

**TERMOGRAVIMETRIAN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET
POLTTOAINETUTKIMUKSISSA
OSA V**

POLTTOAINEIKSI SOVELTUVIEN MATERIAALIEN PYROLYYSIN KINETIIKASTA

THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH
PART V

ON THE KINETICS OF THE PYROLYSIS OF MATERIALS SUITABLE FOR FUEL

Olemme jatkaneet tutkimuksiamme kiinteiden polttoaineiden pyrolysoitumisesta. Tällä kertaa tutkitut materiaalit olivat olki (ohra ja kaura), kuusi, mänty, vaivaiskoivu, suokannot, kaksi poikkeavaa turvenäytettä ja kreosoottiojlyllä kyllästetyt, käytöstä poistetut ratapölkyt.

Reaktioiden aktivoitumisenergiat on laskettu yhtälöillä (Horowitz 1963, Broido 1969)

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

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

$$\text{Yhtälöissä } y = (W_t - W_o) / (W_o - W_i), \quad (3)$$

missä

W_t = näytteen massa ajanhetkellä t

W_o = näytteen alkumassa

W_i = näytteen massa reaktion päättyessä

Frekvenssitekijä on laskettu yhtälöstä (Horowitz 1963)

$$A = \frac{q \times E^*}{RT_s^2 \times e^{-E^*/RT_s}} \quad (4)$$

ja reaktionopeusvakio yhtälöstä (Broido 1969)

$$k = A e^{-E^*/RT} \quad (5)$$

Laskut on suoritettu ABC-80-minutietokoneelle laadituilla BASIC-ohjelmilla.

Tutkimuslaitteisto ja -menetelmät olivat samat kuin aikaisemmissa tutkimuksissamme. (Tummavuori ja muut 1978, 1979).

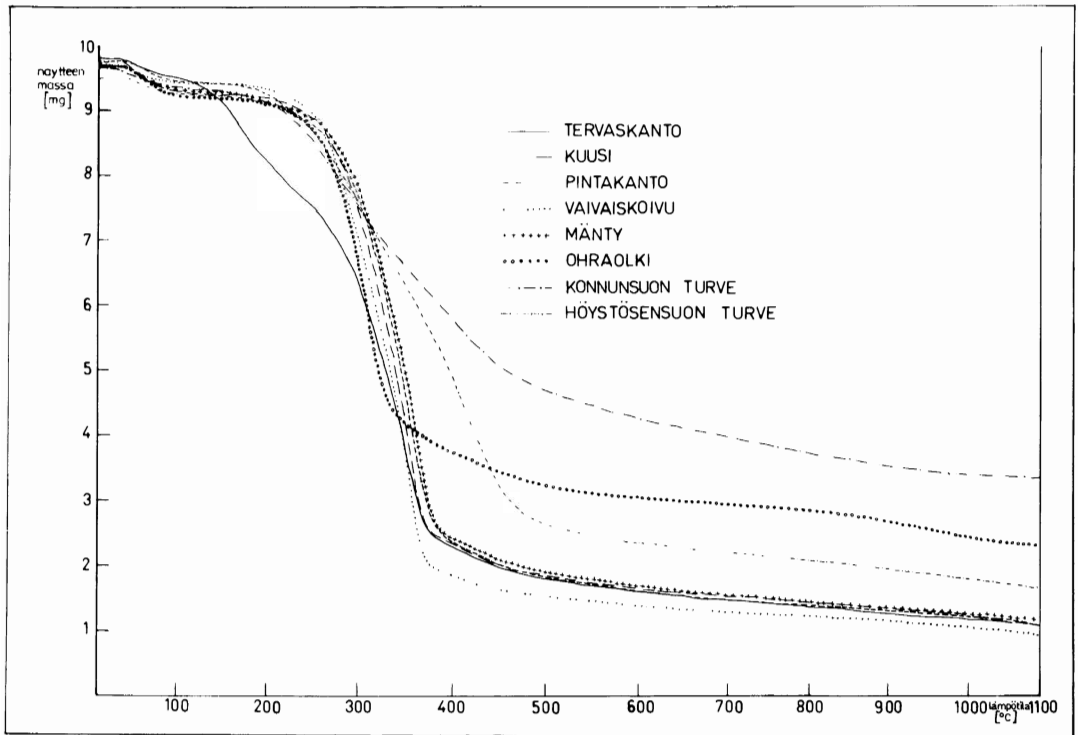
Kuvassa 1 ja taulukossa 1 ovat työssä suoritettujen ajojen termogrammit ja niistä lasketut kineettiset suureet.

