

Oskari Soikkonen

# BIOHIILEN VALMISTUSPROSESSIT

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Kandidaatintyö  
Toukokuu 2022

# TIIVISTELMÄ

Oskari Soikkonen: Biohiilen valmistusprosessit  
Biochar manufacturing processes  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, materiaalitekniikka  
Toukokuu 2022

---

Biohiiltä on käytetty tuhansia vuosia maanparannukseen, saanen alkuunsa Etelä-Amerikassa. Nykyään sitä valmistetaan pyrolyysillä ja käytetään maanparannuksen lisäksi myös adsorbenttina vedenpuhdistuksessa sekä polttoaineena. Biohiili perustuu biomassan polttoon hallituissa olosuhteissa ja sitä valmistetaan pääasiassa biomassasta, mutta biojäte ja esimerkiksi rengaskumi soveltuvat myös raaka-aineeksi.

Pyrolyysistä ja sen prosessiparametreista ja raaka-ainelähteistä on viime vuosikymmenien aikana tehty lukuisia tutkimuksia, joiden myötä biohiilen tuotantoa on ymmärretty paremmin. Tutkimusten myötä on huomattu biohiilen toimiminen uusiutuvana energianlähteenä täydentämään ja korvaamaan osa kivihiilen käytöstä, mutta myös osittain muitakin uusiutumattomia polttoöljyjä. Biohiilen valmistus ja käyttö kehittyvissä maissa voi myös estää metsien hävittämisen polttopuiksi.

Työn tarkoituksena on kerätä tietoa useammasta valmistusmenetelmästä ja vertailla niiden ominaisuuksia. Työssä tarkasteltiin hidasta, keskinopeaa ja nopeaa pyrolyysiä sekä märkäpyrolyysiä ja niiden prosessiparametreja. Työssä tuli esille näiden menetelmien lisäksi myös flash, mikroaalto ja katalyyttinen pyrolyysi. Biohiilen saannin kannalta näyttäisi siltä, että parhaat menetelmät biohiilen valmistukseen olivat hidas pyrolyysi ja märkäpyrolyysi, kun taas bioöljyn valmistukseen huomattiin parhaiten soveltuvan nopea ja flash pyrolyysi. Työssä vertailtiin myös jokaisen prosessin sisällä, miten prosessiparametrit sekä raaka-ainelähteet vaikuttavat lopputuotteisiin. Työn tukena olleita tutkimuskysymyksiä selvitettiin myös, miten valmistusprosessit ovat kehittyneet, miten lähtöaineet ja prosessiparametrit vaikuttavat biohiilen muotoon ja saantiin, millaiset ovat sen ympäristövaikutukset ja millaiset ovat tulevaisuudennäkymät.

Biohiili ja bioöljy voivat lähitulevaisuudessa olla hyviä ratkaisuja täydentämään ja korvaamaan osa energiatuotannosta ja veden puhdistamisesta, sekä tukemaan kehitysmaiden elintason nostoa. Toistaiseksi Suomessa on vain kaksi kaupallista biohiilen tuotantolaitosta, mutta jos biojätteen kierrätykseen panostettaisiin, voitaisiin avata uusia pyrolyysilaitoksia ja hyödyntää syntyvä biojäte.

Avainsanat: biohiili, maanparannus, adsorbentti, biopolttoaine, pyrolyysi, märkäpyrolyysi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. BIOHIILI .....	2
2.1 Raaka-ainelähteet .....	3
2.2 Biohiilen ominaisuuksia .....	3
2.3 Käyttökohteet .....	4
2.3.1 Maanparannus .....	4
2.3.2 Polttoaine .....	4
2.3.3 Veden puhdistaminen .....	5
2.3.4 Muut käyttökohteet .....	6
3. PYROLYYSI .....	7
3.1 Pyrolyysin edut .....	7
3.2 Pyrolyysin rajoitukset .....	8
4. PYROLYYSITEKNIIKAT .....	10
4.1 Hidas pyrolyysi .....	11
4.2 Keskinopea pyrolyysi .....	12
4.3 Nopea pyrolyysi .....	13
4.4 Märkäpyrolyysi .....	16
4.5 Muita valmistusmenetelmiä .....	20
4.6 Valmistusprosessien vertailu .....	20
5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	23
LÄHTEET .....	25

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$C_{42}H_{60}O_{28}$	puu
$C_{16}H_{10}O_2$	biohiili
$H_2O$	vesi
$C_{28}H_{34}O_9$	Ananosiini A
torrefiointi	kuivausprosessi
hydrolyysi	veden kanssa reagointi
dehydrataatio	veden poistuminen
dekarboksylaatio	karboksyyliyhymien poistuminen
aromatisointi	aromaattisten yhdisteiden muodostuminen
MPa	megapascal, paineen yksikkö
$^{\circ}C$	celsiusaste
s	sekunti
HTC	hydrothermal carbonization, märkäpyrolyysi
MJ	megajoule
CO	hiilimonoksidi
$CO_2$	hiilidioksidi
$N_2O$	dityppioksidi
$CH_4$	metaani
$Al^{3+}$	alumiinikationi
%wt	percentage by weight, massaprosentti
$H_2$	vety

# 1. JOHDANTO

Ilmastonmuutoksen ja uusiutumattomien polttoaineiden loppumisen vuoksi kiinnostus ja motivaatio löytää vaihtoehtoisia raaka-aineita, materiaaleja ja polttoaineita nykyisten tilalle on kasvanut suuresti. Biohiiltä on käytetty jo melkein 10 000 vuoden ajan Amazonin ja Aasian alueilla, mutta kiinnostus sitä kohtaan ja sen teollinen tuotanto on vasta viime vuosina ollut suuremmassa kasvussa. Esimerkiksi Suomessa toimii pyrolyysilaitos Noireco Oy Mikkelissä ja Carbofex Oy Tampereella [1].

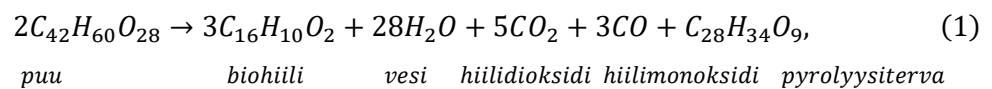
Biohiilen suurimmat edut verrattuna muihin polttoaineisiin ovat sen kyky sitoa hiilidioksidia ja muita haitallisia kasvihuonekaasuja, kuten  $N_2O$ :ta ja  $CH_4$ :ää [2]. Sitä käytetään maanparannuksessa, vedenpuhdistuksessa ja polttoaineena. Biohiili on muutenkin varteenotettava materiaali, sillä sitä voidaan valmistaa biojätteestä ja jätteen tehokasta hyötykäyttöä on pidetty kiertotalouden, tehokkaan energiatuotannon ja ympäristön suojelun perustana [3].

Työn tarkoituksena on kertoa biohiilestä, sen monipuolisista erilaisista käyttökohteista ja tuottamiseen käytettävistä prosesseista sekä tuotteiden saantimääristä ja prosessissa syntyvien sivutuotteiden käyttökohteista. Työn tukena olevia tutkimuskysymyksiä ovat, miten valmistusprosessit ovat kehittyneet, miten lähtöaineet ja prosessiparametrit vaikuttavat biohiilen ja bioöljyn saantiin ja millainen on biohiilen vaikutus ympäristöön.

Luvussa 2 kerrotaan, mitä biohiili on, mistä sitä voidaan valmistaa ja mitkä ovat sen yleisimmät käyttökohteet ja ominaisuudet. Pyrolyysistä eli biohiilen päävalmistusmenetelmästä ja sen haitoista ja hyödyistä kerrotaan luvussa 3. Pyrolyysitekniikoihin ja muihin valmistusmenetelmiin syvennytään luvussa 4. Lopuksi vielä luvussa 5 on yhteenveto, jossa kerrotaan työssä ilmi tulleita johtopäätöksiä.

## 2. BIOHIILI

Euroopan biosertifikaatin määritelmän mukaan ”biohiili on heterogeeninen aine, jossa on runsaasti aromaattista hiiltä ja mineraaleja. Sitä tuotetaan pyrolyysillä kestävästi saadusta biomassasta kontrolloiduissa olosuhteissa puhtaalla teknologialla. Sitä käytetään mihin tahansa tarkoitukseen, joka ei edellytä sen nopeaa mineralisoitumista hiilidioksidiksi ja josta voi lopulta tulla maaperän parannuskeino” [4]. Biohiilen tuotanto yksinkertaisimmassa kemiallisessa muodossa tapahtuu seuraavan kaavan mukaisesti:



jossa vasemmalla puolella reaktioyhtälöä on puu (sekoitus hemiselluloosaa, selluloosaa ja ligniiniä) ja oikealla puolella järjestyksessä biohiili, vesi, hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja pyrolyysiterva [5].

Biohiiltä on jo tuhansia vuosia käytetty muun muassa maanparannusaineena. Tästä todisteena ovat Etelä- ja Väli-Amerikan intiaanit, jotka käyttivät sitä viidakon maaperän parantamiseen [6]. Maanparannuksen tutkimisen myötä kiinnostus biohiiltä kohtaan on noussut myös tärkeänä keinona ilmastonmuutoksen hidastamisessa.

Biohiili on pyrolyysissä eli kuivatuslauksessa syntyvää ainesta, jossa neitseellistä biomassaa, kuten esimerkiksi puuta, lämmitetään tiettyyn lämpötilaan, jolloin se menettää suuren osan sen haihtuvasta massasta ja näin nostaa hiilen suhteellista ja kiinteää määrää. Lämpökäsittelyn seurauksena biomassaa on menettänyt kuidullisen rakenteensa ja sitä voidaan käyttää suoraan pelkistimenä esimerkiksi metallurgisessa teollisuudessa tai se voidaan murskata jauheeksi ja tehdä briketeiksi tai pelleteiksi [5]. Pyrolyysitekniikoista kerrotaan enemmän luvuissa 3 ja 4.

