

Puun termiset aineominaisuudet pyrolyysissa

**V Liekkipäivä
Otaniemi, Espoo
14.1.2010**

**Ville Hankalin
TTY / EPR**



Esityksen sisältö

- TTY:n projekti ”Biomassan pyrolyysin reaktiokinetiikan tutkimus”
- Kiinteän polttoaineen pyrolyysi ja numeerisen simuloinnin perusteet
- Puun ja puuhiilen termiset aineominaisuudet
- Pyrolyysikokeet mm-kokoluokassa
- Yhteenveto - projektin tilanne ja tulevaisuus



”Biomassan pyrolyysin reaktiokinetiikan tutkimus”

- Projektin tavoitteet
 - Projektin tavoitteena on tutkia pyrolyysin reaktiokinetiikkaa ja siihen liittyviä parametreja
 - Päämielenkiinto suomalaisten puulajien (mänty, kuusi & koivu) termisissä aineominaisuuksissa
- Projektin kesto
 - 1.1.2008 – 31.12.2010
- Yhteistyötahot
 - Tekes (osa BioRefine-ohjelmaa)
 - Fortum Power and Heat Oy
 - Lassila&Tikanoja Oyj
 - Metso Power Oyj
 - UPM-Kymmene Oyj



Pyrolyysi

- Kiinteän polttoaineen terminen hajoaminen inertissä atmosfäärissä
- Tuotteet tervainen neste, lauhtumattomat kaasut ja hillojäynnös
 - Puubiomassan pyrolyysi -> bioöljy (tervainen neste)
 - Nopea lämmönostonopeus, ~500 °C, muodostuneiden kaasujen ja aerosolien nopea lauhdutus
- Polttoainepartikkelin pyrolyysinopeutta rajoittaa
 - Kemiallinen kinetiikka,
 - Partikkelin ulkoinen lämmönsiirto,
 - Partikkelin sisäinen lämmönsiirto ja/tai
 - Massansiirto
- Pyrolyysinopeutta rajoittaa yleensä partikkelin sisäinen lämmönsiirto
- Muuttuvat fysikaaliset, kemialliset ja rakenteelliset ominaisuudet



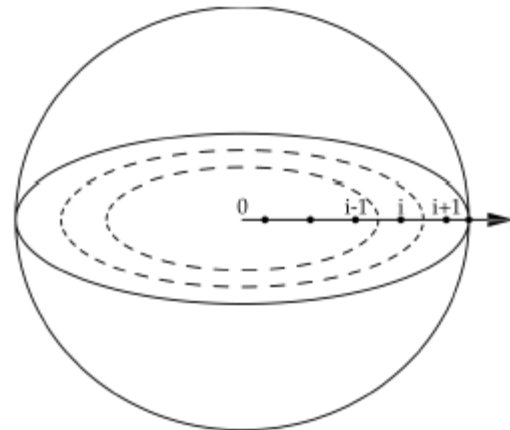
Pyrolyysin numeerinen simulointi

$$\rho_p(T)c_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_{\text{eff}}(T)r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \Delta h_{\text{vol}}\frac{\partial \rho_{\text{vol}}}{\partial t} - c_{\text{vol}}(T)m_{\text{vol}}\frac{\partial T}{\partial r}$$

Energiayhtälö – vakio tilavuus

$$\dot{m}_{\text{vol}} = \frac{1}{r^2}\int_0^r r^2\left(-\frac{\partial \rho_p(r,t)}{\partial t}\right)dr$$

