

Matti Seppänen

# BIOMASSOJEN TUHKAKOMPONENT- TIEN KÄYTTÄYTYMINEN JA VUOROVAI- KUTUS LEIJUPETIKATILLOISSA

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastaja: Yliopisto-opettaja Niko Niemelä  
5/2022

# TIIVISTELMÄ

Matti Seppänen: Biomassojen tuhkakomponenttien käyttäytyminen ja vuorovaikutus leijupetikattiloissa  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka  
Toukokuu 2022

---

Ilmastonmuutoksen myötä fossiilisille energianlähteille pyritään löytämään korvaajia. Uusiutuvista energianlähteistä biomassat ovat ainoa hiilipohjainen vaihtoehto. Niitä voidaan polttaa muun muassa leijupetikattiloissa. Biomassojen polttamiseen liittyy kuitenkin useita niiden tuhkista johtuvia ongelmia, joita ovat likaantuminen, kuonaantuminen, sintrautuminen ja korrosio. Ongelmat voivat aiheuttaa voimalaitoksissa hyötysuhteen heikkenemistä, odottamattomia laitojen alasajoja sekä ylimääräisiä seisakkeja.

Työssä selvitettiin miten erilaiset biomassat eroavat toisistaan tuhkapitoisuuden sekä tuhkien komponenttien perusteella, millä tavoin erilaiset tuhkakomponentit käyttäytyvät ja vuorovaikuttavat keskenään, minkälaisia ongelmia tuhkat mahdollisesti aiheuttavat leijupedeissä sekä kuinka erilaiset biomassat soveltuvat leijupetipolttoon niiden tuhkapitoisuuden sekä tuhkien koostumuksen perusteella. Tutkimuskysymyksiin vastattiin vertaisarvioidun tutkimuskirjallisuuden perusteella. Tämän lisäksi biomassojen vertailussa käytettiin kirjallisuudesta löytyviä laskennallisia indeksejä, joita sovellettiin valittuihin biomassoihin.

Kuoren, hakkuutähteiden, pienpuun ja maissin olkien tuhkapitoisuudet vaihtelivat 1–6 % välillä. Elementaariselta koostumukseltaan biomassat olivat hyvin samanlaisia lukuun ottamatta maissin olkia, jotka sisälsivät enemmän klooria ja vähemmän hiiltä kuin muut polttoaineet. Eri biomassojen tuhkien pääoksidien pitoisuudet olivat erilaiset. Kuoren tuhka sisälsi huomattavasti enemmän kalkkia kuin muut biomassat. Tämä lisää kattilan likaantumista. Maissin oljet sisälsivät eniten kaliumoksidia, jonka reaktiotuotteet ovat herkkiä kondensoitumaan eri pinnoille. Hakkuutähteet sisälsivät eniten natriumia, jonka yhdisteet käyttäytyvät hyvin samanlaisesti kuin kaliumyhdisteet.

Palamisen seurauksena vapautuvat tuhkakomponentit vuorovaikuttavat ja reagoivat keskenään synnyttäen kiinteitä ja kaasumaisia tuhkia, jotka aiheuttavat kuonaantumista, likaantumista, sintrautumista sekä korrosiota kattiloissa. Erityisesti herkästi sulavat alkalimetalleista koostuvat tuhkat aiheuttavat kuonaantumista ja likaantumista sekä pedin agglomeraatio-ongelmia. Kloorikaasu aiheuttaa korrosio-ongelmia kattiloissa.

Maissin oljet ovat vaikea polttoaine käyttää, sillä ne sisältävät tyypillisesti enemmän tuhkia kuin muut vertailut polttoaineet. Laskennallisten indeksien mukaan maissin oljet aiheuttivat myös eniten kuonaantumista, petihiukkasten agglomeraatiota sekä korrosiota verrattuna muihin vertailuihin polttoaineisiin. Ne aiheuttavat myös huomattavan määrän likaantumista, joskin kuoren tuhkan korkea kalkkipitoisuus teki sen, että kuori aiheutti vertailuista polttoaineista eniten likaantumista.

Avainsanat: Biomassa, tuhka, leijupetikattila, kuonaantuminen, likaantuminen, korrosio, agglomeraatio, sintrautuminen, indeksit.

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

## ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty keväällä 2022. Aihepiiri oli minulle melko uusi, mutta työtä tehdessä opin paljon. Haluaisin kiittää läheisiäni saamastani tuesta ja tsempeistä sekä työni ohjaajaa hänen jakamistaan tiedosta, neuvoista ja kärsivällisyydestä.

Vitsiälässä, 26.5.2022

Matti Seppänen

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. LEIJUPETIKATTILAT .....	3
2.1 Leijupetikattiloiden käyttöönotto .....	3
2.2 Kerrosleijukattila.....	4
2.3 Kiertoleijukattila.....	5
3. BIOMASSATYYPIT JA NIIDEN TUHKAT .....	7
3.1 Biomassan kulutus Suomessa .....	7
3.2 Erilaiset biomassatyytit ja niiden tuhkat.....	8
4. TUHKAN SYNTYMINEN BIOMASSASTA.....	11
4.1 Biomassan palaminen.....	11
4.2 Kaasumaisten tuhkien syntymekanismit.....	13
4.3 Kiinteiden tuhkien syntymekanismit.....	15
5. TUHKAYHDISTEIDEN KÄYTTÄYTYMINEN LEIJUPETIPOLTOSSA .....	18
5.1 Likaantuminen.....	18
5.2 Kuonaantuminen.....	19
5.3 Korroosio .....	20
5.4 Pedin agglomeraatio .....	23
6. POLTTOAINEKELPOISUUKSIEN VERTAILU .....	26
6.1 Vertailuindeksit.....	26
6.2 Polttoaineiden vertailu.....	27
7. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	30
LÄHTEET .....	32

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

<i>BFB</i>	Kerrosleijupetikattila (Bubbling Fluidized Bed)	
<i>CFB</i>	Kiertoleijupetikattila (Circulating Fluidized Bed)	
<i>NO<sub>x</sub></i>	Typhen oksidit	
<i>SO<sub>x</sub></i>	Rikin oksidit	
<i>BAI</i>	Pedin agglomeraatiota kuvaava indeksi	[-]
<i>F<sub>u</sub></i>	Likaantumista kuvaava indeksi	[-]
<i>I</i>	Korroosiota kuvaava indeksi	[-]
<i>m – %</i>	Massaprosentti	[%]
<i>p<sub>i</sub></i>	Yhdisteen i osapaine kaasuseoksessa	[Pa]
<i>p<sub>sat</sub></i>	Saturaatiopaine	[Pa]
<i>p<sub>tot</sub></i>	Kaasuseoksen kokonaispaine	[Pa]
<i>R<sub>B/A</sub></i>	Emäksisten ja happamien tuhkan oksidien suhde	[-]
<i>R<sub>s</sub></i>	Kuonaantumista kuvaava indeksi	[-]
<i>X<sub>i</sub></i>	Yhdisteen i saturaatiosuhde kaasuseoksessa	[-]
<i>x<sub>i</sub></i>	Yhdisteen i mooliosuus kaasuseoksessa	[%]

# 1. JOHDANTO

Biomassan käyttö lämmityksessä ja valaistuksessa on määritelty ihmiskunnan sivistyksen alkuhetket. Ensimmäisen soihdun sytyttämisestä alkaen se on ollut tärkeä energianlähde ihmiskunnalle. Kehittyneissä maissa biomassan käyttö väheni teollisen vallankumouksen aikana, sillä korkeamman energiatihedden omaavat fossiiliset polttoaineet kuten öljy ja kivihiili yleistyivät.[1] Kuitenkin nykypäivänä fossiilisia polttoaineita koskevien ympäristöhuolien takia niille etsitään jatkuvasti korvaajia. Olemassa olevista uusiutuvista energianlähteistä bioenergia on ainut hiilipohjainen vaihtoehto fossiilille polttoaineille. Erilaisissa maailman energiankäyttöraporteissa on ennustettu, että vuonna 2100 jopa 30 % maailman energiasta tuotetaan bioenergialla. Tämän lisäksi primäärysten biomassojen potentiaalina pidetään 40–60 % maailman energian kulutuksesta vuonna 2050.[2] On kuitenkin muistettava, että niin suuria määriä biomassaa ei ole järkevää käyttää energiaksi, vaan korkeamman jalostusasteen tuotteiksi. Myös metsien tehoviljelyn aiheuttama biodiversiteettikato on pidettävä mielessä.

Biomassojen laaja kirjo mahdollistaa niiden käytön ympäri maailmaa, mutta toisaalta se tekee niistä myös erittäin haastavan polttoaineen käyttää [2]. Biomassojen korkeat kalium, natrium ja klooripitoisuudet yhdistettynä korkeaan tuhkapitoisuuteen aiheuttavat ongelmia niiden hyödyntämisessä energiateollisuudessa [2,3]. Edellä mainitut kemialliset yhdisteet voivat höyrystyä polttoaineesta korkeissa lämpötiloissa, reagoida keskenään, nukleoitua pienhiukkasiksi sekä kondensoitua lentotuhkahiukkasten ja kattilan pinnoille. Edellä mainitut ilmiöt kytkeytyvät haasteisiin kattilasuunnittelussa, kuten likaantumiseen, kuonaantumiseen, korroosioon ja pedin sintraantumiseen.[4,5]

Leijupetikattilat ovat globaalisti erittäin suosittu teknologia kiinteiden polttoaineiden polttamiseen [6]. Pohjoismaissa niillä poltetaan lähinnä biomassoja [7]. Tämän kandidaatin työn tarkoituksena on tutkia biomassojen tuhkakomponenttien käyttäytymistä ja vuorovaikutusta leijupetikattiloissa. Työssä on tarkoitus vastata seuraaviin kysymyksiin:

- Miten erilaiset biomassat eroavat toisistaan tuhkapitoisuuden sekä tuhkakomponenttien perusteella?
- Millä tavoin erilaiset tuhkakomponentit käyttäytyvät ja vuorovaikuttavat keskenään sekä minkälaisia ongelmia ne aiheuttavat leijupedeissä?
- Kuinka erilaiset biomassat soveltuvat leijupetipolttoon niiden tuhkapitoisuuden sekä tuhkien koostumuksen perusteella?

Tutkimuskysymyksiin vastataan ajankohtaisen vertaisarvioidun tutkimuskirjallisuuden perusteella. Tämän lisäksi biomassojen polttokelpoisuuden arvioinnissa käytetään kirjallisuudesta löytyviä laskennallisia indeksejä, joita sovelletaan työssä valittuihin biomassoihin.

Työn toisessa luvussa käydään läpi leijupetikattiloiden toimintaperiaate sekä perehdytään siihen ympäristöön, jossa tuhkakomponentit vuorovaikuttavat kattilassa. Työn kolmannessa luvussa perehdytään biomassojen merkitykseen Suomen energiantuotannossa sekä valitaan työssä vertailtavat biomassat niiden valtakunnallisen merkityksen perusteella. Kolmannessa luvussa käydään läpi sekä valittujen biomassojen, että niiden tuhkien koostumuksia. Neljännessä luvussa tutkitaan erilaisten tuhkien syntymekanismia palamisprosessissa. Viidennessä luvussa käydään läpi biomassojen tuhkien käyttäytymistä ja vuorovaikutusta niiden aiheuttamien ongelmien pohjalta. Kuudennessä luvussa on vertailtu työssä valittujen biomassojen polttoainekelpoisuutta laskennallisten indeksien sekä biomassojen tuhkien koostumuksien pohjalta. Seitsemännessä luvussa on esitetty työn johtopäätökset.

## 2. LEIJUPETIKATTILAT

Tässä luvussa on tarkoitus perehtyä leijupetikattiloiden toimintaperiaatteeseen, sekä niiden luomaan ympäristöön, jossa biomassan tuhkakomponentit vuorovaikuttavat keskenään.

### 2.1 Leijupetikattiloiden käyttöönotto

Leijupetikattila kehitettiin alun perin 1900-luvun alussa prosessiteollisuuden tarpeisiin. Teknologian avulla pyrittiin tehostamaan hiilipohjaisten kemiallisten raaka-aineiden tuotantoa useiden prosessien yhteydessä, kuten esimerkiksi öljyn jalostuksessa. 1940-luvulla teknologiaa alettiin soveltamaan myös muissa yhteyksissä, kuten esimerkiksi alumiinioksidin kalsinoinnissa.[8] Kuitenkin 1980-luvulla leijukattilan suosio energiateollisuudessa kasvoi [8,9].

Leijupedin suosion kasvu energiateollisuudessa 1980-luvulla johtui sen korkeasta palamisen ja lämmönsiirron tehokkuudesta, sen ominaisuudesta polttaa polttoaineita tuottaen vähemmän  $\text{NO}_x$ - ja  $\text{SO}_x$ -päästöjä sekä siitä, että se oli taloudellisesti kannattavampi sijoitus kuin esimerkiksi hiilipölykattilat, sillä se vaati pienempiä alkuinvestointeja ja sen käyttökustannukset olivat pienemmät [2,6,8,9]. Muita leijupedin etuja on se, että sillä on helppo polttaa erilaisia ja erilaatuisia polttoaineita ja polttoaineseoksia, eli teknologia ei sido yhteen ainoaan tai muutamaan polttoaineeseen [2,6,8–10]. Tämä toi teknologialle etulyöntiaseman ja vauhditti sen suosion kasvua markkinoilla, sillä sen avulla pystyttiin polttamaan kallistuneen kivihiilen seassa muita kiinteitä ja huonompilaatuisia polttoaineita kuten ruskohiiltä [8].

