

**TERMOGRAVIMETRIAN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET
 POLTTOAINETUTKIMUKSISSA. OSA II
 ERI TURVELAJIEN PYROLYYSIN KINETIIKASTA**

**THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH. PART II
 ON THE KINETICS OF DIFFERENT PEAT TYPES**

JOHDANTO

Tutkimuksemme tarkoituksena on ollut tutkia sekä maatumisasteen että turvelajien merkitystä turpeen pyrolyysiin inertissä kaasussa ja lähinnä ilman koostumusta vastaavassa seoskaasussa sekä laskea näiden tapahtumien pääreaktioiden kineettiset suu-reet. Näiden avulla voidaan selvittää aineiden pyrolysoitumisominaisuuksia, joka on tarpeen ennenkuin ryhdytään määrittämään pyrolyysituotteiden koostumusta ja niiden riippuvuutta turpeen ominaisuuksista.

Vastaavia tutkimuksia kotimaisen turpeen osalta ei ole tehty ja ulkolaisistakin on tarkemmin tutkittu vain unkarilaista sphagnum turvetta, eikä senkään osalta maatumisasteen vaikutusta. Erot kotimaiseen turpeeseen ovat myös selvät, sillä esim. haihtuvien komponenttien ja tuhkan määrät ovat erilaiset, mikä vaikuttaa pyrolysoitumiseen ja sen tuotteisiin. (Dugan, P. ja Moran, V. J. 1970, Domburgs, G. ja

Sergeeva, V. N. 1967, Paulik, G. ja Weltner, M. 1958, Weltner, M. 1965, Kononova, M. M. 1971, Stone, R. L. 1960).

TEORIA

Termogrammeista aktivoitumisenergian, reaktionopeusvakion ja Arrheniuksen frekvenssitekijän arvot voidaan laskea, kun tunnetaan reaktion nopeuden riippuvuus konsentraatiosta ja lämpötilasta. Yhtälö

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n, \quad (1)$$

missä C = reagoivan aineen moolisuus tai määrä, k = nopeusvakio, n = reaktion kertaluku, t = aika, ilmoittaa reaktion riippuvuuden konsentraatiosta ja yhtälö

$$k = A e^{-E^*/RT}, \quad (2)$$

missä A = Arrheniuksen frekvenssitekijä, E = aktivoitumisenergia, R = yleinen kaasuvakio ja T = absoluuttinen lämpötila, ilmoittaa riippuvuuden lämpötilasta.

Kirjoittajien osoitteet — *Authors' addresses:*

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

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

Jos oletamme, että reaktion aikana ei synny välituotteita, ja hajoamistuotteet poistuvat välittömästi, niin silloin yhtälössä (1) $C =$ vakio ja sen arvo l . Jos käytämme mooli- tai paino-osuuksia, niin yhtälöistä (1) ja (2) saamme

$$\frac{dW}{Wdt} = - Z e^{-E^*/RT} \quad (3)$$

Jos lämpötilan nostonopeus on vakio

$$q = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

niin yhtälöstä (3) saadaan

$$\ln \frac{W_t}{W_0} = \int_0^T \frac{A}{q} e^{-E^*/RT} dT \quad (5)$$

missä $W_0 =$ massa reaktion alussa ja $W_t =$ massa, joka on jäljellä hetkellä t .

Yhtälön (5) integraalin ratkaisivat Horowitz ja Metzger ensimmäisen kertaluvun reaktiolle seuraavasti: Määritellään vertailulämpötila T_s siten, että $W/W_0 = l/e$ ja $T = T_s + \Theta$, jolloin

$$\frac{1}{T} = \frac{1 - \Theta/T_s}{T_s},$$

ja yhtälö (5) voidaan integroida, ja saadaan

$$\ln \frac{W_t}{W_0} = - \frac{A}{q} \frac{RT_s^2}{E^*} \exp - \frac{E^*}{RT_s} \left(1 - \frac{\Theta}{T_s}\right) \quad (6)$$

Jos otetaan reaktion käännepestä, jossa $T = T_s$, $\Theta = 0$ ja

$$\frac{W_t}{W_0} = \frac{1}{e},$$

yhtälöstä (6) saadaan frekvenssitekijälle lauseke

$$A = \frac{qE^*}{RT_s^2 \exp(-E^*/RT_s)} \quad (7)$$

Kun määritetään

$$y = \frac{W_t - W_1}{W_0 - W_1}, \quad (8)$$

missä $W_0 =$ alkumassa, $W_1 =$ loppumassa ja $W_t =$ massa hetkellä t , ja otetaan huomioon yhtälöt (6) ja (7), saadaan

$$\ln \ln (1/y) = \frac{E^* \Theta}{RT_s^2}, \quad (9)$$

joka on lineaarinen Θ :n suhteen ja josta voidaan E^* ratkaista.

