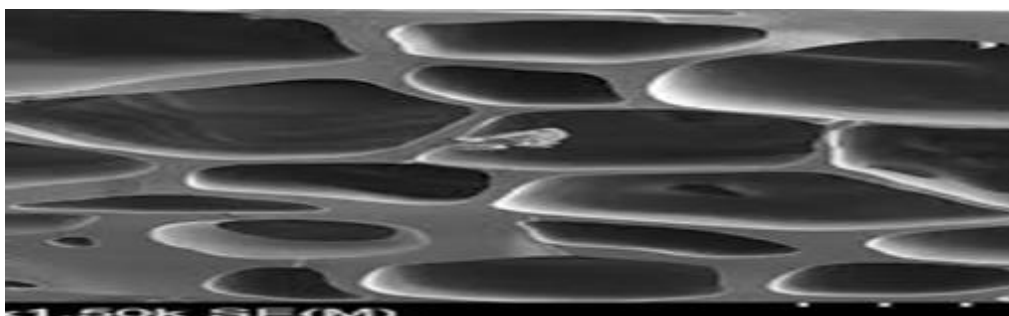


ASIAKASRAPORTTI, PIKES OY, LIFE 15 IPE/FI/004 CIRCWASTE



Hienojakoisen puujakeen jalostaminen termokemiallisesti biohiileksi

Tilaaaja: Pielisen Karjalan Kehittämiskeskus PIKES Oy / Circwaste -hanke ja
Biotalous teknologiapilotit vihreän teollisuuden alueella –hankkeet

Laatijat:

Juha Solio

Hannu Kuopanportti

Maunu Kuosa

I-vaiheen RAPORTTI 22.5.2018

Toteuttajaorganisaatio:

Xamk TKI: Metsä, ympäristö ja energia / BioSampo tutkimuskeskus

22.5.2018

Tiivistelmä

Sahateollisuuden kannattavuuden lisäämiseksi tutkimuksessa tehdään menetelmäsuunnittelua sekä menetelmäkehitystä mekaanisen puuteollisuuden sivuvirtojen käsittelytekniikan kehittämiseksi. Tutkittava ja kehitettävä prosessi on hidas pyrolyysiprosessi. Hiilletyn biomassan arvoketjuja tarkastellaan kestävän kehityksen periaatteiden mukaisesti mahdollisimman korkean lisäarvon saavuttamiseksi ja sahateollisuuden kannattavuuden lisäämiseksi.

Tutkimuksessa keskitytään hienojakoisen puujakeen (kuten sahanpurun) jalostamiseen termokemiallisesti biohiileksi. Tavoitteena on löytää hienojakoisen puuaineksen prosessiin liittyvien ongelmien ratkaisuja. Sitä vastoin puun kuoren soveltuvuus voi olla haasteellisempaa, sillä pyrolyysireaktion pitämiseksi tasalaatuisena ei kuorta voitane käyttää sahajauhon seassa. Raportissa esitellään puun rakennetta ja sen termistä käsittelyä.

Puuaineksen kuumennusnopeus ja käsittelylämpötila vaikuttavat pyrolyysireaktioiden kulkuun ja lopputuotteiden muodostumiseen (kaasu, neste ja hiili). Tutkimuksessa selvitetään puuaineksesta irtaantuvien kemikaalien kaupallista hyödyntämistä. Eri lämpötiloissa syntyvillä tuotteilla, kuten ”grillihiili”, biohiili ja aktiivihiili, on eri ominaisuuksia ja käyttökohteita. Tuloksena saadaan selvitys hienojakoisen puujakeen hiiltämisen ongelmien ratkaisuun termokemiallisena prosessina. Lisäksi asiakkaalle tuotetaan raportti pyrolyysinesteiden erotusteknologian valitsemiseksi pilot-mittakaavassa.

Tutkimukset on jaettu kahteen osioon, jossa I-vaiheen tulosten perusteella selvitetään prosessimalleja, joilla voidaan optimoida prosessilaitoksen tekninen suunnittelu. Hidasta pyrolyysiä ja biohiilen tuotantomenetelmiä on käsitelty kirjallisuuteen perustuen, ja I-vaihe keskittyy prosessin kehittämiseen ja siihen liittyviin selvityksiin.

II-vaiheen aikana tutkitaan erilaiset tekniset ratkaisut, joiden katsotaan vaikuttavan oleellisesti kuivatislauslaitoksen teknisiin valintoihin. II-vaiheen tuloksena saadaan pilottilaitteiston prosessikuvaus jatkosuunnittelun pohjaksi. II-vaiheen raportti valmistuu 30.6.2018 mennessä.

Avainsanat: Biohiili, aktiivihiili, kuivatislaus, sahajauho, kemikaalit, prosessi.

Selvityksen aikataulu: 1.4.-30.6.2018

22.5.2018

Sisällysluettelo

1 Puun rakenne ja alkutilanne.....	4
1.1 Puun terminen käsittely	5
1.2 Torrefiointi	6
1.3 Pyrolyysireaktioita.....	6
2 Hidas pyrolyysi	17
2.1 Metalliseosten vertailu	23
2.2 Pinnoitteet ja eristeet	24
2.3 Prosessin valinta.....	24
Kirjallisuus	26
LIITE 1	30

22.5.2018

1 Puun rakenne ja alkutilanne

Täysikasvuisen puun rungosta voidaan erottaa ydin, puuaines, jälsi ja kuori. Puun solujen ”puutuessa” syntyy soluseinämän ympäröimä puukuitu. Kuituseinäma sisältää selluloosan (polymeeri), hemiselluloosan (hiilihydraatti), ligniinin (aromaattiset yhdisteet), uuteaineita ja pieniä määriä epäorgaanisia aineksia. Vettä puussa on tuoreena 40-55%. Suomalaisten puiden koostumus ei poikkea kemiallisesti paljoakaan toisistaan. Historia kertoo, että puuta on käsitelty hapettomassa termisessä käsittelyssä jo tuhansien vuosien ajan. Puu miilut (sysi-miilu) ovat perinteisiä puun kuivatusprosessesja. Sahateollisuuden sivuvirtana syntyvä sahajauho on sen sijaan varsin ongelmallinen tislattava. Sahajauhoa on perinteisesti käytetty eristeenä. Sahajauho käyttäytyy myös kuivatusprosessissa eristeen tavoin, jolloin lämpö ei kohtaa puuainesta samaan aikaan patjan pinnan ja ytimen kanssa. Reaktio ei tapahdu oikeaan aikaan, oikeassa lämpötilassa. Toinen merkittävä ongelma on prosessin aikana syntyvä jauhaantuminen. Puuaines muuttuu hiiltyessään hauraammaksi, eikä kestä mekaanista rasitusta. Siksi kaikki ruuvi ja pyörivät sylinteritislaimet ovat huonoja hyötysuhteeltaan. Sahajauhon hyödyntäminen muuhun kuin energiateollisuuden tarpeisiin on käytännössä ollut olematonta tai kannattamatonta. Puupohjaiselle biohiilelle ja aktiivihielelle on merkittäviä markkinoita, mikäli lopputuote saadaan tasalaatuiseksi ja mahdollisimman hyvän pinta-alan omaavaksi lopputuotteeksi. Ekologisista syistä puun perinteisten käyttötapojen, polttaminen, rakentaminen, mekaaninen ja kemiallinen kuiduttaminen, rinnalle on viime vuosina etsitty uusia puun ja metsäbiomassan hyödyntämistapoja. Puun pääkomponentteja, hemiselluloosaa, ligniiniä ja selluloosaa, on pyritty erottamaan perinteisistä prosessiratkaisuista poikkeavilla, ympäristöystävällisemmillä ratkaisuilla, esimerkiksi käyttäen hemiselluloosan ja ligniinin erottamiseen kuumavesi- ja höyrykäsittelyä (hydrothermolysis) (Avellar & Glasser 1998; Amidon & Liu 2009; Niemelä 2009).

Puuta ja biomassaa voidaan jalostaa termisellä ja kemiallisella konversiolla komponenteiksi kemikaalien, lämmön ja paineen avulla. Termisen konversion (polton, kaasutuksen, pyrolyysin) tuloksena saadaan energiaa, synteetikaasua, bioöljyä, metanolia jne. ja kemiallisen konversion (esimerkiksi hydrolyysin) tuloksena liukoisia sokereita, ligniiniä, etanolia, aromaattisia hiilivetyjä jne. Puun hajottaminen voidaan toteuttaa termisesti normaalipaineessa tai yhdessä lämmön ja paineen avulla esimerkiksi alikriittisen (esimerkiksi 310 °C, 25 MPa) tai ylikriittisen veden avulla (Matsunaga et al. 2008). Biomassan konversio voidaan toteuttaa myös biokemiallisesti esimerkiksi fermentoimalla tai termokemiallisen ja biokemiallisen menetelmän yhdistelmällä (Kadam et al. 2009). Viimeksi mainittu yhdistelmä voi käsittää kaasutuksen, jota seuraa fermentointi tai pyrolyysin ja painekäsittelyn yhdistelmän, esimerkiksi nopean pyrolyysikondensaatin käsittely ylikriittisellä vedellä (650 °C, 28 MPa), jolloin tuotteena saadaan vetyä sisältävä kaasu (Penninger & Rep 2006). Biomassan kaasutuksen ohella ei maailmantaloudessa merkittävää kaupallista sovellutusta ole toistaiseksi onnistuttu toteuttamaan (Hupa 2010). Puupohjaisten materiaalien jalostamista etanoliksi ja muiksi tuotteiksi on tutkittu happo- tai entsyymihydrolyysiin perustuen useissa maapallon pohjoisosien maissa.

Termisiä menetelmiä on viime vuosina tutkittu biopolttoaineen (bioöljy, diesel) tuottamiseksi puusta, biomassasta ja –jätteestä (Brown & Holmgren; Holmgren et al. 2008). Kymmeniä pilot-laitoksia ja muutamia tehdaslaitoksia on käynnissä eri puolilla maailmaa. Näissä tutkimuksissa pyritään korkeaan pyrolyysinesteen saantoon monenlaisilla tekniikoilla, jotka eroavat toisistaan mm. lämpötilan, energian tuontitavan (mekaaninen, konvektio), energian tuontinopeuden ja reaktiopaineen (vakuumi, normaalipaine) suhteen. Jo 1970-luvulla oltiin tultu johtopäätökseen, että ns. nopealla pyrolyysimenetelmällä saadaan suurin

22.5.2018

nestesaanto (Piskorz et al. 1997). Suomessa testataan puupohjaisen nopean pyrolyysin integroimista leijukerros polttoon (Oasmaa 2010). Tutkimuksen kohteena on lisäksi ollut kemialliset uuttomenetelmät, joissa on pyritty löytämään kaupallisesti hyödynnettäviä tuotteita kemian-, lääke- ja elintarviketeollisuuden tarpeisiin.

Mikkelin ammattikorkeakoulussa (MAMK) on tutkittu hidasta pyrolyysiä, erityisesti pyrolyysikaasujen, - nesteiden ja kiintoaineiden koostumusta ja hyödyntämistä [Hytti 1997; Lehtonen & Hotti, 2001; Seitti 1998; Pöntinen 1998]. Tutkimustoiminnan tärkeimpänä tuloksena MAMK on kehittänyt ja patentoinut puukaasupinnoitemenetelmän, jossa metallipinnalle voidaan kaasufaasista synnyttää ohut (paksuus muutama mikrometri) hiilipohjainen pinnoite. Pinnoite kestää lämpöä, kemikaaleja, happoja ja emäksiä [Kuopanportti et al. 2004; Rissanen et al. 2006]. Patentti on hyväksytty Suomessa [Hotti 2007] ja ulkomailla, mm. USA:ssa, Kanadassa, Euroopassa ja Australiassa [Hotti 2006]. Patentti suojaa lähinnä pinnoitusmenetelmän, joka perustuu pinnoitteen kaasufaasikasvatukseen metallien pinnalle käyttäen hyväksi puun termisessä hajottamisessa syntyviä kaasumaisia yhdisteitä.

Suomessa termisten menetelmien tutkimus on keskittynyt biopolttoaineiden tuottamiseen metsäbiomassasta. Tutkimus on ollut paljolti tuotehakuista, ei niinkään ilmiöpohjaista. Aikaisemman kehitystoiminnan tuloksena on syntynyt muutamia pienehköjä kaupallisia tuotteita, kuten grillihiiltä, tervaa ja tuholaishärmästä. Puun hitaan pyrolyysiprosessin tieteellinen tutkimus on viime vuosisadalla ollut vähäistä, 2000-luvulta lähtien tutkimus on ympäristömuutosten johdosta lisääntynyt. Viime vuosina erityisesti tutkimus biomassasta valmistetun biohiilen käytön ja kierrätyksen tehostaminen on noussut tutkimuksen kohteeksi. Erityisesti on noussut esille tarve teollisen mittakaavan, mieluiten yksivaiheisen biohiiliprosessin kehittämiseksi (Karlsson 2018). Parhaimmillaan tällaisessa prosessissa tuoreesta biomateriaalista (kosteus yli 50 %) valmistetaan suoraan käyttökelpoista biohiiltä tai aktiivihiliä. Toistaiseksi biopohjaisen, tasalaatuisen biohiilen ja aktiivihien tuottamista teollisella prosessilla biomassasta, jonka partikkelikoko ja laatu voivat vaihdella, ei toistaiseksi ole vielä kehitetty.

