Tampereen yliopisto

Oskari Haho

TURPEEN POLTOSTA LUOPUMISEN VAIKUTUKSET VOIMALAITOSTEN TOIMINTAAN

Kandidaatintyö
Tekniikan ja Luonnotieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Henrik Tolvanen
Huhtikuu 2021

TIIVISTELMÄ

Oskari Haho: TURPEEN POLTOSTA LUOPUMISEN VAIKUTUKSET VOIMALAITOSTEN TOIMINTAAN
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikka
Huhtikuu 2021

Suomessa uusitumattomattomana polttoaineen pidetyn turpeen käyttö pyritään puolittamaan vuoteen 2030 mennessä. Suomessa turvetta on aktiivisesti käytetty 1970-luvultä lähtien, kun valtio alkoi tukemaan turpeen tuotantoa öljyn hinnan nousun seurauksena. Pelkästään turvetta polttoaineena käyttäviä laitoksia on ollut olemassa, mutta nykyään on siirrytty turpeen ja biomassan seospolttoon, jossa biomassaa ja turvetta poltetaan sekaisin.

Turvetta polttoaineena käyttävistä voimalaitoksista turvetta ei voi korvata kokonaan biomassalla ilman muutoksia voimalaitokseen. Turve toimii voimalaitoksissa suojapolttoaineena, joka suojaa voimalaitoksen kattilaa seospolton aikana biomassassa olevilta yhdisteiltä. Biomassan sisältämät alkalikloridit sitoutuvat tulistimien pinnalle aiheuttaen tulistimiin haitallista korroosiota ja likaantumista. Lisäksi biomassan sisältämät yhdisteet aiheuttavat leijupoltossa petihiekan sintraantumista. Petihiekan partikkelit liimaantuvat yhteen aiheuttaen petihiekan tehokuuden vähentymistä. Turpeen sisältämä rikkiyhdisteet ja alumiinisilikaatit neutraloivat biomassan sisältämien yhdisteiden vaikutukset voimalaitoksen kattilassa. Lisäksi turpeella on biomassaa suurempi lämpöarvo. Turpeen lämpöarvoa ei voi korvata biomassalla, mutta biomassaa voidaan käyttää turpeen tilalla polttoaineena.

Turpeen ominaisuuksien korvaamiseen on kehitetty kaupallisia ja kokeellisia ratkaisuja. Korroosiota ja leijupedin sintraantumista estävät polttoaineen sekaan lisättävät rikkigranulaatti ja kaoliini. Kokeellisissa tutkimuksissa korroosion estossa on tutkittu halloysiitin ja puhdistamolietteen käyttöä. Tehokas korroosionestotapa on sulfaattiliuosten ruiskuttaminen voimalaitoksen tulipesän yläosaan. Korroosioon pystytään vaikuttamaan tulistimen materiaalivalinnoilla. Petihiekan sintraantumiseen pystytään vaikuttamaan vaihtamalla petihiekkamateriaalia. Kvartsista vapaat petihiekkamateriaalit kuten diapaasi ja masuunikuona hidastavat leijupedin sintraantumista. Turpeen lämpöarvon korvaaminen onnistuu biohiilellä tai torrefioiduilla polttoaineilla.

Turpeen vaikutusten korvaaminen vaatii investointeja voimalaitoksiin. Investoinnit kohdistuvat lisäaineiden syöttöjärjestelmiin ja tarvittaessa voimalaitoksen savukaasupuolen muutoksiin. Investointien lisäksi säännöllisiä kuluja tuovat lisäaineiden syöttö voimalaitoskattilaan. Turpeen lämpöominaisuuksia korvaavien biopolttoaineiden, kuten puuhiilen ja torrefiodun pelletin hinnat ovat huomattavasti biomassaan kalliimpaa. Turpeen käytön korvaaminen kokonaan suomalaisella biomassalla on mahdollista, mutta tällöin osa lämmön ja sähkön tuotannosta täytyy korvata lämpöpumpuilla ja tuulivoimalla.

Avainsanat: turve, seospoltto, polttoaine, voimalaitos, biomassa, lämmöntuotanto, sähköntuotanto

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto 1
2 Turpeen käyttö voimalaitoksissa 3
2.1 Turpeen muodostuminen ja ominaisuudet 3
2.2 Turpeen käyttö polttoaineena 5
2.3 Turpeen seospolton vaikutukset voimalaitoskattilassa 7
3 Turpeen ominaisuuksien korvaajat 11
3.1 Korroosion ehkäisy kattilassa 11
3.1.1 Rikkigranulaatti 11
3.1.2 Ammoniumsulfaatti 11
3.1.3 Kaoliini 12
3.1.4 Muiden yhdisteiden syöttö kattilaan 13
3.1.5 Tulistimien pinnoitus ja materiaalit 13
3.2 Pedin sintraantumisen estäminen 14
3.2.1 Rikkigranulaatti 14
3.2.2 Kaoliini 14
3.2.3 Petihiekkalaadun vaihto 14
3.3 Polttoaineratkaisut lämpöarvon kasvattamiseen 15
4 Ratkaisujen vertailu ja toteutettavuus 17
5 Yhteenveto ja johtopäätökset 20
Lähteet 21

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BFB	leijupetikattila
CFB	kiertopetikattila
CHP	sähkön ja lämmön yhteistuotantolaitos
EFB	öljypalmun tyhjä hedelmärypäs
HOB	lämpökattila
MJ	megajoule
MW	megawatti
MWH	megawattitunti
PJ	petajoule
ppm	miljoonasosa
TWh	terawattitunti

1 JOHDANTO

Suomessa on viime aikoina keskusteltu uusiutumattomana polttoaineena pidetyn turpeen käytön vähentämisestä ja lopettamisesta [1]. Keskustelu turpeen poltosta luopumisesta nousi pinnalle syksyllä 2020, kun Suomen hallitus päätti korottaa energiaturpeen veroa käyttökohteesta riippuen 2,7–2,5 €/MWh osana valtion talousarvioesitystä vuodelle 2021 [2]. Samassa talousarvioesityksessä hallitus esitti tavoitteen, jossa turpeen energiakäyttö puolitettaisiin vuoteen 2030 mennessä.

Turvetta vastustetaan sen uusiutumattomuuden vuoksi. Turpeen polttaminen tuottaa Tilastokeskuksen päästökertoimien mukaan enemmän hiilidioksidipäästöjä energiayksikköa kohden kuin kivihiilen polttamien [3]. Turpeen tuotanto kuormittaa myös vesistöjä ravinteilla, raudalla, kiintoaineilla ja humuksella [4]. Turpeella on Suomessa kotimaisena polttoaineena rooli huoltovarmuudessa. Huoltovarmuuskeskus maksaa suurille turpeentuottajille turpeen turvavarastoinnista turpeentuotantoalueella [5]. Sitran arvioinnissa turpeen työllisyysvaikutukset ovat noin 2 500 henkilötyövuotta Suomessa [6], kun taas VVT:n laskelmissa viitataan Flyktmanin esitelmään, jonka mukaan työllisyysvaikutukset ovat Suomessa 12 350 henkilötyövuotta. [5] Turpeen käytön lopettaminen vaikuttaa turvetta polttavan voimalaitoksen toimintaan monella eri tavalla. Turpeen lämpöarvo on biopolttoaineita korkeampi, joten laitoksesta ei välttämättä saada haluttuja tehoja irti. Toinen merkittävä tekijä on turpeen toiminta suojapolttoaineena eli sen sisältämät yhdisteet suojaavat kattilan tulistimia biopolttoaineiden klooriyhdisteiden aiheuttamalta likaantumiselta ja korroosiolta. Suojaominaisuudet aktivoituvat seospoltossa, jossa turvetta ja biopolttoaineita poltetaan tiettynä seoksena voimalaitoksessa. [7]

Turpeesta luopumimista on tutkittu useissa suomalaisissa julkaisuissa. Suomessa VTT Oy on aktiivisesti tutkinut turpeen polttoa ja biomassaan polttamiseen liittyvien haasteiden ratkaisuja. Käytännön ratkaisuja turpeesta luopumisen vaikutuksesta on tutkinut Pursiala 1- voimalaitoksen tapauksessa Antti Heinikainen diplomityössään. Tutkimuksessa oli kaksi vaihtoehtoa: joko muokata tulistimien rakennetta tai lisätä järjestelmään rikinsyöttölaitteisto. Tulistimen muokkaamisen hinta lähenteli uutta voimalaitosinvestointia, joten rikinsyöttölaitteiston tarkastelu nousi pääaiheeksi. [8] Rikinsyöttölaitteistoja on diplomityön mukaan käytössä Kraftringen Energi Lundin Voimalaitoksella Ruotsissa ja Jyväskylän Energian Keljonlahden voimalaitoksella. Molemmat järjestelmät ovat Sumitomo SHI FW:n suunnittelemia. [8] Rikin lisäksi on tutkittu kaoliini nimisen mineraalin käyttöä polttoaineeseen lisättynä [9]. Polttoaineeseen lisättävien lisäaineiden lisäksi on tutkittu suoraan voimalaitoskattilaan polton aikana ruiskutettavien lisäaineiden käyttöä. VTT:n ja

Åbo akademin tutkimuksessa kattilan yläosasta ruiskutettiin suuttimella pisaroita, jotka sisälsivät alumiini- tai rautasulfaatteja. [10]

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää turpeen polton vaikutuksia voimalaitoskattilassa ja vaikutuksien korvattavuus. Tämä työ pyrkii vastaamaan seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

1. Kuinka paljon ja minkä tyylisissä laitoksissa turvetta käytetään Suomessa?
2. Minkälaiset ovat turpeen ominaisuudet polttoaineena verrattuna mahdollisiin korvaajiin?
3. Mitä teknisiä muutoksia tarkastellun tyylisiin voimalaitoskattiloihin tulee tehdä ja kuinka helposti muutokset ovat toteutettavissa mikäli turpeesta luovutaan?

