

TURPEEN MAATUMISASTEEN JA TERMOANALYYTTISEN INFORMAATION VERTAILU

A COMPARISON BETWEEN THE DECOMPOSITION DEGREE OF PEAT AND THERMOANALYTICAL INFORMATION

JOHDANTO

Turpe on kompleksiseos, minkä vuoksi sen kuvaaminen fysikaalisin tai kemiallisin parametrein on hankalaa. Maatumisaste — sikäli kun se voidaan määrittää tarkasti — antaa kuitenkin hyvän yleiskäsityksen turpeen ominaisuuksista. Maatumisasteen mahdollisimman tarkka tunteminen palvelee sekä tutkimustyötä että turpeen tuotantoteknologiaa.

Maatumisasteella pyritään kuvaamaan, kuinka paljon alkuperäisestä turvenäytteestä on ajan kuluessa hajaantunut kemiallisesti ja biokemiallisesti. Prosessissa muuttuvat sekä turpeen kemialliset että fysikaaliset ominaisuudet. Maatuneisuuden määrittäminen on ilmeisesti tarkinta, jos molemmat voidaan ottaa huomioon.

VTT:n poltto- ja voiteluainelaboratoriossa tehdyssä tutkimuksessa on tarkasteltu Neuvostoliitossa käytössä olevan GOST 10650-72 normin määrittämenetelmää ja tehty vertailuja termisen analyysin antaman informaation kanssa.

KÄYTETTY LAITTEISTO

Tutkittujen turvenäytteiden termisen analyysin tehtiin VTT:n termoanalyysilait-

teistolla Netsch STA 429 ilma-atmosfäärissä. Näytemäärä oli 15,0 mg ja lämpötilan nostonopeus 10°C/min. Sentrifugimaatumisasteet määritettiin GOST-normin mukaisella laitteistolla /1/. Turvenäytteet on kerätty avoleikkauksesta Korvanevan suolta.

GOST-10650-72 MUKAINEN MAATUMISASTEEN MÄÄRITYSMENETELMÄ

Menetelmä perustuu turve-vesiseoksesta tapahtuvaan humusaineksen erottamiseen kuiduista seulomalla ja sentrifugoimalla. Maatuneisuus ilmoitetaan prosentteina ja kuvaa humusmaisen materiaalin tilavuuden suhdetta näytteen kokonaistilavuuteen samoissa olosuhteissa (turve-vesisuspensiota sentrifugoidaan koeputkissa 2 min 1000 r/min nopeudella). Mainitun tilavuussuhteen lisäksi huomioidaan turvelaji, jonka vaikutus on kääntäen verrannollinen maatumisasteeseen. Voimakkaasti maatuneen turpeen lajimäärityksellä ei siten ole suurta merkitystä. Edelleen havaittiin, että määrittämenetelmän virherajat ovat samaa suuruusluokkaa kuin turvelajista riippuvat korjaukset. Taulukossa 1 on esitetty tutkittujen turvenäytteiden maatumisastemääritykset. Taulukossa on vertailun vuoksi esitetty myös v. Postin ja Pjavnshenkon maatumisasteet, joita on tarkemmin käsitelty toisaalla /2, 3/.

GOST-normin mukaisen menetelmän tarkkuus on havaintojen mukaan 2—3 %-

Kirjoittajan osoite — *Author's address*: Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Poltto- ja voiteluainelaboratorio, 02150 Espoo 15.

Taulukko 1. Eri maatumisastemäärittysten vertailu.

Table 1. Comparison of the results of different methods for determining the decomposition degree.