Biohiili ei ole sama asia kuin torrefioitu materiaali. Torrefiointi tarkoittaa lämpöprosessia, jossa käytetään alhaista lämpötilaa (220–300 °C) ja jonka tavoitteena on jalostaa neitseellinen biomassaa torrefioituksi materiaaliksi, joka voidaan helposti murskata jauheeksi ja puristaa pelleteiksi. Pelletit voidaan kuljettaa kustannustehokkaasti pitkiä matkoja käytettäväksi isoissa jauhepolttimissa polttolaitoksissa hiilen korvaajana. [5] Näin ollen biohiili on jalostetumpi ja monipuolisempi tuote kuin torrefioitu materiaali ja sillä on parhaimmat polttoaineominaisuudet, mitä biomassapohjaisella kiinteällä

polttoaineella voi olla. Vaihtoehtoisia käyttökohteitakin on monia, ja niistä puhutaan lisää alaluvussa 2.4.

## 2.1 Raaka-ainelähteet

Yleisin raaka-aine biohiilen valmistuksessa on puu, mutta biohiiltä voidaan valmistaa muustakin biomassasta ja biomassan laatu vaikuttaa prosessissa saatavan biohiilen määrään. Bridgwater ja Peacocke ovat tutkimuksessaan [7] maininneet myös viljelyssä syntyvän biojätteen, kuten oljet ja jopa rengaskumin, josta voidaan valmistaa bioöljyä ja -hiiltä. Muita käytettyjä raaka-aineita ovat esimerkiksi selluloosa, hemiselluloosa, ligniini ja tärkkelys, jotka ovat myös lähtöisin puusta. Selluloosaa ja tärkkelystä käytetään paperiteollisuudessa, mutta niistä voidaan valmistaa myös biohiiltä. [7] Ligniini on monihaarainen biopolymeeri, jolla ei ole tiettyä rakennetta. Sen tehtävänä on sitoa puun kuidut toisiinsa. Hemiselluloosa taas on heterogeeninen ryhmä polysakkarideja ja sillä on amorfinen rakenne. Se vaikuttaa kuitujen sitoutumiskykyyn, mikä antaa paperin kuituverkostolle sen lujuuden. [30] Ligniiniä syntyy teollisuudessa sivutuotteena ja yleensä se poltetaan energiaksi, mutta se voidaan hyödyntää myös pyrolyysissä. Myös kaarnaa, sahanpurua, rypäletarhoilla syntyvää biojätettä, oliiviöljyjätettä ja kookoksen kuoria voidaan hyödyntää biomassana [7].

Raaka-ainelähteitä löytyy puusta, biojätteestä, maataloudesta ja lukuisista muista lähteistä. Niiden hyötykäyttö on tällä hetkellä vähäistä, sillä suurin osa biojätteestä, kuten edellä mainitut oljet, sahanpuru ja kookoksen kuoret, yleensä poltetaan. Sen sijaan jatkojalostamalla biojätettä, sen hyöty voitaisiin moninkertaistaa.

## 2.2 Biohiilen ominaisuuksia

Biohiilellä on lukuisia ominaisuuksia, minkä takia se on muun muassa vartenotettava polttoaine. Biohiilen ominaisuuksia ovat muun muassa

- Vakaat palamisolosuhteet niin, että päästöjen vaihtelut ovat minimissä ja se voidaan murskata pieniksi partikkeleiksi helposti ja energiatehokkaasti.
- korkea lämpöarvo, energia- ja bulkkitiheys puristettuna, kiinteä hiilipitoisuus, reaktiivisuus verrattuna kivihiileen
- vähäinen vedenkäyttötarve
- hajoamattomuus bakteriologisesti varastoinnin aikana
- vähäiset logistiikkakustannukset

- bioenergiälaitosten investointitarpeiden vähentäminen

Verrattaessa fossiiliseen hiileen biohiilessä typpi, rikki ja metallipitoisuudet sekä tuhkapitoisuus ovat pienemmät ja lisäksi tärkeintä on, että se on uusiutuva energialähde [5]. Biohiilen valmistukseen käytettävillä raaka-aineilla on omat vaikutuksensa ominaisuuksiin, mutta siitä kerrotaan enemmän luvussa 4.6.

## 2.3 Käyttökohteet

Ihmisten etsiessä vaihtoehtoisia materiaaleja ja energiaratkaisuja ilmaston muutoksen hidastamiseksi on biohiilen käyttökohteita hyvä tutkia laajasti sen hyväksi nähtyjen ominaisuuksien ja uusiutuvana energianlähteenä toimimisen takia.

Tässä luvussa käsitellään tarkemmin biohiilen käyttökohteita. Biohiilen yleisin ja tärkein käyttökohde on maanparannus, mutta sitä voidaan käyttää myös suodatuksen, kaupunkirakentamisessa katupuiden kasvualustoissa ja hulevesien puhdistusjärjestelmissä. Maataloudessa sitä voidaan lisätä rehuun ja käyttää hiilensidonnassa [6].

### 2.3.1 Maanparannus

Biohiili on hyvä happaman, luonnostaan hedelmättömän maan parannusaine ja nostaa lannoitevastetta ja parantaa satoa [8, s. 28]. Maanparannuksessa tärkeintä biohiilelle on se, että se on hydrofiilinen eli vettä imevä veden ja ravintoaineiden pidättämisen ja kuivumisen estämisen takia [6].

Biohiilen lisääminen maahan voi parantaa maaperän fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia ominaisuuksia, ravinne- ja vedensitomiskykyä, pH-puskurointikykyä sekä maaperän hedelmällisyyttä ja kasvien tuottavuutta. Lisäksi se voi vähentää vaihtuvaa happamuutta ja alumiinia ( $Al^{3+}$ ) maaperässä ja hallita ympäristösaasteiden liikkumista. On myös huomattu, että biohiili vähentää maataloudesta syntyviä kasvihuonekaasuja ja täten lieventää ilmastonmuutosta [9].

### 2.3.2 Polttoaine

Biohiiltä voidaan käyttää kivihiilen kaltaisesti polttoaineena, mutta kun verrataan sitä nopeassa pyrolyysissä syntyvään bioöljyyn, suositaan bioöljyä sen energiatihedden ja helpomman kuljetuksen takia. Biohiiltä kuitenkin syntyy prosessissa ja sitä voidaan



käyttää korvaamaan esimerkiksi puuhiili. [8, s. 28] Biohiilen etuna verrattuna kivihiileen on ekologisuus, ympäristöystävällisyys ja sen toimiminen uusiutuvana energianlähteenä [20].

Biohiilen käyttö hyvälaatuisena polttoaineena edellyttää biomassan esikäsittelyä, kuten kosteuden määrän minimoiminen ja biomassan jauhamista mahdollisimman pienen partikkelikoon saamiseksi, riippuen valmistusmenetelmästä [21]. Partikkelikoon tulisi olla pieni lyhyen käsittelyajan takia nopeammassa menetelmässä, kun taas toisilla menetelmillä partikkelikoot voivat olla suurempia (esimerkiksi hidas pyrolyysi) pitkän käsittelyajan takia. Kosteuskin voi olla tekijä, joka voidaan jättää huomioimatta, kuten esimerkiksi märkäpyrolyysissä biomassan kosteutta ei tarvitse huomioida. Märkäpyrolyysiä käsitellään enemmän luvussa 4.4.

### **2.3.3 Veden puhdistaminen**

Noin 600 miljoonaa ihmistä, joista suurin osa on kehitysmaissa, eivät saa puhdasta juomavettä ja ovat sen takia alttiita veden kautta leviävälle taudeille. Tämän takia onkin tärkeää kehittää vedenpuhdistusteknologioita, joiden käyttöönotto on helpompaa kehittyvissä maissa [8, s. 57]. Biohiilen on huomattu toimivan tehokkaana uusiutuvana adsorbenttina sitomassa saasteita ja mikrobeja juomavedestä [8, s. 28].

Biohiilipohjaisilla vedenpuhdistussysteemeillä on paljon etuja olemassa oleviin matalakustanteisiin systeemeihin verrattuna (esimerkiksi hiekkasuodatus, keittäminen ja klooraus). Biohiilipohjaisten systeemien etuja ovat uusiutuvuus, matalahintainen adsorbentti, joka on helppo ottaa käyttöön, kyky poistaa taudinaiheuttajien lisäksi myös kemialliset, biologiset ja fysikaaliset epäpuhtaudet ja vähäinen vaikutus veden makuun. [8, s. 58]

Kehittyneemmissäkin vedenpuhdistuslaitoksissa voidaan biohiilellä korvata ympäristöystävällisenä vaihtoehtona juomaveden puhdistusprosessissa käytettävä aktiivihiihi, jonka tehtävänä on poistaa haju-, maku-, radon- ja torjunta-ainejäämiä. Veden puhdistamista voidaan tarvita myös erilaisissa tuotantoprosesseissa ennen käyttöönottoa, kuin myös prosessin jälkeen syntynyttä jätevettä ei välttämättä voida purkaa takaisin ympäristöön saastuttamaan vaan se täytyy puhdistaa ennen sitä. [22]

### 2.3.4 Muut käyttökohteet

Kehitysmaissa biohiilikäyttöiset liesikeittimet voivat toimia potentiaalisena puhtaan energian lähteenä ruoanlaitossa ja lämmityksessä. Perinteisillä biomassakäyttöisillä liesikeittimillä on selkeitä ympäristövaikutuksia, kuten metsien häviäminen ja terveysvaikutuksia, kuten hengityselinten sairaudet. [8, s. 28]

Tutkimuksissa [8] on havaittu, että biohiiliteknologia muodostaa mahdollisen matalahintaisen ja uusiutuvan energialähteen kehitysmaiden talouksiin. Biohiilikäyttöisillä liesillä on myös monia etuja verrattuna perinteisiin biomassakäyttöisiin liesiin. Näitä ovat esimerkiksi energiatehokkuus ja puhdas palaminen. Perinteiset liedet toimivat polttopuilla, joka johtaa metsien häviämiseen. Saatavilla kuitenkin olisi paljon muitakin uusiutuvia raaka-aineita, kuten viljelyjäämät ja muu biojäte, jota kehitysmaissa on paljon [8, s. 28]. Biomassan hyödyntäminen polttoaineena maissa, joissa metsien hävitys on välttämätöntä polttoaineen saantiin, tukisi kiertotaloutta ja edesauttaisi metsien säilymistä.

