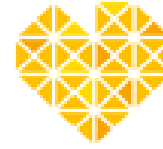




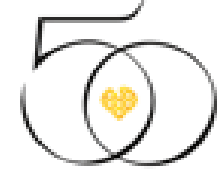
Euroopan maaseudun
kehittämisen maatalousrahasto:
Eurooppa investoi maaseutualueisiin



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



Vaasan yliopisto
UNIVERSITY OF VAASA



VAASAN YLIOPISTO
University of Vaasa

SeAMK 
SEINÄJOEN AMMATTIKORKEAKOULU
SEINÄJOKI UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Tuoreen rankahakkeen poltto kaukolämpökeskuksissa – tehokasta suomalaisen bioenergian tuottoa

Raimo Timonen HY:n kemian laitos, TUOHI-hanke

- Puun polttoaineena: haihtuvat aineet ja niiden vaikutus
- Palaminen: kemiallisten ja fysikaalisten tapahtumien moninaisuus (radikaalireaktiot)
 - toiminta palamisenergian selvittämiseksi
- Palamistuotteet: Lämpö, hiilidioksidi, vesi ja tuhka

Tuorehakkeen palamisen tutkimus / Tuohihanke

- Poltto: Pommikalorimetri (HY:n kemian laboratorio) ja 10 MW:n voimalassa (Kauhava); lämpötila noin 900 °C ja savukaasupesurissa aktiivinen lämmönkeräys lämpöpumpulla.
- Tulokset: Kauhavalla tuorehake palaa hyvin ja tuottaa noin 15 – 20 (-30) prosenttia enemmän energiaa puusta (mänty, koivu,...) riippuen kuin ”kuivahake”.
- Kesän yli kuivanut ranka (verrokki) poltetaan lokakuun lopulta lähtien sääolosuhteiden mukaan (Kauhavan laitos on tuotanto- ei tutkimuslaitos). Yksi vertailupolttotettiin vuotta aiemmin; nyt toinen.
- Palamisen energiaan vaikuttavia tekijöitä tarkastellaan seuraavassa.

Uute-
aineet:

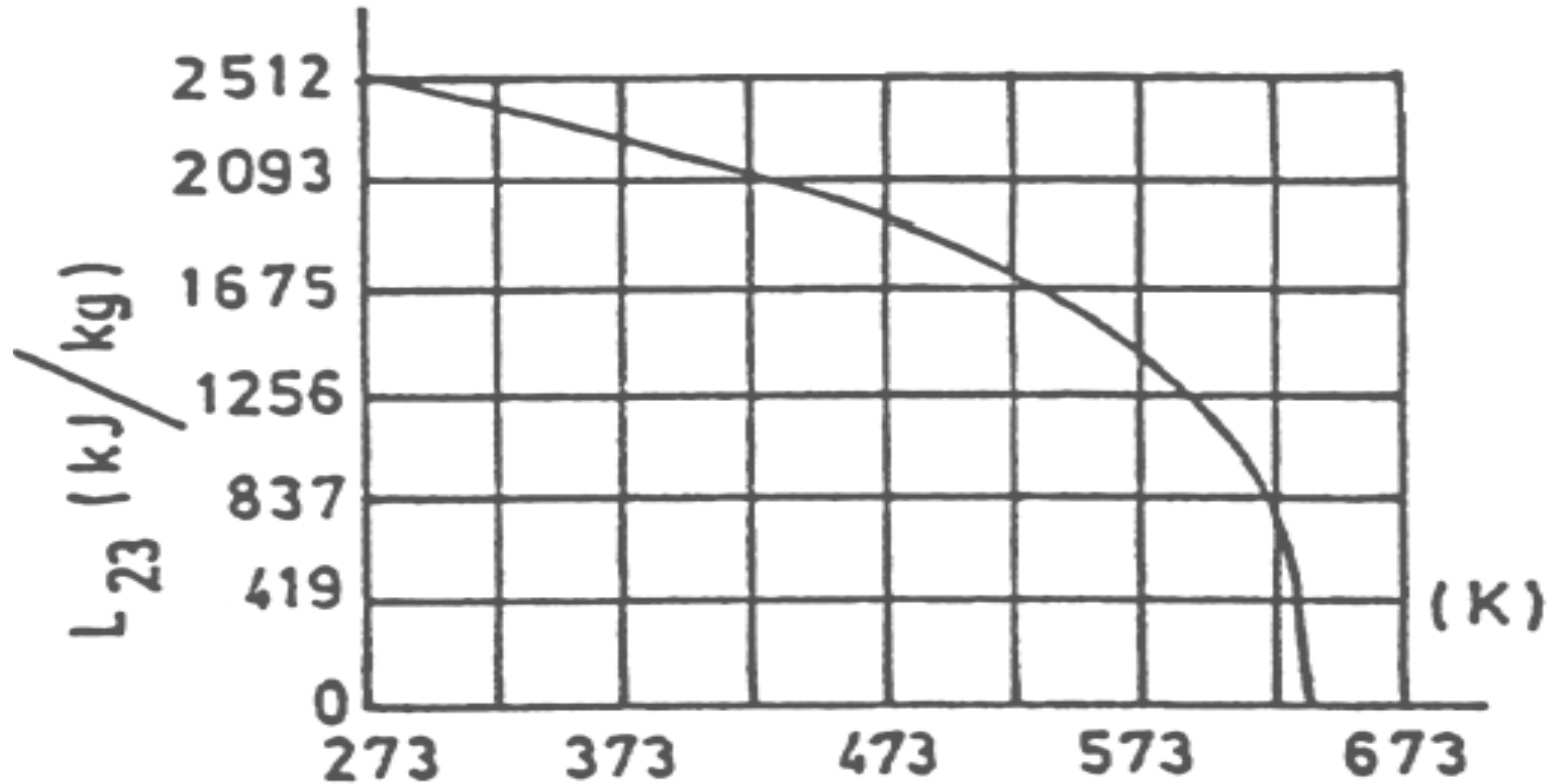
Vesi



Lämpöenergia (**kT**) katkaisee molekyylien välisen vuorovaikutuksen

Jos puu sisältää **53% jäätä** (eli **530g/kilo**), niin sen **sulamisen** vaatii noin **176 kJ (0°C)**.
Veden höyrystyminen 1176 kJ (100°C). (Korkea lämpötila **T** rikkoo myös molekyyliä.)

Veden höyrystymislämmön (L23) riippuvuus lämpötilasta.



Höyrystyminen (530 g vettä) vaatii 764.4 joulea 300 C:ssa (kriittisessä pisteessä 374 C ja 218 atm 0 J lisäenergiaa). Kun höyry kondensoidaan, saadaan vastaava höyrystymisenergia talteen tehokkaasti, koska vesi on hyvä lämmönjohde.

Kasviperäisten yhdisteiden haihtuminen puusta

Haihtuvia yhdisteitä (VOC)

- alkoholeja
- ketoneja
- aldehydejä
- estereitä
- sulfideja
- nitriilejä
- terpenoideja
- fenoleja
- alkaloidoja
- alifaattisia hiilivetyjä
- aromaattisia hiilivetyjä
- syklisiä yhdisteitä
- typpijohdannaisia
- orgaanisia happoja