1.1 Puun termisen käsittely

Puulla on ominaisuutena kuivua itsestään, mutta prosessi on hyvin hidas. Puuta voidaan myös kuivata lautatarhakuivauksella, jolloin voidaan päästä 15-25% kuivuuteen. Kuivaamossa lämpöenergiaa hyväksi käyttäen on mahdollista päästä 6-8% kosteustasoon. Kun tuorepuun kosteus vaihtelee 40-60% välillä, alkaa puun kaadon jälkeen kuivuminen haihtumalla, jolloin puun soluonteloihin varastoitunut vesi haihtuu. Kuivumisen jatkuessa myös soluseinämään sitoutunut vesi alkaa poistua. Puulla on ominaisuus, jolla puu pyrkii säilyttämään tasapainokosteutensa. Tasapainotilanteessa vesi siirtyy kapilaarisesti puun viileämmästä keskiosasta kohti lämpimämpää puun pintaosaa. Kun puu saavuttaa kyllästymispisteen, noin 30% kosteuden, siirtyminen muuttuu diffuusiosta johtuvaksi. Kosteus siirtyy vuoroin soluseinään- ja onteloon, sitten puun ulkopuolelle. Reaktio perustuu paine-eroon puun ja sitä ympäröivän ilmanpaineen välillä. Ero puun kuivauksen ja termisen käsittelyn erona on se, että kuivaus muuttaa puun mekaanisia ominaisuuksia ja termisen käsittely kemiallista rakennetta. Lämpökäsittely tapahtuu alueella 160-245 °C. Muutokset johtuvat lähinnä hemiselluloosan hajoamisesta. Selluloosa ja ligniini hajoavat hitaammin. Reaktio synnyttää myös uusia yhdisteitä ja sidoksia. Erottavia aineita ovat vesi ja hiilidioksidi. Puuaineksesta haihtuu myös muita kemikaaleja, mutta niiden talteenottoa ei voida taloudellisesti järkevästi toteuttaa. Prosessi on hapellinen, eikä vaadi laitokselta mitään erityisvaatimuksia.

22.5.2018

1.2 Torrefiointi

Torrefiointi on biomassan käsittelyä hapettomassa tilassa 250-300 °C lämpötila-alueella. Prosessin aikana puuaineksesta haihtuu kaasuja, joista osa on kondensoituvia ja osa kondensoitumattomia, normaali ilman paineessa. Puu säilyttää massastaan 70% kiinteänä ja lopputuote sisältää 90% puun lähtölämpöarvosta. Puuaines kuivuu lähes 100% prosessin aikana, eikä enää ime kosteutta takaisin. Menetelmällä on hyvät ominaisuudet paikoissa, joissa energiatarpeisiin tarkoitettua polttoainetta on vaikeaa säilyttää kosteusongelmien vuoksi. Lopputuote on tuoreen puun ja hiilen välimuoto. Aines haurastuu ja on mahdollista käyttää kivihiilipölykattilassa biokomponenttina.

1.3 Pyrolyysireaktioita

Pyrolyysireaktio alkaa, kun puuta kuumennetaan hapettomassa tilassa yli 270 °C lämpötilassa. Eksotermisen reaktio alkaa noin 275 °C kohdalla. Lämmitystä voidaan jatkaa 575 °C asti, jolloin ligniinit ovat hajonneet. Pinta-alaltaan biohiili syntyy jo 575 °C lämpötilassa. Puhtaan hiilen saavuttamiseksi voidaan lämpötila nostaa 800-900 °C, jonka jälkeen voi aloittaa hiilen aktivoinnin. Ensimmäisenä reaktiossa hajoaa hemiselluloosa lämpötila-alueella 200-270 °C. Hemiselluloosien O-asetyyliryhmä muodostaa hajotessaan etikkahappoja. Pitkät polysakkaridiketjut hydrolysoituvat etikkahapon ja lämmön vaikutuksesta pienemmiksi sokereiksi. Tällöin syntyy ksylooneja ja glukooseja. Kun hemiselluloosa hajoaa, niin reaktio on eksotermisen. Eksotermisellä lämpötila-alueella muodostuu etikkahappoja, metanolia, asetonia, terpenoideja sekä fenolisia yhdisteitä. Reaktiossa happi yhdistyy vetyyn, jolloin syntyy vettä. Hiilidioksidia ja hiilimonoksidia muodostuu hapen yhtyessä hiileen.

Puuaineksen hajoamisen yhteydessä eri lämpötila-alueilla syntyvien kemikaalien muodostumislämpötilat ovat seuraavat. Lämpötilaan 380 °C asti mentäessä tislautuu etikkahappo, metanoli, terva ja osittain tuntemattomia kaasuja. Ligniinin muutokset alkavat jo noin 150 °C lämpötilassa. Ligniini hajoaa vasta 280-575 °C alueella. Ligniinin hajoamisen yhteydessä syntyy aromaattisia yhdisteitä, fenoleja, kreosoleja ja guojakoleja. Termisellä prosessilla tarkoitetaan prosessia, jossa biomassaa hajotetaan hapettomassa tai likipitään hapettomassa atmosfäärissä lämmön avulla. Kirjallisuudessa yleensä lämpökäsittelyä inertissä ympäristössä kutsutaan usein pyrolyysiksi, esimerkiksi kun ligniinipohjaista polymeeriä käsitellään pyrolyysillä 1200 °C lämpötilassa termisen kestävyuden ja johtokyvyn lisäämiseksi (Haensel et al. 2010). Puun tai biojätteen termisen prosessi voidaan lämpötila-alueen perusteella jakaa karkeasti kolmeen vaiheeseen:

Kuivatuslausa (<300 °C)

Nopea ja hidas pyrolyysi (<600 °C)

Kaasutus (> 600 °C).

Biomassan termiset komponentit voivat olla kaasumaisia (vesihöyry, tärpätti, metanoli, etikkahappo, etanoli, ammoniakki, fenolit, ..., CO, CO₂, H₂), nestemäisiä (raskaat komponentit, puuöljyt, terva) ja kiinteitä (jäännöshiili). Usein kaasufaaseja kondensoidaan tisleeksi, joka sisältää mm. vettä, tärpättiä, hartsiyhdisteitä, hiilipartikkeleita ja nopean pyrolyysin öljyt. Olomuotojen koostumus ja määrä riippuvat lämpötilasta.

Prosessit eroavat toisistaan lämpötilan lisäksi viipymääjan ja kuumennusnopeuden suhteen (Taulukko 1). Kuivatuslausa-prosessissa biomassasta irtaantuu kevyitä kaasumaisia ja nestemäisiä jakeita. Kuivatuslausta ei sellaisenaan ole tietävästi käytetty kaupallisessa tuotannossa. Esimerkiksi puun lämpökäsittely ja torrefiointi

22.5.2018

toteutetaan kuivatuslauksen lämpötila-alueella, mutta nämä tapahtuvat kuivatuslauksesta poiketen ilma-atmosfäärissä.

Pyrolyysiprosesseissa pyritään tuottamaan mahdollisimman paljon nestettä tai kiinteää faasia ja prosesseissa pyritään minimoimaan biomassan hapettumista tai kaasuuntumista. Hapettoman atmosfäärin ylläpitäminen tulee tärkeäksi erityisesti lämpötilan noustua alueelle 250 – 600 °C, jolloin vesi on jo poistunut biomassasta. Koska termiset hajoamisreaktiot tapahtuvat lämpötilan noustessa pääosin ensin kiinteästä nesteeksi ja sitten nesteestä kaasuksi, pitkät viipymäajat suosivat korkeissa lämpötiloissa (yli 600 °C) kaasun muodostusta ja alhaisissa lämpötiloissa kiinteän hiilen muodostusta. Jos pyrolyysissa halutaan tuottaa pääosin nestemäisiä tuotteita, on prosessissa käytettävä lyhyitä viipymäaikoja ja toimittava korkeahkolla, noin 500 – 600 °C lämpötila-alueella. Tällainen niin sanottu nopea pyrolysoituminen toteutuu, kun partikkelikoko on pieni ja prosessi toteutetaan leijupetireaktorissa, jossa aineen- ja lämmönsiirto on tehokasta.

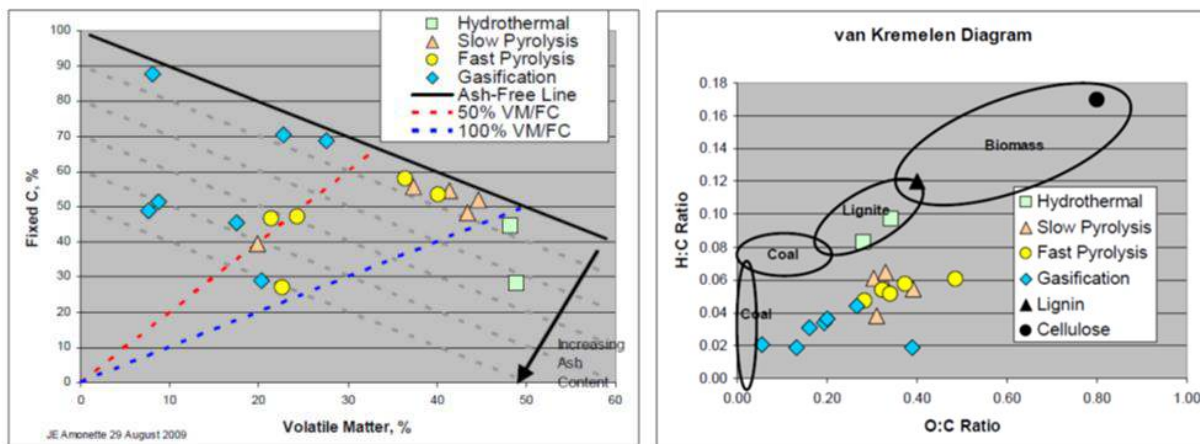
Taulukko 1. Termisten käsittelyjen tyypilliset lämpötilat, viipymäajat ja biohiilen saannot (Tan et al. 2015; Meyer et al. 2011).

Thermochemical conversion technologies	Temperature (°C)	Residence time	Solid biochar yield (in mass %)	References
Slow pyrolysis	150–700	minutes to days	15–89%	(Tong et al., 2011; Yao et al., 2011; Ahmad et al., 2012; Chen et al., 2012b)
Fast pyrolysis	300–1000	≤ 2 s	12–37%	(Mohan et al., 2006; DeSisto et al., 2010; Shah et al., 2012)
Hydrothermal carbonization (HTC)	180–300	30 min–16 h	36–72%	(Pimchui et al., 2010; Rillig et al., 2010; Hoekman et al., 2011; Libra et al., 2011; Mumme et al., 2011; Kalderis et al., 2014)
Flash carbonization	300–600	< 30 min	27–46%	(Antal et al., 2003; Tong et al., 2011; Yao et al., 2011; Ahmad et al., 2012; Chen et al., 2012b)
Torrefaction	250–300	1–2 h	40–79%	(Mohan et al., 2006; DeSisto et al., 2010; Pimchui et al., 2010; Shah et al., 2012)
Gasification	700–800	10–20 s	5–10%	(Brewer et al., 2009; Lee et al., 2010)

Biohiilen huokoskoko vaihtelee suuresti ja sen pinta-ala on tyypillisesti 10-100 m²/g. Hiilen saanti laskee, kun pyrolysoinnin lämpötilan nousee, mutta samalla biohiilituotteessa hiilen mooliosuus nousee. Kirjallisuuden mukaan (Li et al. 2013) biohiilessä kaikki atomisuhteet H/C, O/C ja (O+N)/C pienenevät selvästi, kun pyrolysointilämpötila nousee. Tämä tarkoittaa myös, että lämpötilan noustessa biohiilituotteen aromaattisuusaste (H/C -suhde) ja polaarisuus (O/C ja (O+N)/C -suhteet) heikkenevät. Näillä suhteilla on merkitystä erityisesti kehitettäessä hiilituotteeseen funktionaalisia ryhmiä esimerkiksi selektiivisen adsorption tehostamiseksi (Mukome & Parikh 2016).

Kuvassa 1 vasemmalla esitetään kiinteän hiilen ja haihtuvien aineiden osuus (%) erilaisissa termisissä käsittelyissä. Oikean puoleisessa kuvassa biohiilen vedyn ja hiilen moolisuhde H/C edustaa karbonisoitumisastetta, hapen ja hiilen moolisuhde O/C edustaa hydrofiilisyyttä. Kuvasta nähdään, miten hiilipitoisuus pyrkii lisääntymään, kun pyrolysointilämpötila kasvaa.

22.5.2018



Kuva 1. Kiinteän hiilen ja haihtuvien aineiden osuus termisessä käsittelyssä sekä moolisuhteet H/C ja O/C.

Kuumennusnopeuden ja lämpötilan vaikutus reaktioiden kulkuun

Kuumennusnopeus ja lämpötila vaikuttavat reaktioiden kulkuun. Kuumennus toteutetaan tavallisimmin viemällä esikuivattu puukappale reaktoriastiaan, jonka lämpötila pidetään vakiona kaasuvirtauksella tai reaktorin lämmityselementeillä. Puukappaleen kumentuminen etenee pinnalta keskelle ja lämpötilan nousunopeus riippuu tällöin reaktorin lämpötilasta sekä puukappaleen koosta ja puumateriaalin lämmönsiirto-ominaisuuksista. Pyrolyysiöljyn tuotanto onnistuu parhaiten, kun kuumennusnopeus on suuri, vähintään noin 2 °C/s (Van Van de Velden et al. 2008; Sadhukhan et al. 2009). Tähän päästään tasalämpötilaisessa (noin 500 °C) leijupetireaktorissa, kun esikuivattu puu tuodaan reaktoriin pienessä, alle 2 mm partikkelikoossa. Nopealla kuumennusnopeudella on tavoitteena suosia primäärisiä, endotermisiä hajoamisreaktioita, joissa biomassassa hajoaa nesteeksi ja höyryksi. Näin samalla minimoidaan sekundääriset krakkautumisreaktiot.