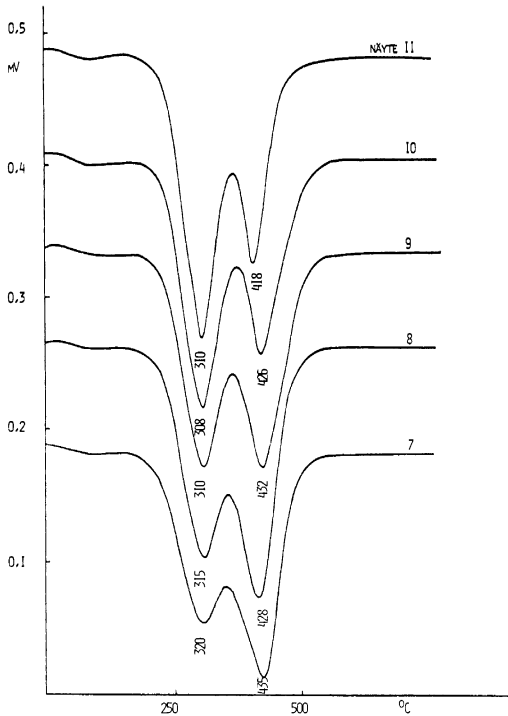
Näyte Sample	Näytteen- otto­syvyys depth cm	Maatumisaste	Maatumisaste	Maatumisaste
		GOST, %	Decomposition degree v. Post	Pjajtshenko, %
11, S-t	0	9	H 2	7
10, S-t	20	18	H 3—4	26
9, S-t	40	23	H 3—4	46
8, S-t	60	37	H 5	47
7, SC-t	80	47	H 8	57
6, SC-t	100	43	H 6	55
5, SC-t	120	45	H 5	56
3, SC-t	160	40	H 5	40
2, LC-t	180	40	H 5	41
1, SC-t	200	33	H 5	40

yksikköä. Koko maatumisasteskaala on normin mukaan 0—75 %, joten menetelmällä voitaneen erottaa 20—30 ”eri” maatumisastetta. Tämä merkitsee moninkertaista tarkkuutta klassiseen v. Postin menetelmään verrattuna.

GOSTin menetelmässä on kuitenkin näytteenotto varsin keskeisessä asemassa tutkittavan näytteen pienuuden (n. 1 ml) takia. Normin mukaan tehtynä menetelmällä päästään kuitenkin em. tarkkuuteen.

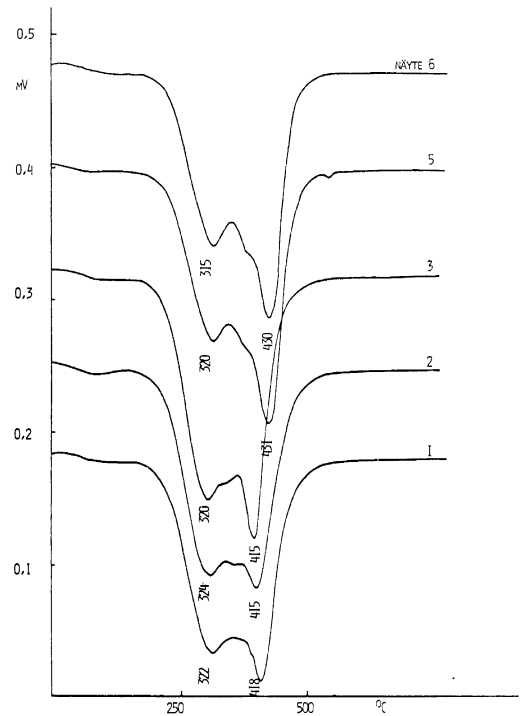
TERMOGRAVIMETRINEN INFORMAATIO

Kuvissa 1 ja 2 on esitetty tutkittujen näytteiden DTG-käyrät ja painonmuutoskäyrät. Niistä voidaan lukea, että näytteillä on vallitsevana kaksi hajoamismaksimia ensimmäisen sattuessa välille 308—324°C ja jälkimmäisen välille 415—435°C. Kaikissa tapauksissa reaktiot menevät osittain päällekkäin piikkien erottuessa kuitenkin erit-



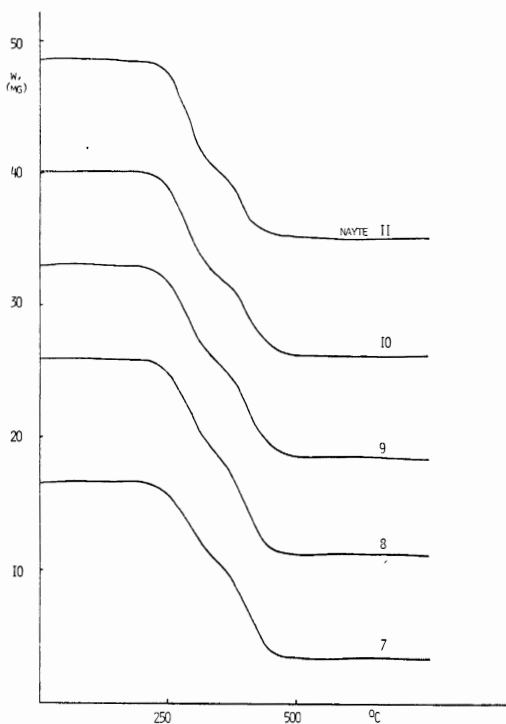
Kuva 1 a. Näytteiden 1—6 DTG-käyrät. Näyttemäärä 15 mg, lämpötilan nostonopeus 10 aste/min.

