



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Heidi Ala-Mattinen

KIINTEIDEN POLTTOAINEIDEN
LÄMPÖARVOJEN
MÄÄRITYSMENETELMÄN
VALIDOINTI

Tekniikka
2016

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
Ympäristötekniologia

TIIVISTELMÄ

| | |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Tekijä | Heidi Ala-Mattinen |
| Opinnäytetyön nimi | Kiinteiden polttoaineiden lämpöarvojen määrittämenetelmän validointi |
| Vuosi | 2016 |
| Kieli | suomi |
| Sivumäärä | 44 |
| Ohjaaja | Pekka Sten |

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia Parr 6400 -pommikalorimetrillä kivihiilen ja turpeen kalorimetrisiä lämpöarvoja ja suorittaa pommikalorimetrillä saatujen tulosten perusteella validointi. Tuloksia verrattiin ulkopuolisen laboratorion saamiin tuloksiin.

Työn teoriaosassa käsitellään aluksi lämpöarvojen teoriaa yleisesti. Lisäksi työssä esitellään pommikalorimetri ja kerrotaan sen käyttämisestä. Lopuksi teoriaosudessa kerrotaan yleisesti kivihielestä ja turpeesta, joita käytettiin kokeellisessa osassa.

Kokeellisessa osassa kerrotaan tehdyistä mittauksista. Aluksi tehtiin alkuvalmisteluja, johon kuului muun muassa pommikalorimetrin käynnistäminen ja testaukset sekä kontrolliajot, joilla varmistettiin laitteen toimivuus. Tutkittavista näytteistä puristettiin pellettejä pellettipuristimella, jotka voitiin polttaa pommikalorimetrillä. Mittausten päätyttyä saadut tulokset kirjattiin ylös ja pommikalorimetri suljettiin.

Lopuksi kerrotaan validoinnista eli laadunvarmistuksesta ja tuloksista. Tulokset osoittautuivat hyväksi, kun niitä verrattiin ulkopuolisen laboratorion saamiin tuloksiin.

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
Ympäristötekniologia

ABSTRACT

| | |
|--------------------|-------------------------------------------|
| Author | Heidi Ala-Mattinen |
| Title | Heat Values of Solid Fuels and Validation |
| Year | 2016 |
| Language | Finnish |
| Pages | 44 |
| Name of Supervisor | Pekka Stèn |

The purpose of this thesis was to study the Parr 6400 bomb calorimeter in determining the calorimetric heat value of coal and peat to perform validation from the results given by the apparatus. The results were compared to results with an outside laboratory.

In the theoretical part of the thesis, heat value in general was discussed, but also the bomb calorimeter was introduced and the instructions how to use it. At the end coal and peat that were used in the empirical part are also discussed.

The empirical part of the thesis discusses the experiment. First there were preparations which included starting the bomb calorimeter, test runs and controls that were made to insure the equipment worked properly. The samples were pressed into pellets with a pressing apparatus so they could be burned in the bomb calorimeter. After the measurements were done the given results were written down and the bomb calorimeter was shut down.

At the end of the thesis validation and results are discussed. The results were good when they were compared to results with an outside laboratory.

Keywords heat value, calorimetry, bomb calorimeter, fuels

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

| | | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | LÄMPÖARVO | 5 |
| 1.1 | Kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo ja kalorimetrin kalibrointi..... | 5 |
| 1.2 | Tehollinen eli alempi lämpöarvo | 8 |
| 1.3 | Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa | 9 |
| 2 | POMMIKALORIMETRI | 11 |
| 2.1 | Laitteisto | 12 |
| 2.2 | Toimintaperiaate | 16 |
| 3 | ANALYYSEISSÄ KÄYTETYT POLTTOAINEET | 17 |
| 3.1 | Kivihiili..... | 17 |
| 3.2 | Turve..... | 20 |
| 3.2.1 | Jyrsinturve..... | 21 |
| 3.2.2 | Palaturve..... | 22 |
| 4 | KOKEELLINEN OSA | 23 |
| 4.1 | Työssä käytetty laitteisto..... | 23 |
| 4.2 | Alkuvalmistelut..... | 23 |
| 4.3 | Kontrollit..... | 28 |
| 4.4 | Kivihiili- ja turvenäytteiden kalorimetrinen lämpöarvon määrittäminen | 30 |
| 5 | VALIDOINTI ELI LAADUNVARMISTUS..... | 34 |
| 5.1 | Validoinnin vaiheet..... | 34 |
| 5.2 | Toistettavuus ja uusittavuus | 35 |
| 5.3 | Systemaattinen virhe | 35 |
| 5.4 | Mittausepävarmuus | 36 |
| 5.5 | Varmennetut vertailumateriaalit | 38 |
| 5 | TULOKSET | 39 |
| | LÄHTEET..... | 44 |

1 LÄMPÖARVO

Kalorimetrinen eli ns. ylempi lämpöarvo on sellainen lämpöenergian määrä poltettavan aineen massayksikköä kohti, joka vapautuu, kun aine palaa täydellisesti ja palamistuotteet jäähtyvät 25 °C:n lämpötilaan. Lämpöarvo ilmoitetaan kuitenkin yleensä tehollisena lämpöarvona eli ns. alempana lämpöarvona, jossa on otettu huomioon palamisen yhteydessä höyrystyvän veden höyrystymisenergia. Kalorimetrisessä lämpöarvossa palamistuotteena syntyneen veden sekä polttoaineen sisältämän veden oletetaan muuttuneen palamisen jälkeen nesteeksi. Tehollisessa lämpöarvossa taas veden oletetaan muuttuneen höyryksi, jonka vuoksi kalorimetrinen lämpöarvo on veden höyrystymiseksi vaadittavan energian verran suurempi kuin tehollinen lämpöarvo.

Lisäksi on olemassa myös kolmas lämpöarvo, tehollinen lämpöarvo toimituskosteudessa eli saapumistilassa. Tämä lämpöarvo on kaikista alin, koska siitä vähennetään energiamäärä, joka kuluu polttoaineen luontaisesti sisältämän ja palamisessa syntyvän veden haihduttamiseen. Lämpöarvo ilmoitetaan megajouleina polttoainekiloa kohti (MJ/kg). (Alakangas, Hurskainen, Laatikainen-Luntama & Korhonen 2016, 28).

1.1 Kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo ja kalorimetrin kalibrointi

SFS:n standardin mukaan kalorimetrinen lämpöarvo määritetään, kun polttoainetta poltetaan hapen avulla pommikalorimetrissä määrättyissä olosuhteissa ja saadaan absoluuttisen polton ominaisenergia jouleina kiinteän polttoaineen massayksikköä kohti. Kun kalibrointi suoritetaan bentsoehapolla samanlaisissa olosuhteissa kuin sertifikaatissa on ilmoitettu, pystytään määrittämään kalorimetrin lämpökapasiteetti. Korjattu lämpötilannousu eli kalorimetrin lämpötilan muutos, ottaa huomioon lämpötilanmuutokset, jotka tapahtuvat ennen palamista, palamisreaktion aikana sekä sen jälkeen.

Kalorimetrinen lämpöarvo voidaan laskea korjatusta lämpötilannoususta sekä kalorimetrin lämpökapasiteetista, jolloin täytyy ottaa huomioon myös sytytysenergian ja sytytyslangan palamisen sekä sivureaktioiden lämpövaikutukset.

Kalibroimalla bentsoehappoa pystytään määrittämään kalorimetrin lämpökapasiteetti. Lämpökapasiteetti yksittäistä koetta varten, jossa perustana kalorimetrin veden vakiomassa, lasketaan seuraavan kaavan avulla:

$$\varepsilon = - \frac{m_{ba} \times Q_{V,ba} + Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N}{\theta} \quad (1)$$

missä

m_{ba} = bentsoehapon massa grammoina

$Q_{V,ba}$ = bentsoehapon varmennettu kalorimetrinen lämpöarvo vakiotilavuudessa jouleina grammaa kohti (Tässä työssä käytettiin bentsoehappoa, jolle valmistaja oli antanut arvoksi 26,454 MJ/kg).

Q_{fuse} = sytytyslangan palamisen vaikutus jouleina (Tässä työssä käytettiin puuvillalankaa, jonka palamisen vaikutus on 17 500 J/g).

Q_{ign} = johdinlangan hapettumisen vaikutus jouleina

Q_N = typpihapon muodostumisen (nestemäisestä vedestä ja kaasumaisesta tpestä ja hapesta) vaikutus jouleina

θ = korjattu lämpötilannousu kelvineinä tai vapaavalintaisina yksikköinä

(Suomen standardoimisliitto 2011, 38-40)

Tämän jälkeen kalorimetrinen lämpöarvo vakiotilavuudessa saadaan laskettua seuraavan kaavan avulla:

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

missä

$q_{V,gr}$ = kalorimetrinen lämpöarvo vakiotilavuudessa jouleina grammaa kohti

$\mathcal{E}_{(n)}$ = kalibroinneista määritetyn kalorimetrin lämpökapasiteetin keskiarvo jouleina kelviniä kohti tai vaihtoehtoisesti jouleina jotakin vapaavalintaista yksikköä kohti, ks. kaava (1).

