

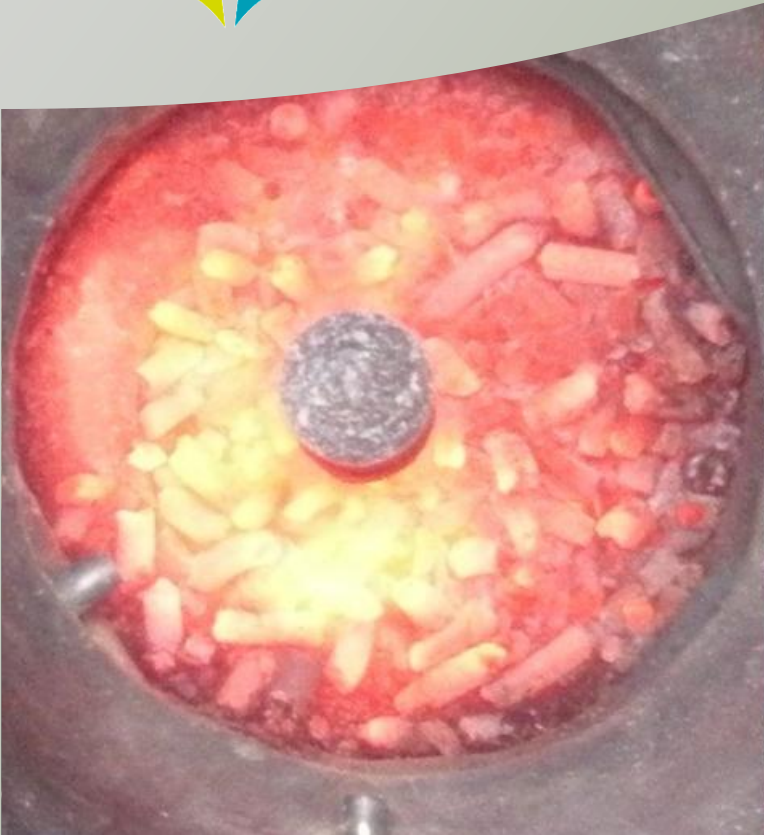
# Hajautetut biojalostamot

## Pajupellettien kaasutus

Teemu Vilppo, Itä-Suomen Yliopisto, 19.2.2014



ITÄ-SUOMEN  
YLIOPISTO



Yhteistyössä *Energiapajun kestävä tuotanto ja käyttö* hankkeen kanssa.



Euroopan maaseudun kehittämisen maatalousrahasto:  
Eurooppa investoi maaseutualueisiin



Euroopan unioni  
Euroopan sosiaalirahasto



Vipuvoimaa  
EU:lta  
2007-2013

**Karelia**  
AMMATTIKORKEAKOULU

**Josek**  
Joensuu Regional Development Company Ltd.

## Sisällysluettelo

1. Yleistä	
2. Energiapajun kestävä tuotanto ja käyttö	s. 2
3. Materiaalit	s. 2
4. Laitteet	s. 2
5. Menetelmät	s. 3
6. Tulokset	s. 4
6.1. Pääkomponentit	s. 4
6.2. Pienen molekyylipainon hiilivedyt	s. 5
6.3. Muita yhdisteitä	s. 6
6.4. Saannot	s. 7
6.4.1 Tuhka	s. 7
6.4.2 Lauhde	s. 7
7. johtopäätöksiä	s. 7
8. Yhteenveto	s. 9
9. Kiitokset	s. 9
10. Viitteet	s. 9

## Kuvaajat

<i>Kuvaaja 1: Automaatio data</i>	s.
<i>Kuvaaja 2: Tuotekaasun pääkomponentit</i>	s.
<i>Kuvaaja 3: Pienen molekyylipainon hiilivedyt</i>	s.
<i>Kuvaaja 4: Muita yhdisteitä</i>	s.

## Taulukot

<i>Taulukko 1: Tuotekaasun pääkomponentit</i>	s.
<i>Taulukko 2: Pienen molekyylipainon hiilivedyt</i>	s.
<i>Taulukko 3: Muita yhdisteitä</i>	s.
<i>Taulukko 4: Tuhka</i>	s.
<i>Taulukko 5: Lauhde</i>	s.