Olemme laskeneet aktivoitumisenergian arvot myös Broidon esittämän yhtälön avulla

$$\ln \ln (1/y) = - \frac{E^*}{RT} + \text{vakio}, \quad (10)$$

joka on lineaarinen $1/T$:n suhteen. (Broido 1969)

Kun E^* on ratkaistu, niin A saadaan yhtälöstä (7) ja k yhtälöstä (2).

Laskut on suoritettu tarkoitukseen laaditulla FORTRAN-ohjelmalla käyttäen Jyväskylän yliopiston Honeywell 1644-tietokonetta. Laskelmisessa on sovellettu pienimmän neliosumman menetelmää.

TUTKIMUSTEN SUORITUS

Olemme käyttäneet seuraavia turvenäytteitä:

	Turvelaji	
Maatumis-aste	<i>Sphagnum</i>	<i>Carex</i>
H1	<i>S-t Palustria</i>	
H2	<i>S-t Acutifolia</i>	
H3	ErS-t	
H4	S-t	C-t Sc-t
H5	ErS-t	C-t
H6	ErS-t	C-t Sc-t
H7	ErS-t	C-t Lc-t
H8	ErS-t	C-t Lc-t

Näiden näytteiden tuhkapitoisuudet ja haihtuvien komponenttien määrät on esitetty aiemmin. (Tummavuori ja muut 1978). Metsäturve, (LSC-t), H7, tuhka = 7,3 % haihtuvat = 72,9 %.

Tutkimuksiin on käytetty tasajakoista, kuivaa näytettä (n. 9 mg), kaasujen virtausnopeus on ollut 0,0022 dm³/s ja lämpötilan nostonopeus $q = 0,167$ K/s.

Laitteisto on ollut sama kuin aikaisemmassa tutkimuksessa. (Tumma vuori ja muut 1978).

Selluloosanäytteet ovat olleet Merck AG:n valmistetta No 2330, Whatman suodatinpaperi No 42 sekä Whatman kromatografiapaperi No 1.

TUTKIMUSTULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Selluloosa

Valitsimme selluloosan vertailunäytteeksi tutkimukseemme, koska sen on eräs turpeen pääkomponenteista ja sen pyrolysoituminen tunnetaan.

Puhtaan selluloosankin pyrolysoituminen on moninainen prosessi, sillä mm. Schwenker ja Beck ovat onnistuneet eristämään siitä 34 pyrolyysi tuotetta. (Schwenker, R. F. ja Beck, L. R. 1963).

Halpern ja Patai ovat ilmoittaneet selluloosan aktivoitumisenergian olevan välillä 151-330 kJ mol⁻¹, Madorsky et al. ilmoittavat arvon olevan 195-208 kJ mol⁻¹ ja Lipska ja Parker 144 kJ mol⁻¹. (Halpern, Y. ja Patai, S. 1969) (Madorsky, S. L. ja muut 1956) (Lipska, A. E. ja Parker, W. J. 1966). Tang ja Neill saivat arvon 138-147 kJ mol⁻¹ ensimmäiselle hitaalle 15 %:n massan menetykselle ja 222-234 kJ mol⁻¹ jäljelle jääneelle 85 %:lle (Tang, M. M. ja Neill, W. K. 1964). Edellä mainitut tutkimukset on suoritettu inertissä kaasussa.

Suoritimme tutkimukset kolmella eri selluloosanäytteellä. Näytteiden termogrammit on esitetty kuvassa 1. Käyrissä on todettavissa hitaampi alkureaktio ja nopeampi loppureaktio, mutta reaktiot poikkeavat niin vähän toisistaan, ettei voitu suorittaa riittävällä tarkkuudella vastaavia laskuja kuin Tang ja Neill. (Tang, M. M. ja Neill, W. K. 1964) Taulukossa 1 on esitetty T₀-, T_S- ja T₁-lämpötilat sekä reagoimisprosentit.

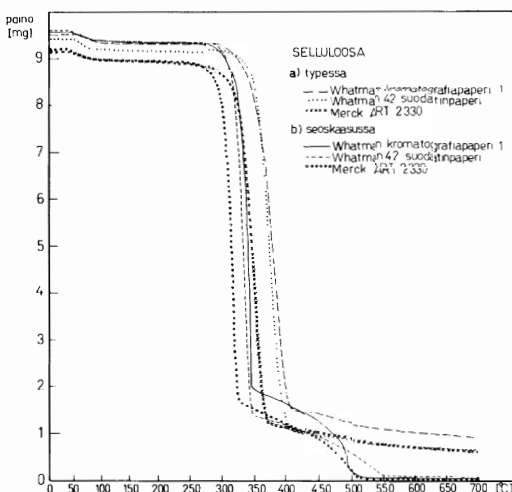
Kun verrataan seoskaasu- ja typpiajoja keskenään, todetaan, että seoskaasussa pyrolysoituminen alkaa vain hieman alemmassa lämpötilassa. Reagoineen aineen määrä tutkitulla reaktioalueella on seoskaasussa pienempi kuin työssä, mikä osoittaa vaikeammin pyrolysoituvien tuotteiden suurempaa muodostumista seoskaasussa.