Märkäpyrolyysistä syntyvää hydrohiiltä voidaan käyttää esimerkiksi kiinteänä polttoaineena, adsorbenttina poistamaan orgaanisia aineita ja saasteita vedestä vedenpuhdistusprosesseissa ja maaperän lisäravinteina. HTC-prosessin etuna on myös siinä syntyvän veden käyttö keinokastelussa, sillä se sisältää paljon fosforia, kaliumia ja typpeä, jotka ovat tärkeitä kasvien ravinneaineita. [10]

## 3. PYROLYYSI

Kuten luvussa 2 jo mainittiin, pyrolyysi on biohiilen valmistukseen käytettävä menetelmä. Se on biomassan termokemiallista hajoamista tuotteiksi hapettavien aineiden määrän ollessa niin rajallinen, ettei se salli kaasuuntumista sellaisessa määrässä, jolla olisi vaikutusta [11, s. 147]. Pyrolyysin aikana suuret monimutkaiset hiilivety-makromolekyylit hajoavat huomattavasti pienemmiksi ja yksinkertaisemmiksi molekyyleiksi tuottaen pääosin kolmea tuotetta, jotka luokitellaan seuraavanlaisesti [12, s. 246]:

- kiinteä jäännös, joka koostuu pääosin hiilestä ja tuhkasta
- kaasut, kuten CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ja muut kevyet hiilivedyt
- höyry tai neste, jota kutsutaan bioöljyksi (koostuu hapettimista, aromaattisista aineista, vedestä, matalan polymerisaatioasteen tuotteista, tervasta ynnä muusta).

Pyrolyysillä on paljon samoja ominaisuuksia ja vaiheita krakkauksen, devolatiloinnin, karbonoinnin, torrefioinnin, kuivatislauksen, tuhoava tislauksen ja termolyysin kanssa. Biomassan pyrolyysin lämpötilaväli on yleensä 300–650 °C, kun taas kaasutuksella (biomassapohjaisen hiilipitoisen polttoaineen muuttaminen kaasuksi) on 800–1 000 °C ja torrefioinnilla 200–300 °C [11, s. 147]. Pyrolyysi alkaa yleensä 300 °C:n lämpötilasta ja nousee prosessin aikana melkein 700 °C:n lämpötilaan. Parhaan mahdollisen hiilisaannin varmistamiseksi yleisesti kannattaa suosia matalaa lämpötilaa ja pitkää haihtumisaikaa, kun taas korkeissa lämpötiloissa syntyy enemmän kaasua [12, s. 245].

Käyttöolosuhteiden perusteella pyrolyysi voidaan jakaa kolmeen alaluokkaan, jotka ovat perinteinen tai hidas pyrolyysi, keskinopea pyrolyysi ja nopea tai ”flash” pyrolyysi [12, s. 245]. Näistä valmistusmenetelmistä kerrotaan enemmän luvussa 4.

### 3.1 Pyrolyysin edut

Pyrolyysin etuja polttoaineen valmistuksen vertailussa on muun muassa biohajoavuus. Bioöljy on luonnostaan biohajoavaa ja sen biohajoavuus on noin 41–50 % mikä on korkeampi kuin diesel polttoaineilla [12, s. 257]. Raaka-ainelähteiden ollessa muutakin kuin puuta, kuten esimerkiksi erilaiset biojätteet, pyrolyysi mahdollistaa suuremmat mahdollisuudet biojätteen kierrätykselle. Kehittyvässä maissa, jopa 20–40 % energiasta voidaan tuottaa orgaanisesta biomassajätteestä mahdollistaen uusiutuvan energian käytön [3].

Muita pyrolyysin etuja on sen ekologisuus. Hiilijalanjälki on pienempi, kun raaka-aineena on biomassa- ja jäte, joka on uusiutuvaa, kun verrataan sitä esimerkiksi kivihiileen. Biohiilen tuotanto voi olla jopa hiilnegatiivista, eli sitoa enemmän hiiltä kuin tuottaa. Esimerkki tällaisesta laitoksesta on Tampereella toimiva Carbofex Oy, joka tuottaa vuodessa 700 tonnia biohiiltä ja 600 tonnia bioöljyä hiilnegatiivisesti [1].

### 3.2 Pyrolyysin rajoitukset

Pyrolyysiprosessista ei synny ympäristösaasteita, jos se tehdään oikein. Prosessista saadaan kaikki sivutuotteet talteen ja ne pystytään hyötykäyttämään. Pyrolyysissä on kuitenkin asioita, jotka hidastavat prosessin kehitystä. Esimerkiksi tuotevirran monimutkaisuus rajoittaa sen käyttöä toisin kuin muilla vaihtoehtoisilla prosesseilla (kuten jätteen poltolla) ja prosessissa syntyviä kaasuja ei voida säilöä suoraan ilman jatkokäsittelyä korkeiden CO-pitoisuuksien takia. Jälkimmäinen ongelma voidaan ratkaista käyttämällä vesi-kaasu konvertointireaktiota tai syöttämällä syntyneet kaasut polttouuniin tai korkealämpötilapolttokennoon. [23]



Kaava 2 on kuvaa vesi-kaasu konvertointireaktiota, jossa hiilimonoksidi ja vesikaasu muodostuvat hiilidioksidiksi ja vedyksi [24]. Pyrolyysistä voi kuitenkin syntyä ympäristöhaittoja, jos sitä ei tehdä oikein. Jätepyrolyysilaitokset eivät aina täytä ympäristöystävällisen toiminnan kriteereitä. [25]



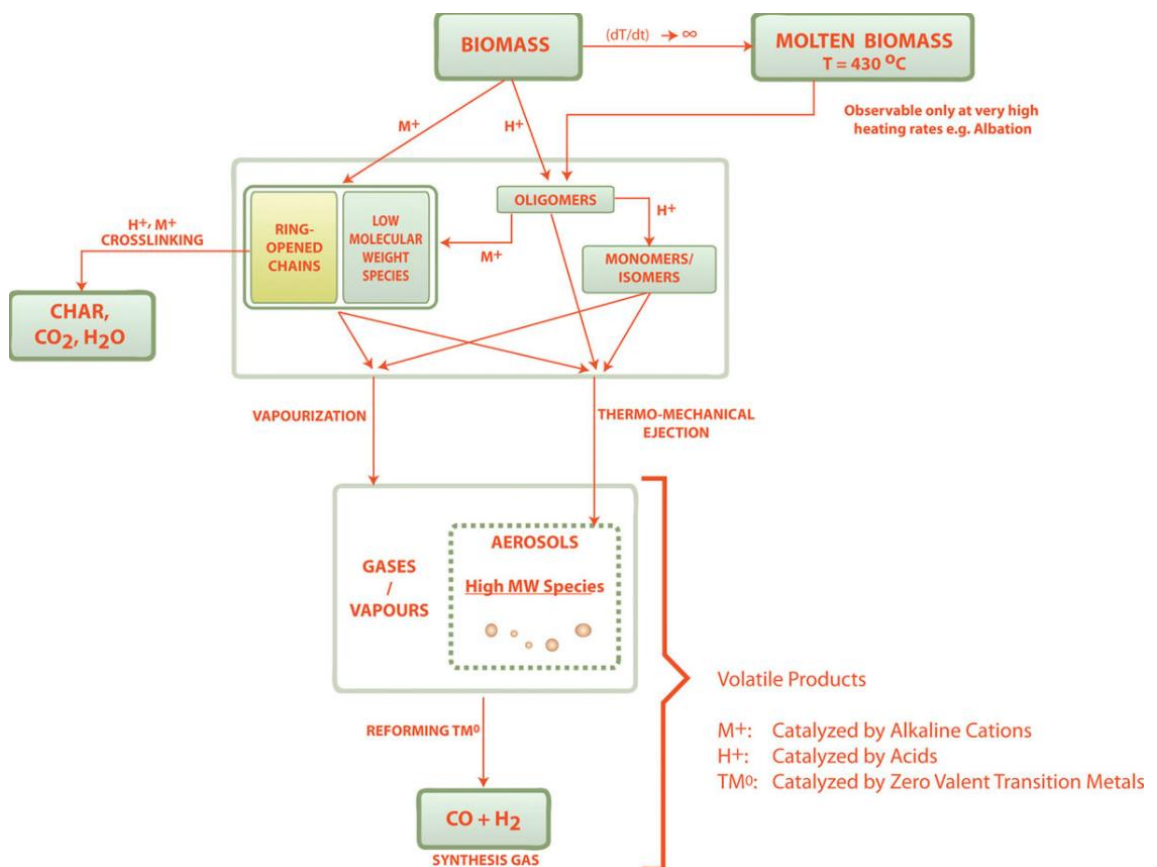
**Kuva 1.** Huonosti järjestelty jätepyrolyysilaitos aiheuttaa saastetta [25]

Kuvassa 1 on havainnollistettuna saastuttava jätepyrolyysilaitos. Jos pyrolyysi tehdään oikein ja kaikki haihtuvat aineet ja kaasut saadaan talteen, on se huomattavasti ympäristöystävällisempi prosessi kuin moni muu energiantuotantoprosessi. Pyrolyysiprosessia varten täytyy myös selvittää, kuluuko prosessiin enemmän energiaa, kuin mitä siitä saadaan irti. Tästä on esimerkki kappaleessa 4.5, missä vertaillaan HTC-prosessiin kuluva energiaa ja siitä saatavaa hyötyä.

## 4. PYROLYYSITEKNIIKAT

Tässä kappaleessa käsitellään erilaisia pyrolyysimenetelmiä, niiden eroja, haittoja, etuja ja niiden tulevaisuuden kehitysnäkymiä. Käsiteltävät pyrolyysitekniikat ovat hidas pyrolyysi, keskinopea pyrolyysi, nopea pyrolyysi ja märkäpyrolyysi (HTC).

Pyrolyysi ja sen välivaiheita ja tuotteita esitetään pääpiirteittäin kuvassa 6, työn sivulla 15, mutta kuvassa 2 on esitetty yksityiskohtaisempi kaavio tuotteille ja välivaiheille.

