

SATAKUNNAN AMMATTIKORKEAKOULU

Veli-Pekka Niinikoski

POMMIKALORIMETRIN IKA C200 VALIDOINTI JA KÄYTTÖ LÄMPÖARVON  
MÄÄRITYKSESSÄ

Tekniikka Pori  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
2007

# POMMIKALORIMETRIN IKA C200 VALIDOINTI JA KÄYTTÖ LÄMPÖARVON MÄÄRITYKSESSÄ

Niinikoski, Veli-Pekka  
Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Joulukuu 2007  
Vanha-aho, Tuula  
UDK: 536.6, 536.662, 662.8  
Sivumäärä: 66

Avainsanat: pommikalorimetri, kalorimetria, lämpöarvo, polttoaineet, validointi

---

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia IKA C200 pommikalorimetrillä eri polttoaineiden lämpöarvoja ja suorittaa kalorimetrillä saatujen tulosten perusteella laitteen validointi. Lisäksi tarkoituksena oli tehdä yksinkertaistetut käyttöohjeet kalorimetrin mukana tulleen ohjekirjan pohjalta tulevia oppilastöitä varten.

Työn teoriaosuudessa käsiteltiin yleisesti kalorimetriaa sekä mitä kalorimetrillä ja pommikalorimetrillä tutkitaan. Päämielenkiinto kohdistui kuitenkin pommikalorimetrin käyttöön ja sillä saatuihin tuloksiin. Yhtenä osa-alueena teoriassa tutustuttiin myös lämpöarvoon ja kuinka pommikalorimetrillä saadut lämpöarvon tulokset voitiin muuntaa polttoaineen kosteutta vastaavaksi. Lämpöarvon muuntamisen tarkoituksena oli saada sopivat vertailuarvot polttoaineen toimittajan antamiin tai kirjallisuudesta saatuihin tyyppisiin arvoihin.

Kokeellisessa osuudessa käytiin läpi näytteen esikäsittelymenetelmät, jotka perustuivat standardeihin, sekä pommikalorimetrin käyttö kuvin havainnollistaen.

Pommikalorimetrin validoinnissa käytettiin tutkittavana polttoaineena puupellettejä, koska niiden lämpöarvojen tulokset havaittiin olevan vähiten toisistaan eroavia, näytteiden tasalaatuisuuden vuoksi. Validoinnissa käytettiin hyväksi pellettien lämpöarvoanalyysistä saatua keskiarvoa, keskihajontaa sekä minimi- ja maksimiarvoa.

Jokaiselle polttoaineelle tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä ja näiden tuloksista laskettiin keskiarvo. Keskiarvon perusteella määritettiin vielä polttoaineille haluttua kosteutta vastaava lämpöarvo, jota sitten verrattiin ko. polttoaineen tyyppilliseen arvoon. Pommikalorimetrillä saaduista tuloksista sekä validoinnin perusteella voidaan sanoa pommikalorimetri IKA C200 tuottavan hyvinkin luotettavia tuloksia polttoaineen koostumuksesta riippumatta.

# VALIDATION OF THE BOMB CALORIMETER IKA C200 AND OPERATING IT IN THE DETERMINATION OF THE HEAT VALUE

Niinikoski, Veli-Pekka  
Satakunta University of Applied Sciences  
Degree Programme in Chemical Engineering  
December 2007  
Vanha-aho, Tuula  
UDK: 536.6, 536.662, 662.8  
Number of pages: 66

Key words: bomb calorimeter, calorimetry, heat value, fuels, validation

---

The purpose of this thesis was to study the IKA C200 bomb calorimeter in determining the heat value of different types of fuels and to perform validation from the results given by the apparatus. Another purpose was to make simplified operating instructions based on the manual which was included with the bomb calorimeter.

In the theoretical part of the thesis, calorimetry in general and the purposes of a normal calorimeter and a bomb calorimeter are discussed. However the main interest focuses on the use of the bomb calorimeter and the results which it provides. The theoretical part also deals with the heat value and how the results from the bomb calorimeter could be converted to correspond with the actual moisture of the fuel in question. The purpose of the converting was to get suitable comparability with the value given in literature.

The empirical part of the thesis discusses the preprocessing methods of the samples. These methods are based on standards and the use of the bomb calorimeter is displayed with pictures.

In the validation of the bomb calorimeter wood pellets were used as the examined fuel because the results from their heat value tests were found to be least different from each other. This was due to the specimens homogeneity of the sample. Standard deviation, mean value and minimum and maximum values were used to verify the validation.

Each fuel had three parallel determinations and from these determinations mean value was calculated and then converted to correspond with the actual moisture content of the fuel. After the conversion it was then compared to the typical heat value of the sample. On the basis of the results from heat value testing and the results based on the validation it may be said that the bomb calorimeter IKA C200 provides accurate results regardless of the consistency of the fuel.

## JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli tehdä perusteelliset koeajot ja suorittaa validointi IKA® C200-mallin pommikalorimetrille käyttäen eri koostumuksen ja lämpöarvon omaavia polttoaineita.

Pommikalorimetri on uusi laite Satakunnan ammattikorkeakoulun tekniikan Porin yksikön kemiantekniikan laboratoriossa, joten laite piti kalibroida ennen sen käyttöönottoa varsinaisissa määrittelyissä. Kalibroinnin ja käyttöopastuksen suoritti Vesa Rauhala Tamro MedLab Oy:stä. Päivän mittaisen käyttöopastuksen aikana käytiin läpi varsinaiset käyttötoimenpiteet polttoaineiden analyysissä, mahdolliset vikatilanteet ja laitteen kalibrointi.

Laitteen kalibroinnin jälkeen voitiin aloittaa varsinaiset lämpöarvomääritykset. Lämpöarvomääritysten ja validoinnin tarkoituksena oli varmistua laitteen luotettavuudesta lämpöarvon määrittelyssä sekä tehdä laitteen käyttöön soveltuvat toimintaohjeet tulevia opiskelijoita varten.

Työn suorituksessa jokaisesta tutkittavasta polttoaineesta tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä ja niiden keskiarvoa verrattiin joko näytteen toimittajan omiin analyysihin tai jos näytteen alkuperää ei tunnettu niin siinä tapauksessa eri kirjallisuuden lähteistä saatuihin tyypillisiin arvoihin.

# SISÄLLYS

|  |    |
|--|----|
| JOHDANTO .....   | 4  |
| 1. LÄMPÖARVO .....   | 6  |
| 1.1 Kalorimetrinen lämpöarvo .....   | 8  |
| 1.2 Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa.....                               | 9  |
| 1.3 Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa .....                             | 11 |
| 1.4 Lämpöarvon laskeminen alkuaineanalyysin perusteella.....               | 13 |
| 1.5 Lämpöarvon merkitys energiantuotannossa .....                          | 16 |
| 2. KALORIMETRIA JA KALORIMETRI .....                                       | 18 |
| 2.1 Kalorimetrin lämpökapasiteetin laskennallinen määrittäminen .....      | 20 |
| 3. POMMIKALORIMETRI (eng. bomb calorimeter).....                           | 21 |
| 3.1 Pommikalorimetri C200.....   | 26 |
| 4. ANALYYSEISSÄ KÄYTETYT POLTTOAINEET .....                                | 28 |
| 4.1 Polttoöljy.....  | 28 |
| 4.1.1 Raskas polttoöljy.....   | 28 |
| 4.1.2 Kevyt polttoöljy .....   | 29 |
| 4.2 Turve .....  | 30 |
| 4.3 Puupelletti .....  | 31 |
| 4.4 Kivihiili .....  | 33 |
| 4.5 Biodiesel .....  | 35 |
| 4.6 Rypsiöljy .....  | 36 |
| 4.7 Kerosiini eli lentopetroli .....                                       | 38 |
| 4.8 Marinol.....   | 40 |
| 5. KOKEELLINEN OSA.....  | 41 |
| 5.1 Standardin CEN/TS 14780 mukainen näytteen esikäsittely .....           | 42 |
| 5.2 Standardin CEN/TS 14774 mukainen kokonaiskosteuden määrittäminen ..... | 43 |
| 5.2.1 Määrittämiseen tarvittava laitteisto.....                            | 43 |
| 5.2.2 Kosteuspitoisuuden määrittäminen .....                               | 44 |
| 5.3 Pommikalorimetrin käyttö .....   | 45 |
| 6. VALIDOINTI ELI LAADUNVARMISTUS .....                                    | 52 |
| 7. TULOKSET.....   | 57 |
| 7.1 Tulosten tarkastelu .....  | 62 |
| 7.2 Tulosten virhetarkastelu.....  | 64 |
| 8. LÄHTEET.....  | 65 |

## 1. LÄMPÖARVO

Lämpöarvo on polttoaineominaisuus, joka ilmoittaa täydellisessä palamisessa vapautuvan lämpöenergian. Kiinteiden ja nestemäisten polttoaineiden kohdalla lämpöarvo ilmoitetaan tavallisesti megajouleina polttoainekiloa kohti MJ/kg. Kaasumaisilla polttoaineilla lämpöarvo ilmoitetaan yleensä megajouleina tilavuusyksikköä eli kuutiometriä kohti. Tällöin yksikkönä käytetään MJ/m<sup>3</sup>.

Lämpöarvo voidaan ilmoittaa ylempänä lämpöarvona (kalorimetrinen lämpöarvo), alempana lämpöarvona (tehollinen lämpöarvo) tai tehollisena lämpöarvona saapumistilassa (toimituskosteus). Kalorimetrisessä lämpöarvossa palamistuotteena syntyvä ja polttoaineen sisältämä vesi oletetaan palamisen jälkeen nesteeksi, ja tehollisessa lämpöarvossa kaikki vesi oletetaan höyrystyneeksi palamisen yhteydessä. Kalorimetrinen lämpöarvo on siten veden höyrystämiseksi vaadittavan energian verran suurempi kuin tehollinen lämpöarvo. Tehollinen lämpöarvo toimituskosteudessa on alin, koska siinä lämpöarvoa laskettaessa vähennetään energiamäärä joka joudutaan käyttämään polttoaineen luontaisesti sisältämän ja palamisessa syntyvän veden haihuttamiseen.

Kiinteän polttoaineen sisältämää energiamäärää kuvaa parhaiten saapumistilaisen eli käyttökosteudessa olevan näytteen tehollinen lämpöarvo, koska tavallisesti lämmityskattiloissa ei savukaasuja ole mahdollista jäähdyttää niin kylmiksi, että savukaasujen vesihöyry tiivistyisi vedeksi.

Lämpöarvo määritetään kalorimetrisesti eli polttamalla tunnettu määrä polttoainetta puhtaassa hapessa ja mittaamalla vapautuva energiamäärä (pommikalorimetri).

Tavallisesti lämpöarvon määrittäminen tehdään joko tasapainokosteudessa olevalle tai kuivutulle näytteelle. Lämpöarvon määrittämisen jälkeen tuloksena saatu analyysituloksen kalorimetrinen lämpöarvo voidaan muuttaa laskennallisesti haluttua kosteutta vastaavaksi teholliseksi lämpöarvoksi ISO 1928-standardimenetelmän mukaisen yhtälön avulla. /1, s.48, 93/

$$Q_{net,v,m} = \left( Q_{gr,v} - 206[H] \times \frac{100 - M_T}{100 - M} \right) - 23M_T \quad (1)$$

missä,  $Q_{net,v,m}$  = tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa, [J/g]

$M$  = polttoaineen kosteus massaprosentteina

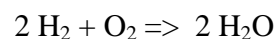
$Q_{gr,v}$  = analysoidun näytteen kalorimetrinen lämpöarvo, [J/g]

[H] = analysoidun näytteen vetypitoisuus painoprosentteina (sisältää myös näytteen kosteuden sisältämän vedyn)

$M_T$  on polttoaineen kosteuspitoisuus, jolle tehollinen lämpöarvo lasketaan; kuivalle polttoaineelle  $M_T = 0$ ; analysikostealle näytteelle  $M_T = M$ ; käyttö-  
kosteudessa olevalle polttoaineelle  $M_T =$  kokonaiskosteus ja  $M$  analysoidun  
näytteen kosteus (analyysikosteus) painoprosentteina. /1, s.93/

Laskuesimerkkinä puupelletin tehollinen lämpöarvo, kun kosteus on 6,2 %.

Oletetaan kosteuden olevan puhdasta vettä, joten siinä olevan vedyn määrä saadaan reaktioyhtälöstä.



Koska veden määrä painoprosentteina on 6,2 %, niin sen määrä grammoina saadaan seuraavasti, kun tiedetään näytteen massa (*Taul. 13*).

$$1,2066\text{g} * 0,062 = 0,0748\text{g}$$

Reaktioyhtälöstä (1) saadaan /2, s.5/ :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) : M(\text{H}_2\text{O}) \quad (1)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0748\text{g} : 18,016 \text{ g/mol} = 0,00415 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2)$$

$$\Rightarrow m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) * M(\text{H}_2) = 0,00415 \text{ mol} * 2,016 \text{ g/mol} = 0,00837 \text{ g}$$

Kun vielä tiedetään vedyn osuus kuiva-aineessa (6,0 %), saadaan laskettua vedyn kokonaisuus näytteen massasta painoprosenteina.

$$(1,2066\text{g} - 0,0748\text{g}) * 0,06 = 0,0679\text{g}$$

$$\frac{0,00837\text{g} + 0,0679\text{g}}{1,2066\text{g}} \times 100\% = 6,32\%$$

Yhtälöstä (1) saadaan täten

$$Q_{net,v,m} = (18973\text{J} / \text{g} - 206 \times 6,32 \times \frac{100 - 6,2}{100 - 6,2}) - 23 \times 6,2 = 17528\text{J} / \text{g} \quad (2)$$

## 1.1 Kalorimetrinen lämpöarvo

Kalorimetrinen lämpöarvo on se lämpöenergian määrä, joka vapautuu, kun 1kg polttoainetta palaa täydellisesti ja palamistuotteet jäähtyvät 25 °C:een lämpötilaan.

Ilmakuiva analyysinäyte poltetaan nesteeseen upotetussa kalorimetripommassa happiatmosfäärissä ja vapautuva lämpö mitataan. Samalla määritetään myös analyysinäytteen kosteus, jonka avulla ilmakuivan näytteen lämpöarvo muunnetaan vastaamaan absoluuttisen kuivan näytteen lämpöarvoa. Tuloksena ilmoitetaan kalorimetrinen lämpöarvo absoluuttisen kuivalle näytteelle, joka lasketaan yhtälön (3) mukaisesti. /3, s. 28/



$$Q_{gr,d} = Q_{gr,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

missä,  $Q_{gr,d}$  = kuiva-aineen kalorimetrinen lämpöarvo, MJ/kg

$Q_{gr,ad}$  = analyysikostean (ilmakuivan) näytteen kalorimetrinen lämpöarvo,  
MJ/kg

$M_{ad}$  = näytteen (ilmakuivan) analyysikosteus, %

Laskuesimerkkinä puupelletin kuiva-aineen kalorimetrinen lämpöarvo, puupelletin kosteuden ollessa 6,2 % ja analyysikostean näytteen kalorimetrinen lämpöarvo 18973 J/g.

$$Q_{gr,d} = 18,973 \frac{MJ}{kg} \times \frac{100}{100 - 6,2} = 20,227 \frac{MJ}{kg}$$

## 1.2 Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa

Absoluuttisen kuivan polttoaineen tehollinen lämpöarvo saadaan vastaavasta kalorimetrisestä lämpöarvosta yhtälön (4) mukaisesti. /3, s. 29/

$$Q_{net,d} = Q_{gr,d} - 0,02441 \times M \quad (4)$$

missä,  $Q_{net,d}$  = kuiva-aineen tehollinen lämpöarvo, MJ/kg

$Q_{gr,d}$  = kuiva-aineen kalorimetrinen lämpöarvo, MJ/kg

0,02441 = veden höyrystämislämmöstä aiheutuva korjaustekijä

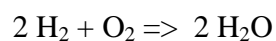
$M$  = polttoaineen kuiva-aineen sisältämän vedyn palaessa syntynyt  
vesimäärä, %

Laskuesimerkkinä lasketaan puupelletin kuiva-aineen tehollinen lämpöarvo, puupelletin kosteuden ollessa 6,2 % ja vetytitoisuuden kuiva-aineessa 6,0 %, ja punnitun näytteen massana 1,2066g.

Kosteuspitoisuudesta ja vedyn pitoisuudessa kuiva-aineessa saadaan laskettua vedyn massa kuiva-aineessa.

$$(1,2066\text{g} - (1,2066\text{g} \cdot 0,062)) \cdot 0,06 = 0,0679\text{g}$$

Vedyn ja hapen reaktiossa syntyvän veden määrä lasketaan reaktioyhtälöä (1) mukailen.



Kertoimien mukaan happea kuluu reaktiossa puolet vedyn ainemäärästä.