### **1. Energiapajun kestävä tuotanto ja käyttö**

Raportti kuoritusta ja kuorimattomasta energiapajusta (siperianpaju, Salix Schwerinii) valmistettujen pellettien termisestä kaasutuksesta Mekrijärven tutkimusaseman tutkimuskaasuttimella.

### **2. Energiapajun kestävä tuotanto ja käyttö**

Energiapajun kestävä tuotanto ja käyttö –hankkeen yhdessä osatehtävässä tutkitaan pajun kaasutusominaisuuksia. Ajatuksena on, että lyhyellä kiertojalla kasvatettavaa pajua voidaan käyttää tulevaisuudessa termisen kaasutuksen raaka-aineena. Tällöin puun nopeakasvuista voidaan hyödyntää tulevaisuudessa yhä kasvavan puuraaka-aineen kysynnän tyydyttämisessä uusien biojalosteiden tuotannossa. Tässä yhteydessä on tärkeää kerätä perustietoa pajusta, sen ominaisuuksista ja käyttäytymisestä termisen kaasutuksen eri vaiheissa.

### **3. Materiaalit**

Kaasutuksessa käytetyt pelletit on valmistettu energiapajusta (siperianpaju, Salix Swerinii). Kuorimattomasta pajusta valmistetun pelletin raaka-aine on korjattu kesällä 2012 ja pelletöity keväällä 2013. Kuoritusta paljasta valmistetut pelletit on korjattu kesällä 2010, ulkovarastoitu ja pelletöity lokakuussa 2013.

Pelletöinti tehtiin Mekrijärven tutkimusaseman koepelletöintilaitteistolla 8mm matriisikanavan halkaisijan matriisilla.

Kaasutuksessa käytettyjen kuorimattomasta pajusta valmistettujen pellettien keskipituus oli 18,0 mm ja kuorettomasta pajusta valmistettujen 18,9 mm. Kuorimattomasta pajusta valmistettua pellettiä kaasutettiin 15,9 kg ja kuoritusta pajusta valmistettua 22,8kg.

### **4. Laitteet**

Mekrijärven tutkimuskaasutin on Itä-Suomen yliopiston Mekrijärven tutkimusasemalle lainaama, kaasutustekniikalla Bioenergiaa Leader+ hankkeessa vuonna 2005 valmistettu myötävirtakaasutin.

Kaasutin on ylipainetoiminen ja mitoitettu käyttämään pellettiä polttoaineena. Itä-Suomen yliopisto on varustanut sen tutkimuslaitteeksi vuosina 2009-2013 lisäämällä laitteistoon kaasun käsittelylinjaston, soihdut, mittauksia, ohjauksen ja näiden tietojen tallennusautomaation.

Tuotekaasun koostumusta mitattiin laimennetusta kaasusta Gasmet DX-4000 FTIR kaasuanalysointilaitteella. Laimennus tehtiin Dekati DI-2000 ejektorilaimentimella kuivatulla

ilmalla, kuumalle kaasulle (200 °C), lasivillalla karkeasuodatetulle tuotekaasulle, josta mitattiin näytekaasun paine ennen laimenninta tarkan laimennussuhteen laskemiseksi.

## 5. Menetelmät

Kaasutukset ja kaasumittaukset toteutettiin Mekrijärven tutkimusaseman laatuajonjärjestelmän sen hetkisten ajantasaisten työohjeiden mukaisesti.

Kumpikin kaasutus aloitettiin sytytyksellä jossa käytettiin noin 1kg tutkittavia pellettejä. Pelletit sytytettiin pienellä, <100l/min, syöttöilman virtauksella käyttäen pientä kaasupuhalluslamppua ja kannen sulkemisen jälkeen odotettiin kunnes sytytyssoihdusta syklonin poistossa tuli palavaa kaasua. Tämän jälkeen lisättiin loput, n. 4kg pellettiä käynnistyserästä ja kaasutettiin. Tämän jälkeen pellettejä lisättiin suunnitelman mukaan.