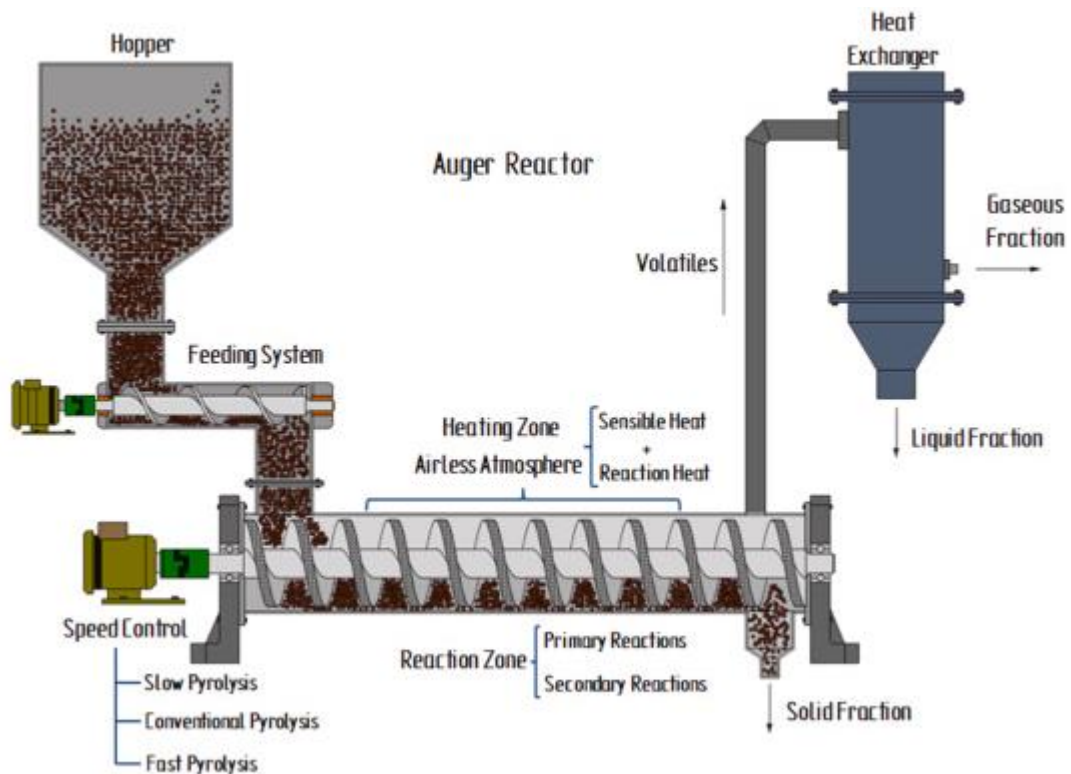


Kuva 2. Pyrolyysin mekanismeja [14]

Kuvasta 2 nähdään pyrolyysissä tapahtuvia reaktiomekanismeja, kuten biomassan hajoaminen oligomeereiksi, monomeereiksi ja isomeereiksi ja siitä kaasuiksi ja hiiliketjuiksi. Kuvassa on myös havainnollistettu minkäläisten mekanismien (kuten esimerkiksi silloitus) kautta syntyvät haihtuvat biokaasut ja minkä kautta syntyvät biohiili, hiilidioksidi ja vesi.

## 4.1 Hidas pyrolyysi

Hitaassa pyrolyysissä lämmitysnopeus on hyvin alhainen. Se vaihtelee välillä  $0.1\text{--}1^\circ\text{C/s}$  ja on pitkäkestoinen prosessi, joka voi kestää tunteista päiviin ja jonka prosessointilämpötila vaihtelee välillä  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ . Siinä käytetään raaka-aineena isoja puupalikoita ja raaka-aineen vesipitoisuus voi olla korkeintaan 40 % [3]. Päätuote prosessissa on biohiili [15]. Hitaan pyrolyysin suurin etu on biohiilen suuri saanti [2].



**Kuva 3.** Hidas pyrolyysi reaktorin kaavio Auger reaktorille [15]

Hitaaseen pyrolyysiin soveltuvia reaktoryyppejä ovat kiinteä peti pyrolyysi reaktori ja Auger-pyrolyysi reaktori [16], joista jälkimmäinen on esitetty kuvassa 3. Kuvasta nähdään, kuinka syöttösuppiloa pitkin raaka-aine syötetään motorisoituun ruuviin, jossa reaktiot tapahtuvat. Reaktorin lämpötila on helposti hallittavissa ja sen päässä on kiinteän aineen varastointi ja kaasujen sekä muiden haihtuvien kemikaalien talteenotto, josta saadaan myös nesteet talteen.

Hidas pyrolyysi on vankka ja energiatehokas prosessi ja sitä käytetään laajasti maatilapohjaisissa biohiilentuotantoratkaisuissa. Lämpötila ja lämmitysnopeus vaikuttavat vahvasti biohiilen laatuun, kuten se vaikuttaa muissakin

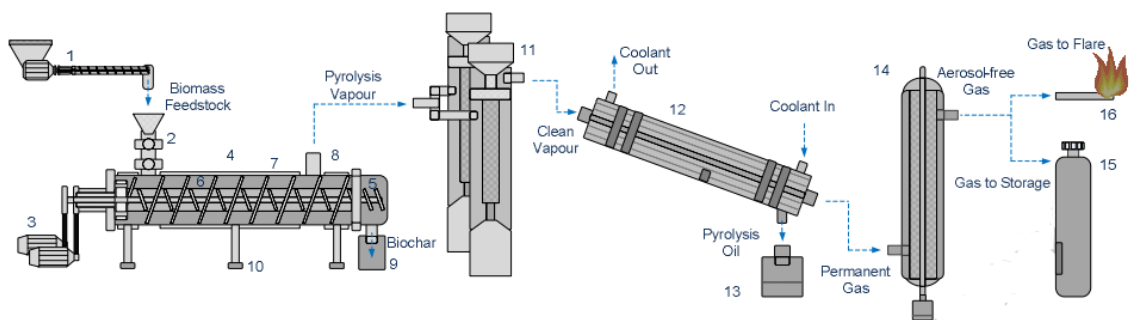
pyrolyysiprosesseissa. Hitaan pyrolyysin aikana matala lämmitysnopeus vähentää sekundäärisen pyrolyysin ja lämpökrakkauksen tapahtumista, kun biomassana toimii esimerkiksi lignoselluloosa ja ligniini. Tämä johtaa suurempaan biohiilen saantiin. Hitaan pyrolyysin heikkous on kaasujen jatkojalostuksen tarve korkean CO-konsentraation takia. [16]

Hitaassa pyrolyysissä raaka-ainevalinta vaikuttaa biohiilen, bioöljyn ja kaasujen muodostumiseen. Lee et al. vertailivat tutkimuksessaan bagassea, kookoskuitua, olkia, palmuytimen kuoria, puun kuorta ja runkoa. Tutkimuksessa havaittiin, että tuhkan erottelun jälkeen paras biohiilen saanti oli kookoskuidulla, joka oli noin 45 % koko painosta, kun taas puun rungolla saanti oli vain 24 %. Bioöljyn saanti oli suurin puun varrella ja kookoskuidulla kaikista huonoin. [2]

## 4.2 Keskinopea pyrolyysi

Keskinopeassa pyrolyysissä prosessointilämpötila vaihtelee välillä 300–700°C nopeammalla lämmityksellä, jossa käsittelyaika on 10–30 sekuntia [12, s. 245]. Prosessissa käytettävän raaka-aineen vesipitoisuus voi korkeimmillaan olla 40 %. Keskinopeassa pyrolyysissä ei varsinaisesti tähdätä tiettyyn tuotteeseen, kuten hitaassa ja nopeassa pyrolyysissä, vaan se tuottaa molempia, biohiiltä ja bioöljyä samoissa määrin. Bioöljyä muodostuu kuitenkin hieman enemmän. [3]

Toisin kuin muut pyrolyysiprosessit, keskinopean pyrolyysin etuina on huomattu olevan matalat operointilämpötilat, laaja raaka-ainevalikoima ja lopputuotteiden korkea laatu. On myös huomattu, että joidenkin raaka-aineiden ja reaktorien kohdalla sivutuotteet ovat korkealaatuisia ja ne ovat heti käytettävissä ilman jatkokäsittelyä tai minimaalisella jatkokäsittelyllä muihin prosesseihin verrattuna. [3]



**Kuva 4.** Keskinopean pyrolyysin prosessikaavio [17]



Kuvassa 4 on kuvattuna keskinopean pyrolyysin prosessikaavio Aston yliopiston patentoimasta laitteistosta, joka on samanlainen Auger reaktori, jota käytetään myös hitaassa pyrolyysissä. Eroavaisuudet näiden prosessien välillä tulevat kuitenkin prosessiparametreista, kuten lämmitysnopeus, prosessin kesto ja lämpötila, joista johtuen saadaan eri määrät bioöljyä ja biohiiltä. Toimintaperiaate on kuitenkin sama. Prosessin aikana sisempi ruuvi kuljettaa raaka-aineen ja jo kerran ruuvin läpi menneen hiilen reaktorin läpi ja ulompi ruuvi kierrättää hiiltynyttä tuotetta takaisin alkuun. Kiinteän aineen viipymäaika on muutaman minuutin verran (huomioimatta kierrätettyä hiiltä). [17]

Systeemi sisältää ruuvisyöttölaitteen, Pyroformer-reaktorin, kuumakaasusuodatinkynttilöitä, kuori- ja putkivesijähdytteisen lauhduttimen ja sähkösuodattimen. Ruuvisyötin syöttää jatkuvasti biomassaa Pyroformeriin. Pyrolyysihöyryt poistuvat reaktorista ja kulkevat kuumakaasusuodattimien läpi, jotka poistavat suurimman osan mukana tulleista hiili- ja tuhkapartikkeleista. Höyryt tiivistyvät lämmönvaihtimessa muodostaen pyrolyysinestettä ja kaasuja. Kaasut, jotka eivät tiivisty vielä tässä vaiheessa siirtyvät sähkösuodattimen läpi ja tämä kaasu voidaan tarvittaessa analysoida. [17]