Haihtuvien massavirta

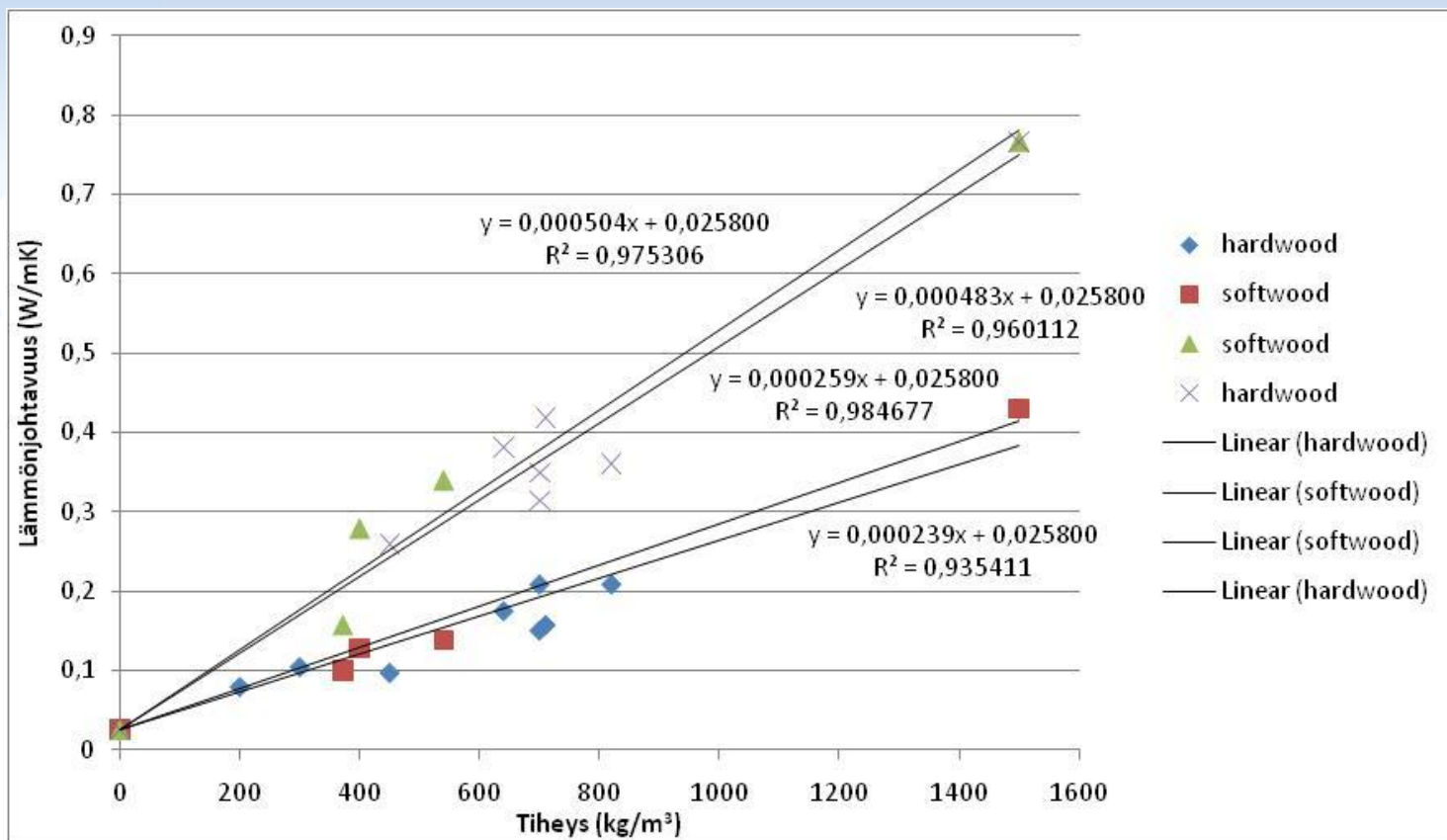


Puun lämmönjohtavuus

- Riippuu tiheydestä, syiden suunnasta, lämpötilasta ja kosteudesta
 - Syiden suunnassa 0,156 – 0,419 W/mK
 - Tangentin & säteen suunnassa 0,074 – 0,214 W/mK
 - Yleensä 2D-tarkastelu riittävä
- Tuoreita lämmönjohtavuustutkimuksia
 - Koivu (Suleiman et al., 1999)
 - 0,177 – 0,370 W/mK, 443 – 689 kg/m³
 - +14% syiden suunnassa ja +24% poikkisyin @ 20 – 100 °C
 - Havupuu poikkisyin & havupuun kuori (Gupta et al., 2003)
 - Molemmat +13% @ 37 – 68 °C
- Vakioarvot yhä yleisesti käytettyjä pyrolyysimalleissa



Lämmönjohtavuuden riippuvuus puun tiheydestä



(Maku, 1954) (Raznjevic, 1976) (Chan, 1983) (Grønli, 1996)

Puuhiilen lämmönjohtavuus

- Kuten puulle
 - Tiheys, syiden suunta ja lämpötila vaikuttaa
- Vähän tietoa kirjallisuudessa
 - Raportoitu 0,071 – 0,1156 W/mK @ 37 – 90 °C & 200 – 299 kg/m³ (Grønli, 1996)
- Tutkimuksia
 - Havupuun puuhiili +22% @ 37 – 68 °C (Gupta et al., 2003)
 - Hiilen jäännöshiili (Kantorovich & Bar-Ziv, 1999)
 - 0,4 -> 1,2 W/mK @ 20 – 1273 °C (ei lineaarinen)
 - Biomassan jäännöshiili
 - $\lambda_c = 0,08 - 0,0001(T-273)$ (Koufopoulos et al., 1989)



