



Projekti INFO

64

Lämpöarvojen määrittäminen pommikalorimetrillä

Lämpöarvot ovat yksi tärkeimmistä polttoaineiden ominaisuuksista. Kaikilla biomassoilla on lähes sama lämpöarvo, mutta epäpuhtaudet ja kosteus alentavat lämpöarvoja. Polttoaineiden pienet lämpöarvot saattavat aiheuttaa kannattavuusongelmia voimaloille. Kosteuden takia polttoaine ei pala kunnolla ja epäpuhtauksista syntyy paljon tuhkaa, joka voi aiheuttaa ongelmatilanteita kattilassa.

Pommikalorimetrillä määritetään polttoaineiden lämpöarvoja. Lämpöarvo, Q , on polttoaineen täydellisestä palamisesta vapautuva energia. Mitä isompi lämpöarvo polttoaineella on, sitä enemmän se tuottaa energiaa pienemmästä määrästä. Näin ollen lämpöarvot määräävät myös polttoaineen tilantarpeen, joka tulee ottaa huomioon uusien voimaloita rakennettaessa. Lämpöarvot ilmoitetaan joko ylempänä eli kalorimetrinen tai alempana eli tehollisena lämpöarvona. Kalorimetrissä lämpöarvossa oletetaan, että kaikki palamisessa syntyvä vesi on nestemäisenä mittauksen lopuksi, tehollisessa lämpöarvossa sen sijaan oletetaan että kaikki palamisessa syntynyt vesi on höyrystynyt. Lämpöarvot ilmoitetaan useimmiten yksikössä MJ/kg.

Kalorimetrin lämpöarvon laskukaava*:

$$Q_{gr,d} = Q_{gr,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

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

$Q_{gr,ad}$ = analyysikostean näytteen kalorimetrinen lämpöarvo [MJ/kg]

M_{ad} = näytteen analyysikosteus [%]

Kuivan näytteen tehollisen lämpöarvon laskukaava*:

$$Q_{net,d} = Q_{gr,d} - 0,02441 \times M$$

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

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

0,02441 [MJ/kg] = veden höyrystymislämmöstä aiheutuva korjaustekijä (+ 25°C)

M = näytteen kuiva-aineen sisältämän vedyn palaessa syntynyt vesimäärä

Saapumistilassa olevan näytteen tehollisen lämpöarvon laskukaava*:

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

$Q_{net,ar}$ = saapumistilassa olevan näytteen tehollinen lämpöarvo [MJ/kg]

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

M_{ar} = vastaavan näyte-erän kokonaiskosteus saapumistilassa [%] painotettuna kostean näytteen massalla

0,02441 [MJ/kg] = veden höyrystymislämmöstä aiheutuva korjaustekijä (+ 25°C)

* Lähde: Alakangas, E., Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT Tiedotteita 2045, Espoo, 2000

Pommikalorimetrin toimintaperiaate

Pommikalorimetrillä mitataan lämpö määrää, joka vapautuu kun näyte poltetaan happi-ilmakehässä, veden ympäröimässä suljetussa astiassa. Pommikalorimetrissä reaktio tapahtuu vakio tilavuudessa, joten sisäenergian muutos ΔU on sama kuin vapautuva lämpö määrä Q_V . Tapahtuva lämpötilanmuutos on suhteessa lämpöön, jonka reaktio vapauttaa tai sitoo. Polton seurauksena tapahtuva lämpöenergian siirtyminen pommia ympäröivään veteen aiheuttaa siinä lämpötilan nousua, jota laite mittaa.

Entalpiamuutos ΔH voidaan laskea sisäenergian muutoksen avulla yhtälöllä $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$. Jos lähtöaineet ovat kiinteitä tai nestemäisiä, on alhaisissa paineissa $\Delta(pV) \ll \Delta H$ ja ΔU , joten $\Delta H \approx \Delta U$. Jos reaktioon osallistuu kaasumaisia aineita, termi $\Delta n_g RT (= \Delta(pV))$ on otettava huomioon laskettaessa entalpiamuutosta. Jos ΔH :n arvo on positiivinen, reaktio sitoo lämpöä eli on endoterminen, jos ΔH on negatiivinen, reaktio on lämpöä vapauttava eli eksoterminen.

Pommikalorimetrissä olevan korkean paineen takia jauhemainen, kuiva näyte saattaa syttyä räjähtäen ja vioittaa kalorimetriä. Tämän takia jauhemaiset näytteet tulee aina puristaa tableteiksi.

Tyypillisiä biomassojen lämpöarvoja

Taulukko 1. Tyypillisiä biomassojen lämpöarvoja (Lähde: Alakangas, E., Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT Tiedotteita 2045, Espoo, 2000)

Biomassa	Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa [MJ/kg]	Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa [MJ/kg]
Hake	7,0 – 11,0	18,5 – 20,0
Turve	9,5 – 11,8	20,0 – 23,0
Puupelletti	14,0 – 17,5	19,0 – 20,0
Biodiesel (RME)	Kalorimetrinen lämpöarvo: 38,5	-

Pommikalorimetrimittaukset Oulun yliopiston kemian laitoksella

Oulun yliopiston kemian laitoksella pommikalorimetriä käytetään sekä tutkimus- että opetustyössä. Kalorimetrillä mitataan lähinnä erilaisten biomassojen lämpöarvoja. Koska jauhemaiset näytteet pitää puristaa tableteiksi, täytyi kemian laitokselle hankkia tabletointilaitte. Tabletointilaitteita on saatavilla kaupallisiakin, mutta päädyimme rakentamaan laitteen itse.



Pommikalorimetri



Oulun yliopiston kemian laitoksen tabletointilaitte

LuK Iina Jerkku

Email: iina.jerkku@oulu.fi

Dos. Toivo Kuokkanen

Email: toivo.kuokkanen@oulu.fi

Prof. Ulla Lassi

Email: ulla.lassi@oulu.fi