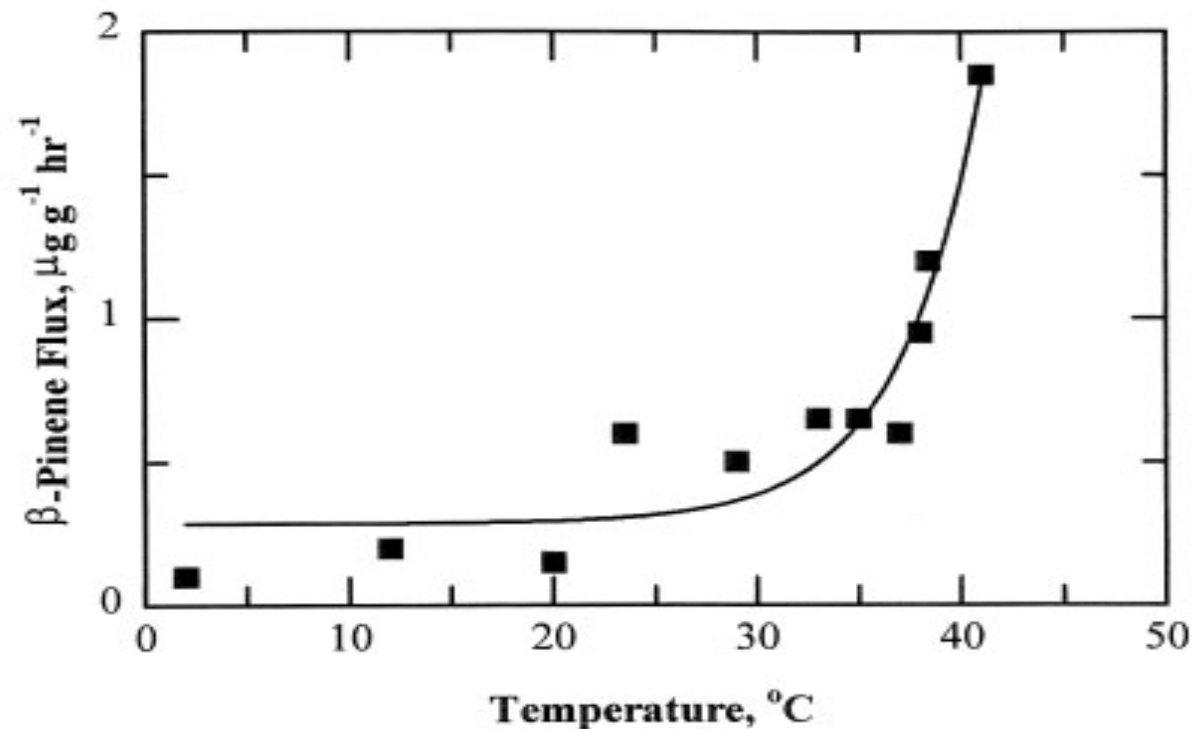
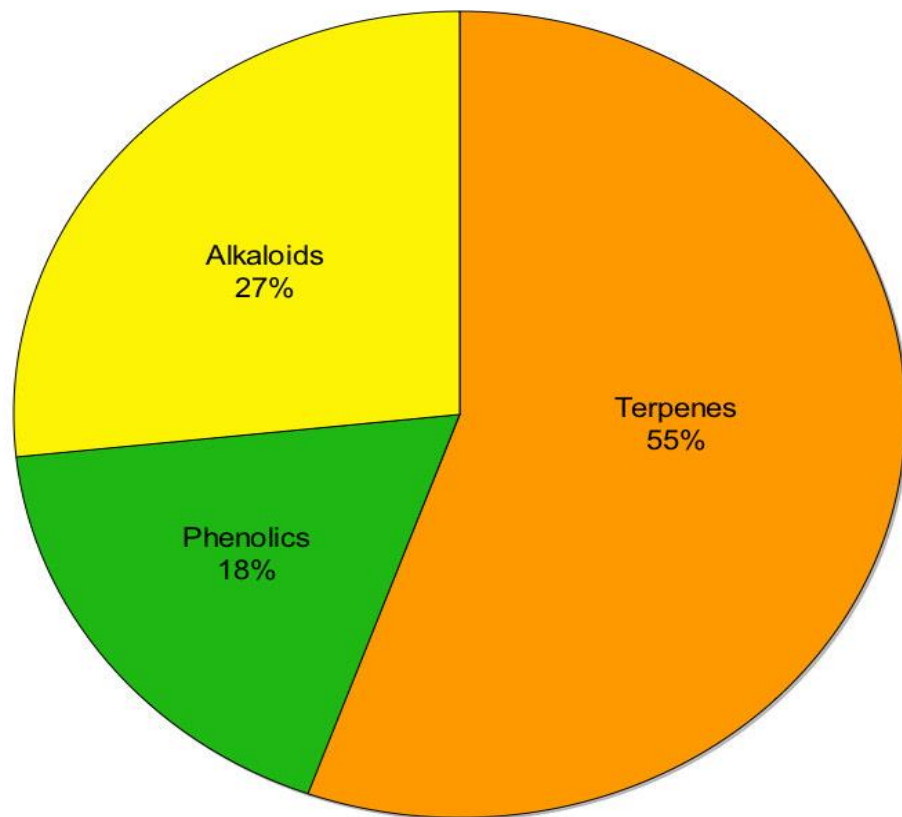
Myös näillä aineilla on **höyrystymislämpö**, mutta pienempi (suurimmalle osalle) kuin vedellä.
Puista on tunnistettu yli 2000 erilaista kemikaalia.