Q_S = korjaus, jolla rikki muunnetaan rikkihapon vesiliuoksesta kaasumaiseksi rikkidioksidiksi, jouleina

m_1 = polttoaineen massa grammoina

m_2 = (mahdollisesti käytettävän) palamisapuaineen massa grammoina

$q_{V,2}$ = (mahdollisesti käytettävän) palamisapuaineen kalorimetrinen lämpöarvo vakiotilavuudessa jouleina grammaa kohti

θ , Q_{fuse} , Q_{ign} , Q_N = ks. kaava (1)

Kuitenkin koska näytteen kosteuspitoisuudella on merkitystä ainoastaan muihin kosteustiloihin laskettaessa, on suositeltavaa laskea kuiva-aineen kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo vakiotilavuudessa seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$q_{V,gr,d} = q_{V,gr} \times \left(\frac{100}{100 - Mad} \right) \quad (3)$$

missä

$q_{V,gr,d}$ = kuiva-aineen kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo vakiotilavuudessa jouleina grammaa kohti

$q_{V,gr}$ = kalorimetrinen lämpöarvo vakiotilavuudessa jouleina grammaa kohti, ks. kaava (2)

M_{ad} = analyysinäytteen kosteuspitoisuus massaprosentteina

Millä tahansa näytteen kosteuspitoisuudella määritelty lämpöarvo vakiotilavuudessa $q_{V,gr,m}$ saadaan seuraavalla kaavalla:

$$q_{V,gr,m} = q_{V,gr,d} \times (1 - 0,01 M) \quad (4)$$

missä

M = se kosteuspitoisuus massaprosentteina, jossa lämpöarvo ilmoitetaan, yleensä näytteenoton kohteena olleelle polttoaineelle tai poltetulle polttoaineelle (kokonaiskosteuspitoisuus saapumistilassa, M_{ar})

$$(1 - 0,01 M_{ar}) = \frac{100 - M_{ar}}{100} \quad (5)$$

Kalorimetrinen eli ylemmän lämpöarvon tulos absoluuttisen kuivalle näytteelle ilmoitetaan aina kahden rinnakkaismäärityksen keskiarvona ja rinnakkaismääritysten välinen ero saa olla korkeintaan 0,140 MJ/kg. (Suomen standardoimisliitto 2011, 10–12, 44–50, Alakangas ym. 2016, 28).

1.2 Tehollinen eli alempi lämpöarvo

Tehollinen eli alempi lämpöarvo vakiotilavuudessa on SFS:n standardin mukaan absoluuttisen polton ominaisenergia jouleina polttoaineen massayksikköä kohti kun polttoainetta poltetaan hapessa vakiotilavuudessa määrätyissä olosuhteissa, joissa kaikkien reaktiotuotteiden vesi oletetaan höyrystyneen vesihöyryksi palamisen yhteydessä. Tehollista lämpöarvoa käytetään yleensä polttoaineiden kaupankäynnissä.

Kuiva-aineen tehollinen eli alempi lämpöarvo voidaan laskea seuraavan kaavan mukaisesti:

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212,2 \times w(H)_d - 0,8 \times [w(O)_d + w(N)_d] \quad (6)$$

missä

$q_{p,net,d}$ = kuiva-aineen tehollinen lämpöarvo vakioaineessa, J/g tai kJ/kg

$q_{V,gr,d}$ = kuiva-aineen kalorimetrinen lämpöarvo vakiotilavuudessa, J/g tai kJ/kg

$w(H)_d$ = vetyttöisyys kuivassa biopolttoaineessa (sisältäen vedyn mineraalaineksen hydraatioveden sekä polttoaineen sisältämän vedyn), p-%

$w(O)_d$ = happipitoisuus kuivassa polttoaineessa, p-%

$w(N)_d$ = typpipitoisuus kuivassa polttoaineessa, p-%

Huomaa [$w(O)_d + w(N)_d$] voidaan laskea vähentämällä 100 p-%:sta polttoaineen tuhka-, hiili-, vety- ja rikki- ja rikkipitoisuus kuiva-aineessa (p-%). (Suomen standardoimisliitto 2011, 52–54, Alakangas ym. 2016, 28; Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio, 1999, 102–103).

1.3 Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa

Polttoaineen tehollinen lämpöarvo saapumistilassa voidaan laskea seuraavan kaavan mukaisesti:

$$q_{p,net,ar} = q_{p,net,d} \times \left(\frac{100 - M_{ar}}{100} \right) - 0,02443 \times M_{ar} \quad (7)$$

missä

$q_{p,net,ar}$ = tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, MJ/kg

$q_{p,net,d}$ = tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa, MJ/kg

0,02443 = höyrystymisen entalpian korjauskerroin vedelle (kosteus) 25 °C lämpötilassa, MJ/kg per 1 p-% kosteutta

M_{ar} = kosteus saapumistilassa, p-%

(Alakangas ym. 2016, 29).

2 POMMIKALORIMETRI

Pommikalorimetrillä pystytään mittaamaan lämpöarvoja eri polttoaineille. Laitteen toiminta perustuu palamiseen, jolloin pommissa poltettava aine palaa vakiotilavuudessa ja luovuttaa tietyn määrän lämpöenergiaa sitä ympäröivään nesteeseen, joka on vettä. Lämpöenergia siirtyy ympäröivään veteen aiheuttaen siinä lämpötilan nousua ja tästä veden lämpötilan muutoksesta pommikalorimetri laskee polttoaineen lämpöarvon.

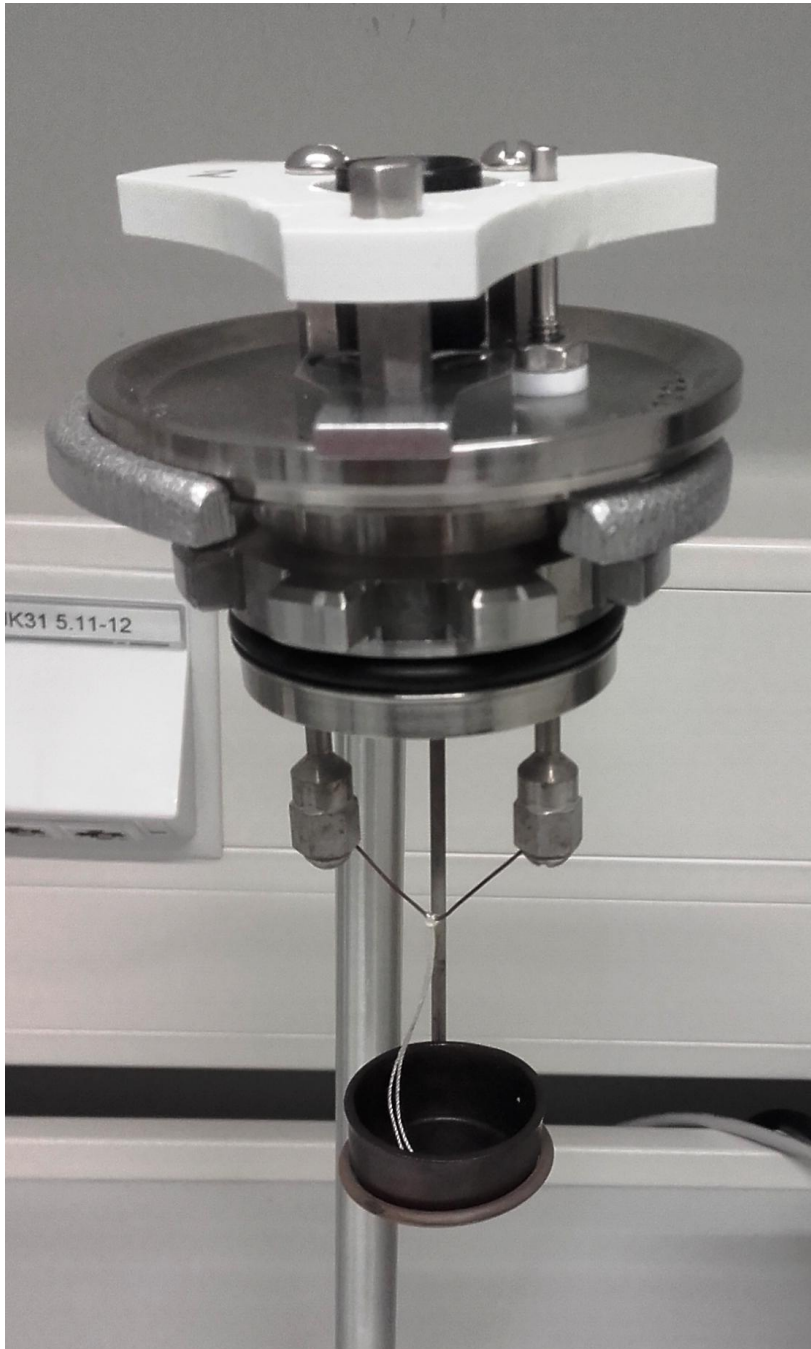
Klassinen pommikalorimetri ei laske automaattisesti lämpöarvoa, joten käyttäjän on laskettava se itse. Lämpöarvon laskeminen lasketaan lämpötilan muutoksesta, polttoaineen sisältämien epäpuhtauksien, reagenssien ja sytytyslangan sekä induktiolangan vaikutuksesta kokonaisenergiämäärään. Uudemmat mallit pystyvät laskemaan lämpöarvon automaattisesti. Tässä työssä käytettiin pommikalorimetriä, joka pystyy laskemaan lämpöarvon automaattisesti (ks. kuva 1).



