



LÄMPÖPUUN VALMISTUKSESSA SYNTYVÄN TERVAN HYÖDYNTÄMINEN

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma	
Työn tekijä(t) Tiina Nevala	
Työn nimi Lämpöpuun valmistuksessa syntyvän tervan hyödyntäminen	
Päiväys 7.3.2018	Sivumäärä/Liitteet 32/0
Ohjaaja(t) Yliopettaja Merja Tolvanen, TKI-asiantuntija Mikko Laasanen	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia-ammattikorkeakoulu, Pohjois-Savon liitto/EAKR	
Tiivistelmä <p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, mihin lämpöpuun valmistuksessa sivutuotteena syntyvää tervapitoista jätenestettä voisi käyttää. Opinnäytetyö tehtiin osana Savolaisen ekopientalon modernit rakennusmateriaalit -hanketta. Opinnäytetyöhön kuului kirjallisuusselvitys ja kokeellinen osuus.</p> <p>Kirjallisuusselvityksessä perehdyttiin tervan valmistukseen ja käyttötarkoituksiin, pyrolyysinesteeseen ja bioöljyyn, ja niiden käsittelyyn. Kirjallisuusselvityksen tarkoituksena oli toimia tiedonlähteenä yhteistyökumppanina toimineelle lämpöpuuta valmistavalle yritykselle, heidän päättäessään mitä jätenesteelle tehdään jatkossa. Kirjallisuusselvityksessä selostetaan sekä Suomessa että ulkomailla tehtyjä tutkimuksia ja niiden tuloksia. Kokeellisessa osassa selvitettiin muutamia jätenesteen ominaisuuksia liittyen muun muassa sen käsiteltävyyteen, varastointiin, poltettavuuteen ja fraktiointiin.</p> <p>Nämä tulokset ovat suuntaa antavia, ja niiden pohjalta voidaan alkaa tekemään varsinaista tutkimusta, mikäli yhteistyökumppani päättää hyödyntää jätenestettä esimerkiksi polttoaineena tai pinnoitteena.</p>	
Avainsanat Pyrolyysi, bioöljy, lämpökäsiteltypuu, tervapäästö	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author(s) Tiina Nevala			
Title of Thesis Utilization of Tarry Wastefluid from the Production Of Thermally Modified Wood			
Date	March 7, 2018	Pages/Appendices	32/0
Supervisor(s) Mrs. Merja Tolvanen, Principal Lecturer, Mr. Mikko Laasanen, RDI Specialist			
Client Organisation /Partners Savonia University of Applied Sciences, Pohjois-Savon liitto/EAKR			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this thesis was to find out different uses for tarry wastefluid that is a side product from the production of thermally modified wood. The thesis was a part of a project called Savolaisen ekopientalon modernit rakenusmateriaalit. This thesis includes a literature review and an overview of the experimental part. The literature review focused on the production and use of tar, pyrolysis fluid and bio-oil, and their processing, burning.</p> <p>The purpose of the literature review was to act as a source of information for a company producing thermally modified wood when deciding what to do with the tarry wastefluid in the future. The literature review focused on both studies in Finland and abroad and the results of the experiments. In the experimental part, a few features of the waste fluid were studied related to its handling, storage, burnability and fractionation.</p> <p>These results are indicative and can be a base for the actual research if the partner decides to use wastefluid fractionation for example as fuel or in coating.</p>			
Keywords pyrolysis, bio-oil, thermally modified wood, woodtar waistematerial			

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	5
2	LÄMPÖPUU	7
2.1	Lämpöpuun valmistus	7
2.1.1	Lämpöpuun valmistus Suomessa	7
2.1.2	Plato-käsittely	8
2.1.3	Lämpöpuun valmistus Ranskassa	9
2.2	Lämmön vaikutus puuhun	9
3	PYROLYYSI	11
3.1	Pyrolyysinesteen käsittely ja kaupallistaminen.....	11
3.2	Teollisen mittakaavan prosessi eri fraktioiden erotteluun ja käsittelyyn	16
4	TERVAPITOISEN JÄTENESTEEN KÄYTTÖKOhteITA.....	19
4.1	Polttoaine.....	19
4.2	Tulevaisuuden käyttökohteita	21
5	TERVAJÄTTEEN KOKEELLINENOSUUS OPINNÄYTETYÖSSÄ.....	23
5.1	Materiaali ja menetelmät	23
5.2	Tulokset	26
5.3	Tulosten tarkastelu ja johtopäätelmät	28
6	POHDINTA.....	31
	LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT	32

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aiheena on lämpöpuusta syntyvän tervapitoisenjätenesteen hyödyntäminen osana lämpöpuun valmistusprosessia. Toimeksiantajana toimii Savonia-ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö on osa Savolaisen ekopientalon modernit rakennusmateriaalit -hanketta. Keskeisinä tavoitteina on selvittää mahdolliset tavat hyödyntää syntyvää tervapitoista jäteneestettä. Syntyvästä jätteestä halutaan myös tietoa sen koostumuksesta ja muista ominaisuuksista. Tavoitteena on laatia kirjallisuuskatsaus joka sisältää tulokset tervajätteen ominaisuuksista ja mahdollisista käyttökohteista tulevaisuudessa. Opinnäytetyö tehdään pääosin kesän 2017 aikana. Analyysit tehdään Savonia-ammattikorkeakoulun Opistotien yksikössä puutekniikan laboratoriossa.

Opinnäytetyö on osa Savolaisen ekopientalon modernit rakennusmateriaalit -hanketta (Savonia-amk, 1.1.2016 - 31.12.2018). Hankkeen päärahoittaja on Euroopan aluekehitysrahasto ja rahoittava viranomaisena Pohjois-Savon liitto. Hankkeen tarkoituksena on parantaa savolaisten paikallisyriyten energiatehokkuutta. Tärkein tavoite on selvittää miten rakennusmateriaaleja valmistava, jatko- hyödyntävä teollisuus ja rakennusmateriaalien kauppa voivat parantaa vähähiilisten ideoiden, tuotteiden ja palveluiden kaupallistamista. Yritysten kanssa selvitetään mitä liiketaloudellisessa mielessä vartenotettavia, vähähiilisyteen perustuvia vaihtoehtoja yritykset voisivat käyttää rakennusmateriaalien raaka-aineina. Vähähiilisyys voi perustua esimerkiksi kierrätykseen tai uusiutuviin luonnonvaroihin riippuen yrityksestä. Joillain yrityksillä tuotannon energiatehokkuuden ja hukkamateriaalien käyttäminen hyödyksi tuotantoprosessissa voi muodostua selvitystyön päätavoitteeksi.

Yksi hankkeessa mukana olevista yhteistyökumppaneista on savolainen lämpöpuuta valmistava yritys. Yhteistyöyritys työllistää 80 henkilöä kolmessa eri tuotantolaitoksessa ja myyntikonttorissa, neljässä eri toimipisteessä. Yhtiön vuotuinen tuotantokapasiteetti on 105 000 m³ ja se on maailman johtava lämpöpuun tuottaja. Yrityksen tuotteista noin 94 % menee vientiin. Yritys käyttää PEFC-sertifioitua pohjoisen mäntyä ja kuusta. Ainoastaan terveoksailet, latvatukista peräisin olevat sydänpuut kelpaavat tuotantoon. Yrityksen käyttöön patentoitu tuotantoprosessi perustuu puun asteittaiseen lämpökäsittelyyn. Lämpökäsittelyn johdosta puun kemialliset ja fyysiset ominaisuudet muuttuvat. Suomessa käytössä oleva lämpöpuuprosessi käyttää vain lämpöä ja vesihöyryä puun käsittelyyn. Lämpöpuu soveltuu sisä- ja ulkotilojen verhoiluun, ikkunan karmeihin ja puitteisiin, ulkokuonekaluihin ja terasseihin. Valmiin lämpöpuun kosteusprosentti on noin 4 - 7 %. Lämpökäsittely parantaa puun sään- ja lahonkestävyyttä.

Yhteistyöyrityksessä ryhdytään selvittämään keinoja hyödyntää lämpöpuun valmistuksessa sivutuotteena syntyvää tervapitoista jäteneestettä. Aiemmin yritys on hävittänyt jäteneesteen ongelmajätteenä. Jäteneeste on kerätty ja lähetetty konteissa poltettavaksi Riihimäelle polttolaitokselle. Jäteneesteen käsittely ongelmajätteenä on kallista ja vaivalloista. Opinnäytetyössä tavoitteena on selvittää muita käyttökohteita jäteneesteelle. Lisäksi tavoitteena on laatia kirjallisuusselvitys, johon sisällytetään kokeellisen osuuden tutkimustulokset. Kirjallisuusselvityksessä tutustutetaan lukija erilaisiin pyrolyysinesteisiin sekä itsen pyrolyysiin. Kirjallisuusselvityksen avulla saadaan tietoa yleisimmistä testeistä ja analyyseistä joita pyrolyysinesteille suoritetaan. Kokeellisessa osuudessa tehdään muutamia

yleisimpiä pyrolyysinesteelle tehtäviä analyysejä. Osa analyyseistä suoritettiin teollisia linkoja maa-
hantuovan yrityksen yhteistyökumppanin laboratorioissa, Saksassa. Analyysien avulla pyritään ym-
märtämään jätenestemme fyysisiä ominaisuuksia ja kemiallista koostumusta. Analyysien tulosten
pohjalta lähdetään miettimään vaihtoehtoisia käyttökohteita jätenesteelle.

2 LÄMPÖPUU

Puu materiaalina on luonnollinen ja ympäristöystävällinen. Puumateriaalissa ilmenevät viat kuten halkeilu ja taipuminen ovat merkittäviä haittoja sen käytössä. Puunlämpökäsittely on yksi tapa parantaa materiaalin ominaisuuksia. Tällä hetkellä lämpökäsiteltyä puuta on valmisteen ainakin Suomessa, Alankomaissa, Kanadassa ja Saksassa. (Priadi ja Hiziroglu 2013, 575.)

2.1 Lämpöpuun valmistus

Eri maissa puun lämpökäsittelyyn on kehitetty erilaisia menetelmiä. Näitä menetelmiä ovat suomalainen Thermo wood -käsittely, hollantilainen Plato wood-käsittely, ranskalainen Retification-käsittely ja saksalainen kuuma öljy -käsittely. Kaikille käsittelyille yhteistä on että puu käsitellään lähellä 200 °C:ta tai sen yli, useiden tuntien ajan, alhaisessa happipitoisuudessa. Käsittelyn tuloksena osa puun mekaanisista ominaisuuksista heikkenee mutta puun sään- ja lahonkestävyys paranee ilman kemikaalien lisäämistä. (Rapp 2001, 4 - 66.)