THE HEATS OF COMBUSTION

Compound	$-\Delta U(26.5\text{ }^{\circ}\text{C})$ J/g	$-\Delta U_0(26.5\text{ }^{\circ}\text{C})$ kcal./mole	$-\Delta H_0(25^{\circ}\text{C}),$ kcal./mole	
		(6194 kJ/mol)		
α -Pinene	45503.0	1480.5	1483.0	(1 kcal = 4.184 kJ)
β -Pinene	45567.8	1482.6	1485.1	
Dipentene	45247.8	1472.3	1474.7	
d-Limonene	45225.2	1471.4	1473.9	
Myrcene	45729.1	1487.9	1490.4	
c-AlloBcimene	45448.1	1478.7	1481.2	

Isopreenille 3182.8 ± 1.7 kJ/mol (46806 J/g) 25° C:ssa - haihtuvuuserot

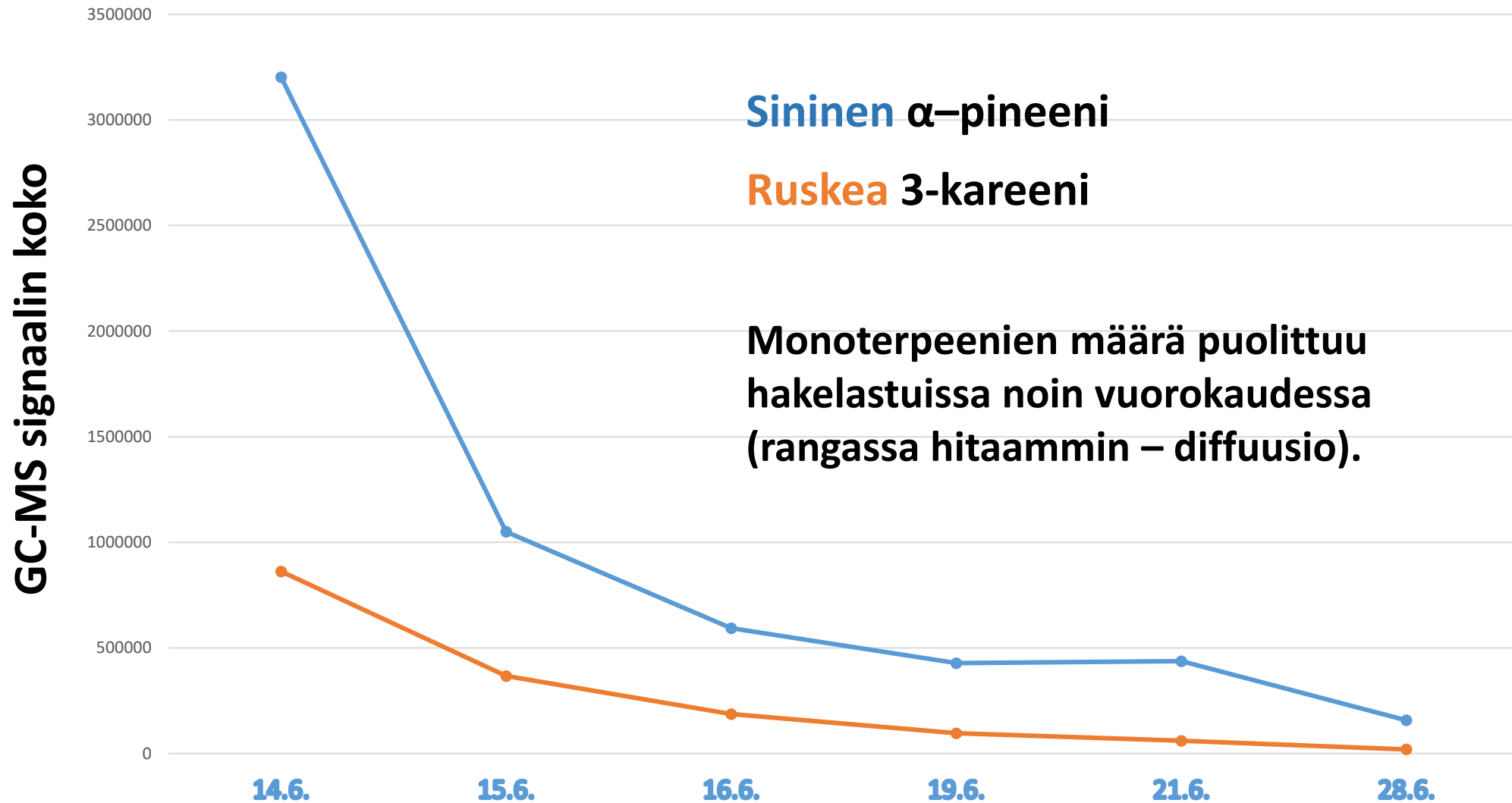
Haihtuvien ryhmien osuuksia puissa



Terpeenien haihtuminen riippuu lämpötilasta

Polttoaine terpeeni (45 kJ/g): n. 12 g terpeeniä/kg (puuta) vastaa palamisenergialtaan kuivan ja tuoreen puun veden **höyrystymiseroa**.

GC-MS mittaus terpeenien haihtumisesta



Haihtuvien osuus palamisenergiaan (E_{comb}) puun erivaiheissa

A=kaatotuore – D=kesän yli kuivunut
 Erotus = Energia (näyte – pellettijauho*)

10 näytettä	koivu	koivu*	mänty	mänty*
Manto puu	arvo (kJ/g)	Erotus (kJ/g)	arvo (kJ/g)	Erotus (kJ/g)
A MP	20,139	0,131	20,992	0,984
B MP	19,536	-0,472	20,918	0,91
C MP	19,666	-0,342	20,439	0,431
D MP	20,026	0,018	21,349	1,341

Emme havainneet eroja polttoarvoissa näytteiden (Risto.Lauhanen@seamk.fi Juho.Lahti@seamk.fi)