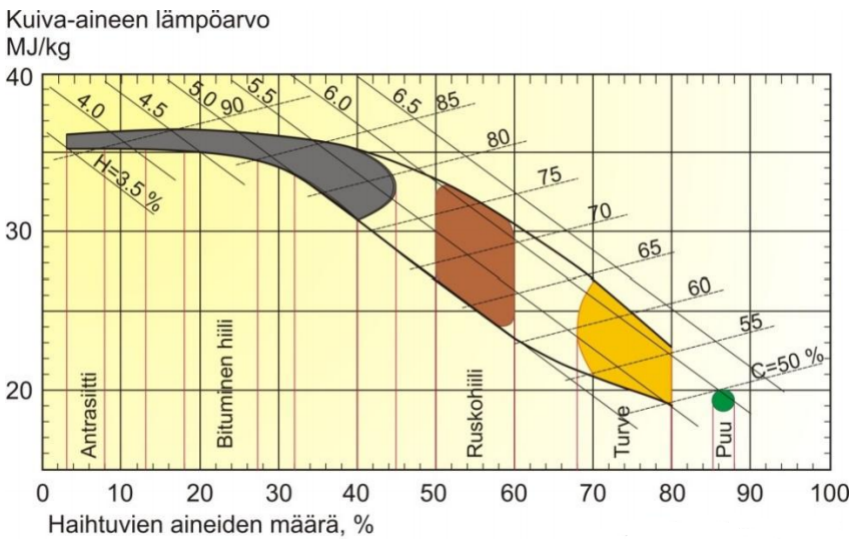
Työ alkaa johdannosta, jossa käsitellään aiheen taustat ja tehtyjä tutkimuksia. Kappaleessa 2 käsitellään turpeen ominaisuuksia ja käyttöä polttoaineena. Lisäksi kappaleessa käsitellään turpeen palamista voimalaitoksen kattilassa. Kappaleessa 2 vastataan tutkimuskysmyksiin 1 ja 2. Kappaleessa 3 käsitellään turpeen ominaisuuksien korvaajia. Kappaleessa 3 tarkastellaan voimalaitosten teknisiä muutoksia. Kappaleessa 4 vertaillaan eri ratkaisuja keskenään ja tuodaan esille kaupallisessa käytössä olevia ratkaisuja. Kappaleessa 4 esitetään teknisten ratkaisujen kustannuksia. Kappaleessa 5 on johtopäätökset ja yhteenveto.

2 TURPEEN KÄYTTÖ VOIMALAITOKSISSA

2.1 Turpeen muodostuminen ja ominaisuudet

Turve on epätäydellisen hajoamisen tuloksena muodostunutta suokasvien jäännöksiä sisältävää eloperäistä maa-ainesta. Kuolleista suokasveista noin 80–95 % hajoaa hapellisessa hajotuksessa suon veden yläpuolella olevassa osassa kaasuiksi. Pääosa hajotuksessa syntyvästä kaasusta on hiilidioksidia. Turpeen hiilipitoisuuden kannalta merkittävin tekijä on orgaanisen aineen viipyminen hapellisissa olosuhteissa. Loput kuolleesta kasvimassasta päätyy 50–200 vuoden sisään hapettomaan veden alla olevaan osaan, jossa aineksen hajoaminen on hidasta. Veden alla turpeen hiiliyhdisteet hajoavat anaerobisten bakteerien vaikutuksesta metaaniksi. [11, s. 17] Suomen ensimmäiset suot alkoivat kehittyä yli 10 000 vuotta sitten jäätikön sulaessa pois Suomen alueelta.

Turpeen ominaisuudet polttoaineena vaihtelevat turvelajien ja maatumisasteen mukaan. Pääturvelajeja ovat Suomessa kasvitieteellisen koostumuksen mukaan rahkaturpeet, saraturpeet ja ruskosammalturpeet. Turvelaji koostuu yleensä kahdesta pääturvelajista, mutta edellä mainitut päälajit voivat esiintyä myös yksinään. Maatumisaste määritellään H-arvolla, jonka asteikko on 1–10, missä H1 on täysin maatumatonta kasviainesta ja H10 on täysin maatunutta turvetta. [7] Turpeen kuiva-aineiden koostumus on seuraava: tuhka 4–10 %, hiili 20–30 % ja haihtuvat aineet 66–70 %. Turpeessa on puuta vähemmän haihtuvia aineita ja enemmän hiiltä, joten sen lämpöarvo on puuta korkeampi. [7] Haihtuvien aineiden määrän ja kuiva-aineiden lämpöarvon välistä suhdetta kuvataan kuvassa 2.1 Van Krevelen diagrammilla, jossa kuvataan biomassan kehittymistä kivihiileksi.



Kuva 2.1. *Van Krevelen diagrammi. Kuva VTT [7]*

Turpeen maatumisasteen noustessa nousee turpeen lämpöarvo. Lämpöarvon kasvu aiheutuu maatumisesta johtuvasta orgaanisen aineksen hiilipitoisuuden noususta ja turpeen tiheyden kasvusta. Lämpöarvon nousu maatumisen edetessä riippuu turvelajeista. Rahkapitoisissa turvelajeissa maatumisasteen nousulla on merkittävä vaikutus lämpöarvoon, kun taas sarapitoisissa turpeissa vaikutus on pieni. [12] Turpeen lämpöarvoon vaikuttavat turvelajien fysiologiset ja kemialliset ominaisuudet. Turpeen energiasisältöön vaikuttavat lisätekijät, kuten puuaines, tupasvilla, varpuaines, raate, ja suoleväikkö, jotka nostavat rahkaturpeen lämpöarvoa. Lisätekijät voivat heikentää huonosti maatuneen saraturpeen lämpöarvoa, mutta hyvin maatuneilla saraturpeilla ne nostavat lämpöarvoa. [12]

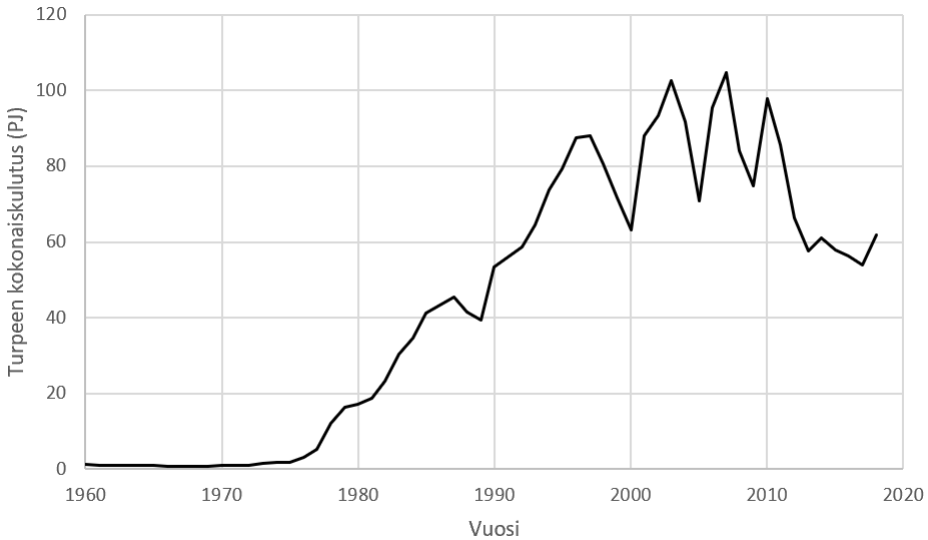
Taulukko 2.1. *Jyrsinturve ja männyn kokopuuhake*

Jyrsinturpeen ja männyn kokopuuhakkeen ominaisuuksien vertailu		
Ominaisuus	Jyrsinturve	kokopuuhake
Tehollinen lämpöarvo, MJ/kg	20,75	19,60
Energiatiheys, MWh/m^3	0,88	0,80
Kosteus, p-%	47,20	60,00
Kuiva-ainepitoisuus massaprosentteina		
Hiili, C	53,73	51,80
Vety, H	5,58	6,10
Typpi, N	1,69	0,30
Happi, O	32.97	41,20
Rikki, S	0,22	0,01
Tuhka	5,70	0,60
Haihtuvat aineet	68,15	79,00

Turpeen ominaisuuksissa korostuu korkea noin 0,1–0,3 % kuiva-aineiden rikkipitoisuus verrattuna puupolttoaineiden 0,01–0,09 % rikkipitoisuuteen. [7] Turpeen korkea rikkipitoisuus johtuu ympäristön mineraalimailta huuhtoutuvan veden sisältämän rikin sitoutumista turpeeseen [13]. Rikki voi myös kulkeutua turpeeseen kasvillisuuden kautta maaperän liejukerroksesta [14]. Turpeen tuhkapitoisuus on biomassan 0,3–4,0 % tuhkapitoisuutta suurempi. [7] Turpeen epäorgaaninen aines eli tuhka voidaan jakaa alkuperänsä perusteella primääriseen ja sekundääriseen tuhkaan. Ensin mainittu on peräisin turvetta muodostavista kasveista. Sekundäärisen tuhkan ainesosat ovat joutuneet turpeeseen suon kehityksen kuluessa esimerkiksi pölyn tai tulvan tuomana [12]. Tuhkapitoisuus nousee maatumisasteen noustessa [12]. Maatumisprosessiin liittyy mineralisaatio, jossa orgaaniset yhdisteet muuttuvat epäorgaaniseksi yhdisteiksi kuten kivennäisaineiksi [12].

2.2 Turpeen käyttö polttoaineena

Turpeen käyttöä Suomen energiantuotannossa edistettiin 1940-luvulla toisen maailmansodan aiheuttaessa polttoainepulaa Suomessa. Maailmasodan aiheuttaman turpeen käytön kasvu tyrehtyi 1950-luvulla halvan öljyn ja kivihiilen tullessa Suomen markkinoille ja alkoi vaikuttaa siltä, että turpeen käyttö energianlähteenä hiipuu kokonaan pois Suomesta. [11, s.84]. Öljyn hinnan nousun seurauksena 1960-luvun lopulla poliitikot ja virkamiehet alkoivat valmistautua tulevaisuuteen ja valtioneuvosto antoi Valtion polttoainekeskukselle, nykykyiselle Vapo Oy:lle tehtävän kehittää turpeen käyttöä Suomessa. [11, s.84] Lopulta valtioneuvosto hyväksyi vuosina 1971 ja 1974 turvetuotannon kehittämisohjelmat. Kehittämisohjelmissa valtio antoi Vapolle määrärahat soiden, koneiden ja henkilökunnan hankkimiseksi. [11, s.84-85]



Kuva 2.2. *Turpeen energiakäyttö Suomessa vuosina 1960–2018 [15]*

Energiaturve jakaantuu jyrsinturpeeseen ja palaturpeeseen. Jyrsinturpeen osuus kaikesta turpeen käytöstä on noin 90 % [5]. Jyrsin- ja palaturpeet eroavat tuotantotavoiltaan.