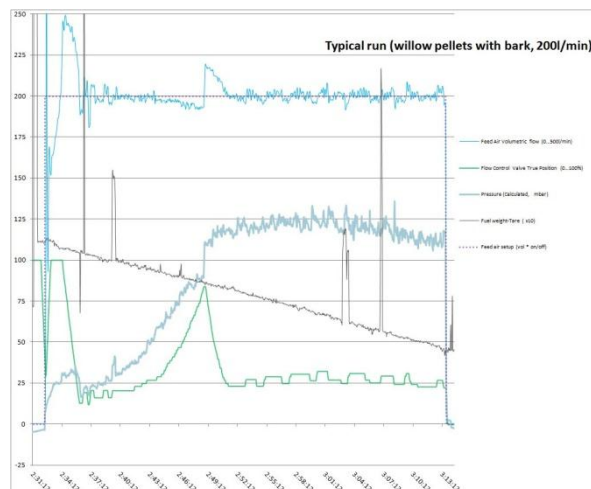
Kuorellisesta pajusta tehdystä pelletistä tehtiin seuraavat ajot: käynnistysajo, 200l/min ajo, joka ajettiin koko linjaston, mukaan lukien lauhdutin, läpi ja 300l/min.

Kuoritusta pajusta tehdystä pelletistä tehtiin seuraavat ajot: käynnistys, 200l/min, 220l/min, joka ajettiin koko linjaston läpi ja 300l/min.

Linjaston läpi ajetuista eristä saatiin lauhdenäytteet, jotka toimitettiin NMR analyysiin farmaseuttisen kemian laitokselle Kuopioon. Kuorellisista näytteistä otettiin kaasupussi näytteet kemian laitoksen Joensuussa sijaitsevaan GC-analyysiin. GC-analyysin tulokset ovat suuntaa-antavia, koska menetelmää ei oltu kalibroitu kaasutusnäytteiden pitoisuuksilla ja kemian laitoksen remontin vuoksi kalibraatiota ei voitu tehdä.

FTIR kaasuanalysointori kytkettiin kaasulinjaan syklonin jälkeen syklonin ja suodatinpatruunan väliseen putkeen. Näytteenottolinja pidettiin kuumana, jolloin vesi ja matalan kiehumispisteen hiilivedyt pysyvät kaasumaisina. Laimenninta edelsi karkea suodatin, johon jää karkea kiintoaines ja linjastoon kondensoituvat hiilivedyt. Karkeasuodattimen jälkeen oli näytekaasun painemittaus ennen laimenninta, jolloin laimentimen tarkka laimennos voidaan laskea paine-erosta.

Data kerättiin tutkimuskaasuttimen automaatiolla ja FTIR- kaasuanalysointorilla. Datan jatkokäsittely tehtiin Microsoft Excel ohjelmistolla, jolla datat yhdistettiin ja toteutettiin tarvittava



Kuvaaja 1: Automaatio data

jatkolaskenta. Käytössä olivat FTIR-  
kaasuanalysointilaitteen Calcmet ohjelmistoversio 12.00, kaasutuskirjasto laimennetulla  
kaasulle revisio 8 ja kaasutusdatan Excel analyysityökalu revisio 10.