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{H}_2)$$

$$n(\text{H}_2) = m : M = 0,0679 \text{ g} : 2,016 \text{ g/mol} = 0,03368 \text{ mol}$$

Koska happea on ylimäärin, niin reaktiotuotteen ainemäärä lasketaan ensin kuluvan lähtöaineen, vedyn, mukaan.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2) = 0,03368 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n \cdot M = 0,03368 \text{ mol} \cdot 18,016 \text{ g/mol} = 0,6068 \text{ g}$$

Prosentteina saadaan vedyn palaessa syntyneen veden määrä jaettuna kuiva-aineen määrään:  $0,6068\text{g} : 1,1318\text{g} \cdot 100\% = 53,6 \%$

Sijoitettuna kaavaan (4) saadaan.

$$Q_{net,d} = 20,277 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} - 0,02441 \times 53,6 = 18,968 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$$

### 1.3 Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa

Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa lasketaan kaavan (5) mukaisesti. /3, s. 29/

$$Q_{net,ar} = Q_{net,d} \times \frac{100 - M_{ar}}{100} - 0,02441 \times M_{ar} \quad (5)$$

missä,  $Q_{net,ar}$  = saapumistilaisen polttoaineen tehollinen lämpöarvo, MJ/kg

$Q_{net,d}$  = kuiva-aineen tehollinen lämpöarvo, MJ/kg

$M_{ar}$  = vastaavan polttoaine-erän kokonaiskosteus saapumistilassa (%)  
painotettuna kostean polttoaineen massalla

0,02441 (MJ/kg) on veden höyrystymiseen kuluva lämpömäärä (+25 °C)

$$M_{ar} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

missä,  $m_1$  = määrän näytteen massa, g

$m_2$  = kuivatun näytteen massa, g

Laskuesimerkkinä puupelletin saapumistilaisen polttoaineen tehollinen lämpöarvo.

$$Q_{net,ar} = 18,968 \frac{MJ}{kg} \times \frac{100 - 6,2}{100} - 0,02441 \times 6,2 = 17,640 \frac{MJ}{kg}$$

Verrattuna edellä esitettyyn teholliseen lämpöarvoon halutussa kosteudessa (kaava 1), huomataan että laskutavasta riippumatta saadaan likimain samankaltaiset tulokset.

$$Q_{net,ar} = 17640 \text{ J/g ja } Q_{net,v,m} = 17528 \text{ J/g}$$

Polttoöljylle on esitetty standardissa ISO 8217 vielä oma kaava tehollisen lämpöarvon laskemiseen. Kaavaa käytettäessä on tunnettava öljyn tiheys sekä tuhka-, vesi- ja rikki- pitoisuus. /4, s. 14/

$$q = (46,704 - 8,802 * 10^{-6} * \rho^2 + 3,167 * 10^{-3} * \rho) * (1 - 0,01 * (w_{H_2O} + w_t + w_s)) \quad (6)$$

$$+ 0,01 * 9,42 * (w_s - 2,449 * w_{H_2O})$$

missä,  $q$  = tehollinen lämpöarvo +25 °C:ssa, MJ/kg

$\rho$  = öljyn tiheys + 15 °C:ssa, kg/m<sup>3</sup>

$w_{H_2O}$  = öljyn vesipitoisuus, massa- %

$w_t$  = öljyn tuhkapitoisuus, massa- %

$w_s$  = öljyn rikkipitoisuus, massa- %

Laskuesimerkissä käytetään arvoja, jotka ovat tyypillisiä Mastera-tuotteille /4, s. 13/.

$$w_{H_2O} = 0,15 \%$$

$$w_t = 0,02 \%$$

$$w_s = 0,95 \%$$

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

Näin saadaan kaavalla (6) laskettua tehollinen lämpöarvo raskaalle polttoöljylle (Mastera LS 100 – laatu).

$$q = 40,63 \text{ MJ/kg}$$

Raskaan polttoöljyn tehollinen lämpöarvo vaihtelee välillä 40–42 MJ/kg lähteestä riippuen.

## 1.4 Lämpöarvon laskeminen alkuaineanalyysin perusteella

Tehollinen lämpöarvo voidaan laskea analysoidusta näytteestä käyttäen hyväksi kalibroinnista saatua keskiarvoa kalorimetrin lämpökapasiteetista ( $\varepsilon$ ), joka ilmoitetaan yksikössä [J/K] standardin CEN/TS 15400 mukaisesti.

Energian muutos pommikalorimetrissä lasketaan  $\varepsilon$ :n avulla siten että  $\varepsilon$  kerrotaan korjatulla lämpötilan muutoksella ( $\theta$ ) ja näin saadusta tulosta vähennetään kaikki välillisistä reaktioista tulevat energian lisäykset.

Jos sytyttämiseen käytetään jotain apuainetta, niin siitä syntyvä energiamäärä on yleensä suurin välillisistä syntyvistä energiamääristä ja se pitää näin ollen ottaa tarkasti huomioon.

Lisäksi pitää ottaa huomioon, että näytteen sisältämä rikki muuttuu pommissa rikkihapoksi ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kuntaas laskettaessa lämpöarvoa rikki määritellään kaasumaisena rikkidioksidina ( $\text{SO}_2$ ). Tämä otetaan huomioon termillä joka määrittää nestemäisen rikkihapon hajoamisen rikkidioksidiksi, hapeksi ( $\text{O}_2$ ) ja vedeksi ( $\text{H}_2\text{O}$ ) vakiotilavuudessa. /5, s. 25/

Kun lämpöarvo lasketaan näitä muuttujia ja vakiota käyttäen saadaan lämpöarvo vakiotilavuudessa kiinteälle polttoaineelle seuraavasta kaavasta. /5, s. 25/

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon_n \times \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \times q_{V,2}}{m_1} - \frac{Q_S}{m_1} \quad (7)$$

$q_{V,gr}$  = kalorimetrinen lämpöarvo vakiotilavuudessa analysoidulle  
näytteelle, J/g

$\varepsilon_{(n)}$  = keskiarvo kalorimetrin tehollisesta lämpökapasiteetista kalibroinnista  
saaduista tuloksista, J/K

$Q_S$  = muutoskerroin, joka saadaan kun rikkihappo hajoaa rikkidioksidiksi,  
hapeksi ja vedeksi

$m_1$  = näytteen massa, g

$m_2$  = sytytysapuaine (jos merkittävä), g

$q_{v,2}$  = apuaineen lämpöarvo, J/g

$\theta$  = korjattu lämpötilakerroin

$Q_{\text{fuse}}$  = sytytyslangan tuottama energia J, puuvillalangalle 17500 J/g

$Q_{\text{ign}}$  = johdinlangan tuottama energia J, nikkelikromi-langalle 6000 J/g

$Q_N$  = typpihapon muodostumisesta ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ ) syntyvä energia, J

$Q_N$  lasketaan jouleina näytteessä olevan nitraattimäärän mukaan  $W(\text{NO}_3)$  milligrammoina ionikromatografiolla, käyttäen seuraavaa kaavaa: /6, s. 15, 20/

$$Q_N = 0,97 \times W(\text{NO}_3)$$

tai titraamalla 0,1 mol NaOH:lla jolloin  $Q_N$  lasketaan seuraavasti /6, s. 15, 20/

$$Q_N = 6,0 \times \text{ml}$$

$Q_S$  taas saadaan ottamalla huomioon reaktio, jossa rikkihappo hajoaa vedeksi, kaasumaiseksi rikkidioksidiksi ja hapeksi, jolloin korjaus on 302 J/mmol, joka vastaa

9,41 J/mg rikkiä, joka taas vastaavasti vastaa  $\frac{Q_S}{m_1}$  arvoa 94,1 J/g näytettä, jonka rik-

kipitoisuus on 1 %. Näin saadaan  $Q_S = 94,1 \times S \times m_1$ . S on rikkipitoisuus näytteessä massaprosentteina. /6, s. 23/

Jos käytetään kalorimetria, jossa on termostaatti ja mekaaninen sekoitin niin pommis-  
sa tapahtuva palamisprosessin tuottaman lämmön lisäksi tarkkailtavaa lämpötilaa  
nostattavat myös lämmönvaihto kalorimetrin ja termostaatin välillä sekä sekoittajan  
tuottama lämpö. Tällöin tulee loppulämpötilan korjaamiseksi käyttää ns. lämpö-  
vuotokerrointa  $\Delta T_{ex}$ , joka sisältää myös mekaanisesta sekoituksesta tulevan lisäläm-  
mön. /6, s. 15/

$$T_f - T_i = \theta + \Delta T_{ex} \Rightarrow \theta = (T_f - T_i) - \Delta T_{ex}$$

$T_f$  = lämpötila pääjakson lopussa

$T_i$  = syttymislämpötila

Lämpövuotokertoimen laskemiseksi on useita eri tapoja, mutta eniten käytettyjä tapoja ovat Regnault-Pfaundler ja Dickinsonin oletusmenetelmät, jotka ovat esitettyinä standardissa CEN/TS 15400. /6, s. 36, 37/

Laskuesimerkkinä erään biopolttoaineen kalorimetrinen lämpöarvo  $q_{v, gr}$ .

Määrittämisen parametreina olivat

$$\begin{aligned}
 m_1 &= 1,1924 \text{ g} & Q_{fuse} &= 0 \\
 l_{wire} &= 8 \text{ cm} & Q_{ign} &= 25 \text{ J} \quad (q_{ign} = 2,69 \text{ J/cm}) \\
 \theta &= 2,630 & Q_{N, S} &= 29,4 \text{ J} \quad (\text{titrausmenetelmä}) \\
 \text{kalorimetrin lämpökapasiteetti} &= 8961 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

Palamisenergia kiinteästä polttoaineesta saadaan, kun kerrotaan kalorimetrin lämpökapasiteetti korjatulla lämpötilakertoimella ( $\epsilon \times \theta$ ) ja tulosta vähennetään johdinlangasta ja typpihapon muodostumisesta syntyvä energia (21,5 + 29,4) ja erotus jaetaan vielä näytteen massalla.

$$\frac{8961 \times 2,630 - 21,5 - 29,4}{1,1924} = 19722 \text{ J/g}$$

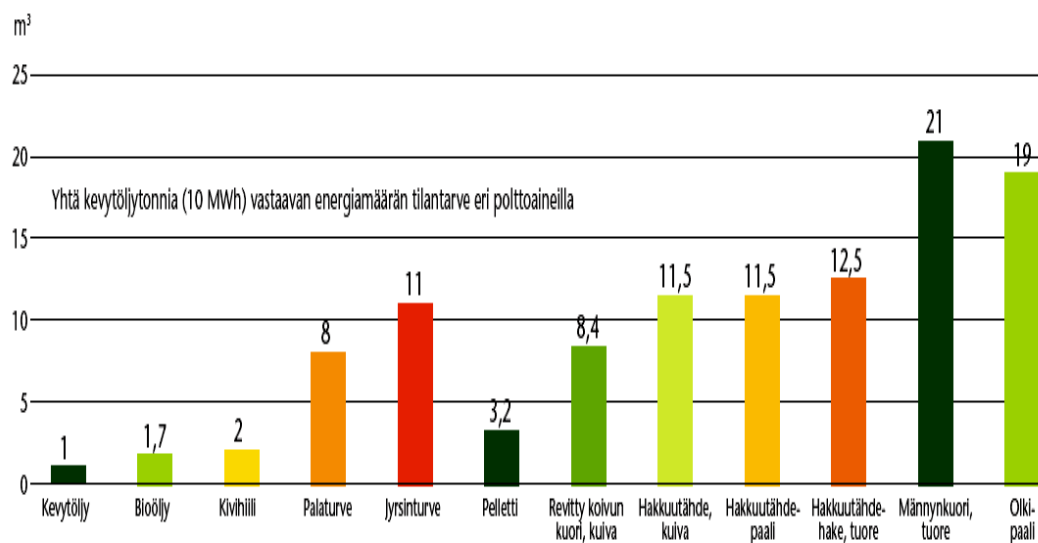
Rikin määrä painoprosentteina analyysinäytteessä oli 0,02 %, joten korjauskertoimeksi reaktiosta, jossa rikkihappo hajoaa rikkidioksidiksi, on

$$0,02 * 57 = 1 \text{ J/g} * (Q_s/m_1) = \frac{57 * S * m_1}{m_1}, \text{ joka vähennetään edellä saadusta arvosta}$$

19722 saaden näin ollen kalorimetriseksi lämpöarvoksi vakiotilavuudessa 19721 J/g.  
/6, s. 47/

## 1.5 Lämpöarvon merkitys energiantuotannossa

Lämpöarvo merkitsee siis sitä energian määrää, joka syntyy kun polttoainetta poltetaan. Mitä isompi lämpöarvo poltettavalla aineella on, sitä enemmän energiaa siitä saadaan irti pienemmästä massasta. Tästä johtuukin fossiilisten polttoaineiden suosio verrattuna biopolttoaineisiin. Myös käytettävän polttoaineen tilantarve on tällöin paljon pienempi, kuten kuvassa 1 on esitetty.



Kuva 1. Eri polttoaineiden tilantarve 10 MWh:a kohden. /7, s. 2/

Energiantuotannossa polttoaineen lämpöarvo ja sen mukainen tilantarve tulee ottaa huomioon esim. rakennettaessa uutta voimalaitosta. Koska polttoaineen lämpöarvo on sidoksissa sen sisältämään kosteuteen, on esim. turpeen poltto tästä johtuen erittäin hankalaa. Poltettava turve tulee olla tietyssä kosteudessa, jotta se ei pölyäisi ja aiheuttaisi näin ollen räjähdysvaaraa. Pölyävä turve myös kuivattaa ihmisen nenäonteloita ja saa ne helposti vuotamaan verta. Turvetta yleensä sekoitetaan muun polttoaineen sekaan.



Hiilivoimalaitoksessa poltettava hiili on yleensä tasalaatuista, eikä sen lämpöarvo vaihtele paljon. Jos kattilaan kuitenkin ajetaan ns. huonompaa hiiltä eli toisin sanoen hiiltä, jonka lämpöarvo on normaalia heikompaa, niin ongelmia syntyy.

Huonolaatuisessa hiilessä on huomattavia määriä epäpuhtauksia ja kosteutta, mikä johtaa siihen että hiiltä joudutaan syöttämään normaalia enemmän kattilaan jotta pysyttäisiin tuottamaan tarvittavaa höyryä/sähköä. Kun syötön määrä kasvaa eikä hiili pala kunnolla niin tuosta suuresta määrästä epäpuhtauksia hiilessä tulee suuri määrä tuhkaa, joka voi tukkia arinan ja näin ollen tukahduttaa kattilan. Muitakin ongelmia huonon lämpöarvon sisältämän hiilen käyttö voimalaitoksessa tuottaa.

Hiilen tullessa voimalaitokselle se joudutaan vielä käsittelemään palakoon pienentämiseksi. Palakoon pienentäminen hoidetaan yleensä murskauslaitteiston avulla. Hiilen ollessa kostea tämä käsittelyvaihe on hankalaa, koska tällöin hiilellä on tapana jäädä kiinni käsittelylaitteiston seinämiin ja kerrostua niihin aiheuttaen tukoksia. Ennen kattilaan syöttöä huonolaatuinen/kostea hiili voi tukkia vielä sulkusyöttimen ja tunkijaruuvien, joilla hiili ohjataan palotilaan.

Pesässä palaessaan huonolaatuinen hiili tuottaa myös tarpeetonta petipaineiden nousua leijupetikattilassa.

Lämpöarvo on siis tärkein polttoaineominaisuus, koska sen suuruuteen vaikuttavat kaikki tekijät, jotka tekevät aineesta energiantuotannon kannalta merkittävän.

## 2. KALORIMETRIA JA KALORIMETRI

Kalorimetrillä tutkitaan kemiallisten reaktioiden esim. palaminen tai muiden tilanmuutosten lämpöä. Lämpöä sitoutuessa (endoterminen reaktio) tai vapautuessa (eksoterminen reaktio) voidaan lämpötilan muutoksesta ennen ja jälkeen reaktion laskea nesteiden ja kiinteiden aineiden ominaislämpökapasiteetit, reaktiolämmöt, liukenemislämmöt ja hydratoitumislämmöt. Pommikalorimetrillä taas saadaan määritettyä nestemäisten ja kiinteiden polttoaineiden lämpöarvoja.

