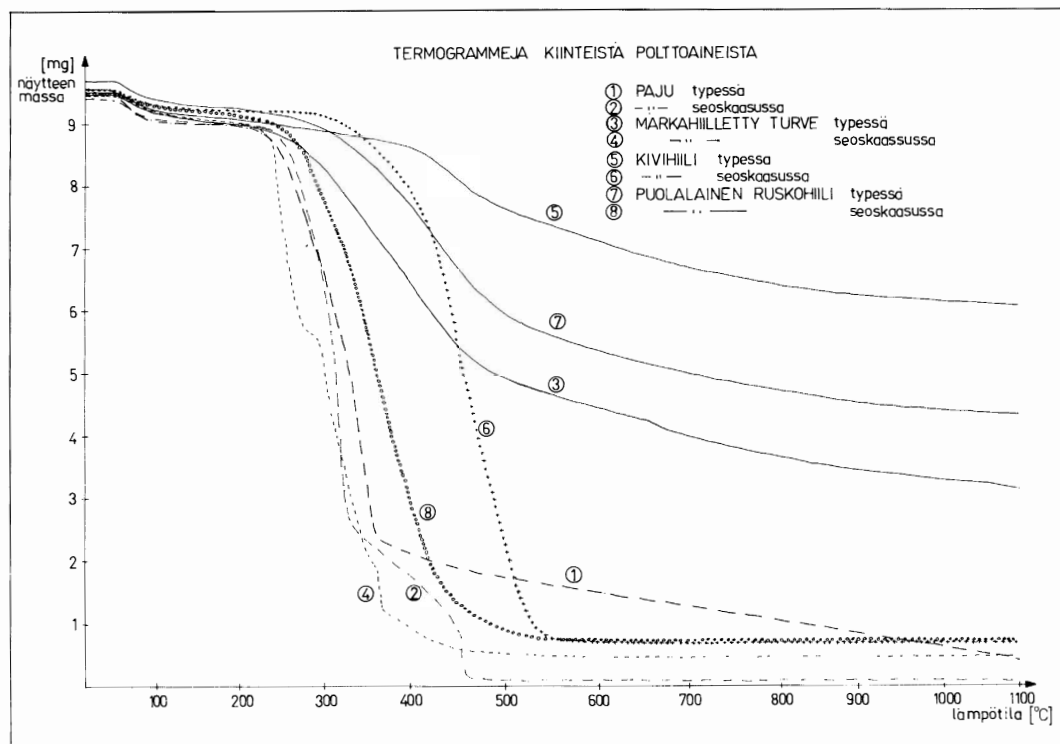
Kokeellinen osa ja laskut on suoritettu kuten aiemmin. (Tummavuori ja muut 1978).

Taulukossa 1 on esitetty tutkimustulokset typpi-atmosfäärissä yhdessä vertailuaineena käytetyn selluloosan kanssa. Pajun, leppä ja koivun pyrolysoituminen toisiinsa verrattuna on niin samankaltainen, ettei niitä voida sen perusteella erottaa toisistaan.

Kirjoittajien osoitteet — *Authors' addresses:*

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

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



Kuva 1. Eräiden kiinteiden polttoaineiden termogrammeja typessä ja seoskaasussa.

Fig. 1. The TG-curves of some solid fuels both in nitrogen and mixed gas (80 % nitrogen and 20 % oxygen) atmospheres.

The curves are numbered as follows:

- | | | |
|--|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Willow in nitrogen gas | 4. Wet carbonized peat in mixed gas | 7. Polish brown coal in nitrogen gas |
| 2. Willow in mixed gas | 5. Coal in nitrogen gas | 8. Polish brown coal in mixed gas |
| 3. Wet carbonized peat in nitrogen gas | 6. Coal in mixed gas | |

Taulukko 1. Näytteiden T_0 , T_s ja T_1 -lämpötilat (K), reagoimisprosentit (100 × y) sekä kineettisten suureiden arvot typessä.

Table 1. The initial (T_0), inflection point (T_s) and end point (T_1) temperatures, the reaction percentages and the values of the kinetic quantities of the reaction of the samples under investigation.