Leijupetikattiloiden käyttöä rajoittaa petihiekan aiheuttama eroosio sekä kattilan vaatima suuri pohjan pinta-ala verrattuna pölypolttokattiloihin, jolloin pölypolttokattilan korvaaminen leijupedillä on monimutkaista. Muita rajoitteita ovat suurien leijupetikattiloiden rakentamisen vaativuus sekä huono kyky vastata kuorman muutoksiin ja operointiin osakuormalalla.[6]

Nykyään leijupetikattiloita hyödynnetään lähinnä biomassojen polttamisessa [7]. Leijukattilat voidaan jakaa kahteen päätyyppiin, kerros- ja kiertoleijukattiloihin, joiden pääasiallinen toimintaperiaate on sama. Kattilatyytit eroavat kuitenkin hieman sekä rakenteellisesti että ominaisuuksiltaan.



## 2.2 Kerrosleijukattila

Kerrosleijukattilasta käytetään lyhennettä BFB, joka tulee englannin kielen sanoista Bubbling Fluidized Bed. Kerrosleijukattilat ovat yleisin käytössä oleva leijupetikattilatyyppe [6]. Kerrosleijukattila koostuu tulipesästä, siellä kiertävistä höyrystinputkista, tulistimista, pedistä sekä polttoaineen syöttöjärjestelmästä [9]. Edellä mainittujen lisäksi kerrosleijukattiloissa on yleensä lämmönvaihdinputket kattilan petitasolla, joiden avulla voidaan kontrolloida petilämpötilaa. Putket voivat toimia joko höyrystinputkina tai tulistimina.[6,8] Kuvasta 1 voi nähdä tyypillisen BFB-kattilan rakenteen. Tulipesän pohjalla näkyy petihiekka sekä kattilan pohjaan tulevat primääri-ilmaputket. Kuvassa polttoaine syötetään pedin päältä, mutta se voitaisiin syöttää myös paineilmalla pedin alaosaan [6]. Kuvasta näkee myös kattilan seinää pitkin kulkevat höyrystinputket, kattilan katolla olevan höyrylieriön sekä kattilan katolla roikkuvat tulistimet.



**Kuva 1.** Kerrosleijukattila [11]

BFB-kattilan tulipesän pohjalle johdetaan kerros kiinteitä, halkaisijaltaan noin 1 mm, hiukkasia (yleensä kvartsihiekkää, kalkkia ja polttoaineesta vapautunutta tuhkaa). Tätä hiukkaskerrosta kutsutaan kattilan pediksi. Pedin korkeus vaihtelee keskimäärin 0,5–1,5 m välillä.[2,6,9] Tulipesän primäärinen palamisilma johdetaan kattilan pohjan kautta petihiekan läpi. Tämä saa pedin leijumaan, leijuva petihiekka käyttäytyy nesteenomaisesti

ja peti ikään kuin kuplii.[6] BFB-kattiloissa primääri-ilman keskimääräinen puhallusnopeus pyritään pitämään 1–3 m/s, jolloin petihiekka saadaan leijumaan halutulla alueella tulipesän alaosassa sopivasti [2]. Primäärisen palamisilman puhallusnopeus ei saa olla suurempi kuin pienimpien petihiukkasten terminaalinopeus, sillä muuten pienimmät hiukkaset karkaavat savukaasujen mukana [2,6]. Tämä voisi aiheuttaa eroosiota osissa, joiden ei ole tarkoitus olla kosketuksissa petihiekan kanssa.

Peti halutaan pitää 700–1000 C° lämpötilassa. Lämpötilan alarajaa rajoittaa hyvän ja tehokkaan polttoaineen palamisen vaatima lämpötila. Ylärajaa rajoittaa pedin sintraantumisen, jolloin petihiukkaset tarrautuvat toisiinsa kiinni. Tämä häiritsee pedin leijumista.[9]

Polttoaineen tullessa kattilaan pedin yläreunasta, raskaammat polttoainepalat sekoittuvat kuumaan petimateriaaliin, kuivuvat ja palavat pedissä. Kevyemmät polttoainehiukkaset taas kaasuuntuvat nopeasti ja palavat pedin päällä. [9]

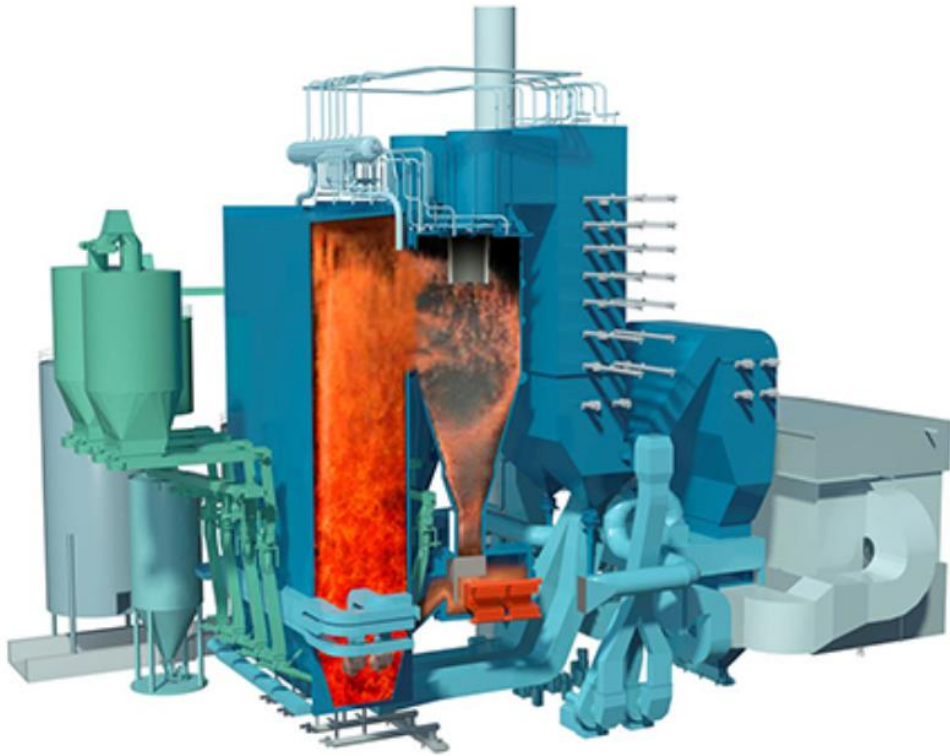
Kattilaan johdetaan myös sekundääri- ja tertriääri-ilmaa, joiden tarkoituksena on tehostaa kaastumaisten polttoainekomponenttien palamista ja vähentää NO<sub>x</sub>-päästöjä.[9] Tämän lisäksi kuuma leijupetipolton mahdollistamat alhaiset tulipesälämpötilat johtavat alhaiseen NO<sub>x</sub>-päästöjen määrän [3].

### 2.3 Kiertoleijukattila

Kiertoleijukattilasta käytetään lyhennettä CFB-kattila. Lyhenne tulee englannin kielen sanoista Circulating Fluidized Bed. Kerrosleijukattila voidaan jakaa kahteen osaan, kiertoosaan ja konvektio-osaan [6,10]. Kierto-osa koostuu tulipesästä, syklonista, petimateriaalin kierrätysjärjestelmästä (loop seal) sekä höyrystinputkista. Tämän lisäksi petihiekan lämpötilaa voidaan säädellä hiekkatulistimella. [4]. Konvektio-osa koostuu tulistimista, ekonomaisereista ja ilman esilämmittimistä [6]. Kuvassa 2 on esitetty kuinka kiertoleijukattila koostuu kahdesta osasta. Palaminen tapahtuu kierto-osassa ja kuumat savukaasut johdetaan konvektio-osaan. Kuvasta 2 nähdään myös syklonin sijainti ennen konvektio-osaa. Syklonin tehtävänä on erottaa petimateriaali savukaasuista ja palauttaa se takaisin kierto-osaan [6,9,10]

Kiertoleijukattilan tulipesä sisältää suuren määrän halkaisijaltaan 0,1–0,3 mm inerttejä hiukkasia, jotka muodostavat kattilan pedin [10]. Pedissä käytetyt hiukkaset ovat halkaisijaltaan huomattavasti pienempiä kuin kerrosleijukattiloissa. Petimateriaalina käytetään tyypillisesti hiekkaa, jonka seassa voi olla kalkkia korkean rikkipitoisuuden omaavia polttoaineita käytettäessä [10]. Kiertoleijukattiloissa käytettävän primääri-ilman virtausno-

peus on tyypillisesti 3–6 m/s [2]. Leijutusilman virtausnopeuden on tarkoitus olla suurempi kuin pedissä käytettyjen hiukkasien terminaalinopeus, jotta petihiukkaset saadaan virtaamaan leijutusilman mukana silmukkaosiossa [9].



**Kuva 2.** Kiertoleijukattila [12]

Pedin tyypillinen lämpötila kiertoleijukattilassa on 850–950 C°. Alhaisen lämpötilan vuoksi kiertoleijukattiloissa syntyy vähän NO<sub>x</sub>-päästöjä [6,9,10]. Pedin virtaavan luonteen vuoksi sinne syötetty kalkki reagoi tasaisesti rikin yhdisteiden kanssa, jolloin kalkin yliannostelua ei vaadita SO<sub>x</sub>-päästöjen redusointiin [9].

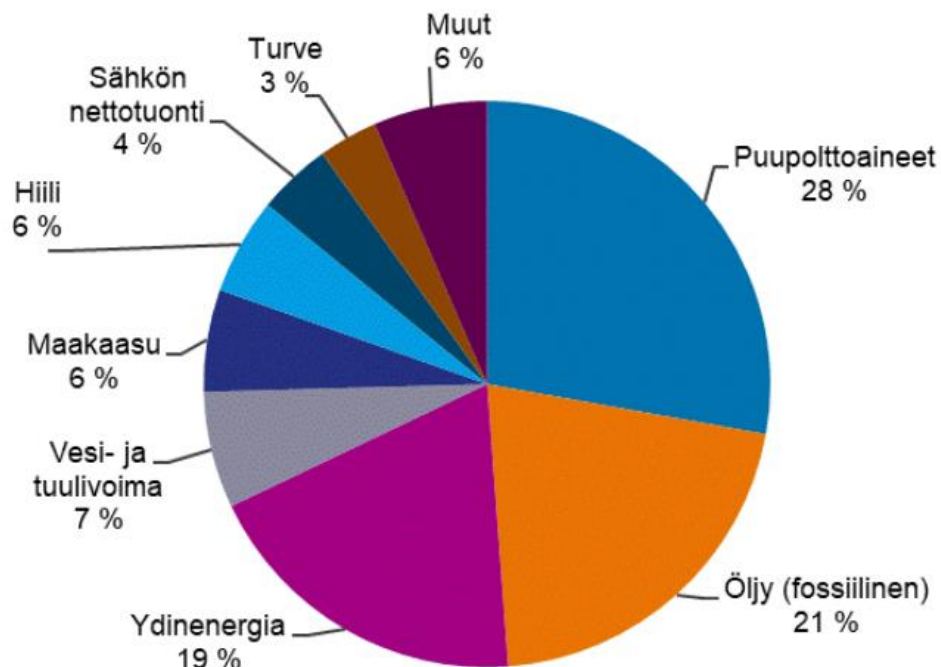
Tyypillisesti kiertoleijukattiloissa polttoaine syötetään samalle alueelle mihin petihiekkin, tulipesän alaosaan. Tällöin polttoaine pääsee sekoittumaan hyvin petimateriaaliin ja lähtee kiertämään tulipesässä hiekan mukana. Sekoittumisesta johtuva tehokas aineen- ja lämmönsiirto mahdollistaa polttoaineen hyvän palamisen.[10] Joissain kiertoleijukattiloissa polttoaine voidaan syöttää myös suoraan petimateriaalin sekaan kierto-osaan sykilonin jälkeen, jolloin polttoaine on sekoittunut kuumaan petiin jo valmiiksi ennen tulipesään menemistä [3].

### 3. BIOMASSATYYPIT JA NIIDEN TUHKAT

Biomassalla tarkoitetaan erilaisten kemiallisten ja biologisten prosessien, kuten esimerkiksi fotosynteesin kautta syntynyttä orgaanista ainesta [13]. Biomassoihin luetaan kasvipohjaisen materiaalin lisäksi myös eläinperäiset massat, erilaiset biolietteet, biojätteet ja jotain teollisissa prosesseissa syntyneitä kemikaaleja kuten esimerkiksi mustalipeä [2,13]. Edellä mainittujen lisäksi biomassoihin luetaan myös korkeamman jalostusasteen bioperäiset tuotteet kuten esimerkiksi paperi ja sellu [13]. Biomassa on käsitteenä siis erittäin laaja, joka sisältää sekä kemiallisesti että fysikaalisesti toisistaan huomattavasti poikkeavia materiaaleja. Tämän takia tässä kandidaatintutkielmassa keskitytään puuperäisiin biomassoihin ja erityisesti yleisimpiin Suomessa käytettyihin biomassoihin.

#### 3.1 Biomassan kulutus Suomessa

Vuonna 2020 uusiutuvan energian osuus Suomen energian loppukulutuksesta oli 44,6 %. Puupolttoaineiden osuus energian kokonaiskulutuksesta oli puolestaan 28 %. Tämä teki puupolttoaineista Suomen merkittävimmän energianlähteen.[14–16] Kuvasta 3 nähdään Suomen energian kokonaiskulutus vuonna 2020.