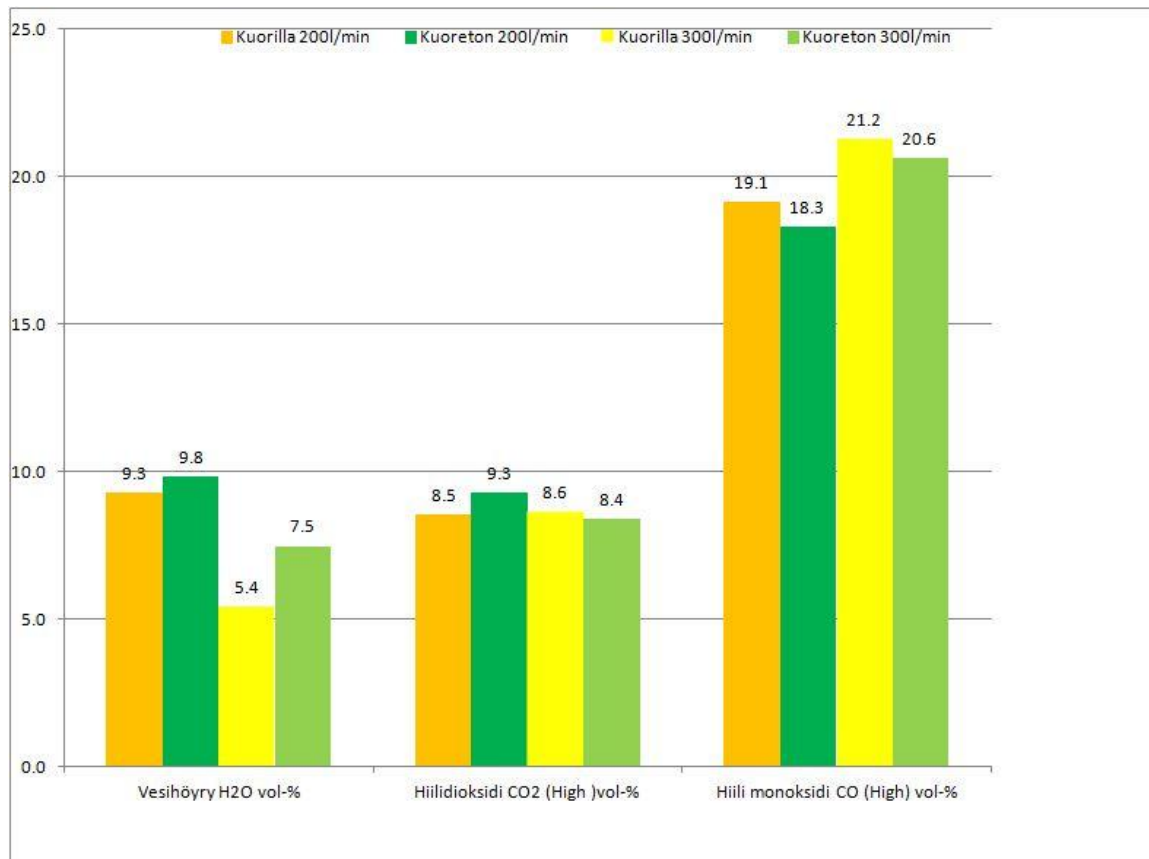
## 6. Tulokset

Tulokset on esitetty sekä taulukko että kuvaaja muodossa. Esitettyjen yhdisteryhmien sisällä pitoisuudet vaihtelevat huomattavasti, joten kuvaajat on ryhmitelty hieman taulukoista poikkeavasti. Erityisesti pienten hiilivetyjen kuvaajassa on syytä huomioida logaritminen pystyakseli. Kunkin taulukon kuvaajan jälkeen on lyhyt kommentti tuloksista.

### 6.1. Pääkomponentit

Taulukko 1: Tuotekaasun pääkomponentit

		Hiili					Syöttöilma NTP l/min
		Vesihöyry	Hiilidioksidi	monoksidi	Metaani	Ethyleeni	
		H2O	CO2	CO	CH4	C2H4	
		vol-%	vol-%	vol-%	vol-%	ppm	
Kuorellinen	200l/min	9.3	8.5	19.1	2.3	5697	198.5
Kuoreton	200l/min	9.8	9.3	18.3	2.4	7086	201.7
Kuorellinen	300l/min	5.4	8.6	21.2	1.5	3650	300.0
Kuoreton	300l/min	7.5	8.4	20.6	2.0	4882	292.2