Kuva 1. Työssä käytetty pommikalorimetri Parr 6400.

2.1 Laitteisto

Kalorimetri koostuu pommiastiasta, kalorimetriastiasta, sekoittimesta, vesisäiliöstä eli vaipasta, upokkaasta sekä johdinlangasta. Lisäksi tarvitaan vettä sekä lämpöanturi ja johtoja. Pommia käsiteltäessä on oltava aina varovainen ja valmistajan ohjeita on noudatettava, sillä väärinkäyttö voi aiheuttaa vakavan onnettomuuden. Pommin osat on tarkistettava säännöllisesti. Pommi kestää palamisen aikana muodostuneen paineen ja sen rakenteen on kestävä korroosiota. Pommin sisätilavuus on yleensä noin 250 ml – 350 ml (ks. kuva 2).



Kuva 2. Pommikalorimetrin pommi. Kuvassa pommi on asetettu telineeseen, jossa se voidaan valmistella mittausta varten.

Kalorimetriastia on pieni, metallinen astia, johon mahtuu vettä sen verran, että pommin yläpinta peittyy kokonaan, kun vettä sekoitetaan. Jos kannen ja astian välinen lämmönvaihto ei ole riittävää, lämpötila ei nouse nopeasti palamisen aikana. Tällöin syntyy määrittelemätöntä lämmönvaihtoa termostaatin kanssa, jolloin palamisen reaktiojakso pitenee.

Sekoitin toimii aina vakionopeudella. Nopeuden on oltava riittävän suuri, jotta lämpötilanmuutoksen aikana ei kehity kuumia kohtia. Sekoittimen varren on oltava huonosti lämpöä johtava tai niin kevyt, että lämpöä siirtyy mahdollisimman vähän järjestelmästä pois tai järjestelmään.

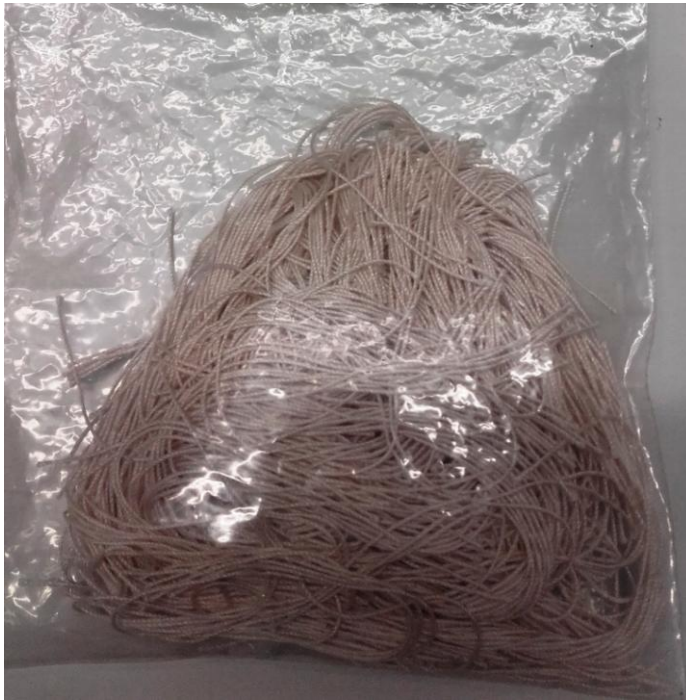
Vesisäiliön eli vaipan ja pommin välille on jätävä vähintään 10 mm:n ilmarako. Pommi asetetaan vaipan sisälle niin, että pommin tukemiseen käytettävä pinta-ala on mahdollisimman pieni. Tukemiseen käytetyn materiaalin on oltava ei-johtavaa materiaalia.

Upokas on valmistettu yleensä kvartsista, nikkelikromista, platinasta tai vastaavasta reagoimattomasta materiaalista. Upokkaan halkaisija on oltava 15 – 25 mm, tasapohjainen ja noin 20 mm syvä. Kvartsiupokas on noin 1,5 mm paksu, metalliupokas noin 0,5 mm paksu (ks. kuva 3).



Kuva 3. Metalliuupokas.

Johdinlanka on valmistettu puhtaasta raudasta tai muusta metallista, kuten platinasta, nikkelistä tai kromista. Johdinlangan halkaisija on noin 0,1 mm. Upokkaan johtimen ja upokkaan välille ei saa syntyä kontaktia, joten tämän vuoksi on suositeltavaa käyttää puuvillalankaa latauksen siirrossa johdinlangasta näytteeseen (ks. kuva 4).



Kuva 4. Puuvillalankaa, jota käytetään latauksen siirrossa johdinlangasta näytteeseen. Työssä käytetty puuvillalanka oli valmiina paloina.

2.2 Toimintaperiaate

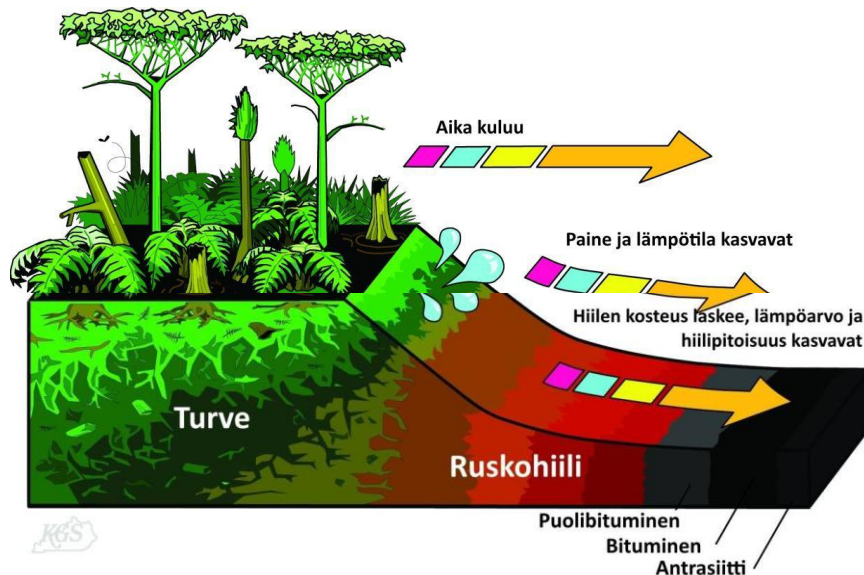
Kiinteiden polttoaineiden kalorimetrinen lämpöarvo mitataan punnituista pelleteistä, jotka poltetaan pommikalorimetrillä. Ilmakuivaa näytettä punnitaan noin yksi gramma, joka poltetaan nesteeseen upotetussa pommikalorimetrissä puhtaassa hapessa ja vapautuva lämpö mitataan. Kun näytteestä määritetään myös kosteus, saadaan ilmakuivan näytteen lämpöarvo vastaamaan absoluuttisen kuivan näytteen lämpöarvoa.

Kalorimetriä käytettäessä on oltava erityisen varovainen, sillä palotapahtuma tuottaa kammioon suuren paineen. Jos laitteessa käytetään liian suurta testinäytettä, paineenkestorajat voivat ylittyä ja räjäyttää kammion. Tästä pommikalorimetri onkin saanut nimensä. Analysoitaessa näytettä, on aina oltava käsitys sen tuottamasta lämpöarvosta, jotta laitetta voidaan käyttää turvallisesti. Mikäli on kyse tuntemattomasta näytteestä, on oltava erityisen varovainen. Tässä työssä käytetty pommikalorimetri oli mallia Parr 6400 (ks. kuva 1), jonka ohjekirjassa neuvotaan, että näytteen tuottaman energiamäärän on oltava kuitenkin vähintään yli 20 kJ:a, muuten kyseinen laite ei pysty antamaan tulosta. (Suomen standardoimisliitto 2011, 16 Alakangas ym. 2016, 28–30).