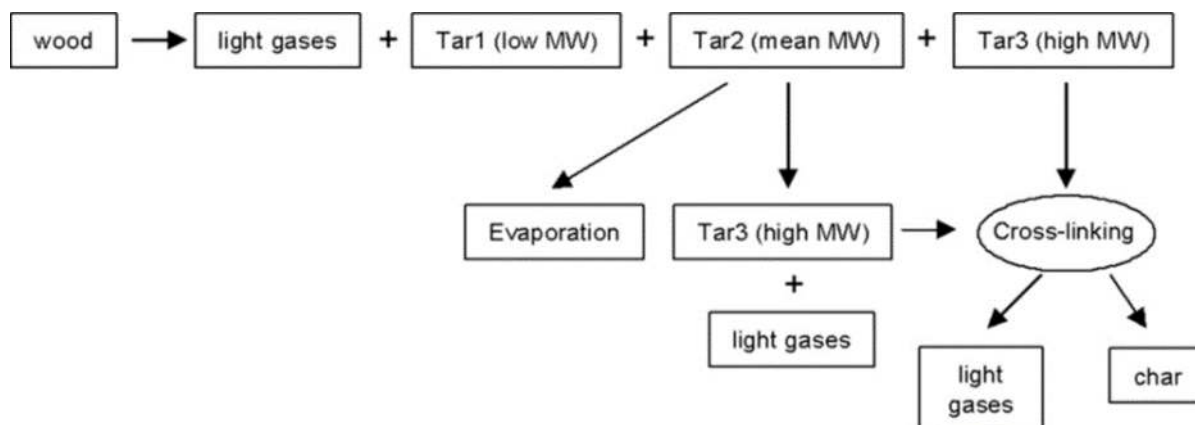
Monet kineettisistä malleista onkin kehitetty perustuen pyrolyysikokeisiin, joissa syöte on hienoksi jauhettua biomassaa ja jossa lämpötilan nousu on hyvin suuri. Jos kuitenkin syöte on pellettiä tai vastaavaa kappalekokoa, kappaleiden sisällä vaikuttava lämpötilagradientti muuttaa merkittävästi kappaleen lämpötilan nousunopeutta ja lisäksi puun sisällä voi tapahtua sekundäärisiä reaktioita.

Kuumennus voidaan toteuttaa hallitummin ja myös hitaammin säätämällä lämmityskaasun tai lämmityselementtien kuumennusnopeutta. Kineettisten parametrien määrittäminen termogravimetrisellä analyysillä toteutetaan useimmiten pienellä puupalakoolla ja hitaalla lämmitysnopeudella, tavallisesti alle 0,5 °C/s. Jos tavoitteena on tutkia tietyissä lämpötila-alueissa erottuvia fraktioita, voidaan kuumennus suorittaa vaihteittain, ja antamalla reaktioiden tasaantua ennen seuraavaa lämpötilan nousuvaihetta.

Lämpötilan noustessa puun polymeeriketjut alkavat hajota synnyttäen kaasuja ja lukuisia molekyylipainon suhteen jakautuneita yhdisteitä, pyrolyysinesteitä. Pyrolyysineste (Tar) tarkoittaa kuumennuskaasuista kondensoimalla, esimerkiksi 20 °C:n lämpötilassa, syntyvää nestettä. Pyrolyysinesteen tuotantonopeus saadaan vähentämällä puunäytteen kokonaispainon vähennysnopeudesta kondensoitumattomien kaasujen tuotantonopeus. Griecon ja Baldin (2011) reaktiomallin (Kuva 2) mukaan puusta syntyneet nesteet voidaan koota kolmeen ryhmään, pienen, keskinkertaisen ja suuren molekyylipainon nesteisiin Tar1, Tar2 ja Tar3. Koetulosten mukaan lehtipuupellettien hitaan kuumennuksen hajoamisessa on kaksi vaihetta (Kuva 3 ja Kuva

22.5.2018

4). Ensimmäisessä nopeassa vaiheessa, primäärisessä pyrolyysissä, näytteestä syntyy kevyitä kaasuja, pyrolyysinestettä Tar1 ja vähän keskiraskasta nestettä Tar2:ta. Kaasua muodostuu ensimmäisessä vaiheessa nopeasti mutta melko vähän. Toisessa vaiheessa muodostuu Tar2:ta ja Tar3:a. Erityisesti hitaassa kuumennusnopeudessa keskiraskas neste Tar2 alkaa haihtua ja samanaikaisesti siitä muodostuu kevyitä kaasuja ja raskasta nestettä Tar3 (Kuva 2).

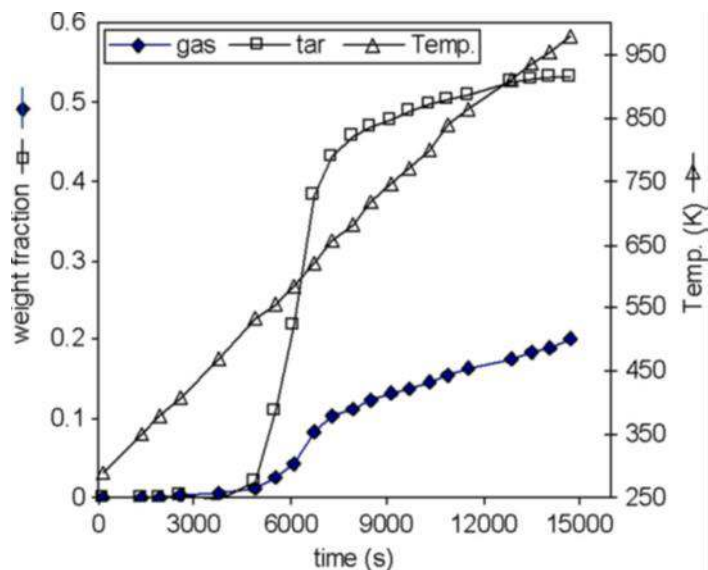


Kuva 2. Puupellettien pyrolyysissä käytetty kineettinen reaktiomalli; pyrolyysinesteet Tar1, Tar 2 ja Tar3: molekyylipaino alhainen, keskinkertainen ja korkea vastaavasti. (Grieco & Baldi 2011)

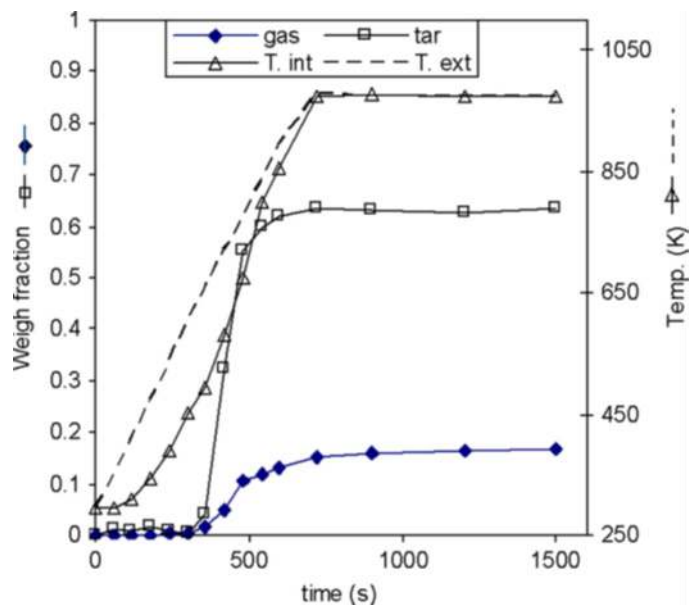
Toisessa vaiheessa kaasun ja nesteen tuotanto on hidasta ja näyttää loppuvan lämpötila-alueella 950-1000 K eli 677-727 °C. Grieco ja Baldin reaktiomallin mukaan tämä lämpötila (mäntypelleiteillä noin 650 °C) vastaa nesteen Tar2 raskaimman komponentin (moolimassa noin 0,45 kg/mol) kiehumispistettä. Vastaavasti keskiraskaan nesteen Tar2 kevyimpien kiehumispisteen avulla voidaan arvioida, että niiden moolimassa on noin 0,17 kg/mol.

Kuvissa 3 ja 4 esitetään kondensoituneen (293 K) pyrolyysinesteen- ja kaasuntuotanto pyökipuusta typpiatmosfäärissä kuumennusnopeudella 0,05 K/s ja 1 K/s. Kun kuumennusnopeus nousee 0,05 K/s:sta 20-kertaiseksi (Kuva 4), havaitaan pinta- ja sisälämpötiloissa selvä ero. Kuvan mukaan neste- ja kaasuntuotanto loppuu noin 600 sekunnissa, jolloin myös lämpötilaero häviää. Erittäin nopeassa kuumennuksessa, esimerkiksi kun pelletti asetetaan uuniin lämpötilaan 1150 K, pelletin pinta- ja sisälämpötilan ero tulee merkittäväksi (Kuva 5). Alussa pellettien pintalämpötila nousee 60-100 K/s ja keskustan lämpötila noin 10 K/s. (Grieco & Baldi 2011)

22.5.2018

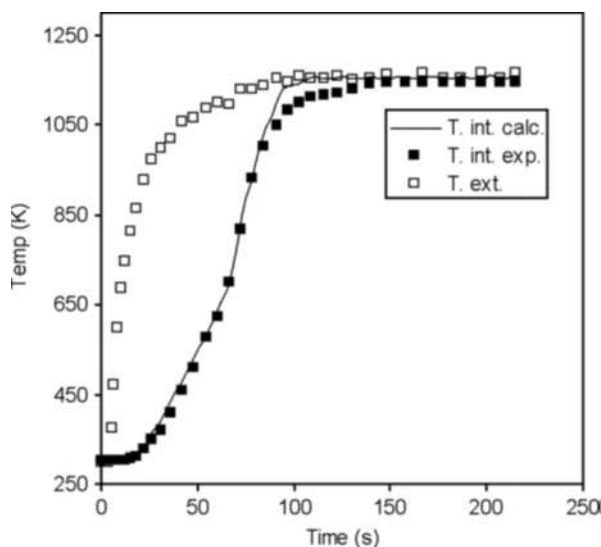


Kuva 3. Kondensoituneen (293 K) pyrolyysinesteen ja kaasun tuotanto pyökkipuusta typpiatmosfäärissä kuumennusnopeudella 0,05 K/s (pyökipellettien palakoko 11-13 mm x 60 mm, pelletit oli kuivattu 48 h 383 K:ssä ennen kokeen alkua). (Grieco & Baldi 2011)



Kuva 4. Kondensoituneen (20 °C) pyrolyysinesteen ja kaasun tuotanto pyökkipuusta typpiatmosfäärissä kuumennusnopeudella 1 K/s; T int pelletin keskustan lämpötila; T ext pelletin pintalämpötila; (pyökipellettien palakoko 11-13 mm x 60 mm, pelletit oli kuivattu 48 h 110 °C:ssä ennen kokeen alkua). (Grieco & Baldi 2011)

22.5.2018



Kuva 5. Pelletin pinta- ja sisälämpötila nopeassa kuumennuksessa; uunin lämpötila 1150 K eli 877 °C; T int. calc. on kirjallisuudesta saatuun lämmönjohtuvuuteen perustuva laskennallinen keskustan lämpötila. (Grieco & Baldi 2011)

Oheisten taulukoiden mukaan (Taulukko 2 ja Taulukko 3) hitaalla kuumennuksella (0,05 K/s) kaasun, nesteen ja hiiltojäännöksen tuotanto-osuudet sekä kaasun koostumus eivät havu- ja lehtipuun osalta eroa merkittävästi toisistaan. Griecon ja Baldin mukaan (2011) kuumennusnopeuden vaikutus on sen sijaan merkittävä: alhaisemmillä nopeuksilla kaasun ja hiiltojäännöksen määrät lisääntyvät ja nesteen pienenee. Edellä esitetyn reaktiomallin mukaan alhaisella kuumennusnopeudella keskiraskas neste Tar2 ehtii reagoida pyrolyysin edetessä, nopeassa kuumennuksessa sen sijaan ”sivureaktioita” ei ehdi tapahtua.