Palaturpeen tuotannossa turvemassa jyrsitään irti, tiivistetään ja puristetaan suutinosan läpi paloiksi, jotka jätetään kuivumaan kentälle. Jyrsinturpeessa turve jyrsitään irti kentästä ja jätetään kuivumaan. Molemmissa tuotantotavoissa turvetta käännellään, jotta se kuivuu tasaisesti. Lopulta turve karhetaan ja kerätään turvesuolla aumoihin, jotka toimivat turpeen varastoina. [11, s.100–106]

Palaturvetta käytetään Suomessa pääosin arinakattiloissa, jotka tuottava kaukolämpöä [16]. Jyrsinturvetta käytetään pääosin leijukerroskattiloissa. [16]. Leijukerrostekniikka onkin vallitseva polttotekniikka yli 5 MW kattiloilla [5]. Turvetta käytettiin alkuaikoina polttoaineena pölypolttolaitoksissa, mutta nykyään VTT:n vuoden 2010 artikkelissa mainituista [5] Kuopion ja Haapaveden voimalaitoksista enää Haapaveden laitos toimii pölypolttolaitoksena. Kuopion Haapaniemi 2 voimalaitos muutettiin vuonna 2013 leijukerrospolttolaitokseksi. [17] Haapaveden voimalaitos on tällä hetkellä tehoreservissä. Voimalaitoksen ympärille suunnitellaan biojalostamoa, jolloin voimalaitoksen polttoaineseos muuttuu puupainotteiseksi. [18]

Turpeen osuus Suomen energian kokonaiskuluksesta vuonna 2019 oli 4 % [19]. Kaukolämmöntuotannossa turpeella on vielä merkittävä rooli polttoaineena. Energiateollisuus Ry:n tilastojen mukaan kaukolämmöstä tuotettiin 15,1 % vuonnna 2019 turvetta polttamalla [20]. Tilaston mukaan Suomessa on 28 kuntaa, joiden pääasiallinen lämmönlähde on turve. Hiilineutraaliin kaukolämmöntuotantoon on vielä matkaa tilastojen mukaan, sillä 45 % lämmöstä tuotettiin uusiutumattomilla polttoaineilla, kuten kivihiilellä, maakaasulla ja öljyllä [20]. Energiaturpeen kulutus vakiintui 2010-luvulla vuoden 2011 yli 90 PJ/a:n 12 kk. liukuvalla summalla lasketusta kulutushuipusta noin 60 PJ/a:n keskimääräiseen kulutukseen vuosina 2013–2019. Vuoden 2020 lopussa ennakollinen arvio viimeisen 12 kk. liukuvasta summasta läheni 40 PJ/a. [21] Kuvaan 2.2 on merkitty turpeen energiakäyttö vuosina 1960–2018. Kuvaan 2.2. on merkitty turpeen vuosikulutuksen toteutumat. AFRY Oy:n Työ- ja elinkeinoministeriölle tekemän selvityksen mukaan vuonna 2040 turvetta käytetään noin 2 Twh/a (7.2 PJ/a), jos olemassa oleviin laitoksiin ei tehdä lisäinvestointeja, joilla korvataan turpeen käyttö. Arvio perustuu voimalaitosten käyttöikään, joka on noin 40 vuotta. [22]

AFRYn raportissa erilaisille voimalaitoksille on arvioitu turpeen tekninen käyttöminimi eli määrä turvetta, jota vähintää pitää polttaa aiheuttamatta kattilaan vaurioita. Lämpökattiloissa (HOB) turpeen tekninen käyttöminimi on 0 %. Lämpökattiloiden paine ja lämpötila ovat matalia, joten korrosoivia olosuhteita ei synny. [22] Sähkön ja lämmön yhteistuotantolaitoksissa (CHP) on käytössa seuraavia kattilatyyppejä: kiertopetikattila (CFB), leijupetikattila (BFB) ja arinakattila. Arina- ja leijupetikattiloissa turpeen tekninen käyttöminimi on 25 %. [22] Vuoden 2000 jälkeen rakennetuissa kiertopetikattiloissa tekninen käyttöminimi on 0 %, kun taas vuotta 2000 ennen rakennetuissa kiertopetikattiloissa turpeen tekninen käyttöminimi on 25 %. Välttämättä kaikissa uusissakaan CFB- kattiloissa ei voida polttaa 100 % biomassaa teknisten syiden takia. [22]

2.3 Turpeen seospolton vaikutukset voimalaitoskattilassa

Suomessa monessa voimalaitoksessa on käytössä seospoltto, missä biomassaa ja turvetta poltetaan sekaisin. Syynä tähän on turpeen sisältämät rikkiyhdisteet ja alumiisilikaatit, jotka reagoivat biomassan sisältämien klooriyhdisteiden kanssa vapauttaen vetykloridia. [7]. Biomassan pienikin 0,02–0,03 m-% kloorikonsentraatio aiheuttaa tulistimien likaantumista ja korroosiota. [23]. Korroosio lyhentää tulistimien käyttöikää ja likaantuminen vähentää tulistimien lämmönsiirtokykyä, joka vaikuttaa voimalaitoksen hyötysuhteeseen. Kloorin aiheuttamat ongelmat voidaan välttää pitämällä höyryn lämpötila alle 450 ℃ [24]. Paremman hyötysuhteen takia voimalaitosten tuottaman höyryn lämpötilaa pyritään nykyään nostamaan voimalaitoksen materiaalien kehityksen mukana ja höyryn lämpötila on yli 450 °C CHP-voimalaitoksissa.

Biomassan sisältämät klooriyhdisteet, jotka ovat pääasiassa kaliumkloridia (KCl) ja natriumkoloridia (NaCl), tiivistyvät jäähtyessään tulistimien pinnalle. Seospoltossa turpeen rikistä muodostuva rikkidioksidi (SO_2) reagoi klooriydisteiden sekä veden ja tarvittessa hapen kanssa muodostaen vetykloridia (HCl) ja kalium- tai natrium-hyposulfiittia (K_2SO_4, Na_2SO_4). [23, 24, 25]

$$2MCl + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow M_2SO_4 + 2HCl \tag{2.1}$$

Kaavassa M on Na tai K. Reaktiossa rikkidioksdin (SO_2) ja hapen (O_2) välillä tapahtuu hapettumisreaktio, jonka tuloksena on rikkitrioksidi (SO_3). Hapettumisreaktio on rajoittava tekijä reaktiossa ja rikkidioksidin happettuminen on hidasta alle 900 °C asteessa. [26]

Alummiinisilikaatit ovat kemiallisia yhdistetä, jotka muodostuvat alumiinioksidista (Al_2O_3) ja piidioksidista (SiO_2) . Yksi alumiinisilikaattien reaktioista on kaoliinin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ja kooriyhdisteiden välinen reaktio. Kaoliini hajoaa 400-600 °C metakaoliiniksi veden poistuttua yhdisteestä [27].

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2 \tag{2.2}$$

Metakaoliini reagoi NaCl:n tai KCl:n kanssa vapauttaen suolahappoa. [23, 25, 27]

$$Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2MCl + H_2O \rightarrow 2MAlSiO_4 + 2HCl \tag{2.3}$$

Kaavassa M on K tai Na. Kaliumimkloridi voi lisäksi reagoida metakaoliinin kanssa muodostaen leusiittiia ($KAlSi_2O_6$) seuraavalla reaktiolla [27].

$$Al_2O_3 + 2SiO_2 + SiO_2 + KCl + H_2O \rightarrow 2KAlSi_2O_6 + 2HCl \tag{2.4}$$

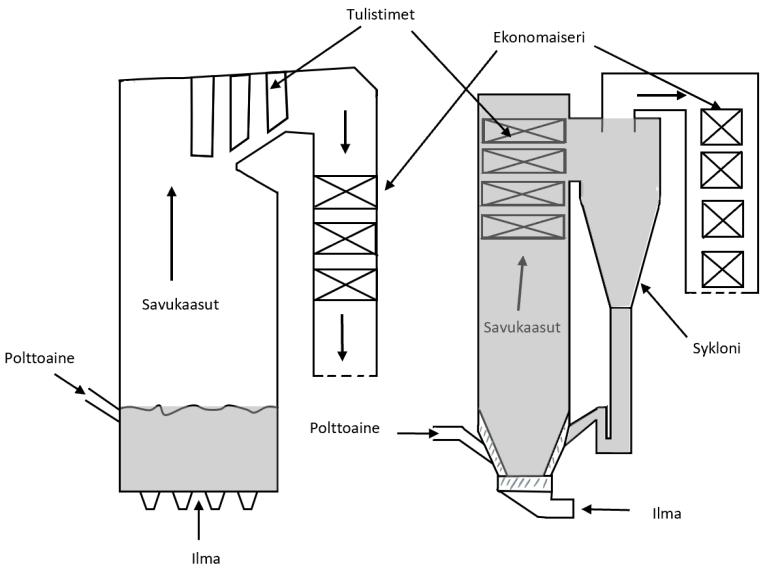
Vetykloridia (HCL) muodostavien reaktioiden 2.1, 2.3 ja 2.4 teho perustuu siihen, että vetykloridi ei kondensoidu tai kerrostu muiden alkalikoridien tapaan kattilan pinnoile. [25]

Seospoltossa turpeen ja biomassaan välistä suhdetta, jossa kattilaan ei tule vaurioita, voidaan arvioida kahdella indeksillä: molaarisella S/Cl suhteella ja molaarisella (2S+Al)/Cl

suhteella [23]. Indeksit perustuvat rikin ja alumiinisilikaattien kykyyn tuhota korrosoivia alkalikloridejа kattilassa [23]. S/Cl- indeksi kuvaa turpeen sisältämän rikin ja biomassan sisältämän kloorin suhdetta. (2S + Al)/Cl suhteessa on otettu huomioon turpeen sisältämän rikin lisäksi turpeen alumiinipitoisuus. Suomalaisen turpeen alumiinipitoisuus on pieni, joten S/Cl indeksin käyttäminen voi riittää jos tutkitaan biomassan ja turpeen välistä suhdetta. [23] Ahon tutkimuksessa viitataan VTT:n tutkimukseen, jonka mukaan pieninmmät tulistimien vaurioitumista ehkäisevät suhteet ovat S/Cl = 3 ja (2S + Al)/Cl = 14 [23]. Selvittämällä biomassan klooripitoisuus ja turpeen rikki- ja alumiinipitoisuus voidaan arvioida maksimaalinen kattilalle turvallinen biomassan osuus polttoaineesta, joka tutkimuksessa vaihteli 60–80 % välillä, kun suojaavana poltto-aineena oli suomalaista turvetta. [23]