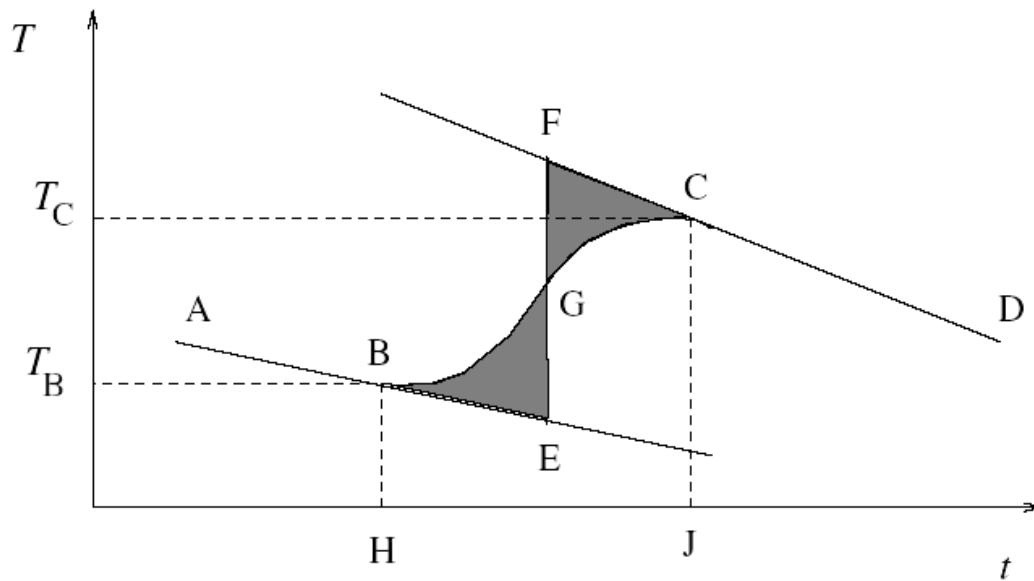
Tavallinen kalorimetri on ympäristöstään eristetty astia, jossa on nestettä ja nesteen lämpöä mittaava lämpömittari sekä usein myös sekoitin. Kalorimetrillä suoritettavien mittausten tarkkojen likiarvojen saavuttamiseksi on otettava huomioon, että myös itse kalorimetri sitoo tai luovuttaa lämpöä. Tästä johtuva häiriö otetaan huomioon laskuissa määrittämällä kalorimetrin lämpökapasiteetti ( $C_{cal}$ ), joka on lämpömäärä, joka vaaditaan kohottamaan kalorimetrin lämpötilaa yhdellä asteella celsiusta ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yksikkönä  $\text{J}/^{\circ}\text{C}$ .

Kalorimetrin lämpökapasiteetti määritetään seuraavanlaisesti.

Kalorimetriin lisätään 100 g huoneenlämpöistä vettä, jonka lämpötilaa seurataan n. viiden minuutin ajan, jotta kalorimetrissä olevan veden alkulämpötila saataisiin mahdollisimman tarkasti. Tämän jälkeen kalorimetriin lisätään 100 g n.  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  vettä ja taas seurataan lämpötilan muutosta ajan kuluessa.

Kun alku- ja loppulämpötilat ovat selvillä, niin kalorimetrin lämpökapasiteetti voidaan määrittää kaavan (8) avulla, koska luovutettu ja vastaanotettu lämpömäärä ovat yhtä suuria ja näin ollen lämmönvaihtoa ympäristön kanssa ei tapahdu (adiabaattinen systeemi).

Jos lämpötilan ääriarvojen erotus on liian pieni kokeen laskennallisen osuuden suorittamiseen, voidaan lämpötila mukauttaa ottamalla huomioon myös ympäristön ja kalorimetrin välinen lämmönvaihto (mikäli sitä oletetaan tapahtuvan) kuvan 2 avulla, joka kuvaa lämpötilan todellista muutosta eräässä kalorimetrissä.



Kuva 2. Kalorimetriprosessin eri vaiheet.

Kuvassa 2 on esitetty lämmönvaihdon huomioon ottamiseksi mittaus kolmeen vaiheeseen.

1. Esijakso, jolloin prosessi ei ole vielä alkanut, väli AB
2. Pääjakso, jonka alussa prosessi käynnistyy ja jonka aikana tapahtuu reaktion liittyvä lämpötilanmuutos, väli BC
3. Jälkijakso, joka alkaa kun lämpötila muuttuu jälleen tasaisesti, väli CD

Todellista lämpötilan muutosta voidaan arvioida jatkamalla suoraviivaisesti esijaksoa AB pisteeseen E ja jälkijaksoa CD pisteeseen F siten, että viivoitetut kuviot BEG ja CFG ovat pinta-alaltaan yhtä suuret. Tällöin pisteiden E ja F välisen janan (yhden-suuntainen T-akselin kanssa) lämpötilaeroa voidaan käyttää lämpötilan muutoksen arviointiin. /8, s. 2/

Lämmönvaihto kalorimetrin ja ympäristön kanssa on kuitenkin vähäistä vaikka tilanne ei olisikaan ideaalinen, joten laboratorio-olosuhteissa suoritettujen lämpökapasiteettimäärittäykset voidaan yleisesti suorittaa laskennallisesti käyttäen lämpötilaeroa, joka saadaan pelkästä reaktiosta. Jos tämä ei ole mahdollista tulee kokeen olosuhteita ja käytettäviä ainemääriä muuttaa sopivan lämpötilamuutoksen saavuttamiseksi.

## 2.1 Kalorimetrin lämpökapasiteetin laskennallinen määrittäminen

Kalorimetrin lämpökapasiteetti määritetään laskennallisesti kaavan (8) mukaan. /20, s. 84/

$$m_1 c_1 \Delta T_1 + m_2 c_2 \Delta T_2 + c \Delta T_1 = 0 \quad (8)$$

missä  $c$  = kalorimetrin lämpökapasiteetti, kJ/K

$c_1$  = kalorimetrissä olevan veden ominaislämpökapasiteetti, kJ/kgK

$c_2$  = kalorimetriin lisätyn veden ominaislämpökapasiteetti, kJ/kgK

$m_1$  = kalorimetrissä olevan veden massa, kg

$m_2$  = kalorimetriin lisätyn veden massa, kg

$\Delta T_1$  = kalorimetrissä olevan veden lämpötilan muutos, K

$\Delta T_2$  = kalorimetriin lisätyn veden lämpötilan muutos, K

Kappaleessa 2 esitetyn teorian mukaan saadaan vedelle mitattua seuraavat lämpötilat:

|                            |      |
|----------------------------|------|
| alkulämpötila ( ° C)       | 23,2 |
| lisätyn veden $l_t$ ( ° C) | 40,2 |
| loppulämpötila ( ° C)      | 30,9 |

Näin kalorimetrin lämpökapasiteetiksi saadaan:

$$m_1 c_1 \Delta T_1 + m_2 c_2 \Delta T_2 + c \Delta T_1 = 0 \quad (9)$$

$$\Leftrightarrow 0,1\text{kg} \times 4,19 \text{ kJ/kgK} \times 7,7\text{K} + 0,1\text{kg} \times 4,19 \text{ kJ/kgK} \times (-9,3\text{K}) + c \times 7,7\text{K} = 0$$

$$\Rightarrow c = \frac{-0,6704\text{kJ}}{-7,7\text{K}} = 0,087\text{kJ} / \text{K} = 87\text{J} / \text{K}$$

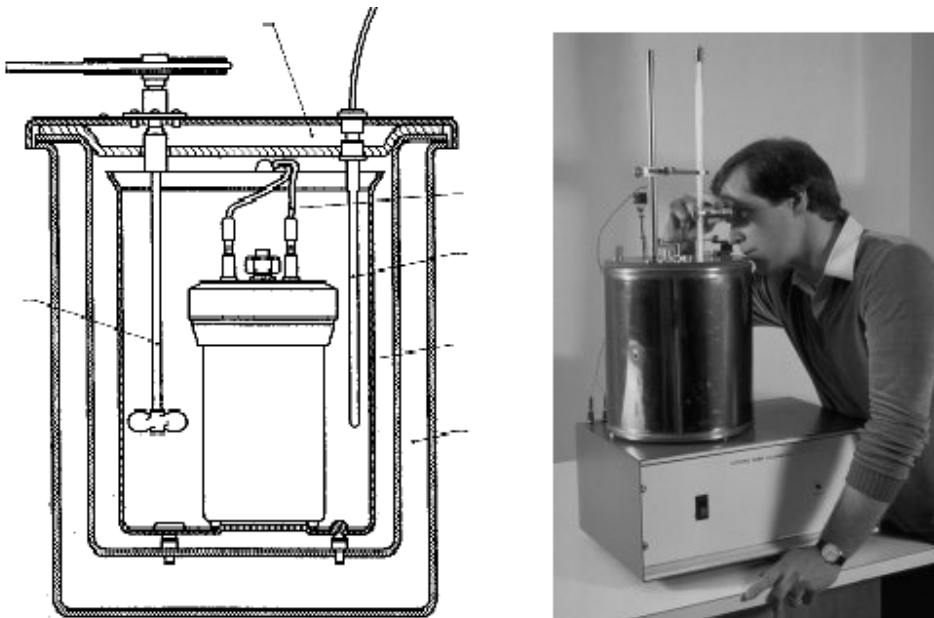
Lämpökapasiteetin määrittämisen jälkeen voidaan samalla kalorimetrillä määrittää näin ollen myös esimerkiksi tutkittavan aineen ominaislämpökapasiteetti ja liukenemislämpö

### 3. POMMIKALORIMETRI (eng. bomb calorimeter)

Pommikalorimetri on suunniteltu tuottamaan tarkkoja lämpöarvon määrittämiä eri polttoaineille. Lämpöarvon määrittämisessä pommissa poltettava aine palaa vakiotilavuudessa ja luovuttaa tietyn määrän lämpöenergiaa sitä ympäröivään nesteeseen, joka on yleensä vettä. Polton seurauksena tapahtuvan lämpöenergian siirtyminen pommia ympäröivään veteen aiheuttaa siinä lämpötilan nousua ja juuri tästä veden lämpötilan

muutoksesta pommikalorimetri suorittaa laskutoimituksen ko. polttoaineen lämpöarvon määrittämiseksi.

Klassisessa pommikalorimetrissä ei ole sisäänrakennettua automatiikkaa, joka itsessään laskisi määritettävälle polttoaineelle lämpöarvon vaan käyttäjän tulee se itse määrittää lämpötilan muutoksesta, polttoaineen sisältämien epäpuhtauksien, reagenssien ja sytytyslangan sekä induktiolangan vaikutuksesta kokonaisenergiamäärään. Laskutoimitus on esitetty yksityiskohtaisesti standardissa CEN/TS 15400 /6, s. 23/ sekä kappaleessa 1.4.



*Kuva 4. Klassinen pommikalorimetri, halkileikkaus ja lämpötilan tarkastelu*

Pommikalorimetrillä suoritettavat lämpöarvon määritykset tehdään polttamalla tunnettu määrä tietyn lämpöarvon omaavaa ainetta korkeapaineisella puhtaalla hapella täytetyssä metallikammiossa eli pommissa.

Lämpöarvoja määritettäessä tulee ottaa huomioon, että palotapahtuma tuottaa kammiioon suuren paineen, jolloin käytettäessä liian suurta testinäytettä laitteen valmistajan määrittämät paineenkestorajat voivat ylittyä ja näin ollen räjäyttää kammion.

Tällaisesta virheellisestä näytteenvalmistamisesta pommi on saanutkin pahaenteisen nimensä.

Näytettä valmistettaessa tulee olla käsitys punnitun testinäytteen tuottamasta lämpöarvosta, jotta voidaan varmistaa kalorimetrin turvallinen käyttö.

Esimerkiksi jos näytteen tyypillinen arvo on 30 MJ/kg (30 000 J/g) niin silloin näytteen enimmäispaino voi olla 1,33 g ( $40\,000\text{J}/30\,000\text{J}=1,33$  g), mutta on kuitenkin suotavaa liikkua alueella 20 000 – 35 000 J jolloin paine pysyy pommissa turvallisella tasolla.

(IKA ®) C200 kalorimetrille määritetty yläraja on 40 000 J. /12, s.6/

Mikäli kyse on tuntemattomasta näytteestä, on syytä olla varovainen ja käyttää mahdollisimman vähän tutkittavaa näytettä. Pommikalorimetri ei kuitenkaan pysty antamaan tulosta, jos tutkittavan näytteen massan tuottama energiamäärä ei nouse yli 20kJ:n, koska tällöin ei tapahdu riittävää lämpötilan muutosta pommia ympäröivässä vedessä. Tuntemattoman näytteen käsittelyssä on hyvä pysyä seuraavissa raja-arvoissa:

- nestemäinen polttoaine 0,7g
- hiili 1g
- puu n.2g

Nämä likiarvot tuottavat pommissa noin 30 000 J:n energian, joka takaa sen että pommin paine ei nouse yli sen sietokyvyn ja että näytteestä saadaan luotettava lämpöarvoanalyysi.

Pommikalorimetrin antama kalorimetrinen lämpöarvo (J/g) on aina suurempi kuin teollisuudessa käytettävä tehollinen lämpöarvo, koska testi suoritetaan suljetussa tilassa jolloin palavan aineen kosteus ei ole merkittävä kunhan palaminen tapahtuu täydellisesti.

Pommissa palon aikana höyrystynyt vesi tiivistyy säiliön sisäpintaan vapauttaen energian, jonka se on sitonut palon aikana kun taas muunlaisessa palotapahtumassa (esim. voimalaitos) veteen sitoutunut energia oletetaan haihtuvan piipusta ulos.

Kalorimetrinen lämpöarvo saadaan muunnettua teholliseksi lämpöarvoksi vähentämällä kalorimetrisestä lämpöarvosta veden höyrystymislämmöstä aiheutuvalla korjauskertoimella kerrottu polttoaineen kuiva-aineen sisältämän vedyn palaessa syntynyt vesimäärä prosentteina (%).

Pommikalorimetrille on esitetty standardissa EN ISO 1716 seuraavia laatuvaatimuksia ja ohjeita.

#### **Pommi:**

- tilavuus  $300 \pm 50$  ml
- massa enintään 3,25 kg
- reunuksen vahvuus vähintään 1/10 sisähalkaisijasta
- kannen, mukaan lukien kaikki tiivisteet, on kestävä 21 MPa:n sisäisen paineen

Edellä mainitut ehdot määrittelevät pommin joka kestää riittävän turvallisesti enintään 3MPa:n alkupaineessa olevan 1g:n hiilipanoksen polttamisessa saavutettavan maksimipaineen ilman, että pommi tarvitsisi ylisuurta massaa.

Pommin sisäpinnan tulee kestää kaikki palamisessa syntyvät tuotteet ja jopa käytettäessä runsaasti rikkiä sisältäviä polttoaineita sen pitää kestää kolosyöpymistä ja raerajakorroosiota joita palamisessa syntyvät hapot aiheuttavat. /10, s. 8/

#### **Vesisäiliö eli vaippa**

Vaipan mitat kuuluvat olla sellaiset, että itse pommin ollessa vaipan sisällä jää pommin ja vaipan välille vähintään 10mm:n rako. Pommi kuuluu asentaa siten vaipan sisälle, että sen tukemiseen käytettävä pinta-ala on mahdollisimman pieni ja tukemi-



seen käytettävä materiaali on ei-johtavaa materiaalia. Tukeminen tapahtuu mieluiten 3-pistetuennalla. /10, s. 8/

### **Upokas**

Upokas voidaan valmistaa metallista, kuten platinasta, nikkelistä, ruostumattomasta teräksestä tai kvartsista. Upokkaassa on tasainen pohja ja sen sisähalkaisija on 15...25mm ja korkeus 14...19mm. Seuraavat seinämäpaksuudet ovat suositeltuja:

- metalli 1,0 mm
- kvartsi 1,5 mm

### **Johdinlanka**

Lanka valmistetaan puhtaasta raudasta ja sen halkaisija tulee olla 0,1mm. Lanka voidaan valmistaa myös muista metalleista, kuten esimerkiksi platinasta, nikkelistä tai kromista edellyttäen että ne katkeavat omasta jännityksestään, kun syttymispiiri on suljettu ja että langan tarkka lämpöarvo tunnetaan.

Käytettäessä metallista upokasta johtimen ja upokkaan välille ei saa syntyä kontaktia. Tästä johtuen on suositeltavaa käyttää puuvillalankaa latauksen siirrossa johdinlangasta näytteeseen. /10, s. 10/

### **Pommin sisällä olevat reagenssit**

- tislattu tai ionivaihdettu vesi
- paineistettu happi, vapaa muista syttyvistä aineista, puhtaus  $\geq 99,5\%$

Huom.! Elektrolyysillä tuotettu happi voi sisältää pieniä määriä vetyä, joka tekee siitä käyttökelvottoman tähän tarkoitukseen. /10, s. 9/

### 3.1 Pommikalorimetri C200



*Kuva 3. Pommikalorimetri IKA® C200.*

Pommikalorimetrin mukana tulleista ohjeista /17/ saadaan seuraavat käyttöturvallisuuden kannalta tärkeät suuret:

- maksimi energia pommissa 40 000 J/g
- maksimi käyttöpaine 230 bar
- maksimi käyttölämpötila 50 °C
- pommiin lisättävän hapen paine maksimissaan 40 bar

Mikäli testataan tuntematonta näytettä, on turvallisuuden kannalta tärkeää pitää etäisyyttä kalorimetriin tai poistua huoneesta, koska jotkin materiaalit voivat räjähtää paineen alaisena. Pommissa käytettävä happi on voimakkaasti hapettava, joka auttaa räjähdysmäisesti syttymistä ja näin ollen reagoi voimakkaasti helposti syttyvien aineiden kanssa. Helposti syttyvä pöly ja jauhe tuleekin ensin puristaa tabletkiksi. Uuni-kuiva pöly ja jauhe kuten oljet, heinät ja korret räjähtävät paineen alaisena. Nämä materiaalit tuleekin kostuttaa ennen testausta. /17, s. 6/

Voimakkaasti syttyvät nesteet, joilla on alhainen höyrystymispaine, eivät saa koskettaa suoraan puuvillalankaa, jota käytetään nesteen sytyttämiseen. Lisäksi on mahdol-

lista, että testauksen jälkeen pommin sisäpinnalle muodostuu myrkyllisiä palamisjäännöksiä kaasun, tuhkan tai kondenssin muodossa.