Lämmönjohtavuuden korrelaatioita

- Usemmissa malleissa käytetty

$$\lambda_{\text{eff}} = \varepsilon_g * \lambda_g + (\varepsilon_b + \varepsilon_l) * \lambda_l + \eta * \lambda_w + (1 - \eta) * \lambda_c + \lambda_{\text{rad}}$$

- η tiheyden tai massaosuuksien funktiona
- esim. Grønli (1996): $\lambda_w = 0,35$; $\lambda_c = 0,1$; $\lambda_g = 0,0258$ W/mK
- Korrelaatioita puun lämmönjohtavuudelle
 - $\lambda_w = 0,00249 + 0,000145\rho_w + 0,000184(T-273)$ (Harada et al., 1998)
 - +50% @ 20-240 °C
 - $\lambda_w = 0,13 + 0,0003(T-273)$ (Koufopoulos et al., 1989)
- Yleinen huokoisen materiaalin malli (Kollmann & Cote, 1968)
 - vrt. Atkinson & Merrick (1983) hiilelle
- Monimutkaisempia malleja kehittäneet mm.
 - Saastamoinen & Richard (1996)
 - Thunman & Leckner (2002)



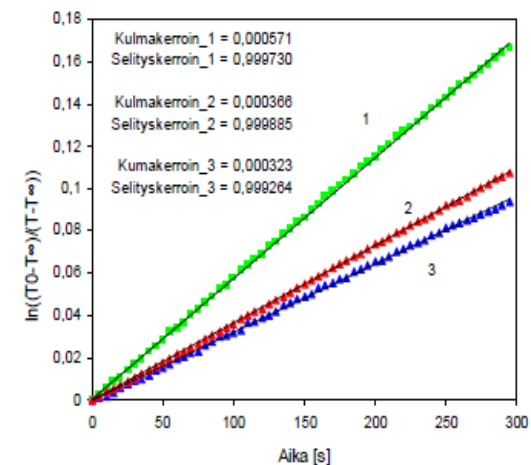
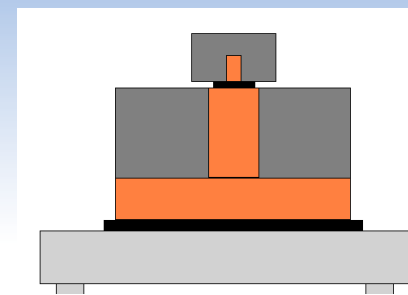
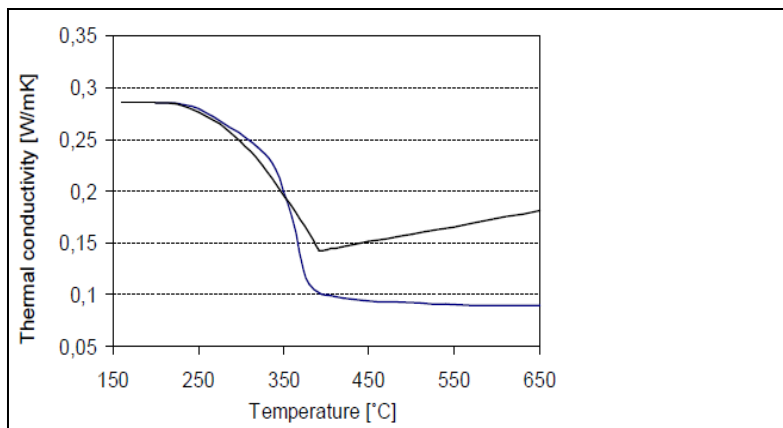
Lämmönjohtavuus, säteily

- 0,02 W/mK at 650 °C (Atkinson and Merrick, 1983)
- 0,07 W/mK at 650 °C (Di Blasi, 1996)
- 0,11 W/mK at 650 °C (Chang, 1985)