Kanto- ja havupuunäytteet pyrolysoituvat lähes samalla tavalla, minkä osoittavat ainoastaan 11°C:n erot T_s -lämpötiloissa ja yhtä suuret haihtuvien komponenttien määrät. Aktiivisuusenergiansa (105 kJ) mukaan nopeimmin reagoi kuusi. (Eickner 1962, Hirata 1974, Kortshunov 1969, Patzak 1972, Prosinski 1976, Rusche 1973, Topf 1971). Vaivaiskoivun aktivoitumisenergia

Kirjoittajien osoitteet — *Authors' addresses:*

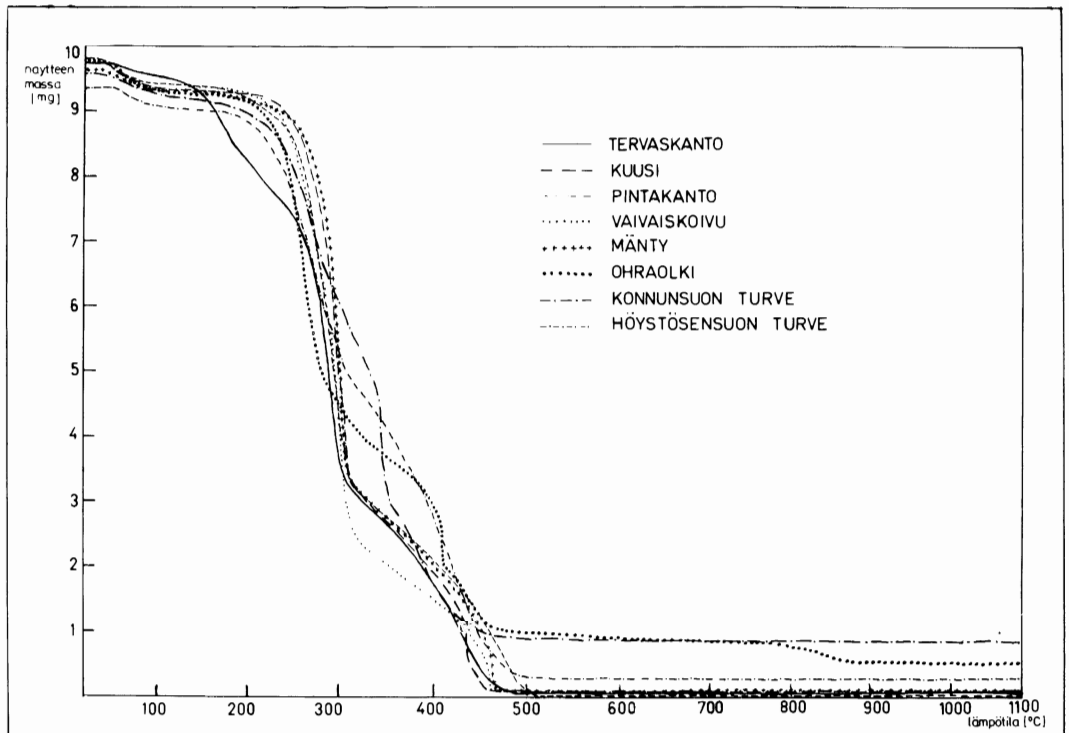
¹⁾ Kemian laitos, Jyväskylän yliopisto, Kyllikinkatu 1—3, 40100 Jyväskylä 10

²⁾ Valtion Polttoainekeskus (Vapo), Yrjönkatu 42, 40100 Jyväskylä 10



Kuva 1. Eräiden kiinteiden polttoaineiden termogrammit typpiäatmosfäärissä.

Fig. 1. The thermogrammes of some solid fuels in nitrogen atmosphere. (—) pitchy stump; (---) spruce; (-·-·-·) stump from the top layer of the peat production area; (·-·-·-·) dwarf birch; (+ + + + +) pine; (ooooo) oat straw; (-·-·-·) the peat sample from Konnunsuo; (-·-·-·) the peat sample from Höytösensuo.



Kuva 2. Eräiden kiinteiden polttoaineiden termogrammit seoskaasussa.