Lämpökäsittelypuun tutkimus alkoi 1930-luvulla Saksassa. Tutkimusta on viime vuosikymmeninä jatkettu pääosin Euroopassa. VTT yhdessä suomalaisen metsäteollisuuden kanssa on teettänyt useita laajoja tutkimuksia lämpöpuusta ja kehittänyt teollisenmittakaavan lämpöpuunkäsittelyyn menetelmän, Thermo wood-käsittely. Syynä sille miksi menetelmää ei ole aiemmin kaupallistettu on menetelmän monimutkaisuus teollisessa mittakaavassa. Esimerkiksi ilman suojakaasun käyttöä puu palaa käsittelyssä. Myös tasaisen lämpötilan saavuttaminen ilman pinnan hiillostumista oli aiemmin ongelmallista. Käsittely myös muutti puun mekaanisesti liian heikoksi, tehden siitä käyttökelvotonta useisiin käyttökohteisiin. (Rapp 2001, 4 - 66.)

2.1.1 Lämpöpuun valmistus Suomessa

Suomessa lämpöpuuta valmistetaan niin kutsutusti perinteisellä menetelmällä, Thermo wood -käsittelyllä. Perinteisissä valmistusmenetelmissä ei käytetä painetta eikä lisättyjä kemikaaleja. Lämpöpuun valmistus tapahtuu vain hyödyntämällä kuumuutta ja vesihöyryä. Lämpöpuun valmistuslaitokset tuottavat lämpönsä yleensä polttamalla öljyä mutta myös sahoilta tulevaa jätettä kuten kuorta, purua ja pölyä. Valmistuksen aikana tuulettimet kierrättävät ilmaa ja puut lastataan käsitte- lyä varten siten että ilma pääsee kiertämään tasaisesti. Vesihöyryä tarvitaan estämään puun palaminen, happipitoisuuden tulee tällöin olla alle 3 - 5 %. Arinan seinämällä on antureita jotka mittaavat lämpötilaa ja kosteuspitoisuutta ilmasta ja puukuormasta. Lämpöpuulaitosta ohjataan tietokoneella automaattisesti. Lämpöpuukäsittelyprosessi tallentuu ja se voidaan tarkistaa jälkikäteen. (Rapp 2001, 4 - 66; Kekkonen 2014, 35 - 38.)

Suomessa käytetty lämpöpuun käsittely voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen:

1) Lämpötilan nosto ja puun kuivaus korkeassa lämpötilassa; Puun lämpötila nostetaan nopeasti noin 100 °C:seen käyttäen lämpöä ja höyryä. Lämpötilan nostoa jatketaan 130 °C:een, jolloin puun

kosteuspitoisuus laskee lähes 0 %:iin. Vaiheen kesto vaihtelee 4 - 15 tunnin välillä riippuen puulajista ja puun aiemmista käsittelyistä.

2) Varsinainen lämpökäsittely; Kuivaus vaiheen jälkeen puun lämpötila nostetaan 185 - 230°C:een välille ja pidetään siellä 23 tuntia. Lämpötila ja käsittelyn kesto määräytyy käsiteltävän puun tulevas- ta käyttötarkoituksesta.

3) Jäähdytys ja kosteus; Viimeisessä vaiheessa lämpötila lasketaan vesi suihkutuksen avulla. Lämpötilan laskiessa tasolle 80 – 90°C puu kostutetaan uudestaan siten että sen kosteuspitoisuus nousee tasolle 4 - 7 %. Tämä vaihe kestää 5 - 15 tuntia riippuen lämpökäsittelyssä käytetystä lämpötilasta ja käsiteltävästä puusta.

Lämpöpuukäsittelyssä uunin lämpötila nostetaan hitaasti jotta puu kuivuu mahdollisimman tasaisesti ja hyvin. Mikäli käsiteltävä puumateriaali jää liian kosteaksi, itse lämpökäsittelyn aikana voi ilmeta halkeilua. Lämpökäsittelyn aikana lämpötila pyritään pitämään mahdollisimman tasaisena. Eri vaiheiden aikana on tärkeää, että puun ja ilman lämpötila ero ei ole liian suuri. Tämä vaikuttaa valmistuvan lämpöpuun laatuun.

Suomessa yleisesti käytettyjä puulajeja lämpöpuukäsittelyssä ovat mänty (*Pinus Sylvestris*) ja kuusi (*Picea Abies*). Käsiteltävän puun tulee olla hyvälaatuista, esimerkiksi oksankohdat saattavat aiheuttaa kuivuessaan ongelmia. Verrattuna lehtipuihin havupuumateriaali käsitellään kevyemmin lämpöpuukäsittelyssä. Tämä johtuu erilaisista puulajien käyttökohteista. Lämpökäsiteltyä havupuuta käytetään yleensä sisätiloissa kuten keittiönkaapeissa ja paneloinnissa.

Kaikkine vaiheineen Thermo wood -käsittely kestää jopa 36 tuntia. Merkittävin puumateriaalissa tapahtuva kemiallinen muutos on hemiselluloosan hajoaminen. Puusta haihtuu lämpötilan vaikutuksesta lisäksi erilaisia uuteaineita. Muita muutoksia ovat ligniinin ja selluloosien hajoaminen, joka on hitaampaa ja tapahtuu korkeammassa lämpötiloissa. Ensimmäiset kemialliset muutokset alkavat tapahtua jo 150 °C:n lämpötilassa. Pihkan poistuminen puusta lämpökäsittelyn aikana parantaa puun käsittelyä myöhemmissä vaiheissa. (Rapp 2001, 4 - 66; Kekkonen 2014, 35 - 38.)

2.1.2 Plato-käsittely

Puun Plato-käsittely koostuu kahdesta vaiheesta ja välissä tapahtuvasta kuivauksesta. Ensimmäisessä vaiheessa tuore tai ilmakeivunut puu käsitellään 160 - 190°C:een lämpötilassa, korkeassa paineessa. Puu kuivataan tavanomaisella kuivauskäsittelyllä jolloin sen kosteuspitoisuus laskee noin 10 %:iin. Toisessa vaiheessa kuiva, esikäsitelty puu lämmitetään uudelleen, 170 - 190°C:een lämpötilaan. Plato-menetelmä on käytössä muun muassa ranskassa.

Plato-käsittely sisältää:

1. Esilämmitys 4 - 5 tuntia
2. Kuivaus 3 - 5 päivää
3. Toinen lämmitys 14 - 16 tuntia
4. Tasaaminen 2 - 3 päivää. (Rapp 2001, 4 - 66.)

2.1.3 Lämpöpuun valmistus Ranskassa

Plato-menetelmän lisäksi Ranskassa on käytössä kaksi muuta menetelmää lämpökäsittelyn puun valmistamiseen. Retifikaatio-käsittelyssä (Retification) puu kuivataan 12 % kosteuspitoisuudessa jonka jälkeen se kuumennetaan hitaasti 210 - 240°C lämpötilaan tyypeä sisältävässä ilmassa (alle 2 % happea).

Toinen käsittely on nimeltään "Le bois perdue". Tässä käsittelyssä voidaan käyttää tuoretta puuta. Käsittelyn ensimmäisessä vaiheessa puu kuivataan uunissa. Tämän jälkeen puu kuumennetaan 230 °C lämpötilaan vesihöyryssä. Prosessissa oleva vesihöyry syntyy vedestä joka poistuu prosessin aikana puusta. (Rapp 2001, 4 - 66.)

2.2 Lämmön vaikutus puuhun

Puun ominaisuuksien muutoksiin lämpökäsittelyn aikana vaikuttavat muun muassa seuraavat tekijät:

- korkein käytetty lämpötila ja varsinaisen lämpökäsittelyn kesto
- lämpötilan vaihtelut
- lämpöpuukäsittelyn kokonaiskesto
- vesihöyryn käyttö ja käytetyn veden määrä
- puumateriaalin kuivaaminen ennen käsittelyä
- puunlaji ja sen erityisominaisuudet.

VTT:n selvityksen mukaan männyn, kuusen ja koivun lämpökäsittelyllä on seuraavia vaikutuksia:

- Väri muuttuu ruskeaksi tai tumman ruskeaksi.
- Puun kosteustasapaino ja kosteuspitoisuus laskee yli 50 %.
- Puun alttius turvota ja kutistua alenee 50 – 90 %.
- Puun kestävyys biologisia tekijöitä vastaan paranee.
- Puun mekaaniset ominaisuudet heikkenevät 0 - 30 %.
- Lämmönjohtokyky kasvaa 10 – 30 %.
- Pihka poistuu käsittelyn aikana puusta.
- Puu menettää painoaan 5 - 15 %.

Lämpöpuukäsittely tummentaa puun väriä. Se vähentää puun turpoamista ja kutistumista. Samalla kuitenkin jotkin lujuusominaisuudet heikkenevät.

Mänty soveltuu hyvin lämpöpuukäsittelyyn. Yleensä mäntyä käytetään ulkorakenteissa, joten se tulee käsitellä voimakkaammin lämpöpuukäsittelyllä. Näin saavutetaan parempi veden hylkivyyys. Vanhat oksankohdat saattavat kuivua ja tippua pois, tuoreet oksankohdat pysyvät paikoillaan käsittelyn jälkeenkin. Männyn käsittelyssä ongelmallista on puusta poistuva pihka joka pahimmillaan sotkee laitteistoa. Pihkan takia höyläminen on myös vaikeaa. Pihkan poistuminen puusta lämpökäsittelyprosessin aikana lisää kuitenkin männyn käyttökohteita.

Kuten mänty myös kuusi soveltuu hyvin ulkorakenteiden materiaaliksi lämpöpuukäsittelyn jälkeen. Kuusi ei kuitenkaan ole yhtä hyvä materiaalina kuin mänty. Tämä johtuu oksankohtien ja vuosirenkaiden löystymisestä käsittelyn aikana. Höyläminen nostattaa vuosirenkaat pintaan. Pihka muodostaa samanlaisen ongelman kuusen käytölle kuin männyllä. (Rapp 2001, 4 - 66; Lämpöpuuyhdistys ry 2003, 5 - 59.)

Lämpökäsiteltyä mäntyä ja kuusta käytetään yleensä ulkotiloissa kuten puutarhakalusteissa, ikkunankarmeissa ja ovissa. Mikäli puutavaralle halutaan parempi säänkesto, tulee lämpökäsittely suorittaa yli 200 °C lämpötilassa. (Rapp 2001, 4 - 66.) Vaikka lämpökäsittely parantaa puun säilyvyyttä, niin lämpökäsiteltyä puuta ei suositella käytettäväksi suorassa kosketuksessa maahan. (Lämpöpuuyhdistys ry 2003, 5 - 59).