3 ANALYYSSEISSÄ KÄYTETYT POLTTOAINEET

3.1 Kivihiili

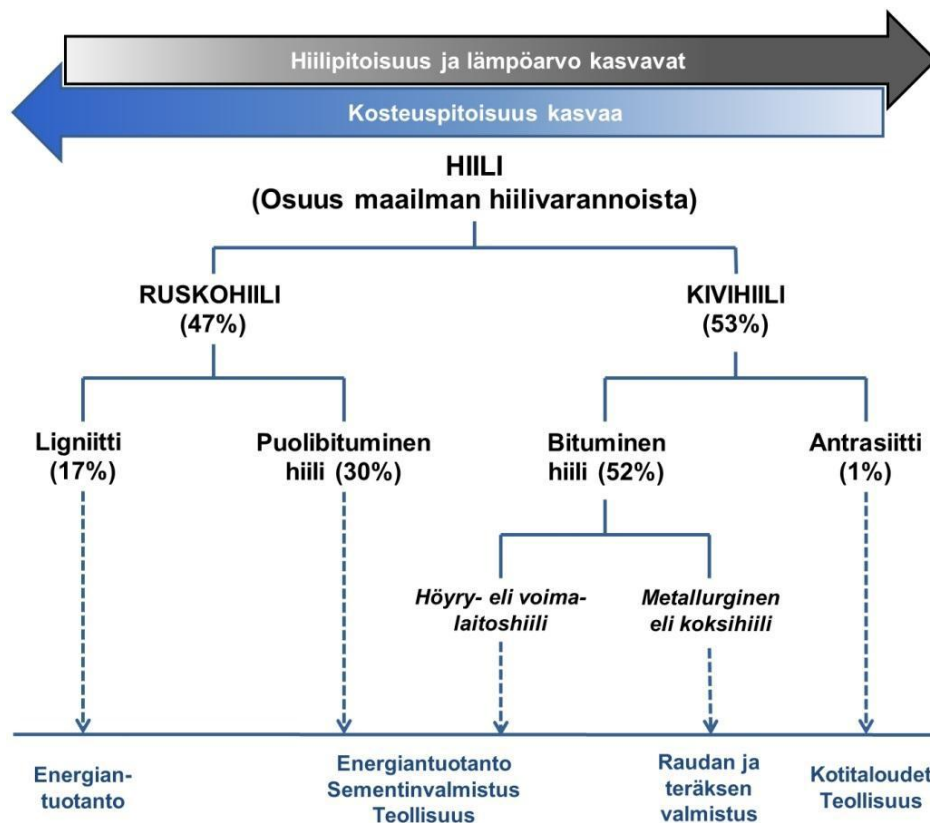
Kivihiili on hajonneesta orgaanisesta aineksesta, mineraaleista ja vedestä muodostunutta sedimenttikiveä (Alakangas ym. 2016). Kivihiilen muodostuminen on alkanut hiilikaudella 360 – 290 miljoonaa vuotta sitten, jolloin luonnonmullistusten takia soita hautautui maakerrosten alle ja kasviaineksesta alkoi syntyä hapettomissa olosuhteissa turvetta. Maakerrosten alle jäänyt turve on muuttunut pikku hiljaa paineen ja lämpötilan vaikutuksesta hiileksi. Hiiltymisprosessissa turve on muuttunut ensin ruskohiileksi, joka on rakenteeltaan vielä melko pehmeää ja väriltään mustaa tai ruskeaa. Lämpötilan ja paineen vaikutuksesta ruskohiili on muuttunut edelleen puolibitumiseksi hiileksi, sitten bitumiseksi hiileksi ja lopulta sopivissa olosuhteissa, antrasiitiksi. Prosessin aikana hiilen kosteus- ja happipitoisuudet ovat laskeneet, kun taas lämpöarvo on noussut. Lopullinen hiili on rakenteeltaan kovaa ja hyvin tummaa. (Ks. kuva 5).



Kuva 5. Kivihiilen muodostuminen. Lähde: Alakangas ym. 2016, 169.

Hiili luokitellaan sen mukaan, kuinka pitkälle hiiltymisprosessi on edennyt. Mitä pidemmälle hiiltymisprosessi on edennyt, sitä arvokkaampaa hiili on ja sitä korkeampi arvoluokitus sillä on. Suomessa puhutaan hiiltymisasteesta, jossa antrasiitin laatuluokka on $> 90 \%$, bitumisen ja puolibitumisen hiilen $> 70 - 90 \%$ ja ruskohiilen $< 70 \%$.

Hiili luokitellaan kahteen pääluokkaan: kivihiileen ja ruskohiileen. Kivihiileen kuuluvat bituminen hiili ja antrasiitti. Bituminen hiili voidaan jakaa vielä käyttötarkoituksen mukaan höyryhiileen ja metallurgiseen hiileen. Höyryhiiltä käytetään voimalaitoksissa ja teollisuuden kattiloissa ja sitä kutsutaan yleisesti kivihiileksi tai voimalaitoshiileksi. Metallurgista hiiltä käytetään koksen valmistamiseen teollisuutta varten. Ruskohiiliin kuuluvat puolibituminen hiili sekä ligniitti. Maailman hiilivarannoista noin puolet on kivihiiltä ja loput pääasiassa ruskohiiltä. Suurin osa kivihiilestä on bitumista hiiltä, antrasiitin osuus on vain noin 1% kokonaishiilivarannoista. (Ks. kuva 6).



Kuva 6. Hiililaatujen jaottelu ja osuudet maailman hiilivarannoista sekä niiden käyttökohteet. Lähde: Alakangas ym. 2016, 170.

Suomessa eniten käytetty hiili on voimalaitoshiili, jota tuodaan noin 2,8 – 5,9 miljoonaa tonnia vuodessa. Suurin osa voimalaitoshiilestä käytetään sähkön- ja lämmöntuotantoon. Lisäksi Suomeen tuodaan metallurgista kivihiiltä noin 1,1 – 1,3 miljoonaa tonnia vuodessa sekä koksia 0,32 – 0,44 miljoonaa tonnia vuodessa. Suurin osa, noin 90 %, Suomessa käytetystä hiilestä tulee Venäjältä. Loput tuodaan muun muassa Puolasta ja Kazakstanista.

Tulevaisuudessa kivihiilen käyttö tulee kuitenkin laskemaan, sillä Suomen hallituksen tavoitteena on luopua kivihiilen käytöstä kokonaan 2020-luvulla ja perinteiset hiilivoimalaitokset tullaan korvaamaan monipolttoainevoimalaitoksilla. (Alakangas ym. 2016, 169–172).

3.2 Turve

Turve on kuolleista kasvin osista maatumalla syntynyttä materiaalia. Turvetta syntyy hyvin kosteissa olosuhteissa, jolloin hapen puutteen ja runsaan veden vuoksi kasvit eivät hajoa kunnolla ja näin syntyy kasvava turvekerros. Suomen olosuhteet ovat erittäin suotuisat turpeen muodostumiselle. Turvetuotantoon soveltuvia suoalueita on Suomessa noin 1,2 miljoonaa hehtaaria, mutta suojeleohjelmien ja ympäristölainsäädännön vuoksi siitä on käytettävissä vain noin puolet.

VTT:n julkaisun mukaan *Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksista* turvetuotantoon soveltuvia soita luokitellaan mm. turpeen paksuuden, turvelajin, pohjamaalajin, pinnan ja pohjan korkeuden sekä turpeen ominaisuuksien kuten tiheyden, lämpöarvon, tuhka- ja rikkipitoisuuden sekä raskasmetallien mukaan. Tärkeimpiä ominaisuuksia voidaan määrittää laboratorionkokein. Polttoainekaupan pienempiä määriä varten määrittämiseen voidaan käyttää valmiita taulukoita ja kuvaajia. (Alakangas ym. 2016).

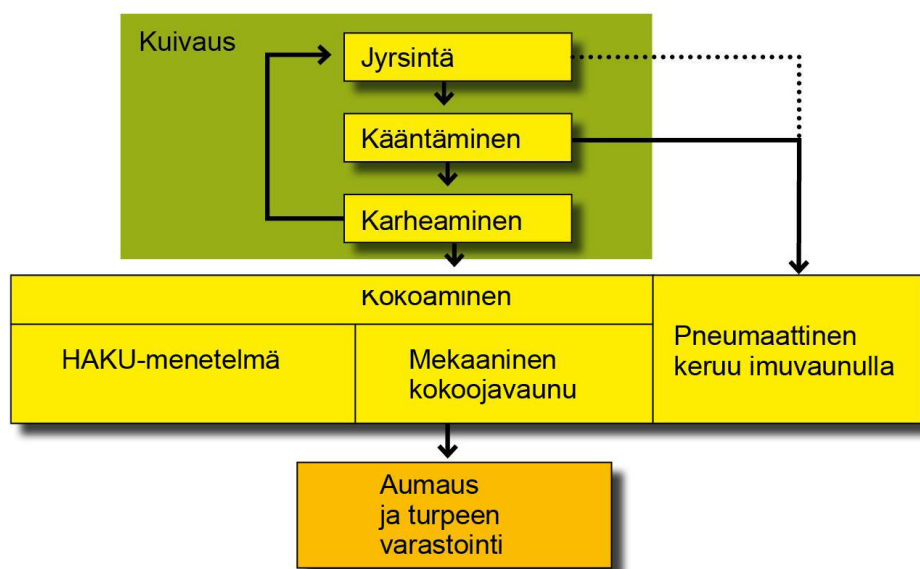
Turpeen laatuun vaikuttaa kuljetus-, käsittely- ja varastointimenetelmät. Polttoaineen laatua voivat heikentää epäpuhtaudet kuten kivet, multa, metallikappaleet, muovit, jää ja lumi sekä ylisuuret kappaleet ja hienoaineksen lisääntyminen. Myös kosteuden imeytyminen palaturpeeseen voi heikentää laatua. Turve on ominaisuudeltaan hyvin reaktiivista ja sen vuoksi sen käyttöön liittyy tulipalo- ja pölyräjähdysvaara. Turve on myös hyvin hapanta (pH 5–6) ja aiheuttaa korroosiota.

3.2.1 Jyrsinturve

Energiaturpeen tuotannosta noin 90 % on jyrsinpolttoturvetta. Jyrsinnässä turvekentän pinnasta irrotetaan ohut kerros kuivaamista varten. Jyrsöksen kuivumista voidaan nopeuttaa kääntämällä. Haku-menetelmällä kuivattu ja karhettu turve kuormataan turveperävaunuihin, joilla turve kuljetetaan aumaan varastoitavaksi. Imuvaunumenetelmässä turve kerätään kentältä säiliöön pneumaattisesti. Koamamiseen voidaan käyttää myös kokoojavaunuja. Haku-menetelmällä tuotetaan

noin puolet jysinturpeesta, kokoojavaunumenetelmällä puolet ja imuvaunumenetelmällä noin kymmenesosa (ks. kuva 7).