**Kuva 3.** Suomen energiankulutus vuonna 2020 [16].

Suomessa puupohjainen bioenergia pohjautuu erityisesti metsäteollisuuden ja metsänhoidon sivuvirtoihin. Metsäteollisuuden sivuvirroista yleisimmät ovat mustalipeä, puun

kuori ja sahanpuru. Vastaavasti metsänhoidon yhteydestä tulevia, energiaksi hyödynnettäviä sivuvirtoja ovat hakkuutähteet ja pienpuu. Lisäksi useita puutuotteita ja puisia rakenteita voidaan hyödyntää energiaksi. Viime vuosina erityisesti mustalipeän osuus puupolttoaineista on kasvanut lisääntyneen sellun tuotannon myötä.[14] Mustalipeää poltetaan kuitenkin vain soodakattiloissa eikä leijupetikattiloissa, joten tämän kandidaattityön osalta keskitytään vain leijupetikattiloissa poltettaviin biomassoihin. Suomessa vuonna 2020 yleisimmät käytetyt puupolttoaineet olivat metsäteollisuuden sivuvirtana tuleva kuori sekä metsähakelajikkeet pienpuu ja hakkuutähteet [17]. Taulukossa 1 on esitelty yleisimmät vuonna 2020 käytetyt puupolttoaineet Suomessa.

**Taulukko 1:** Vuonna 2020 Suomessa energiantuotantoon käytetyt biomassat. Muokattu lähteen [17] pohjalta.

<b>Puupolttoaine</b>	<b>GWh</b>
Metsäteollisuuden sivutuotepuu – Kuori	11854
Metsähake – Pienpuu	8527
Metsähake – Hakkuutähteet	5020
Metsäteollisuuden sivutuotepuu – Puru	4537
Metsäteollisuuden sivutuotepuu - Teollisuuden puutähdehake	2606
Kierrätyspuu	1811
Puupelletit ja -brikitit	1252
Metsähake - Järeä runkopuu	1070
Metsähake – Kannot	560
Metsäteollisuuden sivutuotepuu – Muu	171

Tässä kandidaattityössä tarkastellaan lähemmin kuorta, pienpuuta ja hakkuutähteitä, sillä ne ovat yleisimmät taulukon 1 perusteella Suomessa käytetyt puupolttoaineet. Tämän lisäksi valitaan tarkasteluun myös maissin oljet. Ne ovat Suomessa hyvin harvinaisen polttoaine, mutta niitä poltetaan paljon esimerkiksi Yhdysvalloissa. Maissin olkien valinta on perusteltu myös siinä mielessä, että energiateollisuudessa pyritään käyttämään entistä enemmän erilaisia sivuvirtoja, joilla on muuten vähän käyttöarvoa. Polttoaineita analysoidaan tarkemmin luvussa 6.

### **3.2 Erilaiset biomassatyypit ja niiden tuhkat**

Kaikkia luvussa 3.1 valittuja biomassoja voidaan polttaa leijupetikattiloissa. Biomassoja voitaisiin myös esikäsitellä esimerkiksi torrefoimalla [18]. Tässä kandidaattityössä keskitytään kuitenkin ainoastaan käsittelemättömiin polttoaineisiin. Taulukossa 2 on esitelty kuorelle, pienpuulle, hakkuutähteelle sekä maissin oljille elementaarianalyysit.

**Taulukko 2:** Kuoren, pienpuun, hakkuutähteiden ja maissin olkien elementaarianalyysit. Luvut kuvaavat massaprosentteja. [19,20]

	<b>Kuori [m-%]</b>	<b>Pienpuu [m-%]</b>	<b>Hakkuutähteet [m-%]</b>	<b>Maissin olki [m-%]</b>
<b>C</b>	50,4	48,06	48,2	43,65
<b>H</b>	5,64	5,96	6	5,56
<b>O</b>	40,07	43,46	44,6	43,31
<b>N</b>	0,55	0,49	0,7	0,61
<b>S</b>	0,03	0,05	0,04	0,01
<b>Cl</b>	0,015	0,0234	0,02	0,6

Taulukosta 2 voidaan huomata, että kuoren, pienpuun ja hakkuutähteiden koostumuksissa ei ole huomattavia eroja. Maissin olki sisältää enemmän klooria kuin muut polttoaineet. Kuten luvussa 4.1 tullaan käymään tarkemmin läpi, polttoaineen palamisreaktio vapauttaa tuhiksi kutsuttuja epäorgaanisia aineita. Tuhkat voivat olla kaasumaisia ja kiinteitä. Taulukossa 3 on esitetty valittujen polttoaineiden koostumusanalyysit. Luvut kuvaavat massaprosentteja kuivalle polttoaineelle.

**Taulukko 3:** Kuoren, pienpuun, hakkuutähteiden ja maissin olkien koostumusanalyysit [19].

<b>Polttoaine</b>	<b>Tuhkapitoisuus [m-%]</b>	<b>Hahtuvat aineet [m-%]</b>	<b>Kiinteä hiili [m-%]</b>
Kuori	2,30	78,10	19,69
Pienpuu	4,85	74,12	21,03
Hakkuutähteet	1,33	79,30	19,37
Maissin oljet	5,58	75,17	19,25

Taulukosta 3 voidaan huomata, että polttoaineet eivät juurikaan eroa koostumukseltaan. Kuori sisältää myös eniten kiinteää hiiltä. Tuhkapitoisuuksiltaan hakkuutähteet sisältävät vähiten tuhkaa, mutta silti vain muutaman prosenttiyksikön vähemmän kuin muut polttoaineet. Teoriassa mitä enemmän kiinteää hiiltä ja vähemmän vaihtuvia aineita polttoaine sisältää, sitä pidemmän aikaa polttoaineen pitäisi palaa, kuten luvussa 4.1 tullaan käymään läpi pyrolyysi on huomattavasti nopeampi ja alhaisemmissa lämpötiloissa tapahtuva mekanismi kuin jäännöshiilen palaminen [21,22]. Taulukossa 4 on esitelty kuoren, pienpuun, hakkuutähteiden sekä maissin olkien kiinteiden tuhkien pääoksidit.

**Taulukko 4:** Kuoren, pienpuun, hakkuutähteiden ja maissin olkien tuhkien pääoksidit. Arvot kuvaavat massaprosentteja. [19,20]

	<b>Kuoren tuhka</b> <b>[m-%]</b>	<b>Pienpuun tuhka</b> <b>[m-%]</b>	<b>Hakkuutähteen tuhka</b> <b>[m-%]</b>	<b>Maissin olki</b> <b>[m-%]</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	9,2	23,15	53,15	49,95
<b>CaO</b>	56,83	37,35	11,66	14,73
<b>K<sub>2</sub>O</b>	7,78	11,59	4,85	18,53
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	5,02	2,9	1,37	2,42
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,2	5,75	12,64	5,06
<b>MgO</b>	6,19	7,26	3,06	4,49
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,79	3,27	6,24	2,53
<b>SO<sub>3</sub></b>	2,83	4,95	1,99	1,84
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,97	2,57	4,47	0,16
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,19	1,2	0,57	0,29

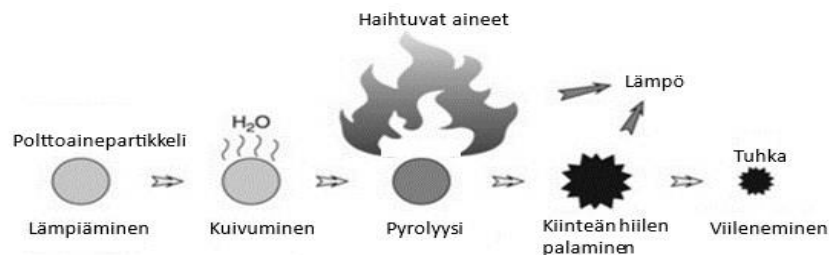
Luvuissa 4.2 ja 4.3 tullaan huomaamaan, että tärkeimmät komponentit tuhkan syntymisen kannalta ovat K, Na, Ca, Cl ja S sekä Si, Mg, Fe ja Al, jotka kaikki paitsi kloori on löydettävissä taulukosta 4. Taulukossa 4 ei ole ollenkaan klooria, sillä se on erittäin herkästi höyrystyvä yhdiste ja se vaikuttaa tuhkan syntymiseen pääasiassa kaasufaasissa [23].

## 4. TUHKAN SYNTYMINEN BIOMASSASTA

Palaminen määritellään polttoaineen ja happimolekyylien välisenä eksotermisenä reaktiona vapauttaen kiinteitä ja kaasumaisia palamistuotteita, sekä lämpöä. Palamisreaktiosta vapautunutta lämpöä voidaan käyttää hyödyksi sähkön- ja lämmöntuotannossa muun muassa Rankine-syklin avulla. [1]

### 4.1 Biomassan palaminen

Biomassan palamisreaktio on sekä kemiallisesti, että fysikaalisesti erittäin monimutkainen prosessi, sillä polttoaineen palaminen sisältää useita vaiheita, joissa tapahtuu erilaisia lämmön ja aineensiirron ilmiöitä, sekä kemiallisia reaktioita kiinteän ja kaasufaasin välillä [1,2,21,24]. Biomassan palamisreaktiota ei olla vielä onnistuttu mallintamaan täydellisesti, vaan olemassa olevat mallit ovat jokseenkin yksinkertaistettuja verrattuna todelliseen prosessiin [1]. Jopa yksinkertaisimman tunnetun hiilivedyn,  $\text{CH}_4$ , palamisreaktio voidaan jakaa 277 eri vaiheeseen [9]. Reaktion luonne riippuu sekä biomassatyypistä, että käytetystä polttotekniikasta [21,24]. Edellä mainituitten syitten takia, tässä osiossa ei ole tarkoitus kuvata palamisreaktiota yksityiskohtaisesti, vaan luoda lukijalle yleiskuva palamisprosessista. Kuvassa 3 on esitelty erään polttoainehiukkasen palamisprosessin eri vaiheet. Palaminen voidaan jakaa polttoaineen lämpenemiseen, kuivumiseen, pyrolyysiin ja kiinteän orgaanisen aineen palamiseen. [1,21,24,25] Kuvassa 3 pienille polttoainehiukkasille esitetty mekanismi tapahtuu vaiheittain, mutta suuremmille polttoainepa-loille esitetyt vaiheet voivat tapahtua samanaikaisesti [1].



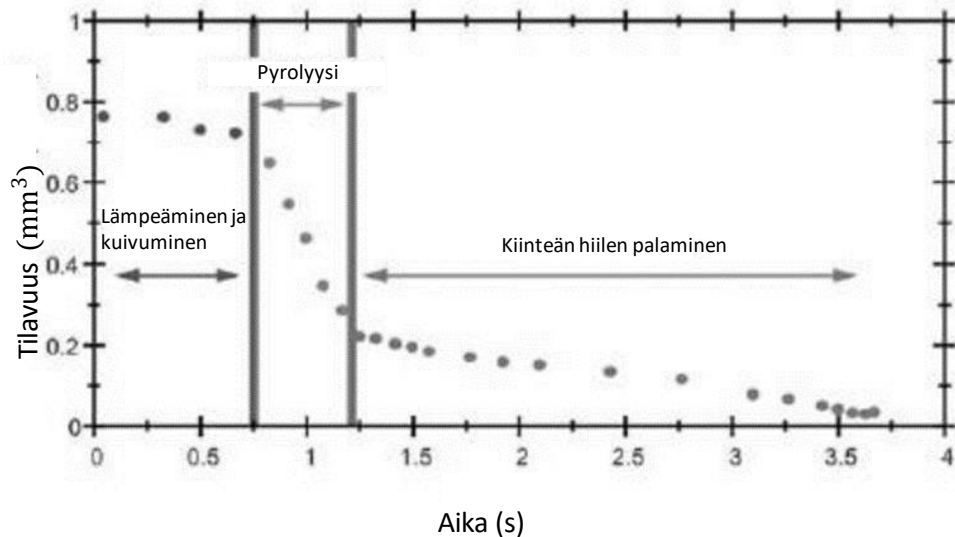
**Kuva 4.** Polttoaineen palamisprosessi. Muokattu lähteestä [1].

Prosessin alussa polttoaineesta höyrystyy kosteutta mikä voi laskea tulipesän lämpötilaa, sillä veden höyrystymisprosessi sitoo itseensä lämpöä ympäristöstä. Tehokkaan ja



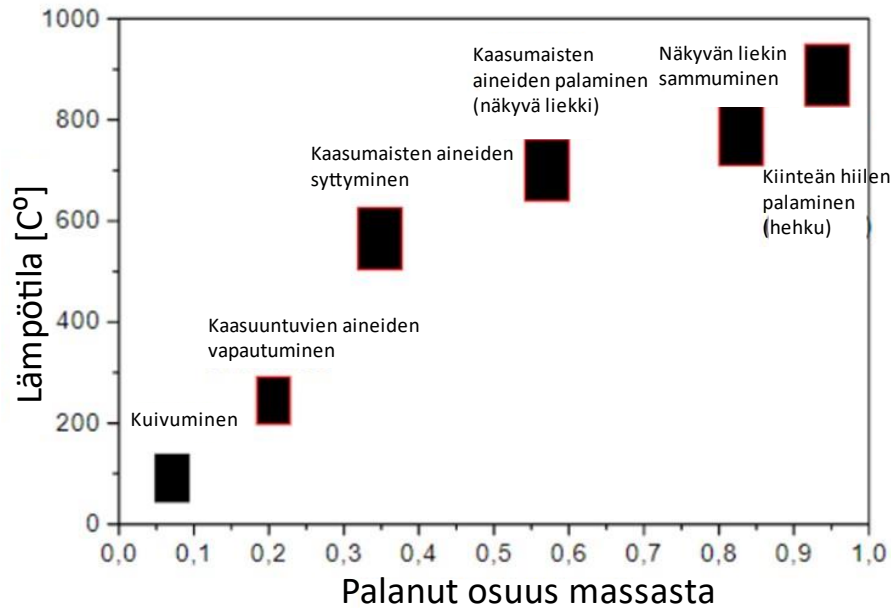
jatkuvan palamisen ylläpitämiseksi on tärkeää, että polttoaineen kosteusprosentti ei ole liian suuri.[21] Pyrolyysissa polttoainehiukkanen vapauttaa herkästi syttyviä kaasuja, jotka pienen viiveen jälkeen reagoivat palamisilman happimolekyylien kanssa ja palavat näkyvänä liekinä [1,26] Polttoaineeseen jäänyt kiinteä orgaaninen aines reagoi myös palamisilman happimolekyylien kanssa. Tämä palamisreaktio on huomattavasti hitaampi kuin kaasumaisten komponenttien palaminen. [21,25] Jäljelle jäänyttä, palamatonta epäorgaanista ainetta kutsutaan tuhkaksi [9].

