

Ilmo Vuorio

OPTISET KAASUMITTAUKSET ENERGIATEKNIIKAN SOVELLUKSISSA

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastajat: Jan Viljanen
Toukokuu 2022

TIIVISTELMÄ

Ilmo Vuorio: Optiset kaasumittaukset energiatekniikan sovelluksissa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen
Toukokuu 2022

Polttoprosessien optimointia varten on tiedettävä polttoaineen ominaisuuksia, jotta polttokattilan lämpötilaa ja painetta saadaan säädettyä mahdollisimman optimaalisen palamisen syntyiseksi. Biomassa on kuitenkin haastava polttoaine, sen suuresta poltto-ominaisuuksien vaihtelusta johtuen. Tätä varten on tiedettävä polttokattilassa syntyvän energian ja polttokaasujen määrä, jotta saadaan dataa biomassan poltto-ominaisuuksista, jotta jatkossa pystytään optimoimaan kattilan lämpötilaa ja painetta.

Ongelmana polttokattilassa suoritettaviin mittauksiin ovat polttokattilan haastavat olosuhteet, jolloin perinteiset koetin- ja näytemittaukset antavat epäluotettavaa dataa. Optisilla mittaustavoilla saadaan kuitenkin suoritettua mittaukset huolimatta polttokattilan haastavista olosuhteista. Optiset mittalaitteet perustuvat suurilta osin laservaloon, joten työssä käydään läpi miten laser syntyy ja millaisia ominaisuuksia laserilla on. Erilaisia optisia mittaustapoja, joihin tässä työssä perehdytään, ovat DOAS (differential optical absorption spectroscopy), TDLAS (tunable diode laser absorption spectroscopy), lidar (light detection and ranging), sc-lidar (supercontinuum-lidar) ja DIAL (differential-absorption lidar).

Työssä tehdään kirjallisuuskatsaus polttoprosesseihin ja erilaisiin kaasun mittauskeinoihin, joissa pääosassa ovat optiset mittaustalaitteet. Työn kokeellisessa osassa käydään läpi kuinka sc-lidarilla tehdystä mittauksesta, joka antaa intensiteettikuvaajia polttokattilasta, saadaan määritettyä vesihöyryn konsentraatio. Lisäksi määritetään virherajat saadulle vesihöyryn konsentraatiolle ja verrataan tulosta aikaisempiin tuloksiin.

Avainsanat: polttoprosessi, biomassa, laser, lidar, absorptio, spektroskopia

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|-----|---|----|
| 1. | Johdanto | 1 |
| 2. | Polttoprosessit. | 2 |
| 3. | Valon ja materian vuorovaikutus. | 5 |
| 3.1 | Valon vuorovaikutukset | 5 |
| 3.2 | Laser-valon ominaisuudet | 6 |
| 4. | Optiset mittaustavat polttoprosessien havainnoinnissa | 8 |
| 4.1 | Perinteiset koetin- ja näytemittaukset | 8 |
| 4.2 | Optiset absorptiomittaukset. | 9 |
| 4.3 | Valotutka | 9 |
| 5. | Valotutka-mittaus biopolttokattilassa | 12 |
| 5.1 | Mittausjärjestelyt | 12 |
| 5.2 | Tulokset | 14 |
| 5.3 | Tulosten analysointi. | 18 |
| 6. | Yhteenveto | 20 |
| | Lähteet | 21 |

1. JOHDANTO

Polttoprosesseilla tuotetaan valtaosa maailman energiasta. Kuitenkaan polttoprosessit eivät ole aina optimoituja, varsinkin jos polttoaine on vaihtelevaa laadultaan, kuten vaikka biomassa. Polttoaineen laadun tietämisellä on tärkeä osuus optimointiin ja polttokattilassa tapahtuvaa palamista tulisi täten pystyä mittaamaan. Tähän on olemassa monia eri keinoja, mutta jokaisesta löytyy omat ongelmansa. Optiset mittauslaitteet ovat parhaita kuumaan ja paineistettuun ympäristöön.

Optisten mittauslaitteiden yhdistävänä tekijänä on valo, tarkemmin laservalo. Laservalon ominaisuudet, kuten monokromaattisuus ja kapeus, tekevät laserista optimaalisemman kuin luonnonvalo mittauksiksi. Erilaisia optisia mittauslaitteita ovat esimerkiksi DOAS ja lidar. Nämä lähettävät laservaloa väliaineeseen, joka sirotessaan takaisin on menettänyt osan intensiteetistään ja tästä intensiteettierosta pystytään laskemaan kaasujen konsentraatiot väliaineessa.

Työssä tutkitaan sc-lidarilla mitattua dataa oikeassa polttolaitoksessa. Mittaus tehtiin 190 MW lämpövoimalaitoksessa, jossa on halkaisijaltaan 9 metriä leveä kattila ja polttoaineena käytettiin biomassaa. Palamisessa syntyneitä kaasuja olivat muun muassa CO_x , NO_x , CH_4 ja vesihöyry. Mittauksessa haluttiin selvittää syntyvän vesihöyryn konsentraatio kattilassa hyödyntäen lidarilla mitattua intensiteetin muutosta, joka johtui vesihöyryn aiheuttamasta siroamisesta ja absorptiosta.

Tässä työssä on tarkoitus tutustua polttoprosessiin ja selvittää sen ongelmakohtia. Tämän jälkeen käydään läpi valon ja materian vuorovaikutus ja laserin toimintaperiaate. Sitten nämä asiat yhdistetään optisessa mittalaitteessa, lidarissa, polttokattilan mittauslaitteena. Lisäksi käydään läpi muitakin mittauslaitteita; optisia ja ei-optisia. Työn kokeellisessa osassa on tarkoitus määrittää vesihöyryn konsentraatio voimalaitoksessa, josta on viime vuonna tehty mittaukset sc-lidarilla.

2. POLTTOPROSESSIT

Lämpövoimalaitoksessa poltetaan raaka-ainetta ja samalla vapautuu lämpöenergiaa. Tätä kutsutaan polttoprosessiksi eli palamiseksi. Tästä eteenpäin polttoprosessilla tarkoitetaan lämpövoimalaitoksessa tapahtuvaa palamista. Käytettävä raaka-aine, eli polttoaine, vaihtelee kyseessä olevan lämpövoimalaitoksen mukaan ja polttoaineita on useita erilaisia, kuten biomassa, kivihiili ja maakaasu. Täydellisessä palamisessa lopputuotteiksi saadaan vettä ja hiilidioksidia, käytännössä kuitenkin palamisessa syntyy aina myös epäpuhtauksia. [1]

Polttoprosessit ovat keskeinen osa yhteiskunnan energiantuotantoa. Tällä hetkellä noin 90% koko maailman energiasta tuotetaan polttoprosesseilla. Lämpöenergia tuotetaan lähes täysin polttoprosesseissa ja sähköenergiasta ainoastaan tuuli-, aurinko- ja vesivoimat eivät käytä polttoprosessia. [1]

Kemiallisessa reaktiossa, joka polttoprosessi on, energia muuttuu muotoaan. Polttoprosessissa polttoaineen kemiallinen energia muuttuu lämpöenergiaksi ja on täten eksoterminen reaktio. Näin ollen lämpöä vapautuu, jota saadaan hyödynnettyä erilaisiin tarpeisiin. [2]

Polttoprosessissa polttoaine johdetaan kattilaan, jossa se palaa tulipesän ansiosta vapauttaen lämpöenergiaa. Lämpöenergialla höyrystetään vettä, joka johdetaan pyörittämään turbiinia ja tuottamaan näin sähköä. Uusien tulipesien ja kattiloiden kehityksessä viime vuosikymmeninä on jo huomioitu polttoaineen nouseva hinta ja tiukentuvat ympäristörajoitukset. Tulipesien ja kattiloiden kehityksessä on myös saatu lämpöhäviöt minimoitua lähes täydellisesti. Nykyään huomiota kiinnitetään enemmän polttamisessa syntyneiden oheistuotteiden tehokkaaseen hyödyntämiseen ja muiden kuin fossiilisten polttoaineiden käyttöön. Monet polttoprosessit nykyään on saatu sille tasolle, että syntyvien typen oksidien, eli NO_x:ien, pääsy ilmakehään on saatu teoreettiseen minimiin. [3]

Polttolaitoksia ei Suomessa käytetä peruskuormalaitoksena, sen sijaan polttolaitoksia käytetään etenkin huippukuormalaitoksina, sillä syntyvää lämpöä ei tarvita ympärivuotisesti. Polttolaitoksia, kuten kombivoimaloita, käytetään myös keskikuormalaitoksina. Polttolaitokset ovat hyviä säätövaraltaan ja täten ne ovatkin todella käytettyjä huippukuormalaitoksina. Tällöin saadaan säädettyä tarvittavan energiamäärän mukaan polttolaitosten käyttö, eikä niitä tarvitse käyttää ellei käytölle ole tarvetta. Suurimman osan vuodesta

huippukuormalaitoksia ei käytetä. [4]