3 PYROLYYSI

Lämpökäsittelyssä hyödynnetään kemiallista prosessia, pyrolyysiä. Pyrolyysi tapahtuu kun raaka-ainetta (puuta) kuumennetaan suljetussa hapettomassa tilassa. Suojakaasuna käytetty vesihöyry estää puun palamisen. Prosessissa puun uuteaineet poistuvat puusta pääosin nestemäisinä ja osittain synteesikaasuna. Pyrolyysiprosessit jaetaan hitaaseen ja nopeaan riippuen prosessin nopeudesta.

Hitaassa pyrolyysiprosessissa bioperäisen raaka-aineen esimerkiksi puun lämpötila nostetaan hitaasti haluttuun lämpötilaan kunnes hajoaminen on valmis. Prosessi tapahtuu hapettomissa olosuhteissa ja lämpöpuun valmistuksen aikana käytetään vesihöyryä suojakaasuna joka estää puun palamisen. Puumateriaalin hitaassa pyrolyysiprosessissa syntyvän pyrolyysiöljyn jakauma on 35 % biohiiltä, 30 % bioöljyä ja 35 % synteesikaasua. Hidaspyrolyysiprosessi kestää minuuteista tunteihin riippuen muun muassa raaka-aineesta, palakoosta ja lämmityksestä. Hidaspyrolyysillä valmistuvassa nesteessä on paljon hyödyllisiä yhdisteitä. Näitä yhdisteitä voidaan hyödyntää muun muassa elintarvikkeiden lisäaineina, mausteina, polymeereina, pinnoitteina, liima-aineina, lääkemolekyyleinä, aromeina, parfyymeina ja torjunta- ja suoja-aineina. (Vainio, Helle ja Hynönen 2013, 3 - 16.)

3.1 Pyrolyysinesteen käsittely ja kaupallistaminen

Bioöljy tai pyrolyysineste on biomassasta lämpökäsittelyprosessilla valmistettavaa nestemäistä polttoainetta. Yleisimmin käytetty biomassassa on puuta mutta periaatteessa mitä tahansa muuta bioperäistä raaka-ainetta voidaan hyödyntää. Bioöljyllä on omat hyötynsä verrattuna perinteisiin polttoaineisiin. Eräs bioöljyn käytön merkittävimmistä hyödyistä on mahdollisuus hyödyntää uusiutuvia raaka-aineita sen valmistuksessa. Bioöljyllä voidaan mahdollisesti tulevaisuudessa korvata kalliita ja ympäristölle haitallisia fossiilisia polttoaineita. (Vainio ym. 2013, 3 - 16)

Bioöljy on ulkonäöltään tumman ruskeaa, paksua nestettä. Se on hapanta, pH noin 2,6 ja sisältää sekä vettä että kiintoaineita. Vesipitoisuus vaihtelee mutta on yleensä 20 – 25 %. Tehollinen lämpöarvo on suurin piirtein samaa luokkaa kuin puupelleteillä. Bioöljyn valmistuksessa käytetyllä orgaanisella raaka-aineella on suuri vaikutus bioöljyn koostumukseen ja muihin ominaisuuksiin kuten laatuun ja saantoon.

Suomessa ollaan kiinnostuneita hyödyntämään puuta uusilla menetelmillä. Paperiteollisuus ja puun vienti ovat viime vuosikymmeninä heikentyneet. Metsäteollisuus on panostanut voimakkaasti bioöljyjalostamoihin liittyvään tutkimukseen. Tulevaisuudessa bioöljyjalostamoissa voidaan mahdollisesti erottaa puussa olevia kemiallisia yhdisteitä ja jalostaa niistä tuotteita. Tällaisia uusia tuotteita ovat uudet polttoaineet kuten biodiesel ja bioetanolit mutta näiden lisäksi tulevaisuuden tuotteita ovat erilaiset biopolymeerit ja biokemikaalit elintarvike-, lääke- ja kosmetiikkateollisuuden käyttöön. Bioöljyn tavanomaisin käyttökohde on tuottaa lämpöenergiaa polttamalla sitä. Bioenergian käytöllä voidaan parantaa Suomen energiaomavaraisuutta sekä torjua ilmastonmuutosta. Biopolttoaineiden kilpailukyky on viime vuosina parantunut muun muassa fossiilisten polttoaineiden hintojen nousun, uusiutuvien energiamuotojen tukitoimien ja päästökaupan, myötä.

Bioöljyä tulee säilöä ja käsitellä happamia olosuhteita kestävässä astioissa ja säiliöissä. Varastointilämpötilaksi suositellaan alle 20 °C koska tätä korkeammassa lämmössä polttoaineen ikääntyminen kiihtyy. Tyypillisesti bioöljy säilyy muuttumattomana varastoituna noin puoli vuotta. Tämän jälkeen bioöljyssä alkaa esiintyä ikääntymistä joka johtuu kemiallisista reaktioista orgaanisessa aineessa.

Pyrolyysiprosessi edellyttää käytetyltä puu raaka-aineelta tasalaatuisuutta. Bioöljy on tuotteena hiili-dioksidineutraali, sen poltossa vapautuva hiilidioksidi on sitoutunut biomassaan kasvuvaiheessa ja on täten osa hiilen kiertoa luonnossa. Bioöljy on myös lähes rikitön polttoaine. (Vainio ym. 2013, 3 - 16)

Pyrolyysinesteet eroavat monin tavoin tavanomaisista polttoaineista sekä fyysisiltä että kemiallisilta ominaisuuksiltaan. Pyrolyysinesteet omaavat yleensä korkean vesipitoisuuden, ovat happamia, niiden lämmitysteho on noin puolet mineraaliöljyn vastaavasta ja ne ikääntyvät lämmön vaikutuksesta. Pyrolyysinesteet ovat hyvin polaarisia sisältäen runsaasti happea. Tämä aiheuttaa sen että pyrolyysinesteet hapettuvat voimakkaasti toisin kuin mineraaliöljyt. Tärkeimpiä ominaisuuksia nestemäiselle polttoaineelle sen käytettävyyden kannalta ovat muuttumattomuus, tasalaatuisuus tai homogeenisuus, alhainen vesipitoisuus, viskositeetti, tiheys, kiintoainepitoisuus ja jossain määrin sen kemiallinen koostumus. Pyrolyysinesteen muuta käyttöä ajatellen muita tärkeitä ominaisuuksia ovat faasien määrä, happamuus ja tarkka kemiallinenkoostumus.

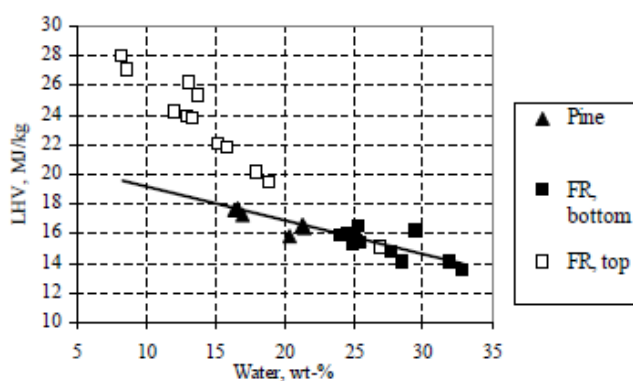
Pyrolyysinesteen tutkimuksessa nestemäisen näytteen käsittely on oltava huolellista. Pyrolyysinesteestä voidaan määrittää tarkasti hiilen, vedyn ja veden määrä, sekä tiheys. Hapen määrittämisessä tulokset ovat vaihtelevia ja kaikki menetelmät eivät sovellu pyrolyysinesteelle. Typen, viskositeetin, pH:n ja kiintoaineiden osalta tulokset ovat hyvin vaihtelevia. (Oasmaa ja Peacocke 2001, 5 - 57.)

Puusta saadaan 65 – 70 % käytettyyn määrään nähden pyrolyysinestettä nopealla pyrolyysiprosessilla. Pyrolyysinesteen sisältämä hiili ja tuhka vaikuttavat nesteen ikääntymiseen, kiihdyttäen hidasta polymerisaatiota. Tämä hidasta polymerisaatio nostaa kerätyn nesteen viskositeettia. Vaikka sekundäriset reaktiot vähenevät pyrolyysinesteessä lämpötilan 350 °C alapuolella, jotkin reaktiot jatkuvat aina huoneenlämpöön saakka. Nämä reaktiot vaikuttavat pyrolyysinesteen epävakaiseen olemukseen ja ikääntymiseen. Yleensä pyrolyysineste on yksi faasinen neste, joka sisältää vaihtelevia määriä kiintoaineita. Kiintoaineet vajoavat hiljalleen painovoiman vaikutuksesta pyrolyysinesteen pohjalle. Jos pyrolyysineste sisältää runsaasti vettä, yleensä 30 %, muodostaa neste silloin kaksi faasia.

Joillekin orgaanisille raaka-aineille on tyypillistä että ne muodostavat kaksi faasia tai enemmän pyrolyysinesteenä. Tällaisia raaka-aineita ovat muun muassa hakkuujäte, puun kuori ja mänty. Varsinkin mänty muodostaa astian pohjalle ohuen lieterkerroksen sisältämiensä terpeenien takia. Orgaaniset raaka-aineet jotka sisältävät korkeita määriä hiilivedyille liukoisia yhdisteitä ja alkalimetalleja ovat myös taipuvaisia muodostamaan useita faaseja pyrolyysinesteenä. Hakkuujäte tuottaa pyrolyysinesteen, jossa on yläfaasi (10 – 20 %) joka sisältää runsaasti erilaisia uuteaineita ja pohjafaasin (80 - 90 %). Yläfaasin määrä riippuu raaka-aineen koostumuksesta ja prosessi- ja tuotekeräysolosuhteista.

Pyrolyysinestettä tutkittaessa tulee näyttöä sekoittaa hyvin joko käsin tai magneettisekoittimella. Mikäli näyte on vastakerätty, homogeeninen ja sen viskositeetti on alhainen, näyte alkaa erottua so- pivissa varasto-oloissa vasta 6 - 12 kuukauden kuluttua. Ennen varsinaista erottumista vain kiintoai- neet vajoavat hiljalleen näytteen pohjalle. Näytteen kuumentamista yli 50 °C:seen pitkiksi ajoiksi tu- lee välttää haihtuvien yhdisteiden karkaamisen ja viskositeetin kasvun takia. Pyrolyysineste on kemi- allisesti epävakaata ja kuumentaminen aiheuttaa viskositeetin kasvua. Jos tutkittava näyte on vanha ja huonolaatuinen, tulee sitä sekoittaa jatkuvatoimisesti varastoinnin aikana jotta vältetään näytteen erottumiselta ja kerrostumiselta. Vanhentunut ja erottunut näyte voidaan homogenisoida ainoastaan lisäämällä jotakin polaarista liuotinta esimerkiksi alkoholia. Myös erilaiset hapot toimivat hyvin ho- mogenisoinnissa mutta samalla laskevat pH:ta.

