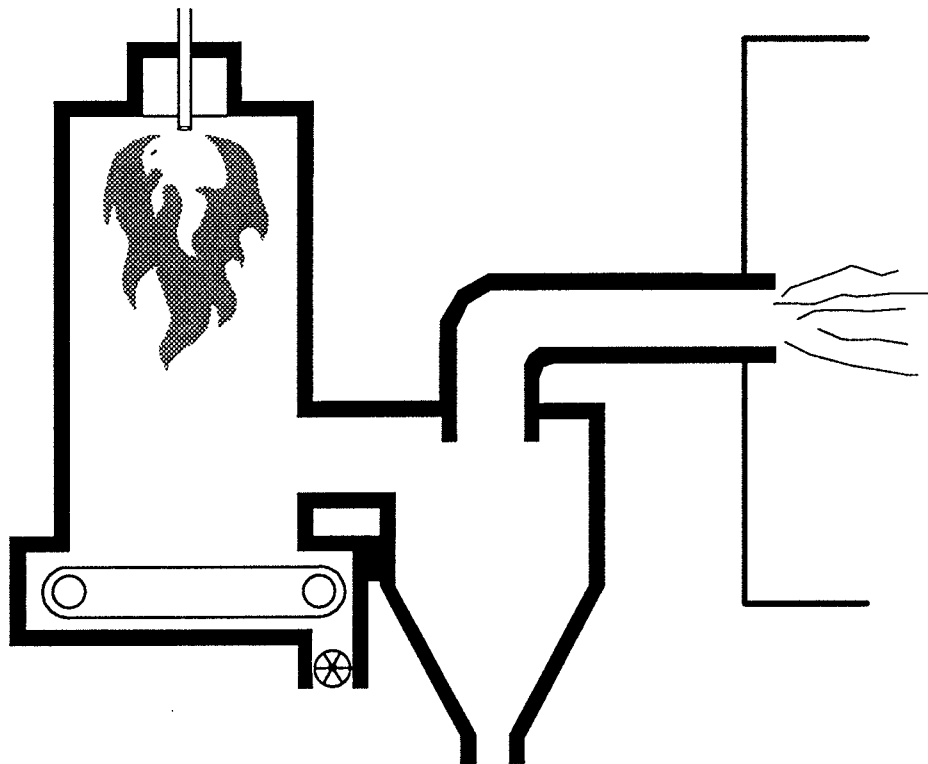


ETY Soodakattilavaliokunta

SUOVAN KAASUTUS MEESAUUNIPOLTTOAINEEKSI



SISÄLLYSLUETTELO

YHTEENVETO

1. JOHDANTO
2. MEESAUUNIPOLTTOAINEELLE ASETETTAVAT VAATIMUKSET
3. KAASUTUKSEN TOTEUTUSTAPOJA
4. RAAKASUOVAN KAASUTUSOMINAISUUDET
 - 4.1 Koostumus
 - 4.2 Pyrolyysikokeet
 - 4.3 Kaasutusreaktiivisuus
5. SUOVAN KÄSITELTÄVYYS
 - 5.1 Viskositeetti
 - 5.2 Lämpökäsittelyn vaikutus suovan käyttäytymiseen
 - 5.3 Pumppaus
6. KAASUTUSKOKEET
 - 6.1 Koelaitteisto
 - 6.2 Kaasutuskokeiden tulokset
7. YHTEENVETO
8. KIRJALLISUUTTA

1 JOHDANTO

Nykypäivän sellutehdas on energian suhteen yliomavarainen ja rikkipäästöjen alentamiseen on paineita. Molempiin seikkoihin raakasuovan kaasutuksella meesauunipolttoaineeksi on positiivinen vaikutus. Poisjäävä meesauunin polttoaine vähentää sellutehtaan energiapanosta yli gigajoulen sellutonnilta ja alentaa rikinsyöttöä 1 - 3 kiloa sellutonna kohti. Riippuen mäntyöljyn hinnasta kaasutus voi olla myös taloudellisesti kiinnostavaa. Kaasutuksen teknisten esteiden selvittäminen on ollut tämän projektin tavoite. Projekti on sisältänyt laboratoriokokeita sekä pilot-laitoksella tehtyjä kaasutuskokeita.

Hankkeen ovat rahoittaneet Energiataloudellisen yhdistyksen soodakattilavaliokunta, Kauppa- ja teollisuusministeriön energiaosasto JALO-tutkimusohjelman kautta sekä VTT. Projektin ovat toteuttaneet VTT:n polttoainetekniikan laboratoriosta Jaana Komulainen, Eeva Kuoppala, Jarmo Kuusisto, Kaisa Lantola, Paterson McKeough, Anja Oasmaa, Minna Pyykkönen, Kari Saviharju ja Raili Silvasti, sekä KCL:sta Liva Söderhjelm (viskositeettimääritykset).

Tässä yhteydessä tekijät haluavat kiittää rahoittajia sekä Metsä-Sellu Oy:tä siitä, että pilot-kokeet on voitu suorittaa Äänekoskella.

2 MEESAUUNIPOLTTOAINEELLE ASETETTAVAT VAATIMUKSET

Kaasutuskaasun tulee täyttää kaksi kriteeriä, jotta sitä voidaan käyttää meesauunissa:

- 1) Tuotekaasun natriumpitoisuuden tulee olla eräiden arvioiden mukaan 50 - 75 % alhaisempi kuin lähtötaso, täsmällinen tieto sallitusta Na-pitoisuudesta puuttuu.
- 2) Kaasun lämpöarvon tulee olla riittävä.

Raakasuovan lämpöarvo on riittävä, saapumistilassa n. 20 MJ/kg suoraa polttoa silmälläpitäen, mistä syystä polttokokeita meesauunissa on eri tehtailla aikanaan suoritettukin. Ongelmaksi muodostui suovan ja epäpuhtautena esiintyvän mustalipeän natriumin käyttäytyminen mee-

sauunissa - kokeilut johtivat tukoksiin. Tästä syystä kaasutusprosessin on oltava sellainen, että meesauuniin kulkeutuvan natriumin määrä on arviolta korkeintaan 25...50 % lähtötasosta, täsmällisempi arvo tulee selvittää ennen kaupallisia hankkeita.

Tuotekaasun lämpösisällön, ml. kaasun lämpötilasta johtuva lämpösisältö, tulee olla riittävän korkea, jotta meesauuni toimii. Kaasutuksen ilmakertoimen tulisi olla alhainen, jotta meesauunin lämpötalous ei kärsisi jäähdytysilman puutteesta.

Taulukossa 1 on esitetty kaasutuksessa syntyvän tuotekaasun maksimi teoreettinen palamislämpötila kun palamisilman lämpötila on sama kuin ympäristössä. Tarpeellinen arvo on Erkki Kiiskilän mukaan 1750...1900 °C /1/.

Taulukko 1. Adiabaattinen liekin lämpötila ilmakertoimella yksi kun raakasuovan kosteus on 35 %.

Kaasutus- lämpötila, °C	Kaasutuk- sen ilma- kerroin stökiometri- sestä %	Kaasun jäähdytys	Kaasun adiab. lämpö- tila meesa- uunissa °C (n = 1)
900	43	Ilman jäähdytystä	1870
700	35	Ilman jäähdytystä	1880
500	30	Ilman jäähdytystä	1880
900	38	Ilmalla 700 °C:een	1870
700	32	Ilmalla 560 °C:een	1880
900	43	Höyrykattilassa 500 °C:een	1680
700	35	Höyrykattilassa 500 °C:een	1790
900	43	Vedellä 60 °C:een	1390
700	35	Vedellä 60 °C:een	1510
500	30	Vedellä 60 °C:een	1610
500 (epäsuora pyrolyysi)	0	Ilman jäähdytystä	n. 2100
500 (epäsuora pyrolyysi)	0	Vedellä 60 °C:een	n. 2000

Laskelmat osoittavat, ettei tuotekaasua voida pestä vedellä natriumin talteensaamiseksi. Jäljelle jäävät vaihtoehdot ovat suolojen talteenotto sulana tai kiinteässä muodossa ja pääosin ilman tuotekaasun jäähdytystä.

3 KAASUTUKSEN TOTEUTUSTAPOJA

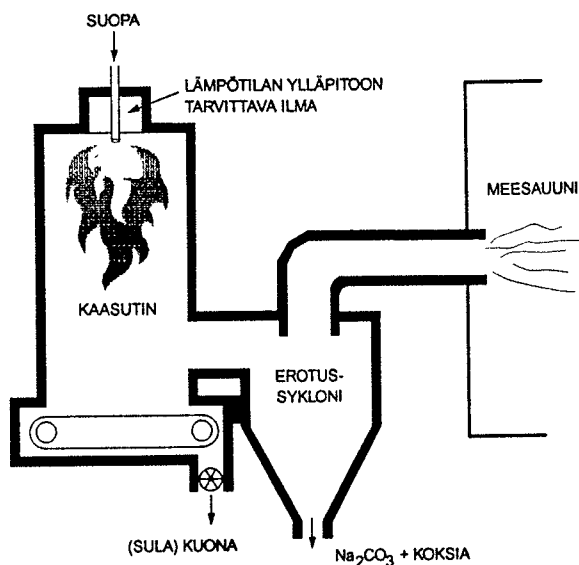
Meesauunikaasuttimen polttoaineteho on 20 - 30 MW, ts. kaasutuksesta saatava taloudellinen hyöty on "rajallista" eikä laitteisto voi olla kovin monimutkainen. Periaatteelliset vaihtoehdot on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Raakasuoan kaasutusmahdollisuudet.

Kaasuttimen toimintalämpötila < 700 °C	Pyrolyysireaktori, jossa syklonierotin. Jäännöskoksin ja suolojen loppureaktiot soodakattilassa	Leijukerroskaasutin, jossa syklonierotin, suolojen (ja hiilen) liuotus tai ohjaus soodakattilaan.
Kaasuttimen toimintalämpötila > 800...900 °C	Sulafaasialueella toimiva, sulasyklonilla tai agglomeraatiojäähdyttimellä varustettu kaasutin	"Soodakattila" pienellä sekundääri- ja tertiääri-ilmalla
Lämpötila Viiveaika	Lyhyt viiveaika (sekunteja)	Pitkä viiveaika (minuutteja)

Suoan koksen määrä on noin 30 % mustalipeän koksen määrästä ja mahdollisen kaasuttimen polttoaineteho karkeasti kymmenesosa soodakattilan polttainetehosta. Tällöin "soodakattilaperiaatteella" toimivan kaasuttimen pohjan mitat olisivat noin 20 % soodakattilan mitoista ja tulipesän tilavuus joitakin prosentteja soodakattilan tulipesän tilavuudesta.

Polttimella varustetun, sulafaasialueella toimivan kaasuttimen toimintalämpötilan tulee olla selvästi yli suolojen sulamispisteen. Suolojen erotus tapahtuu sulasyklonilla tai agglomeraatioreaktorilla. Agglomeraatioreaktorissa voidaan käyttää hyödyksi tuhkan sulamista osittain, ts. tarvittava jäähdytys agglomeraation yhteydessä jää mahdollisimman pieneksi, jolloin tuotekaasun lämpösisältö jää hyväksi. Haittana on huo-



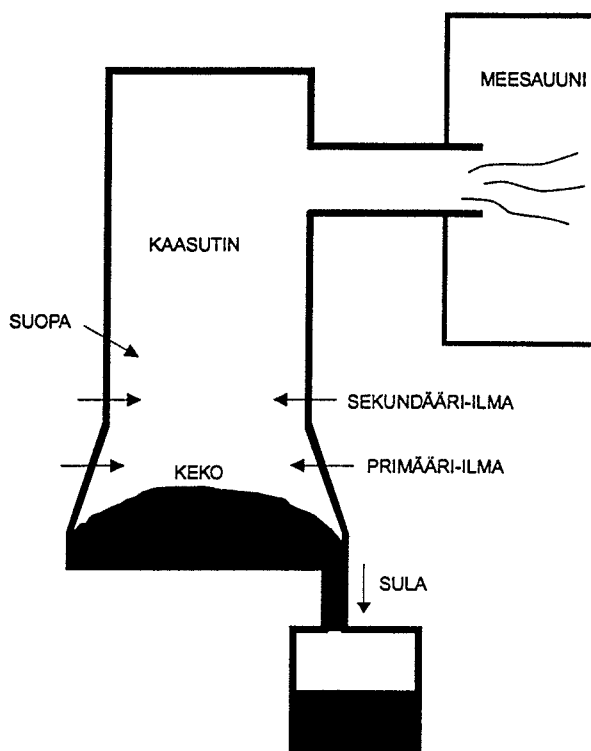
Kuva 1. Polttimella varustetun kaasuttimen periaatekaavio.

no hiilikonversio sillä matalassa (alle 700...800 °C) lämpötilassa muuttaman sekunnin viiveaika ei riitä korkeaan hiilikonversioon koska ilmakerroin on matala. Lyhyestä viiveajasta johtuen mahdollisuudet rikin sitomiseen sulfidiksi ovat huonot.

Kiinteäfaasialueella (alle 700 °C) lupaavin vaihtoehto on pääosin pyrolyysiin perustuva. Tällöin jäännöskoksi jää pääosaltaan reagoimatta. Etuna on, että suolat - lähinnä Na_2CO_3 jäävät jäännöskoksin yhteyteen, mikä helpottaa erotusta tuotekaasusta tavanomaista syklonia käytettäessä. Erotettu kiintoaine täytyy syöttää soodakattilaan sekoitussäiliön kautta. Reduktiota ei myöskään tapahdu kaasuttimessa.