Kuvassa 5 on esitetty polttoainehiukkasen tilavuus palamisreaktion edetessä. Kuvassa on havainnollistettu prosessin eri vaiheet. Osaprosessien kestot voivat vaihdella riippuen polttoaineesta ja käytetystä polttotekniikasta [27]. Osaprosessit voivat tapahtua myös samanaikaisesti, jos polttoainehiukkasen tilavuus kasvaa huomattavasti tai jos polttoainetta poltetaan erissä [21].



**Kuva 5.** Polttoainehiukkasen tilavuus ajan funktiona palamisreaktion aikana. Mukattu lähteestä [21].

Kuvassa 6 on esitetty palamisreaktiossa vallitseva lämpötila polttoaineen palaneen massaosuuden funktiona. Kuvassa on eritelty palamisprosessin eri vaiheet ja jokaisen vaiheen vaatima lämpötila.



**Kuva 6.** Palamisreaktion lämpötila palaneen massaosuuden funktiona. Muokattu lähteestä [22].

Lämpötilat, jossa pyrolyysi ja kiinteiden aineiden palaminen alkaa, polttoaineen kuivumisen vaikutus pyrolyysiin, sekä kaasujen ja kiinteiden aineiden kemiallinen koostumus ovat tärkeitä tekijöitä, jotka vaikuttavat polttoainehiukkasten palamiseen [22].

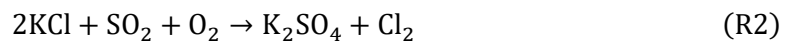
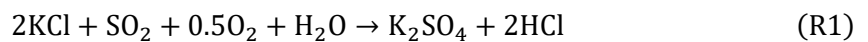
Lämmön lisäksi palamisreaktio synnyttää palamistuotteita, joita kutsutaan savukaasuiksi. Savukaasut sisältävät pääasiassa hiilen C, vedyn H ja rikin S palamistuotteita, joita ovat hiilidioksidi  $\text{CO}_2$ , vesihöyry  $\text{H}_2\text{O}$  ja rikin oksidit  $\text{SO}_x$ . [28] Erityisen kuumissa ja yli-stoikiometrisissä happipitoisuuksissa typpikaasu  $\text{N}_2$  voi muodostaa typen oksideja  $\text{NO}_x$  sekä dityppioksidia  $\text{N}_2\text{O}$  [29]. Edellä mainittujen lisäksi savukaasut sisältävät inerttiä tyyppiä  $\text{N}_2$ , reagoimatonta happea  $\text{O}_2$ , polttoaineen ja hapen sisältämää kosteutta sekä palamattomia epäorgaanisia aineita. [28]

## 4.2 Kaasumaisten tuhkien syntymekanismit

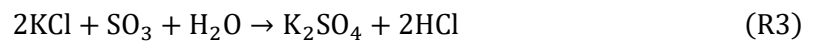
Jotta voidaan tuntea tuhkan käyttäytyminen palamisprosessissa, täytyy tietää, mitkä tuhkan komponentit höyrystyvät ja mitkä pysyvät kiinteinä jäännöshiilen yhteydessä. Tuhkan höyrystyneet komponentit riippuvat sekä polttoaineen koostumuksesta, että palamisen lämpötilasta ja ilmakertoimesta. [30,31] Biomassoissa on tyypillisesti paljon höyrystyviä tuhkakomponentteja [32]. Tämä johtuu siitä, että biomassojen tuhka on pääosin sitoutunut polttoaineen orgaaniseen osaan ja juuri näillä orgaaniseen osaan sitoutuneilla yhdisteillä on suurempi taipumus höyrystyä [32,33].

Tärkeimpiä biomassoista löytyviä alkuaineita tuhkien muodostumiselle ovat K, Na, Ca, Cl ja S [32]. Näistä herkästi höyrystyviä, tämän kandidaatintutkielman rajauksen puitteissa mielenkiintoisia biomassan tuhkakomponentteja ovat rikki S, kloori Cl, kalium K ja natrium Na [23]. Edellä mainitut yhdisteet reagoivat pyrolyysissä vapautuneiden kaasujen palamisen aikana muodostaen rikkidioksidia SO<sub>2</sub>, kaliumkloridia KCl, kaliumhydroksidia KOH ja natriumkloridia NaCl [32].

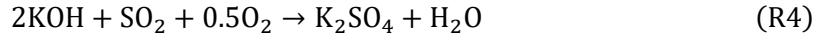
Kaliumkloridi reagoi vielä edelleen rikkidioksidin kanssa seuraavan kahden pääreaktioyhtälön mukaisesti



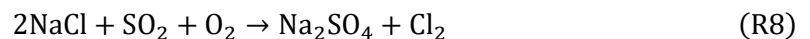
muodostaen kaliumsulfaattia K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vetykloridia HCl, ja kloorikaasua Cl<sub>2</sub>[34,35]. Rikkitrioksidin SO<sub>3</sub> läsnäollessa kaliumkloridi voi reagoida myös seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti



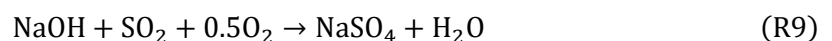
muodostaen kaliumsulfaattia ja vetykloridia [26]. Kaliumhydroksidi puolestaan reagoi vielä edelleen seuraavien pääreaktioyhtälöiden mukaisesti



muodostaen kaliumsulfaattia, vettä, kaliumkloridia ja kaliumkarbonaattia [35]. Muodostunut kaasufaasissa oleva natriumkloridi reagoi rikkidioksidin kanssa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti



muodostaen natriumsulfaattia Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja kloorikaasua Cl<sub>2</sub> [36]. Korkeissa lämpötiloissa (>1500 K) natrium voi esiintyä natriumhydroksidin NaOH muodossa [37]. Tällöin se voi reagoida seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti



muodostaen natriumsulfaattia ja vettä [38]. On huomattavaa, että edellä esitetyt kaasumaisten tuhkakomponenttien muodostumismekanismit ovat vain hallitsevia pääreaktioyhtälöitä ja todellisuudessa yksityiskohtaiset reaktiomekanismit ovat erittäin monimutkaisia sisältäen kymmeniä osareaktioita [35].

Biomassan palamisesta syntyviä kaasumaisia alkuainetuhkia ovat pääasiassa siis S, Cl, K ja Na, jotka pyrolyysivaiheessa reagoivat muodostaen  $SO_x$ , KCl, KOH, NaCl ja NaOH. Nämä yhdisteet reagoivat vielä keskenään kaasufaasissa muodostaen pääasiassa  $K_2SO_4$  ja  $Na_2SO_4$  sekä  $Cl_2$ , HCl ja  $K_2CO_3$ .

### 4.3 Kiinteiden tuhkien syntymekanismit

Polttoaineen kiinteän orgaanisen aineen palaessa jäljellä olevat tuhkakomponentit reagoivat muodostaen kiinteitä yhdisteitä, jotka hajoavat erikokoisiksi kiinteiksi tuhkahiukkasiksi [32,38,39]. Toisaalta myös kappaleessa 4.2 mainitut kaasumaiset tuhkakomponentit ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , KOH ja KCl) voivat tiettyjen lämpötilarajojen puitteissa nukleoitua pienhiukkasiksi tai kondensoitua tuhkahiukkasten tai lämmönvaihdivien pinoille [32,38,39].

Suurin osa biomassan palamisessa muodistuneista tuhista jää tulipesään pohjatuhkan muodossa palamisen jälkeen [39,40]. Pohjatuhka muodostuu lähinnä biomassan huonosti haihtuvista epäorgaanisista aineista, joita ovat Ca, Si, Mg, Fe ja Al. Näiden lisäksi pohjatuhka sisältää joitain haihtuvia epäorgaanisia aineita, jotka eivät haihtuneet polttoaineesta pyrolyysin aikana.[39]

Biomassan palamisessa voi vapautua epäorgaanisia yhdisteitä kuten Zn, Pb, Ni, Cd, Cu ja As, joilla on taipumusta vapauttaa hienoja tuhkahiukkasia, jotka matkaavat savukaasuvirran mukana savukaasukanavaan. Nämä hiukkaset voivat toimia myös ytiminä heterogeenisessä nukleoitusessa.[38]

Nukleoitusella tarkoitetaan kaasufaasissa olevien aineiden kondensoitumista kiinteiksi hiukkasiksi [39]. Nukleoitus tapahtuu, kun yhdisteen osapaine ylittää kylläisen höyrönpaineen. Yhdisteen  $i$  osapaine on riippuvainen sen pitoisuudesta kaasuseoksessa Daltonin osapainelain mukaisesti

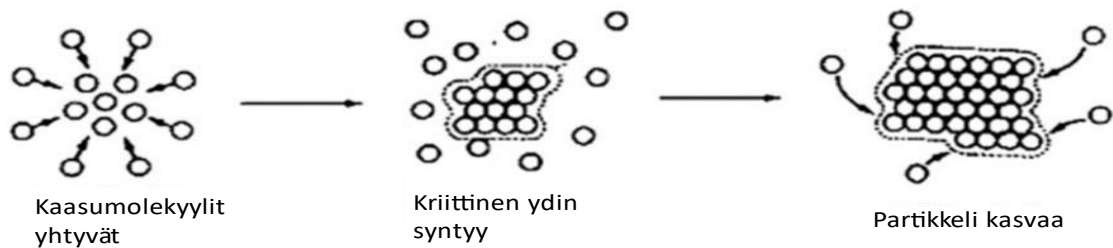
$$p_i = x_i p_{tot}, \quad (4.3.1)$$

jossa  $x_i$  on yhdisteen mooliosuus kaasuseoksessa ja  $p_{tot}$  seoksen kokonaispaine. Yhdisteen tiivistyminen jollekin pinnalle tapahtuu, kun saturaatiosuhde saa arvon  $X_{sat} > 1$ . Saturaatiosuhde määritellään seuraavan yhtälön mukaisesti

$$X_{sat} = \frac{p_i}{p_{sat}}, \quad (4.3.2)$$

jossa,  $p_{sat}$  on yhdisteen saturaatiopaine vallitsevassa lämpötilassa. Käytännössä siis saturaatiopaineen on laskettava lämpötilan mukana, jotta yhdisteen  $i$  tiivistyminen tapah-

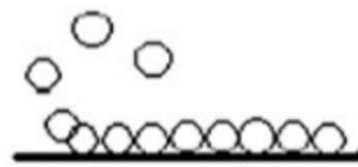
tuisi. Tuhkahiukkasten nukleoituminen voidaan jakaa homogeeniseen ja heterogeeniseen nukleoitumiseen. Homogeeninen nukleoituminen tapahtuu, kun kaasufaasissa oleva aine nukleoituu hiukkasiksi ilman minkäänlaisen pinnan avustusta.[32] Kuvassa 6 on esitetty homogeenisen nukleoitumisen eri vaiheet. Siinä kaasuhiukkaset muodostavat ytimen, joka voi kasvaa vielä suuremmaksi, kun pienemmät kaasuhiukkaset törmäävät siihen ja kondensoituvat sen pinnalle kasvattaen sen kokoa [32].



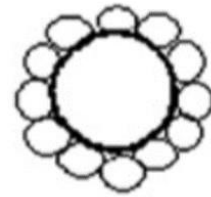
**Kuva 7.** Homogeeninen nukleoituminen. Muokattu lähteestä [32].

Homogeeniseen nukleoitumiseen vaikuttaa kaasun viilenemislämpötila ja olemassaolevat ytimet, joihin hiukkaset voivat kondensoitua [32]. Hieno lentotuhka ( $<1 \mu\text{m}$ ) muodostuu tyypillisesti homogeenisen nukleoitumisen seurauksena [32,41].

Heterogeenisessä nukleoitumisessa kaasu kondensoituu jollekin pinnalle. Se voi kondensoitua joko esimerkiksi tulipesän seinämään tai nokihiukkasen ympärille. Heterogeenisessä nukleoitumisessa hiukkanen voi myös kondensoitua joko vieraaseen tai sitten samaa ainetta olevaan, aiemmin nukleoituneeseen hiukkaseen.[32] Heterogeenisen nukleoitumisen mekanismit on esitelty kuvassa 7.



Kattilan pinta



Partikkelin pinta

**Kuva 8.** Heterogeeninen nukleoituminen. Muokattu lähteestä [32].

Heterogeenisen nukleoitumisen seurauksena hienolentotuhkahiukkaset voivat kerätä ympärillensä lisää massaa muodostaen karkeita lentotuhkahiukkasia ( $1 > \mu\text{m}$ ) [32]. Heterogeeninen nukleoituminen aiheuttaa myös muun muassa lämmönsiirtopintojen likaantumista ja lämmönsiirtotehokkuuden huononemista kattiloissa ja savukaasukanavissa.