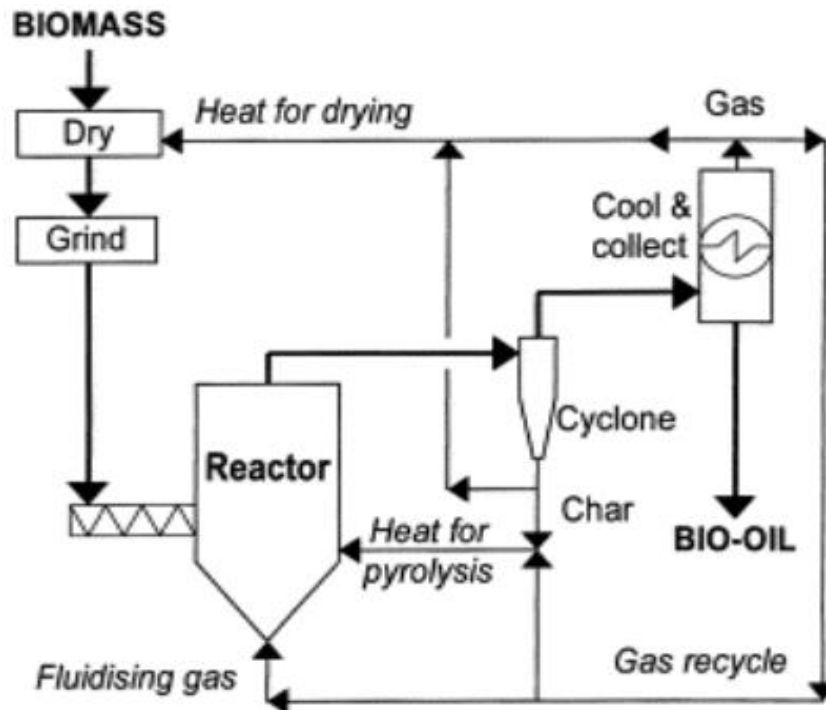
### 4.3 Nopea pyrolyysi

Kiinnostus nopeaa pyrolyysiä kohtaan on noussut vasta viime vuosina sen suurien nesteensaantimäärien takia ja on lupaavin menetelmä sähkövoimaloiden polttoöljyn, polttoaineiden, kemikaalien ja polymeerien valmistukseen. Siinä syntyvää bioöljyä voidaan käyttää moottoreissa ja turbiineissa, sekä raaka-aineena jalostamoille. [12, s. 247]

Nopeassa pyrolyysissä lämpötila vaihtelee välillä 300–750 °C todella nopealla lämmitysnopeudella. [12, s. 245]. Paras nestesaanti tapahtuu kuitenkin noin 500 °C [7]. Käsittelyaika on menetelmässä kaikista nopein, karkeasti noin 1–2 sekuntia ja raaka-aineen vesipitoisuuden alhainen (alle 10 %) [3]. Menetelmässä biomassa hajoaa muodostaen höyryä, aerosolia ja hieman hiiltä. Kondensaation jälkeen saadaan bioöljyä [12, s. 245].

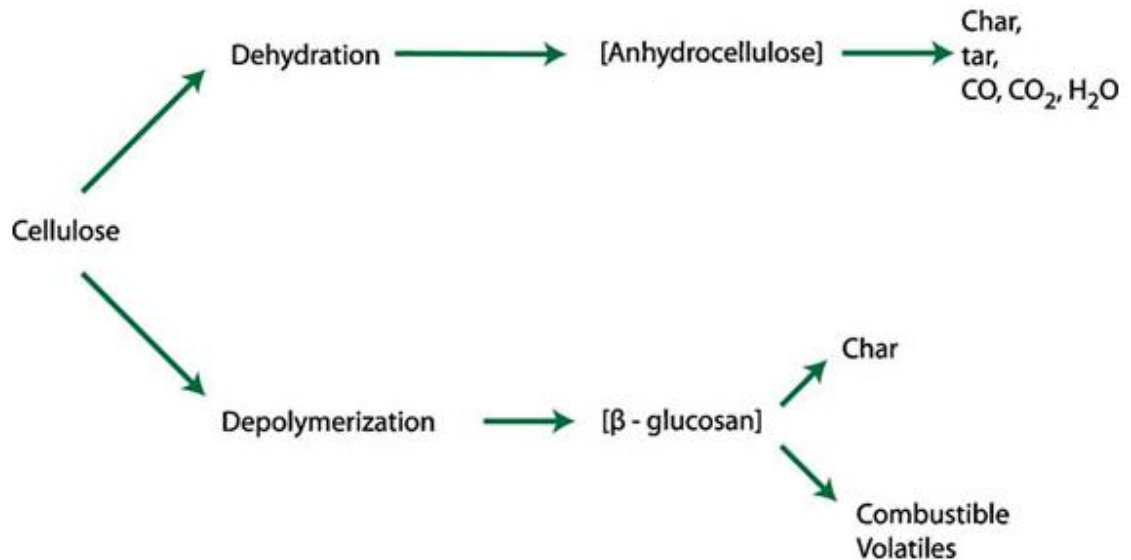
Nopeaan pyrolyysiin soveltuvia reaktorityyppejä ovat kupliva leijupeti, ablatiivinen reaktori ja pyörivä kartioreaktori [15]. Nopea pyrolyysi prosessina koostuu integroiduista

toimintasarjoista. Se alkaa karkeasti valmistetusta raaka-aineesta, kuten kokonaisista puuhakkeista, lyhytkiertoisesta metsästä tai maatalousjätteestä [7].



Kuva 5. Nopea pyrolyysin prosessiperiaate [7]

Seuraava vaihe on raaka-aineen kuivaaminen. Kuivaaminen on tärkeä vaihe, sillä kaikki prosessissa käytettävä neste sitoutuu tuotteeseen ja ylimääräinen vesi lopputuotteissa heikentää sen laatua. Raaka-aineen jauhaminen tulee seuraavaksi ja on myös todella tärkeä nopea pyrolyysin kannalta, sillä pieni partikkelikoko takaa sen, että nopea lämmitys onnistuu ja korkea nestesaanti voidaan saavuttaa. Partikkelikoot voivat vaihdella riippuen reaktorista. Pyörivässä kartioreaktorissa partikkelikoko voi olla korkeintaan 200  $\mu\text{m}$ , kun taas leijupedissä korkeintaan 2 mm. Edellytykset reaktorille ovat kuitenkin korkea lämmitys- ja lämmönsiirtoaste, lämpötilan tarkka hallittavuus ja nopea jäähdytys ja kaasujen poisto. Tuote siirtyy sykloniin, jossa jatketaan partikkeleiden erottelua nesteestä. Syklonista kuitenkin siirtyy vielä hienojakoista tuhkaa ja hiiltä, joka poistetaan filtereillä ja neste saadaan eroteltua ja kerättyä, jolloin saadaan bioöljyä. Siinä on kuitenkin omat vaikeutensa, sillä neste on yleensä aerosolin muodossa eikä nesteenä. [7]

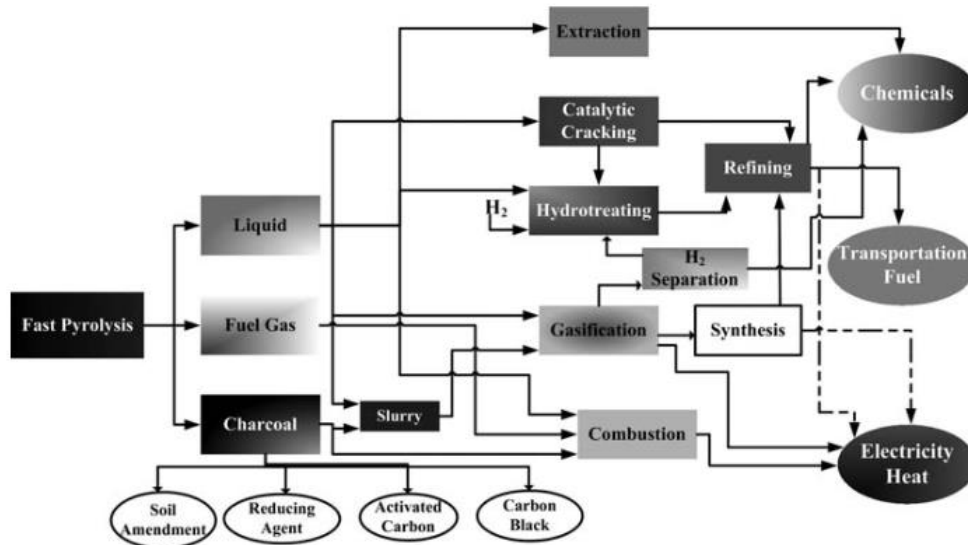


**Kuva 6.** selluloosan pyrolyysin mekanismit [14]

Lopputuotteiden muodostumisen mekanismit selluloosasta tapahtuvat kuvan 6 mukaisesti. Kuvassa 6 on reaktiovaiheet selluloosasta tuhkaan, tervaan, erilaisiin kaasuihin, sekä haihtuviin aineisiin. Selluloosan kuivatessa muodostuu anhydroselluloosaa, josta muodostuu tuhkaa, tervaa ja kaasuja, kuten hiilimonoksidia, hiilidioksidia ja vähän vettä. Depolymerisaation kautta saadaan beeta-glukosaania, josta jää jäljelle tuhkaa ja haihtuvia sekä palavia aineita.

Nopea pyrolyysin huomioitavia asioita ovat raaka-aineen kuivaus ja partikkelikoko. Raaka-aine tulisi kuivattaa 10 % asti ja partikkelikoon tulisi olla mahdollisimman pieni, mutta mitä pienempi partikkelikoko on, sitä kalliimmaksi prosessi tulee. Reaktorilla on monia konfiguraatioita, joista kaikilla on hyvät ja huonot puolet. Reaktorin täytyy kuitenkin täyttää edellisessä kappaleessa mainitut vaatimukset ja sekundääristä krakkausta tulee välttää, sillä se vähentää saantia. [7]

Nopea pyrolyysissä syntyy samoja tuotteita kuin hitaassa ja keskinopeassa pyrolyysissä. Sillä on myös loistavat jatkojalostusmahdollisuudet bioöljyn lisäksi, kuten kemikaalien, polttoaineen, sähkön ja lämmön valmistus.



Kuva 7. Nopea pyrolyysi ja sen tuotteiden monipuolisuus [12, s. 247]

Kuvassa 7 nähdään nopean pyrolyysin tuotteita ja sen monipuoliset jatkojalostusmahdollisuudet. Erilaisilla menetelmillä voidaan valmistaa kemikaaleja, polttoainetta kuljetusta varten ja sähköä lämmitykseen.