Mikäli pyrolyysinestettä on tarkoitus käyttää nestemäisenä polttoaineena, tulee veden määrään kiin- nittää huomiota. Veden määrä aiheuttaa ongelmia vasta kun sen osuus on 20 % tai enemmän. Vesi muun muassa aiheuttaa korroosiota ja alentaa polttoaineen tehokkuutta. Pyrolyysineste sisältää vaihtelevia määriä kiintoaineita riippuen pyrolyysi-prosessista ja käytetystä orgaanisesta raaka- aineesta. Puusta saadut pyrolyysinesteet sisältävät vain alhaisia määriä typpeä ja rikkiä. Pyro- lyysinesteen tiheys on riippuvainen veden määrästä. Tyypillinen tiheys on 1,2 - 1,3 kg/dm³. Neste- mäisen polttoaineen viskositeetti vaikuttaa muun muassa sen pumpattavuuteen ja ruiskutettavuus- teen. Polttoaineille määritetään yleensä kaksi lämpöarvoa. Korkeampi lämpöarvo, HVV ja alempi lämpöarvo eli LHV. Pyrolyysinesteen lämpöarvot korreloivat nesteen sisältämän veden määrän kans- sa. (kuva 1.)



KUVA 1. Pyrolyysinesteen lämpöarvon (LHV) muutos suhteessa sen sisältämään vesimäärään. Ku- vassa pine:männyn pyrolyysineste, FR, bottom: hakkuujätteen (forest residue) pyrolyysinesteen ala- faasi ja FR, top: hakkuujätteen pyrolyysinesteen yläfaasi. (Oasmaa ym. 2001, 5 - 57.)

Korkein vesimäärä hakkuujätteelle on 33 % jonka jälkeen tapahtuu faasien erottuminen kahteen faasiin. Hakkuujätteestä saadun pyrolyysinesteen alhainen leimahduspiste (flash point) noin 40 - 50 °C johtuu nesteen sisältämistä alhaisen kiehumispisteen omaavista haihtuvista yhdisteistä. Korkean vesipitoisuuden ja happipitoisuuden lisäksi pyrolyysinesteen syttyvyyttä alentaa sen sisäl- tämä suuri määrä haihtumattomia yhdisteitä. Pyrolyysinesteen ominaisuuksiin vaikuttaa merkittävä- sti muun muassa käytetty orgaaninen raaka-aine, itse pyrolyysiprosessi ja talteen otettu pyrolyysin-

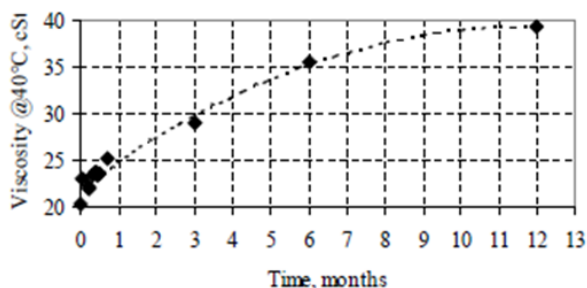
te. Pyrolyysinesteen pH on alhainen johtuen sen sisältämistä haihtuvista hapoista, jotka ovat pääosin etikkahappoa ja muurahaishappoa.

Vesi on liuenneena pyrolyysinesteessä. Pyrolyysineste on seos vettä, vesiliukoisia yhdisteitä ja veteen liukenemattomia yhdisteitä jotka ovat pääosin oligomeerisia materiaaleja. Pyrolyysineste seoksen eri komponenttien suhteet riippuvat orgaanisesta raaka-aineesta josta pyrolyysineste on valmistettu, pyrolyysinesteen valmistus prosessista ja varastointi oloista. Ligniini-pohjaisia oligomeereja on 30 – 40 % nesteestä, veden määrä vaihtelee 20 – 30 % välillä. Tällaisessa tapauksessa pyrolyysineste on yksi faasinen johtuen sen sisältämistä polaarista karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmistä. Faasien erottuminen tapahtuu yleensä korkeammassa vesipitoisuudessa ja/tai mikäli on käytetty runsaasti ligniinipitoisia materiaaleja. Faasien erottumisessa painava pääosin ligniini-pohjainen faasi erottuu kevyemmästä vesipohjaisesta faasista. Tämän kaltainen faasien erottuminen tapahtuu esimerkiksi tuoreessa pyrolyysinesteessä jossa käytetyn orgaanisen raaka-aineen kosteuspitoisuus on ollut liian korkea, yli 15 painoprosenttia.

Erilaiset pyrolyysinesteet eroavat vesiliukoisuutensa osalta. Lisäämällä vettä pyrolyysinesteeseen faasien erottuminen voidaan saada aikaiseksi. Lisäämällä vettä ligniini-pohjainen raskas faasi saadaan erottumaan kevyemmästä vesipohjaisesta faasista. Veteen liukenemattomien yhdisteiden määrä vaihtelee pyrolyysinesteillä. Hakkuujätteellä ja puuperäisellä pyrolyysinesteellä veteen liukenemattomien yhdisteiden määrä on 32 - 35 painoprosenttia. Uuteaineet on sisälletty veteen liukenemattomien yhdisteiden määrään.

Pyrolyysinesteen polarisuus vaikuttaa merkittävästi nesteen liukoisuuteen erilaisilla liuottimilla. Pyrolyysinesteet eivät ole stabiileja johtuen niiden sisältämistä herkästi reakoivista, happea sisältävistä yhdisteistä. Näiden lisäksi pyrolyysinesteet sisältävät alhaisen kiehumispisteen sisältäviä haihtuvia yhdisteitä. Ollessaan ilman kanssa tekemisissä kevyet ja herkästi haihtuvat yhdisteet karkaavat pyrolyysinesteestä. Tämä aiheuttaa voimakasta hajua ympäristöön ja happi kiihdyttää polymerisaatiota. Polymerisaation seurauksena kiintoaineet erottuvat pyrolyysinesteestä ja muodostavat lietettä astian pohjalle. Pyrolyysinesteen ikääntymisen vuoksi varastointiin, käsittelyyn ja kuljetukseen tulee suorittaa ilmatiiviissä säiliöissä.

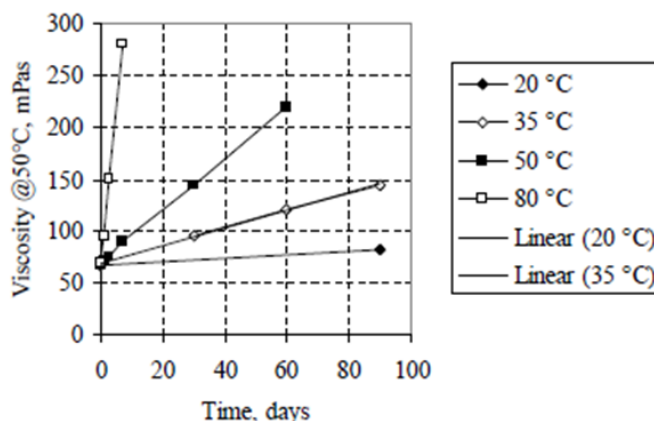
Pyrolyysinesteet sisältävät yhdisteitä jotka varastoidessa ja käsiteltäessä voivat reagoida itsensä kanssa muodostaen suurempia molekyyliä. Pääosin nämä kemialliset reaktiot ovat polymerisaatiota kaksoissidoksen omaavilla yhdisteillä, mutta myös eetteröinti ja esteröinti reaktioita, hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmien yhdisteillä. Näiden reaktioiden sivutuotteena syntyy vettä. Ikääntymisreaktiot ovat nopeimmillaan tuoreella pyrolyysinesteellä ja hidastuvat ajan myötä. (kuva 2). Pyrolyysinesteen lämmittämiseen suositellaan epäsuoraa, lämpöä johtavan pinnan avulla esimerkiksi vesihauteella. Varastointiin ja käsittelyyn suositellaan alle 50 °C lämpötiloja.



KUVA 2. Viskositeetin suureneminen vuoden varastoinnin aikana (Oasmaa ym. 2001, 5 - 57.)

Kuumennettaessa pyrolyysinestettä voidaan havaita kolme eri vaihetta (Oasmaa ym. 2001, 5 - 57):

1. Nesteen paksuuntuminen. Nestein viskositeetti kasvaa pääosin polymerisaatio reaktioiden johdosta. Pyrolyysinesteen viskositeetti kaksinkertaistuu noin vuodessa. (kuva 3.) Viskositeetin kasvu nopeutuu, mikäli pyrolyysinestettä kuumennetaan. Viskositeetin muutokset vaihtelevat erilaisten pyrolyysinesteiden välillä.
2. Faasien erottuminen. Ikääntymisreaktioiden sivutuotteena syntyy vettä. Kun pyrolyysinesteen vesipitoisuus ylittää 30 % erottuu kevyempi vesipitoinen faasi raskaammasta faasista.
3. Lietettä muodostuu astian pohjalle, mikäli pyrolyysinestettä kuumennetaan yli 140 °C.



KUVA 3. Puun pyrolyysinesteen viskositeetin muutos 20 - 80°C:n lämpötiloissa, 0 - 100 vuorokauden välillä. (Oasmaa ym. 2001, 5 - 57.)

Männystä saadun pyrolyysinesteen viskositeetin muutos vuorokauden aikana 80 °C lämpötilassa vastasi vuoden aikana tapahtuvaa viskositeetin muutosta huoneenlämpötilassa. Hakkuujätteen korkeamman vesipitoisuuden vuoksi kuumentaminen aiheutti faasien erottumisen eikä viskositeettia voitu määrittää. Kaupallista käyttötarkoitusta varten pyrolyysinesteen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet tulee selvittää. (Oasmaa ym. 2001, 5 - 57.)

3.2 Teollisen mittakaavan prosessi eri fraktioiden erotteluun ja käsittelyyn

Pyrolyysin seurauksena puun selluloosasta ja hiilihydraateista muodostuu alifaattisia yhdisteitä kuten rasvoja ja niiden estereitä sekä parafiinihiilivetyjä. Ligniinistä syntyy aromaattisia yhdisteitä kuten fenoleja, kreosoleja ja guajakoleja. Terva sisältää myös pihkasta peräisin olevia terpeenejä ja hartsihappoja. (Pyötsä 2016, 8 - 9.)