Biomassa on aine, jolla on biologista alkuperää. Biomassoja ovat esimerkiksi puubiomas-
sa, kasvibiomassa ja peltobiomassa. Biomassalle ei siis ole yksiselitteistä määritelmää ja
biomassan laatu vaihtelee erästä toiseen, eli se on epähomogeeninen polttoaine. Bio-
massaa polttaessa tämä aiheuttaa ongelmia ja tyypillisesti biomassaa polttaessa lämpö-
tilat ovat alhaisempia kuin muilla polttoaineilla. [5]

Polttoaineet eroavat keskenään huomattavasti ja aiheuttavat suuria eroja eri lämpövoi-
malaitosten välillä. Biomassalla on kivihiileen verrattuna korkeampi kosteuspitoisuus, pie-
nempi lämpöarvo ja biomassa koostuu monesta eri aineosasta. Yleensä nämä ominai-
suudet ovat huonompia polttoaineelle ja tuottavat haasteita polttoprosessin optimointiin.
Biomassan käyttö on kuitenkin kasvamassa vaihtoehtona fossiilille polttoaineille, sillä
biomassa on uusiutuva luonnonvara ja halpa raaka-aine. Monet biomassan haasteet koh-
distuvat biomassan epäpuhtauksiin, kuten klooriin, fosforiin, typpeen ja tuhkaa muodosta-
viin metalleihin. Tärkeä seikka haasteiden poistoon on valita käytettävä polttoaine oikein.
Biomassa, jolla on korkea kloori- ja kaliumpitoisuus, saa aikaan polttokattilan likaantu-
mista ja korroosiota. Nämä ongelmat saadaan vältettyä polttamalla samalla korkean rik-
kipitoisuuden omaavaa biomassaa. Aineiden kemiallisen koostumuksen ja kemiallisten
reaktioiden ymmärtämisellä on tärkeä rooli biomassan polttoprosessin optimoinnilla. [6]

Jätteenpoltossa on monia yhtäläisyyksiä biomassan polttoon. Jätteen laatu ja ominaisuu-
det ovat laajasti vaihtelevia, kuten biomassalla ja tämä tuottaa jätteenpoltossa samankal-
taisia ongelmia kuin biomassan poltto. Jätteenpoltossa käytettävän jätteen ominaisuudet
on myös tärkeää tietää, jotta polttoprosessista saadaan energiatehokkaampi. [5]

Polttoprosesseiden optimoinnissa on tärkeää pystyä mittamaan polttoaineen ominaisuu-
det ja näiden mukaan säätää polttoprosessia, esimerkiksi painetta ja palamislämpötilaa
vaihtelemalla. Itse polttokattilassa tapahtuvia reaktioita ei pystytä seuraamaan reaaliajas-
sa ilman simulaatioiden ja mallinnuksien käyttöä. Polttoaineita ja niistä saatavaa energiaa
mittamaalla saadaan dataa polttoaineesta ja tämän avulla polttoprosessia voidaan opti-
moida saadulla kokeellisella tiedolla. [7] [8]

Polttolaitoksissa tuotetun sähkön- ja lämmöntuotannon hyötysuhde on vaikea määrittää
tarkasti, prosessin ja laitoksen monimutkaisuuden takia. Hyötysuhde on kuitenkin Car-
not'n hyötysuhdetta mukaileva.

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (2.1)$$

Carnot'n hyötysuhteen kaavassa T_C on lauhtumisen lämpötila ja T_H on polttolämpötila.
Tästä huomataan, että mitä korkeampi T_H on, sitä parempi hyötysuhde saavutetaan.
Tämä hyötysuhteen riippuvuus polttolämpötilasta pätee myös polttolaitoksissa, joissa py-
ritäänkin saamaan mahdollisimman suuri polttolämpötila. Käytännössä polttolaitoksissa
hyötysuhteen määrittäminen ei ole niin yksinkertaista kuin kaava 2.1 sanoo. [9]

Polttoprosesseissa syntyy monia eri kaasuja, riippuen polttoaineesta. Lisäksi polttokattilassa on monia eri aerosoleja. Tyypillisimpiä kaasuja, joita polttoprosesseissa syntyy ovat hiilen oksidit, typen oksidit, rikin oksidit, ammoniakki, metaani ja vesihöyry. On hyvä tietää mitä kaasuja mistäkin polttoaineesta syntyy, jotta prosessia osataan käsitellä asi-aankuuluvalla tavalla. Tieto polttoprosessissa syntyvistä kaasuista auttaa myös aineiden konsentraatioiden mittauksissa, joita polttoprosesseissa tehdään. [10] [11]

Korroosio, eli syöpyminen, on yksi polttoprosessin ongelmista. Sen perusteet syntyvistä kaasuista kuitenkin tiedetään hyvin, joten niihin osataan varautua. Toisaalta monien eri tekijöiden, kuten palamisreaktion, polttolämpötilan, kemiallisen stökiometrian ja kattilan rakenteiden sekoitus voi johtaa moniin korroosiota aiheuttaviin reaktioihin. Korroosiota saadaan vähennettyä esimerkiksi polttolämpötilaa laskemalla. Pienempi polttolämpötila puolestaan johtaa polttoprosessin hyötysuhteen pienentymiseen. [12]

Vaikka polttoprosesseja saadaan jatkuvasti tehokkammiksi ja vähemmän saastuttavaksi, epätoivottuja tuotteita ja saastetta syntyy aina kaikissa polttoprosesseissa. Nämä tuotteet voivat olla kaasumaisessa, nestemäisessä tai kiinteässä olomuodossa. Riippumatta olomuodosta, päästöt ja muut oheistuotteet on joko turvallisesti säilöttävä, puhdistettava tai tuhottava, jotta ympäristövahingoilta säästytään. Oheistuotteista riippuen toimintatapa vaihtelee. Mikäli päästöt ovat pieniä määriä liukenemattomia nesteitä tai kiinteitä aineita, ne voidaan sulkea tiiviisiin säiliöihin ja asettaa loppusijoitettavaksi. Suurempia määriä nesteitä, kuten saastunutta vettä, voidaan johtaa syviin kaivoihin. Kaasujen varastointi ja loppusijoitus sen sijaan ei ole käytännöllisesti kannattavaa. Kaasut on siis käsiteltävä samalla kun ne tuotetaan. Aktiivihiihi absorboi orgaanisia materiaaleja kaasuista ja sitä voidaan käyttää kaasujen puhdistamisessa. Päästöjen tuhoamiseen voidaan käyttää kemiallisia ja biologisia käsittelyitä, mutta ne ovat kalliita. Tehokkain tapa hiilivetyjen saasteiden tuhoamiseen on orgaanisen aineen hapettaminen korkeassa lämpötilassa, vähintään 800 celsius-asteessa. [3]

3. VALON JA MATERIAN VUOROVAIKUTUS

Valo on sähkömagneettista säteilyä, joka kuuluu näkyvän valon aallonpituusalueeseen eli välille 400 - 800 nm. Valo on merkittävä osa koko maailmankaikkeutta, joten on luonnollista että ihminen on saanut hyödynnettyä sitä erilaisin keinoin. Näitä keinoja on muun muassa laservalo. [13]

Tässä luvussa käydään ensin läpi valon ja aineen törmäyksessä tapahtuvia reaktioita. Tämän jälkeen perehdytään tarkemmin laservaloon ja sen ominaisuuksiin. Valon ja materian väliset reaktiot toimivat laservalon ominaisuuksien perustana.

3.1 Valon vuorovaikutukset

Atomi voi absorboida tai emittoida valoa. Tämä perustuu atomin energian kvanttiluonteeseen eli energiatasojen diskreetteisiin arvoihin. Atomin absorptioon tai emissioon tapahtumiseksi tulee atomin elektronin siirtyä energiatasolta toiselle samalla toteuttaen yhtälön

$$E_2 - E_1 = h\nu, \quad (3.1)$$

jossa E_2 ja E_1 ovat energiatasoja, h on Planckin vakio ja ν on säteilyn taajuus. [13]

Fotonin taajuus saadaan laskettua säteilyn aallonpituudesta λ kaavalla

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (3.2)$$

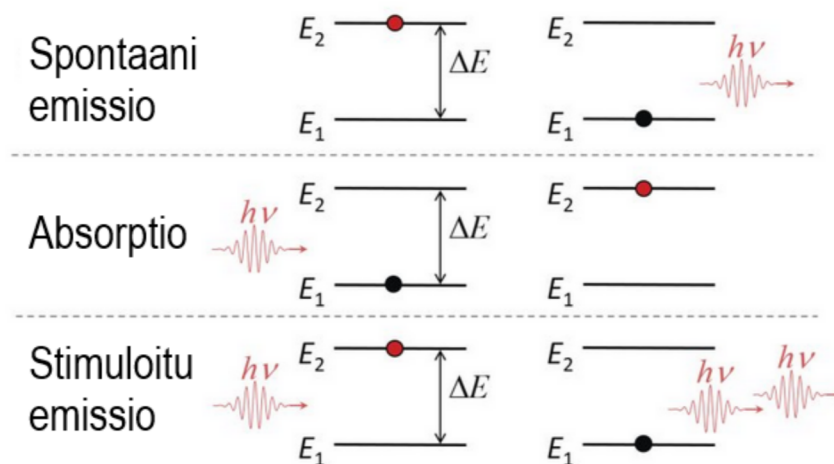
jossa c on valonnopeus. Energiatasojen ero on fotonin absorboima tai emittoima energia. Mikäli kyseessä on absorptio, atomi saa säteilyn menettämän energian ja mikäli kyseessä on emissio, fotoni saa atomin menettämän energian. Atomin energian diskreettien arvojen seurauksena atomin emittoivan tai absorboivan valon taajuus ja aallonpituus ovat myös diskreettejä. [13]