Kaasutin voidaan toteuttaa poltinperiaatteella tai leijukerrosperiaatteella. Polttimella varustetun kaasuttimen etu on yksinkertainen rakenne ja haittana epätasainen lämpötilajakauma, koska suovan haihtuvista komponenteista osa palaa. Leijukerrosreaktorissa saavutetaan tasainen lämpötila, mutta haittana on monimutkaisempi rakenne.

Poltinperiaatteella toimivan kaasuttimen koko voidaan arvioida karkeasti suoritettujen koeajojen pohjalta. Valitsemalla kaasuttimen polt-



Kuva 2. Soodakattilaperiaatteella toimiva kaasutin.

toainetehoksi/tilavuus 600 kW/m^3 ja reaktorin halkaisija/pituussuhteeksi 0,25 (kuten kooreaktorissa).

$$D = 2,2 \sqrt[3]{\dot{m}_s} = 0,8 \sqrt[3]{\varnothing_s} \quad (1)$$

$$H = 4 \cdot D$$

missä

- D = pyöreän reaktorin halkaisija (m)
- $\dot{m}_s$ = suopavirta (kg/s) saapumistilassa, jolloin tehollinen lämpöarvo on noin 20 MJ/kg
- $\varnothing_s$ = suovan polttoaineteho (MW) laskettuna tehollisen lämpöarvon mukaan
- H = reaktorin korkeus

Esimerkiksi jos $\dot{m}_s = 1 \text{ kg/s}$, jolloin kaasuttimen polttoaineteho on 20 MW ; $D = 2,2 \text{ m}$ ja $H = 8,8 \text{ m}$.

4. RAAKASUOVAN OMINAISUUDET

4.1 Koostumus

Sulfaattikeitossa puun pihkan sisältämät vapaat hapot neutraloituvat ja liukenevat natriumsuoloina (saippuoina) keittoliuikseen. Rasvojen ja vahojen saippuoitumisen tuloksena syntyy myös liukenevia saippuoita. Erityisesti hartsihappojen suolat ovat tehokkaita emulgaattoreita, jotka edesauttavat neutraaliaineiden poistumista.

Haihtuvat uuteainekomponentit, kuten terpeenit, erotetaan keiton aikana ja otetaan talteen tärpättinä. Uuteaineisiin sisältyvät hartsi- ja rasvahapot erottuvat mustalipeästä haihdutettaessa huonoliukoisena suopana nesteen pinnalle, josta ne otetaan talteen. Raakasuopa neutraloidaan rikkihapolla ja vapautuneet hartsi- ja rasvahapot tislataan eroon epäpuhtauksista (ligniininiperäiset aineet ja muut neutraaliyhdisteet). Saatu tisle on mäntysuopa. Jäänyt sulfaattijäteliemi (mustalipeä) koostuu pääasiallisesti pilkkoutuneesta ja liuenneesta ligniinistä sekä polysakkaridien pilkkoutumistuotteista.

Raakasuopa koostuu pääasiassa hartsi- ja rasvahappojen natriumsuoloista, mutta se sisältää myös neutraaleja ja saippuoitumattomia yhdisteitä sekä epäpuhtautena mustalipeän orgaanista materiaalia.

Raakasuovan hartsihappoja ovat esim. abietiini-, dehydroabietiini-, levopimaari- ja palustriini-, pimaari- sekä isopimaarihappo. Päärasvahappoja ovat linoli-, öljy-, pinoleeni-, palmitiini-, steariinihappo sekä suurimolekyyliset ($> C_{18}$) hapot. Mänty- ja koivukeitosta saatavan suovan neutraaliaineet koostuvat steroleista - pääasiassa β -sitosterolista (11...14 %), metyylisteroleista, rasva-alkoholeista (9...11 %), terpeenialkoholeista - pääasiassa dimetyylisteroleista (10...15 %), betulaprenoleista (16...23 %), betulinolista (4...7 %), terpeenialdehydeistä (5...12 %), estereistä, skvaleenista, ym. (30...35 %), /5/.

Kuivasta suovasta muodostuu lämpökäsittelyssä (pyrolyysissä) 15 - 20 % epäorgaanisia suoloja (natrium- ja kaliumkarbonaattia sekä sulfaattia) sekä alle 10 % koksia, lopun ollessa haihtuvia aineosia, kts. kuva 5.

Taulukko 3. Raakasuovan koostumus

Päivämäärä (1992) Suopa	17.3 Mänty	24.3 Mänty	29.4 Seka- suopa	7.5 Seka- suopa	4.8 Seka- suopa	30.9.91 Mänty
Kosteus, %	38,4	39,5	43,3	36,6	37,3	34,4
Kuiva-aineen						
C, %	70,9	70,7	73,5	73,9		72,3
H, %	9,6	9,2	9,9	9,7		9,0
N, %	~0,1	<0,1	~0	~0		~0
S, %	0,3 ^{xx}	0,13 ^x	0,32			
Na, %	6,8	7,5	6,2	6,8		6,5
Tuhka, %						9,7
Tehollinen lämpöarvo, MJ/kg						
- kuiva-aine	31,8	32,0	31,8			32,6
- saapumistilassa	18,7	18,4	20,1			20,6
Tiheys, kg/m ³			845	915		

^{x)} $\text{SO}_4^{2-} = 0,88 \%$ ^{xx)} $\text{SO}_4^{2-} = 0,85 \%$

Sekä laboratoriokokeissa että pilot-laitteistolla suoritetuissa kokeissa käytetty raakasuopa on Metsä-Sellun Äänekosken tehtailta, missä suopa erotetaan laihalipeästä ylijuoksulla, jonka jälkeen on suovan välisäiliö ennen palstoitusta ja separaattoria. Kokeissa käytetty suopa on otettu pumpulta välisäiliön jälkeen. Äänekosken kokeissa käytettyjen raakasuopien koostumus on esitetty taulukossa 3.

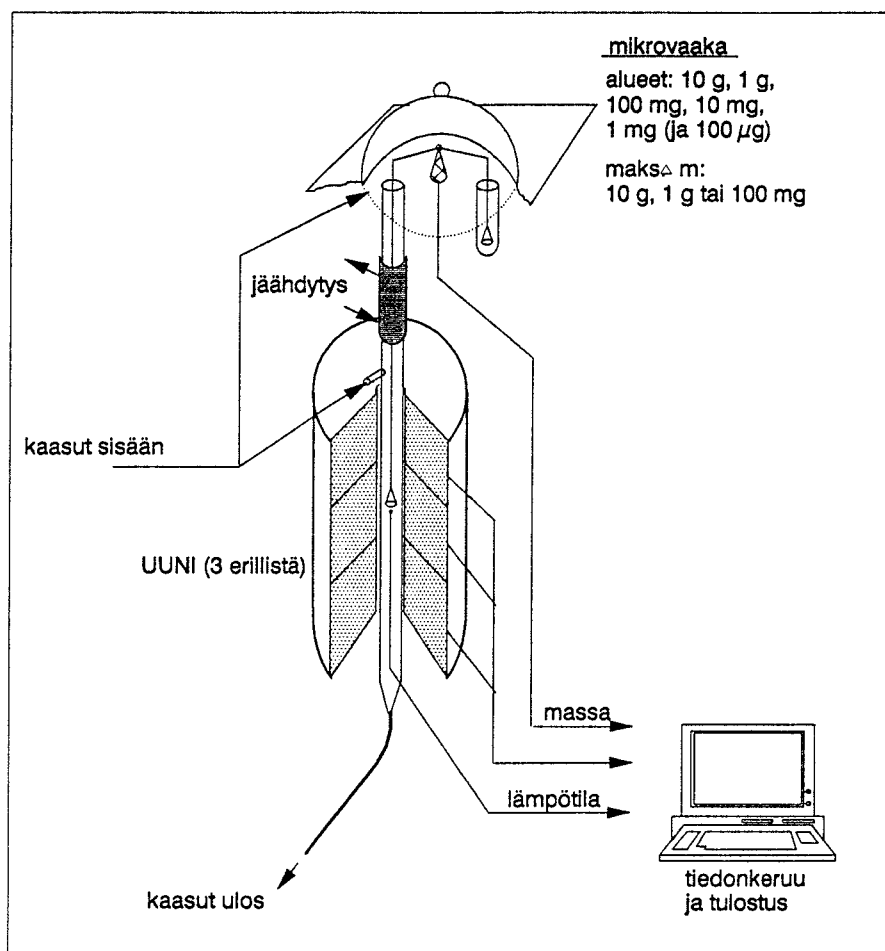
Suovan ilman tarve ja palamisessa syntyvien savukaasujen määrä ovat taulukon 4 mukaisia.

Taulukko 4. Raakasuovan ilman tarve ja savukaasuvirta

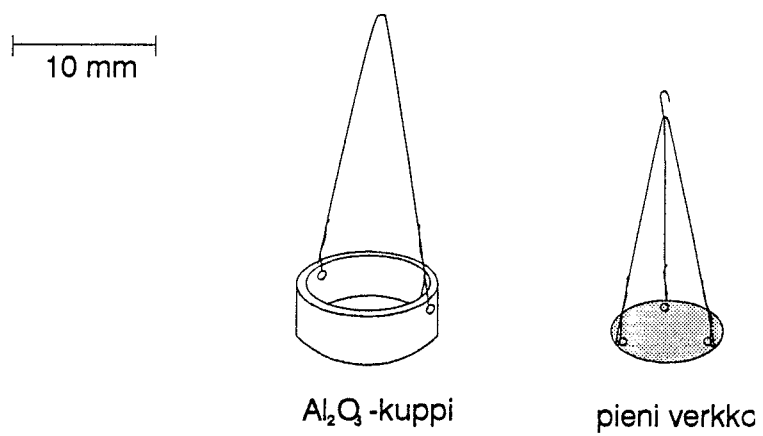
		Suovan kosteus 38,4 %	Kuiva suopa
Hapen tarve,	kmol/kg	0,0506	0,082
	m ³ n/kg	1,13	1,84
	kg/kg	1,62	2,63
	kmol/MJ	0,0027	0,0026
	m ³ n/MJ	0,061	0,058
	kg/MJ	0,087	0,083
Ilman tarve,	kmol/kg	0,243	0,395
	m ³ n/kg	5,46	8,86
	kg/kg	7,03	11,4
	kmol/MJ	0,0130	0,0124
	m ³ n/MJ	0,292	0,278
	kg/MJ	0,377	0,359
Savukaasuvirta,	kmol/kg	0,280	0,420
	m ³ n/kg	6,27	9,41
	kg/kg	7,92	12,2
	kmol/MJ	0,0150	0,0132
	m ³ n/MJ	0,336	0,296
	kg/MJ	0,427	0,385
Kuiva savu- kaasuvirta	kmol/kg	0,227	0,369
	m ³ n	5,09	8,27
	kg/kg	6,98	11,3
	kmol/MJ	0,0122	0,0116
	m ³ n/MJ	0,273	0,260
	kg/MJ	0,374	0,356
Stökiometrinen savukaasujen koostumus (%, kosteat/kuivat savukaasut)			
- N ₂		67,38/82,98	72,93/82,98
- Ar ym		0,80/0,99	0,87/0,99
- CO ₂		13,02/16,03	14,09/16,03
- H ₂ O		18,80/0	12,11/0
Moolisuhteen muutos			
- kuivat kaasut		0,941	0,941
- kosteat kaasut		1,15	1,06
Savukaasun tiheys normitilassa (0 °C, 1 atm), kg/m ³ n			
- kuivat kaasut		1,37	1,37
- kosteat kaasut		1,26	1,30
Savukaasujen molekyylimassa, kg/kmol			
- kuivat kaasut		30,7	30,7
- kosteat kaasut		28,3	29,2

4.2 Pyrolyysikokeet

Raakasuovan kaasutusominaisuuksia on tutkittu VTT:ssä verkkopyrolysaattorilla (kuva 6) ja termovaa'alla (kuvat 3 ja 4). Tavoitteena on ollut selvittää pyrolyysissä syntyvän jäännöskoksin määrää ja reaktiivisuutta.