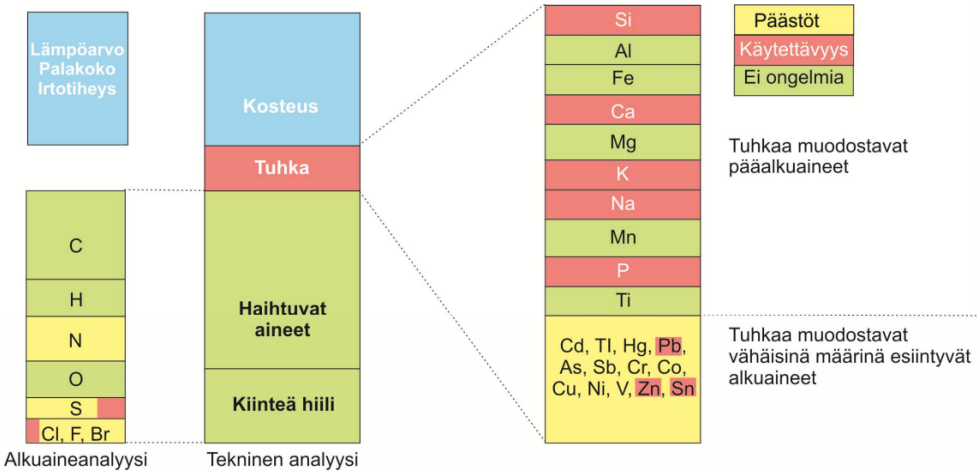
Puhtaan biomassan polttaminen leijupetikattilassa voi aiheuttaa leijupedin kvartsihiekan sintraantumista, minkä seurauksena polttamisen hyötysuhde laskee ja lopulta seurauksena voi olla voimalaitoksen ylimääräinen alasajo. [28] Sintraantuminen johtuu polttoaineen sisältämän kalsiumin, kaliumin ja muiden alkalien reagoinnista kvartsihiekan kanssa, jolloin ne muodostavat alhaisessa lämpötilassa sulavia silikaattiyhdisteitä. [29] Turpeen polttaminen biomassan seassa voi estää hiekan sintraantumisen. [28] Mahdollinen syy turpeen sintraantumisen estävästä vaikutuksesta on turpeen sisältämä rikki, joka reagoi biomassan sisältämien alkalien, kuten kaliumin (K), kanssa muodostaen alkalisulfaatteja. Alkalisulfaateilla on korkeampi sulamislämpötila ja ne muodostavat pieniä kondensoituneita partikkeleita, jotka eivät reagoi kvartsin kanssa. Pienet partikkelit kulkeutuvat helpommin pois leijupediltä. [28] Toinen selitys turpeen hiekan sintraantumisen estävälle vaikutukselle alkaleiden kemiallinen ja fyysinen absorbtio turpeen sisältämien mineraalien ja tuhkan kautta. [28] Lundholm et.al :n tutkimuksessa havaittiin että vain 5 % osuus tietyn alueen turvetta polttoaineen seassa estää petihiekan sintraantumisen ja turpeen osuus polttoaineesta ei tarvitse nousta yli 30% sintraantumisen estämiseksi. [28]

Puupolttoaineiden osuuden kasvattaminen voi alkalikloridien aiheuttaman kuumakorroosion ja petihikan ongelmien lisäksi aiheuttaa lämmönsiirtopintojen likaantumista, nuohoustarpeen kasvamista, omakayttötehon kasvamista, sekä suurempia savukaasumääriä, jotka johtavat höyryntuotannon laskuun. [22] Puupolttoaineissa on suurempi kosteuspitoisuus kuin turpeessa. Kosteus heikentää tehollista lämpöarvoa ja lisää savukaasuvirtaa, mitkä heikentävät kattilan hyötysuhdetta. [7] Savukaasuvirran suureneminen voi laskea höyryn tuotantomääriä, sillä savukaasukanavat, savukaasupuhallin ja puhdistuslaitteet ovat mitoitettu polttoaineseokselle, joka sisältää turvetta [22]. Puupolttoainelajien tehollinen lämpöarvo (MJ/kg) on muutamia poikkeuksia, kuten koivunkuorta, lukuun ottamatta turpeen lämpöarvoa pienempi. [7, s. 64] Tämä tarkoittaa sitä, että puupolttoainemassaa pitää syöttää kattilaan turvetta enemmän, jotta saadaan haluttu lämpöenergian määrä ulos kattilasta. Lisääntynyt polttoaineen massavirta on suoraan verrannollinen savukaasujen määrän lisääntymiseen.



Kuva 2.3. *BFB ja CFB kattilat. Kuva muodostettu lähteistä [30, 31]*

Kuvassa 2.3 on esitetty leijupetikattila (BFB) ja kiertoleijukattila (CFB). Vasemmalla oleva kattila on leijupetikattila ja oikealla oleva kattila on kiertoleijukattila. Kuvassa tummilla alueilla tapahtuu tuhkan sulamista pinnoille (eng. slagging), joka vaikuttaa muun muassa petihiekan toimintaan. Vaalealla alueella tuhka likaa pintoja ja muodostaa kerrostumia pinnoille. (eng, fouling). Kuvaan on osoitettu tulistimien ja ekonomaiserin sijainnit.



Kuva 2.4. *Polttoaineanalyysin tulosten yhteys polttoon. Lähde: VTT /Valmet Oy. [7, s. 198]*

VTT:n kuvassa havainollistetaan polttoaineessa olevin yhdisteiden määrää ja niiden osuuksia polttoaineesta. Vihreä väri kuvaa alkuaineita, jotka eivät aiheuta polttoprosessissa ongelmia. Punaisella värillä on kuvattu alkuaineet, jotka vaikuttavat voimalaitoksen käytettävyyteen. Päästöjä aiheuttavat alkuaineet on kuvattu keltaisella värillä. Turpeen ja biomassan seospolton mekanismeissa näkyvät tuhkasta polttoon tulevat alkalit Kalium (K) ja Natrium (Na) sekä poltto-aineen haihtuvissa aineissa sijaitsevat kloori (Cl) ja rikki (S).

Turpeen eduista berratuna biomassaan on sen varastoitavuus. Turvetta pystytään varastoimaan ylivuotisesti turvesoiden yhteydessä oleviin aumoihin ilman merkittäviä varastotappioita. [5] Esimerkiksi huoltovarmuuskeskus maksaa turpeentuottajille turpeen varmuusvarastoinnista kolmen vuoden sopimuskausilla. Sopimuskausien aikana varmuusvarastoa ei saa käyttää ilman painavaa syytä. [5] Biomassan osalta kosteus lisää varastointintappioita, sillä kosteus vaikuttaa kuiva-aineden määrään polttoaineessa. Biomassassa kuiva-aineiden vähentyminen johtuu mikrobiologisista hajoamisesta biomassassa. [32] Esimerkiksi hakkutähteiden kuiva-ainetappiot olivat 9–18 % 9–12 kk varastointiajan jälkeen [7].

Taulukkoon 2.2 on kerätty yhteenveto turpeen polttoainekäytön hyvistä ja huonoista puolista. Tilastokeskuksen mukaan jyrsinturpeen hiilidioksidin päästökerroin energiayksikköä kohden on 107,6 CO_2 t/TJ, kun taas kivihiilen päästökerroin on 93,1 CO_2 t/TJ. Palaturpeen päästökerroin on 103,2 CO_2 t/TJ. [3]

Taulukko 2.2. *Turve polttoaineena*

Hyvät puolet	Huonot puolet
Korkea lämpöarvo	Uusiutumaton polttoaine
Suojaa kattilaa korroosiolta	Korkea päästökerroin
Estää leijupedin sintraantumista	
Varastoitavuus	

Turpeella on monia hyviä teknisiä ominaisuuksia polttoaineena, jotka näkyvät biomassan seospolton ja varastoinnin aikana. Huonot vaikutukset kohdistuvat turpeen hiilidioksidipäästöhin ja korkeaan päästökertoimeen.

3 TURPEEN OMINAISUUKSIEN KORVAAJAT

3.1 Korroosion ehkäisy kattilassa

3.1.1 Rikkigranulaatti

Rikkigranulaatti (granulated sulphur) on rakeistettua rikkiä, jonka rikkipitoisuus tuotteesta riippuen on jopa yli 99 % [33]. Rikkigranulaattia käytetään vähentämään turpeen sisältämän rikin merkitystä. Rikkigranulaattia käyttäviä laitoksia on käytössä mm. Suomessa ja Ruotsissa. [8] Jyväskylän Keljonlahdessa on käytössä rikinsyöttöjärjestelmä, missä siilossa olevaa rikkigranulaattia syötetään polttoainehihnalle, josta rikki menee tulipesään [8]. Rikki on räjähdysherkkää ja, mikä on otettava huomioon laitoksia suunniteltaessa [8]. Puhdas rikki palaa kattilassa muodostaen rikkidioksidia. [26]

$$\mathrm{S} + \mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{SO}_2 \tag{3.1}$$

Rikkidioksin muodostumisen jälkeen rikkigranulaatin aiheuttamat reaktiot kattilassa muodostuvat luvussa 2.3 esitetyn reaktion 2.1 mukaan. Rikkiä poltettaessa alkalikoridien sulfaatiota hidastaa rikkidioksidin SO_2 hapettuminen rikkitrioksidiksi SO_3, joka on reaktion 2.1 rajoittava tekijä. Reaktionopeuteen vaikuttaa lämpötila, sillä alle 900 °C asteessa rikkidioksidin hapettumien on hidasta. [26] Kokeellisissa testeissä kaliumkloridin määrä savukaasuissa saatiin laskemaan 36–26 ppm:stä 10 ppm:ään, kun S/Cl suhde on 6,4 [26].

3.1.2 Ammoniumsulfaatti

Ruotsalaisen Vattenfall AB:n tyrtäryhtiö ChlorOut AB on kehittänyt ja patentoinut tekniikan, jossa ammoniumsulfaattia ruiskutetaan savukaasuihin ennen tulistimia. [34, 35] Ammoniumsulfaatin ruiskutusta ohjaa IACM- järjestelmä (in-situ alkali chloride monitor), joka mittaa rikkidioksidin (SO_2) sekä natrium- kaliumkloridien (NaCl, KCl) konsentraatioiden summaa. IACM sijaitsee kattilassa ennen tulistimia tai tulistinparien välissä. [35] Munksundin voimalaitoksesssa Ruotsissa ammoniumsulfaattia syöttävä suutin ruiskuttaa liuosta BFB- kattilan nokan kohdalle [35]. Chalmersin yliopiston 12 MW CFB-laitoksessa ammoniumsulfaattiliuosta syöttävä suutin sijaitsee tulipesän ja syklonin yhtymäkohdassa. [36]

Ammoniumsulfaatti ($(NH_4)SO_4$) reagoi savukaasujen sisältämien kaliumkloridien (KCl)

kanssa muodostaen vetykloridia (HCl). Reaktio on kaksiosainen, ensin Ammoniumsulfaatti hajoaa ammoniakiksi (NH_3), rikkitrioksidiksi (SO_3) ja vedeksi (H_2O). Toisessa reaktiossa rikkitrioksidi ja vesi reagoivat kaliumkloridin kanssa muodostaen vetykloridia ja kaliumsulfaattia (K_2SO_4). [35].

$$(NH_4)SO_4 \rightarrow 2NH_3 + SO_3 + H_2O \tag{3.2}$$

$$SO_3 + H_2O + 2KCl \rightarrow 2HCl + K_2SO_4 \tag{3.3}$$

Reaktiossa 3.2 muodostuva ammoniakki vähentää typpioksidien määrää SNCR-reaktiossa ja toimii typpioksidi-päästöjen vähentäjänä.