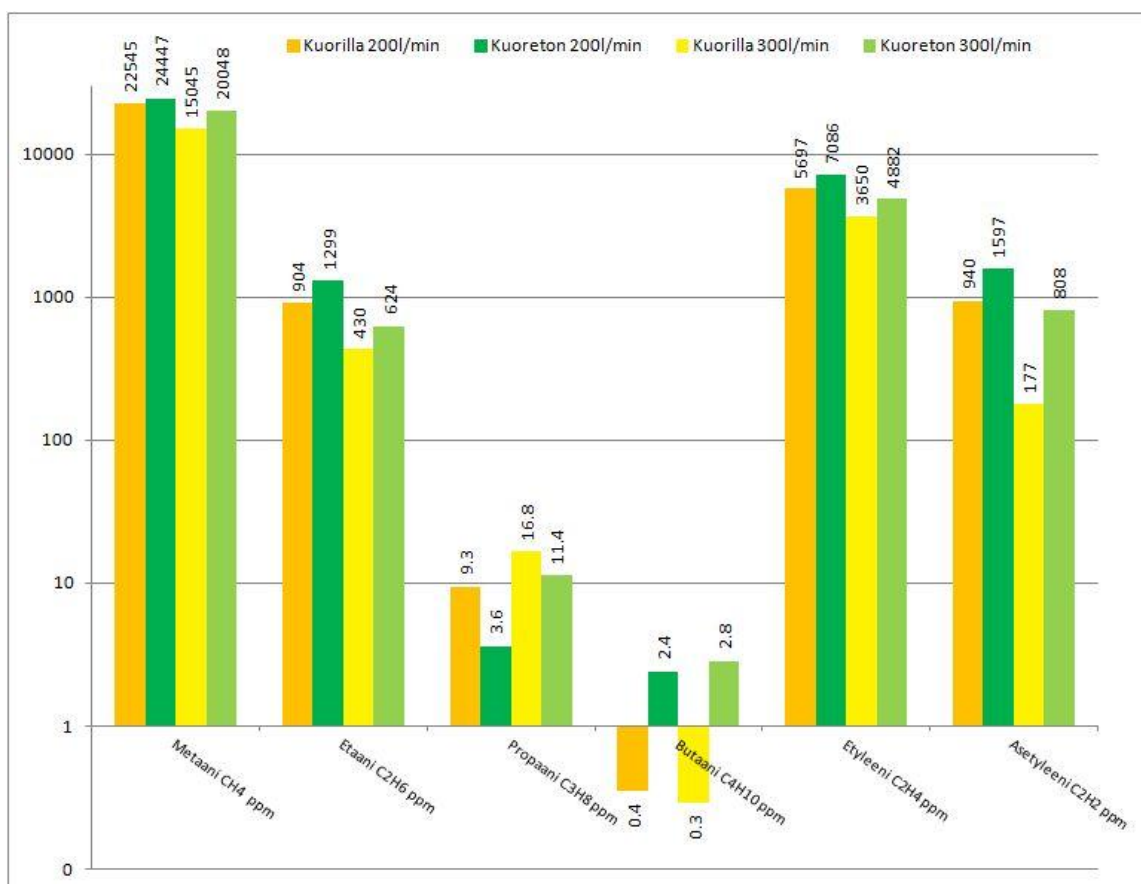
Kuvaaja 2: tuotekaasun pääkomponentit

Kaasutuksessa pääkomponentit ovat häkä, vety, hiilidioksidi, metaani, happi ja etyleeni. Lisäksi ilmaa käytettäessä inerttinä komponenttina on typpi. Typpeä, vetyä ja happea ei voida havaita laitteiston mittaamalla infrapuna-aallonpituuksilla, vaan ne tarvitsevat vaihtoehdoisen määrittämenetelmän. Tutkimuskaasuttimella määrävänä ohjausparametrina on syöttöilman määrä, joka määrittää reaktion nopeutta, lämpötilaa ym. parametreja.

## 6.2. Pienen molekyyllipainon hiilivedyt

Taulukko 2: Pienen molekyyllipainon hiilivedyt

		Metaani CH <sub>4</sub> vol-%	Etaani C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ppm	Propaani C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ppm	Butaani C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ppm	Etyleeni C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ppm	Asetyleeni C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ppm
Kuorellinen	200l/min	22545	904	9.3	0.4	5697	940
Kuoreton	200l/min	24447	1299	3.6	2.4	7086	1597
Kuorellinen	300l/min	15045	430	16.8	0.3	3650	177
Kuoreton	300l/min	20048	624	11.4	2.8	4882	808



Kuva 3: Pienen molekyyllipainon hiilivedyt

Pienen molekyyllipainon hiilivedyt ovat niitä, joiden kiehumispiste on alle huoneenlämmön, +23 °C. Tällöin kaasutuksessa muodostuu eniten metaania, noin 1,0-3,0 % ja toiseksi eniten etyleeniä noin 0,1 % - 1,0 %. Näiden yhdisteiden alkuperä on todennäköisesti hiilivöhykkeen pelkistymis- ja krakkausreaktiossa.