Kuva 3 Termovaaka



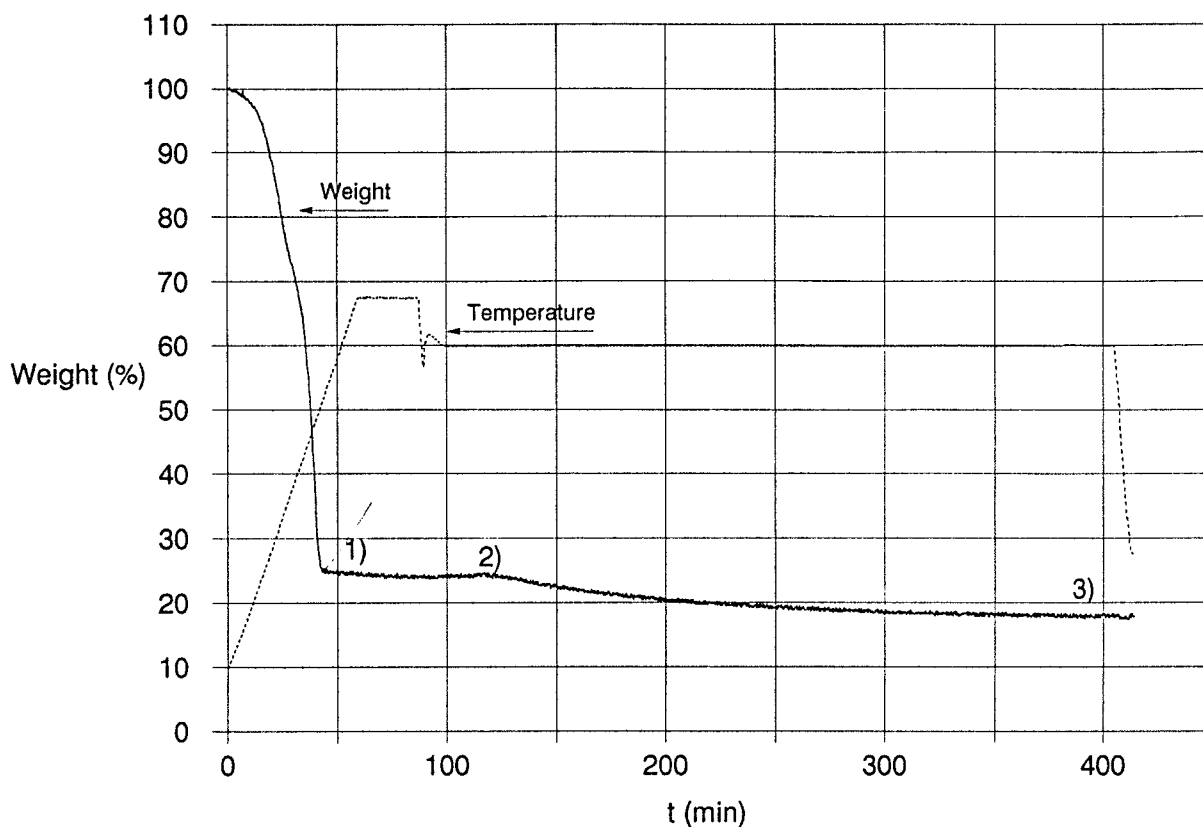
Kuva 4 Termovaa'an näytteenpidin

Termovaaka käsittää kolmesta erillisestä uunielementistä valmistetun sähköllä lämmitetyn uunin, jonka sisällä on teräksinen reaktoriputki. Reaktoriputkeen voidaan laskea ohuen langan varassa kuvan 4 mukainen näytteenpidin, jolla on pieni näyte (esim. 2,5 mg) kaasutettavaa koksia. Jos pyrolyysi tapahtuu termovaa'assa ennen kaasutusta näytteenpitimessä on suopaa muutamia kymmeniä milligrammoja. Kuvassa 12 näkyy näytekoon vaikutus reaktiivisuusmittauksen tulokseen kun pyrolyysi tapahtuu termovaa'assa - suuri näyte johtaa aineensiirtorajoitteiseen kaasutukseen, so. tulos ei ole puhtaasti kemiallisista ilmiöistä riippuva. Suopanäytteitä kaasutettiin myös siten että pala verkkopyrolysaattorissa koksattua näytettä ripustettiin verkkoineen termovaa'kaan (ilman näytteenpidintä). Näin menetellen aineensiirtorajoitus jää mahdollisimman pieneksi. Vaakaosan kupuun syötetään jatkuvasti heliumia 0,2 l/min, kokonaiskaasuvirta termovaa'kaan on kokeissa ollut 1 l/min.

Kuvassa 5 on esitetty raakasuoan hajoaminen hitaassa pyrolyysissa ja sitä seuraavassa vesihöyrykaasutuksessa. Nopea hajoaminen alkaa n. 300 °C:ssa ja jatkuu n. 500 °C:een.

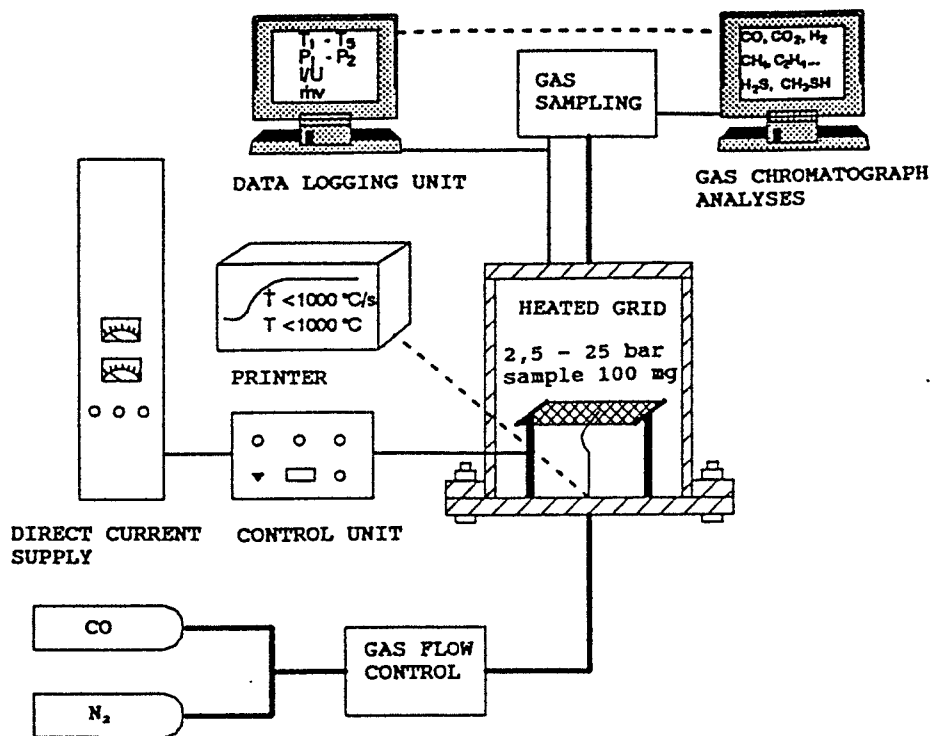
Kuvassa 7 on esitetty kuivan suoan hiiltojäännöksen määrä pyrolyysilämpötilasta riippuvana, kun pyrolyysi tapahtuu nopeasti typpikehässä lievässä ylipaineessa (2 bar) verkkopyrolysaattorin verkolla. Verkkopyrolysaattorin rakenne on esitetty kuvassa 6. Kuivattu ja jauhettu näyte levitetään n. 100 µm paksuiseksi kerrokseksi kolminkertaisen metalliverkon väliin, joka lämmitetään halutussa atmosfäärissä nopeudella 700...800 °C/s asetustilastaan 675 °C, jossa näytettä pidettiin 10 s.

Termovaa'assa suoritettussa, pitkään kestävässä lämpötilan nostossa läsnä oli 80 % hääkää typessä tai heliumissa, mikä estää Na_2CO_3 :n hajoamisen. Verkkopyrolysaattorissa tähän ei ollut mahdollisuutta, mutta lyhyestä viiveajasta (10 s) ja matalasta lämpötilasta (675 °C) johtuen karbonaatin hajoaminen on vähäistä, mikä on todettu mustalipeällä suoritetuissa kokeissa, /4/.

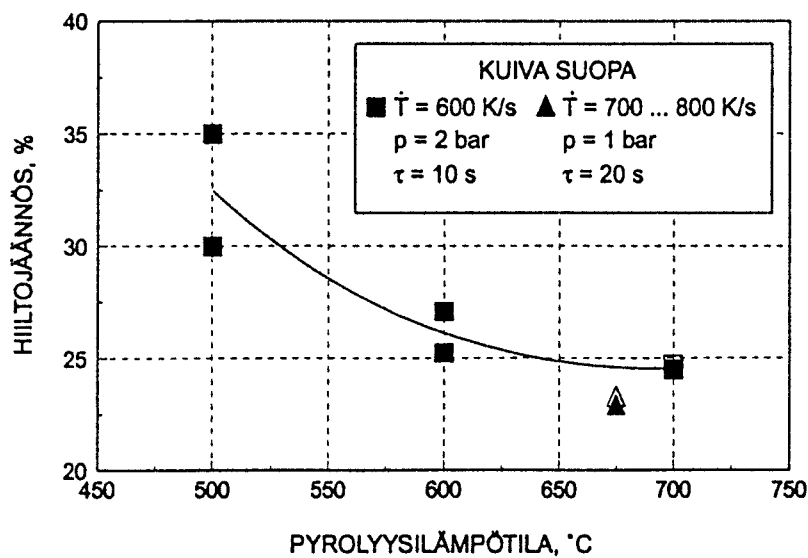


Kuva 5. Kuivan raakasuvon termovaakakuva. Pyrolyysi on tapahtunut 675 °C lämpötilassa ja vesihöyrykaasutus 600 °C lämpötilassa siten että inerttinä kaasuna oli He, hapenkantajana H_2O (15 %) ja inhiboivana kaasuna H_2 (5,8 %). Pisteeseen 1 saakka kaasuatmosfäärinä oli He. Pisteessä 1 kaasuatmosfääri muutettiin He:n ja CO:n seokseksi, jossa CO-pitoisuus oli 7 %. Pisteessä 2 kaasuatmosfääri muuttui em. vesihöyryn, vedyn ja heliumin seokseksi.

Kuvan 7 hiiltojäännösten koostumukset on esitetty taulukossa 5. Hiiltojäännöksessä on erikoista määrän riippumattomuus suovan kuumentusnopeudesta. Tämä saattaa olla koejärjestelystä riippuvainen tulos, sillä suovasta muodostuu runsaasti tervoja, jotka jäävät verkolle tai termovaa'an näytekuppiin, missä ne edelleen pyrolysoituvat. Suolat ovat pääosaltaan natriumkarbonaattia. Jos kaasutin toimii pyrolyysireaktorina, jää koksen lämpösisältö pois kaasuttimesta ja meesauunista. Tämä merkitsee tehollisessa lämpöarvossa noin kuuden prosenttiyksikön häviötä, lisäksi tulee kuumen kiintoaineen lämpösisältö. Yhteensä häviöt ovat noin 7 %-yksikköä. Kun suolat ja jäännöskoksi syötetään soodakattilaan, riittää koksen lämpöarvo reilusti tuottamaan tarvittavan lisälämmön kekoon.



Kuva 6. Verkko-pyrolysaattorin rakenne.



Kuva 7. Suovan hiiltojäännöksen määrä pyrolyysilämpötilasta riippuvana. Kokeet on suoritettu tyypikehässä verkko-pyrolysaattoris-
sa. Lämmitysnopeus on ollut 600 K/s ja pitoaika pyrolyysiläm-
pötilassa 10 s.

Taulukko 5. Hiiltojäännöksen koostumus.

Pyrolyysilämpötila, °C		500	600	700
Koksi (erotus)	%	50	n. 48	33
Na ₂ CO ₃ ¹⁾	%	45	47	62
Na ₂ SO ₄ ²⁾	%	4,9	n. 4,8	4,6
S kuivan suovan rikistä	%	65	59	49

¹⁾ Karbonaatti-ioneista, ²⁾ Sulfaatti-ioneista.

Taulukko 6. Laboratoriokokeissa käytetyn raakasuovan ja sen hiiltojäännöksen ominaisuuksia.

Keitto	Mänty
Kosteus	38,4
Kuiva-aine, %	
C	70,9
H	9,6
N	<0,1
S	0,7
Na	7,1
Tehollinen lämpöarvo, MJ/kg	
- kuiva-aine	31,8
- saapumistilassa	18,7
Hiiltojäännös ¹⁾ (pyrolyysi tyypessä 675 °C:ssa), %	
- hidas pyrolyysi (10 K/min)	23,0
- nopea pyrolyysi (700...800 K/s)	23,0
Suolat (kaasutuksen loputtua), %	16,3
Na ₂ CO ₃ (laskettu Na:sta), %	16,3
Koksi (hitaasta pyrolyysistä), %	6,7
Haihtuvat, %	77,0