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{3.4}$$

Vattenfall AB:n patentissa todetaan että järjestelmässä voidaan käyttää ammoniumsulfaatin lisäksi ammoniumvetysulfaattia ((NH_4HSO_4) ja rauta(II)sulfaattia ($FeSO_4$). Sulfaatit annostellaan kattilaan vesiliuoksina. Lisäksi liuoksessa on rikkihappoa (H_2SO_4) vaihtelevalla konsentraatiolla. [37] Suomalaisessa tutkimuksessa kattilaan ruiskutettavina sulfaattiliuoksina käytettiin rauta(III)sulfaattia ($Fe_2(SO_4)_3$) ja alumiinisulfaattia ($Al_2(SO_4)_3$) [38]. Sulfaattilioksilla ei ole räjähdysvaara samanlaista räjähdysvaara kuin rikkigranulaatilla. Sulfaattiliuosten etuihin kuuulu myös liuoksen annosteleminen ruiskuttamalla kattilan yläosasta, mikä helpottaa rikkipäästöjen ja korroosien hallintaa [22]. Ammoniumsulfaatti on kokeellisten tutkimusten perusteella puhdasta rikkiä tehokkaampi aine reagoimaan kaliumkloridin kanssa. Kaliumkloridin (KCl) pitoisuus laski 26–36 ppm:stä 5 ppm:ään kun S/Cl suhde on 2.1 ja pitoisuus oli 2 ppm., kun S/Cl suhde on 3,5 [26]. Ammoniumsulfaatin tehokuuden aiheuttajaksi selitettään rikkitrioksidia (SO_3), joka syntyy ammoniumsulfaatin hajotessa reaktiossa 3.2. Rikktrioksidi reagoi reaktiossa 3.3 veden ja kaliumkloridin kanssa muodostaen vetykloridia. Rikkitrioksidin reagoidessa kaliumkloridin kanssa rajoittavana tekijänä ei ole rikkidioksidin hapettumisreaktiota. [26]

3.1.3 Kaoliini

Kaoliinilla tarkoitetaan savimineraalien ryhmää, joiden yhteinen kemiallinen kaava on $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [27]. Kaoliiniitti on yleisin mineraali kaoliini ryhmässä [27]. Kaoliinin reaktiot mainitaan luvussa 2.3. Reaktiossa 2.2 kaoliini hajoaa veden poistuttua metakaoliniiksi. Reaktiossa 2.3 metakaoliini reagoi NaCl tai KCl kanssa vapauttaen suolahappoa (HCl). Kokeellisssa laboratorio-olosuhteissa kaoliinin on havaittu vähentävän kaasussa olevien kaliumyhdisteiden määrää 70–100 $\%$ [27]. Puupolttoainetta, jonka sekaan on laitettu kaoliinia, poltettaessa tutkimuksissa havaittiin kaoliinin vähentävän alkalien vapautumista 20 $\%$ [27]. Kaoliinin ruiskuttaminen tulipesän yläosaan voi vähentää tarvittavaa kaoliiniannosta, mikä vähentää tulistimiin tiivistyviä alkaleita, mutta silloin kaoliinii ei vai-

kuta pedin sintraantumiseen [39].

3.1.4 Muiden yhdisteiden syöttö kattilaan

Puolalaisessa tutkimuksessa on tutkittu jäteveden puhdistamolietteen, kaoliinin ja halloysiitti-mineraalin käyttöä korroosion estossa poltettaessa jätettä, jonka klooripitoisuus aiheuttaa kattilassa ongelmia. [40]. Halloysiittin koostumuksesta noin 80 % on hydratoitunutta alumiinisilikaattia ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 5H_2O$). Vesi poistuu yhdisteestä noin 400 °C [40]. Veden poistumisen jälkeen halloysiitin kemiallinen kaava on $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [40], joka on vastaava kaoliinin kanssa. Halloysiitin reaktiot kattilassa on kuvattu luvussa 2.3 reaktioissa 2.2 ja 2.3. Halloysiitti sisältää lisäksi rautaoksidia (Fe_2O_3), joka reagoi kaliumkloridin kanssa vapauttaen klooria. [40]

$$4KCl + Fe_2O_3 + O_2 \rightarrow 2K_2Fe_2O_4 + 2Cl_2 \tag{3.5}$$

Tutkimuksessa havaittiin halloysiitin tehokkuuden olevan vertailukelpoinen kaoliinin tehokkuuden kanssa jätettä polttaessa. Halloysiitti sitoi klooria jätelajista riippuen noin 30–10 %. Kaoliini sitoi klooria noin 30–10 %. Tutkimuksessa poltettavia jätelajeja oli 6. Kaoliini sitoi paremmin klooria 4:ssä jätelajissa kuin halloysiitti. [40]

Puhdistamoliete valittiin tutkimukseen, koska liete sisältää paljon alumiinisilikaatteja ja vähän klooria suhteessa poltettavaan jätteeseen. [40] Tutkitun puhdistamolietteen tuhkan koostumus on pääasiassa seuraava: SiO_2 (46 %), Al_2O_3 (11,8 %), CaO (9,2 %) P_2O_5 (12,8 %) Fe_2O_5 (12,8 %) ja SO_3 (3,3 %) [40]. Puhdistamolietteen alkalikloridien sitovia reaktioita voivat olla luvussa 2.3 mainitut reaktiot 2.1 ja 2.3. Alumiinioksidi (Al_2O_3) voi reagoida natrium- tai kaliumkloridin kanssa muodostaen suolahappoa reaktiossa 3.6 [40].

$$Al_2O_3 + 2MCl + H_2O \rightarrow 2MAlO_2 + 2HCl \tag{3.6}$$

Reaktiossa M on K tai Na. Pudistamoliete on myös halpaa ja polttamista harkitaan tehokkaana ratkaisuna lietteen käsittelyyn. [40] Pudistamolietteen tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa on 17,4 MJ/Kg [7]. Kokeellisissa testeissä 25 % osuus puhdistamolietettä erittäin korrosoivan polttoaineen seassa sitoi klooria noin 20 % [40].

3.1.5 Tulistimien pinnoitus ja materiaalit

Tulistimien materiaaleja kehitetään korroosionkestäviksi. Korroosion takia tulistimien vaihto on välillä tarpeellista. Tulistimien materiaaleja kehitellään paremmiksi kehittämällä erilaisia metalliseoksia [41]. Korroosionkestävien materiaalien kehityksessä ideana on seostaa nikkeli-kromi-rauta (Ni-Cr-Fe) seokseen molybdeeniä (Mo) Niobiumia (Nb) ja Piitä (Si) [41]. Korroosion kestävien materiaalien kehityksen pohjana on kolme metalliseostyyppiä, joista on erilaisia versioita. Ensimmäisenä on Cr-Ni-Fe pohjainen austentiittinen ruostumaton teräs, jossa raudan lisäksi on korkea kromi- ja nikkeli-pitoisuus. Toisena kehitys-

suuntana on nikkeliseokset joissa on korkea kromi- ja molybeeni-pitoisuus. Kyseisellä seoksella on korkea korroosionkestävyys mutta materiaaliin voi tulla muutoksia korkeassa lämpötilassa. Kolmantena kehityssuuntana on paljon piitä ja kromia sisältävät nikkeliseokset, joissa on myös rautaa. Piin osuus seoksissa on 3–4 %. Piin osuus seoksissa hankaloittaa putkien valmistusta ja muokkaamista. Lisäksi korroosion kestävyys vaihtelee tulistimien eri osissa [41]. Tulistimia voidaan myös pinnoittaa korroosion kestävillä pinnoitteilla. Käytettäviä materiaaleja ovat muun muassa metallikeraaminen TiO_2-Al_2O_3/625 ja keraaminen ZrO_2. Pinnoitus vähentää korroosion vaikutusta tulistimiin ja pidentää käyttöikää. Keraamien kehitys parantaa pinnoitteiden luotettavuutta. [41]

3.2 Pedin sintraantumisen estäminen

3.2.1 Rikkigranulaatti

Ruotsalaisessa tutkimuksessa tutkittiin polttoaineeseen lisätyn rikin vaikutuksia pedin sintraantumiseen [42]. Rikkiä tarvittiin puun kuorta poltettaessa 12,3 g polttoainekiloa kohden, jotta melkein kaikki sintraantumista aiheuttavat alkalikloridit muuttuisivat kiinteiksi alkalisulfaateiksi ja vetykloridiksi [42]. Tutkimuksen mukaan sallittu rikin lisäys teollisuudessa on 60 mg polttoainekiloa kohden, joten polttoaineeseen lisätyn rikin määrä ylittyi yli 12-kertaisesti [42]. Puun kuoren sekaan lisätty rikki ei nostanut petiihiekan sintraantumislämpötilaa ollenkaan [42]. Oliivipuuta poltettaessa sintraantumislämpötila nousi 860 °C 1000 °C asteeseen lisättaessä rikkiä polttoaineen sekaan [42]. Kalsium-rikkaissa poltto-aineissa Rikin lisääminen rajoittaa käytännössä sintraantumislämpötilan nousua. Tutkimuksessa käytetyissä polttoaineissa kalsiumoksidin CaO pituisuus puun kuoressa oli 1,2 m-% ja oliivipuussa 0,8996 m-%. Lisäksi rikkipitoisuudet ovat 0,03 m-% ja 0,09 m-%. [42]

3.2.2 Kaoliini

Kaoliinin lisääminen poltettavan materiaalin sekaan nostaa petihiekan sintraantumislämpötilaa jopa 100 °C [43]. Kaoliinin vaikutus johtuu sen kyvystä absorboida alkaliyhdisteitä. Petihiekkaan kiinnittyvien yhdisteiden sulamislämpötila nousee, jos yhdisteissä ei ole mukana alkaleita. [43] Alkalit eivät muodosta pinnoitetta leijupedin partikkeiden pinnalle, jos kaoliinia lisätään yli 0,3 kertaisesti polttoaineen tuhkan massavirran mukaan [39].

3.2.3 Petihiekkalaadun vaihto

Petihiekkalaadun vaihtaminen voi estää tai hidastaa leijupedin sintraantumista. Petihiekka on yleensä kvartsipitoista ja yksi ratkaisu on vaihtaa kvartsihiekka kvartsista vapaaseen petimateriaaliin [9]. Australialaisessa tutkimuksessa havaittiin bauksiitin ja sillimanittin kestävän petihiekan materiaalina 7–10 kertaa pidempään verrattuna kvartsihiekkaan [44]. Bauksiiti koostuu alumiinioksidista Al_2O_3 (60,7 m-%) ja rauta(III)oksidista Fe_2O_3

(26,4 m-%). Sillimantitti kostuu alumiinioksidista ja piidioksidista SiO_2, joiden massaosuudet ovat 53,3 m-% ja 43,7 m-%. [44]

Vaihtoehtoisena petimateriaalina on masuunikuonasta valmistettu petihiekka, joka on kaupallisessa käytössä. Tuotetta valmistaa Suomessa Fescon Oy. [45] Ruotsalaisessa tutkimuksessa havaittiin masuunikuonasta valmistetulla petihiekalla olevan pienempi taipumus sintraantumiseen [46]. Tutkimuksessa havaittiin, että kalium ja kalsium eivät reagoi masuunikuonasta valmistetun petihiekan kanssa muodostaen alhaisissa lämpötiloissa sulavaa materiaalia [46]. Polttoaineen tuhkasta muodostuu samanlainen kerros sekä kvartsihiekasta että masuunikuonasta valmistetun petihikan päälle, mutta tutkimusten perusteella masuunikuona ja tuhkan sisältämät kalium ja kalsium ovat kemiallisessa tasapainossa, joten sintraantuminen on hitaampaa. [46] Valmistajan mukaan masuunikuonasta valmistettu petimateriaali alkalikestävyyden lisäksi kuluttaa muun muassa tulistinputkia 25 % vähemmän ja teräksisiä vesijohtoputkia 15 % vähemmän. Lisäksi masuunikuonasta valmistettu hiekka leijuu pienemmällä paineella verrattuna luonnonhiekkaan. [45]