Spontaanisissa emissioissa atomi, joka on ylemmällä eli virittyneellä energiatasolla, putoaa alemmalle energiatasolle. Putoamishetkellä syntyy fotoni, joka lähtee säteilemään eteenpäin. Syntyvän fotonin aallonpituus saadaan laskettua kaavalla 3.1, kun tiedetään energiaero. [14]

Absorptiossa atomi on ensin alemmalla energiatasolla. Kun atomi kohtaa fotonin, jolla on

energiaeroa vastaava aallonpituus yhtälön 3.1 mukaisesti, atomi absorboi fotonin energian ja nousee ylemmälle energiatasolle eli virittyy. [14]

Stimuloidussa emissiossa saapuva foton stimuloi atomin laskeutumaan alemmalle energiatasolle ja saa aikaan toisen, alkuperäisen fotonin kanssa identtisen, fotonin emittoitumisen, joka saa yhtälön 3.1 suuruisen energian ja sitä vastaavan taajuuden ja aallonpituuden, joka voidaan määrittää puolestaan yhtälöstä 3.2. Laservalo perustuu stimuloituun emissioon. Tästä johtuu laserin monokromaattisuus ja näin ollen laserin yksivärisyys, joka riippuu laserin aallonpituudesta. Kuvaan 3.1 on koottu yhteen spontaanin emission, absorptio ja stimuloitun emission eroavaisuudet. [14] [13]



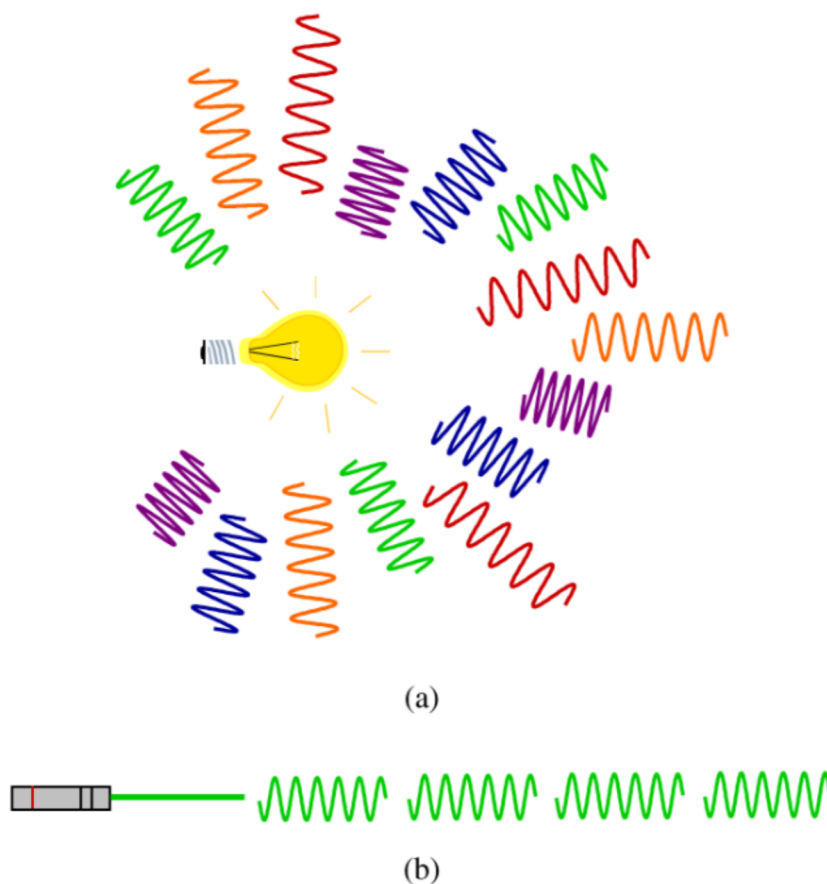
Kuva 3.1. Fotonin vuorovaikutuksesta aineeseen aiheutuvat kolme eri säteilyprosessia. Vasemmalla systeemi ennen vuorovaikutusta ja oikealla sen jälkeen. Muokattu lähteestä [14].

Fotoni voi väliaineessa kulkiessaan muuttaa suuntaa, jota kutsutaan siroamiseksi. Suunnan muutos voi johtua esimerkiksi väliaineessa olevaan hiukkaseen tai atomiin törmäyksestä tai tiheyden muutoksesta väliaineessa. Sironnassa fotonin energia voi vähentyä ja tällöin on kyseessä epäelastinen sironna, mikäli sironnassa energia ei muutu on kyseessä elastinen sironna. Täysin elastinen siroaminen on kuitenkin mahdollista vain teoriatasolla, joten kaikessa sironnassa säteilyn eli fotonin energia vähenee. [15] [16]

3.2 Laser-valon ominaisuudet

Sana laser tulee englanninkielisestä termistä Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, joka on suomeksi: valon vahvistaminen säteilyn stimuloitulla emissiolla. Laservalo on oleellinen osa optisia mittauksia, sillä kaikki optiset mittaukset perustuvat valoon, jota laservalokin on. Laservalo eroaa normaalista valosta. Lasersäde on säde koherenttia, eli vain yhtä aallonpituutta sisältävää säteilyä, jossa aallot ovat samassa vaiheessa. Yhtä aallonpituutta sisältävää säteilyä kutsutaan monokromaattiseksi. Lasersäde on

lisäksi samansuuntaista, kapeaa ja keskittyntä, toisin kuin luonnonvalo, kuten kuvasta 3.2 nähdään. [13]



Kuva 3.2. Klassisen valonlähteen emittoimat fotonit on esitetty (a)-kohdassa, joilla on eri suunnat ja aallonpituudet. Laserin emittoimat fotonit on esitetty (b)-kohdassa ja niillä on sama polarisaatio, suunta ja aallonpituus. Laserin säteily on kapeaa toisin kuin klassisen valon aiheuttama säteily. [13]

Jotta saadaan aikaan lasersäde, on saatava aikaan tila, jossa stimuloitu emissio dominoi absorptiota. Tällöin sanotaan kyseessä olevan populaatioinversio, jossa suurin osa atomeista on virittyneellä tilalla stimuloitun emission mukaisesti. Populaatioinversion ylläpitämiseksi on tehtävä pumppausprosessia, jossa virittyneiden atomien populaation määrää kasvatetaan ja perustilalla olevien atomien populaation määrää vähennetään. Pumpaaminen vaatii energiaa ja erilaisia pumppausmetodeja on useita: elektroninen, kemiallinen ja optinen, riippuen energialähteestä. [13]

Laser voi joko olla jatkuvaa tai pulssitettua. Pulssilaserissa lasersädettä tuotetaan nimensä mukaisesti pulsseina. Pulseja syntyy laserin toistotaajuuden mukaisesti, josta syntyvä pulssi voi olla jopa femtosekunnin luokkaa. Pulssilasereihin kuuluvat siis kaikki laserit, jotka eivät ole jatkuvia lasereita. Jatkuvassa laserissa lasersädettä syntyy jatkuvasti. [17]

4. OPTISET MITTAUSTAVAT POLTTOPROSESSIEN HAVAINNOINNISSA

Polttoprosesseissa on ongelmana se, että niiden seuraaminen reaaliaikaisesti on vaikeaa kattilan korkean paineen ja lämpötilan vuoksi. Kuitenkin olisi tärkeää saada jotain dataa tapahtuvasta polttoprosessista, jotta se saataisiin optimoitua. Tätä varten on perinteisiä koetin- ja näytemittauksia, mutta niissä ilmenee paljon ongelmia, kuten kohta käy ilmi. Optiset absorptiomittaukset ja valotutka ovat mainioita mittaustapoja, jotka soveltuvat myös kovapaineisen ja korkealämpötilaisen kattilan mittaukseen.