1) Hiiltojäännös = jäännöskoksi + suolat

4.3 Jäännöskoksin kaasutusreaktiivisuus

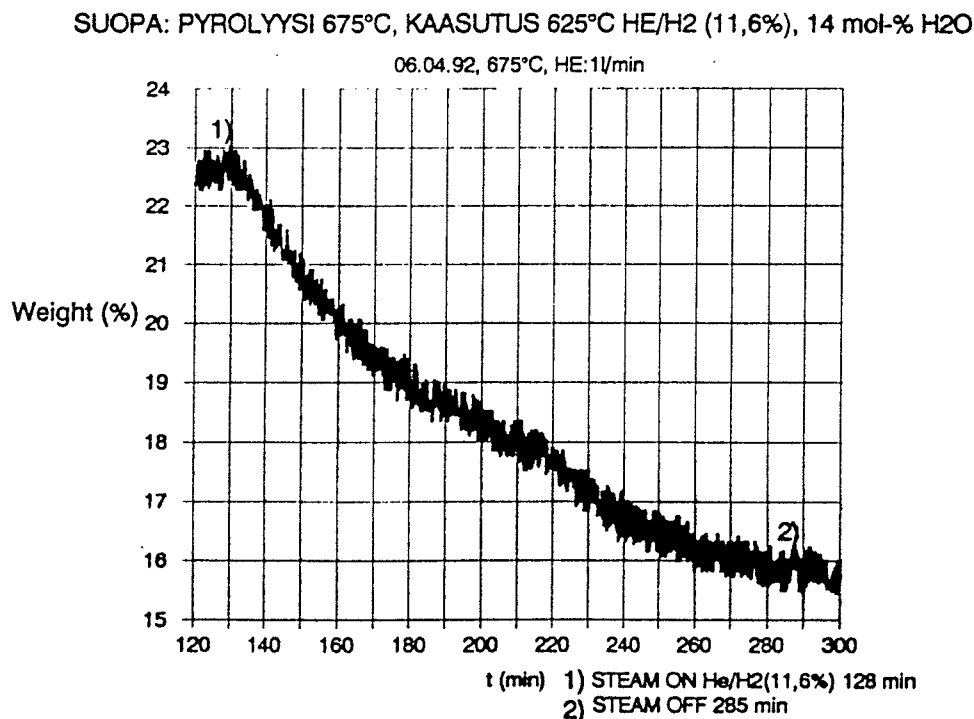
Jäännöskoksin kaasutusreaktiivisuus on mitattu ilmanpaineisella termovaa'alla siten, että hapenluovuttajana on vesihöyry ja kaasutusta hidastavana kaasuna vety. Inerttinä kaasuna on käytetty heliumia sen hyvien aineensiirto-ominaisuuksien tähden, so. on tutkittu kemiallista osaa kaasuuntumisnopeudesta. Reaktiivisuus on laskettu kuvan 8 kaltaisista käyristä kaavalla

$$r = - \frac{dm/dt}{m} \quad (2)$$

missä

m = koksen massa ajanhetkellä t

r = reaktionopeus [%/min]



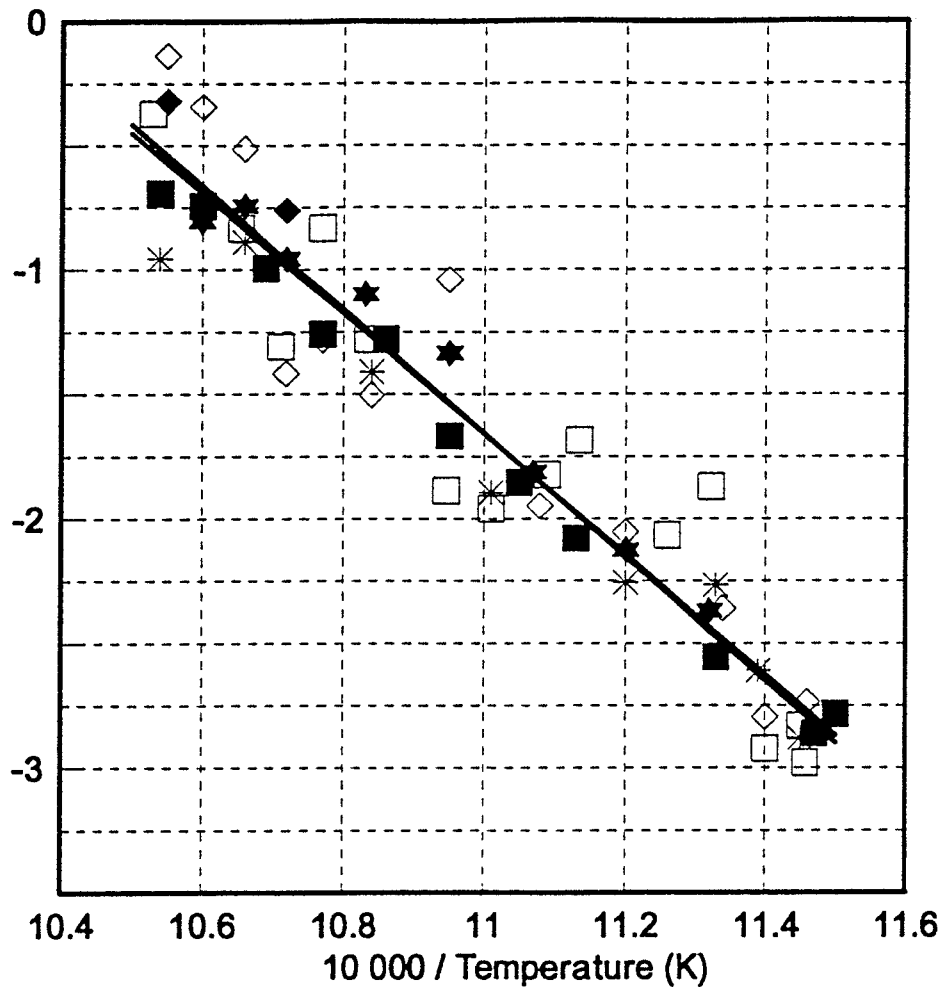
Kuva 8. Suovan kaasutuskäyrä.

Tulokset on esitetty kuvissa 8 ja 9 tarvittavana aikana [min] koksen 50 % konversioon. "Hidas" pyrolyysi tarkoittaa pyrolyysia termovaa'assa, missä lämpötilan nostonopeus on 10 K/min. Pyrolyysin jälkeen koksi on kaasutettu. "Nopea" pyrolyysi tarkoittaa pyrolyysia verkkopyrolysaattorissa, jolloin lämmitysnopeus on ollut 600...800 K/s. Pyrolysoitu koksi on verkkoineen kaasutettu termovaa'assa.

Koetulokset osoittavat että:

- 1) Pyrolyysinopeus vaikuttaa oleellisesti jäännöskoksen reaktiivisuuteen, mutta ei juurikaan koksen määrään (= suolat + jäännöshiili

$-\ln(t_{50 \%})$ $t_{50 \%}$ = time in minutes for 50 % char conversion



PYROLYSIS:

$T = 675^{\circ}\text{C}$

$\tau = 10 \text{ s}$

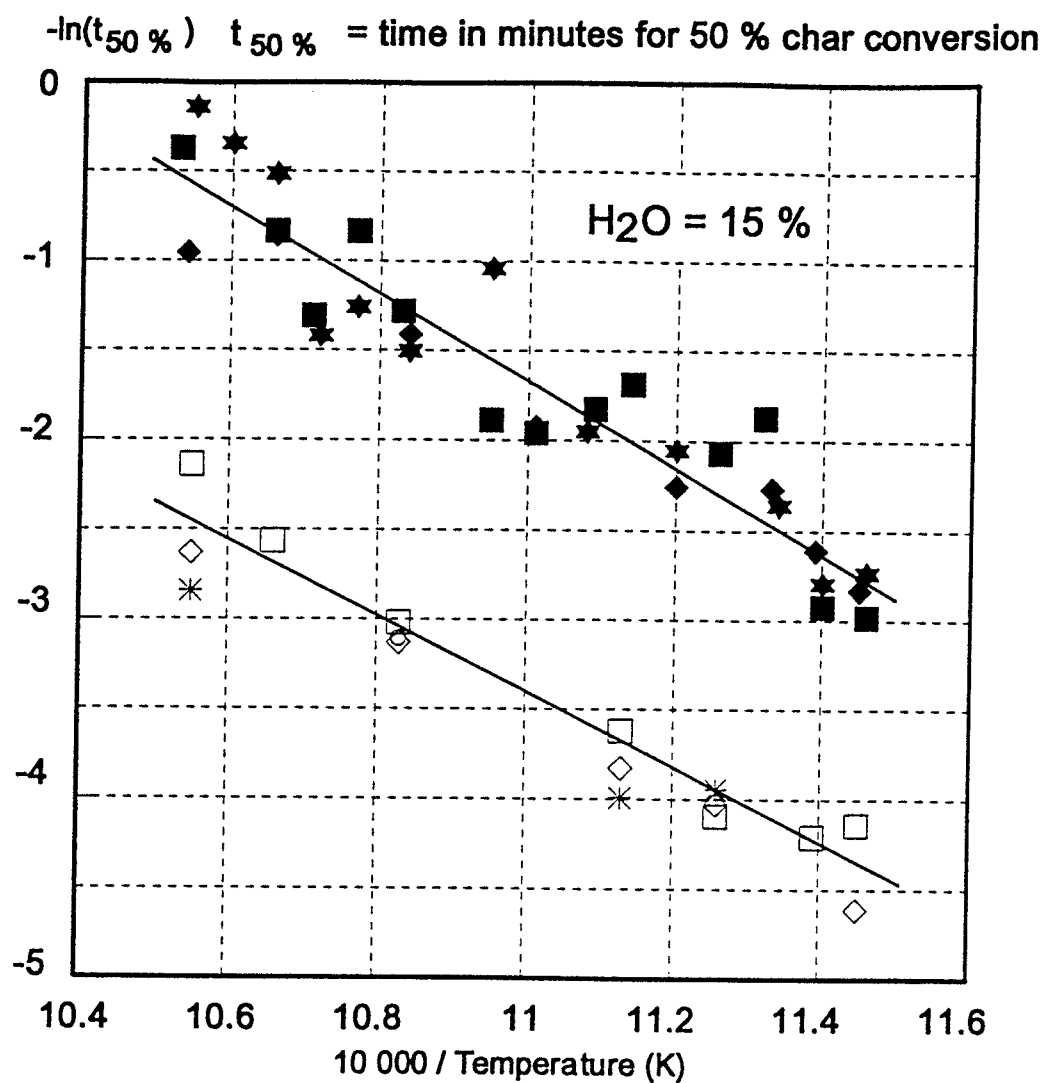
Atmosphere = N

GASIFICATION:

$\text{H}_2\text{O} = 15 \%$

	Soap	B.L.
$\text{H}_2 = 0 \%$	◇	◆
5,8 %	□	■
11 %	✱	★
E_a , kJ/mol	201	207
R-square	0.887	0.977
n	33	22

Kuva 8. Koksen 50 % kaasuuntumiseen tarvittava aika [min] vesihöyrykaasutuksessa kun vesihöyrypitoisuus on 15 % ja vetypitoisuus kuvan mukainen. Raakasuopa ja mustalipeä ovat molemmat tehdaslpeitä.