Pyrolyysinestettä voidaan halutessa erotella fraktioihin eri menetelmillä. Fraktioihin erottelulla pyritään yleensä saamaan erilleen hyödyllisiä yhdisteitä ja parantamaan pyrolyysinesteen ominaisuuksia. Esimerkiksi polttoaineeksi hyödynnettävästä pyrolyysinesteestä halutaan yleensä poistaa vesifaasi. Tällöin jäljelle jäävän pyrolyysinesteen lämpöarvo paranee. Mikäli pyrolyysinestettä ollaan kiinnostuneita hyödyntämään pinnoitteena, voidaan fraktioihin erottelun avulla laskea vesipitoisuutta ja poistaa nesteessä olevat kiinteät osat.

Bioöljy on useiden yhdisteiden muodostama seos. Näillä eri yhdisteillä on eri kiehumispisteitä. Bioöljyssä tapahtuukin herkästi erilaisia reaktioita lämpötilan muutoksista johtuen. Bioöljyjen erotteluun on aiemmissa tutkimuksissa käytetty useita erilaisia menetelmiä kuten nestekromatografia, uuttaminen, sentrifugointi ja tislauk. Nestekromatografialla saadaan erotettua aromaattisia ja tyydyttyneitä hiilivetyjä mutta sen hinta nousee muutoin liian korkeaksi. Uuttamisella saadut tulokset ovat olleet huonoja johtuen runsaasta flokkulaatiosta. Sentrifugointi soveltuu yksinkertaiseksi alkukäsittelyksi. Menetelmistä lupaavin fraktioiden erotteluun onkin tislauk, erityisesti molekyylitislauk. Molekyylitislauk on yleisesti käytetty menetelmä esimerkiksi lääketeollisuudessa, elintarviketeollisuudessa ja petrokemian teollisuudessa. (Wang, Gu, Liu, Yao, Guo, Luo ja Cen 2009, 738 - 743.)

Tervapitoinen jäteneste sisältää runsaasti erilaisia yhdisteitä. Tässä opinnäytetyössä tutkittavan jätenesteen sisältämiä kemiallisia yhdisteitä ei selvitetty. Männyn pyrolyysinesteen kemiallista koostumusta on kuitenkin tutkittu ja nämä tulokset ovat suuntaa-antavia myös tutkimamme jätenesteen osalta (taulukko 1. ja taulukko 2.) Taulukoissa 1 ja 2 on listattu erilaisia yhdisteitä mitä männyssä ja Mongolian männyssä on analysoilla löydetty. Mongolian mänty on suomalainen metsämännyn muunnos. (Wang ym. 2009, 738 - 743; Lehto, Oasmaa, Solantaus, Kytö ja Chiaramonti 2013, 178 - 188.)

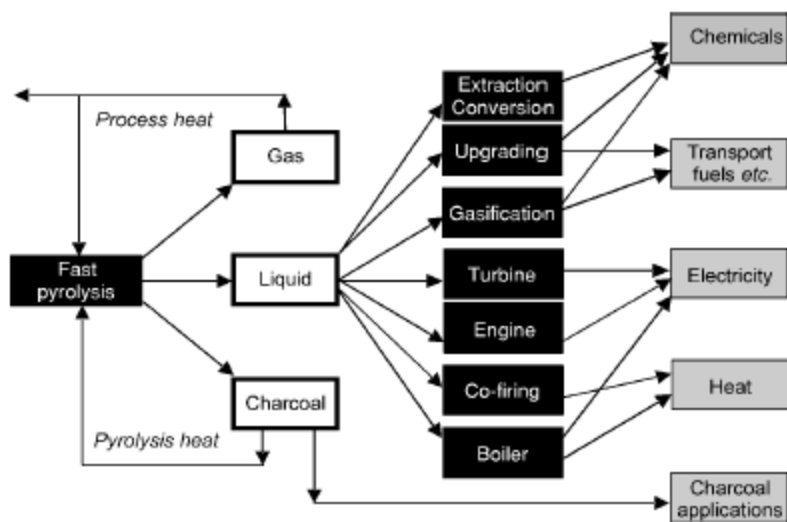
TAULUKKO 1. Männystä saadun pyrolyysinesteen koostumus (Lehto ym. 2013, 178 - 188)

Fast Pyrolysis Bio-Oil (Pine)		wet	dry	C	H	N	O
Whole oil		23,9	0	53,3	6,5	0,08	40
Water		wt-%	23,9	0			
Acids		wt-%	4,3	5,6	40,0	6,7	0
Formic acid		wt-%		1,5			
Acetic acid		wt-%		3,4			
Propionic acid		wt-%		0,2			
Glycolic acid		wt-%		0,6			
Alcohols		wt-%	2,2	2,9	37,5	12,5	0
Ethylene glycol		wt-%		0,3			
Methanol		wt-%		2,6			
Aldehydes, ketones, furans, pyrans		wt-%	15,4	20,3			
Nonaromatic Aldehydes		wt-%		9,72	40,0	6,7	0,0
Aromatic Aldehydes		wt-%		0,009			
Nonaromatic Ketones		wt-%		5,36	48,6	8,11	0,0
Furans		wt-%		3,37			
Pyrans		wt-%		1,10			
Sugars		wt-%	34,4	45,3	44,1	6,6	0,1
Anhydro-β-D-arabino-furanose, 1,5-		wt-%		0,27			
Anhydro-β-D-glucopyranose(Levoglucozan)		wt-%		4,01			
Dianhydro-α-D-glucopyranose, 1,4:3,6-		wt-%		0,17			
Hydroxy, sugar acids		wt-%					
LMM lignin		wt-%	13,4	17,7	68	6,7	0,1
Catechols		wt-%		0,06			
Lignin derived Phenols		wt-%		0,09			
Guaiacols (Methoxy phenols)		wt-%		3,82			
HMM lignin		wt-%	1,95	2,6	63,5	5,9	0,3
Extractives		wt-%	4,35	5,7	75,4	9,0	0,2
Fatty acids		wt-%					
Triglycerides		wt-%					
Resin acids		wt-%					

TAULUKKO 2. Yleisimmät yhdisteet Mongolian männyn pyrolyysinestessä. (Wang ym. 2009, 738 - 743.)

No.	RT(min)	Compounds	Area (%)
1	8.73	2-Propanone,1-hydroxy	10.62
2	10.7	Acetic acid	6.32
3	11.76	Butanediol	4.51
4	12.23	Propanoic acid	3.09
5	12.76	2-Furanaldehyde,5-methyl-	5.60
6	15.10	2(5H)-Furanone	2.30
7	15.17	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy	2.00
8	15.85	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl-	3.66
9	16.10	Phenol,2-methoxy	3.82
10	16.29	Phenol,2-methyl-5-(1-methylethyl)	2.08
11	17.12	Phenol,2-methoxy-4-methyl-	3.39
12	17.57	Phenol	7.21
13	20.85	Phenol 2-methoxy-6-(1-propenyl)-	2.68
14	20.94	Cinnamic acid,o-hydroxy	0.20
15	22.18	5-hydroxymethyl-2-furaldehyde	2.94
16	22.71	Vanillin	2.90
17	23.76	1, 2-Benzenediol	8.78
18	24.46	1,3-Benzenediol,2-methyl-	6.65
19	25.62	4-Eethylcatechol	2.74
20	36.81	1,6-anhydro-β-glucopyranose	2.45

Pyrolyysiprosessista riippuen syntyy prosessissa kaasua, nestettä ja hiiltä. Prosessissa syntynyttä kaasua ja hiiltä hyödynnetään yleensä paikanpäällä polttamalla. Pyrolyysiprosessin tarkoitus voi myös olla valmistaa hiiltä kuten grillihiiltä. Pyrolyysinestettä voidaan hyödyntää usein eri tavoin, joista yleisin on energiana. Yleensä pyrolyysinestettä hyödynnetään paranneltuna esimerkiksi turbiineissa ja moottoreissa. Pyrolyysinestestä voidaan erottaa myös hienompia kemiallisia yhdisteitä fraktioimalla. Pyrolyysinesteen ominaisuuksia voidaan lisäksi parantaa, jolloin se soveltuu ajoneuvojen polttoaineeksi. (kuva 4; Bridgewater 2004, 21 - 31.)



KUVA 4. Pyrolyysinesteen monet eri käyttökohteet (Bridgewater 2004, 21 - 31)

4 TERVAPITOISEN JÄTENESTEEN KÄYTTÖKOHTTEITA

Pohdittaessa mahdollisia käyttötarkoituksia syntyvälle jäteneesteelle on otettava huomioon jäteneesteen koostumus ja sen vaihtelut, jäteneesteen käyttäytyminen varastoitaessa, kuljetuksen aikana ja lämpötilan vaihteluihin, syntyvän jätteen määrä, olemassa oleva tekniikka jäteneesteen käsittelyyn teollisessa mittakaavassa ja sen hinta, saatavuus, markkinat uudelle tuotteelle ja tuotteistamiseen liittyvät kulut. Mitä jäteneesteelle päädytäänkään yhteistyöyrityksen toimesta tekemään, niin tulee saatavan hyödyn kattaa itse muutoksista syntyvät kulut ja vaiva. Tässä opinnäytetyössä onkin perehdytty olemassa oleviin tutkimuksiin ja niiden tuloksiin puusta saatavan pyrolyysinesteen osalta.

4.1 Polttoaine

Pyrolyysinesteen yleisin käyttötapa on muuttaminen lämpöenergiaksi polttamalla. Vaikka bioöljyn lämmöntuotto ei perinteisiä polttoaineita vastaakaan, on se silti varteenotettava vaihtoehto. Pyrolyysineste tai bioöljy valmistetaan uusiutuvasta materiaalista jolloin sen hiilijalanjälki on huomattavasti pienempi kuin raskaalla polttoöljyllä. Bio-öljyn lämmitysarvo on noin 60 % pienempi kuin raskaan polttoöljyn. Tämä johtuu muun muassa korkeasta vesipitoisuudesta ja happimäärästä verrattuna raskaaseen poltto-öljyyn. (taulukko 3; Dinesh, Pittman ja Steele 2006, 848 - 850.)

TAULUKKO 3. Pyrolyysinesteen ja raskaan poltto-öljyn ominaisuuksien vertailu. (Dinesh ym. 2006, 848 - 850).

physical property	Value	
	bio-oil	heavy fuel oil
moisture content (wt %)	15–30	0.1
pH	2.5	
specific gravity	1.2	0.94
elemental composition (wt %)		
C	54–58	85
H	5.5–7.0	11
O	35–40	1.0
N	0–0.2	0.3
ash	0–0.2	0.1
HHV (MJ/kg)	16–19	40
viscosity, at 500 °C (cP)	40–100	180
solids (wt %)	0.2–1.0	1
distillation residue (wt %)	up to 50	1

^a Data taken from ref 59 with permission from the American Chemical Society.