Taulukko 2. Pyrolyysituotteiden massasuudet pyökki- ja mäntypellettien alkuperäisestä massasta kuumennusnopeuksilla 1 ja 0,05 K/s. (Grieco & Baldi 2011)

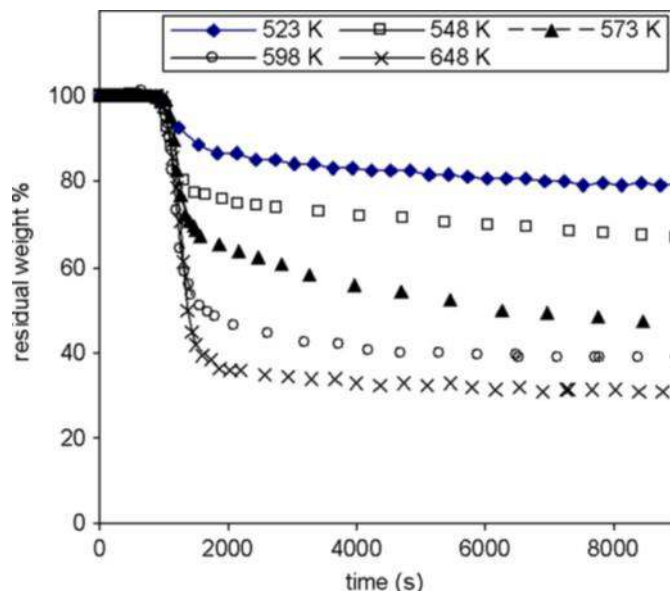
	1 K/s		0.05 K/s	
	Beech	Pine	Beech	Pine
Gas	17%	18%	21%	20%
Tar	62%	61%	53%	54%
Char	21%	21%	27%	27%
error	-1.1%	-1.1%	-1.1%	-1.3%

22.5.2018

Taulukko 3. Pyökki- ja mäntypellettien pyrolyysikaasun koostumus (til-%) kuumennusnopeuksilla 1 ja 0,05 K/s. Kondensoitumaton kaasu on kerätty lasiastiaan, joka on alussa vedellä täytettynä. (Grieco & Baldi 2011)

	Beech wood 1 K/s	Beech wood 0.05 K/s	Pine wood 1 K/s	Pine wood 0.05 K/s
CO ₂	38.2	40.1	37.6	36.5
Ethylene	0.4	0.3	0.6	0.4
Ethane	0.8	1.0	1.0	1.2
Propylene	0.2	0.2	0.3	0.3
Propane	0.1	0.2	0.2	0.2
Hydrogen	9.3	10.3	8.8	11.7
Methane	15.4	18.9	15.5	19.8
CO	35.5	28.9	36.1	29.9

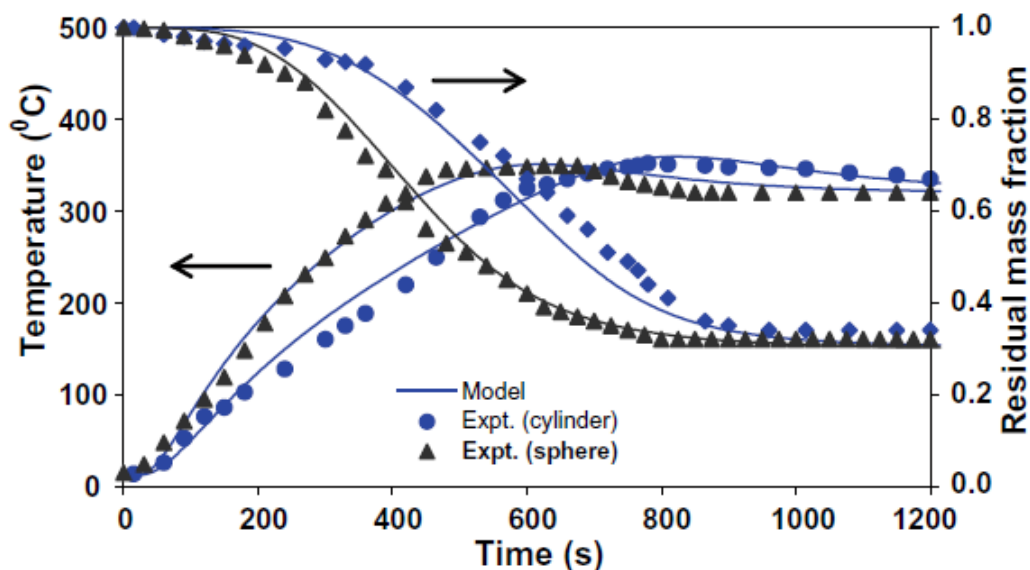
Kun kuvassa 6 kuumennuksen loppulämpötila nousee lämpötilasta 250 °C lämpötilaan 375 °C (523-648 K), tasapainotilan hiiltojäännöksen osuus laskee, koska jäännökseen jää vastaavasti enemmän korkeammissa lämpötiloissa haihtuvia tai erottuvia yhdisteitä.



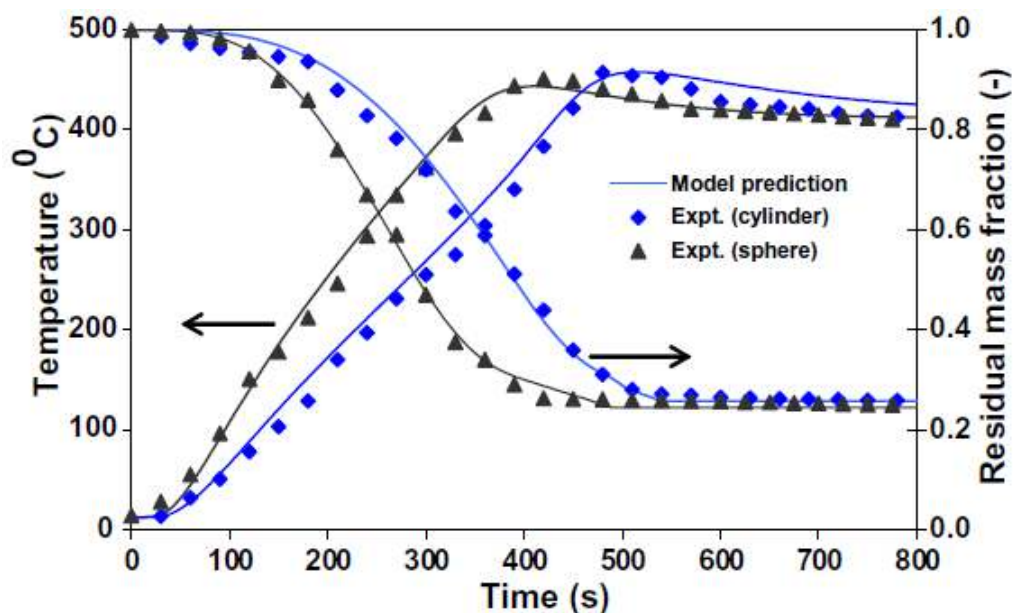
Kuva 6. Pellettien jäännösosuus (m-%) "isotermisessä" pyrolyysissä kuumennusnopeudella 0,25 K/s lämpötila-alueella 523-648 K: x 375, o 325, Δ 300, □ 275, ■ 250 °C. (Grieco & Baldi 2011)

Sadhukhan'in et al. (2009) simulointien ja koetulosten mukaan tasapainossa jäännösmassa saavuttaa vakioarvon ja lämpötila saavuttaa reaktorin bulkkilämpötilan, jolloin kappaleen keskellä ja ympäristössä on sama lämpötila (Kuva 7 ja Kuva 8). Kuvien mukaan esimerkiksi sylinterien pyrolyysi saavuttaa tasapainon noin 800 ja 400 sekunnin kuluessa, kun pyrolyysilämpötila nousee 320 asteesta 410 asteeseen.

22.5.2018



Kuva 7. Kokeellinen ja ennustettu kappaleen keskuslämpötila ja jäännösmassa reaktioajan funktiona, kun reaktorin lämpötila on 320 °C (kasuariina-puuta, sylinterimäisten kappaleiden halkaisija 20 mm ja pituus 100 mm, pallomaisten kappaleiden halkaisija 20 mm, reaktorin sisähalkaisija 60 mm, pituus 1 m, typpikaasun kierrätys 3,6 litraa/min, näyte kuivattu 2 h 110 °C ennen pyrolyysin alkua). (Sadhukhan et al. 2009)

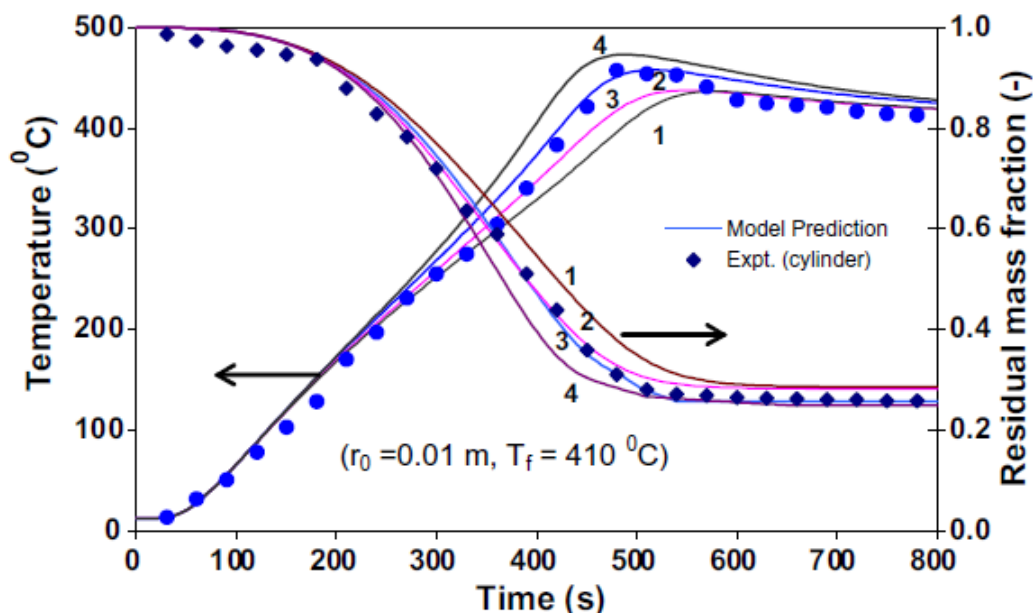


Kuva 8. Kokeellinen ja ennustettu kappaleen keskuslämpötila ja jäännösmassa reaktioajan funktiona, kun reaktorin lämpötila on 410 °C, muut koeolosuhteet kuten kuvassa 7. (Sadhukhan et al. 2009)

Kuvasta 9 nähdään myös eksotermisten reaktioiden aiheuttama lämpötilapiikki, kun reaktio on edennyt kappaleen keskelle. Yleensä termiset hajoamisreaktiot käynnistyvät noin 150 °C lämpötilassa endotermisillä reaktioilla, eksotermiset reaktiot etenevät merkittäväällä nopeudella vasta, kun lämpötila on suurempi kuin 250 °C. Tämä lämpötila-alue näkyy kuvassa jäännösmassakäyrän alun kaarevana osana, jonka jälkeen

22.5.2018

konversio etenee melko tasaisella nopeudella kohti lopullista konversiota. Kirjallisuuden mukaan pyrolyysin entalpia ΔH_{pyr} vaihtelee laajasti, endotermisistä arvoista eksotermisiin arvoihin (Rath et al. 2003; Park et al. 2010). Useimmissa tutkimuksissa on päädytty eksotermiselle alueelle $\Delta H_{\text{pyr}} = -100$ -250 kJ/kg (Grieco & Baldi 2011).



Kuva 9. Kokeellinen keskuslämpötila ja jäännösmassa lämpötilan funktiona verrattuna ennustemalleihin: 1 sisäisellä konvektiolla & ilman kutistumista; 2 ilman sisäistä konvektiota & ilman kutistumista, 3 sisäisellä konvektiolla & kutistumisella, 4 ilman sisäistä konvektiota & kutistuminen (Sadhukhan et al. 2009).

Pyrolyysin kineettiset mallit

Pyrolyysin reaktiomekanismi on monimutkainen ja siihen vaikuttavat monet tekijät. Mallinnukseen on pyritty sisällyttämään reaktio-olosuhteiden vaikutus pyrolyysireaktioiden mekanismeihin ja kinetiikkaan (Di Blasi 2008), mm. reaktioiden eteneminen suurehkoissa kappaleissa (Sadhukhan et al. 2009) tai kappaleiden kutistumisen vaikutus (Chaurasia & Kulkarni 2007) ja kuumennusnopeuden vaikutus (Babu & Chaurasia 2003). Yksinkertaisimmat kineettiset mallit perustuvat yhteen hajoamisreaktioon, eikä niillä voida ennustaa pyrolyysituotteiden määrää. Kehittyneemmissä malleissa oletetaan tapahtuvan useita rinnakkaisia reaktioita kaasun, nesteen ja jäännöshiilen muodostamiseksi. Monimutkaisimmissa malleissa oletetaan tapahtuvan myös sekundäärisiä reaktioita, kuten hajoamista edelleen nesteeksi ja kaasuksi tai oletetaan tapahtuvan komponenttien ristikkäisreaktioita, joissa syntyy kaasua ja jäännöshiiltä (Esim. Kuva 2).

Pyrolyysin kineettinen malli tarkoittaa tavallisesti kunkin komponentin ainetaseista muodostettua yhtälöryhmää. Dynaamisilla termogravisilla kokeilla on osoitettu, että biomassan pyrolyysireaktioiden nopeusyhtälöt noudattavat yleensä ensimmäistä kertalukua. Yhtälöiden sisältämien reaktionopeuden lämpötilariippuvuus voidaan sisällyttää reaktionopeusvakioon k , joka kuvataan Arrheniuksen lailla (Levenspiel 1972, p. 21-30):

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

22.5.2018

missä k_0 on ns. taajuustekijä ja E aktivoitumisenergia. Malleissa pyrolyysireaktioiden kertaluvun oletetaan olevan yksi tai nolla, sekundäärisille reaktioille käytetään usein arvoa 1,5. Reaktion kertaluvun yksi nopeusvakio k voidaan hajoamisreaktiolle esittää tällöin yleisesti muodossa

$$dX_t/dt = k(X_p - X_t) \quad (2)$$

missä

$$X_t = (m_0 - m_t)/m_0 \quad (3)$$

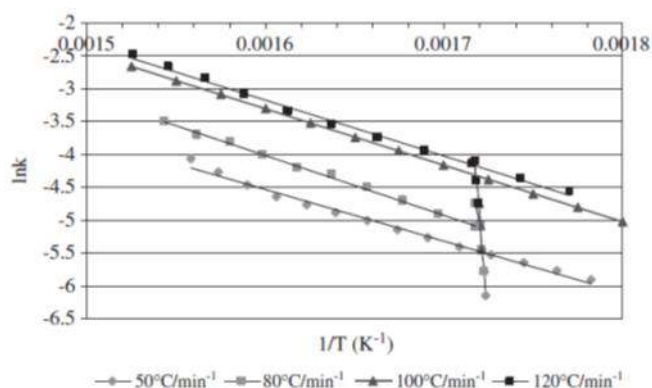
$$X_p = (m_0 - m_\infty)/m_0 \quad (4)$$

ja m_0 biomassan alkupaino hetkellä $t=0$ (kg)

m_∞ biomassan jäännöspaino (kg)

m_t biomassan paino hetkellä t (kg).