Jysinturvetta käytetään kaukolämpölaitoksissa ja yhdyskuntien sekä teollisuuden voimalaitoksissa. Turpeen käyttö on lisääntynyt viime vuosina, sillä sitä on alettu käyttää seospolttoaineena puun ja kierrätyspolttoaineiden kanssa.



Kuva 7. Jysinturpeen tuotantomenetelmät. Lähde: Alakangas ym. 2016, 117.

3.2.2 Palaturve

Palaturvetta tuotetaan jysimällä palaturvekoneella turvekenttään ura, josta irrotetaan turvemassaa. Irrotettu turvemassa muokataan, tiivistetään ja puristetaan suutinosan läpi palaturpeeksi ja jätetään kuivumaan kentälle. Yleisimpiä muotoja ovat sylinteripala eli ns. lieriöpala sekä lainepala. Kuivumisen jälkeen palat karhetaan ja kerätään aumoihin kuormaajan ja perävaunujen tai kokoojavaunun avulla.

Palaturvetta saadaan yleensä 1–3 satoa kesässä riippuen sääolosuhteista. Isoa palakokoa saadaan suurempi saanto kerralla kuin pientä palakokoa, mutta pieni palakoko kuivuu nopeammin. Paloja käsiteltäessä tulee aina hävikkiä, mikä vaikuttaa myös sadon kokoon. Palaturvetta käytetään suurien voimalaitosten, kaukolämpökeskusten sekä kiinteistöjen polttoaineena. (Alakangas ym. 2016, 116–119).

4 KOKEELLINEN OSA

4.1 Työssä käytetty laitteisto

- Pellettipuristin, SPECAC Atlas 15t
- Kalorimetri, Parr 6400
- Kontrolli: Bentsoehappo, valmiiksi puristetut pelletit (Parr Instrument Company, Benzoic Acid, one gram pellets standardized for bomb calorimetry)
- Vaaka
- Petriمالjoja
- Eksikaattori

4.2 Alkuvalmistelut

Kokeissa käytetty pommikalorimetri oli Parr 6400 (ks. kuva 1). Kalorimetrin käyttäminen aloitettiin laittamalla pommin kansi paikoilleen ja avaamalla kaasupullot, jonka jälkeen kalorimetri voitiin käynnistää virtanapista. Aluksi laite kävi läpi kaikki parametrit ja tämä kestää yleensä muutamaan minuutin. Seuraavaksi käynnistettiin laitteen lämmitin ja pumppu ohjeiden mukaisesti. Tällöin pommin ja vesisäiliön eli vaipan välinen lämpötila tasoittuu ja tämä voi kestää 30 – 60 minuuttia. Lopullinen lämpötila on noin 29 °C. Tällä välin voitiin valmistella pommi mittauksia varten. Pommi asetettiin telineeseen, jolloin siihen oli helppo laittaa upokas. Upokkaaseen laitettiin tutkittava pelletti ja pelletin ylle aseteltiin puuvillalanka. Puuvillalankaa käytetään latauksen siirrossa johdinlangasta näytteeseen (ks. kuvat 2 ja 4). Kun lämpötila tasoittui, laite oli valmis käytettäväksi. Ennen varsinaisia mittauksia ajettiin testiohjelma. Testiohjelman jälkeen ajettiin kontrolli käyttämällä bentsoehappopellettejä, joiden tarkka lämpöarvo oli tiedossa ja näin voitiin varmistaa laitteen toimivuus.

Tutkittavat näytteet, kivihiili ja turve, saapuivat molemmat valmiiksi jauhettuina. Näytteistä puristettiin pellettejä pellettipuristimella. Työssä käytetty pellettipuristin oli mallia SPECAC Atlas 15t (ks. kuvat 8 ja 9). Tutkittavista näytteistä punnittiin noin yhden gramman verran näytettä ja punnittu näyte laitettiin muottiin, joka asetettiin pellettipuristimeen. Pellettipuristimella puristettiin pellettejä kääntämällä kahvasta, kunnes jauhe tiivistyi pelletiksi ja valmis pelletti irrotettiin muotista. Pelletti punnittiin vaakalla ja tarkka paino kirjattiin ylös. Kaikista näytteistä tehtiin myös rinnakkaisnäytteet. Valmiit pelletit säilytettiin petrimaljoissa eksikaattorissa, kunnes ne poltettiin pommikalorimetrillä.



Kuva 8. Työssä käytetty pellettipuristin SPECAC Atlas 15t.



Kuva 9. Pellettien puristamiseen tarvittavia välineitä. Kuvassa näkyvät muotin osat, joita tarvitaan pellettipuristimeen, sekä pinsetit ja paperinen laiva näytteen käsittelyä ja punnitusta varten.



Kuva 10. Työssä käytetty vaaka, jolla näytteet punnittiin.

4.3 Kontrollit

Kontrolleilla tarkistetaan pommikalorimetrin toimivuus. Kontrollit tehtiin polttamalla valmiita bentsoehappopellettejä. Bentsoehappopellettien polttaminen tapahtui samalla tavalla kuin näytteiden polttaminen. Pommikalorimetrin perehdytystä varten suoritettiin useita kontrolleja. Taulukosta 1 löytyvät kaikki perehdytystä varten tehdyt kontrollien tulokset ja päivämäärät.

Taulukko 1. Perehdytystä varten tehdyt kontrollit bentsoehappopelleteillä. Taulukosta löytyvät kokeiden päivämäärät sekä saadut tulokset. Tulokset on ilmoitettu MJ/kg.

| Päivämäärä: | Saatu lämpöarvo (MJ/kg): |
|--------------------|---------------------------------|
| 14.6.2016 | 26.5186 |
| 14.6.2016 | 26.4581 |
| 16.6.2016 | 26.5086 |
| 16.6.2016 | 26.4780 |
| 23.6.2016 | 26.5082 |
| 27.6.2016 | 26.4999 |
| 27.6.2016 | 26.4787 |
| 12.7.2016 | 26.4718 |
| 12.7.2016 | 26.4605 |
| 12.7.2016 | 26.4724 |

| | |
|-----------|---------|
| 12.7.2016 | 26.4669 |
| 12.7.2016 | 26.4836 |
| 12.7.2016 | 26.4741 |
| 12.7.2016 | 26.4567 |
| 12.7.2016 | 26.4851 |
| 12.7.2016 | 26.4519 |
| 12.7.2016 | 26.4764 |
| 12.7.2016 | 26.4702 |

Kontrolleissa käytettiin bentsoehappopellettejä, joiden valmistaja oli antanut palamisenergian ohjeelliseksi lämpöarvoksi 26,454 MJ/kg. (ks. kuva 11). Näytteet saavat erota ohjearvosta korkeintaan 0,14 MJ/kg. (Alakangas ym. 2016). Valmistajan antama ohjearvo bentsoehapponapeille oli siis 26,454 MJ/kg, joten kaikki perehdytystä varten tehdyt kontrollien tulokset pysyivät ohjearvojen sisällä. (Parr Instrument Company, 2010).



Kuva 11. Työssä käytettyjä bentsoehapponappeja.

4.4 Kivihiili- ja turvenäytteiden kalorimetrinen lämpöarvon määrittäminen

Tarvittavien alkujärjestelyiden jälkeen voitiin aloittaa näytteiden kalorimetrinen lämpöarvon määrittäminen. Tutkittava näytepelletti asetettiin upokkaaseen ja upokas pommin kannen kiinnikkeeseen. Sytytyslankana käytettiin puuvillalankaa, joka asetettiin pelletin ylle. Pommin kansi asetettiin paikalleen ja pommikalorimetrin kansi suljettiin. Ajo aloitettiin valitsemalla START ja syöttämällä pommikalorimetriin tutkittavan pelletin massa. Pelletin massan oli oltava oikein, jotta pommikalorimetri pystyi laskemaan oikean lämpöarvon. Pommikalorimetri mitta-

si automaattisesti kalorimetrinen lämpöarvon ja huuhteli pommin. Kun mittaus oli valmis, pommikalorimetri ilmoitti tuloksen, joka tulostettiin paperille. Sama järjestely toistettiin kaikille näytteille ja kaikista näytteistä tehtiin myös rinnakkaiset mittaukset. Mittausten päätyttyä laite sammutettiin ja kaasupullot suljettiin.

Taulukoissa 2 ja 3 näkyvät tutkittavien näytteiden kalorimetrinen lämpöarvojen tulokset sekä päivämäärät, jolloin näytteet mitattiin. Taulukossa 2 on esitetty kivihiilinäytteiden tulokset ja taulukossa 3 turvenäytteiden tulokset. Taulukoissa näkyvät myös kaikki rinnakkaisten näytteiden tulokset. Kaikki näytteet eroavat rinnakkaisnäytteistään enintään 0,14 MJ/kg eli kaikki rinnakkaisnäytteet pysyivät ohjearvojen sisällä.