Fig. 1 a. DTG curves for samples 1—6, sample quantity 15 mg, heating rate 10°/min.



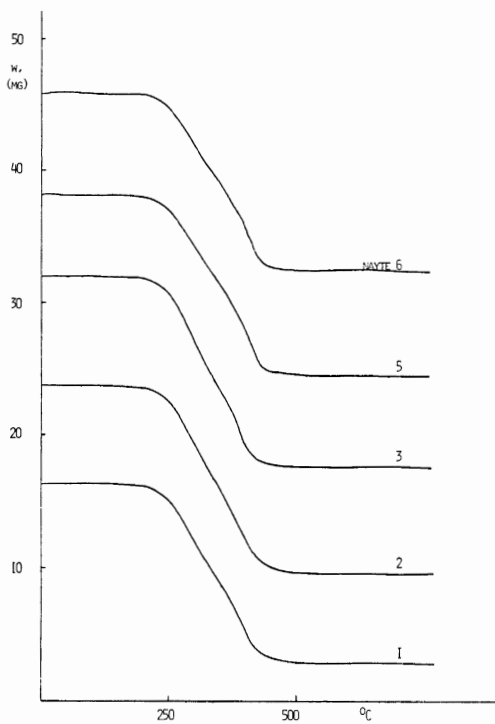
Kuva 1 b. Näytteiden 7—11 DTG käyrät. Näyttemäärä 15 mg, lämpötilan nostonopeus 10 aste/min.

Fig. 1 b. DTG curves for samples 7—11 as in Fig. 1 a.



Kuva 2 a. Näytteiden 1—6 painonmuutoskäyrät ilmatilassa. Näyttemäärä 15 mg, lämpötilan nostonopeus 10 aste/min.

Fig. 2 a. The thermogrammes of samples 1—6 under air-atmosphere.



Kuva 2 b. Näytteiden 7—11 painonmuutoskäyrät ilmatilassa. Näyttemäärä 15 mg, lämpötilan nostonopeus 10 aste/min.

Fig. 2 b. The thermogrammes of samples 7—11 as in Fig. 2 a.

Taulukko 2. Maatumisasteen ja DTG-piikkien arvoja.

Table 2. Values of decomposition degree and DTG peaks.

Näyte — Sample	Näytteenotto- syvyys — cm Depth	Tuhka — Ash p-%	Haihtuvat — Volatile p-%	Maatumis- aste Decomposition degree %	DTG, h_{II} 310—325° mV	DTG, h_{II} 415—435° mV	h_I/h_{II}
11, S-t	0	1,55	77,04	9	0,216	0,160	1,35
10, S-t	20	1,62	74,39	18	0,186	0,146	1,27
9, S-t	40	1,51	71,78	23	0,158	0,158	1,00
8, S-t	60	1,79	69,69	37	0,152	0,182	0,84
7, SC-t	80	2,16	69,61	47	0,130	0,174	0,75
6, SC-t	100	2,55	68,49	43	0,134	0,192	0,70
5, SC-t	120	2,81	68,57	45	0,132	0,196	0,67
3, SC-t	160	3,71	65,64	40	0,158	0,186	0,85
2, LC-t	180	4,17	66,46	40	0,152	0,160	0,95
1, SC-t	200	4,78	65,54	33	0,144	0,166	0,87

täin hyvin toisistaan. Aikaisemmissa tutkimuksissa /4/ on todettu holoselluloosan antavan selvän piikin n. 300°C:ssa. Korkeammassa lämpötilassa havaittava piikki johtuu ilmeisesti ligniini ja humusyhdisteiden hapettumisesta. Edelleen on aikaisemmissa tutkimuksissa havaittu DTG-käyrissä kolmas piikki lämpötila-alueella 500—560°C, jonka sanotaan johtuvan hydroly-

soitumattomasta jäännöksestä.