Taulukossa 2 esitetty kineettisten suureiden arvot T_S-lämpötilassa. Työssä aktivoitumisenergian arvot eri näytteille vaihtelevat

Taulukko 1. Selluloosanäytteiden T₀-, T_S T₁-lämpötilat (K) ja reagoimisprosentit (100 × y) typpi- ja seoskaasussa.

Table 1. The T₀, T_S and T₁ temperatures and the reaction percentages of cellulose samples under nitrogen and mixed gas atmospheres.

Näyte	Työssä Nitrogen				Seoskaasussa Mixed gas			
	T ₀	T _S	T ₁	%	T ₀	T _S	T ₁	%
Merck 2330	528	621	639	88,6	520	590	599	80,9
Whatman 42	554	633	659	87,9	532	604	629	85,0
Whatman kromato. 1.	539	643	670	83,7	517	606	616	78,8



Kuva 1. Selluloosanäytteiden termogrammit työssä ja seoskaasussa.

Fig. 1. The thermogrammes of cellulose samples under nitrogen and mixed gas atmospheres.

vat 231-278 kJ mol⁻¹ ja seoskaasussa 344-376 kJ mol⁻¹. Seoskaasussa reaktio on siis huomattavasti kiivaampi, minkä osoittavat myöskin suuremmat log k- ja log A-arvot.

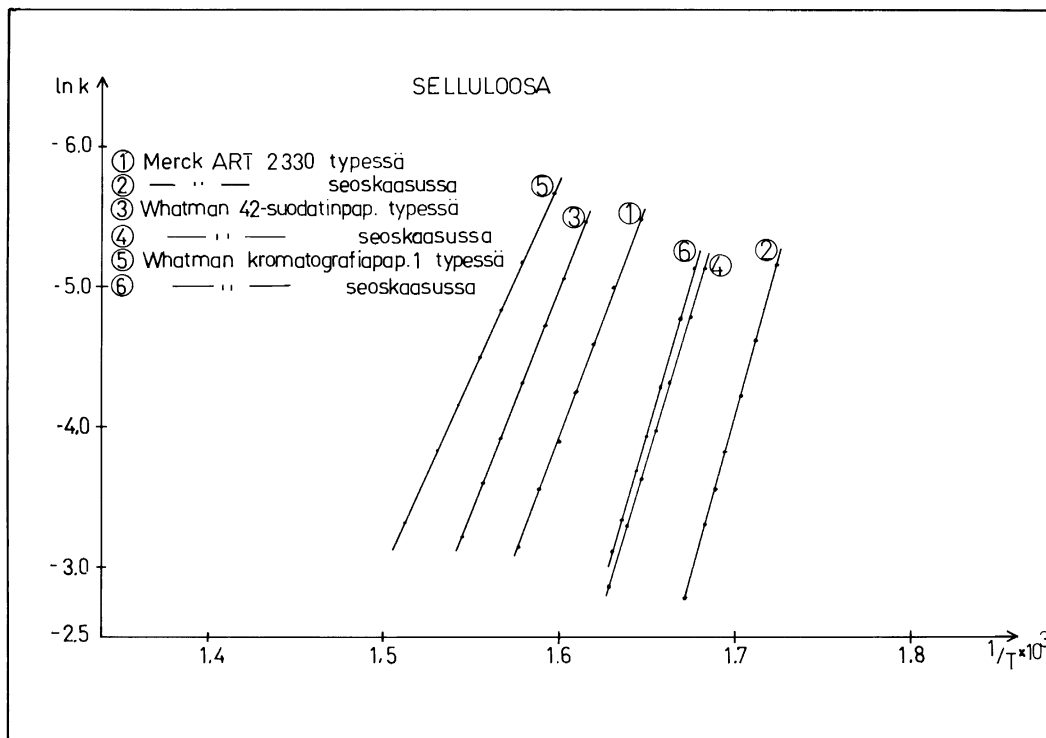
Kuvassa 2 on esitetty ln k l/T:n funktio. Suoran lineaarisuus osoittaa reaktion noudattavan ensimmäistä kertalukua.

Työssä saadut aktivoitumisenergian arvot ovat yhdenmukaiset kirjallisuuden arvojen kanssa. Seoskaasussa saatuihin tuloksiin nähden ei kirjallisuudesta löydy suoranaisia vertailutuloksia. Tutkimustulosten melkoisen suureen hajontaan vaikuttavat voimakkaasti mm. erilaiset koeolosuhteet, selluloosan vaihteleva kiteytyminen ja siinä esiintyvät epäpuhtaudet. (Weinstein, M. ja Broido, A. 1970, Broido, A. 1966, Nair, C. G. R. ja Ninan, K. N. 1978).

Taulukko 2. Selluloosanäytteiden aktivoitumisenergian, reaktionopeusvakion ja frekvenssitekijän arvot T_S -lämpötilassa typpi- ja seoskaasussa.

Table 2. The values of the activation energies, the rate constants and the pre-exponential factors of cellulose samples at T_S temperatures under nitrogen and mixed gas atmospheres.