Termogravisessa analyysissä monitoroidaan biomassan paino hetki hetkeltä, samoin lämpötila, joten näiden yhtälöiden ja Arrheniuksen yhtälön (1) avulla voidaan esittää $\ln k$ vs. T^{-1} (Kuva 10). Kuvassa 10 esitetään kuusen pyrolyysireaktion nopeusvakioiden logaritminen lämpötilariippuvuus Arrheniuksen yhtälöön perustuen erilaisilla lämmitysnopeuksilla. Kuvan mukaisessa pyrolyysissä vasta noin 100 °C/min lämmönsyöttönopeudella terminen reaktio riippuu puhtaasti reaktiokinetiikasta eikä siihen vaikuta lämmönsyöttönopeus systeemin joidenkin endotermisten reaktioiden johdosta. Tämän suuruusluokan lämmitysnopeus sopii bioöljyn tuotantoon tähtäävään nopeaan pyrolyysiin. Van de Velden et al. (2008) saivat kuusella nopeusvakioiden k arvoksi 0,82 1/s ja esimerkiksi sahanpurulla 0,68 1/s (k on nopeassa pyrolyysissä yleensä yli 0,5 1/s). Kun tavoitteena on mahdollisimman suuri biohiilen osuus, on toimittava alhaisemmillä lämpötila-alueilla ja siten myös alhaisemmillä lämmitysnopeuksilla.

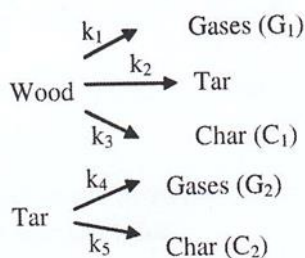


Kuva 10. Kuusen pyrolyysireaktion lämpötilariippuvuus $\ln k$ vs. T^{-1} Arrheniuksen yhtälöön perustuen erilaisilla lämmitysnopeuksilla.

Aktivoitumisenergia on vakio eri lämmitysnopeuksilla, joten näitä vastaavat kuvaajat ovat yhdensuuntaisia suoria (Kuva 10). Kuvan mukaan kuitenkin Arrheniuksen yhtälön taajuuskerroin k_0 (ja siis myös reaktion nopeusvakio k) kasvaa aluksi alhaisilla lämmitysnopeuksilla nopeasti, sitten lähenee maksimiarvoa. Alhaisilla lämmitysnopeuksilla lämmön syöttö on liian hidasta endotermisten reaktioiden tyydyttämiseksi.

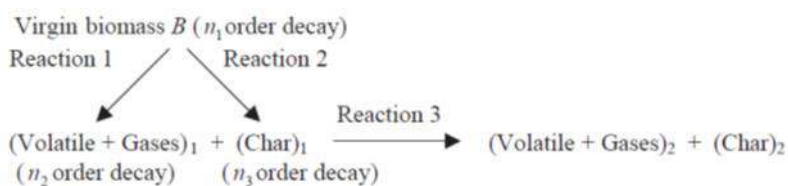
22.5.2018

Pyrolyysi on todellisuudessa monimutkainen prosessi, partikkelin sisälle muodostuu usein lämpötilaprofiili ja pyrolyysiin voi sisältyä yli sata välituotetta (Babu & Chaurasia 2004). Pyrolyysin lämpötila- ja massamuutosten sekä lämmönsiirtoilmiöiden seuraamiseksi biomassan termiset hajoamiset on syytä ryhmitellä sopivasti. Useimmissa tapauksissa pyrolyysin edistyminen voidaan esittää oheisella reaktiomallilla (Sadhukhanin et al. 2009) (Kuva 11) tai Grieco & Baldin (2011) mukaisella vielä monivaiheisemmalla mallilla (Kuva 2).



Kuva 11. Pyrolyysireaktion kaksivaiheinen kineettinen malli, jossa kemialliset muutokset on jaettu kahteen vaiheeseen, joissa nopeusvakiot ovat k_1 , k_2 , k_3 , k_4 ja k_5 vastaavasti. (Sadhukhan et al. 2009)

Kun halutaan tarkastella partikkelin sisäisen lämpötilaprofiilin muodostumista, voidaan käyttää mallia, jossa reaktion kertaluku voi olla muukin kuin 1 tai 0 (Kuva 12). Oletettavasti tällainen malli on tarkempi, mutta samalla määritettävien parametrien lukumäärä kasvaa.



Kuva 12. Pyrolyysin kineettinen malli, jossa biomassa hajoaa haihtuviksi komponenteiksi, kaasuiksi ja hiileksi. (Babu & Chaurasia 2004)

Kuvassa 12 biomassan hajoaminen noudattaa kertalukua n_1 , primääristen haihtuvien komponenttien ja kaasujen muodostuminen kertalukua n_2 ja primäärinen hiilen muodostuminen kertalukua n_3 .

Primääriset, endotermiset pyrolyysireaktiot (Kuva 12) käynnistyvät lämpötilassa 150 °C tuottaen primäärisiä haihtuvia komponentteja ja kaasuja G_1 ja kiinteää hiiltä C_1 . Primäärisissä reaktioissa kilpailevat mallin mukaan kaksi pyrolyysireaktiota, hiiltä C_1 muodostava molekyylien välinen dehydrautuminen sekä haihtuvia komponentteja ja kaasuja G_1 muodostava depolymeroituminen. Sekundääriset, eksotermiset reaktiot (Kuva 13), joissa etenkin primääriset haihtuvat komponentit ja hiili vuorovaikuttavat keskenään, käynnistyvät tietyn konversion jälkeen ja tulevat merkittäviksi etenkin suuria kappaleita pyrolysoitaessa tai kun lämmitysnopeus on suhteellisen hidasta. Hieman yllättäen Sadhukhan et al. (2009) ovat tutkimillaan suurilla puukappaleilla havainneet endotermisten reaktioiden reaktiolämmön olevan häviävän pieni eksotermisten sekundääristen reaktioiden reaktiolämpöön verrattuna. Yleisesti uskotaan, että pieniä alle 0,3 mm puukappaleita nopeasti pyrolysoitaessa reaktiot ovat pääosin endotermisiä primäärisiä reaktioita. Kuvassa 13 esitetään pyrolyysin sekundääristen reaktioiden kineettinen malli.

22.5.2018



Kuva 13. Pyrolyysin sekundääristen reaktioiden kineettinen malli, jossa biomassa hajoaa haihtuviksi komponenteiksi, kaasuiksi ja hiileksi, ja jossa biomassan hajoaminen noudattaa kertalukua n_1 , primääristen haihtuvien komponenttien ja kaasujen hajoaminen kertalukua n_2 ja primäärinen hiilen hajoaminen kertalukua n_3 . (Babu & Chaurasia 2004)

2 Hidas pyrolyysi

Tässä tutkimuksessa keskitytään hitaan pyrolyysin prosessin kehittämiseen hienojakoisen puuaineksen hyödyntämiseksi. Hitaassa pyrolyysissä lämpötilaa nostetaan tasaisesti 575 °C lämpötilaan. Prosessi toimii täysin hapettomassa reaktorissa. Palakoosta johtuva ”patjaantuminen” sekä mekaaninen rasitus pyritään estämään mahdollisimman hyvin. Lopputuotteina pyritään saamaan 35% biohiiltä, 35% pyrolyysinesteitä sekä 30% kondensoitumattomia kaasuja, jotka hyödynnetään lämpöenergiana prosessin aikana niin, että ulkopuolista polttoainetta ei tarvita, kuin ylösajovaiheessa. Prosessi ohjataan niin, että kaikki puun terminen käsittely tapahtuu yhdessä reaktorissa vaihteittain. Termiseen käsittelyyn kuuluu kuivuminen, lämpökäsittely, torrefiointi ja pyrolyysi. Prosessin kondensoituvat kaasut kerätään ja lauhdutetaan nesteiksi, jotka erotustekniikan avulla tuotteistetaan tervoiiksi, etikkahapoiksi, öljyiksi ja vedeksi.

Puun kuoren käytöstä pyrolyysiprosessissa on vähän tietoa. Pyrolyysireaktion pitämiseksi tasalaatuisena ei ole varmaa, voidaanko kuorta käyttää sahajauhon seassa vaan se pitää ensin erottaa ydinpuusta (liite 1).

Biohiilen ilmastovaikutukset, raaka-aineet ja pilot-laitteisto

Biohiilen tuotanto ja sen sijoittaminen maaperään vähentää Woolf'in et al. (2010) mukaan ilmastonmuutosta sitomalla hiiltä, tuottaen samalla energiaa ja lisäämällä satoa. Woolfin et al. laskelmien mukaan potentiaalinen päästöjen vähennys vastaa vuositasolla jopa 12 % (eli 1,8 Gt CO₂e/a) ihmisen aiheuttamasta hiilidioksidiekvivalentista. Ennusteeseen sisältyy kuitenkin merkittäviä epävarmuustekijöitä, kuten viimeaikainen tutkimus on osoittanut (Pal 2016). Esimerkiksi viinitarhalla suoritetuissa kokeissa ei ole voitu osoittaa merkittävää N₂O päästöjen vähentymistä (Verhoeven & Six 2014; Verhoeven et al. 2017)

Suomen metsäteollisuuden sivuvirtoina syntyy VTT:n selvityksen (Koukkari et al. 2017) kuorta 6 Mm³, purua 3 Mm³, sahaketta 10 Mm³ ja lisäksi metsähaketta noin 7,5 Mm³ ja sulfaattiselluloosan valmistuksesta erotettavissa olevaa ligniiniä jopa 1,5 Mt vuodessa. Tulevaisuudessa biometanolin valmistuksen yhteydessä muodostuva ligniini voi myös olla merkittävä jatkojalostuksen raaka-aine. Vapo Oy tähtää turpeenpolton sijaan turvepohjaisen aktiivihiihen valmistukseen (Laatikainen 2018). VTT:n selvityksen mukaan suunnitteilla olevien investointien ja sellutehtaiden laajennusten perusteella biohiilen raaka-aineiksi soveltuvat sivuvirrat voivat tulevaisuudessa lisääntyä merkittävästi, esimerkiksi FinnPulp Oy:n suunnitelmiin perustuva biohiilen tuotanto voisi 35 prosentin saannolla olla 583 kt.

Viime vuosina kiinnostus biohiilen valmistukseen ja käyttöön on lisääntynyt voimakkaasti ja sen markkinat tulevat lähivuosina merkittävästi lisääntymään, mm. maataloudessa, jäte-, hule- ja valumavesien puhdistuksessa, orgaanisten aineiden hallinnassa ja raskasmetallien talteenotossa. Aktiivihiihen markkinat ovat tällä hetkellä yli 2 Mt vuodessa, mutta myös sen kysyntä tulee lisääntymään tuotantoprosessien ja tuotteiden kehittyessä. Biopohjaisten sivutuotteiden termisen prosessin tuotteiden arvoketjusta voidaan

22.5.2018

kehittää toimiva kiertotaloussykli, jossa biohiili ja kaasufaasista valmistetut tuotteet muodostuvat kestävä kehityksen arvonnäkökulmaksi. Biohiilen tuotanto on halvempaa kuin aktiivihien ja yleisesti ottaen sen valmistuksen vaatima energia on pienempi.

Tasalaatuisen biohiilen tuottamiseen tähtäävän jatkuvatoimisen teollisen pyrolyysiprosessin tutkiminen edellyttää pilot-laitteistoa, jossa olosuhteet, lähinnä lämpötila on tarkoin hallinnassa. Toiminnan hallinta on tärkeää sekä tuotteen laadun, että käyttöön liittyvien turvallisuusriskien ja haitallisten päästöjen hallinnassa (Lynch & Joseph 2010). Tähän mennessä Suomessa on tutkimuksissa käytetty lähinnä ”karkeita” pyrolyysilaitteita, joissa lämpötilaa (eli prosessin tilaa) ei pystytä hallitsemaan. Lämpötilan hallintaa vaikeuttaa puun tai biomassan partikkelikoko- ja kosteusjakauman vaihtelut, hyvä lämpöeritys ja hajoamisreaktioiden muuttuminen eksotermiseksi tietyllä lämpötila-alueella ja näiden ominaisuuksien vaihtelu partikkelikohtaisesti. Tämän seurauksena termiset reaktiot etenevät partikkeleissa eri nopeuksilla ja reaktorin sisällä muodostuu suuriakin lämpötilaeroja ja siten hajoamiskomponentteja syntyy laajalla lämpötila-alueella.

Tutkimuksia varten tulee suunnitella laitteisto, jossa puuta (hake, puru, puumurske, selluprosessin sivutuotteet ym.) tai yleensä biomateriaalia voidaan hajottaa kohtuullisia määriä (litroja) halutun lämpötilaohjelman mukaisesti. Useimmat nykyiset tutkimuslaitteet ovat panostoisia, jossa biopanos hajotetaan termisesti haluttuun hajotustilaan asti käyttäen ohjaussuurena käsittelyaikaa, kaasufaasin koostumusta tai reaktorin sisätilan/kaasufaasin lämpötilaa. Realistisemmän kuvan teollisen prosessin käyttäytymisestä saa käyttämällä tutkimuslaitteena jatkuvatoimista laitteistoa. Jatkuvatoimisella laitteistolla saadaan nopeammin esille biomateriaalille tyypilliset laatuvahtelut ja yleensä teollisen laitteen käyttökelpoisuus erilaisille biomateriaaleille sekä realistinen kuvan tuotefaasien laadusta ja saannoista. Biomateriaalin pyrolyysin keskeisin ongelma on aineen- ja lämmönsiirto huokoisen ja heterogeenisen materiaalin sisällä, jonka seurauksena reaktorin sisällä voi vallita vaihtelevia lämpötila- ja pitoisuusgradientteja. Yhtenä vaihtoehtona voisi olla käyttää leijutustekniikkaa, jossa lämmön- ja aineensiirto on tunnetusta tehokasta. Tekniikkaa on kuitenkin vaikea toteuttaa tutkimuskäyttöön riittävän pienessä koossa, ja siksi panostoisien laitteiden käyttö perustutkimuksessa on yleistä. Optimaalisten toimintaolosuhteiden löytämiseksi jatkuvatoimiseen tutkimuslaitteistoon tulee suunnitella riittävän monipuoliset näytteenotto- ja analysointimahdollisuudet. Tärkeimpiä laitevaatimuksia ovat lämpötila- ja virtausmittausten lisäksi kaasufaasin paitsi CO₂, CO ja O₂ -pitoisuuksien, myös prosessin tilaa kuvaavien ko. biomateriaalille ominaisten orgaanisten kaasujen pitoisuuksien monitorointi.