Fig. 2. The thermogrammes of some solid fuels in mixed gas atmosphere. The notations are same as in fig. 1.

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

Table 1. The T_0 , T_s and T_e temperatures, the reaction percentages (100-y) and the values of kinetic quantities of the samples in nitrogen atmosphere.

Näyte — sample	T_0 K	T_s K	T_1 K	%	E* kJ·mol ⁻¹		-log k yht. (5)	log A yht. (4)
					yht. (1)	yht. (2)		
1 Kuusi — spruce	465	614	648	72.2	105	106	2.25	6.72
2 Mänty — pine	446	623	659	72.0	94	97	2.31	5.70
3 Tervaskanto — resinous stump (pine)	502	612	648	55.4	98	100	2.28	6.16
4 Pintakanto — stump above ground	396	618	659	72.8	98	100	2.28	6.10
5 Vaivaiskoivu — <i>Betula nana</i>	443	610	647	78.1	87	90	2.32	5.27
6 Ohraolki näyte 1 — barley straw, sample 1	454	581	613	52.6	127	127	2.12	9.25
7 Ohraolki näyte 2 — barley straw, sample 2	453	578	611	59.1	120	122	2.14	8.79
8 Kauraolki oat straw	431	587	616	57.7	106	109	2.20	7.41
9 Konnunsuon turve — Konnunsuo peat	433	629	741	46.8	37	37	2.73	0.33
10 Höystösensuon turve — — Höystösensuo peat	439	665	751	69.7	48	50	2.66	1.17

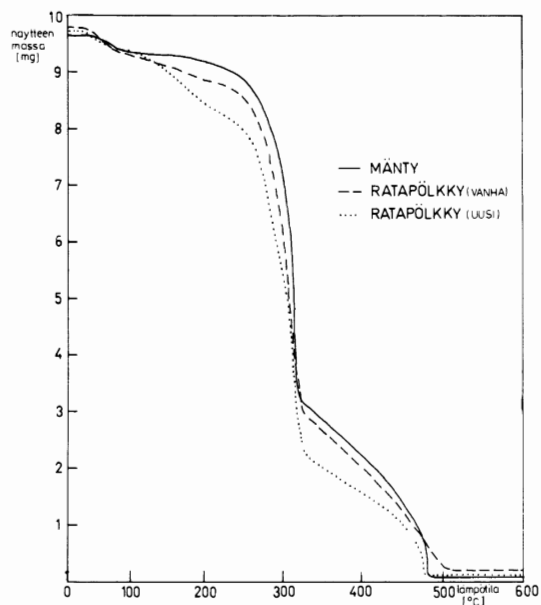
(87 kJ) on hieman alhaisempi kuin em. näytteillä ja aikaisemmin tutkituilla lehtipuunäytteillä, mikä johtunee vaivaiskoivun suuremmasta tiheydestä muihin lehtipuihin nähden. (Tummavuori 1978, 1979).

Tutkitut olkinäytteet poikkesivat melkoisesti puunäytteistä, koska niistä muodostui huomattava määrä hiiltä (25–30 %), kun taas puunäytteistä muodostui noin 15 %. (Tummavuori 1978, Hirata 1974). Oljen reagoiminen on suhteellisen nopeata, minkä osoittavat suuret log k:n ja log A:n arvot.

Kuvassa 1 on esitetty myös Konnunsuon ja Höystösensuon turvenäytteiden termogrammit, jotka on otettu mukaan siksi, että ne poikkeavat aikaisemmin tutkituista turpeista. Höystösensuosta otetun näytteen lämpöarvo on noin 8000 kJ/kg suurempi kuin turpeella keskimäärin. Konnunsuon turpeen haihtuvien aineiden määrä on n. 61 %, joka on alhainen, kun taas Höystösensuon turpeen haihtuvien aineiden määrä oli lähes normaali. Kummankin turvenäytteen aktivoitumisenergian, reaktionopeusvaki ja frekvenssitekijän arvot ovat huomattavasti pienemmät kuin turpeella keskimäärin. (Tummavuori 1978).