Näyte	Typessä — Nitrogen					Seoskaasussa — Mixed gas				
	T_S K	E^* kJ mol ⁻¹		-log k	log A	T_S K	E^* kJ mol ⁻¹		-log k	log A
		yht. (9)	yht. (10)	yht. (2)	yht. (7)		yht. (9)	yht. (10)	yht. (2)	yht. (7)
Merck 2330	621	277	278	1,84	21,47	590	372	376	1,67	31,44
Whatman 42	633	268	268	1,87	20,21	604	343	345	1,72	27,99
Whatman kromato. 1.	643	231	231	1,95	16,80	606	359	363	1,70	29,47



Kuva 2. $\ln k$ vs. $\frac{1}{T}$ eri selluloosanäytteille työssä ja seoskaasussa.

Fig. 2. The plot of $\ln k$ vs. $1/T$ for different cellulose samples under nitrogen and mixed gas atmospheres.

TURVE, REAKTIO A—B (NOIN 420—640 K)

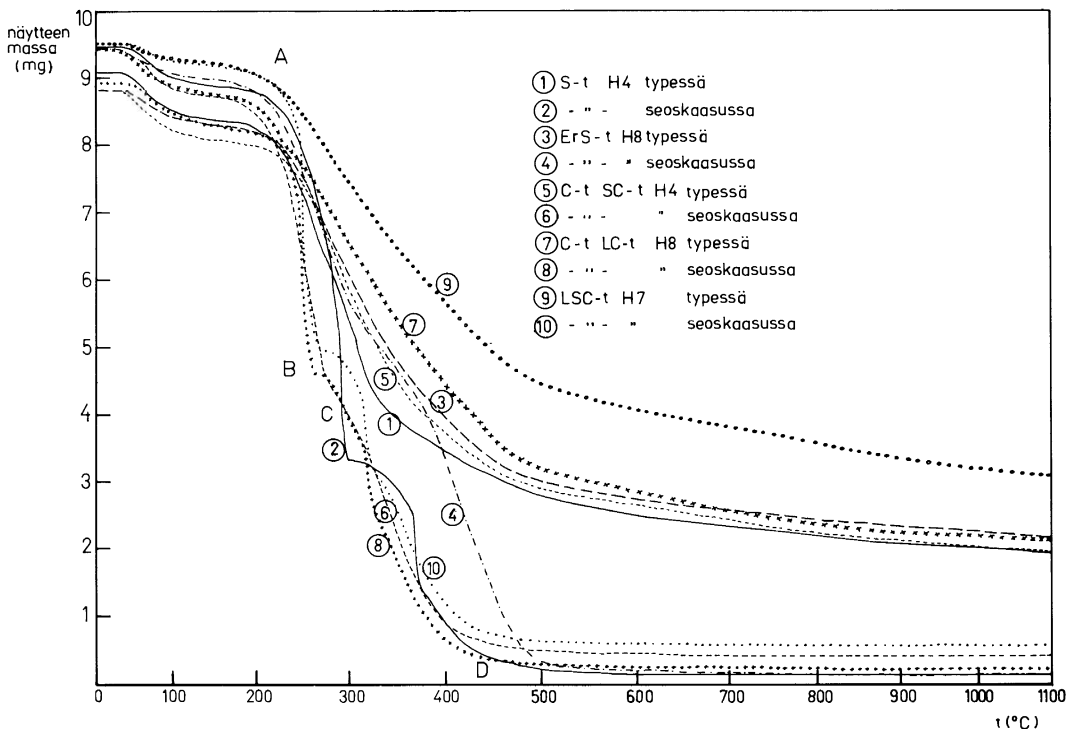
Kuvassa 3 on esitetty eräiden turvenäytteen termogrammit sekä typpi- että seoskaasussa. Käyriin on merkitty kaksi reaktiota, reaktio A-B (noin 420-640 K) sekä reaktio C-D (noin 540-770 K), jotka osoittautuivat ensimmäisen kertaluvun reaktioksi.

Taulukossa 3 on esitetty reaktioiden keskeiset lämpötilat ja reagoimisprosentit. Turpeen T_0 -lämpötiloilla on keskimäärin vielä pienemmät erot työssä ja seoskaasussa kuin selluloosalla ja eri turvelajit eivät juuri eroa toisistaan T_0 -lämpötilojen suhteen. T_0 - ja T_1 -lämpötilojen erotus työssä on *Sphagnum*- ja *Carex*-turpeilla samaa suuruusluokkaa (noin 170-200 K), mutta met-

Taulukko 3. Reaktio A-B T_{O_2} , T_S - ja T_I -lämpötilat (K) ja reagoimisprosentit ($100 \times y$) typpi- ja seoskaasussa.

Table 3. The T_{O_2} , T_S and T_I temperatures and the reaction percentages of the reaction A-B under nitrogen and mixed gas atmospheres.