Hienon lentotuhkan pääasiallinen syntymekanismi on homogeeninen nukleoituminen [32]. Karkean lentotuhkan pääasialliset syntymekanismit ovat heterogeeninen nukleoituminen sekä haihtumattomien tuhkakomponenttien hajoaminen ja hiukkasten joutuminen savukaasuvirtaukseen [39].

## 5. TUHKAYHDISTEIDEN KÄYTTÄYTYMINEN LEIJUPETIPOLTOSSA

Kuten luvussa 4 käytiin läpi biomassojen tuhka voi esiintyä sekä kaasumaisena, että kiinteänä. Nämä tuhkakomponentit kuitenkin vuorovaikuttavat keskenään palamisprosessissa aiheuttaen ongelmia voimalaitoksessa. Näitä ongelmia ovat muun muassa kuonaantuminen, likaantuminen, ja korroosio. Leijupetikattiloille erityispiirteenä tuhkat aiheuttavat petihiekan sintraamisongelmia.

### 5.1 Likaantuminen

Likaantuminen (fouling) tarkoittaa tulipesän jälkeisillä lämmönsiirtopinnoilla tai konvektiivisella lämmönsiirtoalueella tapahtuvaa tuhkan kerääntymistä pinnoille [42]. Likaantumista tapahtuu, kun savukaasut viilenevät tarpeeksi ja savukaasujen seassa olevat kaasumaiset tuhkeyhdisteet kondensoituvat pinnoille muodostaen kiinteitä tuhkakerroksia [43,44]. Likaantumista tapahtuu myös, kun tuhkassa olevat alkalimetallit reagoivat joko keskenään tai lentotuhkan kanssa joko tuhkan pinnalla tai lämmönsiirrinpinnoilla muodostaen kerääntymiä [45]. Likaantumisen kautta pinnoille tarttuneet tuhkat ovat usein heikosti kiinni pinnassa, jolloin ne on helppo puhdistaa [44].

Likaantumista voi tapahtua kattilassa savukaasuissa muodostuvien kalium- ja natriumsilikaattien kautta, jotka muodostavat depositioita lämmönsiirtopinnoille. Silikaattiyhdisteet muodostuvat, kun kaasumaiset alkaliyhdisteet reagoivat savukaasuissa. Leijupetikattilaympäristössä on mahdollista päästä olosuhteisiin (>950 °C) jotka suosivat natriumsilikaattien muodostumista kaasumaisen natrium- ja kaliumhydroksidin, ja kvartsien sekä alumiinisilikaattien välisen pintareaktion kautta muodostaen lentotuhkan pinnalle tahmean pinnan.[45] Tahmean pinnan omaavat hiukkaset tarttuvat lämmönsiirtopinnoille muodostaen depositioita. Muodostuneiden silikaattien sulamislämmöt ovat 800 °C luokkaa, jolloin ne myös kondensoituvat selvästi kylmemmille lämmönsiirtopinnoille [45].

Alle mikrometrin kokoiset kalkkihiukkaset lämmönsiirtopinnoilla muodostavat suotuisat olosuhteet  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  depositiolle. Edellä mainittu mekanismi nostaa pinnalle kerääntyneen tuhkan sulamislämpötilaa huomattavasti johtaen siihen, että depositio kovettuu pinnalle. Toisaalta  $\text{K}_2\text{SO}_4$  tarttuminen lämmönsiirtopinnalle laskee tuhkakerroksen sulamislämpötilaa. Osa lentotuhkahiukkasista saattaa omata natriumsilikaatista koostuvan tahmean uloimman kerroksen, jolloin ne tarttuvat lämmönsiirtopinnoille entistä herkemmin. Toinen

likaantumismekanismi on lämmönsiirtopinnoille kondensoituvien natrium-, kalium- ja kaliumsulfaattiyhdisteiden kautta. [45]

Leijupetikattilalle tyypillisellä lämpötila-alueella (750–950 C°) CaSO<sub>4</sub> ja NaSO<sub>4</sub> hajoavat silikaattien läsnä ollessa muodostaen melliitteja, joiden sulamislämpötila on jopa 752 C° riippuen siitä, mitä muita mineraaleja on läsnä ympäristössä.[45] Tämä johtaa siihen, että melliitit pysyvät nestemäisessä faasissa kattilassa mutta ne jähmettyvät osuessaan lämmönsiirtopinnoille.

Eryteisesti kaliumsulfaatti K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on erityisen herkkä nukleoitumiselle, kun taas kaliumkloridi KCl kondensoituu tyypillisesti kaliumsulfaatin K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nukleoitumisen seurauksena syntyneiden hiukkasten pinnoille [4]. Sekä kaliumkloridi KCl että kaliumhydroksidi KOH matkaavat kattilassa savukaasujen mukana kaasumaisessa olomuodossa ja kondensoituvat pinnoille, kun kaasun lämpötila laskee alle yhdisteiden kastepisteen. Kondensoituminen voi tapahtua joko suoraan lämmönsiirtopinnalle tai tuhka hiukkasen pinnalle. Myös homogeeninen nukleoituminen on mahdollista savukaasussa, jos tarjolla ei ole tarpeeksi pintoja johon kaasut voisivat nukleoitua heterogeenisesti. Kondensoiduttuaan yhdisteet voivat reagoida edelleen luvussa 4.2 esitettyjen reaktioyhtälöiden R1, R2, R3, R4, R5, R6 ja R7 mukaisesti. [46] Eryteisesti kaliumkloridi KCl on herkkä kondensoitumaan alhaisissa lämpötiloissa [4].

## 5.2 Kuonaantuminen

Kuonaantumisen (slagging) tarkoitetaan tuhkan kerääntymistä lämmönsiirtopinnoille tulipesässä [47]. Tuhka hiukkasen tarttumiseen lämmönsiirtopintaan tulipesässä vaikuttaa muun muassa hiukkasen nopeus ja se, kuinka sula hiukkanen on sen osuessa pintaan [43]. Kuonaantuminen on seurausta sulien tuhka hiukkasten kiinnittymisestä lämmönsiirtopinnoille tulipesässä ja se voi johtua liian kuumasta palamisesta, huonosta ilmajaosta tai lämmönsiirtopintojen kohtisuorasta sijainnista suhteessa savukaasuvirtaan tulipesässä. Edellä mainituissa olosuhteissa sulat tuhka hiukkaset yksinkertaisesti törmäävät lämmönsiirtopintaan ja jähmettyvät paikoilleen siihen asti, että pinnalle on kerääntynyt termisesti kyllin resistiivinen kerros jähmettynyttä tuhkaa. Tällöin lämpö ei siirry enää tehokkaasti putkissa virtaavaan fluidiin vaan se alkaa sulattaa tuhka kerrosta, jolloin saavutetaan terminen tasapaino, jossa lämmönsiirtopinnan päällä on kerros sulaa tuhkaa.[45] Lähtökohtaisesti kuonaantumista voi tapahtua kahden eri mekanismin kautta, joko alkalimetallien aiheuttaman mekanismin kautta tai silikaattisulien aiheuttaman mekanismin kautta [4].



Palamisprosessin aikana polttoaineen alkalimetallit reagoivat luvun 4.2 reaktioyhtälöiden mukaisesti muodostaen muun muassa kaliumkloridia KCl, joka on erityisen herkkä tarttumaan viileämmille lämmönsiirtopinnoille, joita ovat esimerkiksi tulipesän höyrystinputket.[4]

Toisaalta biomassan tuhkan sisältämät alkalimetallit voivat muodostaa eri tuhkakomponentteja sisältäviä seoksia. Tuhkakomponenttien sekoittuminen vaikuttaa muun muassa niiden sulamislämpötilaan, joka taas vaikuttaa niiden taipumukseen aiheuttaa kuonaantumista kattilan tulipesässä. Natriumsulfaatti  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  voi sekoittua nikkelisulfaatin  $\text{NiSO}_4$  kanssa muodostaen tuhkaseoksen, joka pysyy sulassa faasissa lämpötilavälillä  $670\text{--}883\text{ }^\circ\text{C}$ , joka on saavutettavissa leijupetikattilan tulipesässä.[4] Tällöin sulat tuhka- hiukkaset voivat kiinnittyä tulipesän seinämiin aiheuttaen kuonaantumisongelmia. Toinen biomassan palamisessa ilmenevä tuhkaseos on kaliumkloridin KCl ja kaliumsulfaatin  $\text{K}_2\text{SO}_4$  välinen tuhkaseos [4]. Edellä mainitun seoksen sulamislämpötila on  $549\text{ }^\circ\text{C}$ , jonka yläpuolella leijupetikattilan tulipesälämpötila on poikkeuksetta.

Silikaattisulan aiheuttamassa kuonaantumisessa vaikuttavat pääkomponentit ovat pii Si ja alumiini Al yhdisteet. Kun tulipesän lämpötila on korkeampi kuin edellä mainittujen yhdisteiden sulamislämpötila yhdisteet deformoituvat ja sulavat jolloin sulat yhdisteet tarttuvat tulipesän lämmönsiirtopinnoille.[4] Tyypillinen lämpötila, jossa silikaattisulan aiheuttamaa kuonaantumista tapahtuu, on noin  $700\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ , joka on myös leijupetikattilan tyypillinen tulipesälämpötila [48]. Sulamislämpötilaa laskee kuitenkin kaliumoksidin  $\text{K}_2\text{O}$  konsentraatio tulipesäympäristössä. Sulamislämpötilaa vastaavasti nostaa MgO, CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sekä  $\text{SiO}_2$  yhdisteiden konsentraatio tuhkassa.[4]

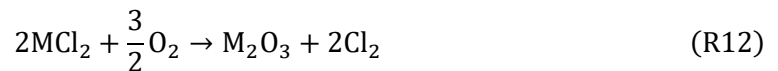
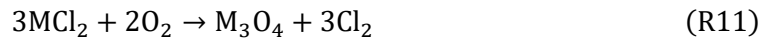
### 5.3 Korroosio

Biomassan palamisesta vapautuva savukaasu sisältää kloorikaasua  $\text{Cl}_2$ , vetykloridia HCl, natriumkloridia NaCl sekä kaliumkloridia KCl. Nämä edellä mainitut yhdisteet aiheuttavat kattilassa korroosiota. Kattilakomponenttien korroosio on ongelma voimalaitoksissa, koska se lyhentää laitoksen elinikää. Toisaalta esimerkiksi tulistimissa tapahtuva kuumakorroosio rajoittaa tuorehöyryn maksimilämpötilaa ja vaikuttaa siten voimalaitoksen hyötysuhteeseen.[4]

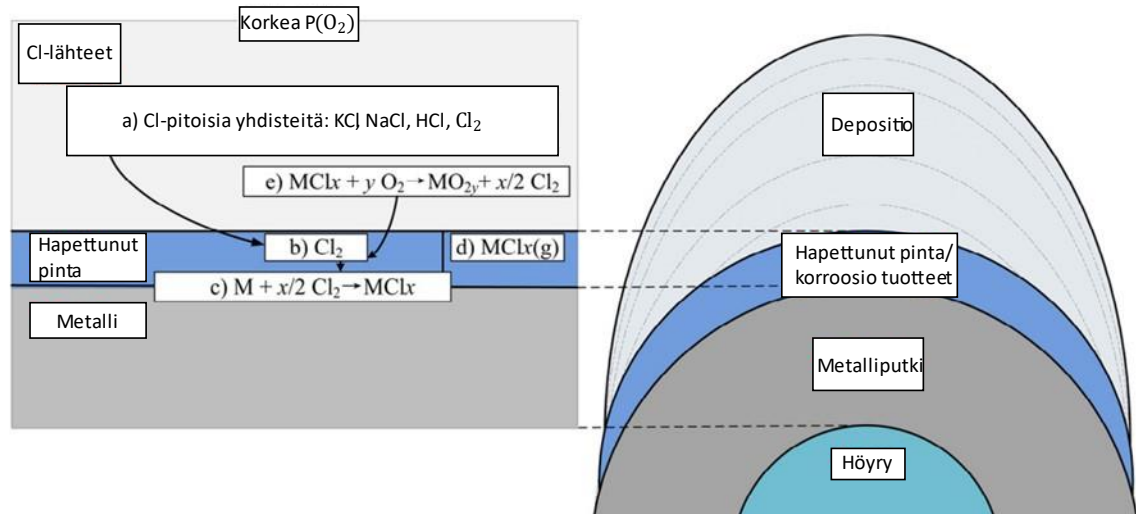
Hapettumiselle suotuisassa ympäristössä metalli tyypillisesti hapettuu ja muodostaa metallin pinnalle reaktiotuotteena syntyvän kerroksen. Syntynyt kerros suojaa metallia hapelta ja muilta kaasuilta ja täten suojaa metallia hapettumiskorroosiolta. Kuitenkin kloorikaasu voi tunkeutua kerroksen läpi reagoiden pintametallin kanssa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti



jossa M voi olla Fe, Cr tai Ni.[4] Kyseiset metallit ovat kattilakomponenttien valmistusmateriaaleja. Reaktiotuotteena syntyneet metallikloridit ovat kaasumaisessa olomuodossa ja siirtyvät diffuusion vaikutuksesta kohti hapettunutta pintaa. Metallikloridit reagoivat hapettumisen takia syntyneellä kerroksella muodostaen kiinteitä metallioksideja seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti



Reaktioyhtälöiden R11 ja R12 reaktiotuotteena syntynyt kloorikaasu palautuu joko takaisin savukaasuvirtaan tai tunkeutuu hapettumisen takia syntyneen kerroksen läpi jälleen kohti metallipintaa.[4] Kloorin aiheuttama hapettumiskorroosiomekanismi on vielä esitetty kuvassa 9. Kuvassa reaktioyhtälöt R11 ja R12 on esitetty yhtenä reaktioyhtälönä mekanismin vaiheissa e).