Fast pyrolysis

★ $H_2 = 0\%$

■ $H_2 = 5,8\%$

◆ $H_2 = 11,6\%$

Slow pyrolysis

* $H_2 = 0\%$

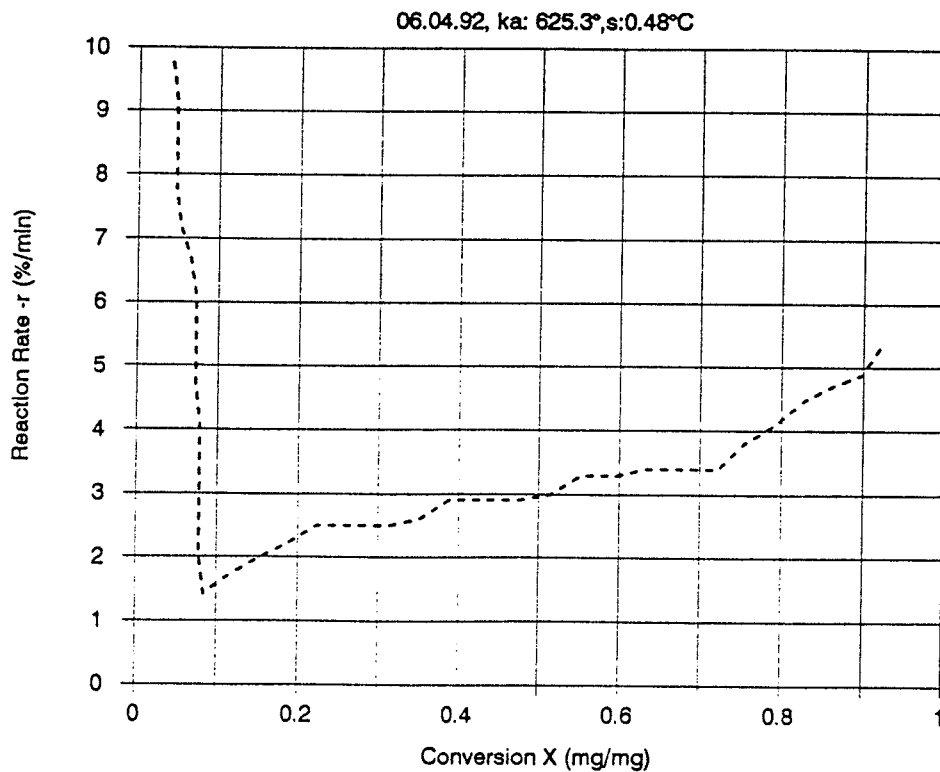
□ $H_2 = 5,8\%$

◇ $H_2 = 11,6\%$

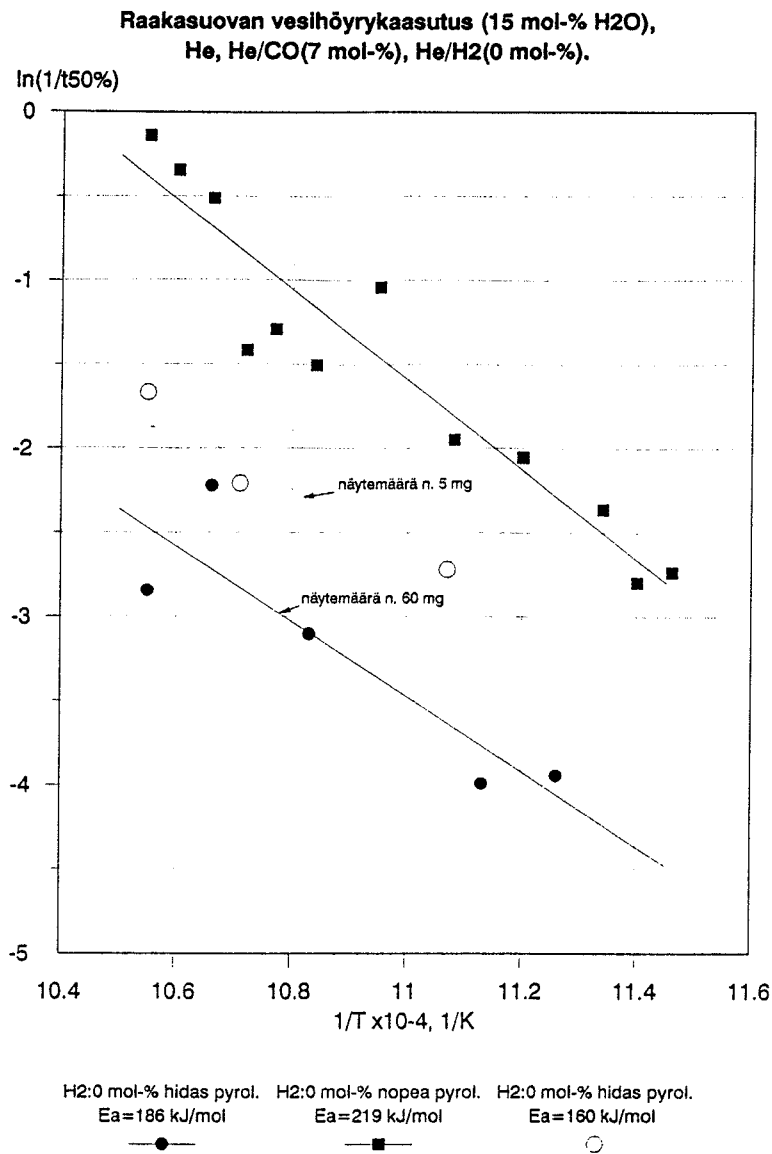
Kuva 10. Pyrolyysinopeuden vaikutus raakasuovan koksen 50 % konversioon tarvittavaan aikaan.

+ krakkautuneet tervat). Nopeasta pyrolyysista syntyneen koksen kaasuuntumisnopeus on 6-kertainen hitaan pyrolyysin koksiin verrattuna. Vastaava ero on havaittu mustalipeällä /2/, mutta selvästi pienempänä.

- 2) Kaasutusatmosfäärin vetypitoisuus vaikuttaa vain vähän alentavasti reaktiivisuuteen.
- 3) Kaasutusreaktioiden aktivoitumisenergia on 180 kJ/mol, mikä on hieman alhaisempi verrattuna mustalipeällä havaittuun n. 220...230 kJ/mol:iin.
- 4) Raakasuoavasta syntyneen jäännöskoksen kaasutusreaktiivisuus on sama kuin vastaavan kuivan tehdaslipseän jäännöskoksen.
- 5) Reaktiivisuus kasvaa konversion myötä (kuva 10), oletettavasti kasvavan karbonaatti-/hiilisuhteen johdosta.



Kuva 11. Jäännöskoksen reaktiivisuus konversiosta riippuvana (hidas pyrolyysi 675 °C:ssa, kaasutus 625 °C:ssa, $H_2O = 14\%$, $H_2 = 11,6\%$).



Kuva 12. Näyttekoon vaikutus reaktiivisuuteen.

Reaktiolämpötilan nosto vaikuttaa 50 % konversioon tarvittavaan aikaan seuraavasti (ekstrapoloituna kiinteäfaasialueelta sulafaasialueelle):

Lämpötila °C	675	800	900
Aika	2 min	8 s	1,5 s

Poltinpolttoisen kaasuttimen toimintalämpötilan tulee olla lähes 900 °C, jotta hyvä hiilikonversio saataisiin aikaan vesihöyryllä. Lämpötilaa voidaan tietenkin laskea ilmakerrointa nostamalla.

Taulukko 7. Kaasutuskokeiden tuloksia. Pyrolyysi verkkopyrolysaattorilla (675 °C, $T = 600$ K/s, $\tau = 10$ s).

MUSTALIPEÄN VESIHÖYRYKAASUTUS

He, He/CO(7 mol-%)

H₂O:15 %, He/H₂(5,8 mol-%)

	T °C	1/T x10 ⁻⁴ 1/K	ln(1/t50%)	ln(1/25%)	koksi %	tuhka %	näytemäärä mg
Vahvalipeä	675,6	10,54	-0,69315	-0,18232	86,00	71,00	2,62
Ea= 208 kJ/mol	655,3	10,77	-1,25276	-0,71784	98,35	78,25	2,46
	640,1	10,95	-1,66771	-1,02962	70,00	47,30	2,36
	624,9	11,14	-2,07944	-1,45862	94,40	75,00	2,81
	596,5	11,50	-2,78501	-2,09186	82,60	66,00	2,16
	670,2	10,60	-0,74194	0,10536	97,20	74,00	2,28
	647,5	10,86	-1,28093	-0,69315	89,40	69,70	2,08
	609,7	11,33	-2,55723	-2,01490	97,40	79,70	2,57
	662,6	10,69	-0,99325	-0,33647	84,00	65,60	2,54
	631,9	11,05	-1,85630	-1,33500	92,50	72,80	2,21
	598,9	11,47	-2,86220	-2,24071	97,10	75,33	2,21
Väliilipeä jälkeen pk	650,2	10,83	-1,09861	-0,53063	87,10	68,00	2,13
	610,2	11,32	-2,37024	-1,74047	85,40	65,20	1,75
	629,9	11,07	-1,81482	-1,10526	77,16	54,74	2,08
	665,2	10,66	-0,74194	0,51083	98,90	69,80	2,28
	670,6	10,60	-0,74194	-0,09531	88,70	66,00	2,12
	640,4	10,95	-1,33500	-0,53063	88,60	68,00	2,67
	619,8	11,20	-2,12585	-1,53256	95,20	73,30	1,97
	600,0	11,45	-2,85359	-2,07944	88,99	67,14	2,10
	660,0	10,72	-0,95551	-0,33647	84,00	62,80	1,84
Väliilipeä ennen pk	674,6	10,55	-0,32208	0,91629	88,00	67,60	1,80
	660,0	10,72	-0,76081	0,19845	76,70	61,10	2,05
	649,6	10,84	-0,84157	-0,22314	89,20	73,50	2,10
	640,0	10,95	-1,28093	-0,78846	83,00	66,80	2,08

*Taulukko 8. Kaasutuskokeiden tuloksia. Pyrolyysi termovaa'alla
($T=675\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T=20\text{ K/min}$, $\tau=30\text{ min}$)*

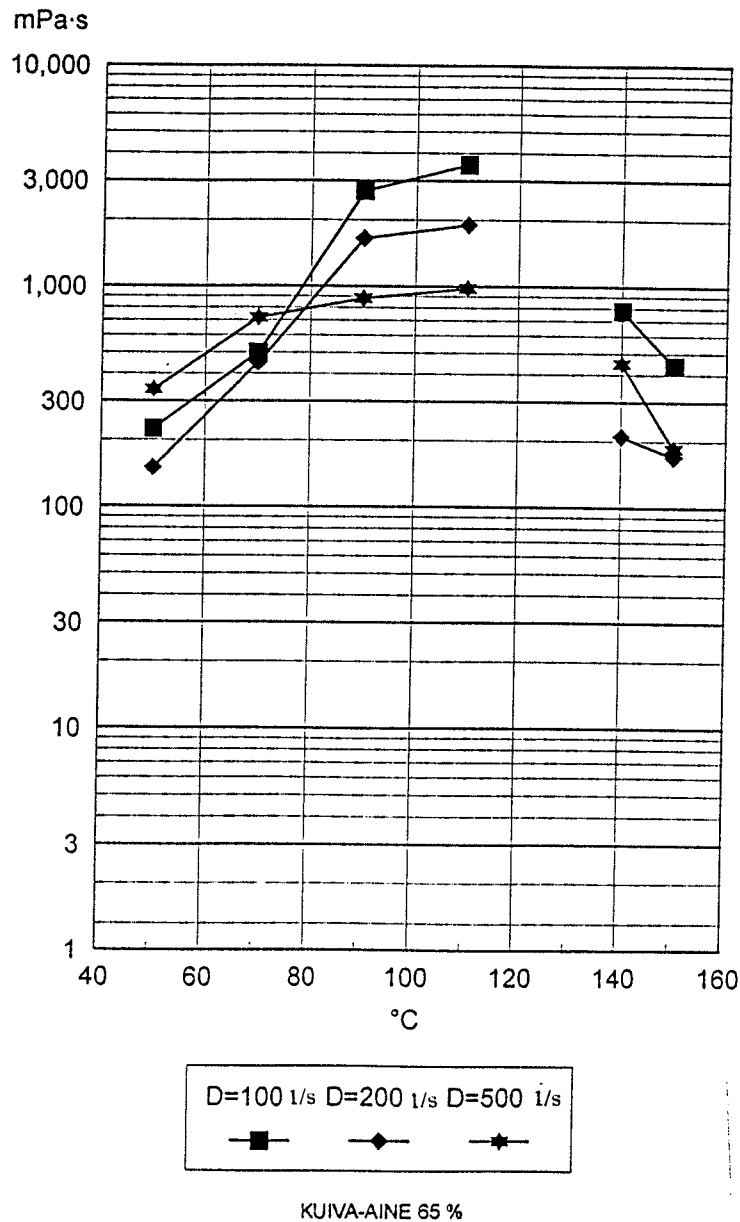
MUSTALIFEÄN VESIHÖYRYKAASUTUS
He, He/CO(7 mol-%)
H₂O:15 %, He/H₂(5,8 mol-%)

	T °C	1/T x10 ⁻⁴ 1/K	ln(1/t50%)	ln(1/25%)	koksi %	tuhka %	näytemäärä mg
Vahvalipeä	675,3	10,54	-1,28093	-0,09531	67,10	47,20	10,35
Ea= 198 KJ/mol	675,7	10,54	-1,45862	-0,58779	67,60	49,50	9,90
	649,4	10,84	-2,26176	-1,38629	70,90	52,30	9,22
	625,1	11,13	-2,74727	-1,97408	69,00	50,60	9,61
	675,5	10,54	-1,41099	-0,64185	70,00	52,00	9,74
	660,2	10,71	-1,85630	-1,13140	69,30	51,80	9,79
Väliilipeä ennen pk	649,8	10,84	-2,81541	-1,85630	68,40	51,60	9,35
Ea=204 KJ/mol	675,3	10,54	-1,93152	-0,87547	70,30	52,80	9,39
	625,4	11,13	-3,40120	-2,42480	70,10	52,00	9,53
Väliilipeä jälkeen pk	625,1	11,13	-3,31419	-2,30259	68,80	52,70	9,73
	649,6	10,84	-2,55723	-1,54756	69,40	53,00	9,60
	675,5	10,54	-1,94591	-0,99325	70,30	54,00	9,64
	659,5	10,72	-2,21920	-1,13140	70,20	54,20	9,46