Näyte	Typessä — Nitrogen					Seoskaasussa — Mixed gas			
	H	T_{O_2}	T_S	T_I	%	T_{O_2}	T_S	T_I	%
S-t Palustria	1	443	569	609	53,5	430	525	536	43,0
S-t Acutifolia	2	436	567	600	50,6	430	549	572	50,9
ErS-t	3	441	567	612	47,2	427	556	573	72,8
S-t	4	447	563	601	49,2	421	558	576	62,2
ErS-t	5	415	554	594	44,7	434	539	568	50,1
ErS-t	6	438	555	603	40,4	433	553	581	39,9
ErS-t	7	442	575	631	40,6	450	553	584	41,8
ErS-t	8	434	578	636	44,4	421	543	576	38,1
C-t Sc-t	4	435	573	620	43,6	424	525	550	48,4
C-t	5	418	558	610	45,0	448	558	572	44,7
C-t Sc-t	6	424	571	621	36,3	439	526	548	65,8
C-t Lc-t	7	425	573	629	39,7	434	525	544	47,3
C-t Lc-t	8	440	582	632	36,9	431	522	538	47,3
LSC-t	7	425	638	762	50,7	439	529	543	45,6



Kuva 3. Eräiden turvenäytteiden termogrammit työssä ja seoskaasussa.

Fig. 3. The thermogrammes of some peat samples under nitrogen and mixed gas atmospheres.

Taulukko 4. Reaktion A-B aktivoitumisenergian, reaktionopeusvaktion ja frekvenssitekijän arvot T_S -lämpötilassa, typpi- ja seoskaasussa.

Table 4. The values of the activation energies, the rate constants and the pre-exponential factors of the reaction A-B at T_S temperatures under nitrogen and mixed gas atmospheres.

Näyte	Tyypissä						Seoskaasussa									
	T_S		E^* kJ mol ⁻¹		-log k		log A		T_S		E^* kJ mol ⁻¹		-log k		log A	
	H	K	yht. (9)	yht. (10)	yht. (2)	yht. (7)	K	yht. (9)	yht. (10)	yht. (2)	yht. (7)	K	yht. (9)	yht. (10)	yht. (2)	yht. (7)
S-t <i>Palustria</i>	1	569	70	71	2,36	4,09	525	158	159	1,94	13,81					
S-t <i>Acutifolia</i>	2	562	73	74	2,33	4,52	549	112	114	2,12	8,65					
ErS-t	3	567	70	70	2,36	4,10	556	147	151	2,01	13,04					
S-t	4	563	79	80	2,30	5,08	558	147	150	2,02	11,93					
ErS-t	5	554	67	68	2,36	4,01	539	105	106	2,14	8,11					
ErS-t	6	555	70	70	2,34	4,24	553	102	103	2,17	7,49					
ErS-t	7	575	61	61	2,43	3,07	553	102	101	2,18	7,43					
ErS-t	8	578	61	62	2,43	3,11	543	90	90	2,21	6,47					
C-t Sc-t	4	573	70	70	2,37	4,01	526	109	109	2,10	8,71					
C-t	5	558	64	64	2,39	3,57	558	144	146	2,03	11,55					
C-t Sc-t	6	571	63	64	2,41	3,40	526	151	150	1,96	12,97					
C-t Lc-t	7	573	58	58	2,45	2,86	525	180	178	1,88	15,94					
C-t Lc-t	8	582	67	68	2,40	3,62	522	224	223	1,78	20,56					
LSC-t	7	638	36	36	2,75	0,19	529	174	173	1,90	15,24					

säturpeella se on huomattavasti suurempi (noin 340 K) kuvaten hidasta pyrolyysiä. Seoskaasussa vastaava erotus on *Sphagnum*-turpeilla noin 140-150 K, mutta *Carex*- ja metsäturpeella n. 110-120 K, joka kuvaa jälkimmäisten suurempaa reaktiokykyä.

Reagoimisprosentti on keskimäärin *Sphagnum*- ja *Carex*-turpeilla hieman suurempi seoskaasussa kuin tyypissä poiketen selluloosta, jota metsäturpe tältä osin muistuttaa.

Taulukossa 4 on esitetty tutkittujen näytteiden kineettisten suureiden arvot T_S -lämpötilassa. Aktivoitumisenergian arvot *Sphagnum*- ja *Carex*-turpeella ovat noin 60-75 kJ mol⁻¹, mutta maatumisasteella ei näytä olevan merkitystä. Samoin näiden turpeiden log k- ja log A-arvot ovat keskenään samaa suuruusluokkaa.

Metsäturpeella sitävastoin on huomattavasti alhaisemmat aktivoitumisenergian, reaktionopeusvaktion ja frekvenssitekijöiden arvot, mikä osoittaa sen pyrolysoitumisen tapahtuvan huomattavasti hitaammin.