4.1 Perinteiset koetin- ja näytemittaukset

Termopari on kahden eri metallin liitos, joka perustuu lämpötilaeron aiheuttamaan jännitteeseen ja sen mittamiseen ja tästä lämpötilan mittamiseen. [18] Tätä on käytetty polttoprosessissa lämpötilan mittamisessa. Termopari on kuitenkin epäluotettava ja herkkä virheisiin johtumis- ja säteilyhäviöiden takia, jonka takia mittaukset ovat 20 - 40% pienempiä kuin sähkömagnetismin teorian mukaan. Termopari on kuitenkin yksinkertainen ja kustannustehokas, joten sitä käytetään yhä. [19]

Fourier-muunnos infrapunaspektroskopiolla (FTIR) saadaan tehtyä molekulaarisia mittauksia. FTIR-menetelmää on käytetty kattiloissa polttokaasujen tutkimiseen. Ongelmana tässä on kuitenkin kaasunäytteen ottaminen, jolloin tulokset eivät kuitenkaan vastaa itse polttohetken tilannetta, koska näyte ehtii jäähtyä ennen mittausta. Lisäksi polttoprosessin aikana tapahtuu paljon hiukkasten hajontaa, joka luo haasteita FTIR-menetelmän käyttöön. [20] [21]

Kaasunäytteiden otto ylipäättänsä ei anna kattilassa olevan kaasun todellista kuvaa näytteen jäähtymisen, ja tästä seuraavan konsentraatiomuutoksen, takia. Tuhkasta voidaan myös ottaa näytteitä, mutta se ei kerro suoraan kaasusta, jota kattilassa on. Joitain johdopäätöksiä tuhkan koostumuksesta, kuten tuhkan sakkautumisen lisääntyminen kaasun lämpötilan noustessa, voidaan vetää, mutta tarkkaa tietoa ei kattilasta saada. [22]

Polttoprosessia voidaan yrittää simuloida erilaisilla malleilla, ja vuosien kuluessa ne ovat parantuneet, mutta täydellistä simulaatiota ei vielä olla saavutettu. Polttoprosessi on monimutkainen reaktio, joten sen mallintamiseen liittyy useita ongelmakohtia. Näitä ovat esi-

merkiksi polton aikana syntyvä pyörteisyys ja polttoprosessin epätasaisuus. [23]

4.2 Optiset absorptiomittaukset

Yksi optinen absorptiomittaustapa on DOAS-menetelmä. Se tulee sanoista Differential Optical Absorption Spectroscopy, joka kääntyy suomeksi: differentiaalinen optinen absorptiospektroskopia. DOAS lähettää valoa, joka kulkeutuu väliaineessa, jossa osa siitä absorptoituu ja siroaa. Valon sirotessa takaisin sen intensiteetti on pienentynyt. DOAS-menetelmän toimintaperiaate perustuu tähän. DOAS lähettää kaksi aallonpituutta, jotka viritetään paikallisiin absorptiomaksimiin ja -minimiin, josta saadaan laskettua absorptioero. Jotta mittaukset DOAS-menetelmällä saadaan suoritettua, on tiedettävä absorptiospektri tutkittavassa väliaineessa tarkasti. Tämän takia DOASia käytetään yleisten polttoprosessissa esiintyvien kaasujen, kuten NO, NO₂, SO₂ ja NH₃:n, mittaukseen. [24] [11]

Kaasun konsentraatio c saadaan laskettua niin sanotusta DOAS-yhtälöstä, joka on

$$c = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda)L}. \quad (4.1)$$

Kaavassa 4.1 intensiteettien suhde aallonpituudella λ eli $\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$ on alussa havaittu intensiteetti jaettuna lopussa olevalla intensiteetillä, $\sigma(\lambda)$ on absorptio poikkileikkaus aallonpituudella λ ja L on valon kulkema matka. [25]

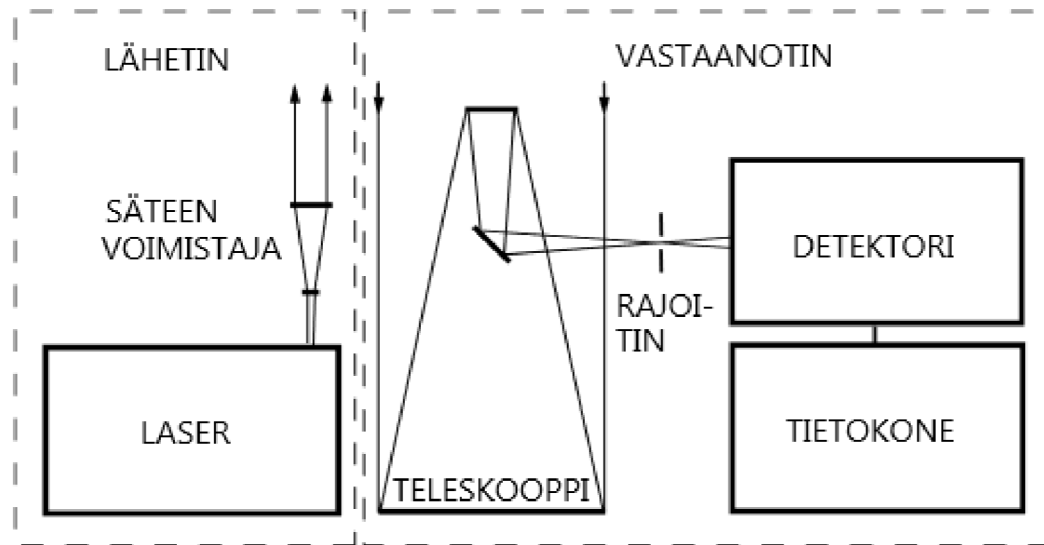
Muita optisia mittastapoja on esimerkiksi TDLAS eli "tunable diode laser absorption spectroscopy". TDLAS-menetelmällä saadaan mitattua esimerkiksi vesihöyryä ja hiilidioksidia, jotka ovat polttoprosessissa esiintyviä kaasuja. Tyypillisessä TDLAS-mittauksessa lähetettävän lasersäteen aallonpituus on 1470 nm. Sitten tämä lasersäde puolitetään optisia suodattimia käyttäen. Toista puolta säteestä johdetaan referenssi fotodiodille, josta saadaan laskettua laserin teho ilman absorptiota. Toinen puoli säteestä puolestaan johdetaan toiselle optiselle suodattimelle. Tämän jälkeen säteet johdetaan mitattavaan kohteeseen. Referenssi fotodiodin kautta kulkevaan säteeseen intensiteettiä pystytään seuraamaan ja toisen säteeseen intensiteetti saadaan laskettua muilla fotodiodeilla. Näin saadaan laskettua intensiteettiero. [26]

4.3 Valotutka

Pian laserin keksimisen jälkeen, huomattiin sen soveltuvan hyvin etäisyyksien mittaamiseen. Laserin ja teknologian kehittymisen seurauksena saatiin luotua valotutka eli lidar. Lidar tulee englanninkielisestä termistä "light detection and ranging", joka kääntyy suomeksi valon etäisyyttä mittavaan järjestelmään. Lidar on hyvin samanlainen kuin tutka eli radar (radio detection and ranging), mutta radioaaltojen sijasta mittauksessa käytetään näkyvää valoa. Lidar pystyy mittaamaan radaria paremmin kaasuja, lidarin paremman

aerosolien mittaustarkkuuden vuoksi. [27]

Lidarin rakenne esitetään kuvassa 4.1 ja se koostuu laserin lähettimestä ja vastaanotimesta. Laser synnyttää lyhyitä muutamista nanosekunteista satoihin nanosekunteihin kestäviä pulsseja. Monissa lidareissa tämä säde laajennetaan lähettimeen ennen kuin laser lähetetään ympäristöön. Lasersäde kulkee ympäristössä kunnes se osuu tutkittavaan kappaleeseen ja siroaa takaisin lidarin vastaanottimeen. Vastaanottimessa on ensin teleskooppi, joka kokoaa takaisinsironneet fotonit. Teleskoopilla ja rajoittimella saadaan valikoitua vain tietyt aallonpituudet tai polarisaatio-tilat, riippuen lidarin käyttötarkoituksesta, jotka johdetaan optiseen analysointisysteemiin eli detektoriin. Detektorissa vastaanotettu lasersäde muutetaan elektronisignaalksi, josta saadaan laskettua intensiteetti ja matka-aika ja tallennettua nämä tietokoneelle. [27]



Kuva 4.1. Lidarin rakenteen periaatekuva. Muokattu lähteestä [27].

