



SAVONIA

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

ALKALIKERTYMÄ LEIJUPE- DISSÄ KÄYTETTÄESSÄ LUONNONHIEKKAA JA GRANULOITUA MASUU- NIKUONAA PETIMATERIAA- LEINA

TEKIJÄ: Tuomo Pitkänen

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Energiatekniikan tutkinto-ohjelma	
Työn tekijä Tuomo Pitkänen	
Työn nimi Alkalikertymä leijupedissä käytettäessä luonnonhiekkaa ja granuloitua masuunikuonaa petimateriaaleina	
Päiväys 6.6.2018	Sivumäärä/Liitteet 37/1
Ohjaajat Jukka Huttunen, Markku Huhtinen, Tapio Klasila	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani VTT Expert Services Oy, Tapio Klasila	
Tiivistelmä <p>Tämä opinnäytetyö käsittelee VTT Expert Services Oy:n tutkimusta granuloidun masuunikuonan käytöstä FBC-tekniikassa. Kokeet suoritettiin Varkaudessa Savonia-ammattikorkeakoulun energiatutkimuskeskuksessa sijaitsevalla 300 kW tutkimusleijupetikattilalla.</p> <p>Tutkittavia petimateriaaleja olivat luonnonhiekkaa, ilmajäähdytetty granuli ja vesijäähdytetty granuli. Testaukset suoritettiin kolme kertaa kukin eri petimateriaalia käyttäen. Polttoaineena kokeissa käytettiin kuoriseosta, jossa oli mukana jätevedenpuhdistamon lietettä.</p> <p>Petiin kertyvät alkalit reagoivat petimateriaalin sisältävän kvartsin kanssa muodostaen partikkeleja toisiinsa liimaavan nesteen. Petiin voi myös tulla kvartsiainetta sisältävän maa-aineksen mukana. Partikkelien yhdistyminen isommiksi rakeiksi eli agglomeraatio vaikuttaa petimateriaalin ominaisuuksiin muun muassa heikentämällä pedin leijuntaa ja lämmöntasauskykyä. Pitkälle edennyt agglomeraatio voi aiheuttaa pedin sintraantumisen ja leijunnan loppumisen kokonaan.</p> <p>Tutkimusten tarkoituksena oli mitata petimateriaalin alkalimäärien (natrium ja kalium) kehitystä 12-tuntisen kokeen aikana. Lisäksi petimateriaalin käyttäytymistä seurattiin. Näytteenotto suoritettiin tunnin välein koejakson ajan. Lisäksi kolmen tunnin välein otettiin pohjatuhkan poiston kautta ylimääräinen näyte. Myös polttoaineesta otettiin näytteitä tunnin välein. Lisäksi päästöjä seurattiin koepolton aikana. Petimateriaalin yleistä käyttäytymistä seurattiin myös koko kokeen ajan. Polton jälkeen otettiin sykilonista tuhkanäyte. Näytteet analysoitiin käyttäen XRF-tekniikkaa. Näin saatiin näytteiden alkuainepitoisuudet selvitettyä.</p> <p>Masuunikuona keräsi itseensä huomattavasti vähemmän alkaleita kuin luonnonhiekkaa. Tämä johtuu masuunikuonan alhaisesta kvartsiainepitoisuudesta luonnonhiekkaa verrattuna. Polttoaineen mukana petiin kuitenkin tuli kvartsiainepitoista hiekkaa, joka reagoi alkaleiden kanssa muodostaen agglomeraatteja.</p> <p>Tulosten perusteella laskettiin pedinvaihtotarve, jotta alkalipitoisuus pysyisi halutulla tasolla. Masuunikuona sitoo itseensä vähemmän alkaleita kuin luonnonhiekkaa. Näin ollen masuunikuonapedin vaihtotarve on luonnonhiekan vaihtotarvetta huomattavasti alhaisempi.</p>	
Avainsanat luonnonhiekkaa, masuunikuona, petimateriaali, leijupeti, alkalireaktio	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Energy Engineering			
Author Tuomo Pitkänen			
Title of Thesis Accumulation of Alkali in Bubbling Fluidized Bed Boiler When Natural Sand and Granulated Blast Furnace Slag Are Used As Bed Materials			
Date	6.6.2018	Pages/Appendices	37/1
Supervisors Jukka Huttunen, Markku Huhtinen, Tapio Klasila			
Client Organisation /Partners VTT Expert Services Oy, Tapio Klasila			
<p>Abstract</p> <p>VTT Expert Services Oy studies the usage of alternative bed materials in FBC-technology. The tests were executed at the Energy Research Center of Savonia University of Applied Sciences in Varkaus.</p> <p>The bed materials, which were tested, were natural sand and air- and watercooled granulated blast furnace slag. Each of the three tests were carried out by using different bed materials. The alkali-rich fuel, which was used, was bark residue with sludge.</p> <p>Alkali metals tend to react with silica and form a compound which glues bed material particles together increasing their size. This phenomenon is called agglomeration of the bed material. Agglomeration deteriorates bubbling of the bed and reduces temperature equalization. If not taken into account early enough, agglomeration of the bed can lead to unscheduled shutdowns. One solution to preventing agglomeration of the bed is using bed materials with low alkali levels. Some silica-rich sand can still get in the bed with low-grade biomass fuel.</p> <p>The aim of the study was to measure alkali metal levels (sodium and potassium) of the bed during a 12-hour test period. Furthermore, behavior of the bed was inspected. Bed samples were taken each hour. On top of that, every three hours an additional sample was taken by using ash removal system. Cyclone ash samples were taken after each test. Furthermore, emissions were analyzed continuously. The samples were inspected with X-ray fluorescence technology. The XRF-technology was used to determine the chemical element composition of the sample. Especially, alkali levels of the sample were important in order to determine the accumulation of the alkali levels in bed materials.</p> <p>Based on the results, calculations were made to estimate bed material replacement rate in the bed to maintain low alkali levels when using alkali-rich fuel. Furthermore, some calculations were made to estimate costs of the usage of alternative bed materials.</p> <p>The results were promising. Alkali levels of the blast furnace slag didn't increase as much as those of the natural sand. When using silica-free bed materials, silica-rich sand reacted more aggressively with the alkali and formed some agglomerates. In this case, the silica-rich sand came to bed with the fuel.</p> <p>Based on this study, there is no need to replace blast furnace slag bed as fast as natural sand.</p>			
<p>Keywords natural sand, blast furnace slag, bed material, bubbling fluidized bed, alkali reaction</p>			