Seoskaasussa *Sphagnum*-turpeen aktivoitumisenergiat vaihtelevat välillä n. 90-160 kJ mol⁻¹ ja aktivoitumisenergialla voidaan todeta olevan pienenevä suunta maatumisasteen kasvaessa samoin kuin log k ja log A-arvoillakin. *Carex*-turpeella sitä vastoin aktivoitumisenergia, log k- ja log A-arvot kasvavat suhteellisen voimakkaasti ja lähes lineaarisesti maatumisasteen funktiona ja

ovat selvästi suuremmat kuin *Sphagnum*-turpeella.

Metsäturpe reagoi huomattavan voimakkaasti seoskaasussa ja sen reagoimiskyky on selvästi suurempi kuin *Sphagnum*-turpeen. Tyypissä tulokset olivat päinvastaiset. Tämä kuvanee metsäturpeen suhteellisen alhaista happipitoisuutta.

Taulukko 5. Reaktion C-D T_O , T_S - ja T_I -lämpötilat (K) ja reagoimisprosentit (100 × y) seoskaasussa.

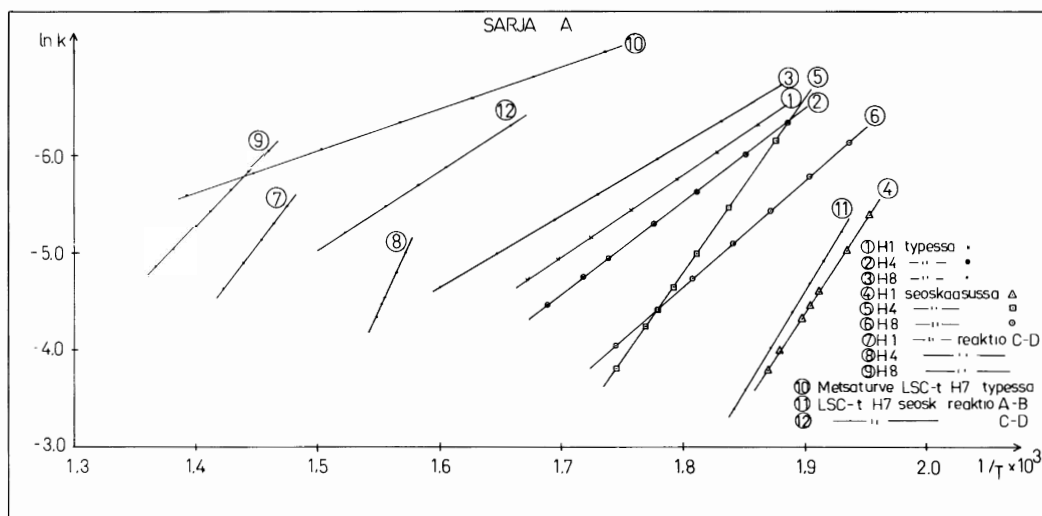
Table 5. The T_O , T_S and T_I temperatures and the reaction percentages of the reaction C-D under mixed gas atmosphere.

Näyte	H	T_O	T_S	T_I	%
S-t <i>Palustria</i>	1	639	687	774	29,6
S-t <i>Acutifolia</i>	2	600	656	775	46,8
ErS-t	3	612	650	736	24,0
S-t	4	601	643	666	27,7
ErS-t	5	611	660	748	37,7
ErS-t	6	629	694	784	40,1
ErS-t	7	646	698	772	41,8
ErS-t	8	626	708	784	47,9
C-t Sc-t	4	553	626	732	43,7
C-t	5	572	657	766	50,7
C-t Sc-t	6	548	619	698	29,4
C-t Lc-t	7	578	635	733	41,1
C-t Lc-t	8	584	625	709	36,0
LSC-t	7	543	632	732	46,7

Taulukko 6. Reaktion C-D aktivoitumisenergian, reaktionopeusvaktion ja frekvensitekijän arvot T_S -lämpötilassa seoskaasussa.

Table 6. The values of the activation energies, the rate constants and the pre-exponential factors of the reaction C-d at T_S temperatures under mixed gas atmosphere.

Näyte	H	T_S K	$E^* \text{kJ mol}^{-1}$		-log k yht. (2)	log A yht. (7)
			yht. (9)	yht. (10)		
S-t <i>Palustria</i>	1	687	136	134	2,24	8,01
S-t <i>Acutifolia</i>	2	656	209	210	2,01	14,66
ErS-t	3	650	96	95	2,34	5,33
S-t	4	643	221	223	1,97	16,07
ErS-t	5	660	102	102	2,32	5,77
ErS-t	6	694	101	100	2,38	5,19
ErS-t	7	698	115	114	2,33	6,23
ErS-t	8	708	110	110	2,36	5,77
C-t Sc-t	4	626	89	89	2,35	5,05
C-t	5	657	84	84	2,41	4,27
C-t Sc-t	6	619	226	228	1,93	17,24
C-t Lc-t	7	635	73	73	2,44	3,56
C-t Lc-t	8	625	97	96	2,31	5,75
LSC-t	7	632	67	68	2,47	3,09



Kuva 4. $\ln k$ vs. $1/T$ *Sphagnum*- ja metsäturvenäytteille tyypessä ja seoskaasussa.