Lidarin kaava saadaan kirjoitettua yksinkertaisimmillaan

$$P(R) = KG(R)\beta(R)T(R), \quad (4.2)$$

jossa P on teho etäisyydellä R , K kertoo lidarin suorituskyvystä ja $G(R)$ kuvaa alueesta riippuvaa mittauserometriaa. K ja $G(R)$ saadaan kokonaan määritellyä lidarin rakenteesta. $\beta(R)$ on siroamiskerroin etäisyydellä R ja $T(R)$ on transmissiosta kertova termi, joka ilmaisee kuinka paljon valosta katoaa lähettimen ja vastaanottimen välissä matkassa R :ään ja takaisin. $\beta(R)$ ja $T(R)$ ovat ne arvot, jotka mittaamalla halutaan selvittää. [27]

Lidarin resoluutiomatka, eli lyhin matka jolla saadaan erotettua kohteet toisistaan, saadaan laskettua kaavasta

$$\Delta R = \frac{c\Delta t}{2}, \quad (4.3)$$

jossa c on valonnopeus ja Δt on laserin pulssi. Lidarin resoluutiomatkaksi valitaan sopiva mittausetäisyydestä riippuen, jotta dataa ei synny liikaa. [27]

Supercontinuum-lidarissa (sc-lidar), suomeksi superjatkumo-lidar tai laserkeilaus, laserpulssi ohjataan epälineaariseen optiseen kuituun, jolloin pulssin aallonpituusalue leviää ja siitä tulee superjatkuva. Aallonpituusalue voi ulottua jopa $4 \mu\text{m}$:stä 400 nm:iin. Sc-lidarin ero perinteiseen lidariin on siis se, että sc-lidar lähettää laseria, jonka aallonpituusalue on leveä, toisin kuin perinteinen lidar, joka lähettää vain yhden aallonpituuden sisältävää laseria. Laserkeilausta käyttäen saapuvan informaation määrä on huomattavasti suurempi kuin lidarilla. [27] [28]

Lidarista on myös kehitetty DIAL eli differential-absorption lidar. DIAL perustuu yhtäaikaiseen mittaukseen, jossa on signaalit kahdessa eri aallonpituudessa: λ_{on} ja λ_{off} . Aallonpituus λ_{on} on mitattavan kaasun absorptioviivalla ja λ_{off} ei ole mitattavan kaasun absorptioalueessa. Tästä saadaan profiloitua mitattavan kaasun konsentraatio, kun tiedetään kaasun absorptiospektri. Näkyvän valon aallonpituuksilla DIAL-menetelmää on käytetty vain typpidioksidin, joka on polttoprosessissa syntyvä kaasu, mittauksessa. [29] [27]

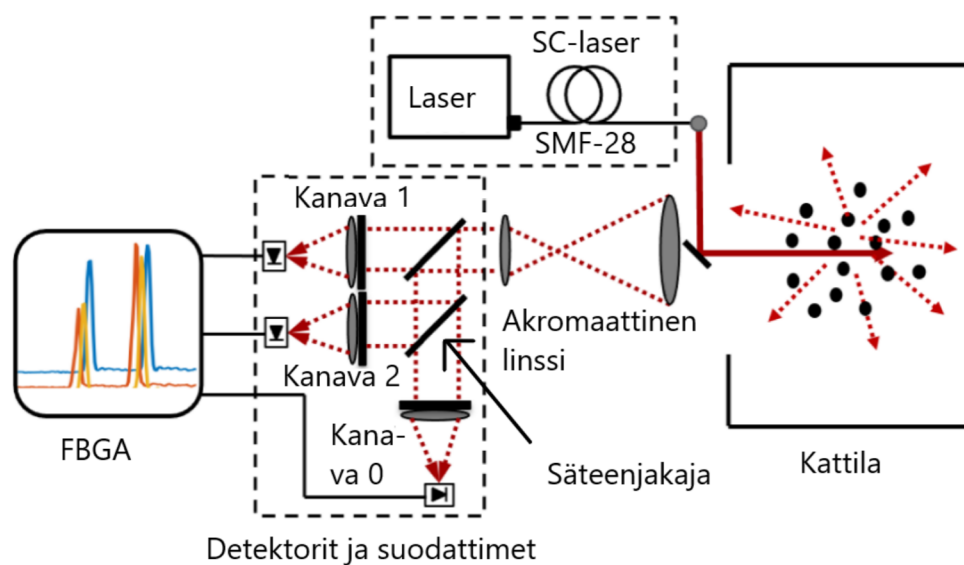
5. VALOTUTKA-MITTAUS BIOPOLTTOKATTILASSA

Tässä luvussa käydään läpi voimalaitoksessa sc-lidarilla suoritettu mittaus. Ensiksi käydään läpi mittausjärjestelyt ja sen jälkeen mittauksen tavoitteet sekä mittauksesta saadut tulokset. Lopuksi tuloksia analysoidaan ja mietitään niiden luotettavuutta ja tarkkuutta.

5.1 Mittausjärjestelyt

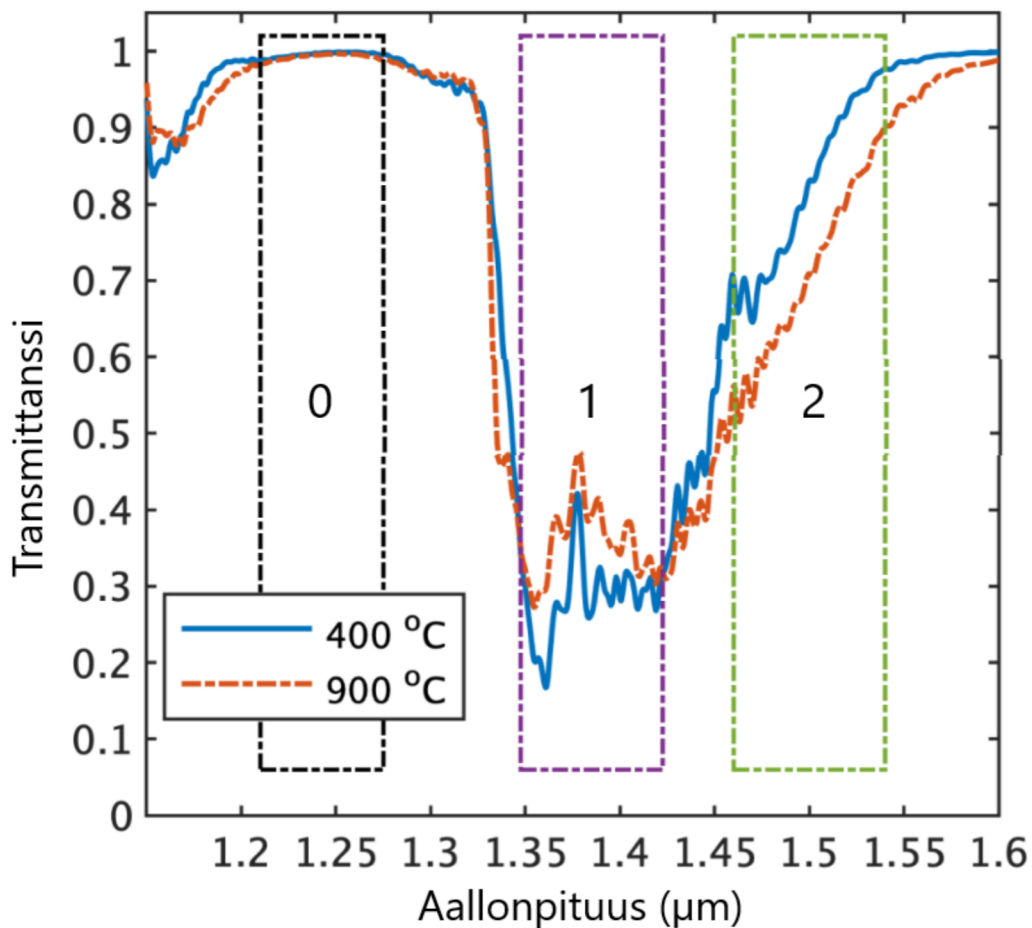
Mittaus tehtiin yhteistyössä Tampereen sähkölaitoksen kanssa Naistenlahden voimalaitoksessa, jonka lämpöteho on 190 MW. Polttoprosessin polttoaineena käytettiin biomassaa ja polttokattilan halkaisija oli 9 m leveä. Lidarissa käytetty laser on suprajatkuva, jonka huipputeho on 1 kW, toistotaajuus 280 kHz ja pulssin pituus 2 ns. Lidarin resoluutiomatka saadaan laskettua kaavalla 4.3 ja resoluutiomatkaksi tulee 30 cm.

Mittauksessa suprajohtava laser ohjataan polttokattilaan, jossa on erilaisia polttokaasuja ja aerosoleja, jotka ovat sekoittuneet tasaisesti koko kattilan tilavuuteen. Käytettävän valon intensiteettiä vahvistetaan, jotta säde voimistuu. Kun lasersäde saapuu kattilaan, se absorptoituu vesimolekyyleistä ja siroaa aerosolihiukkasista. Takaisin sironnut säde saapuu vastaanottimelle ja siitä teleskoopille, jonka jälkeen se suodatetaan kolmelle eri kanavalle. Tässä käytetään optisia suodattimia. Tämän jälkeen säde saapuu detektorille ja oskilloskooppi muuttaa datan tietokoneella käytettäväksi. Käytetty mittalaitteisto on esitetty kuvassa 5.1.



Kuva 5.1. Mittauksessa käytetyn sc-lidarin periaatekuva. Muokattu lähteestä [10].