Birkebak & Ozil (1979)	$\frac{4,5}{(1 - \varepsilon_g)} * d_{fiber} * \delta * T^3$	d_{fiber} =kuidun halkaisija ω =emissiviteetti
Hottel et al. (1967)	$\frac{16}{3} * d_{pore} * \delta * T^3$	d_{pore} =huokosen halkaisija
Panton & Rittman (1971)	$\frac{4 * \omega * \varepsilon_g}{(1 - \varepsilon_g)} * d_{pore} * \delta * T^3$	
Di Blasi & Russo (1994)	$\frac{1}{\omega} * d_{pore} * \delta * T^3$	$d_{pore,S} = 4 * 10^{-5} m, d_{pore,C} = 2 * 10^{-4} m$ $d_{pore} = \eta * d_{pore,S} + (1 - \eta) * d_{pore,C}$
Chan et al. (1985)	$\frac{13,5}{\varepsilon_g * \omega} * d_{fiber} * \delta * T^3$	$d_{fiber,wood} = 4 * 10^{-5} m$
Di Blasi (1996)	$\frac{13,5}{\omega} * d_{fiber} * \delta * T^3$	
Atkinson & Merrick (1983)	$4 * d_{pore} * \delta * T^3$	
Curtis et al. (1988)	$\frac{16}{3 * \ln(\varepsilon_g)} * d_{pore} * \delta * T^3$	

Lämmönjohtavuus TTY:llä

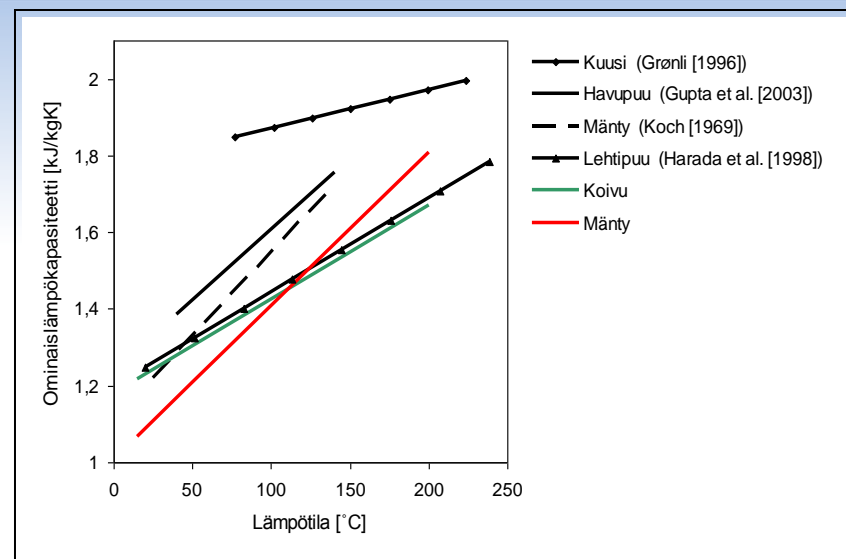
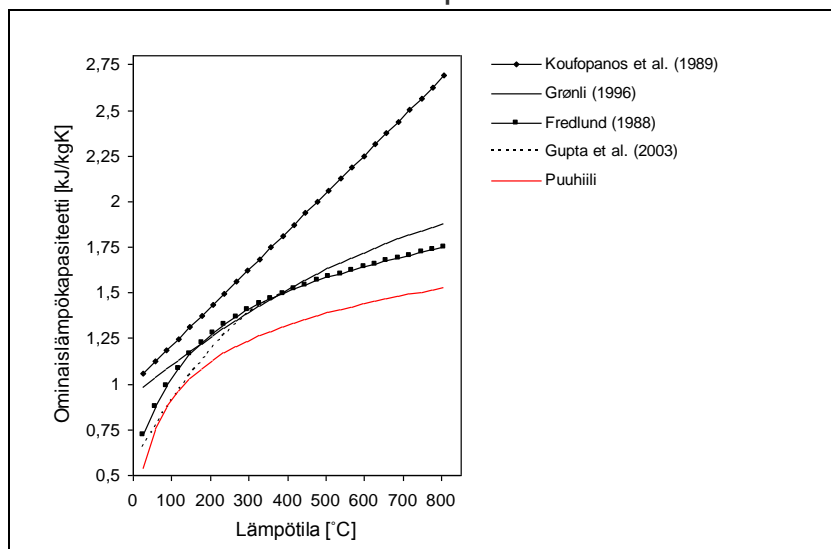
- Fitch-menetelmä
 - @ 36 – 96 °C
 - Männylle ei merkittävää nousua lämmönjohtavuudessa
 - Männyn puuhiili +10% nousu lämmönjohtavuudessa



$$\ln\left(\frac{T_0 - T_\infty}{T - T_\infty}\right) = \frac{A_m * \lambda_p * t}{L * m_{cu} * c_{p,cu}}$$