Fig. 4. The plot of $\ln k$ vs. $1/T$ for the *Sphagnum* and woody peat samples under nitrogen and mixed gas atmospheres.

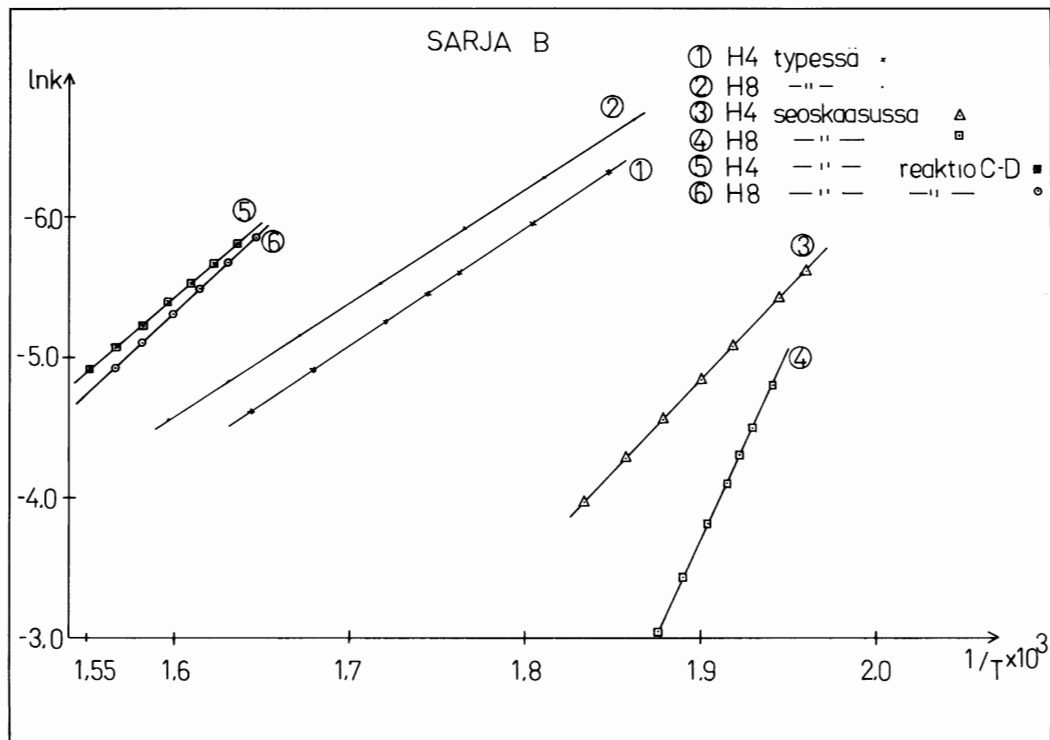
TURVE, REAKTIO C-D (NOIN 540-770 K)

Taulukossa 5 on esitetty reaktion C-D tärkeimmät lämpötilat sekä reagoimisprosentit seoskaasussa. *Carex*- ja metsäturpeella nämä lämpötilat ovat noin 30-40 K alhaisemmat kuin *Sphagnum*-turpeella, mutta reagoimisprosentit ovat samaa suuruusluokkaa.

Taulukossa 6 on esitetty kineettisten suureiden arvot T_S -lämpötilassa. *Sphagnum*-

turpeella on aktivoitumisenergia keskimäärin 110-120 kJ mol^{-1} , *carex*-turpeella n. 70-90 kJ mol^{-1} ja metsäturpeella vain 67 kJ mol^{-1} sekä samassa järjestyksessä pienenevät log k- ja log A-arvot. Tämä osoittaa, että *sphagnum*-turve on nyt reaktiivisin.

Kuvissa 4 ja 5 on esitetty $\ln k$ $1/T$:n funktiona eräille näytteille. Kuvista voidaan todeta, että koepisteet noudattavat hyvin yhtälöä (2).



Kuva 5. $\ln k$ vs. $1/T$ *Carex*-turvenäytteille työssä ja seoskaasussa.

Fig. 5. The plot of $\ln k$ vs. $1/T$ for *Carex* peat samples under nitrogen and mixed gas atmospheres.

YHTEENVETO

Kun verrataan yhtälöiden (9) ja (10) avulla laskettuja aktivoitumisenergioiden arvoja, niiden voidaan katsoa olevan samat. Nair ja Ninan ovat tutkimuksissaan todenneet, että Horowitz ja Metzger'in menetelmällä saadaan suurempia arvoja kuin muilla menetelmillä. Tämä tutkimus ei vahvista mainittua kantaa.

Regressiokertoimet ovat kummassakin tapauksessa suuruudeltaan välillä 0,96—1,00. Lisäksi totesimme $\ln \ln 1/y = f(1/T)$ olevan lineaarisen. Molemmat edellä mainitut seikat osoittavat reaktioiden todella olevan 1. kertalukua.

Pieni ainemäärä TG-analytiikassa vaikuttaa yleensä siihen suuntaan, että E^* :n, k :n ja A:n arvot kasvavat näytekoon pienentyessä, mutta havaitsimme samalla systeemin erotuskyvyn paranevan toistettavuuden kärsimättä.