Biohiilen tuotantomenetelmät

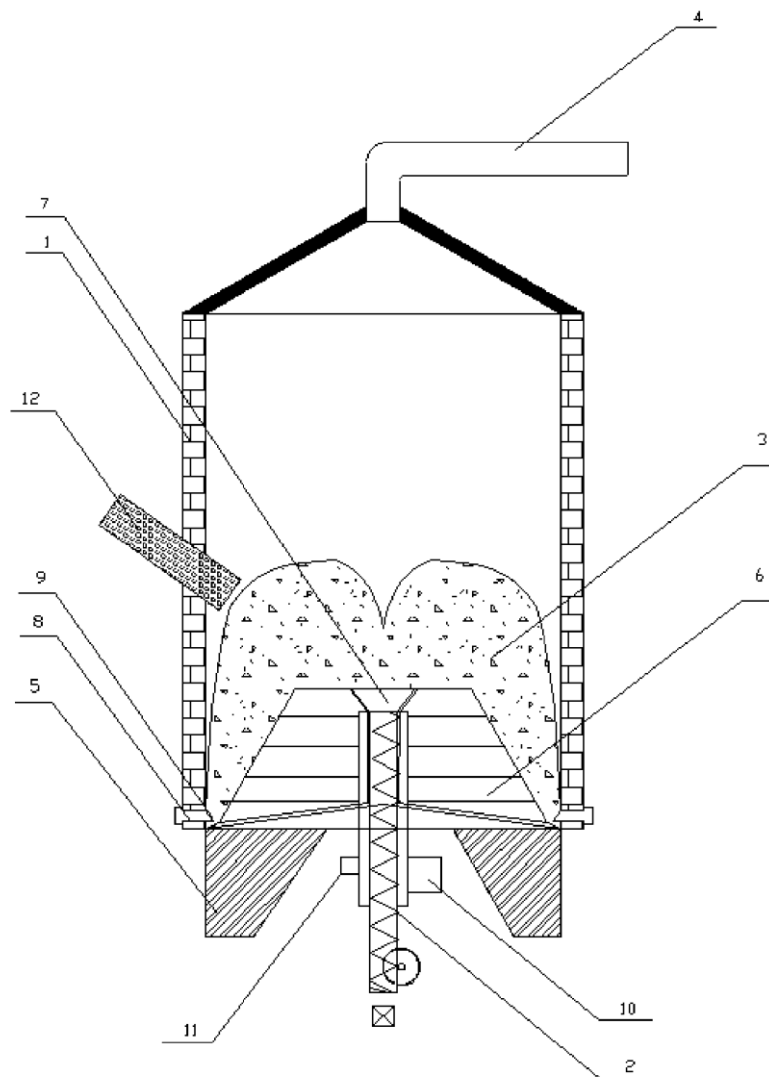
Nykyiset jatkuvatoimiset teolliset laitteet ovat nopeaan pyrolyysiin suunniteltuja ja tarkoitettu lähinnä polttoaineeksi jalostettavan pyrolyysiöljyn tuotantoon. Nopea pyrolyysi on toteutettu leijupetireaktoreissa, jossa lämpötilan hallinta onnistuu parhaiten. Reaktoriin syötetään tasalaatuista, kuivaa ja hienojakoista (< 2 mm) puumateriaalia.

Hidas pyrolyysi on prosessina tunnettu jo kauan. Hitaalla pyrolyysillä on perinteisesti tuotettu puuhiiltä ja tervaa. Hitaan pyrolyysin teollinen soveltaminen on toistaiseksi ollut melko pienimuotoista, panostoisilla prosesseilla toteutettua. Jatkuvatoimisilla termisillä teollisilla prosesseilla on toistaiseksi pyritty suureen nestesaantoon. Sen sijaan hyvällä hiilisaannolla toimivan prosessin kehittäminen on jäänyt taka-alalle. Jatkuvatoimisten, teolliseen hiilen tuotantoon esitettyjen tai patentoitujen laitteiden perusosa, pyrolyysireaktori on joko vaakatasossa toimiva, tavallisesti ruuvikuljettimella ja sekoittimilla varustettu, tai

22.5.2018

pystyasennossa toimiva, toisinaan mekaanisella sekoittimella varustettu. Näissä laiteratkaisuissa pyrolyysi tapahtuu kuljetuksen ja mekaanisen sekoituksen aikana hitaasti, minkä uskotaan tuottavan parhaan hiilisaannon.

Cui et al. (2015, 2016) patentoimassa pystyreaktorissa pyrolysoitava materiaali syötetään reaktorin alaosaan, kiintoaine poistetaan alapäästä ja pyrolyysikaasut reaktorin yläpäästä (Kuva 14). Kuvassa 14 esitetään jatkuvatoiminen pyrolyysipystyreaktori, jossa biomassa syötetään reaktorin alaosan keskikohtaan. Menetelmässä reaktoritilan käyttö on tehotonta ja tämän tyyppisissä ratkaisuissa biomateriaalin holvaantuminen ja hiilen poisto voivat aiheuttaa ongelmia.

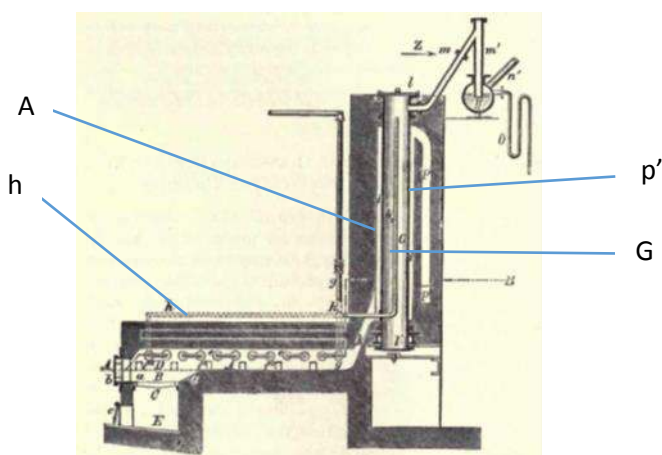


Kuva 14. Jatkuvatoiminen pyrolyysipystyreaktori, jossa biomassa syötetään reaktorin alaosan keskikohtaan. 2 syöttöruuvi; 3 biomateriaali; 4 pyrolyysikaasujen poistoputki; 5 tuhkanpoistolaitteisto; 6 katkaistun kartion muotoinen, neljästä, pyörivistä ja paikallaanpysyvistä kerroksista muodostuva arina; 8 ja 9 kuonan rikkomismekanismi; 10 säädettävä syöttöilman tuloaukko; 11 pyörivän arinan kierrosnopeuden säätölaite; 12 holvin murtamislaitte. (Cui et al. 2016)

22.5.2018

Cui et al. (2016) mukaan kuvan 14 mukaisen reaktorin toimintaa ja biomateriaalikerroksen paksuutta voidaan hallita mm. arinan kierrosnopeutta säätämällä ja tuhkan poistoaukon leveyttä (2-15 cm) säätämällä. Muissa tämän tyyppisissä laiteratkaisuissa pyörivään arinaan on liitetty biomateriaalia sekoittavia tai rikkovia toimielimiä (Cui et al. 2015).

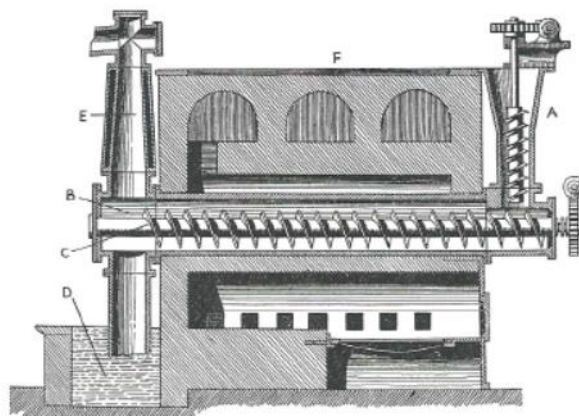
Zwillingerin laitteistossa (Hubbard 1902, p. 61-66) sahanpuru karbonisoidaan tulistetulla höyryllä (Kuva 15). Zwillingerin laitteistolla hiilen saanti on alhainen, 21-23 %. Menetelmän ja laitteiston modernisoinnilla, energian käytön tehostamisella, sopivalla lämpötilalla ja jatkuvatoimiseksi muuttamalla, menetelmä voisi periaatteessa soveltua biohiilen tuotantoon. Ongelmana näyttäisi olevan suhteellisen pitkä viipymäaika ja alhainen saanti. Toisaalta menetelmällä saadun biohiilen aktiivisuus voi olla jo sellaisenaan monessa kohteessa käyttökelpoista.



Kuva 15. Zwillingerin laitteisto purun karbonisoimiseksi tulistetulla 750-800 °C:lla vesihöyryllä. Höyry johdetaan putken h kautta retorttisylinterin G keskelle, ja tulistuspesästä A kuumat savukaasut johdetaan retorttisäiliön G ulkopintojen kautta savuhormiin p'. Toiminto on puolijatkuvaa, koska rinnakkaiset retortit täytyy tyhjentää ja täyttää noin 60 minuutin välein. (Hubbard 1902, s. 62)

Jatkuvatoiminen, vaakasuorassa asennossa toimiva sylinterinmuotoinen ruuvikuljettimella varustettu Halliday'n retortti (Rathbun 1886) on eräs vanhimmista, alun perin puuhappojen valmistukseen suunniteltu laiteratkaisu (Kuva 16). Laitteiston etuna on materiaalin sekoitettavuus ja viipymääjan ohjattavuus ruuvin kierrosnopeutta säätämällä.

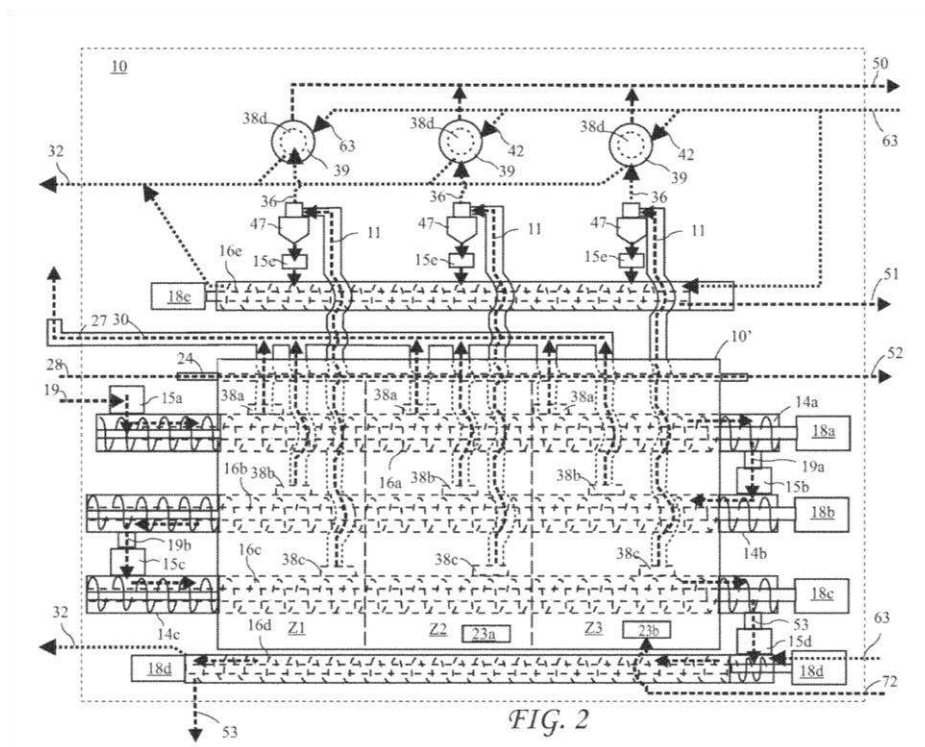
22.5.2018



Kuva 16. Sahanpurun, kuoren tai muun biomateriaalin pyrolyysiin perustuva Halliday'n laitteisto. A syöttösiilo; B sylinterinmuotoinen retortti; C ruuvi; D vesisäiliö; E kaasujen ja kondensaattien poistojärjestelmä; F uuni. (Slater 1958, s. 309)

Ruuvikuljetin on myös keskeinen laite Talwarin (2016) patentissa. Talwarin patentti sisältää yksityiskohtaisen prosessikuvauksen brikettihiilien valmistamisesta tuoreesta sahanpurusta. Kuvassa 17 esitetään pyrolyysiyksikkö, joka on suunniteltu biohiilen tuotantoon tuoreesta sahanpurusta. Pyrolysointi toteutetaan kolmella sarjaan asennetulla halkaisijaltaan 0,6 metrin ja pituudeltaan 6 m ruuvilla, jolloin ruuvin 1 r/min kierrosnopeudella on saavutettavissa noin 6 t/h kapasiteetti (Kuva 17). Karkeasti arvioiden purun viipymäaika kolmessa ruuvissa on tällöin vajaa puoli tuntia. Talwarin esittämän prosessin energialähteenä käytetään pyrolyysikaasuja ja -nesteitä ja prosessin ainoa tuote on kuivattu hiilibriketti.