Seuraavat materiaalien ominaisuudet voivat aiheuttaa riskin kalorimetrin käytössä:  
/17, s. 6/

- syövyttävä
- voimakkaasti syttyvä
- räjähtävä
- bakteriologisesti saastunut
- myrkyllinen

Koska pommikalorimetrin päätarkoituksena on mitata kalorimetrin lämpötilan muutoksia, niin sen sijoittamisessa tulee ottaa huomioon seuraavat asiat. /17, s. 10/

- ei suoraa kontaktia auringon säteilyn kanssa
- ei sijoitusta vetoisaan kohteeseen (ikkunan, oven tai ilmastointilaitteen viereen)
- riittävä etäisyys pattereihin tai muihin lämpösäteilyn lähteisiin
- huonelämpötila 20...25 °C
- laitteen sijoitus tasaiselle alustalle

## 4. ANALYYSSEISSÄ KÄYTETYT POLTTOAINEET

### 4.1 Polttoöljy

Polttoöljy on maaöljyn jalostustuote ja sitä käytetään pääasiassa lämmitykseen ja dieselmoottorien tai höyrykoneiden polttoaineena. Sitä poltetaan erityyppisissä kattiloissa ja prosessiuuneissa, moottoreissa ja turbiineissa.

Polttoöljyt jaetaan käyttöominaisuuksiensa perusteella kevyihin ja raskaisiin öljyihin. Sekä kevyitä että raskaita polttoöljyjä on useita laatuja, joiden ominaisuudet vaihtelevat valmistusprosessin mukaan. Pääasiallinen polttotekninen ero näiden kahden polttoöljyn välillä aiheutuu hiiltojäännöksestä, joka käytännössä puuttuu tisleeltä.

#### 4.1.1 Raskas polttoöljy

Raskaat polttoöljyt ovat huoneenlämmössä jäykkiä nesteitä. Koska jäykkyys on raskaiden polttoöljyjen tärkein käyttöominaisuus, öljyjen luokittelu perustuu viskositeettiin. Tämän ominaisuuden vuoksi raskasta polttoöljyä onkin lämmitettävä ja kierrätettävä sen juoksevuuuden varmistamiseksi laituskäytössä. Käyttö dieselmoottorin polttoaineena vaatii lämmittämisen yli 100 °C lämpötilaan.

Raskasta polttoöljyä käytetään lähinnä laivoissa ja suuremmissa lämpövoimaloissa. Raskaan polttoöljyn kysynnän vähäisyyden takia se on edullisempaa kuin kevyt polttoöljy.

Raskaan polttoöljyn tehollinen lämpöarvo vaihtelee välillä 40–42 MJ/kg lähteestä riippuen, ja se voidaan määrittää myös laskennallisesti käyttäen hyväksi standardin ISO 8217 kaavaa /4, s.14/. Kaavaa käytettäessä on tunnettava öljyn tiheys sekä vesi-, tuhka- ja rikki- ja rikkipitoisuus.

#### 4.1.2 Kevyt polttoöljy

Kevyttä polttoöljyä käytetään lämmityspolttoöljynä eli talojen lämmitykseen öljypolttimissa. Kevyet polttoöljyt ovat helposti juoksevia ja palavia tisleitä, joiden polttaminen ei vaadi monimutkaisia ja kalliita laitteita. Helppo käsiteltävyys, välitön käyttövalmius ja hyvät palamisominaisuudet tekevät kevyestä polttoöljystä monikäyttöisen polttoaineen.

Moottoripolttoöljyä voidaan myös käyttää dieselmoottorin polttoaineena. Se on pääosin peräisin maaöljyn tisleestä, mutta kevyeen polttoöljyyn voidaan sekoittaa raskaammista tisleistä tai tislausjäännöksestä eli alitteesta koostuvaa polttoöljyä.

Moottoripolttoöljyn ominaisuudet soveltuvat moottorikäyttöön lämmitysöljyä paremmin. Kevyestä polttoöljystä on olemassa talvi- sekä kesälaatuja. Laatuero on käyttökelpoisuus pakkasessa. Neste Oililla ei kuitenkaan enää ole valikoimissaan erillistä talvilaatuista lämmitysöljyä vaan yhtiö tarjoaa talvikäyttöön moottoripolttoöljyä.

Työkoneiden ja veneiden dieselmoottoreihin tarkoitettu polttoöljy on verotonta ja sen käyttöä tieliikenteessä yritetään estää sakon ja ankarien veroseuraamusten uhalla. Verottomaan kevyeen polttoöljyyn sekoitetaan Suomessa punaista väriainetta, furfuuraalia, ja keltaista väriainetta Solvent Yellow 124. Väriaine jää polttoainesäiliöön pitkäksi aikaa vaikka käytön jälkeen tankkaisikin tavallista dieseliä.

Kevyen polttoöljyn lämpöarvo vaihtelee normaalisti välillä 41-43MJ/kg ja se voidaan myös määrittää niin laskennallisesti kuin pommikalorimetrin avulla.

| Ominaisuus                                  | Kevyt polttoöljy | Raskas polttoöljy |
|---|------------------|-------------------|
| Kosteus, %                                  | 0,01–0,02        | 0,3–0,7           |
| Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, MJ/kg | 42,4–42,9        | 40,9–41,2         |
| Vetypitoisuus kuiva-aineessa, %             | 13,7             | 10,1              |

*Taulukko 1. Kevyen ja raskaan polttoöljyn ominaisuuksien vertailua /3, s. 155/*

## 4.2 Turve

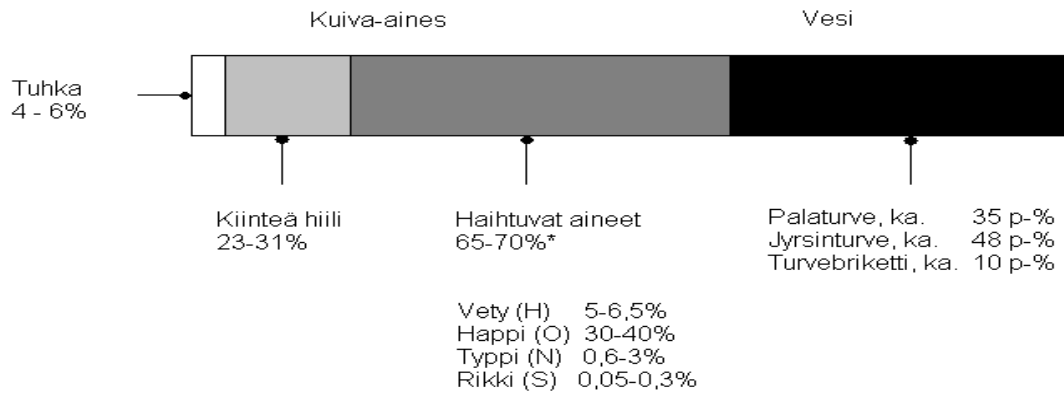
Turve on materiaalia, joka on muodostunut kuolleista kasvin osista maatumalla hyvin kosteissa olosuhteissa. Turpeen seassa on maatumattomia tai huonosti maatuneita kasvinosia ja puuainesta. Hapen puutteen ja runsaan veden vuoksi kasvit eivät pääse hajoamaan kunnolla ja näin syntyy jatkuvasti kasvava turvekerrostuma.

Turve on hitaasti uusiutuva polttoaine, jota ei voida yksiselitteisesti sijoittaa fossiilisten tai uusiutuvien polttoaineiden luokkaan. Suomen ilmastostrategiassa turve on luokiteltu hitaasti uusiutuvaksi biomassapolttoaineeksi, kuitenkin Suomen kasvihuonekaasuinventaariossa sekä päästökaupassa turve luokitellaan fossiiliseksi polttoaineeksi.

Ympäristöjärjestöt vastustavat tiukasti turpeen käyttöä ja Suomen harhaanjohtavaa luokittelua. Järjestöt pitävät turpeen käytön lopettamista polttoaineena yhtenä Suomen ilmastopolitiikan suurimmista kysymyksistä.

Turvetta käytetään polttoaineena voimalaitoksissa ja kiinteistöjen lämmityskattiloissa. Turvelaatu luokitellaan tuotantotavan perusteella joko jyrsin- tai palaturpeeksi. Jyrsinurvetta käytetään pääasiassa vain suurissa turvevoimalaitoksissa, ja palaturve on kiinteistöjen sekä pienten voimalaitosten polttoaine.

Turpeen koostumus ja rakenne vaihtelevat suuresti kasvilajikekoostumuksen ja maa-  
tumisasteen mukaan. Turpeen tyypillinen koostumus polttoaineena on esitetty seu-  
raavassa taulukossa.



Kuva 5. Polttoturpeen keskimääräinen koostumus /9, s. 12/

|                                     | Jyrsinturve | Puu   | Hiili | Maakaasu |
|-------------------------------------|-------------|-------|-------|----------|
| Hiilipitoisuus kuiva-aineessa       | 54          | 50    | 71,5  |          |
| Lämpöarvo, MJ/kg *                  | 10,4        | 6-12  | 24,8  | 49,9     |
| Rikkipitoisuus, %                   | 0,2         | <0,05 | <0,5  | ~0       |
| Päästökerroin, gCO <sub>2</sub> /MJ | 106         | (109) | 94,6  | 56,1     |

\* tehollinen, saapumistilassa

Taulukko 2. Turpeen keskimääräisten poltto-ominaisuuksien vertailu muihin polttoai-  
neisiin /9, s. 12/

### 4.3 Puupelletti

Puupelletti on kuivasta sahanpurusta ja/tai höylänlastuista (kutterinlastuista) puristet-  
tua polttoainetta. Halkaisijaltaan 6-12 mm olevien lieriönmuotoisten puristeiden pi-  
tuus on noin 1-3 cm. Pellettien kiinteä muoto pysyy koossa, koska puristuksen läm-

mittämästä puusta vapautuu ligniiniä, joka sitoo osat yhteen. Mitään vierasta sideainetta ei tarvita, mutta joskus sideaineeksi saatetaan kuitenkin lisätä peruna- tai maissitärkkelystä.

VTT on tutkinut pellettien laadun vaikutusta pellettipolttimen toimintaan ja polton päästöihin. Kokeita tehtiin viidellä eri pellettilaadulla. Referenssikoe tehtiin puupelletillä, josta hienoaines oli eroteltu pois ja vertailukokeet pelleteillä joissa pellevoinnin sideaineena oli käytetty peruna- ja maissitärkkelystä. /15, s. 5/

Taulukossa 3 on esitetty tutkittujen polttoaineiden ominaisuuksia.

| Ominaisuus  | Puupelletti<br>ei<br>hienoainesta | Peruna-<br>tärkkelys<br>sideaine<br>ei<br>hienoainesta | Peruna-<br>tärkkelys<br>sideaine<br>20 paino-%<br>hienoainesta | Maissi-<br>tärkkelys<br>sideaine<br>ei<br>hienoainesta | Maissi-<br>tärkkelys<br>sideaine<br>20 paino-%<br>hienoainesta |
|---|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Kosteus (%)   | 6,1                               | 9,3  | 7,2  | 5,8  | 5,7  |
| Tuhka-<br>pitoisuus (%)                               | 0,39                              | 0,36   | 0,47   | 0,41   | 0,38   |
| Haihtuvat<br>aineet (%)                               | 85,0                              | 84,6   | 84,9   | 85,4   | 84,8   |
| Kalorimetrinen<br>lämpöarvo<br>(kJ/kg)                | 20680                             | 20513  | 20510  | 20656  | 20590  |
| Tehollinen<br>lämpöarvo<br>kuiva-aineessa<br>(kJ/kg)  | 19384                             | 19226  | 19220  | 19358  | 19299  |
| Tehollinen<br>lämpöarvo<br>saapumistilassa<br>(kJ/kg) | 18053                             | 17211  | 17660  | 18094  | 18060  |

*Taulukko 3. Polttoaineiden ominaisuudet. /15, s. 5/*

Taulukon arvoista huomataan, että käytettäessä perunatärkkelystä sideaineena lämpöarvo on hieman alempi kuin ilman sideainetta. Varsinkin tehollinen lämpöarvo saapumistilassa on huomattavasti alhaisempi kuin referenssinäytteessä. Tämä selittyyne kosteuspitoisuuden kohonneesta arvosta.



Käytettäessä maissitärkkelystä sideaineena kosteus ei juuri muutu mikä takaa myös toisistaan vähemmän eroavat lämpöarvot referenssinäytteen ja vertailunäytteiden välillä.

Kuten edellä on mainittu, sideaineen käyttö ei ole välttämätöntä mutta sen käytöstä ei näiden tulosten perusteella ole huomattavan suurta haittaa lämpöarvoa tarkasteltaessa.

#### 4.4 Kivihiili

Kivihiili on eloperäinen, kiteytymätön, pääasiassa hiiltä, happea ja vetyä sisältävä kivilaji. Kivihielessä on vähäisiä määriä rikkiä ja typpeä sekä myös pienempiä määriä epäorgaanisia yhdisteitä, jotka poltettaessa muodostavat tuhkaa. Eräät hiililajit sulavat kuumennettaessa ja luovuttavat tervaa, nesteitä ja kaasuja jättäen jäljelle koksia.

Kivihieksen hiilipitoisuus vaihtelee sen mukaan, kuinka vanhaa se on. Vanhimmat kerrostumat ovat antrasiittiä, joka sisältää lähes puhdasta hiiltä (92 % -98 %). Varsinainen kivihiili on hiilipitoisuudeltaan antrasiittiä pienempää (75 % -95 %). Ruskohiili on nuorinta kivihieksistä ja siinä hiilipitoisuus on alhaisin (50 % -75 %). Ruskohieksistä on maailman kaikista hiilivaroista noin puolet.

Historiallisesti hiiltä on käytetty teollisuuslaitosten ulkopuolella merkittävästi liikennepolttoaineena laivoissa ja höyryvetureissa. Nykyään hiiltä poltetaan sähköä tuottavissa lämpövoimaloissa ja sitä käytetään muun muassa kemianteollisuuden raaka-aineena, missä siitä valmistetaan kemikaaleja, synteettistä kumia sekä lääkkeitä. Hiiltä käytetään myös teräksen valmistuksessa.

Kivihieksistä saadaan koksia kuivatislaamalla eli sitä kuumentamalla, jolloin hiieksistä poistuvat kaasuuntuvat ja nesteytyvät aineet, jolloin koksiin jää jäljelle alkuainehiili ja tuhkaa muodostavat kiinteät aineet. Koksi on kivihieksistä puhtaampaa ja lämpöarvoltaan parempaa polttoainetta.

Kivihiiilen lämpöarvo vaihtelee runsaasti riippuen näytteen laadun tasaisuudesta, koska kivihiihi ei ole puhdasta hiiltä vaan voi sisältää jopa 20 % muita orgaanisia yhdisteitä.

Hiilen lämpöarvoa määrittäessä pommikalorimetrillä pitääkin ottaa huomioon tämä asia ja tehdä kokeet mahdollisimman tasalaatuisella näytteellä ja välttää pienen murskan käyttämistä analyyseissä.

Seuraavassa taulukossa (Taulukko 4) on esitetty kirjallisuudessa esiintyviä hiilen keskimääräisiä ominaisuuksia.

| Ominaisuus                                 | Kivihiihi    | Kivihiihi     | Ruskohiili   |
|--|--------------|---------------|--------------|
|  | Seppälä 1982 | Moilanen 1984 | Seppälä 1982 |
| Kosteuspitoisuus p- %                      | 9(6-10)      | 10            | 50(40–60)    |
| Kalorim. lämpöarvo kuiva-aineessa, MJ/kg   |              | 29,6          |              |
| Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa, MJ/kg | 26,0–28,3    | 28,7          | 20,1–24,3    |
| Tehollinen lämpöarvo käyttökost, MJ/kg     | 23,6–26,1    |               | 11,1–13,6    |

*Taulukko 4. Kivi- ja ruskohiilelle kirjallisuudessa esitettyjä keskimääräisiä ominaisuuksia. /3, s. 130/*

|   | keskiarvo | lkm | min  | max  |
|---|-----------|-----|------|------|
| Kokonaiskosteus p- %                        | 10        | 845 | 4,6  | 24   |
| Kalorim. lämpöarvo kuiva-aineessa, MJ/kg    | 28,8      | 637 | 23,2 | 33,5 |
| Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa, MJ/kg  | 27,9      | 631 | 22,2 | 32,3 |
| Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, MJ/kg | 24,8      | 838 | 18,9 | 30   |
| Kiinteä hiili kuiva-aineessa, p- %          | 53,8      | 253 | 37,8 | 62,7 |

*Taulukko 5. Yhteenveto Suomessa käytettävien kivihiihen polttoaineominaisuuksista. /3, s. 130/*

## 4.5 Biodiesel

Biodiesel on uusiutuvista luonnon raaka-aineista jalostettu dieseliä vastaava polttoaine.