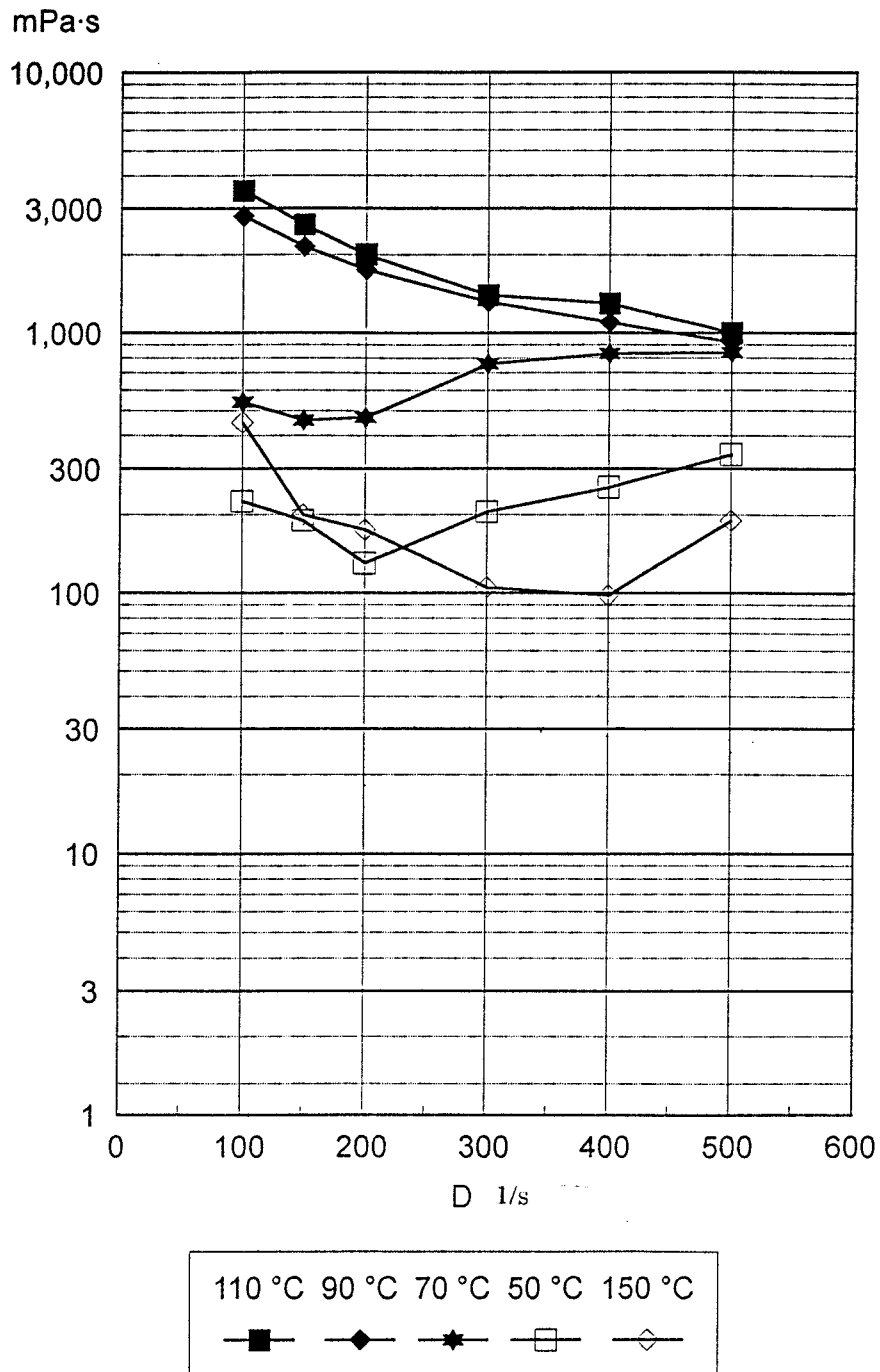
5. RAAKASUOVAN KÄSITELTÄVYYS

5.1 Viskositeetti

Raakasuopa on keltaisenruskeaa, hyvin pehmeää, miedon hajuista, tahmeaa ainesta. Se ei ole missään määrin juoksevaa, ei edes valuvaa. Sitä on helppo lusikoida, mutta se tarttuu lusikkaan ja putoaa viimein klönttinä. Suopaa on helppo pursottaa laakeaan astiaan, mutta pursotettaessa kapeahkoon putkeen suopa tarttuu putken seinämille ja tukkii pian

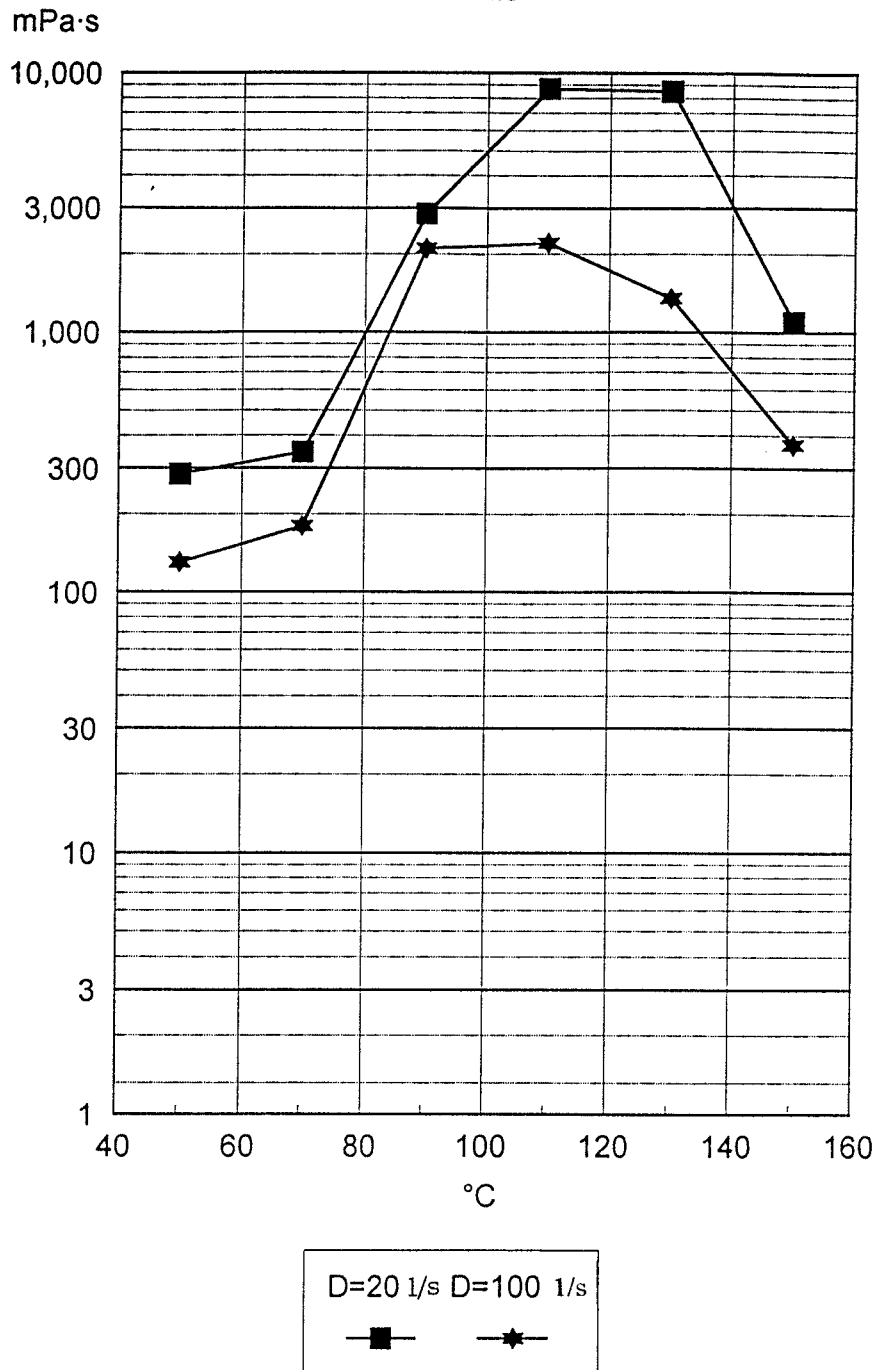


Kuva 13. "Vaahdotetun" raakasuovan viskositeetti esilämmityksestä riippuvana kun leikkausnopeus D (1/s) on parametrinä.



Kuva 14. "Vaahdotetun suovan viskositeetti leikkausnopeudesta D riippuvana.

systeemin. Raakasuvon tiheys on $800 - 950 \text{ kg/m}^3$. Näytettä seisotettaessa astian pohjalle kerääntyy hitaasti tummaa nestettä (lipeää). Viskositeettimittaus kapillaari-viskosimetrillä (80 °C :ssa) ei onnistunut, koska näyte vaahtosi runsaasti imettäessä sitä kapillaariin.



KUIVA-AINE 65 %

Kuva 15. "Seisotetun" suovan viskositeetti esilämmityksestä riippuvana. Ero "vaahdotettuun" suopaan on vähäinen.

Mittaukset tehtiin KCL:ssa (Liva Söderhjelm) Conraves-viskosimetrillä, johon on liitetty painekammio Rheomat-30 sekä VTT:n elintarvikelaboratoriossa, jossa maksimilämpötila mittaukselle oli 80 °C. Määritykset olivat erittäin vaikeita suovan luonteen takia. Mittaus suoritettiin lämpötilasta sekä leikkausnopeudesta (D) riippuvana siten, että suopa oli

- 1) seinonut ennen koetta
- 2) vaahdotettu ennen koetta.

Seisoneella suovalla ei matalalla leikkausnopeudella, $D = 20 \text{ s}^{-1}$, saatu toistettavia tuloksia. Mittaaminen olisi 100 s^{-1} ylittävillä D :n arvoilla johtanut vaahdottumiseen, joten siitä luovuttiin. Kun leikkausnopeus oli suuruusluokkaa 100 s^{-1} , laski viskositeetti leikkausnopeuden kasvaessa, kuten tiksotrooppiselta aineelta voi odottaa.

Vaahdotetulla suovalla ei saatu toistettavia tuloksia lämpötila-alueella $110 - 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Vasta $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa saatiin tarkempia tuloksia. Jatkuvia käyriä syntyi ainoastaan lämpötiloissa $90 - 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, jossa viskositeetti laski leikkausnopeuden kasvaessa tiksotrooppiselle aineelle luonteenomaisella tavalla. Suuremmilla leikkausnopeuksilla viskositeetti alkoi kasvaa uudelleen, mikä on suovalle tyypillistä /3/ so. käyttäytyminen ei enää ollut tiksotrooppista. Luultavasti juuri tämä ominaisuus teki painehajotuksen huonosti toimivaksi.

5.2 Lämpökäsittelyn vaikutus suovan käyttäytymiseen

VTT:n polttoainetekniikan laboratoriossa on tutkittu raakasuovan konvertointia meesauunipolttoaineeksi ilman rikkihapon lisäämistä. Hydraukseen perustuva, teknisesti toimiva menetelmä ($\text{CO}/300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) on löydetty, mutta sen talous todettiin huonommaksi kuin kaasutuksen. Suopakokeet ja tulokset on esitetty taulukossa 8 /5/.

Tässä työssä tarkasteltiin raakasuovan juoksevuutta lämpötilan funktiona sekä kuivan raakasuovan ominaisuuksia. Raakasuopaa kuumentettiin myös mikroreaktoreissa vesihöyry- ja/tai typpipaineessa. Suovan vaahtoamisen eston tutkimusta vaahdonestoaineilla ei suoritettu. Käsittelykokeissa raakasuopaa (50 g) kuivattiin haihdutusmaljassa, tuuletuksella varustetussa lämpökaapissa $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa 24 tunnin ajan. Näyte kuohui aluksi lievästi (paljon vähemmän kuin esim. mustalipeä), $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa suopa oli notkeaa, hyvin liikkuvaista, mutta juoksevaksi sitä ei voinut sanoa. Näyte oli hyvin vaahtoista. Lämpötilan noustua $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$:een raakasuopa oli hyvin viskoosia, mutta pehmeää, helposti sekoitettavaa, silmämääräisesti tarkastellen tasalaatuista ainesta, vaahtoisuus tuntui hävinneen. Mikroskoopilla (80 kertainen suurennos) ei havaittu vesipisaroita. Kuivana suopa muistutti rusinan koostumusta,

Taulukko 8. Raakasuovan terminen nestefaasikäsitteily /5/.

Käsittely	Loppu pH	Kuiva-aineen saanto, %	Na:n poistuma, %
A. N ₂ /350 °C Suopa:vesi = 1:1	9,5	90	25
B. A:n vesipesu		*)	
C. N ₂ /420 °C Ei veden lisäystä	9,3	80	0
D. C:n vesipesu	9,3	70	75
E. C + D		55	75
F. CO/300 °C Suopa:vesi = 1:1	4,9	100	50
G. F:n vesipesu	4,9	90	90
H. F. + G.		90	95
I. CO/100 °C Suopa:vesi = 1:1	9,4	70	45
J. I:n vesipesu		*)	
K. CO ₂ /300 °C Suopa:vesi = 1:1	7,4	85	65
L. K:n vesipesu		*)	

*) Suopa liukenee veteen.

pinta kovettuu ilman vaikutuksesta ja suopa on sisältä pehmeähköä tahmeaa ainesta. Tahmeus säilyy suovassa vaikka sitä pidetään kauemman aikaa (48 h) lämpökaapissa 105 °C:ssa.

Raakasuovan paineellinen lämpökäsittely tehtiin pienissä (31 - 35 ml) putkireaktoreissa. Suopaa pursotettiin (pursotin, jossa pitkäkö suutin) 15 ml annos reaktoriin, joka suljettiin ja upotettiin kuumaan leijuvaan hiekkahauteeseen. Tietyn reaktioajan jälkeen putket jäähdytettiin vesihauteessa, reaktori kuivattiin, huuhdeltiin asetonilla, kuivattiin uudelleen, punnittiin ja tuote poistettiin mekaanisesti putkesta. Joissakin koeajoissa reaktoriin lisättiin määrä vettä paineen nostamiseksi. Muutamassa kokeessa reaktori paineistettiin tyellä (tällöin huuhdeltiin myös ilma pois reaktorista). Koeajot on esitetty taulukossa 9.

Suopanäytteitä tarkasteltiin silmämääräisesti ja stereomikroskoopilla (80 kertainen suurennos). Käsittelemätön raakasuopa oli mikroskooppi-

Taulukko 8. Raakasuovan lämpökäsittely.

Koeajo n:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Raakasuopa, g											
- kostea	12,6	13,0	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	8,0	12,1	12,1	-
- kuiva											12,1
Vesi, g	-	5	5	4,9	2,5	5	-	10,0	-	5,0	-
Alkupaine (N ₂), bar	-	-	50	50	-	-	-	-	-	-	-
Lämpötila, °C	200	200	200	200	250	250	250	250	150	150	250
Viipymä- aika, min	20	20	60	60	60	60	60	60	90	90	60
Paine, bar											
- kuumana	3	13	98	97	39	40	36	40	5	5	5
- kylmänä	2	0	50	50	0	0	0	0	0	0	0

tarkastelussa hyvin vaahtomaista, täynnä pieniä kuplia. Käsitellyt tuotteet olivat väriltään selvästi tummempia. Ne sisälsivät epäpuhtauksia, joita ei ollut raaka-aineessa, joten ne lienevät peräisin reaktorista.