Ominaislämpökapasiteetti, c_p

- Malleissa käytettyjä vakioarvoja
 - Puu 0,67–2,5 kJ/kgK
 - Puuhiili 0,67–1,35 kJ/kgK
- TTY (DSC)
 - Mänty, koivu & mäntypuuhiili 2009
 - Uusi mittausarja alkuvuonna 2010
 - Mänty, koivu ja kuusi sekä näiden puuhiilet



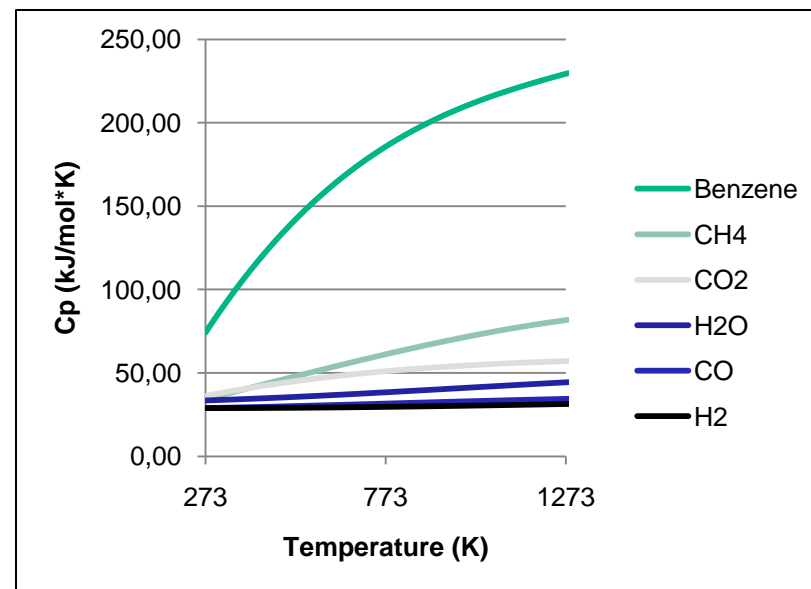
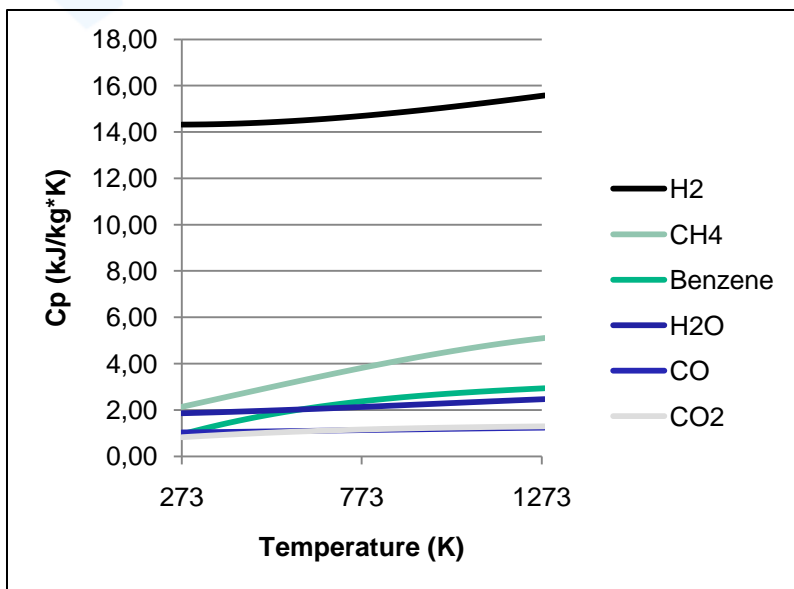
Puun ominaislämpökapasiteetti

Puuhiilen ominaislämpökapasiteetti



Ominaislämpökapasiteetti, haihtuvat, c_{vol}

- Haihtuvat
 - tervat, kevyet kaasut (lähinnä CO & CO₂) ja vesihöyry
 - Lisäksi korkeissa lämpötiloissa H₂ ja CH₄
- Malleissa käytetty $c_{tar} = 1,1 - 2,5$ kJ/kgK