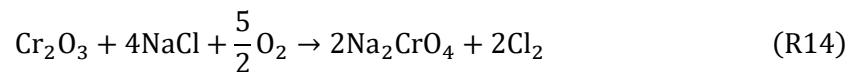
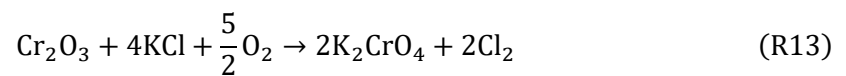


**Kuva 9.** Hapettumiskorroosiomekanismi. Muokattu lähteestä [4].

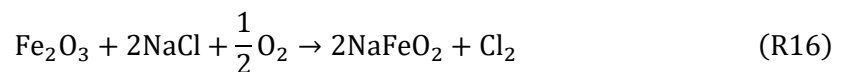
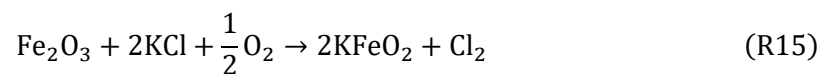
Klooriyhdisteiden aiheuttamaa korroosiota pyritään vähentämään voimalaitoksen rakennusvaiheessa lisäämällä kromia Cr kattilakomponenttien valmistusmateriaaliin. Kromi muodostaa hapettuneita kerroksia lämmönsiirtopinnoille, jotka suojaavat komponentteja

klooriyhdisteiden aiheuttamalta korroosiolta. Kuitenkin muodostunut suojaava kerros hajoaa helposti, kun se reagoi kaasumaisten alkalikloridien kanssa muodostaen kaliumkromaattia  $K_2CrO_4$  ja natriumkromaattia  $Na_2CrO_4$ . Kun kromioksidikerros on reagoanut alkalikloridien kanssa, sen suojaava vaikutus on hävinnyt ja metallin pintaan alkaa syntyä hapettumisen vaikutuksesta ruostekerros.[4]

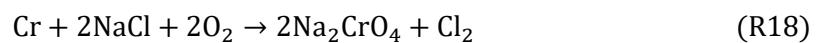
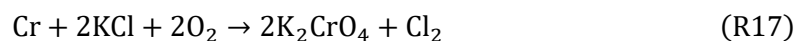
Biomassan palamisessa syntyneet kaliumkloridin KCl ja natriumkloridin NaCl muodostamat kiinteät depositiot aiheuttavat myös korroosio-ongelmia. Natriumkloridin NaCl korroosiokäyttäytyminen muistuttaa kaliumkloridin käyttäytymistä lämmönsiirtopinnoilla. Edellä mainitut yhdisteet reagoivat kattilakomponenttien pintamateriaalin kanssa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti pinnan kromioksidien kanssa



muodostaen reaktiotuotteena kloorikaasua  $Cl_2$ . Myös pintamateriaalissa olevat rautaoksidit reagoivat kalium ja natriumyhdisteiden kanssa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti



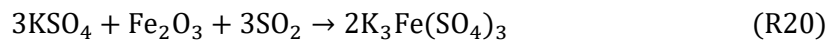
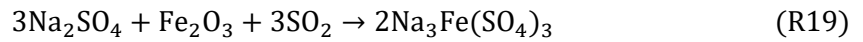
Muodostaen kloorikaasua  $Cl_2$ . Natriumkloridi ja kaliumkloridi voivat reagoida elementaarisen kromin kanssa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti



Muodostaen edelleen kloorikaasua. Reaktioissa R13-R17 syntynyt kloorikaasu johtaa pintamateriaalin hapettumiskorroosioon reaktioiden R10-R12 kautta.[4]

Natriumkloridin NaCl ja kaliumkloridin KCl sulamispisteet ovat  $801\text{ °C}$  ja  $774\text{ °C}$ , joten ne esiintyvät leijupetiymäristössä sulassa faasissa. Tuhkakomponenttien sula olomuoto nopeuttaa korroosioreaktioita.[4] Sulat tuhkat kuitenkin jähmettyvät lämmönsiirtopinnoille sillä ne ovat huomattavasti viileämpiä kuin tulipesän lämpötila.

Kaikista yleisin syy kattilan tulistimien korroosiolle ovat sulat alkalimetallitrisulfaatit. Niitä syntyy, kun biomassan palamisesta syntyvät alkalisulfaattituhkat reagoivat savukaasun rikkidioksidin ja tulistinmateriaalin kanssa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti [4]



Jälleen natriumia sisältävät alkalisulfaatit ja kaliumia sisältävät alkalisulfaatit reagoivat samanlaisesti. Reaktioiden R19 ja R20 vaatimat alkalisulfaatit näkyvät tulistimilla valkoisena kerroksena [4].

## 5.4 Pedin agglomeraatio

Vaikkakin leijupetikattilat soveltuvat hyvin biomassojen polttoon polttoainejoustavuuden ja alhaisten tulipesälämpötilojen takia, niin ne ovat hyvin herkkiä biomassojen tuhkien aiheuttamalle petimateriaalin agglomeraatiolle [4]. Petiagglomeraatiota tapahtuu, kun petihiukkasten välisten voimien suuruus kasvaa niin suureksi, että se on samaa kertaluokkaa kuin petihiukkasia toisistaan erossa pitävät voimat, eli ilmanvastus ja painovoima [49]. Agglomeraatiossa petihiukkaset tarttuvat toisiinsa kiinni ja muodostavat suurempia ryhmittymiä. Ilmiö voi johtaa pedin defluidisaatioon, eli tilaan, jossa isompia hiukkasryhmittymiä on niin paljon ja ne ovat niin raskaita, että peti leiju enää.[50]

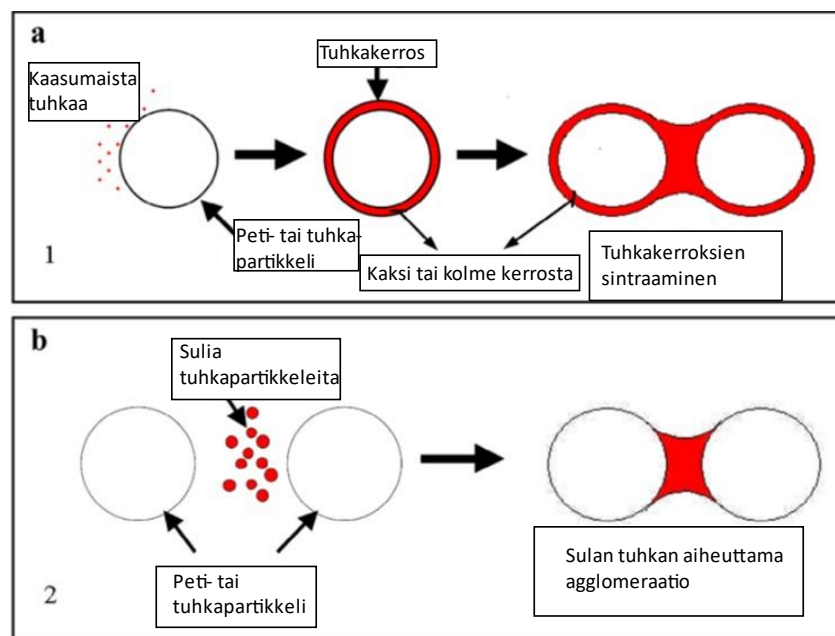
Agglomeroitunut petihiukkanen koostuu useista päällekkäisistä kerroksista, joiden koostumukset eroavat toisistaan. Sisemmät kerrokset koostuvat petimateriaalista ja uloimmat kerrokset koostuvat tuhkakomponenteista. Petihiukkasen ympärille kerääntyvä kerrostuma on tyypillisesti 2–50 µm. Homogeenisen sisemmän kerroksen elementaarinen koostumus vaihtelee riippuen siitä, minkälaista materiaalia käytetään pedissä. Kvartsi-petihiekkaa käytettäessä sisempi kerros muodostuu piistä Si, kaliumista K ja kalsiumista Ca, jotka aiheuttavat agglomeraatteja kvartsihiekassa. Oliiviinipetiä käytettäessä sisemmät kerrokset muodostuvat magnesium Mg, pii Si ja kalsium Ca yhdisteistä. Korkeamman magnesiumpitoisuuden takia, oliiviinipeti ei ole yhtä herkkä agglomeroitumiselle, sillä magnesium nostaa kaliumsilikaattien sulamislämpötilaa.[4]

Petihiukkasten agglomeraatio on liitetty suoraan sulan tuhkan aiheuttamaan yhteen tarttumiseen. Erityisesti tuhkat, jotka sisältävät suuria konsentraatioita S, P, K ja Mg sekä tuhkat, jotka sisältävät suuria konsentraatioita Si ja K on yhdistetty sulan tuhkan aiheuttamaan petiagglomeraatioon.[51]

Tuhkan aiheuttamalle petihiukkaset agglomeraatiolle leijupedeissä on esitetty kaksi mekanismia, jotka ovat hiukkasen ympärille kerääntyvästä tuhkapäälyksestä johtuva agglomeraatio ja sulista tuhka hiukkasista johtuva agglomeraatio [52,53]. Sulista tuhka hiukkasista johtuvaa agglomeraatiota tapahtuu, kun polttoaineen palaminen aiheuttaa paikallisia lämpöpiikkejä pedissä, jolloin suuret tuhka hiukkaset (~30 µm) sulavat ja toimivat

petihiukkasten välisenä liimana [4]. Hiukkasen ympärille kerääntyvästä tuhkapäälyksestä johtuva petiagglomeraatio on erittäin yleinen ilmiö leijupetikattiloissa. Siinä kaksi hiukkasta kiinnittyy toisiinsa, sulan tuhkan muodostaman päällyskerroksen kautta. Ensimmäisten hiukkasten kiinnittyessä toisiinsa petiin muodostuu paikallinen defluidisointialue, jossa lämpötila on sopiva tuhkan sulamiselle, jolloin agglomeraattiin alkaa kerääntymään lisää hiukkasia.[52]

Sulasta tuhkasta johtuva agglomeraatio on riippuvainen tuhka hiukkasten sulamislämpötilasta. Biomassan palamisesta syntyvän tuhkan sulaminen sekä käyttäytyminen tulipesälämpötilassa on esitelty kappaleessa 5.2. Kuvassa 10 on esitelty agglomeraatiomekanismeja.



**Kuva 10.** Agglomeraatiomekanismeja. Muokattu lähteestä [4].

Kuvassa 10 on esitetty hiukkasen ympärille kerääntyvästä tuhkapäälyksestä johtuva agglomeraatio (a), sekä sulista tuhka hiukkasista johtuva agglomeraatio (b). Petihiukkasten ympärille kerääntyvästä tuhkasta johtuvassa agglomeraatiomekanismissa tuhka hiukset voivat kiinnittyä petihiukkasiin lähtökohtaisesti kolmella mekanismilla [4]. Pienet tuhka hiukset tarttuvat herkästi petihiukkasen pinnalle. Biomassan palamisprosessissa syntyvät kaasumaiset alkalikomponentit voivat kondensoitua petihiukkasten pinnoille kuten kappaleessa 4.3 on esitetty. Petihiukkasten pintaan kondensoituvia alkalikomponentteja ovat KCl, KOH,  $K_2SO_4$  ja K. Kaasumaiset alkalikomponentit voivat myös reagoida petihiukkasen pinnalla muodostaen kiinteitä tuhkia. Kun tuhkerroksia on kerääntynyt tarpeeksi petihiukkasen pinnalle, alimman kerrokset homogenisoituvat ja vahvistuvat hiukkasten sintraamisen kautta.[54] Tuhkerrostuman sulamiskäyttäytyminen määritte-

lee petihiukkasten välisen agglomeroitumisen. Kun petilämpötila on joko kokonaisuudessaan tai paikallisesti petihiukkasen ympärille muodostuneen tuhkakerroksen sulamislämpötilan yläpuolella, tuhkakeros sulaa ja kaksi lähekkäin olevaa petihiukkasta kiinnittyvät toisiinsa muodostaen agglomeraatin. Tutkimuksissa on huomattu, että tuhkakero-rostuman sisimmät kerrokset sisältävät suuria konsentraatioita kaliumia, kun taas uloimmat kerrokset sisältävät suuria konsentraatioita kalsiumia tai magnesiumia (riippuen polttoaineen ja pedin koostumuksesta), jolloin hiukkasten agglomeraatiokäyttäytyminen on riippuvainen enemmän kalsiumin ja magnesiumin sulamiskäyttäytymisestä kuin kaliumin sulamiskäyttäytymisestä [55].

## 6. POLTTOAINEKELPOISUUKSIEN VERTAILU

Biomassojen kasvava kysyntä tuo markkinoille uusia biomassoja. Usein näiden uusien biomassojen palamiskäyttäytymistä ei tunneta kovinkaan hyvin, tämän takia on kehitetty teoreettisia korrelaatioita polttoaineen palamiskäyttäytymisen ennustamiseen. Näiden korrelaatioiden tarkoituksena on ennustaa, kuinka herkästi polttoaine aiheuttaa ongelmia tietyssä polttotekniikassa.[56] Tässä luvussa on tarkoitus arvioida yleisimpien Suomessa käytettyjen biomassojen käyttäytymistä leijupetikattiloissa teoreettisten korrelaatioiden kautta.