22.5.2018



Kuva 17. Biohiilen tuotantoon tuoreesta sahanpurusta suunnitellun prosessin pyrolyysiyksikkö. (Talwar 2016)

Kuvassa 17 esitetään kohdassa 19 tuoreen sahanpurun syöttö ilmalukon 15a kautta ensimmäiseen ilmatiiviiseen (kuivaus) ruuviin 16a, jonka toisesta päästä purkautuva biomateriaali on osittain hiiltynyttä, sisältäen noin 16 % kosteutta. Purkautuessaan lopulta kolmannesta ruuvista 16c, jossa lämpötila pidetään alueella 500-600 °C, sen hiilipitoisuus virtauksessa 53 on noin 80 %. Alimaisessa sekoitusruuvissa 16d biohiiltä jäähdytetään ja se kuljetetaan briketointiysikköön. Pyrolyysikaasuista erotetut kiintoainepartikkelit jäähdytetään ruuvissa 16e ja kuljetetaan virtauksena 51 myös briketointiysikköön. Prosessin alkulämmitys tapahtuu propaanipolttimella 23a ja pyrolyysin edettyä riittävän pitkälle propaanipoltin voidaan sulkea ja pyrolyysiä ylläpidetään pyrolyysikaasupolttimella 23b. (Talwar 2016)

Äskettäin Weaver et al. (2017) ovat patentissaan esitelleet monipuolisesti puuhapon valmistustekniikoita hiiltä, happea ja vetyä sisältävästä raaka-aineesta, mukaan lukien ruuvikuljettimen käyttö viipymääjan säätämiseksi käytetyn raaka-aineen mukaiseksi. Teollinen prosessi edellyttää mahdollisimman lyhyttä viipymäaika. Tämä voisi olla mahdollista, kun tehostetaan lämmönsiirtoa ja aktivoitumista esimerkiksi johtamalla ruuvien akseliin tehtyjen aukkojen kautta tulistettua höyryä biomateriaaliin sekoituksen ja kuljetuksen aikana Zwillingerin menetelmän tapaan.

Termisen prosessin tehostaminen

Pyrolyysiprosessin käyttöä on eniten rajoittanut prosessin vaikea hallittavuus etenkin biohiilen tuotannossa ja prosessin pitkähkö viipymäaika. Yleensä biomassassa terminen käsittely verrattuna fossiilisten raaka-aineiden käsittelyyn on energiantensiivistä, minkä perussyy on biomassan heikko lämmönjohtavuus. Energian vienti nykyistä nopeammin biomateriaalin sisäosiin pitäisi ratkaista. Mahdollisia keinoja lämmönsiirron tehostamiseksi voisi olla:

22.5.2018

- mekaaninen esikäsittely, jolla biomateriaalin partikkelikokoa pienennetään tai sen mikrohalkeilua lisätään
- energiaa viedään partikkelin sisäosiin konvektioon perustuen esimerkiksi kuumen kaasun tai höyryn avulla hyödyntäen esikäsittelyssä tuotettuja halkeilua ja huokoisuutta
- konvektiota tehostetaan painevaihteluilla.

Termisten komponenttien hyödyntäminen

Puu ja muut biomassat ovat ainoita uusiutuvia raaka-aineita, josta voidaan tuottaa nestemäisiä, kiinteitä ja kaasumaisia polttoaineita. Hitaassa pyrolyysissä syntyviä sivutuotefraktioita, jäännöshiiltä, puukaasua, kondensaattia ja jäännösnestettä voidaan hyödyntää energian tuotannossa. Toisaalta nopeaa pyrolyysiprosessia voidaan käyttää pelkästään pyrolyysiöljyn ja edelleen biopolttoaineen tuottamiseen. Ratkaisu voi olla myös edellä mainittujen prosessien yhdistelmä, jolloin pyrolyysiä käytetään polttoaineeksi huonosti soveltuvien jakeiden "termiseen homogenisointiin".

Alhaisemmissa lämpötiloissa tai toisaalta hitaassa pyrolyysissä syntyy runsaasti kevyitä kaasujakeita ja toisaalta raskaita puuöljyjä ja tervaa. Sopivassa lämpötilassa toteutetun nopean pyrolyysin etuna on keskiraskaiden puuöljyjen runsas tuotanto. Esilämmitettynä ja puhdistettuna pyrolyysiöljy sopii nykyisissä kattiloissa poltettavaksi.

Termisiä komponentteja voidaan hyödyntää mm.

- metallin tai puun pinnoitteena (MAMK tutkinut metallien puukaasupinnoitusta; hanke betoniterästen korroosiosuojauksesta valmisteilla)
- puu/sellukuitujen sideaineena/lujitteena
- puun modifioinnissa (kyllästys, pintasuojaus, palosuojaus) (MAMK tutkinut alustavasti puutisleen soveltuvuutta kyllästysaineena: ei hyvä; VTT tutkinut tiettyjä anhydridejä (joita on myös puukaasussa); kaasufaasin soveltuvuutta ei ole tutkittu, kaasu olisi helppo saada puun sisään, pitäisi löytää sopiva ja riittävän konsentroitu kaasukoostumus
- integroituna osaksi ekologista puunkäsittelyä:
 - kuivatistaus/pyrolyysi integroidaan sahaukseen ja energiantuotantoyksikköön: kaasufaaseja hyödynnetään kuivauksessa ja puun peittauksessa.

2.1 Metalliseosten vertailu

Pyrolyysiprosessin lämpötilat ja prosessissa syntyvät happamat kaasut edellyttävät materiaalitarkastelua. Vaihtoehtoisia materiaaleja tarkastellaan tässä tutkimuksessa yhden toimittajan (Outokumpu Oy:n) metallikartan mukaan. Prosessissa voidaan käyttää eri metalliseoksia, joiden ominaisuuksien, konepajatyön ja hitsattavuuden vaikutukset otetaan huomioon hinta-arviota tehdessä. Kun prosessin lämpötila pysyy alle 600 °C alapuolella, voidaan käyttää kahta vaihtoehtoista metalliseosryhmää. Metalliseokset on jaoteltu ominaisuuksien perusteella otsikkoryhmään ja sen alla oleviin numeraalisiin tuoteryhmiin seuraavasti:

Ensimmäisenä vaihtoehtoina ovat Supra tuoteryhmään kuuluvat ASTM 316/4401, 316/4404 tai 316/4432. Tämä ryhmä on haponkestävä teräslaatu, jonka ominaisuuksia ovat: hyvä korroosion sietokyky, helpompi työstö ja hitsattavuus. Korkea molybdeenin osuus metalliseoksessa nostaa metallin hintaa. Hinta on luokkaa

22.5.2018

22-25€/kg. Heikkoutena on huono lämmönsiirtokyky. Metalli ei kestä korkeita lämpötiloja, joten sitä ei voi käyttää jatkoprosessissa (aktivointi). Se on hintaluokaltaan kallein mutta saatavuus on hyvä.

Toinen vaihtoehto Therma tuoteryhmä 4828 tai 253 MA. Metallien lämmönsietokyky on yli 1000 °C, joten niitä voidaan käyttää koko prosessilaitoksen valmistukseen. Hinnaltaan metallit ovat 16,5-17,5€/kg. Tämän ryhmän ongelmana on metallien saatavuus sekä konepajatyön vaatavuus. Korroosiokestokyky ei ole yhtä korkea kuin ASTM 316 metalliseoksilla mutta tässä tapauksessa riittävällä tasolla.

Valinnassa otetaan myös huomioon metallien mekaanisen rasituksen kesto sekä lämpölaajenemisen vaikutus reaktorin toiminnan kannalta.

2.2 Pinnoitteet ja eristeet

Prosessilaitoksen reaktorin tulipinta pinnoitetaan keraamisella tulenkestävällä massalla, mahdollisimman tehokkaan lämmönsiirron saavuttamiseksi. Reaktorin läpiviennit ja tarkastusluukut tiivistetään tulenkestävällä eristenauhalla. Insulfrax LT -villa on valmistettu bioliukenevasta kuidusta EU-direktiivien mukaisesti. Villan maksimikäyttölämpötila on 1200 °C ja se on ympäristöystävällisempi vaihtoehto keraamiselle villalle. Reaktorin pintaeristys tehdään Isofrax® 1400 eristeellä, joka täyttää vaatimukset luokituslämpötilansa 1400°C ansiosta. Prosessorin eristepinnat päällystetään. Mobius Aluplast on valmiiksi pinnoitettu eriste, jossa on päällyste ja eriste yhdessä asennuksessa. Aluplast on UV-kestävä ja mekaanisen rasituksen kestävä. Tässä esitetyt eristemateriaalit ovat joitakin tuotemerkkejä ja ne voidaan korvata muilla vastaavat ominaisuudet omaavilla eristemateriaaleilla.

2.3 Prosessin valinta

Raportissa käydään läpi erilaisia prosesseja ja niiden vertailua valinnan tueksi. Liitteessä 1 on kommentoitu lyhyesti puun kuoren ominaisuuksia ja kuoriraaka-aineen käytön vaikutuksia prosessin valintaan. Tässä tutkimuksessa vertaillaan kolmea eri menetelmää pystyreaktori, horisontaalinen ruuvireaktori ja pyörivä rumpureaktori, joista tilaaja voi valita parhaiten käyttötarkoituksen toteuttavan pyrolyysiprosessin, jota ryhdytään selvittämään seuraavassa jaksossa.

Pystyreaktorissa massan- ja lämmönsiirto tapahtuu tärytystekniikan avulla. Prosessi siirtää raaka-aineen reaktorin alaosan syöttökaukalosta spiraalisesti ylöspäin. Lämpö reaktorille annetaan reaktorin kupeessa olevasta polttimesta, joka käynnistysvaiheessa käyttää öljyä tai mahdollisesti maakaasua. Reaktorin käydessä täydellä kapasiteetilla kaksoispoltin muuttuu puukaasukäytölle. Reaktorin sisällä tapahtuvaa reaktionopeutta säädetään tärykuljettimen nopeutta muuttamalla. Prosessin säädöt voidaan ohjelmoida automaattisiksi tai käyttää osittain manuaalisesti halutun lopputuotteen saavuttamiseksi. Prosessilämpötilaa voidaan säätää lämpötilasta 600 °C alaspäin, kuitenkin niin, että poltin toimii jatkuvasti, kun puukaasua käytetään. Jatkuva poltto on tärkeää turvallisuussyistä. Mikäli puukaasua ei synny riittävästi, käytetään apupolttoaineena öljyä. Prosessista tuleva valmis hiili jäähdytetään (lauhdutetaan) vedellä. Reaktori toimii tyypiatmosfäärissä. Reaktorin vahvuutena on hiilen säilyminen alkuperäisessä muodossa, pehmeä massan käsittely sekä pyrolyysikaasujen talteenoton helppous. Prosessissa ei tapahdu hiilen jauhautumista eikä mekaanista hiertymistä. Prosessin heikkoutena on skaalauksen vaikeus, suurten teollisten prosessien saavuttamiseksi. Vahvuutena on myös hiilen tasaisen laadun takaaminen. Prosessi pystytään ohjaamaan helposti jatkuvatoimiseksi.

Horisontaalisella ruuvireaktorilla saadaan laitoksen kokoon nähden suurin kapasiteetti. Ruuviprosesseja on kaupallisilta markkinoilta ostettavissa. Ruuviprosessorin rakentaminen on edullisempaa, kuin pystyreaktorin,

22.5.2018

koska voidaan käyttää hyväksi ruuvien pituutta ja useamman eri lämpötilassa olevan ruuvien yhtiskäyttöä. Ruuvien ongelmana on lämmön jakaminen. Polttimia pitää olla useita, tasaisin välein sijoitettuna. Eksotermisen reaktion hallinta on vaikeaa, koska reaktio pyrkii käynnistymään eri kohdissa eri aikoina. Sen säätäminen lämmön ja reaktion suhteen on lähes mahdotonta. Pyrolyysikaasut "vaeltavat" ruuvien sisällä, jolloin puhtaan hiilen tuottaminen on erittäin haasteellista. Prosessissa syntyy myös mekaanista rasitusta hiilelle, jolloin jauhaantuminen on hyvin yleistä ruuviprosessoreissa.

Pyörivän rumpureaktorin vahvuutena on prosessin skaalaus. Erilaisia rumpumallisia reaktoreita on markkinoilla jo runsaasti. Rumpua voidaan lämmitellä tasaisesti rummun alta. Rummut ovat edullisia rakentaa, mutta metallien valinnan kannalta haasteellisia. Vain perusteräslaadut tulevat kysymykseen suuren lämpölaajenemisen vuoksi. Rummun paino rajoittaa myös haponkestävien metallilaatujen käyttöä. Jatkuvatoimisten rumpujen eristäminen hapettomaksi prosessiksi on hyvin haastavaa ja yleisimmin markkinoilta löytyykin panostyyppejä rumpureaktoreita.