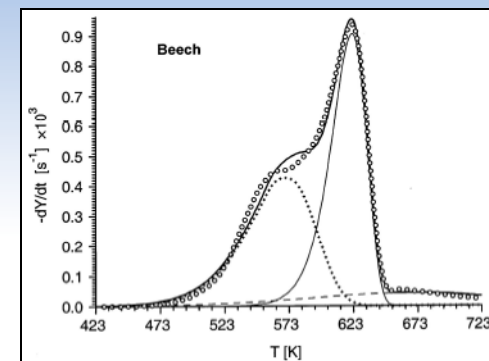


Reaktioentalpia

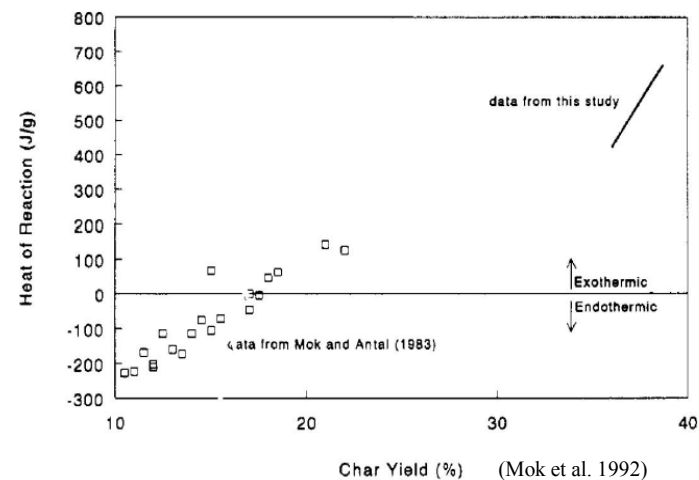
- Riippuu pyrolyysituotteiden saannosta
 - Jäännöshiilen muodostumisen entalpia eksoterminen (tosin myös endotermisiä arvoja käytetty)
 - Terveiden ja kaasujen muodostuminen mallinnettu endotermiseksi
 - Terveiden krakkautuminen heikosti eksoterminen
 - Hemiselluloosan hajoamisen endoterminen
 - Selluloosan hajoaminen endoterminen

- Usein simuloinnissa oletettu

$$\Delta H_{\text{kok}} = 0 \text{ kJ/kg}$$

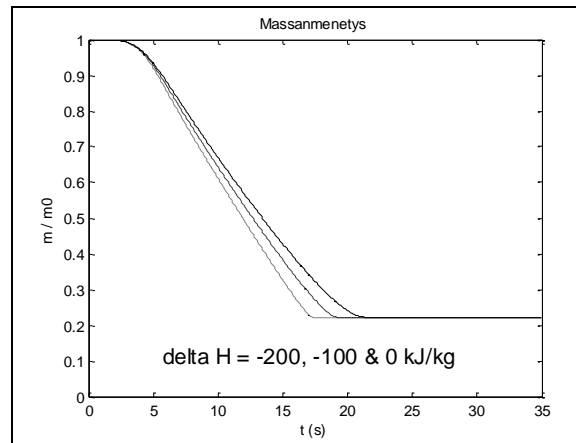
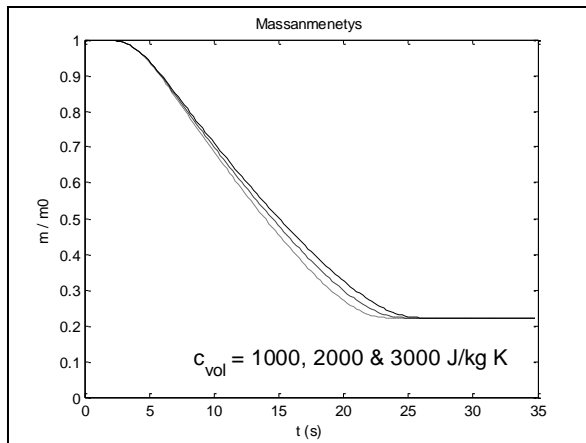
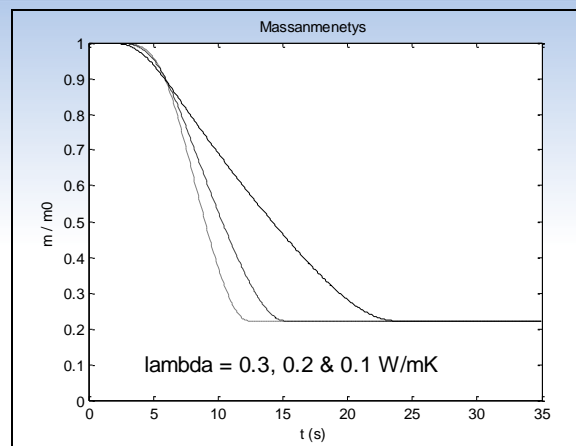
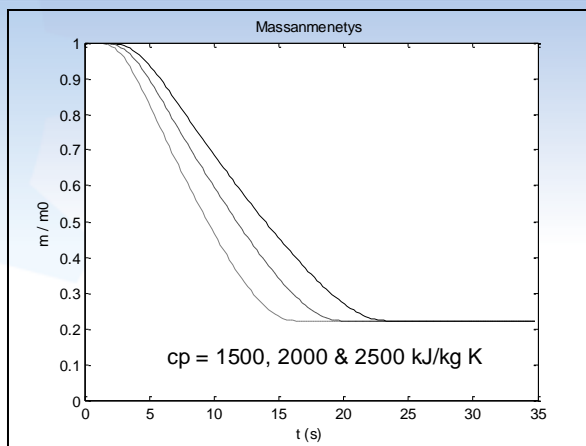