Vaihtoehtoisena petimateriaalina on oliviinidiapaasi, jota Valmet Oyj markkinoi inerttinä petimateriaalina Agglostop- tuotemerkillä [37, 47]. Diapaasin käyttäytymistä petimatriaalina on tutkittu Valmet Oyj:lle tehdyssä diplomityössä [30]. Tutkimuksessa diapaasin koostumus on pääasiassa seuraava: SiO_2 (44,9 m-%), Al_2O_3 (18,1 m-%) ja Fe_2O_3 (15,7 m-%). Lisäksi diapaasi sisältää pienempiä määriä seuraavia yhdisteitä CaO (8,26 m-%)), MgO (5,8 m-%)), Na_2O (3,24 m-%)), K_2O (1,2 m-%)), P_2O_5 (0,60 m-%). [30] Poltettaessa öljypalmun tyhjiä hedelmäryppäitä (EFB) havaittiin alkalien määärän nousevan diapaasissa koostuvassa petihiekassa 76 % verrattuna kvartsista muodostuvaan petihiekkaan, jossa alkalien määrä nousi 1577 %. EFB:tä poltettaessa diapaasista koostuva petihiekka meni käyttökelvottomaksi samaan aikaan kuin kvartsista koostuva. [30] Tutkimuksessa tulosta selitetään leijupedin erilaisilla tavoilla sintraantua. Ensimmäisessä tavassa tuhkan komponentit muodostavat petihiekan päälle kerroksen, joka aiheuttaa hiekan yhteen liimautumisen. Toisessa tavassa tuhka sulaa ilman petihiekan päälle muodostuvan kerroksen vaikutusta ja aiheuttaa hiekan yhteen liimautumisen. [30].

3.3 Polttoaineratkaisut lämpöarvon kasvattamiseen

Turpeella on biomassaa suurempi lämpöarvo, joten turpeelle mitoitettujen kattiloiden huipputeho voi laskea biomassaa käytettäessä. Jyrsinturpeen lämpöarvo eri näytteistä riippuen vaihtelee välillä 20,6–20,9 MJ/kg [7]. Lämpöarvoltaan yli 20 MJ/kg biopolttoaineita on taulukossa 3.1. [7]

Taulukko 3.1. *Turpeen lämpöarvoa korvaavat polttoaineet*

Vaihtoehtoiset polttoaineet.	
raaka-aine	tehollinen lämpöarvo MJ/kg
Torrefioitu pelletti 225 °C	
Karsittu harvennuspuu	20,59
Hakkuutähde	20,05
Murskattu kuusen kuori	20,86
Pajuhake	20,13
Puuhiili	
Kuoreton lehtipuu	30,9
Kuorellinen lehtipuu	32,0

Puuhiiltä valmistetaan pyrolyysissa, jossa puumassaa kuumennetaan riittävän korkeaan lämpötilaan hapettomissa olosuhteissa, jolloin puusta haihtuu pois neste, kevyemmät hiiliyhdisteet ja ligniini. Jäljelle jää pääasiassa hiiltä. [48] Torrefioinnissa kuivattu biomassa käsitellään normaalissa ilmanpaineessa hapettomassa reaktorissa 250–280 °C lämpötilassa. Torrefionnin jälkeen biomassa yleensä pelletoidaan ja tuloksena on puuhiileltä näyttävä pelletti. [7]

Biomassan varastoinnissa kosteuden hallinta on tärkeää, ja biomassaa ei kannata varastoida ilman suojaa kuin lyhytaikaisesti. Suositeltavaa on sijoittaa biomassa sateelta suojaan, jotta kosteus ei nousisi polttoaineessa liian suureksi. [32] Häviöt biomassan kuiva-aineiden määrässä pienenevät kun biomassaa varastoidaan lyhyemmän aikaa ja pidetään suojassa sateelta. [32] Kuiva-aineiden määrän vähenemien vaikuttaa biomassan energiasisältöön heikentävästi. Biomassan torrefionti vähentää biomassan mikrobiologista aktiivisuutta sekä kuiva-aineiden häviämistä merkittävästi ja samalla vähentää biomassan kosteutta aiheuttaen biomassan lämpöarvon kasvua. [49] Lisäksi torrefioidut pelletit ovat hydrofobisia eli kosteuden vaikutus niihin on melkein merkityksetön [49].

4 RATKAISUJEN VERTAILU JA TOTEUTETTAVUUS

Turpeen vaikutuksien korvaamisiin on monia ratkaisuja. Turpeesta luopuminen vaikuttaa erityisesti CHP-voimalaitosten toimintaan, joissa on hyötysuhdetta nostavia tulistimia ja yleensä polttotapana erityyppiset leijukerroskattilat. Lämpölaitoksissa ei yleensä ole tulistimia ja ne toimivat arina- tai leijupeti-poltolla. Arinapoltossa ei käytetä hiekkaa, joten sintraantumisongelmia ei ole.

Kaupallisia ja käytössä olevia ratkaisuja on olemassa rikinsyöttölaitteistolle. Sumitomo SHI FW on toteuttanut kiinteän rikin annostelulaitteiston muutamalle voimalaitokselle. Sulfaattiliuoksiin perustuvia järjestelmiä tuottaa ChlorOut AB:n lisäksi Valmet Oyj, jonka Corrostop-järjestelmä käyttää alumiini- ja rauta(III)-sulfaattiliuoksia [50]. Vaihtoehtoisista petimateriaaleista kaupallisessa käytössä on Fescon Oy;n tuottama masuunikuonaan perustuva ratkaisu. Lisäksi Valmet Oyj markkinoi inerttiä AggloStop-petimateriaalia ratkaisuna pedin sintraantumiseen.

Turpeen ominaisuuksia korvaavat järjestelmät täydentävät toisiaan. Tulipesän yläosaan ruiskutettavat liuokset eivät välttämättä vaikuta leijupedin hiekan sintraantumiseen [39], jolloin leijupetihiekan sintraantumiseen estoon tarvitaan muita vaihtoehtoja. Ruiskutettavien liuosten tehokkuus on erittäin hyvä alkalikloridien sitomisessa, joten voi olla järkevää estää pedin sintraantumista muilla keinoilla. Keinoja ovat muun muassa petihiekkamateriaalin vaihto tai lisäaineet. Lisäaineista kaoliini ja kiinteä rikki toimivat sekä sintraantumisen että tulistimien korroosionestossa. Sulfaattiliuosten ruiskutusjärjestelmän sisältävään laitokseen ei ole välttämättä järkevää laittaa kaoliinia tai rikkiä polttoaineen sekaan lisääviä järjestelmiä, koska tällöin on päälleikkäisiä järjestelmiä tulistimien korroosion estossa.

AFRY:n työ- ja elinkeinoministeriölle tekemässä raportissa arvioidaan, että pienet 3–100 MW turpeen käytöstä luopuvat CHP-laitokset siirtyvät käyttämään rikinsyöttölaitteistoja, jotka käyttävät rikkigranulaattia [22]. Raportissa arvioidaan, että rikinsyöttölaitteiston investointikustannukset ovat 0,1–0,3 miljoonaa €. Lisäksi 50–100 MW:n laitokset tarvitseva noin 0,1 miljoona € maksavan klooripitoisuuden mittalaitteiston, jolla arvioidaan rikin tarvetta. [22] Lisääntyneet käyttökustannukset ovat arviolta 0,1–0,2 €/MWh, mikä jotyy lisäaineiden hinnasta. [22] Lisäksi AFRY arvioi, että 3-100 MW laitoksiin tarvitaan lisäinvestointeja joiden arvo on keskimäärin 5 miljoonaa €. Lisäkustannukset voivat johtua muun muassa savukaasukanavien, savukaasupuhaltimien ja savukaasupuhdistuslaitteiden suurentamisesta. [22]

AFRY:n raportissa oletaan että yli 100 MW CHP-laitokset siirtyvät käyttämään sulfaattiliu-

oksia. Sulfaattiliuosten syöttölaitteisto maksaa noin 0,9–1,1 miljoona € kattilaan kohden. 100–250 MW voimalaitosten kloorinmittauslaitteiston arvioidaan maksavan noin 0,1–0,2 miljoonaa €. [22] Raportissa arvioidaan että yli 250 Mw laitoksiin on kannattava asentaa tarkempi mittauslaitteisto, jonka hinnaksi arvioidaan 0,4 miljoonaa €. [22] sulfaattiliuosten käyttökustannukset polttoaineyksikköä kohden ovat arviolta 0,3 €/MWh. [22] Yli 100 Mw laitoksiin tarvitaan lisäinvestointeja, joiden arvo on 10–15 miljoonaa € laitosta kohden. Yksittäisissä tapauksissa investointien tarve voi jopa nousta 30 miljoonaan €. [22]

Turve on polttoaineena halvempaa kuin biomassa, mutta verotuksen ja päästökaupan vuoksi turpeenpoltto maksaa enemmän kuin biomassan polttaminen. Suomessa lämpöteholtaan yli 20 MW voimalaitokset ja osa alle 20 MW:n kaukolämpölaitoksista kuuluvat päästökaupan piiriin [51], mikä vaikuttaa turvetta polttoaineena käyttäviin laitoksiin. Tilastokeskuksen mukaan metsähakkeen hinta joulukuussa 2020 oli 22,5 €/MWh ja jyrsinturpeen hinta 16,1 €/MWh [52]. Hiilidioksiditonnin hinta vaihtelee. Huhtikuun 2021 alussa hinta oli 40 €/CO_2t [53]. Turpeen päästökertoimen perusteella laskettuna päästökauppa lisää turpeenpolton kustannuksia 40 €/CO_2t hinnalla yli 15 €/MWh. Turpeenpolton vero vuonna 2020 oli 5,7 €/MWh.[2]

Turpeen lämpöarvoa vastaavat vastaavien poltto-aineiden kuten torrefiodun pelletin ja puuhiilen hinnat ovat korkeita, mikä rajoittaa niiden taloudelllista käytettävyyttä voimalaitoksissa. Esimerkiksi tilastokeskuskuksen lämmmitysenergian kuluttajahintatilastossa puupelletin hinta on 47,00 €/MWh (alv 0 %) [54]. Biomassan pitkä-aikainen varastointi aiheuttaa polttoaineen laatua heikentäviä muutoksia, mikä aiheuttaa varastotappioita. Varastointia parantaa torrefionti, mutta torrefiodut tuotteet ovat kalliimpia verrattuna muuhun biomassaan.