Yleisesti ottaen nimityksellä biodiesel viitataan kaikkiin dieseliä vastaaviin setaaniluvun mukaan määriteltyihin eloperäisiin polttoaineisiin, joten biodieselistä puhuttaessa voi kyse olla hyvin erilaisista aineista, jotka on valmistettu erilaisilla prosesseilla erilaisista raaka-aineista.

Erilaisia vaihtoehtoja biopolttoaineen raaka-aineiksi ovat esimerkiksi, rypsi, rapsi, sinappi, vehnä, maissi, peruna, sokerijuurikas, kookospähkinät, öljypalmun hedelmät ja soija sekä kierrätysöljyt esim. ravintoloiden paistorasvat ja selluteollisuuden sivutuotteena saatava mäntyöljy.

Euroopassa käytetyistä biodieseleistä perinteisin biodiesel on metanolilla esteröityä rypsiöljyä (RME, rypsimetyyliesteri). Rypsiöljyn lämpöarvo on 36,9 MJ/kg ja RME:n 38,5 MJ/kg. Mikäli esteröintiin käytetään etanolia, on lopputuotteena rypsietyyliesteriä (REE). /3, s. 138/

Biodieseliä on mahdollista käyttää dieselmoottorissa normaaliin tapaan. Vanhemmissa autoissa polttoaineputkien imupuolet saattavat kuitenkin haurastua vähitellen biodieselin käytöstä. Ongelma kuitenkin poistuu vaihdettaessa luonnonkumista valmistetut tiivisteet muovisiksi.

Biodieseliä voidaan käyttää myös lämmityskattilassa polttoöljyn sijaan. Lämmityskattilaa ei tarvitse vaihtaa, polttimen tehdään vain pieni muutos palopäähän ja säädetään se RME:lle.

Nesteen kehittämä biodiesel, NExBTL (Neste Biomass to Liquid), on parafiinimaista seosta, jota voidaan valmistaa kaikentyypisistä eloperäisistä biomassoista. Laitoksella tullaan prosessoimaan mm. kasviöljyjä ja eläinperäisiä rasvoja, sekä puupohjaista biovaahtaa. Neste Oil aloittaa tuotannon vuonna 2007 kapasiteetilla 170 000 tonnia

vuodessa Porvoon jalostamolla. Vuoden 2008 lopulla Nesteellä valmistuu Porvooseen toinen samankokoinen laitos.

#### 4.6 Rypsiöljy

Rypsiöljy on maailman kolmanneksi yleisin kasviöljy soija- ja palmuöljyn jälkeen. Suomessa rypsiöljy on ylivoimaisesti eniten käytetty kasviöljy. Elintarviketeollisuudessa rypsiöljyä käytetään eniten margariinin valmistuksen raaka-aineena. Meijeriteollisuus käyttää rypsiöljyä voi-kasviöljyseoksissaan. Toiseksi suurin kulutuskohte on einesteollisuus, jossa rypsiöljyä käytetään sekä erilaisten tuotteiden raaka-aineena että paistorasvana.

Suomessa myydyin rypsiöljyn valmistusmenetelmät poikkeavat toisistaan. Rajuimmissa menetelmissä öljy erotetaan siemenestä viimeiseen pisaraan korkeita lämpötiloja ja liuottimia hyväksi käyttäen. Yleisin valmistustapa on uuttomenetelmä. Siinä siemenet lämmitetään 200–220 asteeseen ja öljy irrotetaan liuottimilla. Lopputuotteena on väritön, hajuton ja mauton öljy. Sen vapaiden rasvahappojen ja peroksidien määrä on alhainen ja saavutetaan parempi säilyvyys. Muita tapoja ovat kylmä- ja kuumapuristus.

Puhdasta rypsiöljyä voidaan myös käyttää polttoainekäytössä eritoten dieselpoltto-moottoreissa, jolloin kuitenkin ongelmaksi nousee rypsiöljyssä oleva glyseroli, jonka viskositeetti on huomattavasti muita kasviöljyn aineosia alhaisempi. Rypsiöljystä valmistettaessa biodieseliä tämä ongelma kuitenkin poistuu esteröimisreaktiolla, jolla glyseroli erotellaan öljystä.

Toinen ongelma polttoainekäytössä on rypsiöljyn korkea syttymislämpötila. Kylmänä moottorin palotilaan ruiskutettu jähmeä kasviöljy ei sumutu kunnolla, minkä takia osa

öljystä ja nimenomaan glyseroli jää syttymättä. Osa palamattomasta öljystä huuhtoutuu mäntien ohi moottorin eri osiin aiheuttaen moottorin karstoittumista.

Yksinkertaisin ja lähes kaikkien laitevalmistajien suosittama tapa moottorin käynnistysongelmien poistamiseksi on varustaa ajoneuvo 2-tankkijärjestelmällä. Käynnistys tehdään normaalisti dieselpolttoaineella ja moottorin annetaan lämmitä normaaliin käyntilämpötilaansa. Kun jäähdytysneste on n. 80-asteista, voidaan polttoaineeksi vaihtaa esilämmitetty rypsiöljy

Taulukossa 6 on vertailtu muiden lämmitysöljyjen ominaisuuksia rypsiöljyn ominaisuuksiin.

|  | <b>Rypsiöljy</b>                 | <b>Lämmitysöljy</b>  | <b>Biodiesel</b> | <b>Raskasöljy</b>    |
|--|----------------------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| <b>Lämpöarvo Mj/kg</b>                       | 38                               | 42                   | 37               | 40                   |
| <b>Tiheys kg/l</b>                           | 0,92                             | 0,86                 | 0,88             | 1,01                 |
| <b>Viskositeetti 20° mm<sup>2</sup>/s</b>    | 75                               | 4,5                  | 8                | 80 - 500             |
| <b>Pakkasominaisuudet</b>                    | -15°                             | -40°                 | -15°             | +5°                  |
| <b>Leimahduspiste C°</b>                     | >320                             | 70                   | 130              | 90                   |
| <b>Ympäristövaikutukset</b>                  | vaaraton                         | erittäin haitallinen | lähes vaaraton   | erittäin haitallinen |
| <b>Poltintyyppi</b>                          | erikoispoltin                    | tavallinen           | tavallinen       | erikoispoltin >250kW |
| <b>Säilyvyys</b>                             | n. 1 vuosi, jos tiivis astia 1v> | rajaton              | n. 1 vuosi       | rajaton              |
| <b>hinta senttiä / litra keskim. v. 2006</b> | 35>                              | n. 65                | 65>              | n. 44                |
| <b>alkuperä</b>                              | kotimainen, jopa paikallinen     | ulkomainen           | kotimainen       | ulkomainen           |

Taulukko 6. Lämmitysöljyjen vertailu.

## 4.7 Kerosiini eli lentopetroli

Lentopetroli soveltuu suihku- ja potkuriturbiinikäyttöisiin ilma-aluksiin, esim. Nesteen Jet A-1 lentopetroli, joka on valmistajan mukaan puhdasta, kuivaa ja laatusertifioitua.

Petroolit ovat veden kaltaisia siinä suhteessa, että ne ovat kirkkaita ja omaavat alhaiset viskositeetti-arvot eli ne ovat erittäin hyvin juoksevia nesteitä. Seuraavassa taulukossa (Taulukko 7) on esitetty petrolien viskositeettejä eri lämpötiloissa.

| Viskositeetti mm <sup>2</sup> /s | Lämpötila °C |
|----------------------------------|--------------|
| 1,5 - 1,65                       | +20          |
| n. 3,5                           | -20          |
| n. 8,0                           | -45          |

*Taulukko 7. Petrolien viskositeetit eri lämpötiloissa /14, s. 36/*

Taulukosta huomataan, että viskositeetti kasvaa lämpötilan laskiessa eli petrolin juoksevuus heikkenee ja vastaavasti pienenee lämpötilan kohotessa. Veden viskositeetti on +20 °C:n lämpötilassa 1,003 mm<sup>2</sup>/s.

Nykyinen SI-järjestelmän mukainen yksikkö on mm<sup>2</sup>/s ja se on lukuarvoltaan yhtä suuri kuin ennen käytetty yksikkö cSt (senttistoki).

Verotusteknisten vaatimusten mukaan osa petroleista joudutaan värjäämään ja merkkiaineistamaan valmistusvaiheessa ns. euromarkkerilla ja punaisella värillä. Euromarkkeri on silmälle näkymätön, mutta laboratoriotutkimuksissa se voidaan havaita jo hyvin pienistäkin pitoisuuksista.

Petrolit ovat useiden kymmenien jopa useiden satojen erilaisten hiilivety-yhdisteiden seoksia aivan kuten muutkin öljytuotteet. Alkuaineanalyysien mukaan petroli sisältää hiiltä (C) noin 86,5 % ja vetyä (H) noin 13,5 % ja lisäksi se voi sisältää hyvin pieniä määriä rikkiyhdisteitä (S) ja typpeä (N), mutta näiden aineiden pitoisuudet ovat hyvin pieniä mg/kg.

Öljytuotteissa tuotteen vetypitoisuus on merkittävin tekijä lämpöarvoa määritettäessä, mitä enemmän vetyä yhdiste sisältää sen korkeampi lämpöarvo ko. tuotteella on sillä 1kg vetyä vastaa lämpöarvoltaan yli 4kiloa hiiltä.

Suuria vetypitoisuuksia tavoitellaan siitäkin syystä että vedyn palaessa syntyy pääasiassa vettä kun taas hiiliosan palaessa syntyy hiilidioksidia. Petrolien palamattomat ainekset ovat niin vähäisiä että niiden mittaamiseen tarvitaan erikoislaitteita. Petrolit eivät itsessään sisällä vettä ja vedettömyys onkin muun muassa lentopetrolin tärkeimpiä ominaisuuksia.

Verrattaessa petrolien lämpöarvoja esimerkiksi kevyeen polttoöljyyn, kun yksikkönä käytetään MJ/litra, niin petrolin lämpöarvo on tällöin pienempi kuin polttoöljyllä, mutta jos yksikkönä käytetäänkin MJ/kg, niin tilanne muuttuu päinvastaiseksi eli petrolin lämpöarvo on korkeampi. Tämä ero johtuu siitä että petrolin tiheys on pienempi kuin polttoöljyllä. Petrolin tiheys vaihtelee tuotteesta riippuen  $788...840 \text{ kg/m}^3$  (+15 °C).

| Polttoaine        | Lämpöarvo (J/g) |
|-------------------|-----------------|
| Raskas polttoöljy | 40 000          |
| Kevyt polttoöljy  | 42 700          |
| Dieselöljy        | 42 700          |
| Petroli           | 42 800          |
| Bensiini          | 43 000          |
| Kivihiili         | 25 500          |

*Taulukko 8. Petrolin lämpöarvo verrattuna muihin öljytuotteisiin sekä kivihiileen /14, s. 36/*

Petrolien palaessa täydellisesti syntyy hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) ja vettä (H<sub>2</sub>O). Hiilidioksidin tuotto poltettua petrolilitraa kohti noin 2,6 kg. Palamisessa syntyvän veden määrä on samaa luokkaa kuin poltetun petrolin määrä joten voidaan sanoa että petrolin poltto tavallaan veden tuottamista. Tästä johtuukin ilmiö, joka huomataan suihkukoneiden kulkiessa taivaalla että niiden perässä olevat savujuovat ovatkin vesihöyryä, joka tiivistyy kylmässä ilmanalassa. /14, s. 38/

Teoreettinen ilmamäärä joka tarvitaan yhden petrolilitran täydelliseen palamiseen, on noin 9,2 kuutiometriä (m<sup>3</sup>). Käytännössä ilman määrä on kuitenkin 5-30 % suurempi johtuen siitä että korkealla kulkeva suihkumoottori tarvitsee enemmän palamisilmaa koska ilman tiheys on suihkukoneen käyttämissä korkeuksissa maanpintaa pienempi. Ilmanpaine on jo vajaan 6000 metrin korkeudessa puolet pienempi kuin maan pinnalla. /14, s.38/

NesteOil Oyj:n tutkimus ja teknologia-osastolla työskentelevän Kalevi Lehtosen mukaan Nesteen jalostama lentopetroli Jet A-1:n laskennallinen lämpöarvo on luokkaa 43–44 MJ/kg ja se on laskettu käyttämällä ASTM 3338 standardia. Lehtoselta saamieni tietojen mukaan kyseiselle lentopetrolin lämpöarvolle on asetettu myös alaraja, joka on 42,8 MJ/kg ja että vetypitoisuudesta ei ole arvoja käytettävissä. Vesipitoisuus lentopetrolissa on 30–50 mg/kg, joka tarkoittaa ~2 μg pommikalorimetrillä analysoidussa näytteessä.

## 4.8 Marinol

Marinol on tarkoitettu erityisesti paineella toimiviin spriikeittimiin, mutta toimii myös tavallisissa spriikeittimissä polttonesteenä.

Marinolin käyttötarkoituksia:

- polttoneste



- liuotin
- pesuneste

Marinol sisältää 80–100 % etanolia, ja sen lämpöarvo onkin sama kuin 94 m- %:la etanolilla. Marinol-100 on yleisesti saatavilla huoltoasemilta ja alan marketeista.

## 5. KOKEELLINEN OSA

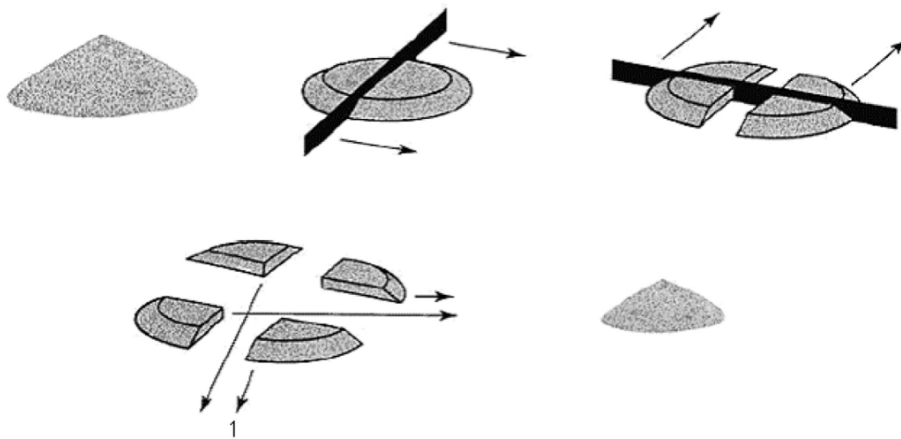
Pommikalorimetrillä tehdyt lämpöarvoanalyysit alkavat aina siten, että laite lämmitetään tähän tarkoitukseen valmistetuilla bentsoehapponapeilla, joiden tarkka lämpöarvo on tiedossa. Kyseessä olevilla napeilla suoritettiin myös laitteen kalibrointi ennen varsinaisia analyyskejä. Kalorimetrin lämmitys bentsoehapponapeilla tarkoittaa tässä tapauksessa sitä, että napit ajetaan laitteella aivan kuin normaalikin näyte ja samalla voidaan tarkistaa kalorimetrin käyttäytyminen määrittelyn aikana. Laitteen lämmityksen bentsoehapponapeilla ennen varsinaisten määrittelyjen aloittamista tarkoitus on siinä, että jos laitetta aloitettaisiin heti kylmänä käyttää analyysien tekemisiin, niin ensimmäiset mittaukset eivät olisi tarkkoja eivätkä vastaisi sen jälkeen tehtyjä analyyskejä.

Ennen lämpöarvoanalyyskejä voidaan tutkittavalle polttoaineelle suorittaa seuraavat standardin mukaiset määrittelyt.

- kokonaiskosteuden määrittely CEN/TS 14774
- näytteen esikäsittely CEN/TS 14780

## 5.1 Standardin CEN/TS 14780 mukainen näytteen esikäsittely

Kauhajoelta tulleen turve-erän pienentäminen tapahtui standardin CEN/TS 14780 mukaan neliöimällä kuvan 7 mukaisesti /9, s. 24/.



Kuva 6. Näytteen pienentäminen neliöimällä.

Jokaisessa massanvähennysvaiheessa on tärkeää, että jäljelle jää riittävä määrä materiaalia, jotta osanäytteet edustaisivat alkuperäistä näytettä. Taulukossa 9 on esitetty nimellisesti suurimman pala/raekoon ja materiaalin massatiheyden mukaiset minimimassamäärät, jotka on jätävä jäljelle jokaisen massanvähennysvaiheen jälkeen. Lisäksi tulee varmistaa, että massanvähennyksen jälkeinen massa on vielä riittävän suuri määritysten tekemiseen. /9, s. 18/

| Nimellisesti suurin pala/<br>raekoko, mm | Massa vähintään, g                                 |  |  |
|--|--|--|--|
|  | Alkuperäinen irtotiheys<br>< 200 kg/m <sup>3</sup> | Alkuperäinen irtotiheys<br>200...500 kg/m <sup>3</sup> | Alkuperäinen irtotiheys<br>> 500 kg/m <sup>3</sup> |
| ≥ 100                                    | 10 000   | 15 000   | 20 000   |
| 50                                       | 1 000  | 2 000  | 3 000  |
| 30                                       | 300  | 500  | 1 000  |
| 10                                       | 150  | 250  | 500  |
| 5  | 50   | 100  | 200  |
| ≤ 2                                      | 20   | 50   | 100  |

*Taulukko 9. Yhteenveto näytekoon pienentämisvaiheista*

Turve-erän pienentämisen jälkeen se puristettiin vielä tableteiksi ja näistä tableteista määritettiin lämpöarvo pommikalorimetrillä, tulokset on esitetty taulukossa 14.