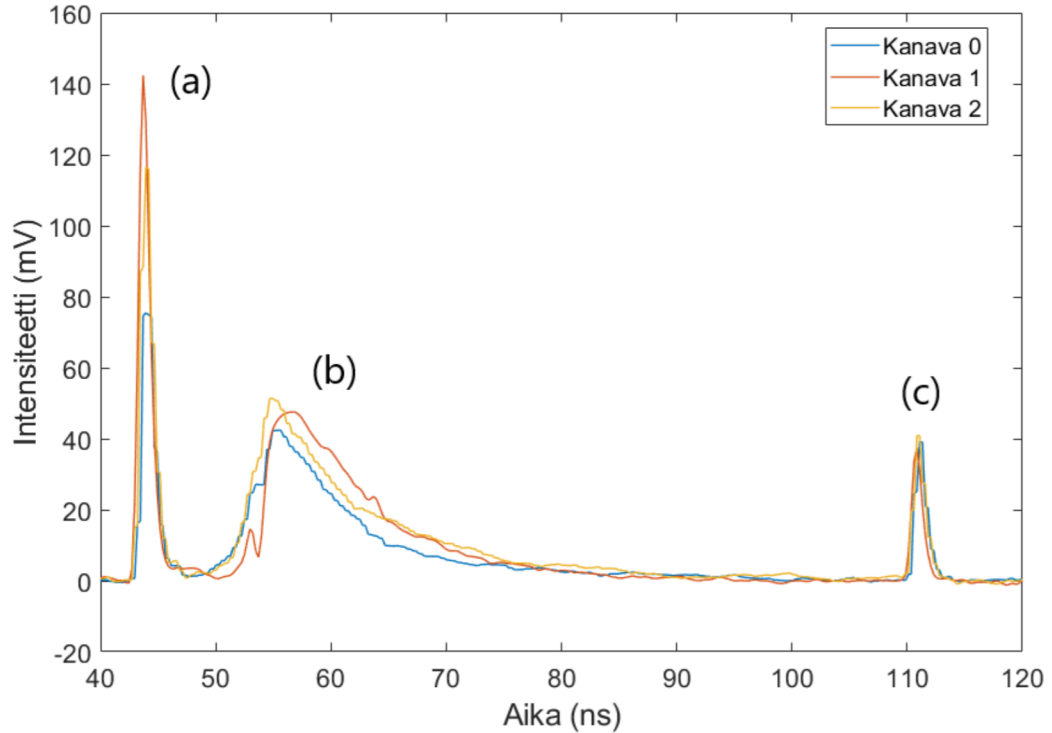
Mittauksessa on käytetty kolmea eri kanavaa, jotta saadaan laskettua intensiteetin muutosta. Kanavassa 0 transmittanssi pysyy lähes arvossa 1, joten kanavaa 0 voidaan käyttää referenssiarvona. Kanavilla 1 ja 2 tapahtuu merkittävää absorptiota ja sirontaa mittauksen aikana. Vertaamalla kanavan 1 transmittanssia kanavaan 0, pystytään vesihöyryn konsentraatio kattilassa määrittämään. Sama vertailu voidaan tehdä kanavalla 2. Tämä on esitetty kuvassa 5.2, jossa on myös muuttujana lämpötila. Tässä työssä ei lämpötilaa oteta laskennassa huomioon, joten lämpötilan aiheuttamista eroista ei tarvitse välittää. Kuvaaja 5.2 on saatu aikaisemmasta mittauksesta ja se esitetään tässä vain kanavien valinnan selittämiseksi, eivätkä sen tarkat arvot ole oleellisia. [10]



Kuva 5.2. Vesihöyryn transmittanssin spektri kanavien 0, 1 ja 2 kohdilla. Kuvasta nähdään, että kanavassa 0 transmittanssi on lähes 1, joten kanava 0 valitaan referenssikanavaksi. Kanavissa 1 ja 2 puolestaan tapahtuu huomattavaa absorptiota ja sirontaa, joten niiden suhteesta referenssikanavaan saadaan määritettyä vesihöyryn pitoisuus. Muokattu lähteestä [10].

5.2 Tulokset

Mittauksen tavoitteena oli määrittää vesihöyryn konsentraatio polttokattilassa. Mittauksesta saatiin kolmelle eri kanavalle kymmenen intensiteettikuvaajaa ajan funktiona. Dataa oli siis käsiteltävänä 30 intensiteettikuvaajan verran.



Kuva 5.3. Kanavien 0, 1 ja 2 intensiteettikuvaajat ajan funktiona, joissa ajaksi on asetettu kanavan 0 aika. (a)-piikin kohdalla laser lähtee lidarista, (b)-piikki aiheutuu kattilassa olevista aerosoleista ja (c)-piikin kohdalla laser osuu kattilan päätyseinään.

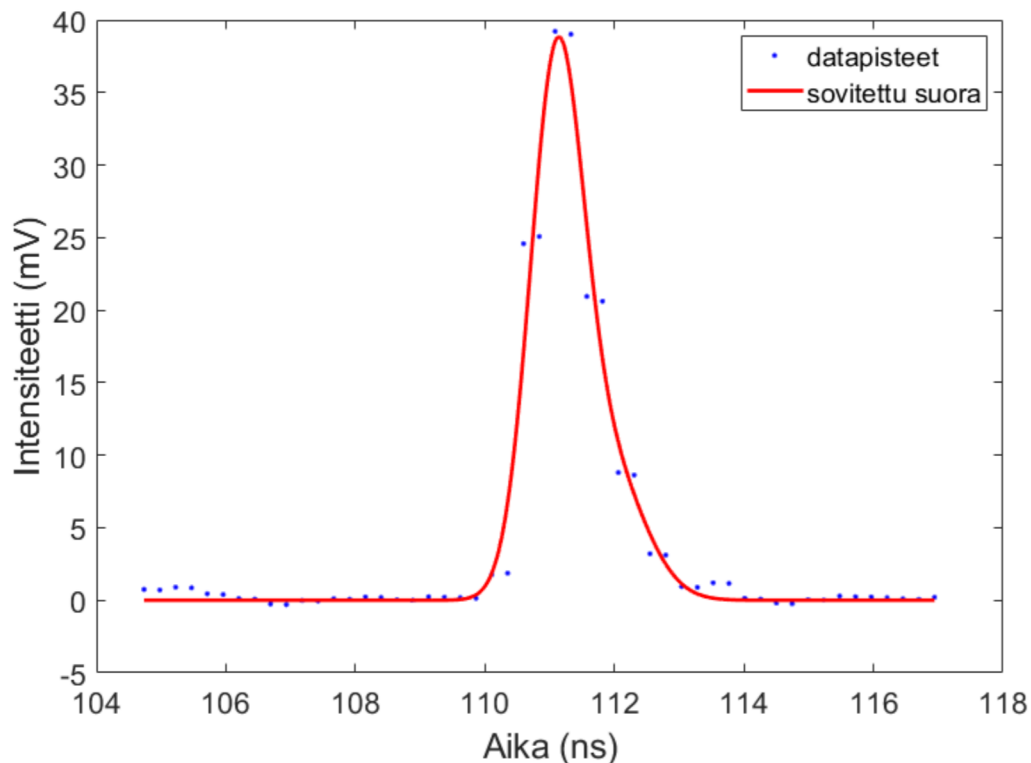
Kuvaajasta 5.3 nähdään kolme korkeampaa piikkiä. Ensimmäinen piikki, joka kuvassa 5.3 esiintyy noin 45 ns kohdalla, on hetki jolloin lidarin lähettämä pulssilaser lähtee lidarista. Heti tämän jälkeen tulee leveä piikki, joka johtuu kattilassa olevista aerosoleista. Lasersäde siroaa tässä kohtaa aerosoleista, mutta tässä työssä ei keskitytä aerosolien tutkimiseen, joten keskimmäistä leveää piikkiä huomioida ollenkaan. Kolmas piikki, joka kuvassa 5.3 esiintyy noin 110 ns kohdalla, on hetki jolloin lasersäde osuu polttokattilan päätyseinään.

Polttokattilan leveys saadaan laskettua matkaan käytetyn kaavalla, joka on

$$d = \frac{ct}{2}, \quad (5.1)$$

jossa t on aika ja c valonnopeus, joka laserilla kuluu sen edetessä kattilan päästä päähän. [30] Näin ollen kattilan leveydeksi saadaan kaavaa 5.1 käyttäen noin 10 metriä. Ero kattilan halkaisijan leveyteen johtuu siitä, että mittalaite ei ole kiinni kattilan seinässä.

Intensiteettikuvaajien piikit täytyy ensin muuttaa käsiteltäviin muotoihin, sovittamalla gausiset käyrät piikkien kohdille. Tämä tehdään siksi, että datasta saadaan poistettua mitauksessa tapahtunut laserin aiheuttama askelmaisuus ja näin ollen tuloksista saadaan luotettavimmat.



Kuva 5.4. 0-kanavan kolmannen intensiteettikuvaajan päätyseinä-piikille sovitettu gaus-sinen jakuama.