Taulukko 2. Kivihiilinäytteiden lämpöarvomittausten tulokset (MJ/kg).**Kivihiili:**

| Päivämäärä: | Pelletti 1 (MJ/kg): | Pelletti 2 (MJ/kg): |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| 27.6.2016 | 28.0727 | 28.1361 |
| 27.6.2016 | 27.9849 | 27.9808 |
| 27.6.2016 | 28.3950 | 28.4147 |
| 27.6.2016 | 27.7079 | 27.6785 |
| 14.7.2016 | 28.0082 | 27.9813 |
| 14.7.2016 | 28.5086 | 28.5147 |
| 14.7.2016 | 27.8338 | 27.8509 |
| 14.7.2016 | 27.7093 | 27.7105 |
| 14.7.2016 | 28.0127 | 27.9512 |
| 20.7.2016 | 28.2267 | 28.1849 |

Taulukko 3. Turvenäytteiden lämpöarvomittausten tulokset (MJ/kg).**Turve:**

| Päivämäärä: | Pelletti 1 (MJ/kg): | Pelletti 2 (MJ/kg): |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| 19.7.2016 | 19.0813 | 19.1391 |
| 19.7.2016 | 19.5306 | 19.6463 |
| 19.7.2016 | 19.0512 | 19.0003 |
| 19.7.2016 | 19.1158 | 19.0769 |
| 19.7.2016 | 20.5211 | 20.5132 |
| 19.7.2016 | 20.8933 | 20.8237 |
| 19.7.2016 | 20.5658 | 20.6830 |
| 20.7.2016 | 20.1309 | 20.1215 |
| 20.7.2016 | 19.2419 | 19.2135 |
| 20.7.2016 | 19.2855 | 19.3084 |
| 20.7.2016 | 22.1665 | 22.0900 |
| 20.7.2016 | 20.2180 | 20.1141 |
| 20.7.2016 | 19.7746 | 19.6762 |

5 VALIDOINTI ELI LAADUNVARMISTUS

Laboratoriot ovat vastuussa antamistaan tuloksista ja jokaiseen tulokseen on voitava luottaa. Jaarisen ja Niirasen julkaisun *Laboratorion analyysitekniikka* mukaan, validoinnilla eli laadunvarmistuksella pyritään takaamaan mahdollisimman luotettavia tuloksia. Niinpä laboratoriot noudattavat yleensä standardeja, jotka ovat kansainvälisesti hyväksyttäviä. Suomessa laadunvarmistusta eli akkreditointia hoitaa Mittatekniikan keskus MIKES ja suomalainen akkreditoitu sertifiointielin on Suomen standardisoimisliitto SFS. Suomen standardisoimisliitolta voi hakea sertifiointia. (Jaarinen & Niiranen 2005, 8–10).

5.1 Validoinnin vaiheet

Validointiin eli laadunvarmistukseen kuuluu useita eri vaiheita. Menetelmien validointi sisältää muun muassa koejärjestelyjen suunnittelun, mittausten suorittamisen, tulosten arvioinnin, tilastolliset laskut ja menetelmäohjeen sekä tietysti menetelmään liittyvän laadunvalvonnan suunnittelun ja laatimisen. Validointiraporttiin kirjataan kaikki validoinnin eri vaiheet ja niihin liittyvät mittaukset ja johtopäätökset.

Vertailumateriaalien avulla pystytään tarkastamaan, tuottaako käytetty menetelmä oikeita tuloksia. Toistomittauksilla tarkastetaan menetelmän sisäinen toistettavuus. Suunnitteleamalla pitoisuusalueet ja niiden alarajat, keskivaiheet sekä ylärajat kalibroinnin avulla, saadaan selville luotettava mittausalue, jolla voidaan saavuttaa hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys. Yleensä luotettava mittausalue on hieman laajempi kuin lineaarinen alue.

Mahdollisten häiriöiden ja olosuhdemuutosten vaikutusten selvittäminen on olennainen osa validointia. Erilaisia olosuhdemuutoksia voivat olla esimerkiksi näytteiden erilaiset pH-arvot, näytteiden käsittelyyn kuluva aika tai eri henkilöiden väliset työtapaerot. Tekijöillä, joilla on suuri vaikutus tuloksiin, on otettava huomioon laadittaessa menetelmäkuvausta.

Tekemällä nollanäytteillä toistomittauksia, voidaan määritellä toteamisraja, jonka avulla lasketaan taustan antaman mittaussignaalin keskiarvo ja keskihajonta. Määritysrajan toteamiseen tulee aina käyttää varmennettua vertailumateriaalia.

Tulokset ovat luotettavampia, mikäli pystytään tekemään useita toistoja kussakin vaiheessa. (Jaarinen & Niiranen 2005, 30–31).

5.2 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuus tarkoittaa, että sama henkilö analysoi näytteen tai samanlaisia näytteitä samassa laboratoriossa samoilla mittauslaitteistoilla. Tällöin hajonta tarkoittaa pienintä mahdollista hajontaa, jonka analysoija kykenee saavuttamaan määrittäyksissä.

Uusittavuus taas tarkoittaa sitä, kun näytettä analysoidaan vaihtelevissa määrittäolosuhteissa. Tämä tarkoittaa, että esimerkiksi henkilö, välineistö, ajankohta tai mittausmenetelmät voivat vaihdella. Tällöin myös useampi laboratorio voi osallistua määrittämiseen. Laboratorion sisäinen uusittavuus on näiden kahden määrittämisen välimuoto. (Näykki 2014, 4).

5.3 Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe voi antaa vääränlaisen tuloksen, jolloin analyysituloksella on liian pieni tai liian suuri. Systemaattinen virhe vaikuttaa analyysimenetelmän oikeellisuuteen. Niitä on mahdollista tunnistaa ja poistaa, mutta mittauksissa esiintyy silti satunnaisvirheitä. Pienistä vaihteluista ei siis voi aina tietää, onko poikkeama satunnainen vai systemaattinen.

Systemaattinen virhe voi aiheutua useasta eri lähteestä. Tyypillisiä systemaattisen virheen lähteitä voivat olla esimerkiksi näytteiden epästabiilisuus näytteenoton ja analysoinnin välillä, erilaiset häiriöt, virheellinen kalibrointi, virheellinen nollanäytekorjaus tai ei pystytä määrittämään analyysin kaikkia olennaisia muotoja. Häiriöitä voi aiheutua esimerkiksi, kun kalibrointikäyrän kulmakerroin on erilai-

nen kalibrointiliuoksille kuin rutiininäytteille. Virheellinen kalibrointi taas voi ta-
pahtua, jos esimerkiksi kalibrointinäytteiden valmistukseen käytettävässä materi-
aalissa on epäpuhtauksia tai kalibrointikäyrän arvioidaan olevan lineaarisella pi-
toisuusalueella vaikka se ei oikeasti ole.

Systemaattisen virheen havaitsemiseen on useita eri keinoja. Esimerkiksi mitta-
laitteiden ja välineiden kalibroimisella riittävän usein voidaan välttyä virheiltä.
Myös referenssimateriaalien analysointi on hyvä keino havaita mahdollisia virhei-
tä samoin kuin vertailukokeisiin osallistuminen. Lisäksi voidaan tehdä määrittä-
ksi eri näytemäärillä tai määrittää riippumattomalla menetelmällä. (Näykki 2014,
8-10).

5.4 Mittausepävarmuus

Summaamalla laboratorion sisäinen uusittavuus ja laboratorion sekä menetelmän
virheet saadaan laskettua arvio mittausepävarmuudesta. Mittausepävarmuus on
vaihteluväli, jolle mittaustulos sijoittuu tietyllä todennäköisyydellä. Mittausmene-
telmän epävarmuusarviossa tulee huomioida kaikki tekijät, jotka vaikuttavat ana-
lyysitulokseen. Näiden tekijöiden määrittämistä varten käytetään arvioitua tai
mahdollisuuksien mukaan mitattua keskihajontaa. Epävarmuus lasketaan samalla
tavalla kuin keskihajonta. Tätä kutsutaan kokonaisepävarmuudeksi.

$$u(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_1 - x_2)^2}{n-1}} \quad (8)$$

Yksittäisen tekijän, x vaikutusta kutsutaan suhteelliseksi standardiepävarmuudek-
si. Se lasketaan seuraavan kaavan avulla:

$$u_r(x) = \frac{u(x)}{x} \quad (9)$$

Suhteellinen standardiepävarmuus mahdollistaa epävarmuutta aiheuttavien teki-
jöiden x_j yhdistämisen ja suhteellisen kokonaisepävarmuuden laskemisen seura-
van kaavan avulla:

$$u_r(y) = \sum_{j=1}^m \frac{u(x_j)}{x_j} \quad (10)$$

Epävarmuutta aiheuttava tekijä x_j voi olla vaikka näytetilavuuden vaihtelu. Tämän standardiepävarmuus selvitetään toistamalla tilavuuden mittaaminen n kertaa laskemalla määritykseen liittyvä hajonta kaavasta $u(x)$. Kun $u(x)$ jaetaan näytekoolla x , saadaan laskettua standardiepävarmuus.

Epävarmuustekijä voidaan myös tarvittaessa arvioida. Esimerkkinä jos valmistajan mukaan kemikaalissa on epäpuhtauksia korkeintaan 1 %, voidaan epävarmuustekijä arvioida sijoittamalla epävarmuustekijään liittyvä arvo suoraan kokonaisepävarmuuteen summattavaksi tekijäksi $u(x_j)/x_j = 0,01$.