## 5.2 Standardin CEN/TS 14774 mukainen kokonaiskosteuden määrittäminen

Kokonaiskosteuden määrittäminen tapahtuu periaatteessa siten, että polttoainenäyte kuivataan 105 °C:ssa normaalipaineessa kunnes vakiomassa saavutetaan, uunissa olevan näyteastian ja näytteen massa ei enää muutu, ja kosteusprosentti lasketaan näytteen massan menetyksestä.

### 5.2.1 Määrittämiseen tarvittava laitteisto

- kuivausuuni, jonka lämpötila voidaan säätää alueelle 105 ± 2 °C jossa ilma vaihtuu 3-5 kertaa tunnissa
  - sopivat kuivausastiat, esimerkiksi metalli-, lasi- tai posliiniastia
  - vaaka, joka kykenee ilmoittamaan massan määrän 0,1 g:n tarkkuudella
- /10, s. 6/

## 5.2.2 Kosteuspitoisuuden määrittäminen

Tyhjä kuivausastia punnittiin 0,1 g:n tarkkuudella ja samalla punnittiin identtinen astia, jotta myös näytettä sisältävän astian kosteus voitaisiin määrittää. Näytteen massa määrittämisessä tulisi standardin mukaan olla vähintään 300 grammaa, mutta tässäkin tulee yleensä raja vastaan siinä vaiheessa, kun määritettävä aine on kevyttä esim. turve. Näytettä ei saisi olla astiassa enempää kuin  $1\text{g}/\text{cm}^2$ . Näytepaksuuden kasvaessa kasvaa myös kuivausaika, joka ei standardin mukaan saisi olla yli 24 tuntia. Kun näytettä joudutaan kuivaamaan tätä rajaa kauemmin, on mahdollista että tulee tarpeettomia haihtuvien yhdisteiden häviöitä.

Näytettä punnittaessa sen uunissa olon jälkeen tulee ottaa huomioon, että kiinteät polttoaineet ovat hygroskooppisia, eli ne sitovat voimakkaasti kosteutta ympäristöstään, joten näyte sekä näyteastia tulee punnita välittömästi uunista poiston jälkeen (10-15s). /10, s. 8/

Massan muuttumattomuus määritettiin lisäksi siten että näytettä pidettiin uunissa vielä ylimääräiset 60 minuuttia viimeisimmän mittauksen jälkeen ja tänä aikana massan kokonaishäviö ei saanut muuttua yli 0,2 %:ia.

Kun massanmuutosta ei enää havaittu, niin kokonaiskosteus ( $M_{AR}$ ) voitiin laskea seuraavan kaavan mukaan /10, s. 8/:

$$M_{AR} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (12)$$

$m_1$  = tyhjän astian massa grammoina

$m_2$  = astian ja näytteen massa grammoina ennen kuivausta

$m_3$  = astian ja näytteen massa grammoina kuivauksen jälkeen

$m_4$  = vertailuastian massa grammoina ennen kuivausta

$m_5$  = vertailuastian massa grammoina kuivauksen jälkeen

$m_6$  = pakkaukseen sitoutuneen kosteuden massa grammoina

Tulos lasketaan kahden desimaalin tarkkuudella ja pyöristetään lähimpään 0,1 %:iin.

Laskuesimerkkinä Kauhajoelta saadun turve-erän kosteus:

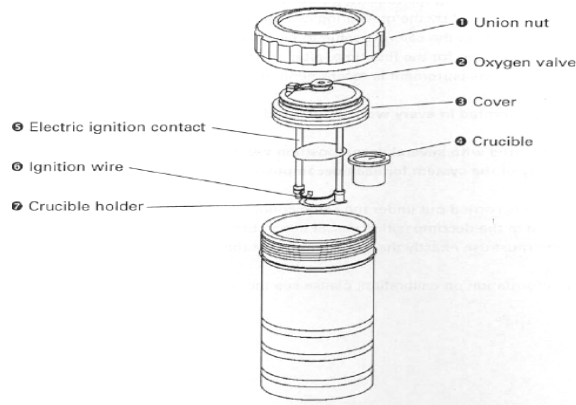
$$M_{AR} = \frac{(1069,6 - 1060,1) - (719,8 - 719,5) + 0}{1069,6 - 749,4} \times 100$$

$$M_{AR} = 2,8\%$$

$m_6$  on nolla (0) koska näyte ei saapunut tavanomaisessa näytepussissa, eikä siitä voinut siten erottaa kosteutta.

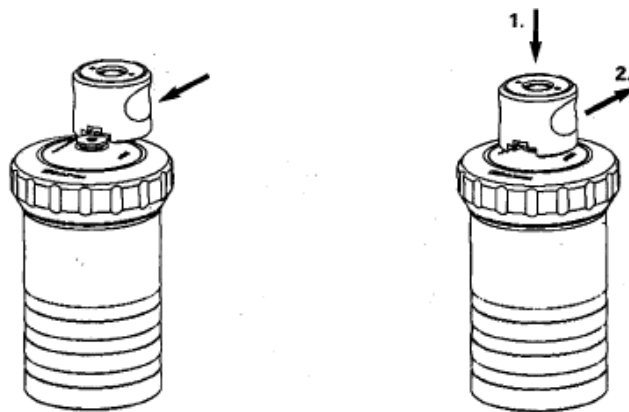
### 5.3 Pommikalorimetrin käyttö

Lämpöarvon määrittäminen pommikalorimetrillä tapahtuu aina samalla tavalla, oli määritettävä aine sitten kiinteä tai nestemäinen polttoaine. Polttoaineen lämpöarvon määrittäminen pommikalorimetrillä tapahtuu siten, että tutkittava näyte punnitaan 0,1 mg:n tarkkuudella upokkaaseen, joka sijoitetaan erilliseen upokastelineeseen, joka muodostaa tiivisteiden kanssa pommin kannen (kuva 7). /16, s. 26/



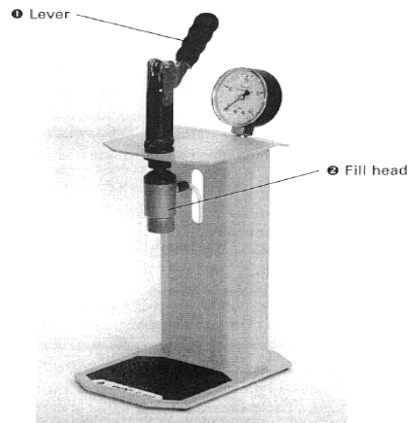
Kuva 7. Pommin osat.

Ennen pommin sulkemista ja paineistamista upokkaassa olevaan polttoainenäytteeseen johdetaan puuvillalanka johdinlangasta. Näin saadaan sähköinduktio kulkemaan johdinlangasta puuvillalangan kautta näytteeseen. Sähköinduktion saamiseksi pommin kannen päälle sijoitetaan erillinen syttymisadapteri (kuva 8). /16, s. 28/



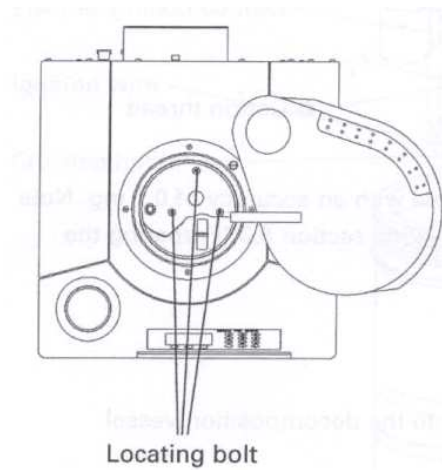
Kuva 8. Syttymisadapterin kiinnitys ja irrotus.

Pommin pohjalle mitataan vielä n. 5ml ionivaihdettua vettä, jotta poltossa syntyvät happamat kaasut imeytyisivät siihen. Ionivaihdetun veden määrä kuuluu pysyä vakiona kalibroinnista alkaen. Kannen päälle kierretään ruuvattava kansi sormikireydelle ja pommi paineistetaan 30 bar:n hapenpaineelle (kuva 9). /16, s. 21/



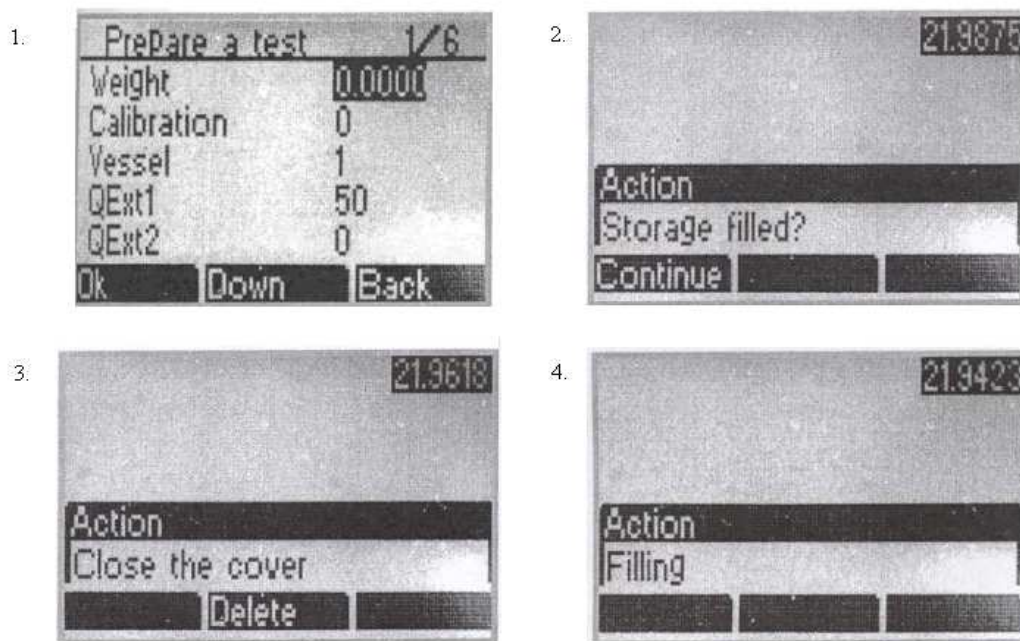
*Kuva 9. Pommin paineistukseen käytettävä teline.*

Paineistuksen jälkeen pommi asetetaan kalorimetrin vesisäiliöön, jonka tilavuus ja lämpötila tunnetaan, kolmen kärjestään ohuen metallisen tapin päälle (kuva 10). Tällä tavoin saadaan lämmönsiirtyminen muualle kuin pommia ympäröivään veteen minimoitua.



*Kuva 10. Pommin asettelu kalorimetrin sisällä.*

Tämän jälkeen punnitun näytteen massa syötetään kohtaan "Weight" (kuva 11 taulu 1), jonka jälkeen laite varmistaa vielä onko säiliö täytetty (kuva 11 taulu 2) ja pyytää sen jälkeen sulkemaan kannen (kuva 11 taulu 3). Kannen sulkeuduttua kalorimetri aloittaa automaattisen lämpöarvon määrittämisen täyttämällä säiliön vedellä (kuva 11 taulu 4).

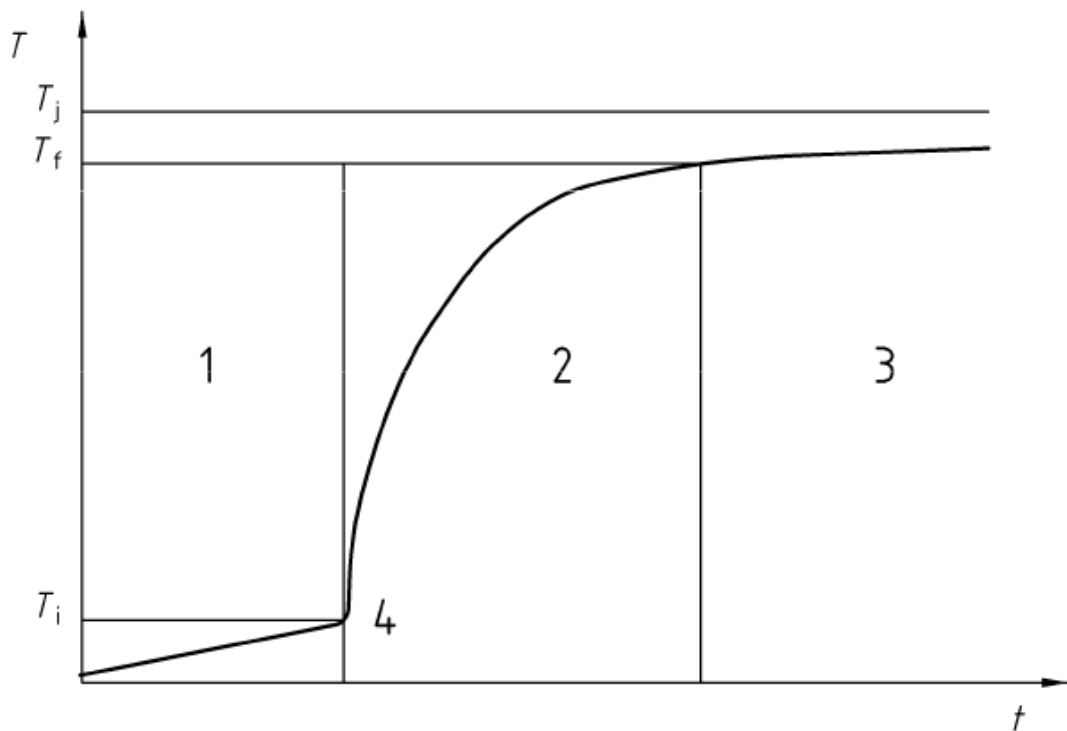


Kuva 11. Pommikalorimetrin näyttö määrittämisen alkuvaiheessa.

Vesisäiliössä on magneettinen sekoitin ja lämpötilan mittaus, joka mittaa veden lämpötilaa ja siinä tapahtuvia muutoksia 0,0001K:n tarkkuudella. Mikäli testinäyte on punnittu oikein, niin vesisäiliön lämpötila nousee noin 3 Kelviniä (K). Säiliössä olevan veden alkulämpötilan tulisi olla välillä 18...25 °C, ja muutos testisarjojen välillä enintään  $\pm 1^\circ\text{C}$ . On suositeltavaa myös että laboratorio-olosuhteet eivät muuttuisi sarjojen aikana vaan huoneen lämpötila pysyisi vakiona, koska veden ja huoneen lämpötila eivät saa erota toisistaan kuin enintään  $\pm 2\text{ K}$ . /15, s. 19/



Määritettäessä polttoaineen lämpöarvoa kalorimetrillä kalorimetrin lämpötila käyttäytyy kuvaajan 1 mukaisesti. Polton aikana pommin yläosa kuumenee huomattavasti enemmän kuin muut pommin osat. Tästä johtuen onkin tärkeää että siellä virtaa tarpeeksi hyvin sekoitunutta vettä, jotta lämpötilagradientti saataisiin pysymään kohtalaisen pienenä kalorimetrin vedessä lämpötilan noustessa jyrkästi /6, s. 12/



Kuvaaja 1. Isoperiboolisen kalorimetrin lämpötila ajan funktiona /6, s. 12/

1. etujakso
2. pääjakso
3. jälkijakso
4. syttymislämpötila

Kalorimetri määrittää lämpöarvon tutkittavalle näytteelle kaavaan (12) mukaan. /16, s. 22/

$$H_o = \frac{C \times DT - Q_{\text{External1}} - Q_{\text{External2}}}{m} \quad (12)$$

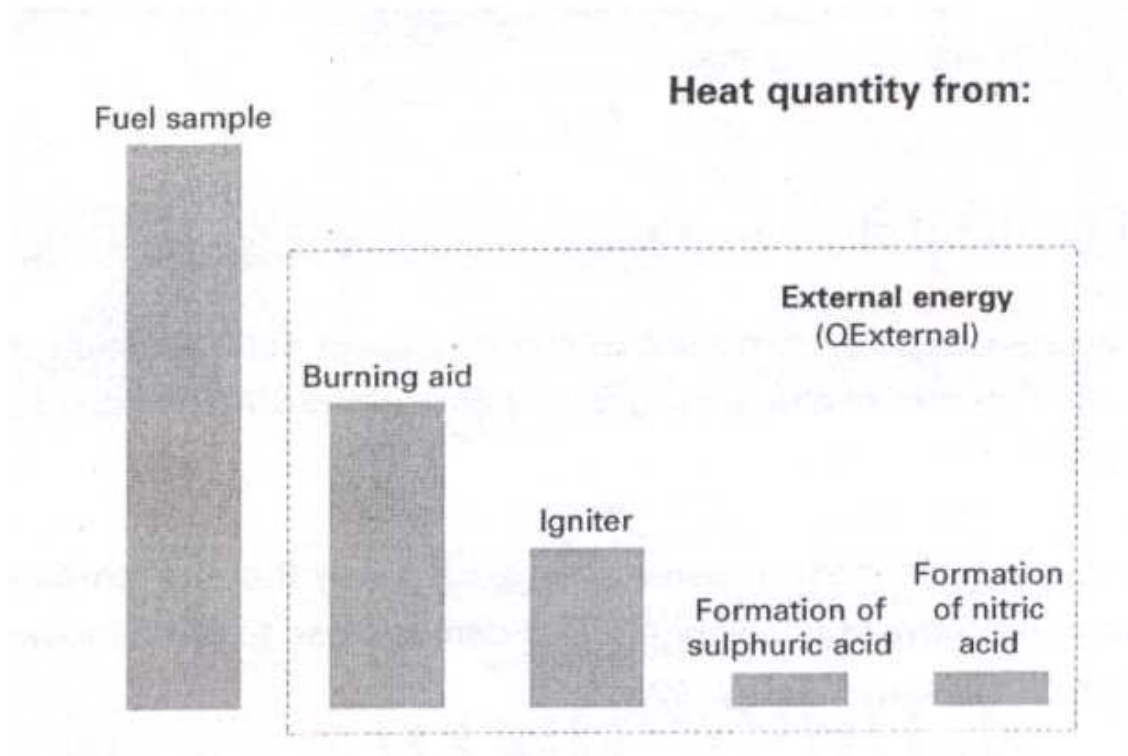
- $m$  = tutkittavan polttoaineen massa  
 $C$  = kalorimetrin lämpökapasiteetti, saadaan kalibroinnista  
 $DT$  = laskettu lämpötilan nousu säiliön vedessä  
 $Q_{\text{External1}}$  = korjausarvo puuvillalangan tuottamasta lämpöenergiasta  
 $Q_{\text{External2}}$  = korjausarvo muista palamisen apuaineista

Jotta edellä mainittu yhtälö (12) toteutuisi, määrittäminen tulee tapahtua tietyissä ennalta määrättyissä olosuhteissa. Yhtälön toteutumisen kannalta tarpeelliset standardit perustuvat seuraaviin oletuksiin.