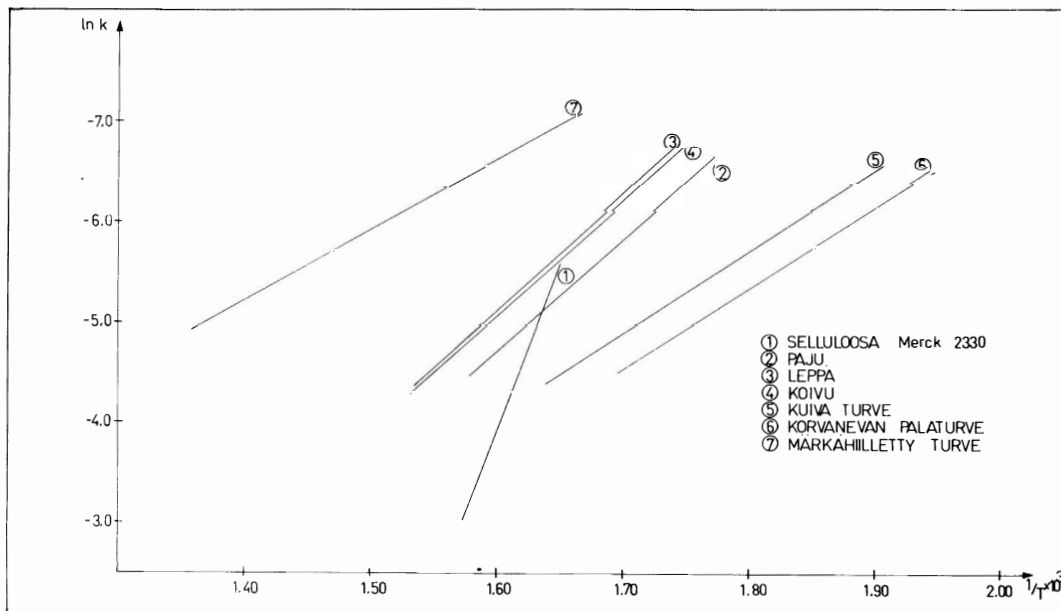
The samples were as follows:

- | | | |
|---------------------------|-------------------|------------------------|
| 1. Cellulose (Merck 2330) | 4. Birch (Betula) | 7. Wet carbonized peat |
| 2. Willow (Salix) | 5. Peat | 8. Brown coal |
| 3. Alder (Alnus) | 6. Sod peat | |

Näyte	T_0 K	T_s K	T_1 K	%	E* kJ·mol ⁻¹		-log k yht. (4)	log A yht. (3)
					yht. (1)	yht. (2)		
1 Selluloosa	528	621	639	85.6	277	278	1.84	21.47
2 Paju	460	605	637	73.9	92	95	2.29	5.78
3 Leppä	469	618	650	78.1	94	97	2.30	5.75
4 Koivu	469	616	653	76.6	92	95	2.31	5.64
5 Turve	437	565	616	37.2	68	68	2.37	3.93
6 Palaturve	416	552	598	36.6	67	67	2.36	3.99
7 Märkähiilletty turve	473	665	748	43.0	58	58	2.58	2.00
8 Ruskohiili	489	691	758	34.3	68	68	2.54	-2.61

Jyrsinturpeen ja palaturpeen keskinäinen vertailu osoittaa, etteivät palaturpeen perusominaisuudet pyrolyysin suhteen muutu tuotantotapahtumassa. Kun verrataan puunäytteisiin, niin turpeen pyrolysoituminen

alkaa alhaisemmassa lämpötilassa, mutta sen pyrolysoitumisen lämpötila-alue on laajempi ja sen aktivoitumisenergiat ovat noin 2/3 puunäytteisiin verrattuna. Märkähiilletyn turpeen pyrolysoitumisen alku- ja lop-



Kuva 2. Eräiden kiinteiden polttoaineiden reaktionopeusvakioiden luonnollinen logaritmi versus $1/T$ typpi-atmosfäärissä.

Fig. 2. $\ln k$ vs. $1/T$ of some solid fuels in nitrogen atmosphere.

The numbering is as follows:

- | | | |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 1. Cellulose (Merck 2330) | 3. Alder (<i>Alnus</i>) | 6. Sod peat from Korvaneva |
| 2. Willow (<i>Salix</i>) | 4. Birch (<i>Betula</i>) | 7. Wet carbonized peat |
| | 5. Dry peat (<i>Sphagnum</i>) | |

pulämpötilat ovat korkeammat kuin jyrnsin ja palaturvenäytteillä. Aktivoitumisenergian, $\log k$:n ja $\log A$:n arvot osoittavat, että märkähiilletyn turpeen pyrolysoituminen tapahtuu hitaammin kuin edellä mainittujen turvenäytteiden. Ruskohiili muistuttaa $\log k$ - ja $\log A$ -arvoiltaan märkähiillettyä turvetta ja aktivoitumisenergian osalta jyrnsinturvetta. Reagoimisprosenttien perusteella puiden pyrolysoituminen esitettyssä perusreaktiossa tapahtuu huomattavasti pitemmälle kuin turvenäytteillä, millä on merkitystä valmistettaessa näistä raaka-aineista hiiltä, synteettistä kaasua tai neste-mäistä polttoainetta.