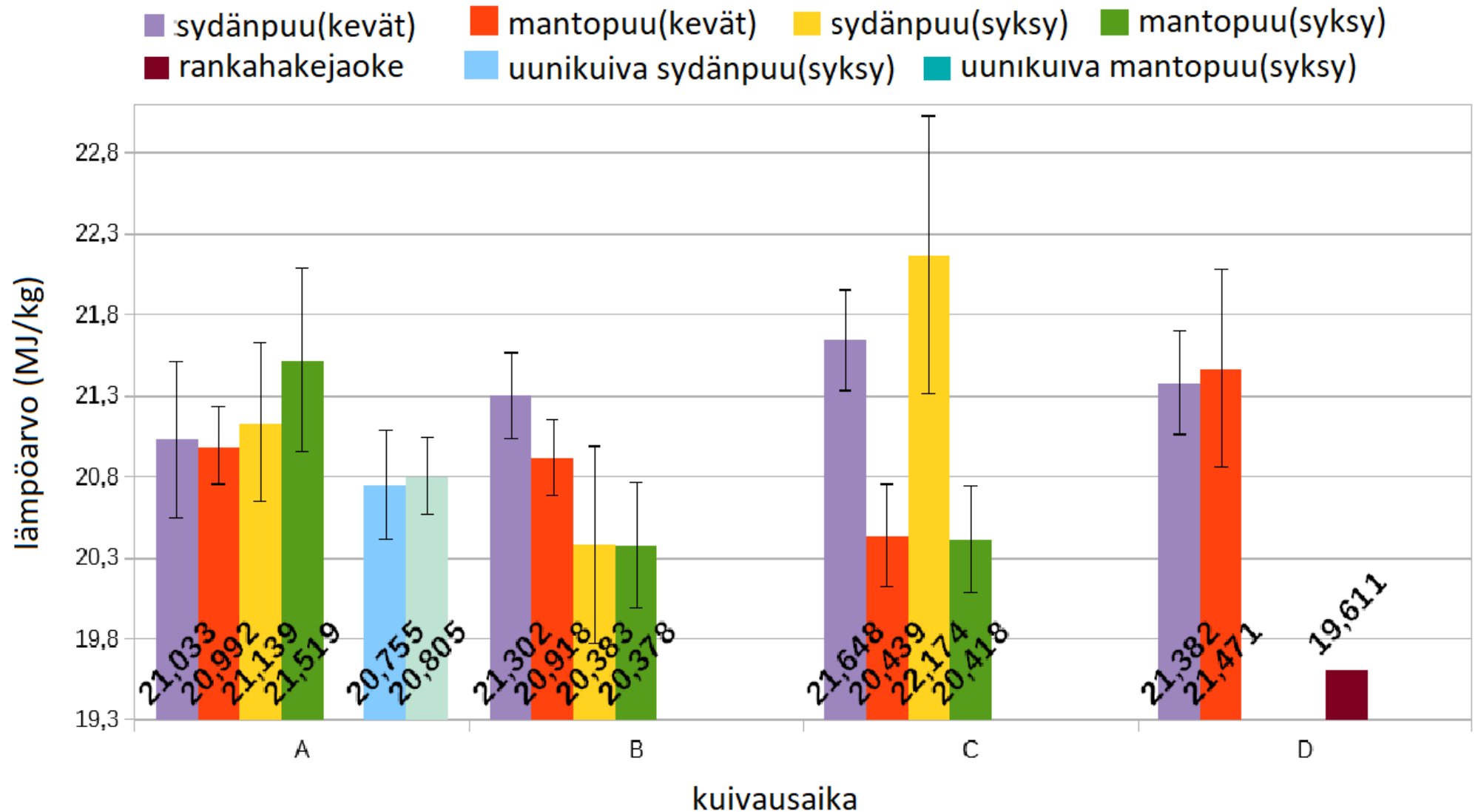
A (kaatotuore),
 B (ajopäivä),
 C (polttopäivä) ja
 D ("kuiva") välillä.

Haihtuvilla aineilla ei ole energettistä merkitystä mittausaikaskaalassa.

* VAPO/J:kylä (rankapuun pelletti) (kJ/g = MJ/kg)

Männyn rungon lämpöarvot kuivapainoista

(E_{comb})
laboratorio-
mittaus



Rankapuunäytteen lämpöarvo

- **Rankahake** on merkittävin osa energiapuuta ja siten bioenergiaamme. Tuoreena poltettuna puusta saadaan eniten energiaa, koska **käsittelyyn kuluu vähän energiaa ja lahotappioita ei synny.**
- Olemme mitanneet **rankapuun osien lämpöarvot** ja niiden summana voimme laskea koko rankapuun palamisenergian.

$$\Sigma_E(\text{rankapuun palamisenergia}) = n_1A + n_2B + n_3C + n_4D + n_5E;$$

palamislämmöt A = **ulkokuori**, B = **sisäkuori**, C = **mantopuu**, D = **sydänpuu** ja E = puun **ydin** ja **n_i :t** ovat kunkin **osuus puussa**, ($\Sigma(n_i) = 1$).

Summa antaa mittaamamme näytekiekon energian.