- polttoaineen ja sen palamistuotteiden lämpötila on 25 °C
- polttoaineen sisältämä vesi ennen palamista ja vesi joka muodostuu vetyyhdisteistä polton aikana on nesteen muodossa palamistapahtuman jälkeen
- ilmakehän typpi ei ole hapettunut
- polton jälkeiset kaasut sisältävät happea (O<sub>2</sub>), typpeä (N<sub>2</sub>), hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) ja rikkidioksidia (SO<sub>2</sub>)
- kiinteitä materiaaleja voi muodostua, esimerkiksi tuhkaa

Useissa tapauksissa kuitenkin muodostuu muitakin palamisjäännöksiä kuin edellä on mainittu. Näissä tapauksissa polttoainenäyte ja palamistuotteet tulee analysoida, jotta saadaan tarpeeksi dataa lämpöarvon uudelleenlaskemiseen, kuten standardissa CEN/TS 15400 on esitetty. Näin saatu lämpöarvo on sama kuin kalorimetrillä saatu lämpöarvo miinus polttoaineen sisältämän veden ja poltossa syntyneen veden lauhtuessa luovuttama energia. /16, s. 22/

Kalorimetrin luonteen vuoksi palamiskokeet eivät ainoastaan tuota näytteen palaessa syntyvää lämpöä, vaan lämpöä syntyy myös ulkoisista tekijöistä, kuten kuvassa 12 on esitetty.



Kuva 12. Lämmönlähteet pommin sisällä /16, s. 23/

Puuvillalangan syttymislämpö ja johdinlangasta tuleva sähköinen energia sekoittaisivat mittausta, ja tämä otetaankin huomioon kalorimetrin laskutoimituksissa korjauskertoimella. Kaikissa kalorimetrin mittauksissa automaattinen laskutoimitus ottaa huomioon sähköisen energian johdinlangasta lisäämällä 100 J energiaa laskutoimitukseen. /16, s. 23/

Vaikeasti syttyvään materiaaliin voidaan lisätä syttymisen apuainetta. Apuaine punnitaan ja lisätään näytteen kera upokkaaseen. Lisääntynyt lämpömäärä voidaan laskea, kun tunnetaan apuaineen paino ja tarkka lämpöarvo.

## 6. VALIDOINTI ELI LAADUNVARMISTUS

Työskennellessä laboratoriolaitteilla mittausten tulosten oikeellisuus todennetaan osoittamalla, että koko mittausjärjestelmä kykenee tuottamaan oikeita tuloksia kyseisestä näytetyypistä ja siinä olevien analysoitavien aineiden pitoisuuksista.

Laboratorion mittausmenetelmien on tuotettava toistuvasti mahdollisimman luotettavaa ja tarkkaa tietoa mitattavasta parametrasta, joka tässä työssä on lämpöarvo. Analyysimenetelmän validoinnissa saatujen tulosten avulla osoitetaan, että validoinnin kohteena oleva menetelmä toimii hyväksyttävästi siinä tehtävässä, missä sitä käytetään.

Toistotarkkuus saadaan saman näytteen perättäisistä määrytyksistä tai rinnakkaismäärytyksistä. Peräkkäisistä määrytyksistä saadaan todennettua laitteiston toistotarkkuus ja rinnakkaismäärytyksillä laitteiston toistotarkkuus yhdistettynä näytteenkäsittelyn toistotarkkuuteen. Tyypillisesti analyysimenetelmän tarkkuuden arvioinnissa käytetään 10–20 tuloksesta laskettua hajontaa tai suhteellista hajontaa.

Pommikalorimetrin validoinnissa käytettiin tutkittavana polttoaineena puupellettiä ja analyysien määrä oli 10. Kolme ensimmäistä analyysikertaa suoritettiin muiden polttoaineiden tutkimusten joukossa ja loput seitsemän analyysiä suoritettiin erillisenä analyysikertana. Tuloksista kuitenkin huomataan, että tällä ei ollut vaikutusta tulosten oikeellisuuteen ja että pommikalorimetri tuottaa hyvinkin tarkkoja ja toisistaan vain hyvin vähän eroavia tuloksia.

Mittaustulosten luotettavuutta arvioidaan yleensä suoraan rinnakkaismittausten avulla, joiden perusteella saadaan todellinen arvo = mittaussarjan keskiarvo  $\pm$  luottamusraja kaavalla (13). /17, s. 29/

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

missä,  $\mu$  = todellinen arvo

$\bar{X}$  = mittaussarjan keskiarvo

t = t-jakauman haluttua luottamustasoa vastaava arvo

s = keskihajonta

n = mittausten lukumäärä

t-jakauman haluttua luottamustasoa vastaava arvo (t) katsotaan /18, s. 28/ vastaavasta taulukosta vapausasteiden lukumäärän ollessa  $v = n-1 = 10-1 = 9$ . Vapausasteiden lukumäärästä saadaan t-arvo 95 %:n luotettavuustasolla ( $t_{0,05}$ , 2-puoleinen testi) 2,262 (Taulukko 10).

*Taulukko 10. Otanta studentin t-tilustaulukosta.*

| Vapausasteet | 1-suuntainen testi<br>merkitsevyystasolla |       |        | 2-suuntainen testi<br>merkitsevyystasolla |       |       |
|--------------|---|-------|--------|---|-------|-------|
|              | 5 %                                       | 1 %   | 0,10 % | 5 %                                       | 1 %   | 0,1 % |
| 1            | 6,314                                     | 31,82 | 318,3  | 12,71                                     | 63,66 | 636,6 |
| 2            | 2,920                                     | 6,965 | 22,33  | 4,303                                     | 9,925 | 31,6  |
| 3            | 2,353                                     | 4,541 | 10,21  | 3,182                                     | 5,841 | 12,92 |
| 4            | 2,132                                     | 3,747 | 7,173  | 2,776                                     | 4,604 | 8,61  |
| 5            | 2,015                                     | 3,365 | 5,894  | 2,571                                     | 4,032 | 6,869 |
| 6            | 1,943                                     | 3,143 | 5,208  | 2,447                                     | 3,707 | 5,959 |
| 7            | 1,895                                     | 2,998 | 4,785  | 2,365                                     | 3,499 | 5,408 |
| 8            | 1,860                                     | 2,896 | 4,501  | 2,306                                     | 3,355 | 5,041 |
| 9            | 1,833                                     | 2,821 | 4,297  | <b><u>2,262</u></b>                       | 3,250 | 4,781 |
| 10           | 1,812                                     | 2,764 | 4,144  | 2,228                                     | 3,169 | 4,587 |
| 11           | 1,796                                     | 2,718 | 4,025  | 2,201                                     | 3,106 | 4,437 |
| 12           | 1,782                                     | 2,681 | 3,930  | 2,179                                     | 3,055 | 4,318 |

Validoinnin tuloksista (Taulukko 11) saadaan näin ollen laskettua luottamusrajat

$$\mu = 18900,4 \pm \frac{2,262 \cdot 45,107}{\sqrt{10}}$$

$$\mu = 18900,4 \pm 32,27$$

Todellinen arvo on siis 95 %:n luotettavuustasossa välillä  $18900,4 \pm 32,27$ .

*Taulukko 11. Validoinnin tulokset*

| Nro | massa, [g] | lämpöarvo, [J/g] |
|-----|------------|------------------|
| 1   | 1,0995     | 18925            |
| 2   | 1,2066     | 18973            |
| 3   | 1,219      | 18935            |
| 4   | 1,0889     | 18960            |
| 5   | 1,1857     | 18868            |
| 6   | 1,1953     | 18862            |
| 7   | 1,2018     | 18859            |
| 8   | 1,1898     | 18872            |
| 9   | 1,1853     | 18901            |
| 10  | 1,1625     | 18849            |

Keskiarvo = 18900,4

Maks. arvo = 18973

Min. arvo = 18849

Keskihajonta = 45,107

Pommikalorimetrillä saaduista tuloksista voidaan vielä määrittää menetelmän systemaattinen virhe eli poikkeama, joka vaikuttaa aina samalla tavalla. Se voi aiheutua mm. virheellisistä kalibrointituloksista, olosuhdevirheestä tai analyysilaitteen viasta. Se voidaan määrittää käyttämällä näytteenä varmennettua ja tarkoitukseen sopivaa vertailumateriaalia. Ihanteellisella vertailumateriaalilla on sama näytetausta ja sama pitoisuus kuin varsinaisella näytteellä. Vertailumateriaalista tehdään ja analysoidaan ainakin 5 rinnakkaisnäytettä ja niiden keskiarvo ja keskihajonta lasketaan. Mittaustulosten oikeellisuus, E (systemaattinen virhe, poikkeama) ilmoitetaan suhteellisena lukuna kaavasta (14). /19, s. 34/

$$E = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu} \cdot 100\% \quad (14)$$

missä, E = systemaattinen virhe, poikkeama

$\mu$  = vertailumateriaalin sertifioitu arvo

$\bar{X}$  = mittaustulosten keskiarvo

E voidaan määrittää bentsoehapponapilla tehdyistä lämpöarvoanalyyseistä, koska niiden sertifioitu arvo tunnetaan. E lasketaan taulukon 12 mukaisista arvoista, bentsoehapponappien sertifioitun arvon ollessa 26460 J/g.

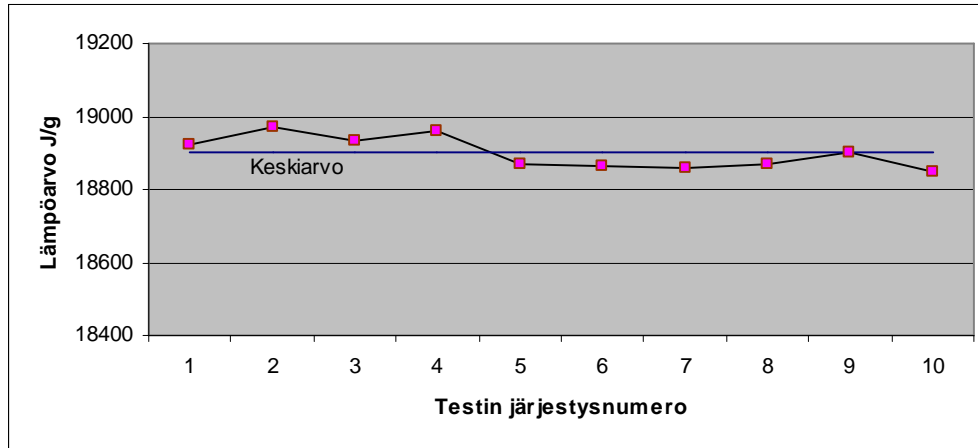
$$E = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu} \cdot 100\% = \frac{|26413,2 - 26460|}{26460} \cdot 100\% = 0,18\%$$

|   | massa, [g] | lämpöarvo,<br>[J/g] |
|---|------------|---------------------|
| 1 | 1,0561     | 26402               |
| 2 | 1,0444     | 26466               |
| 3 | 1,0584     | 26389               |
| 4 | 1,0543     | 26466               |
| 5 | 1,0524     | 26343               |

ka =26413,2

*Taulukko12. Bentsoehapponappien lämpöarvomääritysten tulokset.*

Kaavio 2. Lämpöarvon validoinnin tulokset graafisessa muodossa



Jotta pommikalorimetrin tuottamat lämpöarvoanalyysitulokset voitaisiin validoida, tulee standardin EN ISO 1716 mukaan maksimi- ja minimilämpöarvon olla enintään tai yhtä paljon kuin  $200 \text{ J/g} / 10$ , s17/. Tämä ehto käy toteen pommikalorimetrillä C200 suoritetussa validoinnissa, jossa ero maksimi- ja minimiarvojen välillä on ( $18973 \text{ J/g} - 18849 \text{ J/g} = 124 \text{ J/g}$ ).

Validoinnin tuloksista huomataan, että tasalaatuisesta näytteestä saadaan hyvin vähän toisistaan eroavia tuloksia, joten voidaankin todeta että pommikalorimetri C200 on luotettava analyysilaitte ja sen antamat tulokset polttoaineen lämpöarvoille ovat tasalaatuisia ja korreloivat hyvin näytteen valmistajan sekä polttoaineen tyypillisiä arvoja.

Kun lasketaan kalorimetristä saatujen lämpöarvojen keskiarvo (taulukko 10) ja siitä edelleen tehollinen lämpöarvo saapumistilaiselle puupelletille kaavan (1) mukaan niin saadaan vertailukelpoinen arvo valmistajan määrittelemälle lämpöarvolle kokonaiskosteuuden ollessa 6,2 % ja vetypitoisuuden kuiva-aineessa ollessa 6,2 %.

Laskettu tehollinen lämpöarvo saapumistilassa on puupelletille  $17460 \text{ J/g}$  ja puupelletin valmistajan ilmoittama lämpöarvo on  $4,7\text{--}4,9 \text{ kWh/kg}$  ( $16920\text{--}17640 \text{ J/g}$ ), kun kosteus on alle 10 % ja vetypitoisuus kuiva-aineessa välillä 5,4 ja 6,4.



## 7. TULOKSET

Taulukoissa 13–21 on esitetty pommikalorimetrillä suoritettujen lämpöarvomääritysten tulokset, sekä niiden perusteella lasketut teholliset lämpöarvot.

*Taulukko 13. Puupelletin lämpöarvot*

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 1,0995           | 18925            | 17442               |
| 1,2066           | 18973            | 17489               |
| 1,2190           | 18935            | 17451               |
| <b>keskiarvo</b> | <b>18944</b>     | <b>17460</b>        |

*Taulukko 14 Kevyen polttoöljyn lämpöarvot*

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 0,5950           | 45316            | 42494               |
| 0,6247           | 45398            | 42576               |
| 0,5931           | 44175            | 41353               |
| <b>keskiarvo</b> | <b>44963</b>     | <b>42141</b>        |

*Taulukko 15. Puristetun jyrshinturpeen lämpöarvot*

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 1,2944           | 21484            | 20204               |
| 1,2508           | 21355            | 20075               |
| 1,2268           | 21338            | 20058               |
| <b>keskiarvo</b> | <b>21392</b>     | <b>20112</b>        |

Taulukko 16. Raskaan polttoöljyn lämpöarvot

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 0,5204           | 41887            | 39785               |
| 0,5517           | 41923            | 39821               |
| 0,5763           | 41796            | 39694               |
| <b>keskiarvo</b> | <b>41869</b>     | <b>39767</b>        |

Taulukko 17. Kivihiilen lämpöarvot

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 1,0574           | 23055*           | 21761               |
| 1,0167           | 23584*           | 22289               |
| 1,1147           | 27119**          | 25825               |
| 1,0741           | 26444***         | 25150               |
| 1,1450           | 28218****        | 26924               |
| 1,1373           | 26203*****       | 24909               |
| <b>keskiarvo</b> | <b>25771</b>     | <b>24360</b>        |

Taulukko 18. Marinolin lämpöarvot

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 0,4980           | 27118            | -                   |
| 1,0217           | 27522            | -                   |
| 1,0280           | 27778            | -                   |
| <b>keskiarvo</b> | <b>27473</b>     | -                   |

Taulukko 19. Rypsiöljyn lämpöarvot

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 0,5343           | 40559            | -                   |
| 0,6221           | 39131            | -                   |
| 0,6437           | 39649            | -                   |
| <b>keskiarvo</b> | <b>39780</b>     | -                   |

Taulukko 20. Biodieselin lämpöarvot

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 0,5997           | 38259            | -                   |
| 0,6082           | 39357            | -                   |
| 0,5982           | 39451            | -                   |
| <b>keskiarvo</b> | <b>39022</b>     | -                   |

Taulukko 21. Kerosiinin lämpöarvot

| massa, g         | $Q_{gr,v}$ , J/g | $Q_{net,v,m}$ , J/g |
|------------------|------------------|---------------------|
| 0,5019           | 45249            | -                   |
| 0,5082           | 45902            | -                   |
| 0,5151           | 45800            | -                   |
| <b>keskiarvo</b> | <b>45650</b>     | -                   |

Taulukossa 22 on esitetty määritettyjen polttoaineiden lämpöarvoja vertailu kyseisten polttoaineiden tyypillisiin lämpöarvoihin.