Antrasiitissa, kivihiilessä ja kivihiilikoksissa oli niin vähän haihtuvia komponentteja, ettei niiden termogrammeista voida riittävällä tarkkuudella laskea kineettisiä suureita.

Kuvassa 1 on esitetty näytteiden termogrammeja sekä typpi- että seoskaasuatmosfäärissä.

Taulukossa 2 on esitetty seoskaasussa reaktioiden tärkeimmät lämpötilat, kineettiset suureet, reagoimis- ja tuhkaprosentit.

Kun verrataan pajun, leppän ja koivun

reagoimista keskenään, todetaan niiden sytymispisteiden olevan lähes samat. Kineettisten suureiden ja reagoimisprosenttien perusteella nopeimmin ja täydellisimmin reagoi leppä ja hitaimmin koivu. Erot ovat tosin suhteellisen pienet, mutta selvät.

Palaturpeen ja märkähiilletyn turpeen keskinäinen vertailu osoittaa märkähiilletyn turpeen reagoivan huomattavasti nopeammin kuin palaturpeen ja sen reagoinnin olevan lähinnä pajun ja leppän luokkaa kummankin reaktion osalta. Palaturpeen ensimmäinen reaktio vastaa lähinnä koivun reagointia, mutta jälkimmäinen reaktio on huomattavasti hitaampi. Reagoimisprosentti on palaturpeen osalta suurempi kuin märkähiilletyllä turpeella.

Turvekoksi, kivihiilikoksi ja antrasiitti ovat hyvin samankaltaisia ominaisuuksiltaan. Turvekoksi reagoi hieman alemmassa lämpötilassa ja sen reagoiminen on kiivaampaa kuin kivihiilikoksin ja antrasiitin. Kivihiili ja ruskohiili reagoivat huomattavasti alhaisemmassa lämpötilassa ja hitaammin kuin antrasiitti ja kivihiilikoksi. Varsinkin ruskohiilinäyte reagoi hitaasti verrattuna muihin näytteisiin.

Taulukko 2. Näytteiden eri reaktioiden T_0 , T_5 ja T_1 -lämpötilat (K), reagoimisprosentit ($100 \times y$) sekä kineettisten suureiden arvot seoskaasussa.

Table 2. The T_0 , T_5 and T_1 and temperatures, the reaction percentages and the values of the kinetic quantities of the reactions of the samples in mixed gas.

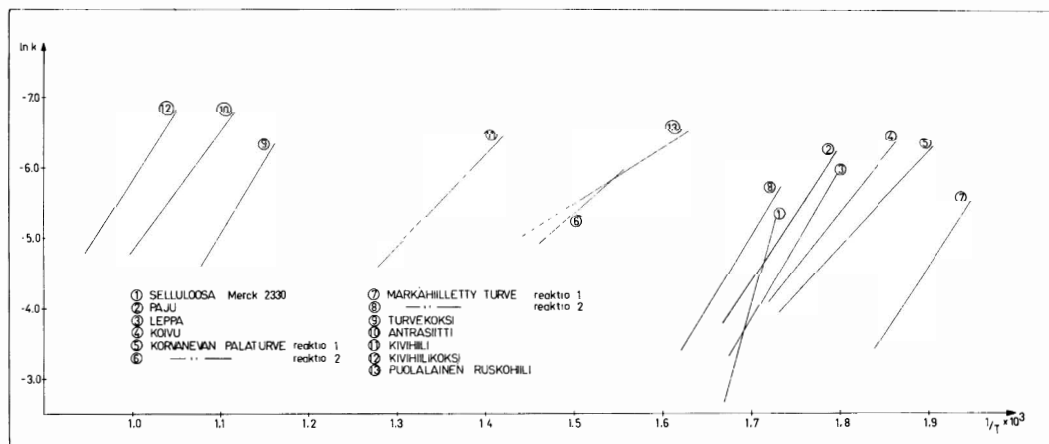
The samples were as follows:

1. Cellulose (Merck 2330)
2. Willow (Salix)
3. Alder (Alnus)
4. Birch (Betula)

5. Sod peat from Korvaneva, reaction 1.
6. Sod peat from Korvaneva, reaction 2.
7. Wet carbonized peat, reaction 1.
8. Wet carbonized peat, reaction 2.