Ajojen 1 (suopa, 200 °C, 20 min) ja 2 (suopa + 29 % vesilisäys, 200 °C, 20 min) tuotteiden juoksevuus ei ollut oleellisesti parempi kuin raaka-aineenkaan. Ajon 2 tuote oli juoksevampaa, mutta verrattaessa kyseistä tuotetta alkuperäisen raakasuovan ja veden seokseen, ei havaittu olennaista eroa. Tuotteessa ei ollut selvää vesifaasia, vaan hyytelöinen vesinen liuos, joka sekoittui helposti muun tuotteen joukkoon. Mikroskoopilla tarkasteltaessa ajon no 1 tuote oli yhtä vaahtoista kuin raaka-ainekin, kun taas ajon no 2 tuotteessa oli huomattavasti vähemmän, ja selvästi suurempia, kuplia. Tuote oli myös hyytelöistä, mikä ominaisuus kuitenkin lieveni tuotetta sekoitettaessa. Vertailun vuoksi sekoitettiin alkuperäistä suopaa ja vettä. Suovan kuplaisuus ei yhtään vähentynyt.

Ajojen 3 (suopa, 200 °C, 1 h, 50 bar N₂) ja 4 (suopa + 29 % vesilisäys, 200 °C, 1 h 50 bar N₂) kaasun laskussa suopaa pursuili kaasunlaskulinjan läpi. Reaktoriosaa irrotettaessa kaasunlaskulinjasta sama ”pursuilu” jatkui. Ilmiö oli voimakkaampi ajossa 4. Ajon 3 tuote muistutti ajon 1 tuotetta. Ajon 4 tuote oli puolestaan jo silmämääräisesti hyvin vaahtoista.

Typpipaine ei selvästikään ollut edullinen suovan juoksevuusominaisuuksien kannalta. Ainetaseita ei saatu tuotteen ”pursuilun” vuoksi.

Ajon no 3 tuote oli valomikroskoopilla tarkasteltaessa identtistä ajon no 1 tuotteen kanssa. Ajon no 4 tuote puolestaan oli vaahtomassaa, jonka kuplat olivat noin 10 kertaisia ajojen 1 ja 3 kuplakokoon. Tuotteissa oli (reaktorista peräisin?) olevia roskia.

Ajon no 5 (suopa + 17 % vesilisäys, 250 °C, 1 h) tuote oli erittäin vaahtoisaa jo silmämääräisesti tarkastelleen. Ajon 6 (suopa + 29 % vesilisäys, 250 °C, 1 h) tuotteessa oli selvästi vähemmän ja hieman isompia kuplia kuin ajon 5 tuotteessa, mutta enemmän (ehkä noin kolminkertainen määrä) kuin vastaavassa tuotteessa 200 °C:een ajossa (ajo no 2). Ajon no 6 kuplaisuutta ei juuri havainnut silmämääräisesti.

Ajon no 7 (suopa, 250 °C, 1 h) tuote oli yllättäen suhteellisen kuplatonta (verrattuna ajoihin no 1 ja no 3). Ajon no 8 (suopa + 55 % vesilisäys, 250 °C, 1 h) tuote oli homogeenista suopa-vesiliuosta, joka ei sisältänyt kuplia. Näytettä seisotettaessa kapeassa lasiputkessa yön yli, oli muodostunut suopa-vesi-suspensio.

Ajon no 9 (suopa, 150 °C, 90 min) tuote oli hyvin kuplamaista mikroskoopilla tarkasteltaessa. Tuote muistutti käsittelemätöntä raakasuopaa. Ajon no 10 (suopa + 29 % vesilisäys, 150 °C, 90 min) tuote oli jo silmämääräisestikin kuplaisaa. Mikroskooppitarkastelu osoitti molempien näytteiden kuplaisuuden olevan samaa tasoa, mutta ajon no 10 tuotteen kuplakoko oli suurempi (noin kaksinkertainen).

Ajon no 11 (kuiva suopa, 250 °C, 60 min) tuote oli jähmeää, erittäin viskoosia ainesta. Mikroskoopilla tarkastellen havaittiin tasalaatuinen kuplaton materiaali. Näyte ei pehmennyt lisää kun sitä lämmitettäessä 80 °C:ssa ja 105 °C:ssa. Kun kuumaan (105 °C) näytteeseen lisättiin vettä, liukeni näyte siihen ja muodostui tumma, helposti sekoittuva seos. Mikroskooppitarkastelussa seos vaikutti homogeeniselta kuplattomalta ainekselta.

Kokeista voidaan vetää seuraavat johtopäätökset:

1. Raakasuovan kuivaus (105°C, 24 h) vähentää oleellisesti suovan vaahtoisuutta. Toisaalta kuiva kuuma suopa on hyvin viskoosia, mutta myös pehmeähköä, sekoittuvaa ainesta.
2. Lämmitettäessä märkää raakasuopaa sellaisenaan 150, 200 ja 250 °C:ssa, suovan vaahtomaisuus vähenee lämpötilan noustessa. 250 °C:ssa käsiteltyssä suovassa on hyvin vähän kuplia verrattuna alkuperäiseen raakasuopaan.
3. Kun märkään raakasuopaan lisätään 29 %:a vettä, vähenee kuplaisuus lämpötilan kokotessa 150 °C:sta 200 °C:seen. 250 °C:ssa käsitelty tuote sisältää hieman enemmän kuplia kuin 200 °C:ssa. Kun suopaan lisättiin 17 % vettä ja sitä käsiteltiin 250 °C:ssa, oli tuote selvästi vaahtomaisempaa kuin 29 %:n vesilisäyksellä, 55 %:n vesilisäys johti vesi-suopa-suspension muodostumiseen. Missään ajossa ei erottunut vesifaasia.
4. Typpipaineen käyttäminen (200 °C) lisäsi suovan vaahtoisuutta, etenkin vesilisäysajossa.

5.3 Pumppaus

Pilot-laitteistolla suoritetuissa kokeissa ensimmäiseksi ongelmaksi muodostui suovan pumppaus painehajoitusta silmälläpitäen n. 20 bar paineeseen. Pumppausta yritettiin invertterikäyttöisellä hammasratas-pumpulla, jota käytetään Äänekosken koelaitoksella mustalipeän pumppaamiseen aina 100 bar paineeseen. Ratkaisua haettiin suovan esikäsittelystä sekä pumpun vaihdosta. Käsittelykokeista ei löydetty apua pumppaukseen, vaan hitaasta mäntäpumpusta (ns. Monopumppu). Oletettavasti mikä tahansa hitaasti toimiva syrjäytyspumppu kelpaa.

Pumppausongelman selvittyä, seuraava ongelma oli raakasuovan sumutus - sumutuskuvio ja käyttäytyminen vaihtelivat hallitsemattomasti. Sumutusongelma ratkaistiin toistaiseksi ilmahajoituksella käyttämäl-

lä erittäin suurta hajoitusilmavirtaa (hajoitusilmavirta/suopavirta > 1). Järjestely on toiminut ”siedettävästi”, vaikka nimenomaan sumutuksen kehittäminen raakasuovalle vaatii lisätutkimuksia.

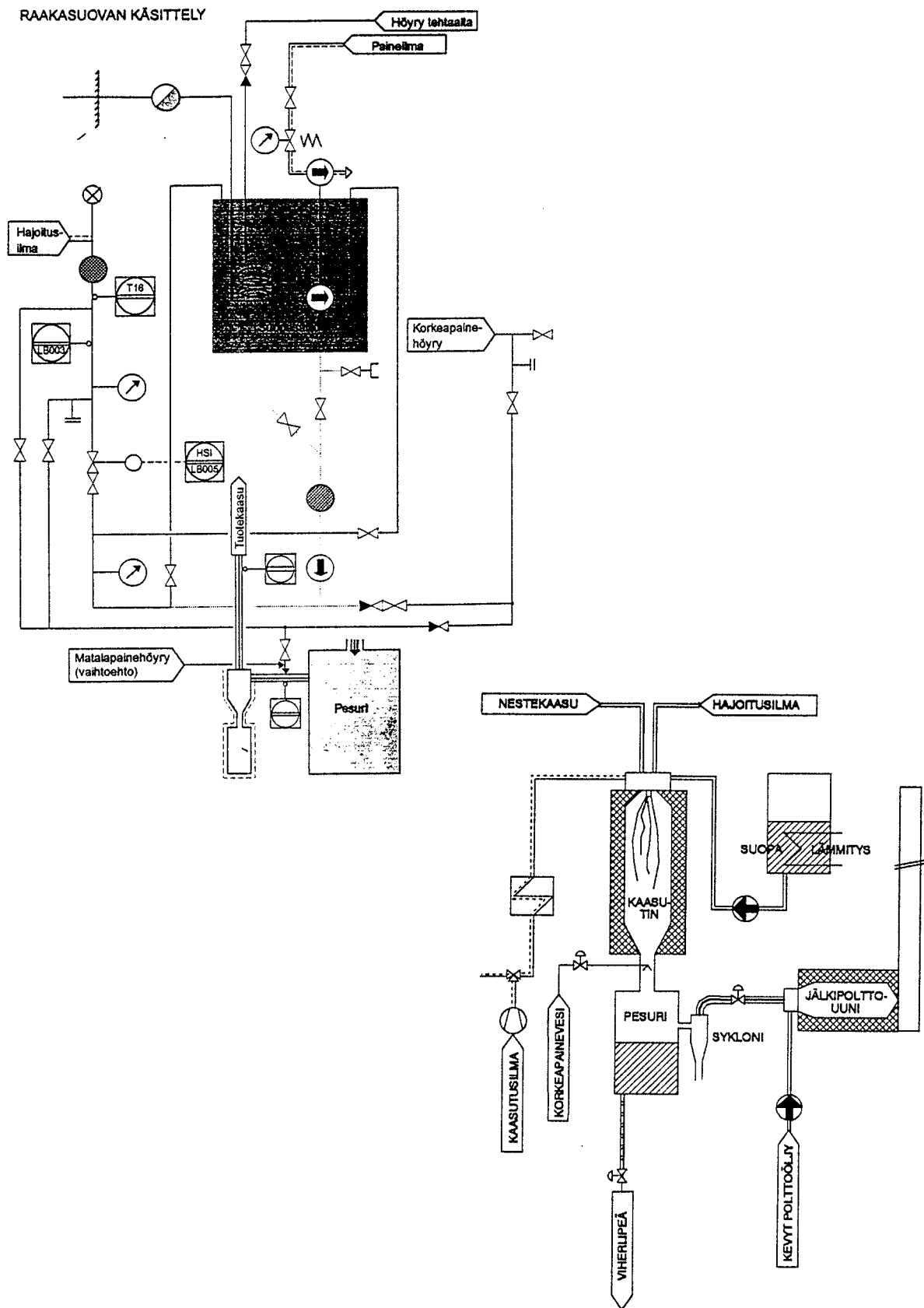
6 KAASUTUS

6.1 Koelaitteisto

Kaasutuksessa on tavoitteena stabiili toiminta, hyvä kaasun laatu sekä natriumin erottaminen tuotekaasusta. Kaasutuskokeet suoritettiin lämpöeristetyssä, Al_2O_3 :lla vuoratussa reaktorissa, jonka halkaisija on 450 mm ja korkeus 1800 mm (sumutuskohdasta pohjalle on korkeutta 1550 mm). Reaktori on varustettu omatekoisella, kanteen sijoitetulla polttimella, joka voidaan stabiloida joko drallilla tai kaasutusilman puhalluksella (nopeuserolla). Kokeissa käytettiin pääasiassa jälkimmäistä vaihtoehtoa polttimen likaantumistaipumuksen tähden. Uuni lämmitetään nestekaasulla, joka syötetään reaktoriin kaasulanssien kautta. Tuotekaasu virtaa reaktorissa alaspäin, uunin pohjassa olevan aukon kautta pesuriin ja edelleen jälkipolttouuniin. Suolojen erotuskokeessa pesuria ajettiin kuumana ilman vesiruisikutusta, ts. pesuri toimi ”laskeutusastiana”, josta kaasut ja suolat johdettiin syklonin kautta poltoon. Koejärjestelyn kaavio on kuvassa 16.

6.2 Kaasutuskokeiden tulokset

Kaasutuskokeet suoritettiin siten, että reaktori lämmitettiin lähelle kaasutuslämpötilaa edellisenä päivänä, aamuyöstä lämmitystä jatkettiin, aloitettiin suovan kaasutus ja lopetettiin samalla nestekaasun syöttö kaasuttimeen. Kaasutusilman määrällä ja jaolla pidettiin reaktorin lämpötilat vakaina koepäivän ajan. Koeajon pituutta rajoittava tekijä oli suopasuuttimen likaantuminen (”parta”), erityisesti jos reaktorin yläosan lämpötila oli korkea. Kaasutetun suovan määrä mitattiin säiliöstä pinnan avulla sekä jatkuvatoimisesti Coriolis-voimaan perustuvalla laitteella. Kaasutusilman kokonaismäärä mitattiin termisellä massavirtamittarilla ja eri kohtiin kaasutinta menevät virrat rotametreillä. Uunin lämpötilat mitattiin CrNi-termoelementeillä. Kaasutti-



Kuva 16. Suovan kaasutuksen koejärjestely.

men toimintaa seurattiin näköläseistä. Tuotekaasusta otettiin ter-
vanäyte ennen sykklonia. Syklonissa erottunut koksi ja suolat kerättiin
syklonin alle sijoitettuun säiliöön punnittaviksi ja analysoitaviksi.