Koska alueella 310—325°C esiintyvä piikki kuvaa sokerien ja selluloosan hajoamista ja piikin intensiteetti on verrannollinen konsentraatioon, tämän piikin korkeutta voidaan käyttää maatumisasteen määrittämiseen. Tulosten mukaan voidaan maatumisaste määrittää myös jälkimmäisen piikin korkeudesta, sillä se kuvaa puolestaan

humusmaisen aineksen osuutta turpeessa. Piikkien korkeuksien suhteen vertailun pitäisi johtaa parhaaseen tulokseen. Tutkimalla painonmuutoskäyriä (kuva 2) nähdään myös maatumisasteen vaikutus pyrolyysiin /5/.

Termogravimetristä aineistoa voidaan käyttää siis myös turpeen maatumisasteen määrittämiseen, jos termisten muutosten sisältö tunnetaan riittävällä varmuudella.

MAATUMISASTEEN JA TERMOGRAVIMETRIS- SEN INFORMAATION VERTAILU

Taulukoihin 2 ja 3 on koottu tulokset GOST-normin mukaisen maatumisasteen vertailusta DTG-käyrästä sokerien ja selluloosamateriaalien hajoamista kuvaavan piikin (h_I) korkeuteen. Lisäksi on tarkasteltu humusaineiden hajoamista kuvaavan piikin (h_{II}) korkeutta sekä korkeuksien suhteita (h_I/h_{II}).

Taulukon 3 mukaan korrelaatio on hyvä kaikilla metodeilla. Paras tulos saavutetaan kuitenkin, jos tarkastellaan piikkien I ja II korkeuksien suhdetta. Tällöin otetaan huomioon sekä turpeessa olevan holoselluloosan että humusainesten määrien suhde.

KIRJALLISUUS

- 1 GOST 10650-72, Method for the determination of the degree of decomposition. Helsinki 1976. Transactions of the IPS Working Group for Classification of Peat.
- 2 Pakarinen, P. & Tolonen, K., Rahkaturpeen maatumisasteen määrittämisestä. Suo 22 (1971) 3—4, 48—50.

SUMMARY

A COMPARISON BETWEEN THE DECOMPOSITION DEGREE OF PEAT AND THERMOANALYTICAL INFORMATION

In the study, comparisons were made between the decomposition degree of peat determined in accordance with GOST-10650-72 standard, and DTG peaks for peat. When a peat sample of 15 mg and a heating rate of 10°C/min were used, peaks were observed in temperature areas of 310 to 325°C and 415 to 435°C. The former area presents the oxidation of sugars and cellulosic material. The height of the peak correlates with the degree of decomposition, the correlation coefficient being

Taulukossa 3 on korrelaatiokertoimen lisäksi annettu regressiosuorien kulmakertoimet (s) ja leikkaukset (i).

Taulukko 3. Maatumisasteen ja DTG-piikkien välinen korrelaatio.

Table 3. Correlation between decomposition degree and DTG peaks.

	h_I	h_{II}	h_I/h_{II}
r	-0,92	0,73	-0,94
s	-8,76	11,2	-52,5
i	101,9	-63,1	82,0

Turpeen maatumisprosessissa häipyvät ensimmäiseksi helpommin hapettuvat komponentit (sokerit, selluloosa). Näiden komponenttien suurin painohäviö tapahtuu — kuten kuvista on havaittavissa — noin 315—325°C lämpötiloissa. Tämän piikin korkeudessa tapahtuu siis selvä reduktio maatumisasteen lisääntyessä. Kun otetaan lisäksi huomioon piikissä II tapahtuvat muutokset, saadaan edelleen tarkempi kuva maatumisasteesta termisen menetelmän avulla. Turpeen maatumisaste voidaan siis määrittää varsin luotettavasti myös termogravimetrisillä mittauksilla.

- 3 Sarasto, J., Turpeen maatumisasteen määrittämisestä. Acta For. Fenn. 71, s. 3—13.
- 4 Levesque, M. & Dinel, H., Applicability of thermal methods for characterization of peat and plants. Geoderma 20 (1978), s. 201—213.
- 5 Tummavuori, J., Venäläinen, H. & Nyrönen, T., Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa I. Suo 29 (1978) 2, s. 33—38.

—0,92 ($n=10$). When the decomposition values were compared with the height of the peak in the area of 415 to 435°C, a value of 0,73 was obtained for the correlation coefficient. When the ratio of the peak heights was compared with the decomposition degree, a value of —0,94 was obtained. Hence the decomposition degree of peat can be determined fairly reliably by aid of thermogravimetric measurements, if the contents of thermal changes are known adequately accurately.