Sphagnum- ja *Carex*-turpeet pyrolysoituvat työssä lähes samalla lailla, mutta metsäturpe poikkeaa niistä hitaamman pyrolysoitumisen vuoksi.

Seoskaasussa *Carex*- ja metsäturpe ovat selvästi reaktiivisimpia reaktiossa A-B ja *Carex*-turpeen reagoimiskyky kasvaa johdonmukaisesti maatumisasteen kasvaessa. *Sphagnum*-turpeella reaktiot hidastuvat lievästi maatumisasteen kasvaessa.

Reaktiossa C-D *Sphagnum*-turpe on sitävastoin reaktiivisempi kuin *Carex*- ja metsäturpe.

Huomattavimmat erot reagoimisessa eri olosuhteissa on metsäturpeella, joka on hyvin reaktiivinen seoskaasussa reaktiossa A-B, mutta muissa olosuhteissa sen reagoitukyky on heikko.

Esimerkiksi taulukosta 6 nähdään, että *Sphagnum*-turpeen maatumisastetta edustavat H2 ja H6 näytteet poikkeavat reagoimiltaan selvästi muista. Tämä kuvaa hyvin sitä vaikeutta, mikä on turpeen silmämääräisessä lajittelussa ja muodostuvia eroja, kun näytteet ovat turveseoksia.

Turvelajien väliset erot ovat niin suuret, että esim. turpeesta pyrolysoituvien kaasujen tutkimuksissa tulee kiinnittää erityistä huomiota lähtöaineeseen.

KIRJALLISUUS

- Broido, A. 1969: A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. — *J. Polymer Sci. A2*, vol. 7: 1761—1773.
- Broido, A. 1966: — in *Pyrodynamics* 4: 243.
- Domburgs, G. ja Sergeeva, V. N. 1967: Thermal decomposition of hydrotropic aspen lignin. III. Thermographic study of thermal decomposition process. — *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* 6: 744.
- Dugan, P. ja Moran, V. J. 1970: Thermal analysis of coal in presence of air — *Fuel* 49: 415—424.
- Halpern, Y. ja Patai, S. 1969: Pyrolytic reactions of carbohydrates. Part VII. Simultaneous DTA—TGA study of the thermal decomposition of cellulose in vacuo. — *Israel J. Chem.* 7: 691—696.
- Horowitz, H. H. ja Metzger, G. 1963: A new analysis of thermogravimetric traces. — *Anal. Chem.* 35: 1464—1468.
- Kononova, M. M. 1971: — in *Pocvovedenie* 6: 35—44.
- Lipska, A. E. ja Parker, W. J. 1966: Kinetics of the pyrolysis of cellulose in the temperature range 250—300°C. — *J. Appl. Polymer Sci.* 10: 1439—1453.
- Madorsky, S. L., Hart, V. E. ja Straus, S. 1956: Pyrolysis of cellulose in a vacuum. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 56: 343—354.
- Nair, C. G. R. ja Ninan, K. N. 1978: Thermal decomposition studies. Part X. Thermal decomposition kinetics of calcium oxalate monohydrate — Correlations with heating rate and sample mass. — *Thermochimica Acta* 23: 161—169.
- Paulik, G. ja Weltner, M. 1958: Über die derivative thermogravimetrische Analyse von Torfen und Torfbestandteilen. — *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 36: 159—184.
- Schwenker, R. F. ja Beck, L. R. 1963: Study of pyrolytic decomposition of cellulose by gas chromatography. — *J. Polymer Sci. C2*: 331—340.
- Stone, R. L. 1960: Differential thermal analysis by the dynamic gas technique. — *Anal. Chem.* 32: 1582—1588.
- Tang, M. M. ja Neill, W. K. 1964: Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of α — 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.
- Weinstein, M. ja Broido, A. 1970: — in *Combustion Sci. Technol.* 1: 287.
- Weltner, M. 1965: Derivative thermogravimetric investigation of the combustion of coals. — *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 43: 89—98.

SUMMARY:

THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH. PART II. ON THE KINETICS OF DIFFERENT PEAT TYPES

This study involves the determination of some kinetic parameters of the various peat samples. Also, the effect of the peat type and the degree of the humification to the kinetics of the pyrolysis was of interest. These experiments were performed both in the inert gas and in the air nitrogen gas mixture. The energy of the activation as well as the rate constant clarify the changes of the matter during the pyrolysis. These facts are met, if we want to distinguish the nature and the behaviour of the products formed in the pyrolysis.

The kinetic parameters were calculated

using two different methods, both giving the similar results. The reference substance employed was cellulose since it is one of the main components of the peat and its pyrolysis is well studied. We conclude, that the pyrolysis of the peat can be investigated assuming the first order kinetics.

Further, the differences between the peat types were considerable which leads to the fact, that the selection of the peat type reflects the gaseous products formed during the pyrolysis and is important e.g. in the gasification studies.