Jotta pyrolyysiöljyä voidaan käyttää lämpöenergian tuottoon tulee sen täyttää tietyt vaatimuksia. Näitä vaatimuksia ovat muun muassa että pyrolyysinesteen tulee pysyä homogeenisenä vähintään 7 vuorokauden varastoinnin ajan, vesipitoisuus saa olla enimmillään 26 % ja korkeamman lämmitysarvon tulee olla vähintään 18 MJ/kg ja alemman lämmitysarvon vähintään 16 MJ/kg. (taulukko 4; Oasmaa ym. 2001, 5 - 57.)

TAULUKKO 4. Ominaisuuksia joiden tulee täytyä käytettäessä pyrolyysinestettä polttoaineena. (Oasmaa ym. 2001, 5 - 57.)

	Diesel engine tests by Wärtsilä		Tests at Birka Combustion
	Specifications	Allowable variation (10%) for a container (surface/bottom)	Specifications
Homogeneity	7-day storage	no phase-separation	-
Water, wt%	max 26	max 10% difference, max 26	max 25
HHV, MJ/kg	min 18	max 10% difference,	min 19
LHV, MJ/kg	min 16	min 18 and 16	min 17
Ash, wt%	max 0.1	0-0.1	max 0.1
Solids, wt%	max 1	0-1	max 1
<50 µm	100	-	-
<25 µm	min 90	-	-

Pyrolyysinesteen poltosta syntyviä savukaasuja on tutkittu useissa eri tutkimuksissa. Bio-öljyn päästöt muistuttavat kevyen ja raskaan poltto-öljyn päästöjä. Bio-öljyn hiukkaspäästöt saattavat olla korkeammat. Rikinoksidien (SOx) päästöjä ei bio-öljyn poltosta synny. Bio-öljyn polttamisesta syntyviin päästöihin vaikuttaa sen kiintoaine-, metalli-, vesi- ja typpipitoisuus. Bio-öljyn synnyttämät typen oksidipäästöt (NOx-päästöt) johtuvat pääosin polttotekniikasta ja niiden määrää voidaan vähentää esimerkiksi alemmalla liekin lämpötilalla. Riippuen polttojärjestelmästä ja bio-öljyn koostumuksesta, poltettaessa syntyvät hiilimonoksidipäästöt (CO₂) voivat olla hiukan korkeammat kuin mineraaliöljyllä. Bio-öljyn poltosta syntyvät hiilimonoksidipäästöt ovat kuitenkin yleensä hyväksyttävissä rajoissa. Bio-öljyn hiukkaspäästöissä on suuria eroja erilaisten bio-öljyjen välillä. Tehokkaalla polttotekniikalla nämä hiukkaset ovat kuitenkin pääosin tuhkaa. (taulukko 5.)

TAULUKKO 5. Bioöljyn poltosta syntyvät savukaasut. (Lehto ym. 2013, 178 - 188).

Parameter	Unit	Average
O ₂ content	vol % dg	4,5
CO ₂ content	calculated vol % dg	12,7
CO content	ppm dg	13
Dust content	mg/m ³ ndg	158
Spec dust emission	mg/MJ	68
NO _x content	ppm	71
NO _x	mg/m ³ ndg	145
NO _x emission	mg/MJ	62
SO ₂ content	ppm	< 2
Spec. gas flow*	m ³ ndg/MJ fuel	0,43

* Theoretically from oil analysis and measured O₂ content. dg = dry gas

Erialaisten pyrolyysinesteiden ja bioöljyn poltosta syntyviä savukaavuja on tutkittu. (taulukko 6.) Eri-tyisesti esitetyt männyn ja kuusen pyrolyysinesteen savukaasujen analyysin tulokset ovat suuntaa-antavia tutkimamme tervapitoisen jätenesteen osalta. Männyn ja kuusen bio-öljyjen päästöt eivät eroa merkittävästi jalopuiden tai eukalyptuksen tuloksista. (Lehto ym. 2013, 178 - 188.)

TAULUKKO 6. Erialaisten pyrolyysinesteiden savukaasujen koostumuksia. (Lehto ym. 2013, 178 - 188).

	Ensyn		Union Fenosa*		Ensyn		Ensyn		Dynamotive	Fortum
feedstock	hardwood		eucalyptus		hardwood		hardwood		pine	spruce
solids content, wt%	0.5		0.7				~0.4		0.17	0.05
type of boiler	Arimax Eetta 200 kW boiler		Arimax Eetta 200 kW boiler		water-wall utility boiler, 10 MW _s		10 MW _s boiler, Oilon Lenox GRT-5L		10 MW _s boiler, Oilon Lenox GRT-5L	300 MW _s , LFO boiler
analysis										
O ₂ (vol %)	4	6	5	6			3.3–3.6		3.3–3.4	3–4
CO (ppm)	32	28	40	20	32	32	67	1–2	10–25	10–20
NO ₂	142	137	170	150	195	198	208	159–164	10–25	100–150
THC					0.8	1.0	1.4			
particulate (mg/MJ)					105	144	161	15	92	
Bacharach No.	5	5	2.5	2.8			2		2.8	1–2**

* With an additional 3 wt% of ethanol and 3 wt% of water, a modified refractory in the boiler to ensure complete combustion. ** Particulate emissions contain only inorganic materials. No tars found. The amount is dependent on the ash content of the oil.

4.2 Tulevaisuuden käyttökohteita

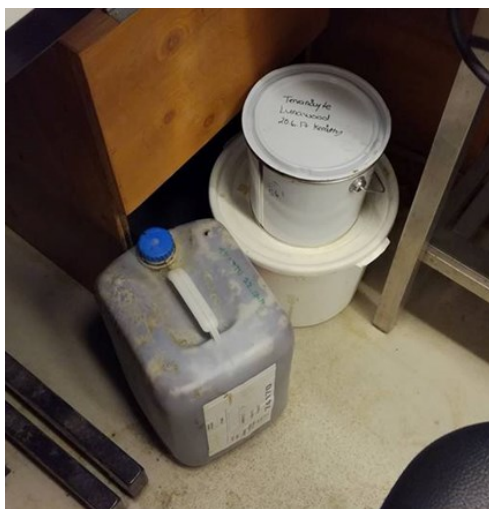
Viime vuosina erityisesti hidas pyrolyysin sivutuotteena syntyvälle tervalle ja nestemäiselle tisleelle on selvitetty uusia käyttömahdollisuuksia. Tisle- ja tervatuotteita voidaan käyttää esimerkiksi kasvinsuoja-aineina, biosideinä eli eliöntorjunta-aineina, karkotteena etanoille, hirville ja myyrille, puun pintakäsittelyaineina kuten kyllästys- ja väriaineina, metallin pinnoitteina ja voitelu- ja ihonhoitotuotteina. Tuotteiden kaupallistamisessa on kuitenkin haasteita. Tuotteiden markkinointiin liittyy epävarmuustekijöitä kuten rekisteröinti- ja laatuksymykset. Pyrolyysistä peräisin olevat tisleet tarvitse-

vat tehoaine- ja valmisterekisteröinnin. Grillihiilen valmistuksessa syntyvälle koivutisle karkotteen tuotteistamiselle on laadittu teknis-taloudelliset laskelmat. Näiden laskelmien mukaan karkotteella voisi saavuttaa esimerkkitilanteessa 44 000 €/vuosi, tulot. (Fagernäs, Kuoppala, Arpiainen, Tiilikkala, Lindqvist L., Lindqvist B., Järvinen, Hagner, Setälä ja Bergroth 2012, 25 - 31.)

5 TERVAJÄTTEEN KOKEELLINENOSUUS OPINNÄYTETYÖSSÄ

5.1 Materiaali ja menetelmät

Savonia-ammattikorkeakoulun puutekniikan laboratoriossa kesällä 2017 analysoitiin tervapitoisen jätenesteen viskositeetin muutos suhteessa lämpötilaan, tehtiin jätenesteen mikroskopointi ja määrättiin jätenesteelle lämpöarvo. Tervapitoisen jätenesteen savukaasujen analyysia yritettiin. Tervapitoista jätenestettä oli kerätty kolmena eri ajankohtana vuonna 2017 ja säilötty muoviastioissa huoneenlämmössä. (kuva 5.) Ennen näytteenottoa tervaerät sekoitettiin huolellisesti.



KUVA 5. Tervaerät tammikuu, toukokuu ja kesäkuu (Nevala, 2017)

Kerättyjen tervanäyte-erien koostumuksissa oli eroja. Tämä ilmeni muun muassa tervapitoisen jätenesteen väristä. (kuva 6.)



KUVA 6. Tervaerät olivat koostumukseltaan erilaisia. (Nevala, 2017)

Tervaerille suoritettiin mikroskopointi jolla pyrittiin selvittämään sisälsivätkö näytteet kiinteitä, sahatusta puutavarasta irronneita tikkuja. Mikroskooppi oli Carl Zeiss, Stemi DV4 valomikroskooppi. (kuva 7.)



KUVA 7. Zeiss Stemi D4 mikroskooppi (Nevala, 2017)

Viskositeettiä ja sen muutosta suhteessa lämpötilaan tutkittiin reikäkupilla (Elcometer viscosity cup 6) ja rotaatioviskometrillä (Haake viscotester 7L/R plus). (kuvat 8 ja 9.) Reikäkupilla ei valitettavasti pystytty viskositeettiä määrittämään johtuen jätenesteen liian hitaasta valumisesta. Rotaatioviskometrillä määritettiin viskositeetti lämpötiloissa 60, 80, 90 ja 100 °C jokaisesta erästä kolmella rinnakkaisella näytteellä.



KUVA 8. Rotaatioviskometri (Nevala, 2017)



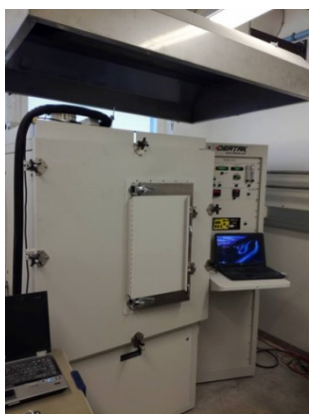
KUVA 9 Reikäkuppi (Nevala, 2017)

Kalorimetrillä (Govmark cone calorimeter CC-1) määritettiin kolmesta rinnakkaisesta näytteestä lämpöarvot. (kuva 10.)



KUVA 10. Kalorimetri (Nevala, 2017)

Savukaasuanalyysia yritettiin suorittaa jäteneste näytteelle (Smoke density tester model SD-2), mutta analyysin aikana syntyi liian paljon häkää, ettei analyysiä pystytty suorittamaan. (kuva 11.)