Koetulokset on esitetty oheisissa taulukoissa. Tuloksista voidaan todeta
seuraavaa:

- 1) Tuotekaasulle oli erikoista rikkivedyn puuttuminen ja huomatta-
van runsas tervojen määrä. Tuotekaasu tuoksui selvästi asety-
leenille, jonka johdannaisia löytyi myös tervoista.
- 2) Tuotekaasun lämpösisältö on riittävä meesauunia silmälläpitäen,
kaasun pesua matalaan lämpötilaan ei voida tehdä.
- 3) Aine- ja energiataseet saatiin kokeista hyvin, lukuunottamatta
rikkitasetta joka arvioitiin laboratoriokokeiden perusteella.
- 4) Natrium- ja kalium tulee reaktorista ulos karbonaattina, lu-
kuunottamatta sulfaatiksi sitiotunutta osuutta (sulfidia ei suolois-
sa tavattu).
- 5) Suolojen erotusaste oli yli 80 %, josta suuri osa erottui jo kuivassa
pesurissa. Täsmällisen taseen muodostamista häiritsi aiemmissa
ajoissa reaktoriin jääneet kerrostumat.

Taulukko 10. Kaasutuskokeiden tuloksia

pvm.	29.4.92	7.5.92
Polttoaine	Sekasuopa	Sekasuopa
Kosteus	34,3	36,6
Kuiva-aineen		
- C	73,5	73,9
- H	9,9	9,7
- N	<0,1	<0,1
- S	0,7	0,7
- Na	6,2	6,8
Tehollinen lämpöarvo, MJ/kg		
- kuiva-aine	31,8	31,8
- saapumistilassa	20,1	19,3
Tiheys, kg/m ³	845	915
Reaktori		
Reaktorin lämpötilat, °C		
- polttimen kohdalla	655	870
- 600 mm polttimesta	742	780
- 1200 mm polttimesta	680	690
Kaasutusilma, g/s	23,5	21,0
Ilman jako, %		
- hajoitusilma	58	38
- aksiaalivirtaus	30	38
- drallivirtaus	12	24
Polttoainevirta, g/s	9,7	7,7
Ilmakerroin		
- koko suovalle	0,32	0,37
- reagoimaton koksi huomioonotettuna (oletettu 8 % koksia)	0,36	0,40
Hajoitusilma/Polttoainevirta	1,4	1,0
Polttoaineteho, kW	195	150
Viiveaika reaktorissa, s	2,6	2,9
Reaktorin teho /tilavuus, kW/m ³	780	600

Jatkuu

Taulukko 10. Kaasutuskokeiden tuloksia

pvm. Polttoaine	29.4.92 Sekasuopa	7.5.92 Sekasuopa
Tuotekaasu		
Tuotekaasun koostumus (kuivat kaasut) %		
- metaani	6,3	5,8
- asetyleeni	3,4	2,5
- etaani	0,3	0,2
- vety	4,3	6,3
- rikkivety	0	0
- hiilidioksidi	9,6	11,0
- hiilimonoksidi	7,2	5,3
- happi + argon	1,2	0,9
- typpi	<u>68,2</u>	<u>68,0</u>
- summa	100,5	100,0
- kosteus (vetytaseesta), %	21	18
- tervoja g/m ³ n	n. 25	n. 17
Tuotekaasun lämpöarvo, MJ/m ³ n		
- kuivat kaasut ilman tervaa	5,7	5,0
- kuivat kaasut ml. terva	7,1	5,8
- kosteat kaasut ilman tervaa	4,5	4,1
- kosteat kaasut ml. terva	5,6	4,8
Tuotekaasun lämpösisältö, MJ/m ³ n		
- ilman tervaa	5,6	5,1
- tervan kanssa	6,7	5,8

Taulukko 11. Tuotekaasun terva ja epäorgaaninen aines

Yhdiste	29.4	7.5
<i>Kaasukromatografinen analyysi, mg/g</i>		
naftaleeni	1,22	0,61
2-metyylinaftaleeni	0,36	0,17
1-metyylinaftaleeni	0,39	0,18
bifenyyl	0,62	0,31
asenaftyleeni	2,79	2,75
asenaftteeni	0,37	0,28
dibentsofuraani	0,69	0,17
fluoreeni	0,23	0,49
fenantreeni	29,8	13,7
antraseeni	4,27	2,17
metyylifenantreenit	10,8	1,83
metyylantraseeni	6,83	1,63
fenyylinaftaleenit	15,1	2,52
fluoranteeni	11,0	3,06
bents(e)asenaftyleeni	6,55	1,44
pyreeni	10,9	3,65
tetrametyylifenantreeni	1,98	0,14
trifenyleeni	8,45	2,56
kryseeni	9,05	2,32
bentso(b)fluoranteeni	2,64	1,05
bentso(e)pyreeni	2,35	1,12
bentso(a)pyreeni	3,77	1,78
peryleeni	1,01	0,34
indeno(1.2.3cd)pyreeni	1,14	0,76
bentso(ghi)peryleeni	1,22	0,85
koroneeni	0,38	0
Tunnistetut yhdisteet	134	46
Tunnistamattomat yhdisteet	86	18
Kaikki eluoituneet yhdisteet	220	64
Rikkipitoisuus (LECO) ¹⁾	% 2,93	
Natriumpitoisuus ²⁾	% 26,5	
Kaliumpitoisuus ²⁾	% 3,8	
Tuhka	% 69	
Koksi + eluoitumattomat	% 9	

1) Dikloorimetaaniin liukenevasta, kaasukromatografisesti eluoituvasta osasta atomiemissioilmaisimella määritetty $S = 0$.

2) Tuhkan kautta atomiabsorptiospektrofotometrisesti

Taulukko 12. Kaasuttimen aine- ja energiataseet

Pvm.	29.4.92	7.5.92
Suopa		
- virtaus, g/s	9,7	7,7
- kuiva-aine, %	65,7	63,4
- lämpötila, °C	60	60
- koostumus, %		
C	73,5	73,9
H	9,9	9,7
O	9,65	8,9
S	0,7	0,7
Na	6,25	6,8
- kuiva-aineen lämpöarvo (HHV), MJ/kg	33,9	33,9
Ilma		
- virtaus, g/s	23,5	21,0
- lämpötila	45	45
Tuotekaasu		
- H ₂		
- virtaus, g/s	0,08	0,11
- virtaus, mol/s	0,040	0,054
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	3,33	5,17
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	4,20	6,31
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	11,4	15,3
- alempi lämpöarvo	9,7	12,9
- tuntuva entalpia	0,8	1,1
- CO		
- virtaus, g/s	1,90	1,26
- virtaus, mol/s	0,068	0,045
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	5,65	4,33
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	5,13	5,28
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	19,2	12,7
- alempi lämpöarvo	19,2	12,7
- tuntuva entalpia	1,4	0,9
- CO ₂		
- virtaus, g/s	3,98	4,09
- virtaus, mol/s	0,090	0,093
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	7,53	8,98
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	9,50	10,95
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	0	0
- alempi lämpöarvo	0	0
- tuntuva entalpia	2,8	2,9
- S-kaasut		
- virtaus, g/s	0,02	0,02
- virtaus, mol/s	0,001	0,001
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	0,06	0,05
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	0,07	0,06
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	0,04	0,03
- alempi lämpöarvo	0,04	0,03
- tuntuva entalpia	0	0

Jatkuu

Taulukko 12. Kaasuttimen aine- ja energiataseet (jatkoa)

Pvm.	29.4.92	7.5.92
- CH ₄		
- virtaus, g/s	0,95	0,79
- virtaus, mol/s	0,059	0,049
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	4,94	4,74
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	6,24	5,78
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	52,9	43,7
- alempi lämpöarvo	47,7	39,4
- tuntuva entalpia	2,1	1,7
- C ₂ H ₂		
- virtaus, g/s	0,83	0,55
- virtaus, mol/s	0,030	0,020
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	2,47	1,90
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	3,11	2,31
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	41,5	27,5
- alempi lämpöarvo	39,9	26,5
- tuntuva entalpia	1,2	0,8
- C ₂ H ₆		
- virtaus, g/s	0,09	0,05
- virtaus, mol/s	0,003	0,002
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	0,25	0,16
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	0,32	0,20
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	4,7	2,6
- alempi lämpöarvo	4,3	2,4
- tuntuva entalpia	0,2	0,1
- CH ₂ -tervat		
- virtaus, g/s	0,70	0,040
- virtaus, mol/s	0,007	0,004
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	0,56	0,37
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	0,71	0,45
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	31,5	18,0
- alempi lämpöarvo	29,4	16,8
- tuntuva entalpia	1,2	0,7
- H ₂ O		
- virtaus, g/s	4,50	3,35
- virtaus, mol/s	0,25	0,186
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	20,8	18,0
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	0	0
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	0	0
- alempi lämpöarvo	0	0
- tuntuva entalpia	17,0	12,7

jatkuu

Taulukko 12. Kaasuttimen aine- ja energiataseet (jatkoa)

Pvm.	29.4.92	7.5.92
- O ₂		
- virtaus, g/s	0,36	0,24
- virtaus, mol/s	0,011	0,008
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	0,94	0,72
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	1,18	0,88
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	0	0
- alempi lämpöarvo	0	0
- tuntuva entalpia	0,2	0,2
- N ₂		
- virtaus, g/s	18,0	16,1
- virtaus, mol/s	0,643	0,575
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %	53,5	55,5
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %	67,5	67,8
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	0	0
- alempi lämpöarvo	0	0
- tuntuva entalpia	12,9	11,7
- Summa		
- virtaus, g/s	31,4	27,0
- virtaus, mol/s	1,2	1,04
- pitoisuus kosteissa kaasuissa, %		
- pitoisuus kuivissa kaasuissa, %		
- entalpiavirta, kW		
- ylempi lämpöarvo	162	120
- alempi lämpöarvo	151	111
- tuntuva entalpia	39,7	32,8
Kiintoaine ulos reaktorista, g/s		
- Na ₂ SO ₄	0,10	0,08
- Na ₂ S	0,00	0,00
- Na ₂ CO ₃	0,84	0,71
- koksi	0,51	0,39
- yhteensä	1,45	1,18
Massatase		
- massavirta reaktoriin, g/s		
- suovan kiintoaine	6,4	4,9
- suovan vesi	3,3	2,8
- kaasutusilma	23,5	21,9
	33,2	28,7
- massavirta ulos, g/s		
- tuotekaasu	31,4	26,9
- kiintoaine	1,5	1,2
- tase-ero	0,3	0,6
	33,2	28,7

Taulukko 12. Kaasuttimen aine- ja energiataseet (jatkoa)

Pvm.	29.4.92	7.5.92
Energiatase		
- energia sisään (HHV), kW		
- suovan lämpöarvo	216	166
- suovan tuntuva entalpia	1	1
- ilman entalpia	0	0
	<u>218</u>	<u>167</u>
- energia ulos (HHV), kW		
- tuotekaasun lämpöarvo	162	120
- tuotekaasun entalpia	40	33
- jäännöskoksin lämpöarvo	17	13
- kiintoaineen tuntuva entalpia	1	1
- reduktiolämpö	0	0
- tase-ero	-2	0
	<u>218</u>	<u>167</u>

7. YHTEENVETO

Kokeet osoittivat että raakasuoan kaasutus ja suolojen erottaminen tuotekaasusta onnistuivat. Kaasuttimen virtaustekniseen toimintaan on kiinnitettävä huomiota likaantumisen välttämiseksi. Tuotekaasulle on tyypillistä matalassa kaasutuslämpötilassa toimittaessa korkea ter-
vapitoisuus. Suoloista yli 80 % jää hiiltojäännökseen pyrolyysin yh-
teydessä, mikä helpottaa niiden erottamista.

Kokeissa kävi ilmi, että suovan sumutus sekä syntyvän kiintoaineen partikkelikoon selvitys vaativat lisätutkimuksia ennenkuin kaupalli-
siin sovellutuksiin voidaan edetä. Meesauunin natriumin ja kaliumin
sietokyky pitää myös selvittää.

8. KIRJALLISUUTTA

1. VTT Symposium 75, s. 76 - 89.
2. Van Heiningen, A.R.P., Alén, R., Arpiainen, V.T.: Effect of liquor
type and pyrolysis rate on the steam gasification reactivities of
black liquors. TAPPI Proceedings 1992. International Chemical
Recovery Conference, Seattle. pp. 641 - 649.

3. Cox, C.J., Park, M.J., Wilson, C.A.K.: Use of a capillary tube viscometer for the determination of the flow behaviour of tall oil soap. Trans Inst. Prof. Eng. NZ Electr Mech Chem Eng Sect 10:1 (1983), pp. 24 - 28.
4. Arpiainen, V., Venelampi, Alen, R. and McKeough, P.: Rapid pyrolysis of black liquors under pressure. Julkaistaan.
5. Puumassan valmistus. Suomen paperi-insinöörien yhdistyksen oppi- ja käsikirja II, osa 2. Toimittanut Nils-Erik Virkola, Turku 1983.
6. McKeough, P., Mustalipeän terminen käsittely ja raakasuovan jalostus. JALO-seminaari, Matinkylä 21.5.1991.