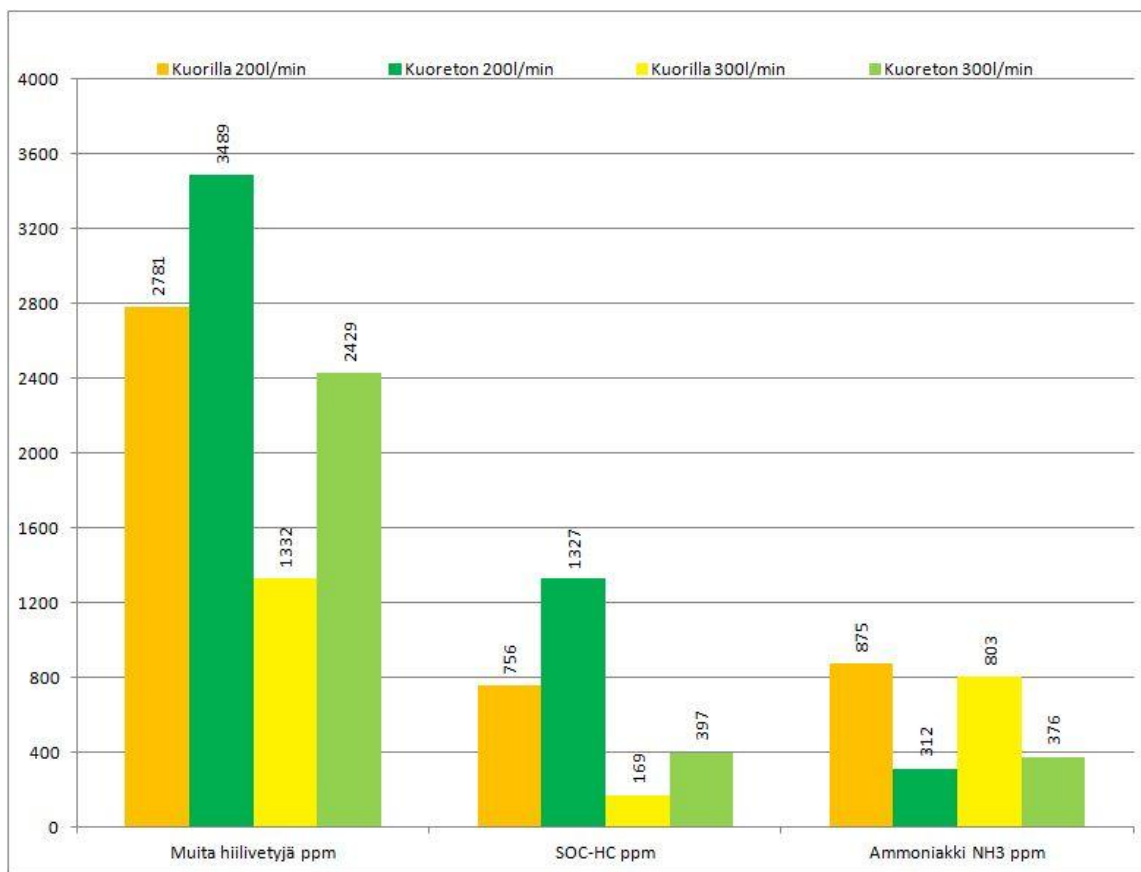
### 6.3. Muita yhdisteitä

Taulukko 3: Muita yhdisteitä

		Muita hiilivetyjä ppm	SOC-HC ppm	Ammoniakki NH3 ppm	Syaanivety HCN ppm
Kuorellinen	200l/min	2781	756	875	160
Kuoreton	200l/min	3489	1327	312	118
Kuorellinen	300l/min	1332	169	803	114
Kuoreton	300l/min	2429	397	376	86

**Muut hiilivedyt:** Heksaani, Sykloheksaani, Syklohekseeni, Bentseeni, Tolueeni, m-Ksyleeni, o-Ksyleeni, p-Ksyleeni, Fenoli, o-Kresoli, m-Kresoli, p-Kresoli, Naftaleeni, a-Pineeni

**SOC-HC** (Small Oxygen Containing HydroCarbons, pienet happea sisältävät hiilivedyt): Metanoli, Etanoli, Formaldehydi, Asetaldehydi, Propanaali, Akroleiini, Bentsaldehydi, Muurahaishappo, Etikkahappo



Kuvaaja 4: Muita yhdisteitä

Muut hiilivedyt ovat huoneenlämmössä nestemäisiä tai kiinteitä hiilivetyjä, joiden lähde ovat biomassan hajoamistuotteet ja näiden reaktiotuotteet. Pienet happea sisältävät yhdisteet ovat pääosin myös biomassan hajoamistuotteita.