KUVA 11. Savukaasuanalysaattori (Nevala, 2017)

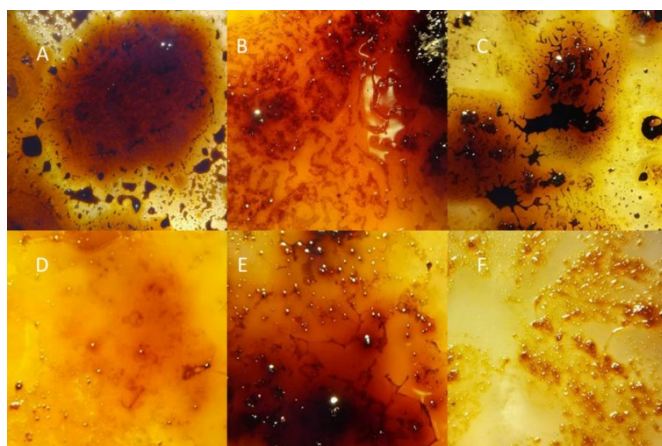
Suomalaisen teollisia linkoja maahantuovan yrityksen kautta lähetettiin pieni näyte tervapitoista jätenestettä heidän saksalaiseen laboratorioonsa. Saksalainen laboratorio määrittäi näytteen pH:n, eri fraktioiden osuudet, kloridi pitoisuuden ja tuhkan määrän. (taulukko 7.)

TAULUKKO 7. Saksalaisen laboratorion käyttämät analyysimenetelmät.

Methods used during lab test:		
Analysis	Flottweg method	Reference
Total dry substance	TI-VER-0001 A	DIN EN 12880
Suspended solids (glass fiber filter GF6; 1 µm)	TI-VER-0001 A	DIN EN 872
Dissolved solids (black band filter SB; 10 µm)	TI-VER-0001 A	DIN 38409-1
Ash content	TI-VER-0001 B	DIN EN 15935
Spin test	TI-VER-0001 C	
Chloride content	TI-VER-0001 X	DIN 38405-1

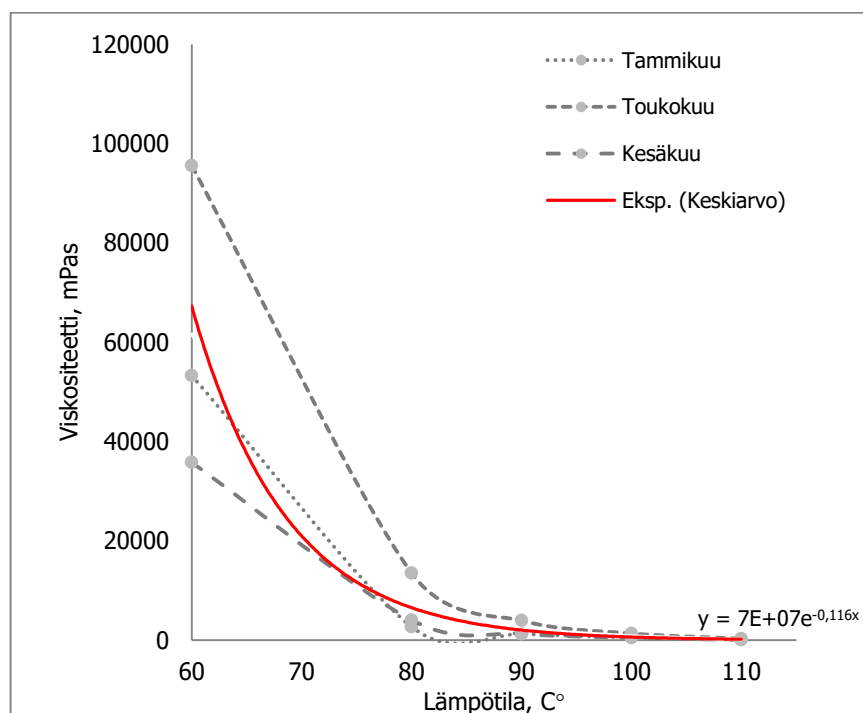
5.2 Tulokset

Valomikroskoopilla tutkittiin sisältäkö tervapitoinen jätteneste pussia tikkuja. Lämpöpuuprosessissa käytetään karkeaa sahatavaraa jolloin olettamus oli että siitä irtoaa jättenesteen joukkoon tikkuja ja puupölyä. Kaikista tervaeristä otettiin kaksi näytettä. Jätteneste-erät sekoitettiin hyvin ennen näytteenottoa. Näytteet on järjestetty A-F (kuva 12), tammikuisen tervaerän näytteet A-B, toukokuisen erän C-D ja kesäkuisen erän E-F. Mistään näytteistä ei löydetty tikkuja.



KUVA 12. Mikroskooppinäytteet (Nevala, 2017)

Viskositeetin muutos suhteessa lämpötilaan määritettiin lämpötiloissa 60, 80, 90, 100 ja 110 °C. Tarkoituksena oli löytää mahdollisimman alhainen lämpötila jossa viskositeetti alenee huomattavasti alkuperäisestä. Jokaisesta jätteneste-erästä tehtiin kolme rinnakkaista näytettä. (kuvio 1.)



KUVIO 1 Rotaatiiviskometrillä määritetyt viskositeettitulokset. Taulukossa on esitetty kolmena eri ajankohtana kerätyt tervanäyte-erät, ja niiden tuloksista muodostetun keskiarvon sovite. Sovite on laskettu kaavalla $y = 7E+07e^{-0,116x}$.

Jätenesteen lämpöarvo määritettiin kalorimetrillä, kolmella näytteellä. (taulukko 8.)

TAULUKKO 8. Kalorimetrin tulokset kolmelle rinnakkaiselle näytteelle.

	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Yksiköt
Time to Sustained Ignition	6,3125	8,5	7,4375	seconds
Peak Rate of Heat Release	1119,7	1142,1	1178,6	kW/m ²
Time of Peak RHR	168	119	160	seconds
Average RHR over 60 seconds	482,8	456,2	498,2	kW/m ²
Average RHR over 180 seconds	748,5	655,5	780,3	kW/m ²
Average RHR over 300 seconds	650,2	437,3	659,1	kW/m ²
Total Heat Released	214,9	138	209,3	MJ/m ²
Avg Effective Heat of Combustion	29,54	27,11	28,65	MJ/kg
Initial Mass	78,88	46,45	78,74	g
Final Mass	6,11	-4,45	5,67	g
Sample Mass Loss	7,28	5,09	7,31	kg/m ²
Avg Mass Loss Rate(10 % to 90 %)	22,9	12,2	25,6	g/m ² s
Avg SEA	1152,82	1019,39	1175,17	m ² /kg
Time of Peak SEA	410	581	346	seconds
CO Yield	0,10747	0,0823	0,12572	kg/kg
CO ₂ Yield	3,18267	2,37085	3,47709	kg/kg

Suomesta lähetettiin Saksalaiseen laboratorioon tutkittavaksi tervapitoista jätenestettä. Laboratorio muun muassa erotti jätenesteen eri faasit sentrifugoimalla. (taulukko 9.) Saksalainen laboratorio määrittivät kiintoaine-, öljy-, vesi- ja tuhkapitoisuuden, pH:n ja kloridipitoisuuden. Öljypitoisuudella viitataan jätenesteen raskaampaan faasiin.

TAULUKKO 9. Saksalaisen laboratorion analyysien tulokset

Product		Waste water from pyrolysis
Appearance		black
Solids content	[%w/w]	5.64
Oil content	[%w/w]	89.87 (heavy phase)
Water content	[%w/w]	4.49 (light phase)
Ash content	[%w/w]	1.03/ 1.01/ 1.00 (at 550 °C/ 775 °C/ 900 °C)
pH	-	3 (water phase)
Chloride content	[mg/l]	525 (water phase)

5.3 Tulosten tarkastelu ja johtopäätelmät

Mikroskooppinäytteissä oletettiin olevan tikkuja koska lämpöpuuprosessissa käytetty puu on karkeaa sahatavaraa. Koska näytteistä ei löydetty puutikkuja, ovat ne joko pilkkoutuneet pienemmäksi puukuiduksi prosessin aikana, tai liimaantuneet lämpöpuuprosessihallin lattiaan.

Tutkimustulokset joihin lämpöpuuprosessissa sivutuotteena syntyvän tervapitoisen jätenesteen tuloksia verrataan, ovat pyrolyysiprosesseissa syntyneet pyrolyysinesteeet ja bio-öljyt. (taulukko 10.) Pyrolyysiprosesseja on useita erilaisia ja käytetty pyrolyysiprosessimenetelmä vaikuttaa syntyviin lopputuotteisiin.

TAULUKKO 10. Erilaiset pyrolyysiprosessit ja niiden muunnelmät. (Dinesh ym. 2006, 848 - 850).

pyrolysis technology	residence time	heating rate	temperature (°C)	products
carbonization	days	very low	400	charcoal
conventional	5–30 min	low	600	oil, gas, char
fast	0.5–5 s	very high	650	bio-oil
flash-liquid ^b	<1 s	high	<650	bio-oil
flash-gas ^c	<1 s	high	<650	chemicals, gas
ultra ^d	<0.5	very high	1000	chemicals, gas
vacuum	2–30 s	medium	400	bio-oil
hydro-pyrolysis ^e	<10 s	high	<500	bio-oil
methano-pyrolysis ^f	<10 s	high	>700	chemicals

^a Data taken from refs 55 (with permission from Elsevier) and 242. ^b Flash-liquid – liquid obtained from flash pyrolysis accomplished in a time of <1 s. ^c Flash-gas – gaseous material obtained from flash pyrolysis within a time of <1 s. ^d Hydro-pyrolysis – pyrolysis with water. ^e Methanopyrolysis – pyrolysis with methanol. ^f Ultra(pyrolysis) – pyrolyses with very high degradation rate.

Prosessin kesto ja käytetyt lämpötilat vaikuttavat syntyvän tervapitoisen pyrolyysinesteen koostumukseen ja ominaisuuksiin. (taulukko 11.) Pyrolyysiprosessin lisäksi pyrolyysinesteen koostumukseen vaikuttaa myös käytetty orgaaninen raaka-aine.

TAULUKKO 11 Eri pyrolyysiprosesseissa syntyvien tuotteiden osuudet. (Dinesh ym. 2006, 848 - 850).

process	Product Yield (%)		
	liquid	char	gas
fast pyrolysis (moderate temperature and short residence time)	75	12	13
carbonization (low temperature and long residence time)	30	35	35
gasification (high temperature and long residence time)	5	10	85

^a Data taken from ref 25 with permission from Elsevier.

Tervapitoisen jätenesteen pH:ksi määritettiin 3. Tutkimusten mukaan tyypillinen arvo pH:lle puuperäisellä pyrolyysinesteellä on 2,5. Nyt saatu arvo ei siis poikkea juurikaan oletetusta. Tervapitoiselle jätenesteelle tuhkan arvoksi määritettiin 1,01 % W/W. Pyrolyysinesteelle saadaan yleensä hyvin al-

hainen tuhkapitoisuus. (taulukko 12.) Korkeaa tuhkapitoisuutta voi selittää tyypillisen pyrolyysiprosessin ja lämpöpuuprosessin erot lämpötiloissa ja käsittelyn kestoissa.