Kun analyysitulokset y kerrotaan suhteellisella epävarmuudella, saadaan epävarmuus ilmoitettua samassa yksikössä kuin tulos:

$$u(y) = u_r(y) \times y \quad (11)$$

Laajennettu epävarmuus tarkoittaa pitoisuusaluetta, jolla tutkittavat pitoisuudet ovat tietyllä todennäköisyydellä. Se voidaan laskea kun kokonaisepävarmuus kerrotaan halutulla luotettavuustason t -jakauman kertoimella. (T-jakauma on yleinen taulukkomenetelmä, Jaarinen & Niiranen 2005, 25). Normaalisti käytetään kerrointa 2, joka vastaa 95 %:n luotettavuustasoa.

$$U(y) \approx 2 \times u(y) \quad (12)$$

Jos halutaan pienentää kokonaisepävarmuutta, etsitään ne tekijät, joihin liittyy suurin keskihajonta, kuten esimerkiksi näytteenotto ja näytteenkäsittely. (Jaarinen & Niiranen 2005, 35–36).

5.5 Varmennetut vertailumateriaalit

Varmennettu vertailumateriaali määritellään Jaarisen & Niirasen julkaisussa *Laboratorion analyysitekniikka* (2005) homogeeniseksi aineeksi, jossa yhden tai useamman analyytin pitoisuus on tiedossa niin, että materiaalia pystytään käyttämään mittauslaitteen, mittausmenetelmän arviointiin tai materiaalien määrittämiseen. Toisin sanoen varmennettu vertailumateriaali tarkoittaa sitä, että vertailumateriaalin tuottaja antaa pitoisuudesta aina kirjallisen todistuksen. Varmennetun vertailumateriaalin on oltava myös aina jäljitettävissä.

Käytännön työssä täytyy löytää vertailumateriaalia, jossa analyytin pitoisuus, tarkkuus ja matriisi vastaavat aiottua käyttökohdetta ja menetelmälle asetettuja luotettavuustavoitteita. Tällaisten vertailumateriaalien sertifiointi perustuu useampien referenssilaboratorioiden välisiin vertailumittauksiin.

Keskeisiä käyttötapoja laboratorioissa varmennetuille vertailumateriaaleille ovat menetelmän tuottamien tulosten oikeellisuuden varmistus validoinnin yhteydessä ja sen seuranta sekä laitteiden kalibrointi. Vertailumateriaalit mahdollistavat myös eri menetelmien tulosten vertailun sekä laboratorion sisällä että laboratorioiden välillä. Laboratorioiden välisiä vertailumittauksia voidaan myös kutsua nimillä interkalibrointi tai Round Robin -testi. (Jaarinen & Niiranen 2005, 36–37).

6 TULOKSET

Lämpöarvomittausten tuloksia verrattiin ulkopuolisen laboratorion saamiin analyysituloksiin. Näytteet olivat valmiiksi esikäsiteltyjä ja jauhettuja, joista puristettiin pellettejä. Pelleteistä määritettiin kalorimetrinen lämpöarvo. Näytteinä oli kivihiiltä sekä turvetta. Kivihiilinäytteet olivat aikaväliltä 22.12.2015–13.7.2016. Turvenäytteet olivat vuoden 2016 maaliskuu-, huhti- ja toukokuulta. Lopulliset tulokset on esitetty taulukoissa 4, 5 ja 6.

Taulukossa 4 on vertailtu omia tuloksia ulkopuolisen laboratorion saamiin tuloksiin. Taulukossa on laskettu systemaattinen virhearvo (RMS_{bias}). Systemaattinen virhearvo on saatu laskemalla ensin omien tulosten ja ulkopuolisen laboratorion saamien tulosten väliset erotukset. Sen jälkeen nämä erotukset on laskettu toiseen potenssiin, josta on saatu eron neliö. Kaikki eron neliöt on summattu yhteen, joka on jaettu näytteiden määrällä ja laskemalla tuloksesta neliöjuuri.

Kivihiilen systemaattiseksi virhearvoksi on saatu 0,32 MJ/kg ja turpeen systemaattiseksi virhearvoksi 0,71 MJ/kg.

Taulukko 4. Omien tulosten vertailu ulkopuoliseen laboratorioon.

| Kivihiili | | | | | |
|-------------------|---------------------------|-------------------------|--------------|---------------------------|-------------|
| Päivämäärä | Q(gr) oma | Q(gr) Vaskiluodon Voima | Eroprosentti | Erotus | Eron neliö |
| | MJ/kg | MJ/kg | | | |
| 22.12.2015 | 28,1044 | 28,6000 | 1,73 | 0,4956 | 0,25 |
| 17.1.2016 | 27,9829 | 28,3800 | 1,40 | 0,3971 | 0,16 |
| 29.1.2016 | 28,4049 | 28,9300 | 1,82 | 0,5251 | 0,28 |
| 17.-20.6.2016 | 27,6932 | 27,6800 | 0,05 | -0,0132 | 0,00 |
| 27.-29.6.2016 | 27,9948 | 28,2700 | 0,97 | 0,2752 | 0,08 |
| 30.6-4.7.2016 | 28,5117 | 28,9400 | 1,48 | 0,4283 | 0,18 |
| 5.-6.7.2016 | 27,8424 | 27,7800 | 0,22 | -0,0624 | 0,00 |
| 7.7.2016 | 27,7099 | 27,9500 | 0,86 | 0,2401 | 0,06 |
| 8.7.2016 | 27,9820 | 28,0300 | 0,17 | 0,048 | 0,00 |
| 13.7.2016 | 28,2058 | 28,3800 | 0,61 | 0,1742 | 0,03 |
| | | | | $\Sigma(\text{bias})^2$ | 1,03 |
| | Eroprosenttien keskiarvo: | | 0,93 | n | 10 |
| | | | | RMS_{bias} | 0,32 |
| Turve | | | | | |
| Päivämäärä | Q(gr) oma | Q(gr) Vaskiluodon Voima | Eroprosentti | Erotus | Eron neliö |
| | MJ/kg | MJ/kg | | | |
| Maaliskuu näyte 1 | 19,1102 | 20,2080 | 5,43 | 1,0978 | 1,21 |
| Maaliskuu näyte 2 | 19,5885 | 20,5180 | 4,53 | 0,9295 | 0,86 |
| Maaliskuu näyte 3 | 19,0258 | 20,0930 | 5,31 | 1,0672 | 1,14 |
| Maaliskuu näyte 4 | 19,0964 | 20,2070 | 5,50 | 1,1106 | 1,23 |
| Huhtikuu näyte 1 | 20,5172 | 20,6780 | 0,78 | 0,1608 | 0,03 |
| Huhtikuu näyte 2 | 20,8585 | 21,5860 | 3,37 | 0,7275 | 0,53 |
| Huhtikuu näyte 3 | 20,6244 | 20,9490 | 1,55 | 0,3246 | 0,11 |
| Huhtikuu näyte 4 | 20,1262 | 20,6820 | 2,69 | 0,5558 | 0,31 |
| Huhtikuu näyte 5 | 19,2277 | 19,8930 | 3,34 | 0,6653 | 0,44 |
| Toukokuu näyte 1 | 19,2970 | 19,3600 | 0,33 | 0,063 | 0,00 |
| Toukokuu näyte 2 | 22,1283 | 22,6080 | 2,12 | 0,4797 | 0,23 |
| Toukokuu näyte 3 | 20,1661 | 20,7870 | 2,99 | 0,6209 | 0,39 |
| Toukokuu näyte 4 | 19,7254 | 20,0520 | 1,63 | 0,3266 | 0,11 |
| | | | | $\Sigma(\text{bias})^2$ | 6,58 |
| | Eroprosenttien keskiarvo: | | 3,04 | n | 13 |
| | | | | RMS_{bias} | 0,71 |

Laboratorion sisäinen uusittavuus testattiin mittaamalla jokainen näyte kaksi kertaa eli mittaamalla myös rinnakkaisnäytteet. Taulukosta 5 näkyy kaikki rinnakkaisten mittausten tulokset. Sisäiselle uusittavuudelle laskettiin myös systemaattinen virhearvo (RMS_{bias}). Kivihiilen kalorimetrisen lämpöarvon systemaattiseksi virheeksi sisäiselle uusittavuudelle saatiin 0,09 MJ/kg ja turpeelle 0,27 MJ/kg.