(Grønli, 1996)



Termien vaikutus pyrolyysissa

R (mm)	3,0	c_{vol} (J/kg K)	1000
t_{max} (s)	35	ρ_0 (kg/m ³)	450
T_i (K)	298	ρ_f (kg/m ³)	100
T_b (K)	973	A (s ⁻¹)	$1 \cdot 10^9$
c_p (J/kg K)	2500	E (kJ/mol K)	150
λ (W/mK)	0,1	α (W/m ² K)	250
Δh (kJ/kg)	100		

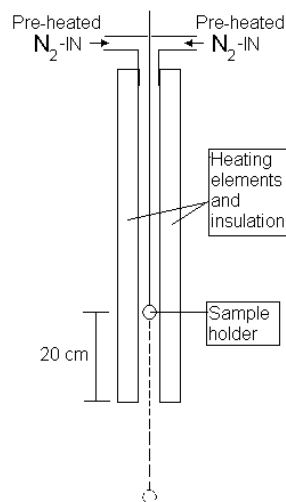


- Di Blasi (2008): eniten vaikuttavat tiheys ja lämmönjohtavuus



Pyrolyysikokeet mm-kokoluokassa

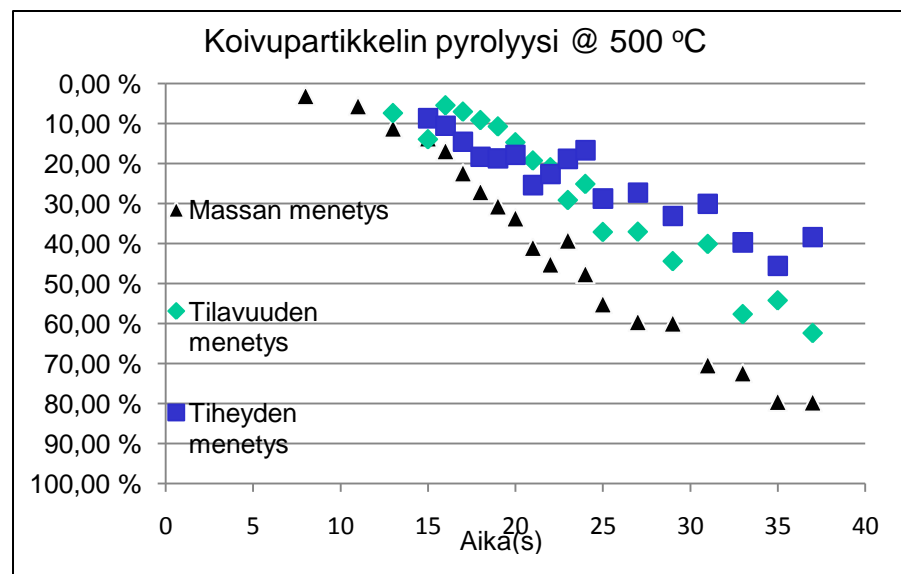
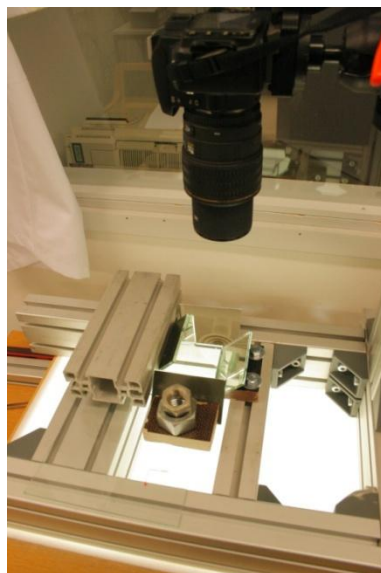
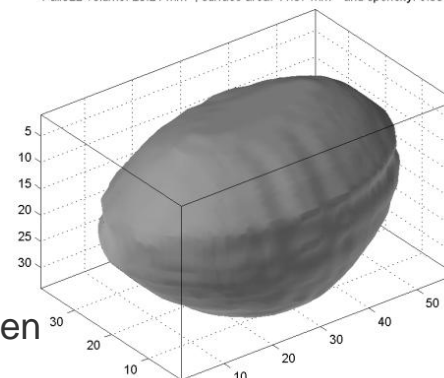
- Pudotusputki
 - Sisähalkaisija 23 mm
 - 450, 500 & 550 °C
 - Puupallot
 - Mänty, kuusi & koivu
 - Halkaisija 5 mm, kosteus n. 6 p-%
- Vedetään korissa kuumaan reaktoriin, johon syötetään esilämmitettyä typpeä
- Eripituisia aikoja reaktorissa
- Sammutus nestetyyppeen