TAULUKKO 12. Kooste yleisimmistä puuperäisistä pyrolyysinesteen ominaisuuksista. (Bridgewater 2004, 21 - 31).

Physical property	Typical value	Notes
Moisture content	25%	Water comes from moisture in the feed and reaction water and cannot be separated. Values can range from 15 to 35%
pH	2.5	The low pH comes from organic acids
Density	1.20	Very high at around 1.2 kg/l compared to light fuel oil at around 0.85 kg/l. Bio-oil has about 40% of the energy content of fuel oil on a weight basis, but 60% on a volumetric basis
Elemental analysis		Typically: C: 57%, H: 6.0%, O: 37%, N: trace; Ash; trace depending on char content
Ash	0%	All ash is associated with the char
HHV as produced (depends on water)	18 MJ/kg	Bio-oil has a higher heating value of about 18 MJ/kg as produced with about 25% wt. water that cannot be separated
Viscosity (at 40 °C and 25% water)	50 cp	Viscosity as produced can vary from 20 cSt to as high as 1000 cSt (measured at 40 °C) depending on feedstock, water content, light and ageing
Solids (char)	0.2%	0.1 wt.% is a good level and 1% is often encountered
Vacuum distillation residue	50%	Cannot be completely vaporised. Heating to 100 °C causes production of a solid residue of around 50 wt.% of the original liquid and distillate containing volatile organics and water
Appearance		Typically a dark brown free flowing liquid
Odour		A distinctive smoky smell
Miscibility		Water addition can be tolerated up to about 35% wt. Bio-oil is miscible with polar solvents such as methanol, but totally immiscible with petroleum-derived fuels

Määritetyt viskositeetin arvot ovat huomattavasti korkeampia kuin tyypillisen pyrolyysinesteen. Tätä voi selittää hyvin alhainen vesipitoisuus 4,49 % w/w (painoprosenttia). Tyypillinen vesipitoisuus vaihtelee 20 - 25 % w/w välillä. (taulukko 13.) Tervapitoisen jätenesteen viskositeetti kasvaa ajan kanssa mikä on tyypillistä pyrolyysineesteelle. (kuvat 2 ja 12.)

TAULUKKO 13. Erialaisten pyrolyysinesteiden koostumukset. (Oasmaa ym. 2001, 5 - 57.)

Physical property	Source					
	Ensyn	NREL (hot-gas filtered)	NREL	VTT	VTT	VTT
Feedstock	Mixed hardwood	Poplar	Switch grass	Pine	Straw	Forest residue*
Water, wt%	22.0	18.9	n.d.	16.6	19.9	24.1
pH	2.5	2.8	n.d.	2.6	3.7	2.9
Density (at 15°C), kg/dm ³	1.18	1.20	n.d.	1.24	1.19	1.22
Elementals (dry), wt%						
- C	56.4	57.3	55.8	55.8	55.3	56.6
- H	6.2	6.3	6.9	5.8	6.6	6.2
- O (by diff.)	37.1	36.2	36.3	38.2	37.7	36.9
- N	0.2	0.18	0.79	0.1	0.4	0.1
- S	<0.01	0.02	0.03	0.02	0.05	0.03
- Ash	0.01	<0.01	n.d.	0.03	0.14	0.08
- K+Na, ppm	460	10	128	20	2	60
- Cl, ppm	3	8	1 900	30	330	<100
HHV, MJ/kg	17.0	18.7		19.1	18.5	17.4
HHV (dry), MJ/kg	23.1	22.3	23.8	22.9	23.1	23.0
Viscosity, cSt						
- 20°C	n.d.	128	n.d.	n.d.	55	152
- 50°C	50	13.5	n.d.	31	11	29 (40°C)
Flash point, °C	55	64	n.d.	n.d.	56	42
Pour point, °C	-25	-36	n.d.	-19	-36	-12
Solubility, wt% insolubles in						
- ethanol	0.045	0.045	n.d.	0.30	0.3	0.10
- methanol-dichloro-methane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02

*Bottom phase (90 wt% of total liquid)

n.d. = not determined

Määritetyille kalorimetrin arvoille ei löytynyt olemassa olevaa tutkimustietoa pyrolyysinesteellä. Kalorimetrille löytyi kuitenkin arvoja kuuselle, kuusesta valmistetulle pelletille ja männylle. Männyn THR (total heat release) eli vapautunut kokonaislämpö on 142 MJ/m². (White ja Dietersberger 2004, 337). Kuusipellettien THR on 191 MJ/m² ja kuusen 120 MJ/m². Jätenesteelle saadut vapautuneen kokonaislämmön arvot vaihtelivat 138 - 215 MJ/m² välillä. (Martinka, Chrebet, Hrusovsky ja Balog 2013, 29.)

6 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia miten tervapitoinen jäteneste eroaa puusta valmistetuista pyrolyysinesteistä ja bioöljystä koostumukseltaan ja viskositeetiltään. Lämpöpuuprosessissa syntyvä jäteneste poistuu puusta nestemäisenä. Lämpöpuuprosessissa palaminen ehkäistään käyttämällä suo- jakaasuna vesihöyryä. Näin lopputuloksena valmistuu lämpöpuuta, jonka useat eri ominaisuudet ovat parantuneet puunuuteaineiden vähennyttyä. Sen sijaan kun puusta valmistetaan pyrolyysinestettä, valitaan usein heikkolaatuista puuta tai teollisuudessa syntyvää puujätettä. Pyrolyysinesteen valmistusprosessissa puuta kuumennetaan hapettomissa oloissa, kovassa kuumuudessa. Puu hiltty mutta ei pala, pyrolyysinesteen ainesosat kaasuuntuvat ja ne kerätään talteen. Jäähdyessään ne muodostavat tummaa, tahmeaa nestettä. Nämä valmistusprosessien erot selittävät tutkitun jätenesteen ja puusta valmistettavan pyrolyysinesteen erot koostumuksessa ja ominaisuuksissa.

Lämpöpuuprosessissa syntyvät jätenesteen määrät ovat liian pieniä jotta siitä voitaisiin valmistaa pinnoitetta kuten maalia, myytäväksi. Lisäksi vaihtelut jätenesteen koostumuksessa ovat liian suuria että siitä voitaisiin valmistaa tasalaatuista pinnoitetta myyntiin. Tervapitoista jätenestettä voitaisiin kuitenkin ehkä hyödyntää osana lämpöpuulaitoksen omia tuotteita. Lämpöpuuta ei esimerkiksi suositella laitettavaksi suoraan vasten maata. Voisiko lämpöpuun kestävyyttä parantaa esimerkiksi pinnoittamalla tervapitoisella jätenesteellä maata vasten tulevia osia?

Analyyseistä saatujen tuloksien pohjalta on tervapitoisen jätenesteen polttaminen helpoin ja kustannustehokkain keino hyödyntää sitä osana lämpöpuuprosessia. Polttoon soveltuvaa teollisen mittakaavan tekniikkaa on yleisesti saatavilla. Tervapitoisen jätenesteen lämpöarvoa voidaan parantaa entisestään erottamalla vesifaasi jätenesteestä. Vesifaasi voidaan erottaa kuumentamalla jäteneste noin 90 °C ja tämän jälkeen linkoamalla. Erotettu vesifaasi voidaan puhdistaa osana lämpöpuulaitoksen jo olemassa olevaa vedenpuhdistusjärjestelmää. Ennen kuin jätenestettä päästään polttamaan tulee siitä syntyvät savukaasut analysoida, selvittää millaista tekniikkaa tarvitaan savukaasujen puhdistamiseen ja viedä ympäristölupaprosessi aikeelle läpi. Myös jätenesteen syttyvyys tulee vielä selvittää.

LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT

- BRIDGEWATER, A. 2004. Biomass fast pyrolysis. *Thermalscience*. 8 (2), 21 - 49.
- KEKKONEN, P. 2014. Characterization of thermally modified wood by NMR spectroscopy: microstructure and moisture components. Väitöskirja. Oulun yliopisto. 35 - 38.
- FAGERNÄS, L., KUOPPALA E., TIILIKKALA, K. ja OASMAA A. 2012 Chemical Composition of Birch Wood Slow Pyrolysis Products. *Energy Fuels* 26 (2), 1275 - 1283.
- FAGERNÄS, L., KUOPPALA, E., ARPIAINEN, V., TIILIKKALA, K., LINDQVIST, I., LINDQVIST, B., JÄRVINEN, O., HARGNER, M., SETÄLÄ, H. ja BERGROTH K. 2012. Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa. VTT Technology. 59, 1 - 69.
- LEHTO, J., OASMAA, A., SOLANTAUS, Y., KYTÖ, M ja CHIARAMONTI, D. 2013 Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oil. VTT Technology. 87, 178 - 88.
- LÄMPÖPUUYHDISTYS RY. 2003. Thermowood-käsikirja. Lämpöpuuyhdistys ry.
- MARTINKA, J., CHREBET, T., HRUSOVSKY, I. ja BALOG, K. 2013 Assessment of the impact of heat flux density on the combustion efficiency and fire hazard of spruce pellets. *European journal of environmental and safety sciences*. 1(1), 24 - 31.
- NEVALA, Tiina 2017 - 06 - 15. [Digitaaliset kuvat]. Kuopio
- PYÖTSÄ, J. 2016 Mikä ihmeen reach? Eläköön Terva. 1/2016.
- DINESH, M., PITTMAN, C. ja STEELE, P. 2006 Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and fuels*. 20 (3), 848 - 889.
- OASMAA, A. ja PEACOCKE, C. 2001. A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. Technical Research Centre of Finland, VTT. 450, 1 - 65.
- RAPP, A.O. 2001. Review on heat treatment of wood. 2001, Environmental optimisation of wood protection. 1 - 66.
- PRIADI, T. ja HIZIROGLU, S. 2013 Characterization of heat treated wood species. *Materials and Design*. 49, 575 - 582.
- VAINIO, V., HELLE, R. ja HYNÖNEN, T. 2013 Tulevaisuus selvitys II Pohjois-Savon kilpailukyvystä ja vetovoimasta (tarkasteltava alana bioöljy). Suomen metsäkeskus, Julkiset palvelut.
- WANG, S., GU, Y., LIU, G., YAO, Y., GUO, Z., LUO, Z. ja CEN, K. 2009 Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Processing Technology*. 90 (5), 738 - 745.
- WHITE, R. ja DIETENBERG, M. 2004. Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials . Miscellaneous publications. XV. (15) 337