Taulukko 5. Sisäinen uusittavuus.

| Päivämäärä | Q(gr) näyte 1 MJ/kg | Q(gr) näyte 2 MJ/kg | Eroprosentti % | Erotus | Eron neliö | Keskiarvo \bar{X}_i | Erotus (1-2) | r % |
|---------------|---------------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|------------|--------------------------|-----------------|--------|
| 22.12.2015 | 28,0727 | 28,1361 | 0,23 | 0,0634 | 0,00 | 28,1044 | -0,0634 | 0,2256 |
| 17.1.2016 | 27,9849 | 27,9808 | 0,01 | -0,0041 | 0,00 | 27,9829 | 0,0041 | 0,0147 |
| 29.1.2016 | 28,3950 | 28,4147 | 0,07 | 0,0197 | 0,00 | 28,4049 | -0,0197 | 0,0694 |
| 17.-20.6.2016 | 27,7079 | 27,6785 | 0,11 | -0,0294 | 0,00 | 27,6932 | 0,0294 | 0,1062 |
| 27.-29.6.2016 | 28,0082 | 27,9813 | 0,10 | -0,0269 | 0,00 | 27,9948 | 0,0269 | 0,0961 |
| 30.6-4.7.2016 | 28,5086 | 28,5147 | 0,02 | 0,0061 | 0,00 | 28,5117 | -0,0061 | 0,0214 |
| 5.-6.7.2016 | 27,8338 | 27,8509 | 0,06 | 0,0171 | 0,00 | 27,8424 | -0,0171 | 0,0614 |
| 7.7.2016 | 27,7093 | 27,7105 | 0,00 | 0,0012 | 0,00 | 27,7099 | -0,0012 | 0,0043 |
| 8.7.2016 | 28,0127 | 27,9512 | 0,22 | -0,0615 | 0,00 | 27,9820 | 0,0615 | 0,2198 |
| 13.7.2016 | 28,2267 | 28,1849 | 0,15 | -0,0418 | 0,00 | 28,2058 | 0,0418 | 0,1482 |
| | | | | $\Sigma(\text{bias})^2$ | 0,01 | | | |
| | Eroprosenttien keskiarvo: | | 0,10 | n | 10 | Keskiarvo r % | | 0,0967 |
| | | | | RMS_{bias} | 0,03 | $s(R) = r \% / d^2$ | | 0,09 |
| | | | | | | $d^2 = 1,128$ | | |
| Turve | | | | | | | | |
| Päivämäärä | Q(gr) näyte 1 MJ/kg | Q(gr) näyte 2 MJ/kg | Eroprosentti % | Erotus | Eron neliö | Keskiarvo \bar{X}_i | Erotus (1-2) | r % |
| Maaliskuu | 19,0813 | 19,1391 | 0,30 | 0,0578 | 0,00 | 19,1102 | -0,0578 | 0,3025 |
| Maaliskuu | 19,5306 | 19,6463 | 0,59 | 0,1157 | 0,01 | 19,5885 | -0,1157 | 0,5907 |
| Maaliskuu | 19,0512 | 19,0003 | 0,27 | -0,0509 | 0,00 | 19,0258 | 0,0509 | 0,2675 |
| Maaliskuu | 19,1158 | 19,0769 | 0,20 | -0,0389 | 0,00 | 19,0964 | 0,0389 | 0,2037 |
| Huhtikuu | 20,5211 | 20,5132 | 0,04 | -0,0079 | 0,00 | 20,5172 | 0,0079 | 0,0385 |
| Huhtikuu | 20,8933 | 20,8237 | 0,33 | -0,0696 | 0,00 | 20,8585 | 0,0696 | 0,3337 |
| Huhtikuu | 20,5658 | 20,6830 | 0,57 | 0,1172 | 0,01 | 20,6244 | -0,1172 | 0,5683 |
| Huhtikuu | 20,1309 | 20,1215 | 0,05 | -0,0094 | 0,00 | 20,1262 | 0,0094 | 0,0467 |
| Huhtikuu | 19,2419 | 19,2135 | 0,15 | -0,0284 | 0,00 | 19,2277 | 0,0284 | 0,1477 |
| Toukokuu | 19,2855 | 19,3084 | 0,12 | 0,0229 | 0,00 | 19,2970 | -0,0229 | 0,1187 |
| Toukokuu | 22,1665 | 22,0900 | 0,35 | -0,0765 | 0,01 | 22,1283 | 0,0765 | 0,3457 |
| Toukokuu | 20,2180 | 20,1141 | 0,52 | -0,1039 | 0,01 | 20,1661 | 0,1039 | 0,5152 |
| Toukokuu | 19,7746 | 19,6762 | 0,50 | -0,0984 | 0,01 | 19,7254 | 0,0984 | 0,4988 |
| | | | | $\Sigma(\text{bias})^2$ | 0,07 | | | |
| | Eroprosenttien keskiarvo: | | 0,31 | n | 13 | Keskiarvo r % | | 0,3060 |
| | | | | RMS_{bias} | 0,07 | $s(R) = r \% / d^2$ | | 0,27 |
| | | | | | | $d^2 = 1,128$ | | |

Taulukossa 6 on laskettu kivihiilen ja turpeen mittausepävarmuutta. Vertailukoe RMS_{bias} saatiin taulukosta 4, jossa verrattiin omia tuloksia ulkopuolisen laboratorion tuloksiin ja RMS_{bias} kivihiilelle oli siis 0,32 MJ/kg ja turpeelle 0,71 MJ/kg. Uusittavuuden arvo (RSD%) saatiin laboratoriossa jo aiemmin tehdyistä mittauksista ja kontroleista, samoin pommin EE-arvo (RSD%). Sisäisen uusittavuuden arvo RMS_{bias} saatiin taulukosta 5, jossa verrattiin rinnakkaisia tuloksia. Sisäisen uusittavuuden RMS_{bias} kivihiilelle oli 0,09 MJ/kg ja turpeelle 0,27 MJ/kg.

Määrityksen mittausepävarmuudeksi saatiin kivihiilelle 0,73 %, joka pyöristettiin yhteen prosenttiin. Mittausepävarmuuden arvoksi saatiin siis 1 %, mutta koska validointimateriaali oli suppea, käytettiin mittausepävarmuuteen kuitenkin 2 %. Tuota arviota pystytään tarkentamaan myöhemmin, kun saadaan lisää materiaalia.

Turpeen mittausepävarmuudeksi saatiin arvo 1,55 %, joka pyöristettiin 2 %:iin. Mittausepävarmuuden arvoksi saatiin siis 2 %, mutta koska validointimateriaali oli suppea, käytettiin mittausepävarmuuteen kuitenkin 4 %. Tuota arviota tarkennetaan myöhemmin, kun saadaan lisää materiaalia.

Kivihiilen määrityksen mittausepävarmuudeksi saatiin siis arvoksi 1 % ja käytettäväksi mittausepävarmuudeksi 2 %. Turpeen määrityksen mittausepävarmuudeksi saatiin arvoksi 2 % ja käytettäväksi mittausepävarmuudeksi 4 %. /Näykki 2014/

Taulukot 4,5 ja 6 on tehty käyttäen apuna Nordic Innovation Centren julkaisua *Sisäinen laadunohjaus. Käsikirja kemian laboratorioille* (2006).

Taulukko 6. Kivihiiilen ja turpeen mittausepävarmuus.**Kivihii**

| | | |
|----------------------------------------------|-------|--------------------------------|
| Vertailukoe RMS_{bias} | 0,32 | |
| Uusittavuus (RSD%) | 0,132 | Aikaisempi mittaus, kontrollit |
| Pommin EE-arvo (RDS%) | 0,070 | |
| Sisäinen uusittavuus (rinnakk.) RMS_{bias} | 0,09 | |

Määrityksen mittausepävarmuus: $0,73 \%$
 $\Rightarrow \pm 1 \%$

Mittausepävarmuuden arvoksi saatiin 1 %, mutta koska validointimateriaali on suppea, niin käytetään mittausepävarmuuden vielä tässä vaiheessa 2 %. Tätä arviota tarkennetaan myöhemmin kun materiaalia (esim. vertailukokeet) saadaan lisää.

Määrityksen mittausepävarmuus: $0,73 \%$
 (rinnakkaiset tulokset ovat mukana) $\pm 1 \%$

Käytettävä mittausepävarmuus $\pm 2 \%$

Turpe

| | | |
|----------------------------------------------|-------|--------------------------------|
| Vertailukoe RMS_{bias} | 0,71 | |
| Uusittavuus (RSD%) | 0,132 | Aikaisempi mittaus, kontrollit |
| Pommin EE-arvo (RDS%) | 0,070 | |
| Sisäinen uusittavuus (rinnakk.) RMS_{bias} | 0,27 | |

Määrityksen mittausepävarmuus: $1,55 \%$
 $\Rightarrow \pm 2 \%$

Mittausepävarmuuden arvoksi saatiin 2 %, mutta koska validointimateriaali on suppea, niin käytetään mittausepävarmuuden vielä tässä vaiheessa 4 %. Tätä arviota tarkennetaan myöhemmin kun materiaalia (esim. vertailukokeet) saadaan lisää.

Määrityksen mittausepävarmuus: $1,55 \%$
 (rinnakkaiset tulokset ovat mukana) $\pm 2 \%$

Käytettävä mittausepävarmuus $\pm 4 \%$

7 LÄHTEET

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Espoo. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T258.pdf>.

Antila, A-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H., Pohjakallio, M. 1999. Tekniikan kemia. Helsinki. Oy Edita Ab.

Jaarinen, S., Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki. Edita Prima Oy.

Nordic Innovation Centre. 2006. Sisäinen laadunohjaus. Internal quality control. Käsikirja kemian laboratorioille. Helsinki. Edita Prima Oy. <http://www.nordtest.info/index.php/technical-reports/item/internal-quality-control-handbook-for-chemical-laboratories-trollboken-troll-book-nt-tr-569-suomifinnish.html>.

Näykki, T., 2014. Mittausepävarmuuden arviointi Nordtestin mallilla.

Parr Instrument Company. 6400 Automatic Isoperibol Calorimeter. Operating instruction manual for models produced after October 2010. Moline, Illinois, USA.

Suomen standardoimisliitto. 2011. Standardi SFS-EN 15400. Kiinteät kiertäyspolttoaineet. Lämpöarvon määrittäminen. Solid recovered fuels. Determination of calorific value. Helsinki.