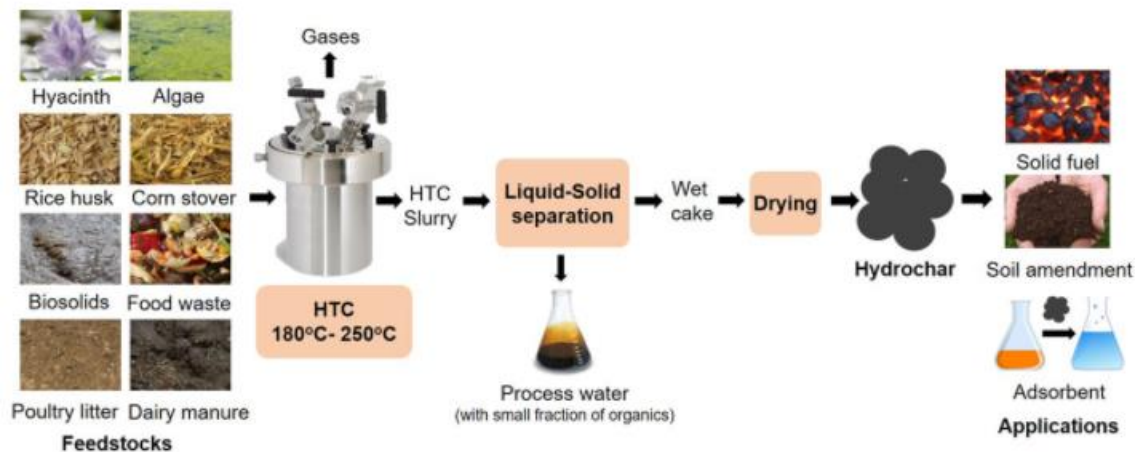
#### 4.4 Märkäpyrolyysi

Märkäpyrolyysi (HTC) on termokemiallinen konversioprosessi, jota käytetään orgaanisten aineiden ja jätteen hiiltämiseen polttoaineeksi ja maaperän lisäravinteiksi. Prosessi tapahtuu reaktorissa korotetussa lämpötilassa ja paineessa ja sen lämpötilavaihteluväli on 180–260°C ja paineen vaihteluväli on 0.6–6.4MPa. [18] Prosessin kesto vaihtelee, mutta yleensä se kestää maksimissaan 12 tuntia tuotteista, lämpötilasta ja paineesta riippuen. Biomassasta häviää vesi, jolloin se muuttuu biohiileksi eksotermisen prosessin kautta [13]. Prosessi on kallis verrattuna esimerkiksi perinteiseen torrefiointiin, mutta monimuotoisempi, koska prosessin lähtöaineet eli raaka-ainevalikoimat ovat suuremmat ja raaka-aineen kosteus ei vaikuta prosessiin, eli voidaan käyttää myös märkää biojätettä [19].

HTC:ssä käytetään alikriittistä vettä liuottimena ja reagoivana aineena orgaanisten raaka-aineiden muuttamiseksi kiinteäksi hydrohiileksi, jolla on korkeampi hiilipitoisuus, lämpöarvo ja aromaattisuuden aste, kuin alkuperäisellä raaka-aineella. Vesi esiintyy prosessissa höyrynä ja syötettävän raaka-aineen mukana tulevana kosteutena [18]. Vesi toimii hyvänä väliaineena lämmönvälitykseen, mutta jos partikkelikoon vaihtelu on liian

suurta ja reaktioaika liian lyhyt, voi massansiirtorajoituksia esiintyä. Tämän takia tulee partikkelikoon olla homogeeninen lämmön ja massan siirtymisen takaamiseksi [10].

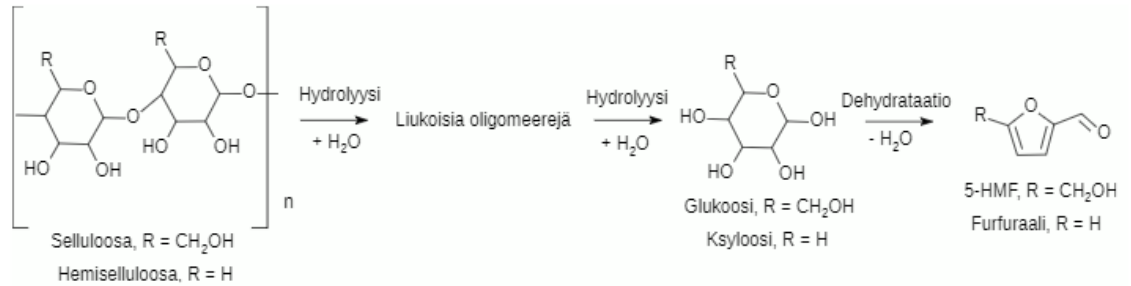
Prosessin alussa raaka-aineet syötetään reaktoriin. Raaka-aine lämmitetään haluttuun lämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa tietyn aikaa. Kaasuja (pääosin CO<sub>2</sub>) ja vesipitoista lietettä (pääosin vettä, jossa pieniä määriä orgaanista ja kiinteää ainetta) syntyy HTC-prosessin aikana. Vesipitoinen liete sentrifugoidaan tai suodatetaan prosessiveden ja kiinteiden aineiden erottelemiseksi. Tämä kiinteä aine kuivataan, jolloin syntyy hiilirikasta hydrohiiltä [10].



**Kuva 8.** HTC-prosessin pääkohdat ja hydrohiilen mahdolliset käyttökohteet [10]

Kuvassa 8 nähdään prosessissa mahdollisesti käytettäviä raaka-ainelähteitä, joita ovat esimerkiksi hyasintti, levä, riisin kuori, maissin ylijäämät, biokiinteät aineet, ruokajäte, siipikarjasta syntyvät jätökset ja karjan lanta. Kuvasta nähdään myös HTC:n prosessiolosuhteet reaktorissa, nesteen ja kiinteän aineen erottelu, kiinteän aineen kuivaus ja hydrohiilen muodostuminen. Viimeisenä on myös mahdollisia käyttökohteita, joita ovat polttoainekäyttö, maanparannus ja adsorbenttina toimiminen (esimerkiksi veden puhdistuksessa orgaanisten aineiden sitominen vedestä).

Prosessin aikana tapahtuvia reaktioita ovat hydrolyysi (raaka-aineiden reagointi veden kanssa), dehydrataatio (veden poistuminen), dekarboksylaatio (karboksyyliyhdisteiden poistuminen, jonka myötä CO<sub>2</sub> vapautuu) ja aromatisointi (aromaattisten yhdisteiden muodostuminen). Nämä kaikki ovat tärkeitä reaktioita vedyn ja hapen vähentämiseksi hiilipitoisissa yhdisteissä ja hiilirikkaan hydrohiilen muodostamiseksi [10].



**Kuva 9.** Selluloosan ja hemiselluloosan hydrolyysireaktiot [20]

Kuvassa 9 on kuvattuna hydrolyysi ja dehydrataatio. Dekarboksylaatiolle ei yksityiskohtaista reaktiomekanismia tunneta tarkasti, mutta karboksyylioryhmät hajoavat nopeasti  $150^\circ\text{C}$  yläpuolella hiilidioksidiksi ja hiilimonoksidiksi [20].

Hydrohiilen saantiin vaikuttavat tekijät ovat lähestulkoon samat kuin pyrolyysissäkin. Raaka-aineen tyyppi ja kuivapaino suhteessa veteen, prosessilämpötila ja prosessiin käytettävä vaikuttavat biohiilen, veden ja kaasujen saantiin. Yleisesti hydrohiilen saanti pienenee ns. äärimmäisemmissä olosuhteissa, kuten korkeassa lämpötilassa ja pidemmässä prosessiajassa, joka näkyy tulevissa taulukoissa.

Desert Research Institute:n suorittamassa tutkimuksessa selvitettiin lämpötilan vaikutusta hydrohiilen saantiin, kun biomassana toimi lignoselluloosa. Lignoselluloosa on kasvin tai puun biomassaa, joka koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Tutkimuksessa tutkittiin eri tuotteiden saantia 30 minuutin ajan. Tutkimuksessa tutkittava lämpötilaväli oli  $215\text{--}295^\circ\text{C}$  ja tulokset mitattiin  $20^\circ\text{C}$  välein. Mittaukset toistettiin vakioreaktorilämpötilalla  $255^\circ\text{C}$  ja tutkittiin saantia eri mittausajoilla 5, 10, 30 ja 60 minuutilla. Tulokset on esitetty taulukoissa 1 ja 2 [19].

**Taulukko 1.** lämpötilan vaikutus hydrohiilen, veden, vesiliukoisten tuotteiden ja veden saantiin HTC:ssä vakioajassa 30min. Saanti on ilmaistu prosentteina alkuperäisestä kuivasta biomassasta [muokattu 19].

	215°C	235°C	255°C	275°C	295°C
CO <sub>2</sub>	NA	7.9	7.9 ± 0.2	10.1	11.1
CO	NA	0.0	0.6 ± 0.2	0.6	0.7
vesiliukoiset tuotteet	13.0	12.6	14.9 ± 0.6	13.0	12.3
Biohiili	69.1	63.7	50.3 ± 0.5	50.9	50.1
Vesi	3.3	3.5	12.8 ± 3.4	17.4	16.7
Summa (% kokonaismäärästä)	NA	12.4	13.9 ± 2.0	8.1	9.0

Taulukosta 1 [19] huomataan, että biohiilen saanti lignoselluloosasta on parhaimmillaan 215°C lämpötilassa, kun taas lämpötilan kasvaessa saanti pienenee. Kaasuja ja vettä muodostuu enemmän mitä korkeampaan lämpötilaan mennään. Mittavirheen takia 215°C lämpötilassa ei saatu hiilidioksidille ja hiilimonoksidille mittatuloksia.

**Taulukko 2.** ajan vaikutus tuotteiden saantiin HTC:ssä vakiolämpötilassa 255°C. Saanti on ilmaistu prosentteina alkuperäisestä kuivasta biomassasta [muokattu 19].