Kuvan 5.4 mukaisesti kaikille muillekin piikeille kaikkiin intensiteettikuvaajiin sovitetaan MATLAB-ohjelmalla gausiset jakaumat. Tämän jälkeen lasketaan jokaiselle intensiteet-tikuvaajalle piikkien intensiteettien suhde eli transmittanssi. Transmittanssi saadaan las-kettua jakamalla jälkimmäisen piikin sovitteen integraali eli pinta-ala ensimmäisen piikin sovitteen integraalilla. Jokaiselle kanavalle saadaan siis kymmenen eri transmittanssia, yksi jokaista intensiteettikuvaajaa kohde. Nämä on esitetty taulukossa 5.1.

Taulukko 5.1. Kanavien 0, 1 ja 2 transmittanssit intensiteettikuvaajissa.

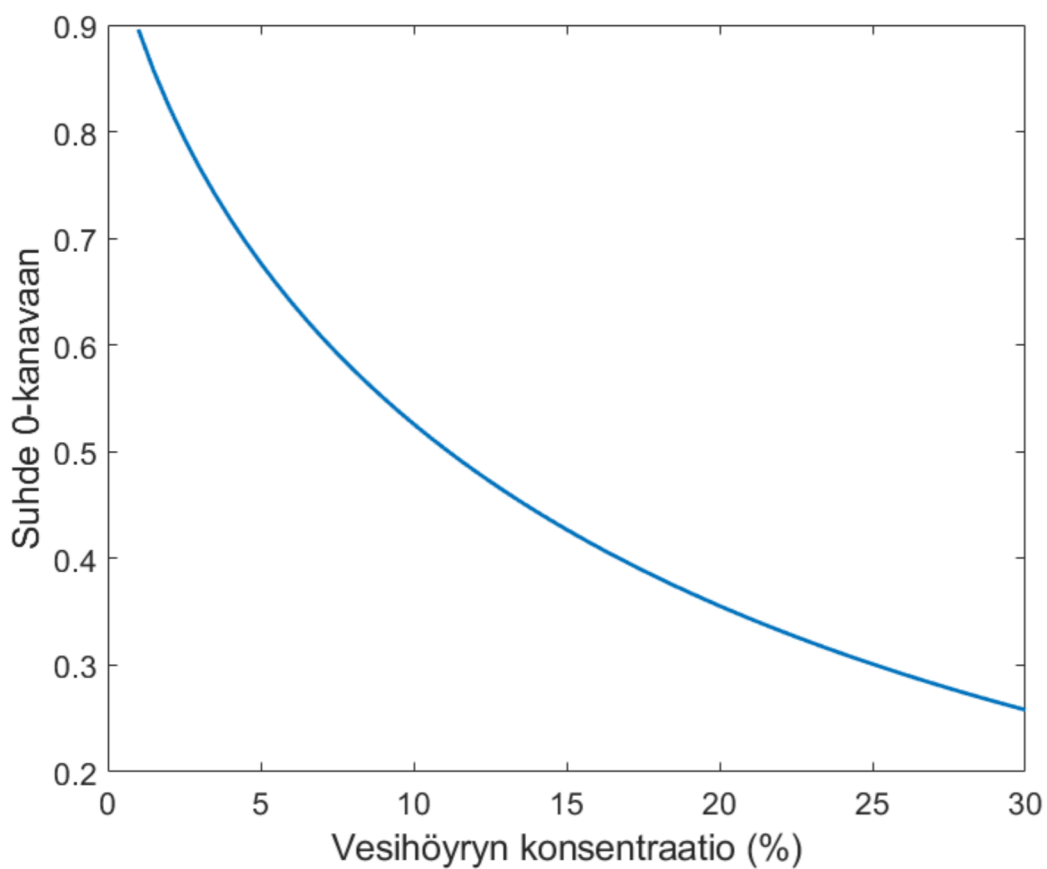
| Kanava | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 0,5367 | 0,5336 | 0,4549 | 0,5098 | 0,5088 | 0,4586 | 0,5297 | 0,5019 | 0,5292 | 0,5323 |
| 1 | 0,3070 | 0,2892 | 0,2466 | 0,2847 | 0,2800 | 0,2359 | 0,2902 | 0,2706 | 0,2884 | 0,2869 |
| 2 | 0,4191 | 0,3921 | 0,4311 | 0,3636 | 0,3725 | 0,3261 | 0,3903 | 0,3729 | 0,3965 | 0,3878 |

Kanavien 0, 1 ja 2 transmittanssit saadaan laskemalla keskiarvo kullekin kanavalle saa-duista transmittansseista, jotka on esitetty taulukossa 5.1. Lisäksi jokaiselle kanavalle on laskettu keskihajonta ja nämä tiedot on esitetty taulukossa 5.2.

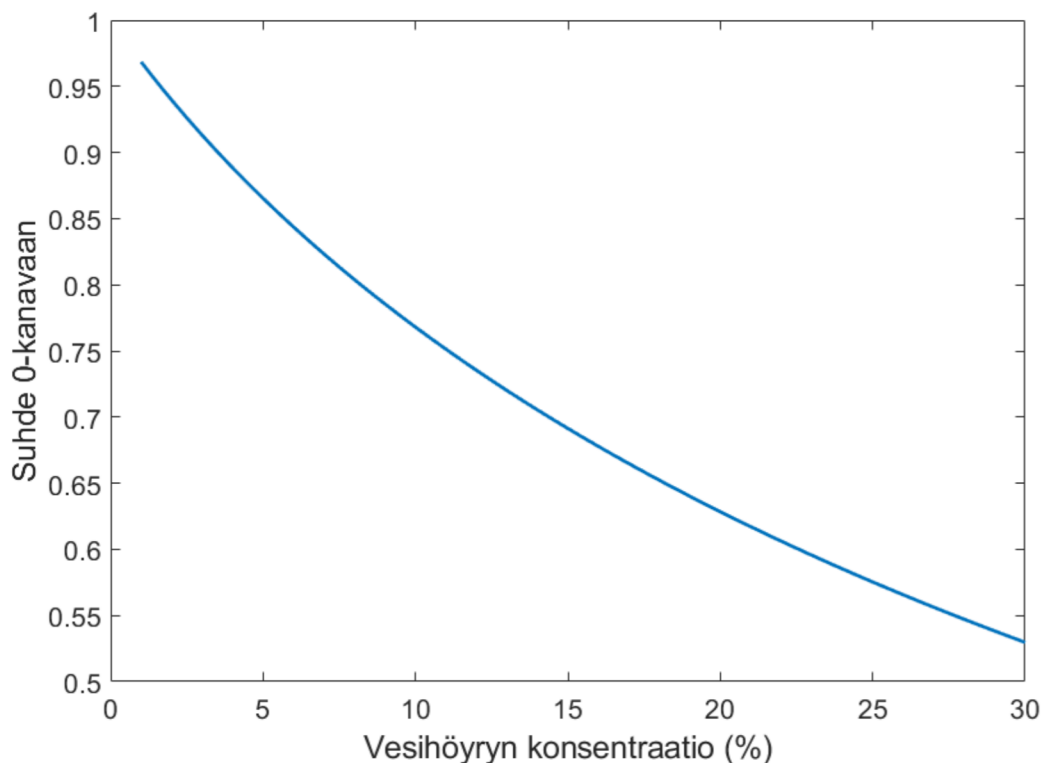
Taulukko 5.2. Kanavien 0, 1 ja 2 transmittanssit ja keskihajonnat.

| Kanava | Transmittanssi | Keskihajonta |
|--------|----------------|--------------|
| 0 | 0,5096 | 0,0303 |
| 1 | 0,2780 | 0,0215 |
| 2 | 0,3852 | 0,0293 |

Vesihöyryn konsentraation määrittämistä varten käytetään jo ennalta olevaa simuloitua dataa. Simuloidussa datassa on esitetty kanavien 1 ja 0 transmittanssisuhde vesihöyryn pitoisuuden funktiona, sekä vastaavasti kanavien 2 ja 0 transmittanssisuhde vesihöyryn pitoisuuden funktiona. Simuloidut datat on esitetty kuvaajissa 5.5 ja 5.6.



Kuva 5.5. Kanavien 1 ja 0 transmittanssisuhde vesihöyryn pitoisuuden funktiona.



Kuva 5.6. Kanavien 2 ja 0 transmittanssisuhde vesihöyryn pitoisuuden funktiona.

Jotta simuloituja kuvaajia voidaan käyttää, tulee transmittanssisuhde kanaville 1 ja 0 jakaa kalibrointi-arvolla 1,6334 ja transmittanssisuhde kanaville 2 ja 0 jakaa kalibrointi-arvolla 1,2504. Tämä tehdään sen vuoksi, että lidarin lähettämä laser kulkee myös ilmassa ennen sen saapumista polttokattilaan ja kalibrointi-arvoja käyttämällä ilmassa aiheutuva virhe saadaan poistettua. Näin ollen kalibroiduksi transmittanssisuhteeksi kanavalle 1 saadaan 0,3340 ja kanavalle 2 saadaan 0,6046. Kuvaajista 5.5 ja 5.6 saadaan nyt luettua vesihöyrylle konsentraatio ja kanavan 1 mukaan laskettuna se on 21,8333% ja kanavan 2 mukaan laskettuna se on 22,1501%. Tulokset ovat lähellä toisiaan ja vesihöyryn pitoisuuden voidaan sanoa olevan noin 22%.