9. Peat coke
10. Anthracite
11. Coal
12. Coke
13. Polish brown coal

Näyte	T_0	T_5	T_1	%	E^* kJ·mol ⁻¹		-log k yht. (4)	log A yht. (3)	Tuhka %
	K	K	K		yht. (1)	yht. (2)			
1 Selluloosa	520	590	594	81.1	338	382	1.66	32.00	0.22
2 Paju	468	583	603	70.6	156	160	2.03	12.14	0.89
3 Leppä	469	577	598	74.2	176	177	1.97	14.02	0.67
4 Koivu	465	566	587	67.7	126	130	2.10	9.78	0.33
5 Korvaneva palat.reakt. 1	454	554	579	42.6	110	112	2.14	8.32	1.50
6 Korvaneva palat.reakt. 2	579	662	772	55.1	94	93	2.37	4.98	
7 Märkähiiliturve reakt. 1	472	528	549	36.5	160	160	1.94	13.86	5.06
8 Märkähiiliturve reakt. 2	557	595	620	39.5	173	172	2.01	13.12	
9 Turvekoksi	748	895	998	90.0	170	171	2.37	7.57	9.62
10 Antrasiitti	791	948	1051	94.4	141	141	2.50	5.23	5.30
11 Kivihiili	552	741	821	92.0	109	109	2.40	5.27	7.60
12 Kivihiilikoksi	815	1005	1107	89.3	162	162	2.49	5.93	10.31
13 Puolalainen ruskohiili	478	651	827	92.0	68	66	2.50	2.83	7.72



Kuva 3. Eräiden kiinteiden polttoaineiden reaktionopeusvaktion luonnollinen logaritmi versus $1/T$ seoskaasussa.

Fig. 3. $\ln k$ vs. $1/T$ of some solid fuels in mixed gas.

The numbering is as follows:

1. Cellulose (Merck 2330)
2. Willow (Salix)
3. Alder (Alnus)
4. Birch (Betula)

5. Sod peat from Korvaneva, reaction 1.
6. Sod peat from Korvaneva, reaction 2.
7. Wet carbonized peat, reaction 1.
8. Wet carbonized peat, reaction 2.

9. Peat coke
10. Anthracite
11. Coal
12. Coke
13. Polish brown coal

Kuvissa 2 ja 3 on esitetty $\ln k$ $1/T$:n funktiona. Kuvat havainnollistavat hyvin näytteiden keskinäiset reagoimislämpötilat ja niiden reaktionopeudet. Koepisteet ovat lineaarisia $1/T$:n funktiona, mikä tukee oletusta, että reaktioita voidaan käsitellä ensimmäisen kertaluvun kinetiikan mukaan.

Tutkimme koivun ja turvekoksien 1:1 seoksen pyrolysoitumista sekä typpi- että seoskaasussa. Kuvassa 4 on esitetty seoksen termogrammit ja taulukossa 3 keskeisten