Koko rankapuun lämpöarvo

Esimerkiksi kuiville **testikiekoille** saamme lämpöarvolle:

$$\Sigma_E(\text{koivukiekko}) = 2.55A + 10.30B + 79.46C + 8.67D =$$

$$\Sigma_E(\text{mäntykiekko}) = 3.54A + 4.31B + 82.17C + 9.98D =$$

Käyttäen **runkokäyrämallia** (Jouko Laasasenaho) saamme kullekin rangalle **laskennallisen arvon**, jota vertaamme **hakkeen mitattuun arvoon**.

Tämä osa valmistuu, kun saamme kesän yli kuivatut poltettua.

Kaadetussa puussa alkaa lahoaminen

- Puolustusjärjestelmä kaatuu (esim. monoterpeenit haihtuu)
- Alkaa **kemiallinen reaktio**, jota katalysoivat Fe- ja Mn-ionit
- Jos lämpötila- ja kosteustaso ovat riittävät **syntyy sokereita**
 - hyvä kasvupohja **mikrobeille**, bakteereille ja erilaisille sienille - **syntyy vettä, lämpöä ja hiilidioksidia**
 - puu lahoaa (käytetään energiaksi hapettumisreaktioiden kautta)

Ketju metsästä tuotteiksi suunniteltava optimaaliseksi.

Palamistuotteet: TUHKAN ALKUAINEMÄÄRITYKSIKSIÄ

Aine	Menet.	LT	PT	TT (LT)	KT
23 Na	MS	0,30	0,47	0,27	0,37
	AES	0,34	0,54	0,28	
24 Mg	MS	3,7	2,6	1,5	4,7
	AES	4,1	3,4	1,7	
27 Al	MS	1,3	1,8	2,5	0,67
	AES	1,5	2,1	2,3	
31 P	MS	2,0	1,2	1,0	
	AES				
39 K	MS	5,3	4,3	0,65	12
	AES	6,4	5,8	0,69	
44 Ca	MS	22	15	9,6	22
	AES	29	23	19	
52 Cr	MS	0,0039	0,0023	0,0056	0,0027
	AES	0,0060	0,0046	0,0055	
55 Mn	MS	1,4	0,92	0,53	1,5
	AES	1,6	1,2	0,57	
56 Fe	MS	1,5	1,4	5,2	0,19
	AES	1,7	4,4	4,4	

Tuorepoltto

Kuivapoltto

LENTOTUHKKA

POHJATUHKKA

TURVETUHKKA

(= turve ja
kuivahake, 1:1)

KOIVUTUHKKA

Jatkoa edelliseen – TULOKSET SUUNTAAN ANTAVIA

LT

PT

TT (LT)

KT

59 Co	MS AES	0,0012 0,0040	0,00087	0,0013	0,004
60 Ni	MS AES	0,0034 0,0050	0,0022 0,0030	0,0039 0,0031	0,0027
63 Cu	MS AES	0,019 0,022	0,0094 0,013	0,0068 0,0064	0,021
66 Zn	MS AES	0,40 0,58	0,057 0,080	0,037 0,031	0,23
75 As	MS AES	0,00069	0,00026	0,0024	
78 Se	MS AES	<0,00030	<0,00019	0	
88 Sr	MS AES	0,11 0,11	0,090 0,10	0,054 0,058	0,19
95 Mo	MS AES	0,00091	0,00039	0,00023	
111 Cd	MS AES	0,0042	0,00018	0,00054	

Jatkoa – NÄMÄ TULOKSET OVAT ALUSTAVIA

			LT	PT	TT (LT)	KT
121 Sb	MS	AES	0,00070	0,00017	0,00013	
133 Cs	MS	AES	0,00031	8,6E-05	8,6E-05	
¹³⁷Cs	GS		6000 Bq/kg	2300 Bq/kg	390 Bq/kg	
137 Ba	MS	AES	0,071 0,032	0,25 0,26	0,025 0,11	0,49
202 Hg	MS	AES	0,0015	4,9E-05	4,4E-05	
208 Pb	MS	AES	0,0027	0,00055	0,0049	0,0037
209 Bi	MS	AES	0,043	0,00022	5,7E-05	
238 U	MS	AES	4,3E-05	5,1E-05	0,00033	
²³⁸U	GS		< 120 Bq/kg		150 Bq/kg	