5.3 Tulosten analysointi

Taulukosta 5.2 saaduilla keskihajonnoilla saadaan laskettua virherajat vesihöyryn pitoisuuksille molemmille kanaville. Virherajat löytyvät taulukosta 5.3.

Taulukko 5.3. Virherajat vesihöyryn konsentraatiolle kanavalla 1 ja 2 laskettuna.

| Kanava | Minimiarvo | Maksimiarvo |
|--------|------------|-------------|
| 1 | 21,3363 | 22,4083 |
| 2 | 21,2771 | 23,1638 |

Vesihöyryn konsentraatio on siis välillä 21,3% ja 23,2%. Aikaisemmin saatu 22% vesihöyryn pitoisuudeksi osuu hyvin virherajojen sisään ja sitä voidaan pitää hyvänä approksimaationa. Laskettu tulos vastaa hyvin jo saatuja tuloksia, joiden mukaan vesihöyryn konsentraatio on 20,3% tällä samaisella sc-lidarilla mitattuna. Referenssiarvo polttokattilassa olevalle vesihöyryn konsentraatiolle on 20-25%, johon saatu tulos asettuu hyvin. [10] Eron tuloksissa vaikuttanee se, että aerosolien aiheuttamaa sirontaa ei ole huomioitu tässä laskennassa.

6. YHTEENVETO

Polttoprosessien optimoinnilla on tärkeä merkitys hyötysuhteen kasvattamiseen. Optimoimista varten on tiedettävä polttokattilassa tapahtuvia reaktioita ja näistä syntyviä yhdisteitä. Polttokattilasta itsestään on kuitenkin vaikea polton aikana mitata dataa ja polttokattila onkin niin sanottu musta laatikko polttoprosessin aikana. Polttokaasujen pitoisuuksiin päästään kuitenkin käsiksi optisten mittalaitteiden avulla, joiden toiminta perustuu laservaloon.

Laservalon toiminta perustuu stimuloituun emissioon, jossa muodostuu energialtaan samoja fotoneita, joilla on myös sama aallonpituus. Lasersäteen aikaansaamiseksi on vielä suoritettava pumppaus, jonka jälkeen se on joko pulssilaseria tai jatkuvaa laseria.

Lidar on yksi optisista mittalaitteista, jolla saadaan mitattua kaasujen konsentraatiota. Mittaus perustuu väliaineessa tapahtuvaan sirontaan ja absorptioon, josta saadaan intensiteettieron avulla laskettua kaasun konsentraatio. Muilla optisilla mittalaitteilla, kuten DOAS- ja TDLAS-menetelmillä saadaan myös mitattua kaasujen konsentraatioita ja kuten lidarilla menetelmät perustuvat intensiteetti- tai absorptioeron laskemiseen.

Lidarista on kehitetty sc-lidar ja DIAL. Sc-lidarissa aallonpituus on yksittäisen aallonpituuden sijaan aallonpituusalue, jolloin saatavaa mittausdataa kertyy enemmän. DIAL-menetelmässä hyödynnetään absorptioerotuksia.

Työssä tehdyssä mittauksessa käytettiin sc-lidaria ja tarkoituksena oli määrittää polttokattilassa oleva vesihöyryn pitoisuus. Tätä varten käytiin läpi kolmen eri kanavan intensiteetit ja transmittanssit. Laskelmissa saatiin vesihöyryn pitoisuudeksi noin 22%, jota voidaan pitää realistisena tuloksena.

LÄHTEET

- [1] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W. ja Warnatz, J. *Combustion*. Springer, 2006.
- [2] Glassman, I., Yetter, R. A. ja Glumac, N. G. *Combustion*. Academic press, 2014.
- [3] Baukal Jr, C. E. *The Slipcover for The John Zink Hamworthy Combustion Handbook: Three-Volume Set*. CRC press, 2018.
- [4] Tolvanen, H. ja Pääkkönen, A. *YEB.443 ENERGIATALOUS Luentomoniste*. URL: https://moodle.tuni.fi/pluginfile.php/2224064/mod_resource/content/1/YEB.443%5C%20ENERGIATALOUS%5C%20luentomoniste.pdf (viitattu 29.03.2022).
- [5] Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J. ja Korhonen, J. *Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia*. 2000.
- [6] Hupa, M., Karlström, O. ja Vainio, E. Biomass combustion technology development—It is all about chemical details. *Proceedings of the Combustion institute* 36.1 (2017), s. 113–134.
- [7] Tao, B., Hu, Z., Fan, W., Wang, S., Ye, J. ja Zhang, Z. Novel method for quantitative and real-time measurements on engine combustion at varying pressure based on the wavelength modulation spectroscopy. *Optics express* 25.16 (2017), A762–A776.
- [8] Han, J., Jeong, J., Cho, K. ja Yu, S. A Real-Time Combustion Instability Simulation with Comprehensive Thermo-Acoustic Dynamic Model. *Energies* 11.4 (2018), s. 883.
- [9] Martínez, I. A., Roldán, É., Dinis, L., Petrov, D., Parrondo, J. M. ja Rica, R. A. Brownian carnot engine. *Nature physics* 12.1 (2016), s. 67–70.
- [10] Saleh, A., Aalto, A., Ryzkowski, P., Genty, G. ja Toivonen, J. Short-range supercontinuum-based lidar for temperature profiling. *Optics letters* 44.17 (2019), s. 4223–4226.
- [11] Mellqvist, J. ja Rosén, A. DOAS for flue gas monitoring—I. Temperature effects in the UV/visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 56.2 (1996), s. 187–208.
- [12] Huijbregts, W. ja Leferink, R. Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates. *Anti-Corrosion Methods and Materials* (2004).
- [13] Bretenaker, F. ja Treps, N. *Laser: 50 years of discoveries*. World Scientific, 2014.
- [14] Newport Corporation. *Light-Matter Interactions in Lasers*. 2022. URL: <https://www.newport.com/n/laser-light-matter-interactions> (viitattu 26.04.2022).
- [15] Kyle, T. G. *Atmospheric transmission, emission and scattering*. Elsevier, 2013.

- [16] Fukuchi, T. ja Shiina, T. *Industrial applications of laser remote sensing*. Bentham Science Publishers, 2012.
- [17] Silfvast, W. T. *Laser fundamentals*. Cambridge university press, 2004.
- [18] Aumala, O. *Mittaustekniikan perusteet*. Otatiето Oy, 1998.
- [19] Hindasageri, V., Vedula, R. ja Prabhu, S. Thermocouple error correction for measuring the flame temperature with determination of emissivity and heat transfer coefficient. *Review of Scientific Instruments* 84.2 (2013), s. 024902.
- [20] Stockwell, C., Yokelson, R., Kreidenweis, S., Robinson, A., DeMott, P., Sullivan, R., Reardon, J., Ryan, K., Griffith, D. ja Stevens, L. Trace gas emissions from combustion of peat, crop residue, domestic biofuels, grasses, and other fuels: configuration and Fourier transform infrared (FTIR) component of the fourth Fire Lab at Missoula Experiment (FLAME-4). *Atmospheric chemistry and physics* 14.18 (2014), s. 9727–9754.
- [21] Vainio, E., Brink, A., Hupa, M., Vesala, H. ja Kajolinna, T. Fate of fuel nitrogen in the furnace of an industrial bubbling fluidized bed boiler during combustion of biomass fuel mixtures. *Energy & fuels* 26.1 (2012), s. 94–101.
- [22] Hansen, S. B., Jensen, P. A., Frandsen, F. J., Wu, H., Bashir, M. S., Wadenbäck, J., Sander, B. ja Glarborg, P. Deposit probe measurements in large biomass-fired grate boilers and pulverized-fuel boilers. *Energy & fuels* 28.6 (2014), s. 3539–3555.
- [23] Merker, G. P., Schwarz, C., Stiesch, G. ja Otto, F. *Simulating Combustion: Simulation of combustion and pollutant formation for engine-development*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [24] ISAC, B. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) (1994).
- [25] Platt, U. ja Stutz, J. Differential absorption spectroscopy. *Differential optical absorption spectroscopy*. Springer, 2008, s. 135–174.
- [26] Pasaogullari, U. ja Wang, C.-Y. *Modeling and diagnostics of polymer electrolyte fuel cells*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [27] Weitkamp, C. *Lidar: range-resolved optical remote sensing of the atmosphere*. Vol. 102. Springer Science & Business, 2006.
- [28] Maanmittauslaitos. *Laserspektroskopia*. 2022. URL: <https://www.maanmittauslaitos.fi/tutkimus/laserspektroskopia> (viitattu 28. 04. 2022).
- [29] Kovalev, V. A. *Solutions in LIDAR Profiling of the Atmosphere*. John Wiley & Sons, 2015.
- [30] Vosselman, G. ja Maas, H.-G. *Airborne and terrestrial laser scanning*. CRC press, 2010.