	5 min	10 min	30 min	60 min
CO <sub>2</sub>	5.3	5.6	7.9 ± 0.2	9.1
CO	0.2	0.2	0.6 ± 0.2	0.4
Vesiliukoiset tuotteet	14.0	14.1	14.9 ± 0.6	12.9
Biohiili	57.7	55.5	50.3 ± 0.5	52.1
Vesi	8.5	10.2	12.8 ± 3.4	12.5
Summa (% kokonaismäärästä)	85.7	85.6	86.1 ± 3.5	87.0

Taulukosta 2 [19] huomataan, että ajan kasvaessa hiilidioksidin saanti kasvaa paljon, mutta vaikutus muihin tuotteisiin oli melko pientä. Biohiilen saanti väheni hieman ja niin oletetusti, vettä syntyi enemmän, mitä kauemmin lämmitettiin.

Ohion yliopiston suorittamassa tutkimuksessa noin 3700 tonnia biojätettä, jonka kosteuspitoisuus oli 75 % saatiin HTC:ssä, jossa prosessilämpötila oli 200°C ja kesto oli

30 minuuttia, saatiin kuivaamisen jälkeen noin 567 tonnia hydrohiiltä. Prosessissa lämmitykseen käytettävä energia ( $2.3 \cdot 10^6$  MJ) verrattuna hydrohiilestä saatavaan energiaan ( $11.3 \cdot 10^6$  MJ) oli noin viisinkertainen [10].

## 4.5 Muita valmistusmenetelmiä

Tässä luvussa kerrotaan vähän suppeammin olemassa olevista pyrolyysimenetelmistä. Menetelmiä on muitakin nopean, keskinopean, hitaan ja märkäpyrolyysin lisäksi, kuten flash pyrolyysi, jota vertaillaan muihin menetelmiin seuraavassa luvussa. Ei niin laajassa käytössä on myös mikroaaltopyrolyysi, joka tunnetaan myös nimellä mikroaaltoavustettu pyrolyysi.

Mikroaaltopyrolyysi on erilainen muihin mainittuihin menetelmiin verrattuna siinä, että siinä käytetään mikroaaltosäteilyä, mikä on sama periaate kuin mikroaaltouunissa ruoan lämmityksessä. Mikroaaltopyrolyysissä lämmitys tapahtuu sähköisten dipolien avulla ja sitä pidetään houkuttelevana pyrolyysimenetelmänä sen lämmitystehokkuuden takia. [26] Mikroaaltokäyttöiset reaktorit lämmittävät suoraan nestettä biomassassa ja ovat sen takia energiatehokkaampia. Mikroaaltopyrolyysin etuna perinteiseen pyrolyysiin verrattuna on, että raaka-ainetta ei tarvitse kuivata ja lämmönsiirto tapahtuu suoraan raaka-aineen sisällä konvektiolla eikä johtumalla [27, s. 469].

Toinen paljon käytössä ollut pyrolyysimenetelmä on katalyyttinen pyrolyysi. Menetelmä on osoittanut korkean potentiaalın biomassan suoraan lämpökemialliseen nesteyttämiseen erilaisissa energiasovelluksissa. Eräässä tutkimuksessa havaittiin jopa 92 % bioöljyn saanti, kun käytettiin katalyyttiä [29, s. 165]. Kaikkia nestemäisiä, kiinteitä ja kaasumaisia tuotteita voidaan käyttää biopolttoaineena. Katalyyttejä voidaan lisätä esimerkiksi nopeaan pyrolyysisysteemiin sekoitettuna biomassaan tai lämmönsiirtoväliaineena. Katalyyttisessä pyrolyysissä tuotteiden saantiin vaikuttavat raaka-ainelähteet, katalyytin valinta ja sen ominaisuudet ja prosessiparametrit (lämpötila, kesto ja lämmitysnopeus). [28]

## 4.6 Valmistusprosessien vertailu

Tässä kappaleessa vertaillaan eri nopeuksien pyrolyysitekniikoita, sekä märkäpyrolyysiä keskenään, mietitään niiden kehitystä ja esitellään uusimmat biohiilenvalmistuksen menetelmät jokaisella menetelmällä. Kappaleessa esitellään myös eri raaka-aineiden vaikutusta biohiilen, bioöljyn ja biokaasun saantiin.



**Taulukko 3.** Tyypilliset käyttöolosuhteet ja saanti biomassan pyrolyysille [muokattu 12, s. 246].

Pyrolyysiteknikka	Lämpötila [°C]	Höyrystyksen käsittelyaika	Bioöljyn saanti [%wt]	Biokaasun saanti [%wt]	Biohiilen saanti [%wt]
Nopea	500	1–2 s	60–75	13–20	12–20
Keskinopea	500	5–30 s	40–50	25	25–30
Hidas	400	tunneista päiviin	25–30	25–35	30–40

Taulukosta 3 nähdään verrattaessa eri pyrolyysiteknikoita, kuinka paljon käsittelyaika vaikuttaa biohiilen saantiin. Mitä nopeampi käsittelyaika on, sitä enemmän muodostuu bioöljyä ja sitä vähemmän biokaasua. Suurimmillaan biohiilen saanti on hitaassa pyrolyysissä.

Raaka-aineiden välilläkin on eroavaisuuksia riippumatta prosessista. Kuvassa 10 verrataan bioöljyn, kaasun ja hiilen saantiprosentteja ja eri pyrolyysiprosessien parametrejä. On myös olemassa ”flash” pyrolyysi, joka mainittiin luvussa 3. Flash pyrolyysin saantiprosentit ovat samaa luokkaa nopean pyrolyysin kanssa, mutta prosessi itsessään eroaa nopeasta pyrolyysistä nimensä mukaisesti erittäin nopeasta lämmitysnopeudesta [3].

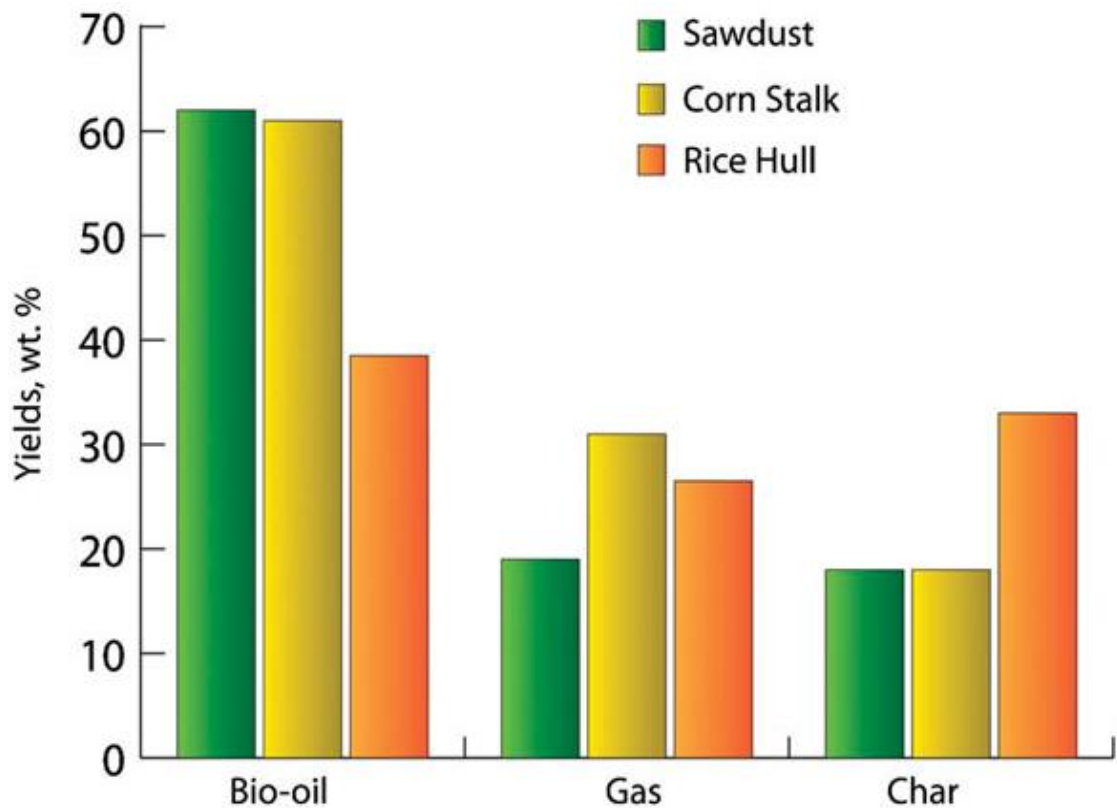
Property	Slow	Intermediate	Fast	Flash
Heating rate (°C/s)	1.1–1	1–10	10–200	>1000
Feed size (mm)	5–50	1–5	<1	<0.5
Reaction temperature (°C)	400–500	400–650	850–1250	>1000
Vapor residence time (s)	300–550	0.5–20	0.5–10	<1
Feed water content (%)	Up to 40	Up to 40	<<10	<<10
Biooil yield (%)	20–50	35–50	60–75	60–75
Biochar yield (%)	25–35	25–40	10–25	10–25
Gas yield (%)	20–50	20–30	10–30	10–30

**Kuva 10.** Pyrolyysiprosessien luokittelua [3]

Kuvassa 10 on esitelty osittain samoja tilastoja kuin taulukossa 2, mutta mukana on veden osuus biomassasta ja partikkelikoot kaikille neljälle menetelmälle. Kuten kuvasta huomataan niin flash pyrolyysissä lämmitysnopeus on yli 1000°C/s ja partikkelikoko

kaikista pienin. Tuotteiden saantiprosentit ovat samoissa määrissä kuin nopealla pyrolyysillä. [3]

Valmistusprosesseissa käytetään myös erilaisia reaktoreita. Luvussa 4.1 mainittiin hitaalle pyrolyysille soveltuvia reaktorityyppejä ja nopealle ja keskinopealle pyrolyysille soveltuvat toisenlaiset reaktorit. Nopeassa pyrolyysissä tyypillisesti käytettäviä reaktoreita ovat BFB (kupliva leijupeti), CFB (kiertävä leijupeti), suihkupeti, virtausreaktori ja Auger reaktori. Keskinopeassa ja hitaassa ovat Auger reaktori, pyörivä uuni ja leijupeti. [16]



**Kuva 11.** Sahapurun, maissitärkkelyksen ja riisin kuoren saantien vertailua [14]

Kuvasta 11 huomataan, että sahapurulla ja maissitärkkelyksellä bioöljyn saanti on jopa 20 % enemmän kuin riisin kuorella. Riisin kuoresta saadaan kuitenkin enemmän hiiltä, kuin sahapurusta ja tärkkelyksestä. Kaasujen saanti vaihtelee vähemmän noin 10 % vaihtelulla. [14]

## 5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työ osoitti, että biohiilellä on paljon käyttökohteita ja sen valmistusprosesseja tulisi kehittää ja tutkia enemmän. Biohiilelle, bioöljylle ja biokaasulle ovat omat hyödylliset ja ympäristöystävälliset käyttökohteensa. Energiatuotannossa, merkittävimpänä on bioöljy ja vedenpuhdistuksessa ja maanparannuksessa biohiili. Jos biohiilen käyttöä verrataan esimerkiksi fossiilisten polttoaineiden käyttöön, niin biohiilen huomattava ero on sen uusiutuvuus, kun fossiilinen hiili on uusiutumaton.