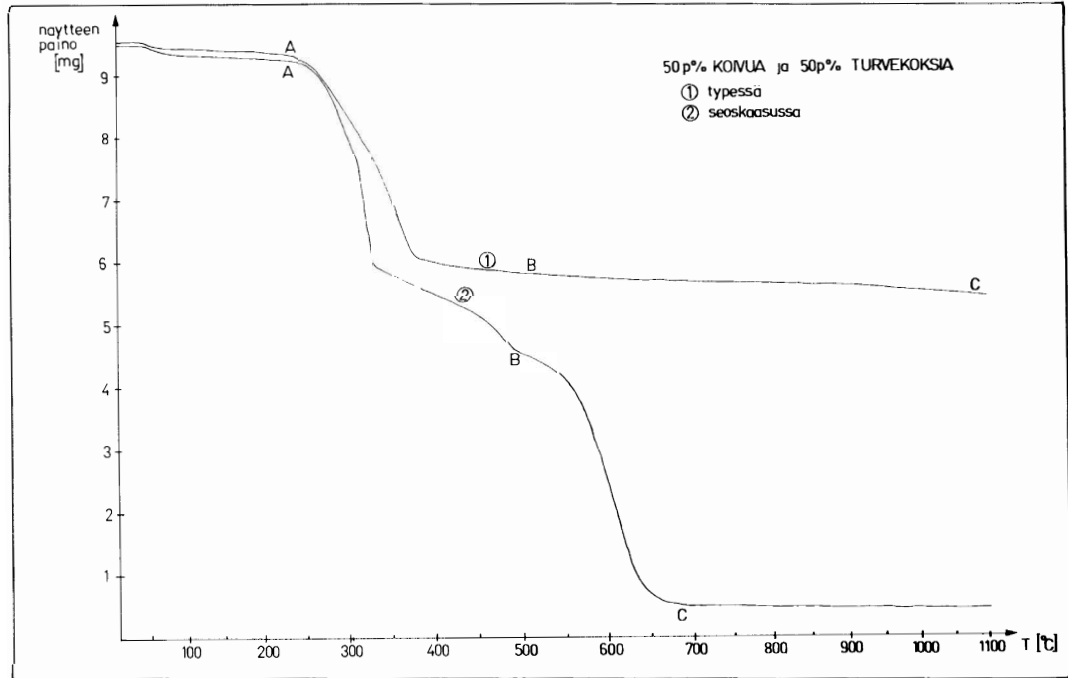
kineettisten suureiden arvot. Kuvassa reaktio A—B vastaa koivun pyrolyysiä ja B—C turvekoksien pyrolyysiä. Kun verrataan näiden reaktioiden lämpötiloja ja kineettisiä suureita taulukoissa 1 ja 2 oleviin puhtaan koivun ja turvekoksien vastaaviin arvoihin, todetaan pyrolyysin alkulämpötilojen hieman nousseen ja loppulämpötilojen hieman laskeneen. Tämä reaktioiden nopeutuminen on vähäistä, mikä voidaan todeta myös $\log k$ - ja $\log A$ -arvoista, jotka ovat seok-

Taulukko 3. Koivun ja turvekoksin seoksen (seossuhde 1:1) T_o , T_s ja T_l lämpötilat, reagoimisprosentit ($100 \times y$) ja kineettisten suureiden arvot tyypissä ja seoskaasussa.

Table 3. The T_o , T_s and T_l temperatures, the reaction percentages and the values of the kinetic quantities of the reactions of the birch-peatcoke mixture (1:1) both in nitrogen and in mixed gas.

The first reaction A-B is in nitrogen gas, the second reaction A-B is in mixed gas and the third reaction B-C is in mixed gas.

Näyte	T_o K	T_s K	T_l K	%	E* kJ·mol ⁻¹		-log k	log A
					yht. (1)	yht. (2)		
1 Reakt. (A-B) tyypissä	483	617	652	35.0	96	99	2.29	5.96
2 Reakt. (A-B) seoskaasussa	511	599	610	35.3	157	161	2.05	11.87
3 Reakt. (B-C) seoskaasussa	758	884	965	44.3	188	188	2.32	8.80



Kuva 4. Koivu- ja turveseoksen (1:1) termogrammit typpi- ja seoskaasussa.

Fig. 4. The thermogrammes of the birch-peat mixture (1:1) in nitrogen and in mixed gas. Number 1 responds the curve in nitrogen and number 2 in mixed gas.

sella vain hieman suuremmat.

Kuvassa 4 voidaan havaita myös, että seoksessa olevat orgaaniset komponentit pyrolysoituvat toisistaan riippumatta.

Turve on pyrolysoitaessa melko epähomogeeninen aine, jonka pyrolysoitumistuotteiden hallinta on vaikeaa ilman tarkkaa raaka-ainevalintaa. Pajun, lepän ja koivun pyrolysoituminen eri olosuhteissa on lähes identtistä ja pyrolysoitumistapahtuma on huomattavan yksinkertainen, koska

KIRJALLISUUSVIITTEET

Abel, O. ja Luther, H. 1962: Gravimetrische Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten jüngerer Brennstoffe. — Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 15; 90—95.

Alger, R. 1970: Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials. — in The Mechanisms of Pyrolysis, Oxidation and Burning of Organic Materials, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ. 357; 171—178.

muun muassa ”tervan” osuus on vähäinen. Nestemäisten polttoaineiden (esim. metanolin) valmistaminen lehtipuista on helpommin hallittavissa kuin arvokkaampaa turvetta lähtöaineena käyttäen. Lehtipuiden etuna on lisäksi alhainen, suppeissa rajoissa vaihteleva tuhkapitoisuus.