Puun käyttäytyminen pyrolyysissa

- Pyrolyysikokeet puupartikkeleille
 - Pallogeometria
 - Kuvataan partikkeli 3 suunnasta peilien avulla
 - Matlab-koodi (Make3d, Markus Honkanen) muokkaa kuvat 3D-malliksi ja laskee tilavuuden
 - Massan ja tilavuuden määrittäminen ennen kokeita ja niiden jälkeen

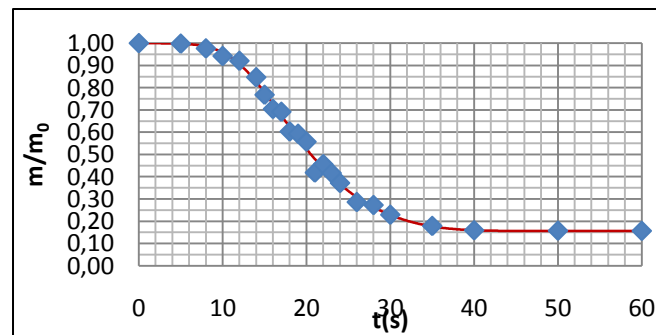
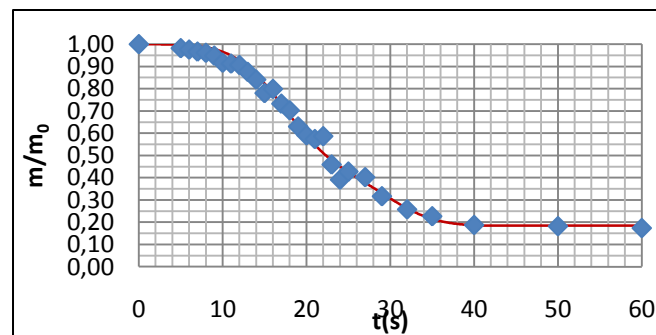
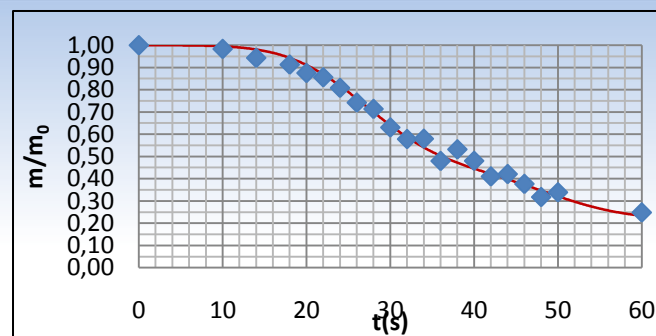
Pallo22 volume: 23.21 mm³, surface area: 41.37 mm² and sphericity: 0.95



Massanmenetyt

Esimerkkikuvaaja pyrolyysikokeista

Kokeiden raportointi Kokon
diplomityössä keväällä 2010



Yhteenveto - projektin tilanne ja tulevaisuus

- Kirjallisuusselvitys
- Pyrolyysimalli
 - Kuiva polttoainepartikkeli
 - Kosteus, tilavuuden muutos & kemiallinen kinetiikka – 2010 aikana
- Kokeellinen työ
 - Lämmönjohtavuus
 - Mänty
 - Kuusi & koivu 2010 alussa
 - Lämpökapasiteetin DSC-kokeet 2010?
 - Pyrolyysikokeet, mm-kokoluokka
 - Lämmönsiirron rajoittama
 - Mänty, kuusi & koivu
 - Pyrolyysikokeet, μm -kokoluokka
 - Kemiallinen kinetiikka
 - Pudotusputkikokeet keväällä 2010



Kiitos!

Kommentteja / kysymyksiä / vinkkejä ?