*Taulukko 22. Lämpöarvojen vertailu*

| Polttoaine        | Kalorimetrinen lämpöarvo, $Q_{gr,v}$ , J/g (keskiarvo) | Tehollinen lämpöarvo, $Q_{net,v,m}$ , J/g (keskiarvo) | Tyypillinen arvo, MJ/kg ( $Q_{net,v,m}$ ) |
|-------------------|--|---|---|
| Puupelletti       | 18944  | 17460   | $\geq 16,9$                               |
| Kevyt polttoöljy  | 44963  | 42141   | 42,4–42,9                                 |
| Biodiesel         | 39022  | -   | 39,4–42,2                                 |
| Kerosiini         | 45650  | -   | 43–44                                     |
| Raskas polttoöljy | 41869  | 39767   | 40,2–41,2                                 |
| Marinol           | 27473  | -   | 26,2–26,9                                 |
| Kivihiili         | 25771  | 24360   | 24,8                                      |
| Jyrsinturve       | 21292  | 20112   | 20,9                                      |
| Rypsiöljy         | 39780  | -   | 39400                                     |

Biodiesel, kerosiini, marinol, ja rypsiöljy ovat sellaisia polttoaineita, joiden tehollista lämpöarvoa ei voitu määrittää puutteellisten kosteus- ja vetyarvojen vuoksi. Näiden polttoaineiden tyypilliset arvot on saatu valmistajien henkilökunnalta.

Biodieselin tyypillinen arvo on laskettu normaalin dieselin lämpöarvosta, sillä olettamuksella että biodieselin lämpöarvo 2-7 % alempi kuin ns. normaalin dieselin lämpöarvo (Presco Oy). Presco Oy:ltä saadun tiedotteen mukaan biodieselin analyysijä ei suorita kukaan Suomessa tällä hetkellä vaan tuotekohtaiset analyysit teetetään eurooppalaisilla laboratorioilla.

Kerosiinin tyypillinen arvo on saatu Neste Oil:lta ja se vastaa lentopetrolin Jet A-1 lämpöarvoa. Tutkitun kerosiininäytteen alkuperä on tuntematon.

Marinolin tyypillinen arvo on saatu valmistajan antamasta tiedosta, että sen tehollinen lämpöarvo on samaa suuruusluokkaa kuin 94 m- %:n etanolin. Kyseisen etanolin valmistajan, Altia corporation, mukaan 94 m- %:n etanolin lämpöarvo on suuruusluokkaa 26,2–26,9 MJ/kg, kuten taulukossa 22 on esitetty, mutta heidän tiedoistaan ei löytynyt kosteus- eikä vetyarvoja kyseiselle etanolille. Tutkittava Marinol on hyllytavarana missä tahansa alan liikkeissä.

Rypsiöljyn tyypillisenä arvoja on käytetty KTM:n energiaosaston julkaisua vuodelta 1995, jossa rypsiöljyn lämpöarvoksi on ilmoitettu 39400 J/g. Rypsiöljynäyte oli tavallista kaupasta saatavaa rypsiöljyä (Rainbow).

Kivihiilen näyte on samaa hiiltä, jota poltetaan Porin Tahkoluodon kivihiilivoimalaitoksessa ja se on saatu tutkittavaksi heidän omista analyysinäytteistään. Tyypillisenä arvona käytetty 24,8 MJ/kg on saatu taulukosta 5.

Tutkimuksissa käytetty jyrshinturpe on saatu Kauhajoen turvevoimalaitokselta ilman määritettyjä lämpöarvo, kosteus tai vedyn arvoja. Tehollisen lämpöarvon laskemiseen käytettiin kosteuspitoisuutena 2,8 %, joka määritettiin standardin CEN/TS 14774 mukaisella määrittelyllä, sekä vedyn pitoisuutta kuiva-aineessa 5,75 % joka saatiin keskiarvona kuvassa 5 esitetyistä vedyn arvoista. Tyypillisenä arvona käytettiin tehollista lämpöarvoa kuiva-aineessa, koska näytteen sisältää kosteus oli vain 2,8 % niin se havaittiin sen verran pieneksi että voitiin verrata sitä kuivan näytteen teholliseen lämpöarvoon. Normaalisti turpeen kosteus on luokkaa 40–50 %.

Polttoöljyjen alkuperää ei myöskään kyetty selvittämään, joten näiden polttoaineiden teholliset lämpöarvot laskettiin käyttämällä arvoja jotka ovat esitettyinä taulukossa 1.

## 7.1 Tulosten tarkastelu

Tulosten tarkastelussa ja vertailussa polttoaineen tyypillisiin arvoihin tulee ottaa huomioon että tyypillinen arvo on vain otanta tietyistä polttoaine-erästä eikä näin ole suoraan verrannollinen pommikalorimetrillä tehtyjen lämpöarvojen mittauksiin. Nämä tyypilliseksi luokitellut lämpöarvot antavatkin vain suuruusluokan, jotta kyseessä olevalle polttoaineelle voidaan määrittää suuntaa antava poltettavan massan määrä pommikalorimetrillä tehtävissä kokeissa.

Ainoastaan analysoidulle näytteelle voidaan laskea tarkka tehollinen lämpöarvo (kaava 7). Ilman analysointia näytteestä joudutaan turvautumaan kirjallisuudesta saatuihin tyypillisiin arvoihin kosteudesta ja vedyn määrästä. Koska arvot saadaan kirjallisuudessa esitetyistä arvoista, ne eivät vastaa tutkittavan näytteen prosenttiosuuksia ja näin saatu laskettu tehollinen lämpöarvo jääkin vain suuruusluokan antavaksi tulokseksi.

Pommikalorimetrillä tehtyjen polttoaineiden lämpöarvojen määrittämisestä saaduista tuloksista on huomion arvoista se, että vaikka tutkittavan polttoaineen massa vaihteli eri määrittämissä, niin laitteen antama kalorimetrinen lämpöarvon vaihtelu oli minimaalista. Tätä laitteen ominaisuutta on tarkasteltu kappaleessa 6 Validointi.

Poikkeuksena tähän ominaisuuteen tuo kivihiilen lämpöarvon määrittäminen. Vaikka tutkittavien näytteiden massat eivät juuri eronneet toisistaan, niin lämpöarvot heittelivät sitäkin enemmän. Tämä lämpöarvojen heittely on selitettävissä siten, että hiili sisältää aina mineraalisia epäpuhtauksia. Nämä epäpuhtaudet eivät tuota lämpöarvoa tutkittavasta näytteestä vaan ne ovat ainoastaan ylimääräistä massaa hiilessä, josta muodostuu lopulta tuhkaa. Taulukossa 23 on esitetty tuhkasta määritettyjen aineiden painoprosenttiosuuksia.

Taulukko 23. Suomessa käytettyjen kivihiilien tuhkan koostumuksia p- % kuiva-aineessa. /3, s. 133/

|      | CaO | Na <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> |
|------|-----|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|
| ka   | 3,6 | 11                | 23                             | 9,5                            | 1                | 2,1 | 2                | 51               | 0,4                           | 0,1              | 2,9             |
| lkm  | 34  | 33                | 38                             | 35                             | 35               | 34  | 33               | 35               | 34                            | 2                | 16              |
| min  | 0,5 | 0,1               | 11                             | 2,7                            | 0,2              | 0,3 | 0,2              | 42               | 0,1                           | 0,1              | 0,2             |
| maks | 6,4 | 2,3               | 41                             | 20                             | 1,6              | 8   | 3,2              | 67               | 0,7                           | 0,1              | 9,8             |

Taulukosta huomataan, että yleisin aine tuhkassa on piidioksidi (SiO<sub>2</sub>), tämä ei ole miikään yllätys, koska piidioksidi on yksi yleisimmistä oksideista maan kuoressa.

Mikäli näytteestä on analysoituina arvoina tuhkapitoisuus kuiva-aineessa ja tehollinen lämpöarvo kuivasta ja tuhkattomasta aineesta voidaan hiilen tehollinen lämpöarvo analyytikosteudessa laskea käyttäen näitä arvoja kaavan (12) mukaan.

$$Q_{net,ar} = \left[ \left( \frac{Q_{net,daf} \times (100 - A_d)}{100} \right) \times \left( \frac{100 - M_{ar}}{100} \right) \right] - 0,02441 \times M_{ar} \quad (12)$$

missä,  $Q_{net,ar}$  = tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, MJ/kg

$Q_{net,daf}$  = kuivan ja tuhkattoman aineen tehollinen lämpöarvo, MJ/kg

$A_d$  = tuhkapitoisuus kuiva-aineessa, p- %

$M_{ar}$  = kosteuspitoisuus saapumistilassa, p- %

0,02441 = höyrystymislämmön korjauskerroin, MJ/kg

Tätä arvoa ei voitu määrittää, koska tehollista lämpöarvoa kuivassa ja tuhkattomassa aineessa ei ollut saatavilla.

## 7.2 Tulosten virhetarkastelu

Pommikalorimetrillä suoritetuissa lämpöarvon määryksissä inhimillisen erehdyksen vaikutukset tuloksiin olivat minimaaliset. Koska laite laskee automaattisesti sen sisään syötetyn polttoaineen lämpöarvon, niin käyttäjän tehtäväksi jäi vain punnita tarvittava määrä tutkittavaa polttoainetta ja lisätä tarpeelliset määrät vettä vaadittaviin kohteisiin.

Kun punnittavan polttoaineen määrä tuli olla 0,1 milligramman tarkkuudessa, niin hygroskooppisilla polttoaineilla (esim. turve) tämä oli ongelmallista. Hygroskooppiset aineet sitovat itseensä voimakkaasti kosteutta ympäröivästä ilmasta, joten punnituksen ja polttoaineen syöttämisen pommin sisään ei saa viedä paljon aikaa. Mikäli viivettä on paljon tapahtumien välillä, on tarpeellista suorittaa ns. välimittaus, jolla todetaan onko tutkittavan aineen massa muuttunut oleellisesti.

Massan lisääntyminen ja siitä johtuva väärän mittaustuloksen syöttäminen kalorimetriin aiheuttaa virheellisen tuloksen, koska kalorimetri laskee käyttäjän syöttämän massan mukaan energiamäärän painoyksikköä kohti (J/g). Jos näytteen massa on suurempi kuin kalorimetriin syötetty virheellinen massa, on koneen antama kalorimetrinen lämpöarvo näin ollen pienempi kuin sen todellisuudessa pitäisi olla.

Laskettaessa tehollista lämpöarvoa kalorimetrin tuloksista käytettiin jokaiseen laskutoimitukseen kosteus ja vetytitoisuuksina keskimääräisiä arvoja eri kirjallisuuden lähteistä. Tästä johtuen teholliset lämpöarvot (taulukot 13–21) eivät vastaa määritetyn näytteen tehollista lämpöarvoa. Voidaan siis todeta, että määritetyt teholliset lämpöarvot ovat jo perusteeltaan virheellisiä puhuttaessa näytteen tehollisesta lämpöarvosta.



## 8. LÄHTEET

1. Raiko R., Kurki-Suonio I., Saastamoinen J., Hupa M. 1995. Poltto ja palaminen. Jyväskylä. Gummerus. 629 s.
2. Kalkku, I., Kalmi, H., Korvenranta, J. 1996. Kide 3. Lukion kemia. Keuruu. Ota-va. 128 s.
3. Alakangas, E. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia [verkkodokumentti]. [Viitattu 24.7.2007]. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Espoo. 189 s. (VTT Tiedotteita 2045). Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/T2045.pdf>.
4. Huhtinen M. 2006. Raskaan polttoöljyn käyttöopas. Espoo. Neste Oil Oyj. Savion kirjapaino Oy. 147 s.
5. Suomen standardoimisliitto. Standardi SFS CEN/TS 14918. Biopolttoaineet. Lämpöarvon määrittäminen. Helsinki 2005. 62 s.
6. Suomen standardoimisliitto. Standardi SFS CEN/TS 15400. Kierrätyspolttoaineet. Lämpöarvojen määrittäminen. Helsinki 2006. 56 s.
7. Alakangas, E., Selin, P. 2004. Faktaa paikallispolttoaineista [verkkodokumentti]. [Viitattu 23.8.2007]. Vapo Oy. Jyväskylä. 12 s. Saatavissa: [http://www.vapo.fi/filebank/1622-vapo\\_vtt\\_09\\_2004\\_fin.pdf](http://www.vapo.fi/filebank/1622-vapo_vtt_09_2004_fin.pdf).
8. Fysiikan laboratoriotyöt 2. Kalorimetri [verkkodokumentti]. [Viitattu 26.5.2007]. Kuopion yliopisto. Saatavissa <http://venda.uku.fi/studies/kurssit/FLT2/tyoohjeet/kalorimetri.pdf>.
9. Lahtinen, P., Jokinen, M., Leino, P. 2005. Turpeen energiakäytön asema Suomen energiajärjestelmässä [verkkodokumentti]. [Viitattu 27.5.2007]. KTM Julkaisu 14/2005. Edita. 97 s. Saatavissa: [http://ktm.elinar.fi/ktm\\_jur/ktmjur.nsf/All/DACB3F2AC0E4430EC2257042003259B1/\\$file/jul14eos\\_2005\\_netti.pdf](http://ktm.elinar.fi/ktm_jur/ktmjur.nsf/All/DACB3F2AC0E4430EC2257042003259B1/$file/jul14eos_2005_netti.pdf).
10. Suomen standardoimisliitto. Standardi SFS-EN ISO 1716. Reaction to fire tests for building products. Determination of the of combustion. Helsinki. 2002. 30 s.
11. Suomen standardoimisliitto. Standardi SFS CEN/TS 14780. Kiinteät polttoaineet. Näytteen esikäsittelymenetelmät. Helsinki 2005. 35 s.
12. Suomen standardoimisliitto. Standardi SFS CEN/TS 14774-1:fi. Kiinteät biopolttoaineet. Kosteuspitoisuuden määrittäminen. Uunikuivausmenetelmä. Osa 1: Kokonaiskosteus. Vertailumenetelmä. Helsinki 2004. 9 s.

13. Alakangas, E. 2006. Energiaturpeen laatuohje 2006. Polttoaineluokitus ja laadunvarmistus, näytteenotto ja ominaisuuksien määrittäminen [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.5.2007]. Helsinki. 24 s. Saatavissa: [http://www.turveteollisuusliitto.fi/user\\_files/files/Energiaturpeen%20laatuohje%202006.pdf](http://www.turveteollisuusliitto.fi/user_files/files/Energiaturpeen%20laatuohje%202006.pdf).
14. Suomen standardoimisliitto. Standardi SFS CEN/TS 15234. Kiinteät polttoaineet. Laadunvarmistus. Helsinki 2006. 45 s.
15. Oravainen, H. 2003. Puupellettien laadun vaikutus palamistulokseen [verkkodokumentti]. [Viitattu 21.5.2007.]. VTT Prosessit. Jyväskylä. 10 s. Saatavuus: [http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/Puuenergia/fi/Dokumenttiarkisto/Viestinta\\_ja\\_aktivointi/Julkaisut/PROJEKTIT/Pellettienpolttokokeet\\_raportti2003.pdf](http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/Puuenergia/fi/Dokumenttiarkisto/Viestinta_ja_aktivointi/Julkaisut/PROJEKTIT/Pellettienpolttokokeet_raportti2003.pdf).
16. Kaurala, O. 2004. Petrolien pitkä historia ja opas nykyisten petrolien ja sen kaltaisten aineiden ominaisuuksista ja käytöstä [verkkodokumentti]. [Viitattu 31.7.2007]. Fortum viestintäpalvelut. Helsinki. 64 s. Saatavissa <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,63,310,355>.
17. IKA® C200 Pommikalorimetrin käyttöohje 2006. Vantaa. 42 s.
18. Hayden H.C. 1997. A few useful energy quantities for people who want to do their own calculations [verkkodokumentti]. [Viitattu 18.8.2007]. University of Connecticut. Saatavissa <http://www.physics.uconn.edu/~hayden/refdata.html>.
19. Jaarinen S., Niiranen J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki. Edita.
20. Hannelius, T. 2003. Fysikaalinen kemia 1. Luentomoniste. 205 s.