### 6.1 Vertailuindeksit

Kirjallisuudesta löytyvät indeksit perustuvat palamisen jälkeen kerätyn tuhkan koostumukseen. Tuloksiin vaikuttaa huomattavasti menetelmät, joilla tuhka on muodostettu. Tässä kandidaatintyössä tuhkakoostumukset on otettu pääasiassa *phyllis 2* tietokannasta sekä muutamasta kirjallisuuslähteestä, jotka on mainittu taulukoiden 2,3 ja 4 lähdetiedoissa. Polttoaineen kuonaantumisen- ja likaantumiskäyttäytymistä voidaan ennustaa sen emäksisten ja happamien oksidien suhteen avulla. Tätä kuvaa indeksi  $R_{B/A}$  joka lasketaan yhtälön 1 mukaisesti.

$$R_{B/A} = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}{(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (6.1.1)$$

Yhtälössä 6.1.1 esitetyt osuudet tarkoittavat yhdisteen massakonsentraatiota kyseisen polttoaineen tuhkassa. Yhtälön 6.1.1 kautta päästään käsiksi indekseihin, jotka kuvaavat polttoaineen taipumusta aiheuttaa likaantumista ja kuonaantumista kattilassa. Indeksit lasketaan seuraavien yhtälöiden mukaisesti

$$R_s = R_{B/A}(\text{Cl} + \text{S}) \quad (6.1.2)$$

$$F_u = R_{B/A}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad (6.1.3)$$

Jossa  $R_s$  kuvaa polttoaineen taipumusta aiheuttaa kuonaantumista ja  $F_u$  polttoaineen taipumusta aiheuttaa likaantumista. Kaavassa 6.1.2 Cl ja S kuvaavat elementaarisen kloorin ja rikin osuutta polttoaineessa. Kaavassa 6.1.3 käytetään edelleen alkalisten yhdisteiden massakonsentraatioita tuhkassa.[57]

Leijupetikattilassa tapahtuvaa agglomeraatiota voidaan ennustaa yhtälön 6.1.4 mukaisesti [52,58].

$$\text{BAI} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})} \quad (6.1.4)$$

Yhtälössä 6.1.4 on käytetty yhdisteiden massakonsentraatiota [58].

Polttoaineen aiheuttamaa korroosiota voimalaitosympäristössä voidaan ennustaa sen sisältämän kloorin ja rikin suhteena yhtälön 6.1.5 mukaisesti.

$$I = \frac{2S}{\text{Cl}} \quad (6.1.5)$$

Yhtälössä 5 kloorin ja rikin pitoisuudet on ilmoitettu mooliosuuksina [56]. Indeksi kuvaa polttoaineen taipumusta aiheuttaa luvussa 5.3 esiteltyä hapettumiskorroosiota.

## 6.2 Polttoaineiden vertailu

Tässä luvussa on tarkoitus soveltaa luvussa 6.1 esitettyjä indeksejä luvussa 3.2 esitettyihin polttoaineisiin sekä vertailla niitä indeksien antamien tulosten perusteella. Taulukossa 5 on esitetty indeksien antamat tulokset polttoaineille.

**Taulukko 5:** Indeksien antamat tulokset polttoaineille.

Ind.	Kuori	Pienpuu	Hakkuutähteet	Maissin olki
$R_{B/A}$	4,61	2,06	0,46	0,73
$R_s$	0,21	0,15	0,03	0,45
$F_u$	49,61	29,19	4,25	13,67
BAI	0,26	0,23	0,67	0,14
I	4,42	4,72	4,42	0,03

Polttoaineiden tuhkien koostumuksen perusteella on laskettu indeksit  $R_s$  ja  $F_u$ , jotka kuvastavat polttoaineen kuonaantumis- ja likaantumiskäyttäytymistä. Kun  $R_s < 0,6$  kuonaantumispotentiaalin voidaan odottaa olevan pieni. Kuonaantuminen on keskisuurta kun  $0,6 < R_s < 2$ . Kuonaantuminen on suurta kun  $2 < R_s < 2,6$  ja erittäin suurta, kun  $R_s > 2,6$  [57]. Taulukon 5 tuloksista huomataan, että kaikki polttoaineet aiheuttavat vain vähän kuonaantumisongelmia kattiloissa. Hakkuutähteet vaikuttavat aiheuttavan vielä huomattavasti vähemmän kuonaantumisongelmia, kuin muut polttoaineet. Kuten taulukosta 4 voidaan havaita, hakkuutähteiden tuhka sisältää vähemmän kaliumia kuin muut polttoaineet ja kuten luvussa 5.2 on käyty läpi, kaliumyhdisteet ovat yksi kuonaantumisen suurimmista aiheuttajista ja tämä näkyy indeksin  $R_s$  antamassa tuloksessa. Polttoaineista maissin oljet aiheuttavat suurimpia kuonaantumisongelmia kattiloissa. Maissin oljet sisältävät myös selvästi enemmän elementaarista klooria kuin muut polttoaineet, kuten



taulukosta 2 voidaan huomata, joten tulos käy järkeen sillä kloori edesauttaa alkalikomponenttien höyrystymistä, jotka edelleen ovat yksi suurimmista kuonaantumisongelmien aiheuttajista [57]. Maissin olkien tuhka sisältää myös eniten kaliumoksidia, joten myös siinä mielessä indeksin antama tulos vaikuttaa järkevältä.

Likaantumisongelmien voidaan odottaa olevan pieniä, kun indeksi  $F_u < 0,6$ . Kun  $0,6 < F_u < 1,6$ , likaantumisongelmat ovat keskisuuria. Kun  $1,6 < F_u < 40$  likaantuminen on suurta ja kun  $F_u > 40$  likaantuminen on erityisen suurta. Taulukon 4 tuloksista nähdään, että kuori aiheuttaa erityisen suuria likaantumisongelmia. Muuten vertailut polttoaineet aiheuttavat suurta likaantumista. Kuten taulukosta 4 huomataan, kuoren tuhka sisältää tyypillisesti erityisen paljon kalsiumia, jonka kautta muodostuvat melliitit aiheuttavat likaantumista kattiloissa. Hakkuutähteet aiheuttavat muita huomattavasti vähemmän likaantumisongelmia kattiloissa  $F_u$  indeksin avulla mitattuna. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että hakkuutähteet sisältävät vähemmän kaliumia kuin muut polttoaineet, jonka yhdisteet ovat yksi suurimmista likaantumisongelmien aiheuttajista, kuten luvussa 5.1 on todettu. Kuitenkin erityisen mielenkiintoinen tulos on, että pienpuun tuhka sisältää enemmän kaliumia kuin kuoren, mutta silti kuori aiheuttaa huomattavasti enemmän likaantumista kattilassa. Kalkkihiukkasten läsnäolo lämmönsiirtopinnoilla edesauttaa natrium ja kaliumsulfaatin tarttumista pintaan. Kuten taulukosta 4 voidaan havaita, kuoren tuhka sisältää huomattavasti enemmän kalkkia kuin pienpuun, mikä näkyy indeksien  $R_{B/A}$  ja  $F_u$  tuloksissa.

Pedin agglomeraatiota tapahtuu kun  $BAI < 0,15$  [58]. Taulukosta 4 nähdään, että maissin olki aiheuttaa pedin agglomeraatiota leijupetipoltossa. Tulos on odotettavissa, sillä sen sisältää suuren määrän kaliumia ja kuten luvussa 5.4 on todettu, erilaiset kaliumyhdisteet aiheuttavat herkästi tuhkapäälyksestä johtuvaa agglomeraatiota. Kuitenkin tuhkakerrostumat vaativat piistä, magnesiumista tai kaliumista koostuvan sisäkerroksen, kuten luvussa 5.4 on todettu. Maissi sisältää erityisen suuren määrän piitä tuhkassaan. Vastaavasti hakkuutähteen tuhka sisältää suuren määrän piitä ja kuoren ja pienpuun tuhkat sisältävät suuret määrät kalsiumia. Kuitenkaan yhtälössä 4 esitetty agglomeraatioindeksi ei ota edellä mainittuja komponentteja tai niiden osallistumista agglomeraattien syntymiseen huomioon.

Kun yhtälössä 5 esitelty indeksi saa arvon  $K > 4$ , on todennäköistä, että kattilassa esiintyy vain alhaista korroosiota. Kuitenkin indeksin  $K$  täytyisi saada arvo  $K > 8$ , jotta voitaisiin sanoa, että polttoaine ei aiheuta vakavia korroosio-ongelmia. Indeksien arvo  $K < 2$  indikoi, että polttoaine voi aiheuttaa suuria korroosio-ongelmia. Taulukosta 4 nähdään, että maissin oljet aiheuttavat erityisen suuria korroosio-ongelmia kattilassa. Tulos on loogi-

nen, sillä taulukosta 2 nähdään, että maissi sisältää erityisen paljon elementaarista klooria, joka höyrystyy herkästi palamisprosessissa. Korkeat kloorikaasupitoisuudet ovat yksi pääsyistä hapettumiskorroosiolle, kuten luvussa 5.3 on esitetty. Muut polttoaineet aiheuttavat todennäköisesti alhaisia, joskin ei mitättömiä, korroosio-ongelmia indeksin K antamien tuloksien perusteella.

Vertailuista polttoaineista maissin oljet sisältävät eniten tuhkaa, joskin vain muutaman prosenttiyksikön enemmän kuin muut polttoaineet. Haihtuvien aineiden ja kiinteän hiilen määrä ei vaihdellut kauheasti vertailuilla polttoaineilla, kuten taulukosta 3 voidaan nähdä. Maissin olkien tuhka sisältää huomattavat määrät kalium-, kalsium- ja piiyhdisteitä. Kuoren tuhka sisälsi eniten kalkkia. Hakkuutähteen tuhka sisälsi eniten pii- ja natriumyhdisteitä. Kuitenkin hakkuutähteen natriumpitoisuus on merkityksetön verrattuna maissin olkien kaliumpitoisuuteen, sillä natrium- ja kaliumyhdisteet käyttäytyvät hyvin samantapaisesti palamisprosessissa. Maissin oljet sisältävät huomattavan määrän elementaarista klooria verrattuna muihin polttoaineisiin.

Maissin oljet ovat vaikea polttoaine polttaa, sillä kuten luvussa 5 on käyty läpi, edellä mainitut yhdisteet aiheuttavat ongelmia polttoprosessissa. Maissin oljet aiheuttavat vertailuista polttoaineista indeksien mukaan eniten kuonaantumista, pedin agglomeraatiota ja korroosiota sekä huomattavan määrän likaantumista verrattuna muihin vertailuihin biomassoihin. Ne sisältävät myös eniten tuhkaa, joten voidaan todeta, että valituista polttoaineista maissin oljet ovat kaikista hankalin polttoaine polttaa leijupetikattilassa. Kuoren tuhkien suuri kalkkipitoisuus yhdistettynä merkittävään kaliumpitoisuuteen aiheuttaa likaantumisongelmia.

## 7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tarkoituksena oli selvittää millä tavoin erilaiset biomassat eroavat niiden tuhkapitoisuuden ja tuhkien komponenttien perusteella, millä tavoin eri tuhkakomponentit käyttäytyvät ja vuorovaikuttavat leijupetikattiloissa sekä vertailla valittuja polttoaineita niiden polttoainekelpoisuuden, tuhkapitoisuuden ja tuhkakomponenttien perusteella. Vastaukset tutkimuskysymyksiin etsittiin ajankohtaisesta vertaisarvioidusta tutkimuskirjallisuudesta. Tämän lisäksi biomassojen polttoainekelpoisuuden arvioinnissa käytettiin kirjallisuudesta löytyviä laskennallisia indeksejä, joita sovellettiin työssä valittuihin biomassoihin.

Tarkastelun kohteena olleet biomassat eivät eronneet juurikaan elementaariseltsä koostumukseltaan toisistaan. Merkittävin ero oli se, että maissin oljet sisältävät eniten elementaarista klooria ja vähiten hiiltä. Valittujen biomassojen tuhkapitoisuus vaihteli 1–6 % välillä ja maissin oljet sisälsivät eniten tuhkaa. Tuhkien pääoksidien määrissä oli selvää vaihtelua polttoaineiden välillä. Kuoren tuhka sisälsi eniten kalkkia, kun taas maissin oljet eniten kaliumoksidia. Hakkuutähteen tuhka sisälsi eniten pii- ja natriumyhdisteitä.

Biomassan palamisesta syntyviä kaasumaisia alkuainetuhkia ovat pääasiassa S, Cl, K ja Na, jotka pyrolyysivaiheessa reagoivat muodostaen  $SO_x$ , KCl, KOH, NaCl ja NaOH. Nämä yhdisteet reagoivat vielä keskenään kaasufaasissa muodostaen pääasiassa  $K_2SO_4$  ja  $Na_2SO_4$  sekä  $Cl_2$ , HCl ja  $K_2CO_3$ . Kaasumaiset tuhkat voivat nukleoitua kiinteiksi joko heterogeenisen tai homogeenisen nukleoitumisen kautta. Kaasumaiset tuhkat voivat myös kondensoitua kattilan pinnoille. Kuitenkin suurin osa biomassan palamisesta vapautuvista tuhista jää kattilan pohjalle pohjatuhkana. Pohjatuhka muodostuu lähinnä biomassan huonosti haihtuvista epäorgaanisista aineista. Näiden lisäksi pohjatuhka sisältää joi-tain haihtuvia epäorgaanisia aineita, jotka eivät haihtuneet polttoaineesta pyrolyysin ja jäännöshiilen palamisen aikana. Biomassan palamisessa voi vapautua myös epäorgaanisia yhdisteitä, joilla on taipumusta vapauttaa hienoja lentotuhkahiukkasia, jotka mat-kaavat savukaasuvirran mukana savukaasukanavaan. Kaasumaiset tuhkat voivat nukleoitua lentotuhkan pinnalle kasvattaen hiukkasen kokoa.