Tulistimien materiaaliratkaisuja rajoittaa niiden hinta. Esimerkiksi Valmet Oyj:n mukaan luokan P265GH paineastiateräs suhteellinen hinta on 1,0. Huonoiten korroosiota kestävän tulistinmateriaalin 13CrMo44:n suhteellinen hinta on 1,8 verrattuna P265GH:on ja parhaiten korroosiota kestävän materiaalin AISI 310:n suhteellinen hinta on 10,0. [50] Paremmat materiaalit pidentävät tulistimien käyttöikää, mutta yli 5-kertainen hintaero on merkittävä. Esimerkiksi yhden tertiäärisen tulistimen hinta on Valmetin mukaan 10CrMo-seoksella 24 000 € ja AISI 310- seoksella 180 000 €. [50]

Taulukkoon 4.1 on koottu voimalaitoksen sintraantumisen ja korroosion estäviä toimenpiteitä eri tyyppisille ja kokoisille voimalaitoksille. Ratkaisut ovat lähtökohtaisesti voimalaitoskohtaisia ja riippuvat myös käytetystä polttoaineesta.

Taulukossa lyhenteellä lisää. tarkoitetaan polttoaineen sekaan lisättyä kaoliinia tai rikkigranulaattia. Lyhenteellä sulfaattil. tarkoitetaan systeemiä, jossa tulipesän yläosaan ruiskutetaan sulfaattiliuoksia. Lyhenteellä petih. tarkoitetaan vaihtoehtoisia petimateriaaleja. Lyhenteellä tulistinmat. tarkoitetaan tulistimien materiaalin vaihtamista tai pinnoitusta. Lyhenteellä polttoa. tarkoitetaan vaihtoehtoisia polttoaineita, jotka nostavat lämpöarvoa. Merkintä (X) tarkoittaa, että muutos voidaan tehdä tarvittaessa, jos muut toimenpiteet eivät ole tarpeeksi tehokkaita.

Taulukko 4.1. *Ratkaisuja turpeen korvaamiseen. Merkintä (X) tarkoittaa, että muutos voidaan tehdä tarvittaessa.*

	Sulfaattil.	lisää.	petih.	tulistinmat.	polttoa.
CHP yli 100 MW	X	(X)	X	(X)	(X)
CHP alle 100 MW		X	(X)	(X)	(X)
lämpöl., arina					(X)
lämpöl., leiju		X	(X)		(X)

Turpeesta luopuminen lisää biomassan tarvetta. Sitran tutkimuksessa biomassaa tarvitaan vuoteen 2035 mennessä turpeen korvaavana polttoaineena lisää vuodessa eri skenaarioista riippuen: 2–13 TWh eli metsähakkeen tilavuutena noin 1–6 Mm^3. [6] Raportissa on tehty kolme skenaariota, joissa tarvittavan poltettavan biomassan määrä lisääntyy 2, 10 tai 13 TWh. Sitran perusskenaariossa tarvittavan biomassan määrä lisääntyy 2 TWh. Skenaariossa oletetaan, että 40 $\%$ kaukolämpöä tuottavista ja turvetta polttoaineena käyttävistä CHP-laitoksista tulevat taloudellisen käyttöikänsä päähän ja lopettavat toimintansa. Skenaariossa Uusia CHP- laitoksia ei rakenneta vanhojen tilalle, sillä oletetetaan että turvetta polttavilla alueilla kaukolämmön kysyntä vähenee. [6] Sitran Bioskenaariossa oletetaan myös 40 $\%$ vähennys kaukolämpöä tuottavista CHP laitoksissa ja jäljelle jääneistä laitoksissa polttoaine vaihdetaan biomassaksi. Skenaariossa oletetaan teollisuuden CHP-voimalaitoksien lopettavan turpeen käytön ja vaihtavan polttoaineen biomassaksi. Lisäksi loput turvetta lämmönlähteenä käyttävät toimialat luopuvat turpeesta. [6]. Bio-skenaariossa biomassan tarve lisääntyy 13 TWh ja on todennäköistä, että metsähaketta joudutaan tuomaan ulkomailta. [6] Sitran kolmannessa LP–Bio skenaariossa käytetään turpeen Bio-skenaariossa mainittuja oletuksia turpeesta luopumiseen, mutta osa tarvittavasta lämmöntuotannosta korvataan lämpöpumppuratkaisuilla. LP-Bio skenaariossa biomassan tarve lisääntyy 10 TWh. Esitetyissa skenaariossa suomalaisen biomassan määrä voi riittää mikäli lämpöpumppujen käyttöä lisätään ja CHP-laitosten sähköntuotanto korvataa tuulivoiman lisärakentamisella. [6]

5 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Turpeen aktiivinen käyttö Suomen energiantuotannossa alkoi 1970- luvulla valtion tukitoimien seurauksena. Valtio tuki turpeen polttoa, sillä öljyn hinta alkoi tuona aikana nousta voimakkaasti. Suomessa turvetta poltetaan yleensä seospolttona, jossa biomassaa ja turvetta poltetaan sekaisin. Pelkästään turvetta polttavia laitoksia on ollut olemassa Suomessa, mutta nykyään ne on poistettu käytöstä, muutettu osittain biomassaa käyttäviksi tai ovat varavoimalaitoksena.

Turpeen seospoltto on käytännöllinen tapa vähentää biomassan sisältämien yhdisteiden ongelmia erityisesti CHP-voimalaitoksessa. Biomassan sisältämät alkalikloridit aiheuttavat leijupedin sintraantumista, jossa leijupedin hiukkaset tarttuvat toisiinsa aiheuttaen leijupedin toimintaan häiriöitä ja jopa ylimääräisen voimalaitoksen alasajon. Alkalikloridit myös aiheuttavat tulistimiin likaantumista ja kalium- tai natrium-kloridi kerrostumia, jotka heikentävät tulistimen tehoa ja aiheuttavat niihin korroosiota. Turpeen sisältämä rikki ja alumiinisilikaatit reagoivat alkalikloridien kanssa vapauttaen yhdisteitä, jotka eivät tiivisty tulistimien pinnoille tai aiheuta pedin sintraantumista. Turvetta seospolttavissa laitoksissa turpeen osuus pitää olla noin 25 %, jotta biomassa ei aiheuta ongelmia kattilassa.

Turpeesta luopuminen aiheuttaa merkittäviä investointikustannuksia turvetta käyttäville voimalaitoksille, joista muutaman on suunniteltu olevan käytössä 2040-luvulle asti. Investointikustannuksia aiheuttavat muun muassa lisäaineiden syöttöjärjestelmät ja muutokset savukaasukanaviin. Investointien lisäksi kulut tuotettua energiayksikköä kohden nousevat kalliimpien polttoaineiden ja lisäaineiden vaatimien kulujen vuoksi, mikä heikentää CHP- ja lämpövoimalaitosten kilpailukykyä.

Kaupallisia ratkaisuista rikinsyöttöjärjestelmät ovat onnistuneesti vähentäneet turpeen osuutta polttoaineessa Ruotsissa ja Suomessa. Sulfaattiliuoksiin perustuvia järjestelmiä tuotetaan ainakin kahden kaupallisen toimijan voimin. Vaihtoehtoisia kvartsittomia petimateriaaleja kuten diapaasia ja masuunikuonaa on kaupallisessa käytössä.

Turpeen lämpöarvon korvaaminen biomassalla vaatii biomassan torrefiontia tai biohiilen tuottamista. Edellä mainitut polttoaineet ovat kalliita verrattun metsähakkeeseen. Turpeen korkea lämpöarvo tulee tarpeeseen ajettaessa voimalaitosta huippukuormilla esimerkiksi talvella. Tarvittaa energiamäärää ei välttämättä voi korvata syöttämällä enemmän biomassaa polttetavaksi, sillä voimalaitoksen mitoitukset rajoittavat sitä. Jos polttoaineena käytetty turve korvataan nykyisen kulutuksen mukaan biomassalla, ei kotimainen biomassa riitä vaan on todennäköistä, että metsähaketta joudutaan tuomaan ulkomailta.

LÄHTEET

[1] *Kun isä kuoli turvesuolle, Harrille jäi bisnes josta poliitikot riitelevät, vaikka peli on jo hävitty – "Pahantekijän roolissa oleminen on raskasta pitemmän päälle"*. Yle. 7. syyskuuta 2020. URL: https://yle.fi/uutiset/3-11524610 (viitattu 18. 02. 2021).

[2] *Asian käsittelytiedot HE 167/2020 vp*. Vireilletuloasiakirja. Suomen Eduskunta. Helsinki, 2020. URL: https://www.eduskunta.fi/FI/vaski/KasittelytiedotValtiopaivaasia/Sivut/HE_167+2020.aspx (viitattu 28. 01. 2021).

[3] Polttoaineluokitus 2021 / Bränsleklassificering 2021 / Fuel classification 2021. (2020). URL: https://www.stat.fi/tup/khkinv/khkaasut_polttoaineluokitus.html (viitattu 18. 02. 2021).

[4] Klöve, B., Tuukkanen, T., Marttila, H., ja Heikkinen, K. *Turvetuotannon kuormitus*. Suomen ympäristökeskus, Oulun yliopisto. 2012. URL: https://www.ymparisto.fi/download/Turvetuotannon_kuormitus__kirjallisuuskatsaus_ja_asiantuntijaarvio_turvetuotannon_vesistokuormitukseen_vaikuttavista_tekijoista/f3e6efc6-8ce3-4d0b-b4c1-ec4ad29a2af0/94006 (viitattu 01. 03. 2021).

[5] Leinonen, A. *Turpeen tuotanto ja käyttö*. VTT. URL: https://cris.vtt.fi/en/publications/turpeen-tuotanto-ja-k%C3%A4ytt%C3%B6-yhteenveto-selvityksist%C3%A4.

[6] Soimakallio, S. ja et.al. Tekninen raportti: Turpeen rooli ja sen käytöstä luopumisen vaikutukset Suomessa (2020). URL: https://www.sitra.fi/julkaisut/turpeen-rooli-ja-sen-kaytosta-luopumisen-vaikutukset-suomessa/.

[7] Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J. ja Korhonen, J. *Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia*. VVT. Helsinki, 2016. URL: https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T258.pdf (viitattu 25. 01. 2021).

[8] Heinikainen, A. *Turpeesta luopuminen Pursiala 1 voimalaitoksessa*. LUT. Lappeenranta, 2019. URL: https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/159308/Diplomity%C3%B6_Antti_Heinikainen%20070419.pdf?sequence=3&isAllowed=y (viitattu 25. 01. 2021).

[9] Aho, M. ja Silvennoinen, J. Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium–silicon rich biomass residue and additive. *Fuel* 83.10 (2004), 1299–1305. ISSN: 0016-2361. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.011. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236104000171.

[10] Aho, M., Vainikka, P., Taipale, R. ja Yrjas, P. Effective new chemicals to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters. *Fuel* 87.6 (2008), 647–654. ISSN: 0016-2361. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.033. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610700258X.

[11] Vasander, H. *Suomen suot*. Helsinki: Suoseura ry., 1998.