#### 6.4. Saannot

Tarkastelussa on polttoaineen tuhkamäärät, mitatut kaasumäärät ja kertyneiden lauhdeiden osuudet.

##### 6.4.1. Tuhka

Taulukko 4: Tuhka

	Kuoreton	Kuorellinen
Pohjatuhka	3.4 %	2.9 %
Lentotuhka	1.2 %	1.1 %
Kokonaistuhka	4.5 %	4.0 %

Odotus oli, että kuorellisessa pajussa olisi enemmän jäännöstuhkaa, mutta sitä osoittautui olevan enemmän kuorettomassa. Kokonaisajoaika ja polttoainemäärä olivat kuorettoman pelletin kaasutuksessa isompia, mutta keskimääräinen kaasutusilmansyöttönopeus on pienempi, mikä selittää suuremman jäännöstuhkan määrän suuremmalla hiilijäämällä.

##### 6.4.2. Lauhde

Taulukko 5: Lauhde

	220l/min Kuoreton	200l/min Kuorellinen
Kondensaatin keräys (min)	64.67	31.00
Keskimääräinen syöttöilmavirta (NTP l/min)	200.05	208.10
Polttoaine (kg)	8.68	5.50
Ilmaa(l)	13457	6202
Ilmaa(kg)	16.48	7.60
Lauhde(l, ~kg)	1.55	0.97
Lauhteen osuus syöttestä	6.2 %	7.4 %
Lauhdetta polttoaineesta	17.9 %	17.6 %

Lauhteen kertymä on lähes vakio.

## 7. Johtopäätöksiä[1-5]

Kummastakin materiaalista saadaan kaasutuksella hyvälaatuista kaasua. Kuoreton materiaali vaikuttaa olennaisesti kemiallisesti puhtaammalle, synteetikäyttöä ajatellen, mutta energiasisällöltään heikommalle, kun taas kuorellisesta materiaalista saatu kaasu on polttokäyttöön parempaa.

Pääkomponenteista hiilidioksidin pitoisuus oli lähes vakio ja se kuvaa lähinnä kaasutuksen tarvitseman lämmön tuottamiseen tarvittua energiaosuutta.

Kuorellisesta pajusta valmistetusta pelletistä saatiin selkeästi, noin 0,8% erotus, enemmän häkää kuin kuorettomasta pajusta valmistetusta. Myös kaikkien hiilivetyjen määrä oli selkeästi matalampi (10%-75%) kuorellisesta kuin kuorettomasta pajusta valmistetusta pelletistä. Typpiyhdisteiden, ammoniakkin ja syaanivedyn määrät olivat selkeästi korkeammat (25%-65%) kuorellisesta kuin kuorettomasta pajusta valmistetusta pelletistä. Nämä yhdisteet ovat todennäköisesti peräisin kuoren sisältämästä typestä.

Kuorellisesta ja kuorettomasta pajusta valmistettujen pellettien kaasutustulosten eroa voi selittää myös näiden toisistaan poikkeava varastointiaika. Kuorellinen paju oli edellisenä kesänä korjattua, alle vuoden vanhaa materiaalia, kun taas kuorittu paju on kaadettu ja kuorittu vuonna 2010 (Onko varmasti näin, pitää selvittää Erikin kanssa). Kuoreton paju on ollut kuivassa ulkovarastoinnissa siitä alkaen ennen pelletöimistä syksyllä 2013.

Kuoren parempi pääkomponenttituotos ja vähäisempi hiilivetyosuus voi selittyä katalyyttisellä aktiivisuudella. Tätä varten tulisi tuhkan epäorgaaninen koostumus tuntea ja mieluiten vielä tehdä koe, jossa lähes tuhkattomaan materiaaliin seostetaan em. kaasutuksessa pääkomponenttiosuuksiin vaikuttavaksi epäiltyä tuhkaäännöstä.