Märkähiilto muuttaa turpeen nopeammin palavaksi mutta tyypissä hitaammin pyrolysoituvaksi.

Broido, A. 1969: A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data. — J. Polymer Sci. A2, vol. 7; 1761—1773.

Eickner, H.W. 1962: Basic Research on the Pyrolysis and Combustion of Wood. — Forest Products Journal 12, N:o 4; 194—199.

Horowitz, H. H. ja Metzger, G. 1963: A New Analysis of Thermogravimetric Traces. — Anal. Chem. 35; 1464—1468.

van Krevelen, D. W. 1961: in Coal, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1961; 238—426.

van Krevelen, D. W., van Heerden, C. ja Huntjens, F. J. 1951: Physicochemical Aspects of the Pyrolysis of Coal and Related Organic Compounds. — Fuel 30; 253—258.

Liptay, G. 1975: Black Coal from Saxony. — Atlas of Thermoanalytical Curves, Akademiai Kiado, Hayden & Son, Budapest 1975; 270—271.

Liptay, G. 1975: Brown Coal from Korea. — *ibid.* 272—273.

Liptay, G. 1975: Spagnum Peat from Keszthely. — *ibid.* 274—275.

Liptay, G. 1976: Black Coal from Venezuela. — Atlas of Thermoanalytical Curves, Akademiai Kiado, Heyden & Son, Budapest 1976; 349—350.

Liptay, G. 1976: Anthracite from North Vietnam. — *ibid.* 347—348.

Patzak, W. 1972: Zur Theorie des Brandgeschehens von Holz. — VDI-Forschungsheft 552; 1—51.

Rusche, H. 1973: Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 200°C — Zweite

Mitteilung: Reaktionskinetik des Masseverlustes bei Wärmebehandlung von Holz. — Holz als Roh- und Werkstoff 31; 307—312.

Tang, W. K. ja Neill, W. K. 1964: Effect of Flame Retardants on Pyrolysis and Combustion of -Cellulose. — J. Polymer Sci. C6; 65—81.

Tummavuori, J., Venäläinen, H. ja Nyrönen, T. 1978: Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa I Sovellutusmahdollisuuksista turvetutkimuksissa. Suo 29 (2): 33—38.

Tummavuori, J., Venäläinen, H. ja Nyrönen, T. 1978: Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa II Eri turvelajien pyrolyysin kinetiikasta. Suo 29 (3—4): 59—67.

Weltner, M. 1965: Über die derivatographische Untersuchung der Verbrennung von Kohlen. — Acta Chim. Hung. Tomus 43; 89—98.

Weltner, M. ja Paulik, F. 1958: Über die derivative thermogravimetrische Analyse von Torfen und Torfbestandteilen. — Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae 16; 159—184.

Wodley, F. A. 1971: Pyrolysis Products of Untreated and Flame Retardant-Treated -Cellulose and Levoglucosan. — J. Appl. Polymer Sci. 15, (4); 835—851.

SUMMARY:

THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH PART III

COMPARISON OF THE KINETICS OF THE PYROLYSIS OF SOLID FUELS

The research work of the pyrolysis of the fossil fuels before the increase of the oil consumption was mainly directed to the tar, coke and gas obtained from the coal and to their use as energy and material sources of the industry. The interest to the further investigations has revived with the increase in the oil price. This is shown, for instance, with the thermogravimetric investigations lately performed by several scientists. The thermogravimetric investigations of wood and its components are performed in order to improve the fire retardant properties of wood, but forgetting the possibilities to use wood as an energy source or to refine its pyrolysis products. The comparison between various investigations is difficult due to the different instrumental and technical methods involved. The sample materials differ markedly by

the virtue of their geographical locations. This is why we have performed the investigations of some domestic solid fuels in equal conditions in order to get comparable results. During the pyrolysis peat acts as an inhomogenous material making it difficult to monitor the pyrolysis products without a careful selection of the starting material. The pyrolysis of willow, alder and birch in different conditions are very identical and the whole pyrolysis is quite simple, since e.g. the tar content is very low. The preparation of liquid fuels (e.g. methanol) from hard wood species is easier than from peat. Also, the low ash content of the wood is an advantage.

Fig 4 shows that the organic components in the mixture pyrolyze independently.

The wet carbonization of peat makes it burn faster but pyrolyze slower.