Tuorepolton hyötyjä

- Poltossa hakkeen **vesi ensin kaasuksi, joka tiivistetään takaisin nestemäiseksi** aktiivisessa lämmön keräimessä ja **lämpö saadaan talteen**.
- Riittävä **vesimäärä** palokaasuissa **siirtää lämmön tehokkaasti** sekä kattilaan, että keräimeen – ei synny hukkaa.
- Terpeenit ja muut **haihtuvat aineet eivät ole kaikki** ehtineet poistua, joten **ei lahoamista ja kemiallisen energian hukkaa**.
- Palavat **orgaaniset yhdisteet ja vesi kuumalla hiilipinnalla** – mahdollinen veden katalyyttinen hajoaminen [vety/happi (vrt. grafiini) – **puhdas palaminen**].
- **CO₂:n keräys** (jos on tarpeen) **helpottuu kylmistä savukaasuista**

Kiitokset TUOHI-hankkeen kaikille osallistujille

(<https://www.seamk.fi/tuohi-hankkeen-tutkimus-energiatehokkuus-ja-taloudellisuus-paranevat-polttamalla-tuorepuuta/>)

ja erityisesti alla esitetyille HY:n työporukalle:

Metsätieteet: Jouko Laasasenaho, Heikki Poso, Anni-Sofia Hoppi, Roope Louhi ja Juha Rikala

Kemia: Juho Koivula, Joonas Hiltunen, Kjell Knappas ja Kari Hartonen



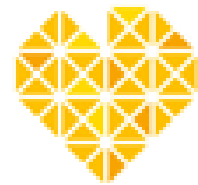
Euroopan maaseudun
kehittämisen maatalousrahasto:
Eurooppa investoi maaseutualueisiin



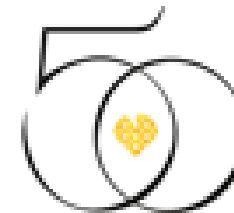
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



KIITOS



Vaasan yliopisto
UNIVERSITY OF VAASA



VAAKAN YLIOPISTO
University of Vaasa

”KAIKENYHTÄLÖ”

- sisältää kaiken toimintaan liittyvän säädettävänä parametreina
- jokainen toiminta-askel hinnoitellaan (jopa kestävältä pohjalta; tutkimuksesta faktoja:
- metsän kasvatus (lannoitus, metsäpohjan soveltuvuus, puulajit, monimuotoisuus), korjuu (menetelmät, sopivuus, ajoitus), varastointi (puskurit, haihtuvat yhdisteet, lahoaminen), poltto (tehokkuus, energian tuotto ja siirto, korroosio), tuotteet (KIERRÄTYS: lämpö, vesi, CO₂, tuhka).
- TULOS: €/m³, markkinoiden mukaiset kustannukset (ympäristökuormitus mukaan ja todelliset ekologiset hinnat?)

Käytetyt menetelmät

Haihtuvat aineet hakelastuista **kaasukromatografisesti** ja tunnistus **massaspektrometrisesti (GC-MS)**. Veden höyrystimme **kuivatuksessa** standardin mukaisesti (**105 °C**) ja kuivapainona käytimme ko. massoja.

Lämpösisältöjen määrittämisessä oli **pommikalorimetri**, johon lisättiin vähän vettä, jotta vakio vedenhöyrönpaineen avulla palamisessa syntyvä/vapautuva **vesi** oli nestemäistä ja energeettisesti **ei vaikuttanut palamisenergian määrittämiseen**.

Tuhkien alkuainepitoisuudet määritettiin neljällä eri tavalla. Inductively coupled plasma-massaspektrometri (**ICP-MS**) ja Microwave plasma-atomiemissiospektrometri (**MP-AES**), tarkemmin **standardilisäysmenetelmällä** (MP-AES) ja radioaktiiviset lisäksi **gamma-spektrometrillä (GS)**.