Biohiiltä käytetään paljon sen maanparannusominaisuuksien takia. Uusiutumattomien polttoaineiden vähetessä, olisi tärkeää panostaa myös bioöljyn valmistusmenetelmien tutkimukseen. Bioöljyn valmistukseen soveltuvia menetelmiä ovat esimerkiksi nopea, keskinopea, flash ja katalyyttinen pyrolyysi, joissa kaikissa oli korkea bioöljyn saanti. Työssä läpi käydyistä menetelmistä sopivimmat bioöljyn valmistukseen ovat nopea ja flash pyrolyysi, joissa lämmitysnopeudet ovat suuria, kun taas biohiilen saanti on parempaa hitaassa pyrolyysissä. Myös mikroaaltpyrolyysissä oli korkea biohiilen saanti, jopa yli 35 %. Nopeassa ja flash pyrolyysissä on jopa 75 % tuotteiden loppupainosta bioöljyä, kun taas hitaassa pyrolyysissä tuotteiden jakauma on tasaisempi, mutta parhaimmillaan biohiilen saanti on 40 %.

Työssä havaittiin myös, miten lämpötila vaikuttaa eri tuotteiden saantiin. Biohiilen tuotanto suosii matalampia lämpötiloja (noin 400–500°C), hitaampia lämmitysnopeuksia (noin 1–10°C/s) ja pidempiä käsittelyaikoja, jotka voivat kestää jopa päiviä. Bioöljyn tuotanto taas tapahtuu korkeissa lämpötiloissa (800–1250°C) ja suosii nopeaa lämmitysnopeutta (10–200°C/s, flash pyrolyysissä jopa 1000°C/s) ja lyhyttä käsittelyaikaa (1–2 s).

Raaka-aineilta vaaditaan tiettyjä ominaisuuksia, kuten partikkelikoko ja raaka-aineen kosteus. Partikkelikoot voivat olla suurempia prosesseissa, joissa lämmitysnopeudet ovat hitaampia, kuten hitaassa pyrolyysissä ja HTC:ssä. HTC:n etuna verrattuna muihin työssä esiteltyihin menetelmiin on raaka-ainelähteiden rajoittamattomuus ja monipuolisuus. Biomassaa voidaan käsitellä märkänä, kun taas muissa pyrolyysimenetelmissä on tärkeää, että biomassa on mahdollisimman kuivaa. Mikroaaltpyrolyysissä on myös mahdollista käyttää märkää biomassaa. Myös erilaiset biomassat voivat vaikuttaa biohiilen ja bioöljyn saantiin. Eroja työssä käsitellyissä raaka-

aineissa oli esimerkiksi sahanpurulla ja riisinkuorella, näistä sahanpurulla saatiin enemmän bioöljyä, kun puolestaan riisin kuorella saatiin enemmän biohiiltä.

Toistaiseksi biohiiltä ja bioöljyä ei teollisesti tuoteta paljoa, mutta tutkimusta aiheeseen liittyen tehdään paljon. Tutkimustyön kehittymisen, raaka-aineiden ja prosessiparametrien paremman ymmärtämisen myötä niitä voidaan paremmin hyödyntää ja teollinen tuotanto yleistyy. Biohiilellä ja sen valmistusprosessin sivutuotteilla on paljon ympäristöystävällisiä ja kiertotaloudellisia ominaisuuksia. Ominaisuus tuottaa puhdasta energiaa hiilinegatiivisesti on tärkeä työkalu ilmastonmuutoksen vastaisessa toiminnassa ja se myös houkuttelee yrityksiä ja sijoittajia.

# LÄHTEET

- [1] J. Nummela, Biohiili, HAMK Biotutkimusyksikkö, 2020.
- [2] Y. Lee, J. Park, C. Ryu, K. Seop Gamg, W. Yang, Y. Park, J. Jung, S. Hyun, Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C, Elsevier, 2013, vol. 148, s. 196-201.
- [3] D. Kazawadi, J. Ntalikwa, G. Kombe, A Review of Intermediate Pyrolysis as a Technology of Biomass Conversion for Coproduction of Biooil and Adsorption Biochar, ProQuest, 2021, vol. 2021, s. 1-10.
- [4] The European Biochar Certificate (EBC), Saatavilla: <https://www.european-biochar.org/en>
- [5] About biocarbon, Sintef, 2017. Saatavilla: <https://www.sintef.no/projectweb/biocarb/aboutbiocarbon/>
- [6] Mitä biohiili on, Suomen biohiiliyhdistys, 2022, Saatavilla: <https://www.suomenbiohiili.fi/biohiili/>
- [7] A. V. Bridgwater, G. V. C Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, Elsevier, 2000, vol. 4 (1), s.1-73.
- [8] D. Kalderis, D. Ntarlagiannis, P. Soupios, Non-soil biochar applications, EBSCOhost, 2018, s. 28-58.
- [9] M. Molnár, E. Vaszita, É. Ujaczki, I. Fekete-Kertész, M. Tolner, O. Klebercz, C. Kirchkeszner, K. Gruiz, N. Uzinger, V. Feigl, Acidic sandy soil improvement with biochar – A microcosm study, 2016, vol. 563-564, s. 855-865.
- [10] S. Sivaprasad, A. Manandhar, A. Shah, Hydrothermal Carbonization: Upgrading Waste Biomass to Char, Ohionline, 2021. Saatavilla: <https://ohionline.osu.edu/factsheet/fabe-6622>
- [11] P. Basu, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition), Elsevier, 2013, s.147.
- [12] E. Dahlquist, Technologies for Converting Biomass to Useful Energy, Taylor & Francis Group, 2013.
- [13] Hydrothermal carbonization (HTC) of biomass material, Ennomotive, 2021. Saatavilla: <https://www.ennomotive.com/hydrothermal-carbonization-htc/>.
- [14] D. Vamvuka, Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-An overview, Wiley Online Library, 2011, vol. 35 (10), s. 835-862.
- [15] F. Campuzano, R. Brown, J. Martinez, Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes, Elsevier, 2019, vol. 102, s. 372-409.
- [16] H. Tan, C. Lee, P. Ong, K. Wong, C. Bong, Y. Gao, A Review on The Comparison Between Slow Pyrolysis And Fast Pyrolysis On The Quality Of Lignocellulosic And Lignin-Based Biochar, ProQuest, 2020, vol. 1051 (1), s. 12075.

- [17] Y. Yang, J. G. Brammer, A. S. N. Mahmood, A. Hornung, Intermediate pyrolysis of biomass energy pellets for producing sustainable liquid, gaseous and solid fuels, Elsevier, 2014, vol. 169, s. 794-799.
- [18] K. Ro, J. Libra, A. Alvarez-Murillo, Comparative Studies on Water- and Vapor-Based Hydrothermal Carbonization: Process Analysis, EBSCOhost, 2020, vol. 13 (21), s. 1.
- [19] S. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass, ACS Publications, 2011, vol. 25 (4), s. 1802-1810.
- [20] M. Kosunen, Biomassapohjaisen aktiivihillen valmistus hydrotermisellä ja termokemiallisella käsittelyllä, Oulun yliopisto, 2015.
- [21] Z. Liu, G. Han, Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis, Elsevier, 2015, vol. 158, s. 159-165.
- [22] Suomen Laippapalvelu Oy, Aktiivihilli. Saatavilla: <https://aktiivihilli.fi/tuotteet/juomaveden-puhdistus>
- [23] M. Serio, E. Kroo, R. Bassilakis, M. Wójtowicz, E. Suuberg, A Prototype Pyrolyzer for Solid Waste Resource Recovery in Space, 2001.
- [24] Wikipedia, water-gas shift reaction, 2022. Saatavilla: [https://en.wikipedia.org/wiki/Water%E2%80%93gas\\_shift\\_reaction](https://en.wikipedia.org/wiki/Water%E2%80%93gas_shift_reaction)
- [25] Wastetireoil, what is the advantage and disadvantage of using pyrolysis technology to convert plastic to oil, 2019. Saatavilla: [https://www.wastetireoil.com/Pyrolysis\\_news/Industry\\_Trends/advantage\\_and\\_disadvantage\\_of\\_using\\_pyrolysis\\_technology\\_to\\_convert\\_plastic\\_to\\_oil1121.html](https://www.wastetireoil.com/Pyrolysis_news/Industry_Trends/advantage_and_disadvantage_of_using_pyrolysis_technology_to_convert_plastic_to_oil1121.html)
- [26] D. Chung, Carbon Composites – Composites with Carbon Fibers, Nanofibers and Nanotubes 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier, 2017, s. 387-466.
- [27] A. Pandey, T. Bhaskar, R. Sukumaran, Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass, Knovel, 2015, s. 469.
- [28] Catalytic Pyrolysis - Topics, ScienceDirect, 2018. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/catalytic-pyrolysis>
- [29] S. M. Al-Salem, Plastics to Energy – Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications, ScienceDirect, 2019.
- [30] Kuitujen kemiallinen rakenne, KnowPap. Saatavilla: [http://www.knowpap.com/extranet/suomi/knowpap\\_system/user\\_interfaces/knowpap.htm](http://www.knowpap.com/extranet/suomi/knowpap_system/user_interfaces/knowpap.htm)