Kuvassa 2 ja taulukossa 2 ovat seoskaasussa suoritettujen tutkimusten tulokset. Näiden palokäyrien ja kineettisten suureiden mukaan kiivaimmin palaa mänty ja hitaimmin kuusi ja pintakanto. (Prosiniski

1976, Rusche 1973, Topf 1971). Tervaskanto eroaa edellä mainituista nyt huomattavasti. Vaivaiskoivun reaktiot vastaavat tavallista koivua. Ohraoljen pääreaktion lähtölämpötila on samaa suuruusluokkaa kuin koivulla. Koivuun verrattuna oljen aktivoi-



Kuva 3. Männyn sekä uuden ja vanhan ratapölkyn termogrammit.

Fig. 3. The thermogrammes of pine (—); old railway sleeper (---); and new railway sleeper (·····) in mixed gas atmosphere.

Taulukko 2. Näytteiden T_o , T_s ja T_l -lämpötilat (K), reagoimisprosentit (100-y) sekä kineettisten suureiden arvot seoskaasussa.

Table 2. The T_o , T_s and T_e temperatures, the reaction percentages (100-y) and the values of kinetic quantities of the samples in mixed gas atmosphere.

Näyte — sample	T_o K	T_s K	T_l K	%	E^* kJ·mol ⁻¹		-log k yht. (5)	log A yht. (4)	Tuhka %
					yht. (1)	yht. (2)			
Kuusi — spruce	470	584	603	64.4	126	127	2.12	9.17	0.75
2 Mänty — pine	445	587	598	63.5	196	199	1.94	15.63	1.08
3 Tervaskanto — resinous stump (pine)	502	573	589	56.9	158	159	2.01	12.39	0.26
4 Pintakanto — stump above ground	429	574	604	65.4	130	128	2.10	9.65	0.10
5 Vaivaiskoivu — Betula nana	433	577	600	72.9	118	121	2.14	8.69	0.86
6 Ohraolki näyte 1 — barley straw, sample 1	442	547	567	45.7	153	153	1.99	12.60	5.60
7 Ohraolki näyte 2 — barley straw, sample 2	445	545	571	54.4	153	152	1.99	12.61	5.12
8 Kauraolki — oat straw	426	550	581	54.8	116	115	2.12	8.85	4.26
9 Konnunsuon turve — Konnunsuo peat	430	576	625	49.3	67	66	2.40	3.62	9.24
10 Höystösuon turve reaktio 1 — Höystösuon peat, reaction 1	431	557	594	44.4	77	77	2.30	4.90	
11 Höystösuon turve reaktio 2 — Höystösuon peat, reaction 1	635	714	793	42.3	118	117	2.34	6.25	3.10
12 Ratapölkky (vanha) — railroad sleeper, old	493	581	607	65.6	172	171	1.99	13.42	2.16
13 Ratapölkky (uusi) railroad sleeper, young	501	584	608	72.0	139	142	2.08	10.48	1.18

tumisenergian arvo on huomattavasti suurempi, mutta oljen reagoimisprosentti on pienempi. (Tummavuori 1978). Oljen ”jälkipalamisalue” on huomattavan laaja. Kauran ja ohran olki poikkeavat toisistaan hieman pääreaktionsa osalta, mutta erot eivät ole kovin merkitseviä.

Kaikilla olkinäytteillä tapahtui vielä painonmenetyks 800—850°C:ssa, joka johtuu tässä lämpötilassa tuhkan sulamisen yhteydessä haihtuvista metalliyhdisteistä. Samalla tuhka muuttui lasimaiseksi sintrautuessaan.

Konnunsuon turpeen paloreaktiosta ei pystytty määrittämään kuin yksi ensimmäisen kertaluvun reaktioalue, sillä näytteen palaminen jakautui useaan suhteellisen pienen reaktioalueeseen, joita ei voi käsitellä ensimmäisen kertaluvun mukaan. (Broido 1969). Höystösuon näytteelle sen sijaan voidaan erottaa kaksi turpeelle tyypillistä reaktiota, joiden aktivoitumisenergiat poikkeavat aiemmin tutkituista turvenäytteistä. (Tummavuori 1978). Nämä kaksi ”hajanäytettä” vahvistavat käsitystä turpeen luokitelun vaikeudesta ja turvemateriaalin heterogeenisyydestä raaka-aineena.