[12] Mäkilä, M. *Suon energiasisällön laskeminen turpeen ominaisuuksien avulla*. Geologian tukimuslaitos. 1994. URL: http://tupa.gtk.fi/julkaisu/tutkimusraportti/tr_121.pdf.

[13] Herranen, T. *Turpeen rikkipitoisuus Suomessa*. Geologian tukimuslaitos. 2009. URL: http://tupa.gtk.fi/raportti/turve/ttr_398.pdf.

[14] Virtanen, K. *Turpeen geokemialliset tutkimukset Ylivieskan Sydänevalla*. Geologian tukimuslaitos. 1995. URL: http://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/p45_002.pdf.

[15] Suomen virallinen tilasto (SVT): Energian kokonaiskulutus energilähteittäin (). URL: https://pxhopea2.stat.fi/sahkoiset_julkaisut/energia2019/html/suom0000.htm (viitattu 17. 03. 2021).

[16] Alakoski, E. ja Erkkilä, A. *Palaturpeen markkinat Suomessa*. VTT. URL: https://www.vttresearch.com/sites/default/files/julkaisut/muut/2011/VTT-R-08729-11.pdf.

[17] Koivisto, L. *Vaakamallisen polttoainesiilon purkuruuvien muuttaminen taajuusmuuttajakäytöisiksi*. Centria AMK. 2014. URL: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/70730/koivisto_lauri.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

[18] *Biojalostamo*. Nordfuel Oy. 8. helmikuuta 2021. URL: https://nordfuel.fi/biojalostamo/.

[19] Suomen virallinen tilasto (SVT): Energian hankinta ja kulutus [verkkojulkaisu]. (2020). Liitekuvio 1. Energian kokonaiskulutus 2019 . ISSN: 0016-2361. URL: http://www.stat.fi/til/ehk/2019/ehk_2019_2020-12-21_tie_001_fi.html.

[20] *Kaukolämpötilasto*. Energiateollisuus Ry. 12. marraskuuta 2020. URL: https://energia.fi/uutishuone/materiaalipankki/kaukolampotilasto.html#material-view.

[21] Suomen virallinen tilasto (SVT): Energian hankinta ja kulutus [verkkojulkaisu]. (). 3. Vuosineljännes 2020, Liitekuvio 5. Energiaturpeen kulutus . ISSN: ISSN=1799-795X. URL: http://www.stat.fi/til/ehk/2020/03/ehk_2020_03_2020-12-16_kuv_005_fi.html (viitattu 01. 03. 2021).

[22] *Selvitys turpeen energiakäytön kehityksessä Suomessa*. Raportti työ- ja elinkeinoministeriölle. ÅF PÖYRY. 1. elokuuta 2020. URL: https://afry.com/sites/default/files/2020-08/tem_turpeen_kayton_analyysi_loppuraportti_0.pdf (viitattu 01. 03. 2021).

[23] Aho, M. *Maximising the safe portion of forest biomass in power plants by utilising protective properties of peat*. VTT. 9. tammikuuta 2012. URL: https://cris.vtt.fi/en/publications/turpeen-tuotanto-ja-k%C3%A4ytt%C3%B6-yhteenveto-selvityksist%C3%A4 (viitattu 03. 01. 2021).

[24] Nielsen, H. P., Frandsen, F. J. ja Dam-Johansen, K. Lab-Scale Investigations of High-Temperature Corrosion Phenomena in Straw-Fired Boilers. eng. *Energy & fuels* 13.6 (1999), 1114–1121. ISSN: 0887-0624.

[25] Aho, M. ja Ferrer, E. Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass. eng. *Fuel (Guildford)* 84.2 (2005), 201–212. ISSN: 0016-2361.

[26] Kassman, H., Bäfver, L. ja Åmand, L.-E. The importance of SO2 and SO3 for sulphation of gaseous KCl – An experimental investigation in a biomass fired CFB boiler. *Combustion and Flame* 157.9 (2010), 1649–1657. ISSN: 0010-2180. DOI: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.05.012. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218010001549.

[27] Steenari, B.-M. ja Lindqvist, O. Chemical Processes Related to Combustion in Fluidised Bed (2002). URL: https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20316666 (viitattu 11. 03. 2021).

[28] Lundholm, K., Nordin, A., Öhman, M. ja Boström, D. Reduced Bed Agglomeration by Co-combustion Biomass with Peat Fuels in a Fluidized Bed. *Energy & fuels* 19 (2005), 2273–2278. ISSN: 0887-0624.

[29] Brus, E., Öhman, M. ja Nordin, A. Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels. eng. *Energy & fuels* 19.3 (2005), 825–832. ISSN: 0887-0624.

[30] Mäntynen, L. *Use of alternative bed matrials to inhibit bed agglomeration in fluidized bed combustion of biomass fuels.* Tampereen Yliopisto. Tampere, 2020. URL: http://urn.fi/URN:NBN:fi:tuni-202010267509 (viitattu 30. 03. 2021).

[31] Kleinhans, U., Wieland, C., Frandsen, F. J. ja Spliethoff, H. Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior. *Progress in Energy and Combustion Science* 68 (2018), 65–168. ISSN: 0360-1285. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.02.001. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128517300795.

[32] Hofmann, N., Mendel, T., Schulmeyer, F., Kuptz, D., Borchert, H. ja Hartmann, H. Drying effects and dry matter losses during seasonal storage of spruce wood chips under practical conditions. eng. *Biomass & bioenergy* 111 (2018), 196–205. ISSN: 0961-9534.

[33] *Granulated suphur, Suphur pastilles- technicals data sheet*. Grupa Azoty. 10. maaliskuuta 2021. URL: https://grupaazoty.com/en/group-s-offer/sulfur/granulated-sulphur#packaging-and-transport (viitattu 10. 03. 2021).

[34] *ChlorOut™ – reducing corrosion, fouling and emissions in bio-fired power plants.* Vattenfall AB. 11. maaliskuuta 2021. URL: https://group.vattenfall.com/what-we-do/business_model/chlorout (viitattu 11. 03. 2021).

[35] Henderson, P., Szakálos, P., Pettersson, R., Andersson, C. ja Högberg, J. Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers. eng. *Materials and corrosion* 57.2 (2006), 128–134. ISSN: 0947-5117.

[36] Kassman, H., Pettersson, J., Steenari, B.-M. ja Åmand, L.-E. Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion — injection

of ammonium sulphate and co-combustion with peat. eng. *Fuel processing technology* 105 (2013), 170–180. ISSN: 0378-3820.

[37] *ChlorOut,. European Patent EP 1354167. International Patent Application:PCT/SE 02/00129*. Vattenfall AB. 2002. URL: https://patents.google.com/patent/EP1354167B1/de?oq=+ChlorOut%2c.+European+Patent+EP+1354167.+International+Patent+Application:+PCT%2fSE+02%2f00129+(2002). (viitattu 11. 03. 2021).

[38] Aho, M., Vainikka, P., Taipale, R. ja Yrjas, P. Effective new chemicals to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters. eng. *Fuel (Guildford)* 87.6 (2008), 647–654. ISSN: 0016-2361.

[39] Aho, M. Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives. *Fuel* 80.13 (2001), 1943–1951. ISSN: 0016-2361. DOI: https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00049-7. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236101000497.

[40] Szydełko, A., Ferens, W. ja Rybak, W. The effect of mineral additives on the process of chlorine bonding during combustion and co-combustion of Solid Recovered Fuels. eng. *Waste management (Elmsford)* 102 (2020), 624–634. ISSN: 0956-053X.

[41] Kawahara, Y. Application of High Temperature Corrosion-Resistant Materials and Coatings Under Severe Corrosive Environment in Waste-to-Energy Boilers. eng. *Journal of thermal spray technology* 16.2 (2007), 202–213. ISSN: 1059-9630.

[42] De Geyter, S. The role of sulphur in preventing bed agglomeration duringcombustion of biomass (2006). URL: https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.463.2828&rep=rep1&type=pdf.

[43] Öhman, M. ja Nordin, A. The Role of Kaolin in Prevention of Bed Agglomeration during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels. eng. *Energy & fuels* 14.3 (2000), 618–624. ISSN: 0887-0624.

[44] Vuthaluru, H., Linjewile, T., Zhang, D.-k. ja Manzoori, A. Investigations into the control of agglomeration and defluidisation during fluidised-bed combustion of low-rank coals. eng. *Fuel (Guildford)* 78.4 (1999), 419–425. ISSN: 0016-2361.

[45] GR-GRANULI | ALKALEIHIN REAGOIMATON PETIMATERIAALI (). URL: https://www.fescon.fi/Download/23099/granuli%20esite_WEB.pdf (viitattu 23. 03. 2021).

[46] Brus, E., Öhman, M., Nordin, A., Boström, D., Hedman, H. ja Eklund, A. Bed Agglomeration Characteristics of Biomass Fuels Using Blast-Furnace Slag as Bed Material. eng. *Energy & fuels* 18.4 (2004), 1187–1193. ISSN: 0887-0624.

[47] Bolhar-Nordenkampf, M. Utilization of Biomass residues for Energy production in Pulp and Paper Industry (toukokuu 2014). DOI: 10.13140/2.1.2584.9928.

[48] Keinoja hallittuun ravinteiden sidontaan ja kiertoon Biohiili (2017). URL: https://www.hamk.fi/wp-content/uploads/2018/08/Tietokortit_biohiili_final.pdf (viitattu 24. 03. 2021).

[49] Shankar Tumuluru, J., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T. ja Boardman, R. D. REVIEW: A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. eng. *Industrial biotechnology (New Rochelle, N.Y.)* 7.5 (2011), 384–401. ISSN: 1550-9087.

[50] Ash related challenges from a boiler manufacturer's point of view (2018). URL: http://users.abo.fi/maengblo/FPK_II_2018/Ash%20related%20challenges%202018.pdf.

[51] Päästöluvat (2021). URL: https://energiavirasto.fi/paastoluvat (viitattu 07. 04. 2021).

[52] Suomen virallinen tilasto (SVT): Tilasto: Energian hinnat [verkkojulkaisu] (). 4. Vuosineljännes 2020, Liitetaulukko 2. Energian hintoja lämmöntuotannossa joulukuussa 2020. ISSN: 1799-7984. URL: http://www.stat.fi/til/ehi/2020/04/ehi_2020_04_2021-03-11_tau_002_fi.html (viitattu 24. 03. 2021).

[53] Daily EU ETS carbon market price (Euros) (2021). URL: https://ember-climate.org/data/carbon-price-viewer/ (viitattu 07. 04. 2021).

[54] Suomen virallinen tilasto (SVT): Tilasto: Energian hinnat [verkkojulkaisu] (). 4. Vuosineljännes 2020, Liitetaulukko 3. Lämmitysenergian kuluttajahintoja joulukuussa 2020. ISSN: 1799-7984. URL: http://www.stat.fi/til/ehi/2020/04/ehi_2020_04_2021-03-11_tau_003_fi.html (viitattu 24. 03. 2021).