Erityisesti kaliumkloridi on erityisen herkkä aiheuttamaan tulipesässä tapahtuvaa kuonaantumista sen alhaisen sulamispisteen vuoksi. Kuonaantumista aiheuttavat tyypillisesti myös alkalimetalleista koostuvat tuhkaseokset, jotka omaavat alhaisen sulamispisteen. Myös silikaattisulista muodostuvat tuhkaseokset omaavat tyypillisesti alhaisen sulamislämpötilan, ja aiheuttavat siten kuonaantumista leijupedeissä.

Likaantumista tapahtuu pääasiassa, kun alkaliyhdisteet kondensoituvat lämmönsiirtopinnoille savukaasujen jäähtyessä. Erityisesti kaliumkloridi on herkkä aiheuttamaan likaantumista kondensoitumisen kautta. Likaantumista tapahtuu myös, kun natriumsilikaatteja muodostuu lentotuhkan pinnalle muodostaen siihen tahmean kerroksen. Leijupetikattilaolosuhteet ovat suotuisat myös melliittien muodostumiselle, ja savukaasujen ollessa vielä kyllin kuumia ne voivat aiheuttaa likaantumista esimerkiksi tulistimissa.

Biomassan palamisessa vapautuva kloorikaasu aiheuttaa hapettumiskorroosiota kattilapinnoilla. Vetykloridi, natriumkloridi ja kaliumkloridi puolestaan reagoivat luvussa 5.3 esitetyin mekanismein muodostaen kloorikaasua. Tulistimilla tapahtuvaa korroosiota tapahtuu tyypillisesti alkalisulfaattituhkien reagoidessa tulistimien pinnoilla tulistinmateriaalin ja rikkidioksidin kanssa muodostaen alkalimetallitrisulfaatteja.

Leijupetikattilan pedissä tapahtuvaa petimateriaalin agglomeraatiota tapahtuu, kun tuhka hiukkaset tarttuvat petihiukkasen pintaan muodostaen sulan kerroksen petihiukkasen ympärille. Tällöin kaksi petihiukkasta tarttuvat toisiinsa sulan tuhkerroksen kautta. Sula tuhka voi toimia myös kahden hiukkasen välisenä liiman, jos pedissä on paikallisia lämpötilapiikkejä, joissa tuhka sulaa ja hiukkaset tarttuvat toisiinsa sitä kautta.

Biomassojen vertailussa havaittiin, että hakkuutähteet aiheuttavat todennäköisesti huomattavasti vähemmän kuonaantumisongelmia kuin muut vertailut polttoaineet. Maissin oljet puolestaan aiheuttavat eniten kuonaantumista kattiloissa. Maissin oljet sisältävät paljon klooria, joka edesauttaa alkalikomponenttien höyrystymistä, jotka puolestaan aiheuttavat paljon kuonaantumista. Luvussa 6.1 esitettyjen indeksien mukaisesti hakkuutähteet aiheuttivat vähiten likaantumista. Eniten likaantumista aiheutti kuori. Maissin olki aiheuttaa vertailuista polttoaineista eniten agglomeraatiota leijupetipoltossa. Tulos on odotettavissa, sillä sen tuhka sisältää suuren määrän kaliumia. Maissin oljet aiheuttavat indeksien mukaan laskettuna ylivoimaisesti eniten korroosiota kattilassa. Tulos on looginen, sillä maissin oljet sisältävät myös eniten elementaarista klooria. Muut vertailut polttoaineet aiheuttivat alhaisia, mutta ei mitättömiä korroosio-ongelmia.

Polttoaineet, jotka sisältävät huomattavat määrät kaliumia, natriumia, kalsiumia, klooria ja piitä aiheuttavat teknologisia haasteita kattilasuunnittelussa, sillä edellä mainitut yhdisteet reagoivat polttoprosessissa ja aiheuttavat erilaisten mekanismien kautta muun muassa kuonaantumista, likaantumista, pedin agglomeraatiota ja korroosiota. Biomassat ja niiden tuhkat käyttäytyvät polttoprosessissa hieman eri tavalla, joten kattilalaitokset on räätälöitävä tietylle polttoaineelle tai polttoaineseokselle.

# LÄHTEET

- [1] Rosendahl L. Biomass combustion science, technology and engineering 2013.
- [2] Khan AA, de Jong W, Jansens PJ, Spliethoff H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology* 2009;90:21–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>.
- [3] Wang L, Hustad JE, Skreiberg Ø, Skjevraak G, Grønli M. A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications. *Energy Procedia* 2012;20:20–9. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2012.03.004>.
- [4] Niu Y, Tan H, Hui S. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Prog Energy Combust Sci* 2016;52:1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003>.
- [5] Saidur R, Abdelaziz EA, Demirbas A, Hossain MS, Mekhilef S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2011;15:2262–89. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>.
- [6] Basu P. *Combustion and Gasification in Fluidized Bed Boilers* 2004.
- [7] Peltola J. *Dynamics In a Circulating Fluidized Bed: Experimental and Numerical Study* 2009.
- [8] Sarkar DK. *Thermal power plant : design and operation* 2015.
- [9] Vakkilainen EK. *Steam generation from biomass : construction and design of large boilers* 2017.
- [10] Basu P. *Circulating Fluidized Bed Boilers Design, Operation and Maintenance* 2008.
- [11] Valmet BFB Boiler utilizing bubbling fluidized bed technology <https://www.valmet.com/energyproduction/bfb-boilers/> (accessed February 4, 2022).
- [12] Valmet CFB Boiler utilizes circulating fluidized bed technology <https://www.valmet.com/energyproduction/cfb-boilers/> (accessed February 4, 2022).
- [13] Hornung A. *Transformation of biomass : theory to practice* 2014.
- [14] Bioenergia - Maa- ja metsätalousministeriö <https://mmm.fi/biotalous/bioenergia> (accessed March 1, 2022).
- [15] Tilastokeskus - Energian hankinta ja kulutus [https://www.stat.fi/til/ehk/2020/ehk\\_2020\\_2021-12-16\\_tie\\_001\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/ehk/2020/ehk_2020_2021-12-16_tie_001_fi.html) (accessed March 1, 2022).
- [16] Tilastokeskus - n. [https://www.stat.fi/til/ehk/2020/ehk\\_2020\\_2021-12-16\\_kuv\\_001\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/ehk/2020/ehk_2020_2021-12-16_kuv_001_fi.html) (accessed March 1, 2022).

- [17] Lämpö- ja voimalaitosten kiinteiden puupolttoaineiden käyttö muuttujina Vuosi, Maakunta, Yksikkö ja Puupolttoaine. PxWeb [http://statdb.luke.fi/PXWeb/pxweb/fi/LUKE/LUKE\\_\\_04%20Metsa\\_\\_04%20Talous\\_\\_10%20Puun%20energiakaytto/01a\\_Laitos\\_ekaytto\\_maak.px/table/tableViewLayout2/](http://statdb.luke.fi/PXWeb/pxweb/fi/LUKE/LUKE__04%20Metsa__04%20Talous__10%20Puun%20energiakaytto/01a_Laitos_ekaytto_maak.px/table/tableViewLayout2/) (accessed March 1, 2022).
- [18] Basu Prabir. Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction practical design and theory 2013.
- [19] Phyllis2 - Database for the physico-chemical composition of (treated) lignocellulosic biomass, micro- and macroalgae, various feedstocks for biogas production and biochar <https://phyllis.nl/> (accessed March 1, 2022).
- [20] Vassilev S v., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010;89:913–33. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.10.022>.
- [21] VanLoo S, Koppejan J. The handbook of biomass combustion and co-firing 2007.
- [22] Werther J, Saenger M, Hartge EU, Ogada T, Siagi Z. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science* 2000;26:1–27. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(99\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(99)00005-2).
- [23] Vassilev S v., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 2013;105:40–76. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.09.041>.
- [24] Singh AK. Ash from coal and biomass combustion 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56981-5>.
- [25] Dahlquist E. Technologies for Converting Biomass to Useful Energy. vol. 4. Baton Rouge: CRC Press; 2013. <https://doi.org/10.1201/b14561>.
- [26] Niksa S. bio-FLASHCHAIN® theory for rapid devolatilization of biomass 1. Lignin devolatilization. *Fuel (Guildford)* 2020;263:116649. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116649>.
- [27] Pragadeesh KS, Sudhakar DR. Color Indistinction Method for the Determination of Devolatilization Time of Large Fuel Particles in Chemical Looping Combustion. *Energy & Fuels* 2019;33:4542–51. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04310>.
- [28] Vikkula K. Implementation of Power Boiler Performance Calculations in a Cloud Service 2018.
- [29] Schwerdt C. Modelling NOx-Formation in Combustion Processes 2006.
- [30] Lind T. 00/02482 Ash formation in circulating fluidised bed combustion of coal and solid biomass. *Fuel and Energy Abstracts* 2000;41:279. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(00\)96395-1](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(00)96395-1).
- [31] Hupa M. Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights. *Energy & Fuels* 2012;26:4–14. <https://doi.org/10.1021/ef201169k>.
- [32] Doshi V, Vuthaluru HB, Korbee R, Kiel JHA. Development of a modeling approach to predict ash formation during co-firing of coal and biomass. *Fuel Processing Technology* 2009;90:1148–56. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.019>.

- [33] Nieminen J. Biomassaa Polttavan Kerrosleijukattilan Tulipesän Kuonaantumisen Mallintaminen 2013.
- [34] Li X, He F, Behrendt F, Gao Z, Shi J, Li C. Inhibition of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on evaporation of KCl in combustion of herbaceous biomass. *Fuel* 2021;289:119754. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119754>.
- [35] Blomberg T. Role of potassium hydroxide in fouling and fireside corrosion processes in biomass-fired boilers. 2020.
- [36] Dahl J, Riedl R, Obernberger I, Narodoslawsky M. Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants. 1999.
- [37] Wei X, Schnell U, Hein KRG. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. *Fuel* 2005;84:841–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.022>.
- [38] Sippula O. Fine Particle Formation and E In Biomass Combustion 2010.
- [39] Obaidullah M, Bram S, Verma VK, de Ruyck J. A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion. vol. 2. 2012.
- [40] Carrasco B, Cruz N, Terrados J, Corpas FA, Pérez L. An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. *Fuel* 2014;118:272–80. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.10.077>.
- [41] Magdziarz A, Dalai AK, Koziński JA. Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes. *Fuel (Guildford)* 2016;176:135–45. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.069>.
- [42] Teixeira P, Lopes H, Gulyurtlu I, Lapa N, Abelha P. Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy* 2012;39:192–203. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2012.01.010>.
- [43] Nutalapati D, Gupta R, Moghtaderi B, Wall TF. Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions. *Fuel Processing Technology* 2007;88:1044–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.022>.
- [44] Kleinhans U, Wieland C, Frandsen FJ, 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* 2018;68:65–168. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2018.02.001>.
- [45] Bryers RW. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 1996;22:29–120. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(95\)00012-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(95)00012-7).
- [46] Blomberg T, Tripathi T, Karppinen M. New chemical mechanism explaining the breakdown of protective oxides on high temperature steels in biomass combustion and gasification plants. *RSC Advances* 2019;9:10034–48. <https://doi.org/10.1039/C9RA00582J>.
- [47] Febrero L, Granada E, Patiño D, Eguía P, Regueiro A. A Comparative Study of Fouling and Bottom Ash from Woody Biomass Combustion in a Fixed-Bed Small-Scale Boiler and Evaluation of the Analytical Techniques Used 2015;7:5819–37. <https://doi.org/10.3390/su7055819>.

- [48] Strandberg A, Skoglund N, Thyrel M, Lestander rn A, Brostro M, Backman R. Time-Resolved Study of Silicate Slag Formation During Combustion of Wheat Straw Pellets 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04294>.
- [49] Gatternig B, Karl J. Investigations on the mechanisms of ash-induced agglomeration in fluidized-bed combustion of biomass. *Energy and Fuels* 2015;29:931–41. <https://doi.org/10.1021/EF502658B>.
- [50] Mäntynen L. Use of alternative bed materials to inhibit bed agglomeration in fluidized bed combustion of biomass fuels 2020.
- [51] Grimm A, Hman MÖ, Lindberg TT, Fredriksson A, Boströ D. Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels Using Olivine as Bed Material 2012. <https://doi.org/10.1021/ef300569n>.
- [52] Visser H, Kiel J, Veringa H. The influence of fuel composition on agglomeration behaviour in fluidised-bed combustion 2004.
- [53] Visser HJM, Kiel JHA. Biomass Ash-Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in Fluidised Bed Combustion and Gasification 2021. <https://doi.org/10.1002/9780470694954.ch20>.
- [54] Nordin A, Skrifvars B-J, Backman R, Hupa M. Bed Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels 2000. <https://doi.org/10.1021/ef990107b>.
- [55] Nuutinen LH, Tiainen MS, Virtanen ME, Enestam SH, Laitinen RS. Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers 2004. <https://doi.org/10.1021/ef0300850>.
- [56] Sommersacher P, Brunner T, Obernberger I. Fuel Indexes: A Novel Method for the Evaluation of Relevant Combustion Properties of New Biomass Fuels 2011. <https://doi.org/10.1021/ef201282y>.
- [57] Teixeira P, Lopes H, Gulyurtlu I, Lapa N, Abelha P. Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy* 2012;39:192–203. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2012.01.010>.
- [58] Vamvuka D, Zografos D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel* 2004;83:2051–7. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2004.04.012>.