Viimeaikoina on keskusteltu erilaisilla

lahontorjunta-aineilla käsiteltyjen puiden polttamisesta, koska siinä yhteydessä saatetaan syntyä myrkyllisiä aineita. Ratapölkky muodostavat huomattavan osan lahontorjunta-aineilla käsitellystä puutavarasta (vuonna -78 valmistettiin n. 400 000 pölkkyä), joka vuosittain jää jätteeksi. Tästä syystä tutkimme ratapölkyn raaka-aineena käytettävän männyn, vastakyllästetyn ja käytöstä poistetun ratapölkyn palo-ominaisuuksia.

Taulukossa 2 on esitetty tutkimusten tulokset sekä kuvassa 3 näytteiden termogrammit seoskaasussa.

Kuvasta voidaan havaita, että kyllästetystä puutavarasta alkaa voimakas haihtuminen huomattavasti ennen männyn syttymispistettä. Odotetusti poistuvien aineiden määrä on suurempi vastakyllästetyssä pölkkyssä. Palamisen alettua kyllästettyjen puutavaranäytteiden palokäyrät poikkeavat selvästi puhtaasta mäntynäytteestä, mikä osoittaa kyllästysaineiden haihtumisen tapahtuvan koko paloalueella.

Koska emme ole suorittaneet palokaasujen tarkempaa analysointia, on vaikea sanoa, mitä myrkyllisiä aineita mahdollisesti

muodostuu. Käytettyjen ratapölkkyjen turvallinen polttaminen kuitenkin edellyttää syntyvien palokaasujen tarkan tutkimisen,

koska muutokset palo-ominaisuuksissa mäntyyn verrattuna ovat näinkin selvät.

KIRJALLISUUSVIITTEET

Broido, A. 1969: A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data. — *J. Polym. 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.

Hirata, T. 1974: Effects of Inorganic Salts on Pyrolyses of Wood and Cellulose, Measured with Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis Techniques. I Kinetics of the Pyrolyses of Untreated Wood and Cellulose in Vacuo. — *Bull. Gov. For. Exp. Sta. N:o* 263; 1—16.

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

Kortshunov, Ju. N. 1969: Puuaineksen, selluloosan ja ligniinin termisen hajoamisen kokonaisprosessin kinetiikka. — *Gidrolizn. i lesohim. prom. no.* 7; 10—12.

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

Prosiński, S. ja Zakrzewski, R. 1976: Termogravimetryczna analiza drewna w warunkach dynamicznych. — *Zesz. Probl. Postepow Nauk Roln.* 185; 103—107.

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.

Topf, P. 1971: Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 180°C — Erste Mitteilung: Stand der Forschung. — Holz als Roh- und Werkstoff 29 (7); 269—275.

Topf, P. 1971: Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 180°C — Zweite Mitteilung: Versuche zur Frage der Selbstentzündung, des Gewichtsverlustes, des Brennwertes und der Elementaranalysen. — Holz als Roh- und Werkstoff 29 (8); 295—300.

Tummavuori, J., Venäläinen, H. ja Nyrönen, T. 1978: Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa I Sovellusmahdollisuuksista 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.

Tummavuori, J., Venäläinen, H. ja Nyrönen, T. 1978: Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa III Kiinteiden polttoainetutkimuksissa. Osa IV Paineen alentamisen vaikutus pyrolyysiin. — *Suo* 29 (5); 99—104.

Tummavuori, J., Venäläinen, H. ja Nyrönen, T. 1979: Termogravimetrian käyttömahdollisuudet polttoainetutkimuksissa. Osa IV Paineen alentamisen vaikutus pyrolyysiin. — *Suo* 30 (1); 1—5.

SUMMARY:

THE USABILITY OF THE THERMOGRAVIMETRY IN FUEL RESEARCH PART V

ON THE KINETICS OF THE PYROLYSIS OF MATERIALS SUITABLE FOR FUEL

This work completes our previous thermogravimetric investigations of domestic solid fuels. In this part, we have mainly concentrated on the pyrolysis of less common fuels e.g. straw, stumps and rejected, old railway sleepers. These cannot, of course, be regarded as significant fuel sources but locally and we wanted to show that the kinetics of their pyrolysis shows no exceptional behaviour as compared with previous materials.

Two peat samples were investigated

because they differ from the other peat samples by their kinetic properties.

The straw ash, however, has a surprisingly low melting point, which can be detected from the TG-curves.

The utilization of used railway sleepers needs additional investigations, because the impregnating substances seem to evaporate in the course from the beginning to the end of the combustion. The safe use of the railway sleepers provides the determination of the toxicity of these substances.