Odotusten mukaisesti syöttöilman syötön lisääminen paransi pääkomponentti saantoja (erotus noin 2%) ja alensi hiilivetytuotosta. Tämä johtuu pääosin kohonneesta reaktiolämpötilasta, mikä tehostaa hiilivetyjen krakkautumista ja tehostaa veden reagointia hiilen kanssa pelkistysvyöhykkeellä, kuten alentuneesta vesipitoisuudesta tuotekaasussa voidaan havaita. Kuorituhkakomponenttien katalyyttivaikutusta vahvistaa selkeästi suurempi veden alenema kuorellisella kuin kuorettomalla pajupelletillä verrattaessa 300l/min ja 200l/min kaasutusvirtaamia. Ammoniakin pitoisuuksiin kaasutuksen syöttönopeudella ei näyttänyt olevan systemaattista vaikutusta, mutta syaanivetypitoisuus aleni yli 25%.

Kuorellista pellettiä kaasutettaessa 300l/min syöttöilman virtausnopeudella syntyy puhtain ja energiapitoisin kaasu, mutta tässä kaasussa on myös eniten ammoniakkaa. Poltto-, eli energiakäytössä ammoniakkin esiintyminen on jopa hyödyllinen, koska se voi neutraloida korkean lämpötilan polton  $\text{NO}_x$  -yhdisteitä ja siten vähentää typpioksidipäästöjä. Polttokäytön kannalta happea sisältävät yhdisteet saattavat lisätä

korroosioriskiä, mutta pienen molekyylipainon kaasumaiset CH-hiilivedyt itse asiassa nostavat kaasun energiasisältöä tilavuusyksikköä kohden.

Synteessissä ammoniakki on haitallinen katalyyttimyrkky, kuten rikkiyhdisteetkin, joiden pitoisuus on käytännössä havaintorajan alla ja rikkivetyä ei kyetä vesitaustan alta määrittämään. Synteessissä konvertoitumattomat happea sisältävät hiilivedyt saattavat olla katalyyteille haitallisia ja puhtaat CH-hiilivedyt ovat poissa synteessikaasun häkä-vety potentiaalista.

Tuhkan määrään näyttää vaikuttavan käytetty syöttöilman nopeus, eli miten pitkälle kaasutus etenee. Tämä voitane todentaa mittaamalla kaasutustuhkasta epäorgaanisen tuhkan määrä.

Lauhteen määrä vaikuttaa olevan melko vakio, ja sinne päätyy kaasussa olevan kosteuden lisäksi merkittävä osuus pienen molekyylipainon happea sisältäviä, vesiliukoisia yhdisteitä. Tervaa ei näiden kaasutusten lauhteissa ollut juuri havaittavissa.

## 8. Yhteenveto

Polttokaasuna (poltossa tai polttomoottorissa) kuorellisesta pajusta saadaan parempaa tuotekaasua, jolloin kuoren tyyppistä pelkistyy ammoniakkaa ja syaanivetyä jotka puolestaan voivat neutraloida poltossa syntyviä typen oksideja.

Synteessikaasuna tuotekaasua on puhdistettava sekä fysikaalisesti että kemiallisesti, jolloin kuoren poistaminen kemiallisten epäpuhtauksien vähentämiseksi voi olla tarkoituksenmukaista.

## 9. Kiitokset

Aki Villa ja Erik Kaijainen yhteistyöstä, raaka-aineen hankinnasta ja Energiapajun kestävä tuotanto ja käyttö –hanke osiosta.

Mekrijärven tutkimuspalvelutiimi avusta ja yhteistyöstä.

## 10. Viitteet

- [1] Milne TA, Evans, R. J., Abatzoglou N. . Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion. Golden: National Renewable Energy Laboratory; 1998, p. 204.
- [2] Jun K-W, Roh H-S, Kim K-S, Ryu J-S, Lee K-W. Catalytic investigation for Fischer-Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas. Applied Catalysis A: General 2004;259:221.
- [3] Quinn R, Dahl TA, Toseland BA. An evaluation of synthesis gas contaminants as methanol synthesis catalyst poisons. Applied Catalysis A: General 2004;272:61.
- [4] McKendry P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. Bioresour Technol 2002;83:55.
- [5] FAO. Wood Gas as Engine Fuel - Forestry Paper 72. FAO Forestry paper: FAO; 1986, p. 139.