22.5.2018

Kirjallisuus

- Amidon Thomas E. & Liu Shijie 2009. Water-based woody biorefinery. *Biotechnology Advances* 27 (2009), p. 542–550.
- Avellar B.K. & Glasser W.G. 1998. Steam-assisted biomass fractionation. I. process considerations and economic evaluation. *Biomass and Bioenergy* 14 (1998) 3, p. 205-218.
- Babu B.V. & Chaurasia A.S. 2003. Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass. *Energy Conversion Management* 44 (2003), p. 2135-2158.
- Babu B.V. & Chaurasia A.S. 2004. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. *Monistettu p. 1999-2000. Pdf. Chemical Engineering Science* 59 (2004), p. 1999-2012.
- Brown Robert C. & Holmgren Jennifer. Fast pyrolysis and bio-oil upgrading. UOP/Honeywell.
- Chaurasia A.S. & Kulkarni B.D. 2007. Most sensitive parameters in pyrolysis of shrinking biomass particle. *Moniste/Pdf. Energy Conversion Management* 48 (2007), p. 836–849.
- Cui Maopei, Lyu Huiyan & Zhu Linjun 2015. Rotary furnace disc of vertical pyrolysis reactor. Patent CN204138602. 4.2.2015. 6 p.
- Cui Maopei, Lv Huiyan & Zhu Linjun 2016. Vertical pyrolysis reactor with precise control. United States Patent Application US2016/0068757 A1, 10.3.2016. 7 p.
- Di Blasi Colomba 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Moniste/Pdf. Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), p. 47–90.
- Grieco Enrico & Baldi Giancarlo 2011. Analysis and modelling of wood pyrolysis. *Chemical Engineering Science* 66 (2011), p. 650–660.
- Haensel Thomas, Comouth Andreas, Zydziak Nicolas, Bosch Eva, Kauffmann Axel, Pfitzer Juergen, Krischok Stefan, Schaefer Juergen A. & Ahmed Syed Imad-Uddin 2010. Pyrolysis of wood-based polymer compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 87 (2010), p. 124–128.
- Hotti Esko 2006. Method, equipment, and material for creating a surface on a metal. Patent US2006000523 B2, 23.1. 2006. 8 p.
- Hotti Esko 2007. Menetelmä, laitteisto ja pinnoiteaine metallipinnan pinnoittamiseksi. Patentti FI118129 B, 13.7.2007. 21 p.
- Hubbard Ernst 1902. The utilization of wood-waste. Scott, Greenwood & Co., London.
- Hupa Mikko 2010. Challenges of the use of biomass in energy production. Dia-esitys. Forest Cluster Graduate School Seminar: "Future Solutions for Energy", VTT, Espoo, September 24, 2010. 29 p.
- Hytti Eero 1997. Lämmön jakautuminen ja savukaasupäästöt puuhiilen valmistuksessa retorttireaktorilla. *Insinööriyö* 12.5.1997, Mikkelin ammattikorkeakoulu. 42 p.
- Kadam Kiran L., Chin Chim Y. & Brown Lawrence W. 2009. Continuous biomass fractionation process for producing ethanol and low-molecular-weight lignin. *Moniste/Pdf. Environmental Progress & Sustainable Energy* 28 (2009) 1, p. 89–99.

22.5.2018

Karlsson Markku 2018. Metsäteollisuuden sivutuotteista aktiivihiiltä ja vesi puhtaaksi. *Diaesitys* 23.3.2018. 9 p.

Koukkari Pertti, Arpiainen Vesa, Wendling Laura, Karlsson Markku & Björström Martin 2017. Metsäteollisuuden sivuvirtojen jalostaminen modifioituksi biohiileksi ja mikrokuituselluloosaksi – PreCoal. Tutkimusraportti VTT-R-06022-17, Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. 42 p.

Kuopanportti H., Hotti E., Selenius M., & Lappalainen R. 2004. New environmentally friendly method to coat metal with wood distillate. Moniste/Pdf. p. 217–222. In: ICECFOP1 – 1st international conference on environmentally-compatible forest products 2004. Ed. Fernando Caldeira Jorge. 461 p.

Laatikainen Tuula 2018. Vapo valmistautuu turpeenpolton loppumiseen – turve kuitenkin pysyy yhtiön tärkeimpänä raaka-aineena. Lisätietoja: Vapo tähtää mm. turvepohjaisen aktiivihiilen valmistamiseen, kertoo toimitusjohtaja Vesa Tempakka. *Tekniikka & Talous* 13.4.2018. p. 6.

Lehtonen Kalle & Hotti Esko 2001. Puun tisleiden koostumus, ominaisuudet ja hyödyntämismahdollisuudet. Tutkimusraportti, elokuu 2001. MAMK/ YTI tutkimuskeskus, Mikkeli. 66 p.

Li Xiaoming, Shen Qirong, Zhang Dongqing, Mei Xinlan, Ran Wei, Xu Yangchun & Yu Guanghui 2013. Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by two-dimensional ¹³C NMR correlation spectroscopy. *PLoS ONE* 8(6): e65949. doi:10.1371/journal.pone.0065949. 7 p.

Lynch Jane & Stephen Joseph 2010. Guidelines for the development and testing of pyrolysis plants to produce biochar. International Biochar Initiative. 32 p.

Matsunaga Masahiro, Matsui Hiroaki, Otsuka Yoshiki & Yamamoto Seiichi 2008. Chemical conversion of wood by treatment in a semi-batch reactor with subcritical water. Moniste/Pdf. *Journal of Supercritical Fluids* 44 (2008), p. 364–369.

Meyer Sebastian, Glaser Bruno & Quicke Peter 2011. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environmental Science & Technology* 45 (2011), p. 9473–9483.

Mohan Dinesh, Pittman Jr. Charles U., Bricka Mark, Smith Fran, Yancey Ben, Mohammad Javeed, Steele Philip H., Alexandre-Franco Maria F., Gómez-Serrano Vicente & Gong Henry 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 310 (2007), p. 57–73.

Mukome Fungai N.D. & Parikh Sanjai J. 2016. Chemical, physical, and surface characterization of biochar. p. 68–96. In: Biochar – production, characterization, and applications. Eds. Yonk Sik Ok, Sophie M. Uchimiya, Scott X. Chang & Nanthi Bolan. CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN 978–1–38–4822–4229–4. 416 p.

Niemelä Klaus 2009. Fractionation technologies. Lisätietoja: puun fraktiointi kuumavesikäsitteilyllä, yli/alikriittisellä vedellä, ioninesteiden avulla. *Kemian Päivät* 28.5.2009. 20 p.

Oasmaa Anja 2010. Bio-oil production, integrated to a fluidized bed boiler – experiences from a pilot operation. p. 3–4. Moniste. In: IEA Bioenergy Agreement Task 34 Newsletter – PyNe (2010) 28. 44 p.

22.5.2018

Pal Pranoy 2016. Biochar effects on greenhouse gas emissions. p. 359-386. *In: Biochar – production, characterization, and applications. Eds. Yonk Sik Ok, Sophie M. Uchimiya, Scott X. Chang & Nanthi Bolan. CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN 978–1–38–4822–4229–4. 416 p.*

Park Won Chan, Atreya Arvind & Baum Howard R. 2010. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Moniste/Pdf. Combustion and Flame 157 (2010), p. 481–494.*

Penninger Johannes M.L. & Rep Marco 2006. Reforming of aqueous wood pyrolysis condensate in supercritical water. *Moniste/Pdf. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006), p. 1597–1606.*

Piskorz Jan, Majerski Piotr & Radlein Desmond 1997. Energy efficient liquefaction process of biomaterials by thermolysis. Patent application WO 97/44410, 27 November 1997. 40 p.

Pöntinen Pirjo 1998. Grillihiilen laadunvalvontamenetelmien kehittely ja validointi. MAMK. Insinööriytyö. 52 p.

Rath J., Wolfinger M.G., Steiner G., Krammer G., Barontini F. & Cozzani V. 2003. Heat of wood pyrolysis. *Moniste/Pdf. Fuel 82 (2003), p. 81–91.*

Rathbun E.W. 1886. Automatic apparatus for carbonizing sawdust and production of gas. United States Patent US3539667.12.1886. 6 p.

Rissanen Reetaleena, Selenius Mikko, Kuopanportti Hannu & Lappalainen Reijo 2006. Puutislepinnoitusmenetelmän kehittäminen (Developing a wood-distillate-based coating method). A: Tutkimuksia ja raportteja – Research Reports 9, Mikkelin ammattikorkeakoulu Mikkeli Polytechnic. ISBN 951–588–166–8. 57 p.

Sadhukhan Anup Kumar, Gupta Parthapratim & Saha Ranajit Kumar 2009. Modelling of pyrolysis of large wood particles. *Moniste/Pdf. Bioresource Technology 100 (2009), p. 3134–3139.*

Seitti Riku 1998. Selvitys puuhiilen tuottamisesta ja yritystoiminnan aloittamisesta. Loppuraportti 23.1.1998. MAMK, Ympäristötekniikan Instituutti, Mikkeli. 14 p.

Slater Arthur W. 1958. Fine chemicals – III. Chemicals from wood. p. 308-311. *In: A history of technology, volume V – the late nineteenth century c 1850 to c 1900 1958. Eds. Charles Singer, E.J. Holmyard, A.R. Hall & Trevor I. Williams. Oxford University Press, London. 888 p.*

Talwar Mahesh 2016. Method to produce charcoal without producing bio oil through pyrolysis of woody biomass. *United States Patent Application US2016/0060555 A1, 3.11.2016. 7 p.*

Tan Xiaofei, Liu Yunguo, Zeng Guangming, Wang Xin, Hu Xinjiang & Gu Yanling 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions – review. *Chemosphere 125 (2015), p. 70-85.*

van de Velden Manon, Baeyens Jan & Boukis Ioannis 2008. Modeling CFB biomass pyrolysis reactors. *Moniste/Pdf. Biomass and Bioenergy 32 (2008), p. 128–139.*

Weaver Samuel C., Bhattacharya Priyanka, Lundy Anthony Justin & Hargrove Joseph William 2017. Pyroligneous acid production methods, products, and systems. United States Patent Application US2017/0267931 A1, 21.9.2017. Applicant Proton Power, Inc., Lenoir City, TN, USA. 29 p.

22.5.2018

Verhoeven Elizabeth, Pereira Engil, Decock, Charlotte Suddick Emma, Angst Teri & Six Johan 2017. Toward a better assessment of biochar–nitrous oxide mitigation potential at the field scale. *Journal of Environmental Quality* 2.3.2017, doi:10.2134/jeq2016.10.0396. 10 p.

Verhoeven Elizabeth & Six Johan 2014. Biochar does not mitigate field-scale N₂O emissions in a Northern California vineyard: An assessment across two years. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 191 (2014), p. 27-38.

Woolf Dominic, Amonette James E., Street-Perrott F. Alayne, Lehmann Johannes & Joseph Stephen 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications* DOI: 10.1038/ncomms1053, 9 p.

Zhang Jiahui & Zhang Wenbo 2014. Preparation and Characteristics of Activated Carbon from Wood Bark and Its Use for Adsorption of Cu (II). *Materials Science (Medžiagotyra)* 20 (2014) 4, p. 474-478.

22.5.2018

LIITE 1

Puun kuoren käyttö pyrolyysiprosessissa.

Puun kuoren käytöstä pyrolyysiprosessissa on vähän tietoa. Koivun kuorta voidaan sekoittaa osana sahajauhon sekaan. Sen vaikutukset ovat vähäiset lopputuotteen (biohiilen) pinta-alaan. Pihkapuiden kuorten ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti enemmän, jopa samaa puulaatua olevien puiden kuorissa on poikkeavuuksia huomattavasti. Pyrolyysireaktion pitämiseksi tasalaatuisena ei kuorta voitane käyttää sahajauhon seassa vaan se pitää ensin erottaa ydinpuusta. Oksien ja metsätähteen kohdalla voidaan prosessoida kaikki yhtä aikaa mutta lopputuote ei ole biohiiltä vaan perustuotetta ”grillihiiltä”.

Pihkapuiden kuoriaineksella olisi kaupallista käyttöä vedenpuhdistuksessa, jos siihen saisi riittävästi pinta-alaa. Prosessissa kuori pitää saada ensin kuivattua 20% kosteuteen, mikä voi olla liian kallista hiilentuotannon kannalta. Pystyreaktorissa, jossa materiaalia kuljetetaan täryttimien avulla, kuoren tulee olla tasakokoisina paloina ja omata tasaisen kosteusprosentin (20%). Vähäisestä kokemuksesta johtuen, ilman laajamittaista tutkimustyötä, on vaikea luvata kuoren käyttäytymistä prosessissa, niin että lopputuote voisi soveltua absorptio käyttöön.

Laitevalinnassa voisi tulla kysymykseen ns. Flip-hop-reaktori, jossa liikutetaan koko uunijärjestelmää ”hypyttämällä”. Tämä prosessimuoto on varsin haasteellinen skaalausta ajatellen. Kiertorata uuni olisi yksi vaihtoehto, jossa lämpöä syötetään retortin yläosaan ja syntyvät kaasut johdetaan tuotevirran mukana jäähdytykseen, josta kondensoituvat kaasut liuotetaan veteen. Kondensoitumattomat kaasut voidaan polttaa prosessissa. Ongelmana on tervojen erottaminen vedestä. Tervoilla on ominaisuutena tarttua kaikkiin laitepintoihin, joista ne pitää pestä vahvoilla liuottimilla säännöllisesti. Se, kuinka usein, on tutkimuksella selvitettävä.

Kuorta voidaan käsitellä myös kemiallisesti tai höyrykäsittelyllä. Tässä selvitystyössä ei ole mahdollista saada riittävän tarkkoja tuloksia, jotta voidaan esittää jotain reaktoria soveltuvaksi pihkapuiden kuorten pyrolysointiin. Kuitenkin on todettava, että mahdollinen kuoren pyrolysointi on mahdollista ja se voisi alentaa hiiltämisen kustannuksia, mikäli saavutetaan yli 500 m²/g ominaispinta-ala. Laboratoriotutkimusten perusteella puun kuori näyttäisi soveltuvan aktiivihiiilen raaka-aineeksi, esimerkiksi metallien adsorboimiseen (Zhang & Zhang 2014). Esimerkiksi sekä lehti- että havupuun kuorista 400-450 °C lämpötilassa nopean pyrolyysin sivutuotteena tuotettu biohiili (pinta-ala 5-25 m²/g) adsorboi vedestä Mohanin et al. mukaan (2007) hyvin jopa ilman aktivointia kahden arvoista lyijyä, kadmiumia ja arseenia.

Örswaste-hanke saa EU:lta rahoitusta, jolla hankkeen materiaalit on tuotettu. Materiaaleissa esitetty sisältö edustaa kuitenkin ainoastaan hankkeen omia näkemyksiä, joista EU:n komissio ei ole vastuussa.