SISÄLTÖ

1	TUTKIMUKSEN LÄHTÖKOHDAT	7
1.1	VTT Expert Services Oy	7
1.2	Savonian Energiatutkimuskeskus	7
1.3	Tutkimuksen tausta.....	8
1.4	Rajaukset.....	8
1.5	Tavoitteet.....	8
2	PETIMATERIAALIEN KÄYTTÖ LEIJUPETIKATTILASSA.....	9
2.1	Petimateriaalit	9
2.1.1	Petimateriaalien vaatimukset	9
2.1.2	Taloudellisuus	9
2.2	Alkalireaktio.....	10
2.2.1	Tausta.....	10
2.2.2	Alkalireaktio aiheuttaa agglomeraatiota	10
2.2.3	Agglomeraation havaitseminen	11
2.2.4	Agglomeraation ennaltaehkäisy.....	11
3	AIKATAULU JA RESURSSIT.....	13
3.1	Aikataulu.....	13
3.2	Resurssit	13
4	TUTKIMUKSEN TOTEUTUS JA ANALYYSIEN TULOKSET.....	14
4.1	Polttokokeet	14
4.1.1	Koeajo luonnonhiekkalla	14
4.1.2	Koeajo ilmajähdytetyllä granulilla	14
4.1.3	Koeajo vesijähdytetyllä granulilla.....	15
4.2	Näytteidenotto.....	15
4.3	Petimateriaalit	15
4.3.1	Luonnonhiekk.....	15
4.3.2	Ilmajähdytetty granuli	16
4.3.3	Vesijähdytetty granuli.....	17
4.3.4	Petihiekan raekokojakauman määrittäminen ennen polttokoetta.....	19
4.3.5	Petimateriaalinäytteiden analyysit polttokokeen jälkeen	20
4.3.6	XRF-analyysi alkuainekoostumuksen määrittämiseksi	24

4.4	Polttoaine.....	24
4.4.1	Polttoaineanalyysit.....	25
4.5	Tuhka-analyysit	26
4.6	Savukaasujen koostumuksen mittaus.....	28
4.7	Taselaskenta	28
4.8	Pedin vaihtotarpeen määrittäminen.....	30
4.9	Johtopäätökset	34
5	TUTKIMUKSEN MERKITYS.....	35

Lyhenteet ja termit

Agglomeraatio	= partikkelien yhdistyminen
BFB	= bubbling fluidized bed, leijupeti
FBC	= fluidized bed combustion, leijukerros poltto
granuli	= granuloitu masuunikuona
IJ	= ilmajäähdytetty (granuli)
Inertti	= reagoimaton
K	= kalium
K_2SiO_3	= kaliumsilikaatti
KCl	= kaliunkloridi
kW	= kilowatti
LH	= luonnonhiekkä
Luvo	= palamisilman esilämmitin
MDF	= medium-density fibreboard
mm	= millimetri
m-%	= massaprosentti
Na	= natrium
Nm^3	= normaalikuutio, ilman tilavuus NTP-olosuhteissa
NTP	= normal temperature (0 °C) and pressure (1 atm)
Partikkeli	= hiukkanen
Promille	= tuhannesosa
SiO_2	= piidioksidi
VJ	= vesijäähdytetty (granuli)
VTT	= teknologian tutkimuskeskus
XRF	= X-ray fluorescence, röntgenfluoresenssi

1 TUTKIMUKSEN LÄHTÖKOHDAT

1.1 VTT Expert Services Oy

VTT Expert Services Oy on VTT Oy:n tytäryhtiö, joka tarjoaa laaja-alaisesti palveluita liittyen tuotteiden kehitykseen, markkinoille vientiin ja ylläpitoon. Yhtiöllä on toimipisteitä Espoossa, Oulussa, Tampereella ja Vihdissä. (VTT Expert Services Oy.)

1.2 Savonian Energiatutkimuskeskus

Varkaudessa Savonian kampuksella sijaitseva energiatutkimuskeskus tarjoaa energia-alan testauspalveluita yrityksille ja yhteisöille. Tutkimuskeskuksessa on pieni 300 kW leijupetikattila ja 500 kW arinakattila, johon on liitetty pyrolyysipoltin (Leijupetikattilaympäristö). Tutkimuskeskuksen laitteistossa on runsaasti mittauspisteitä, jotta tutkittavien prosessien tilasta saataisiin mahdollisimman paljon mittaustietoa. Liitteessä 1 on esitetty tutkimuskeskuksen prosessikaavio pääpiirteissään. Energiatutkimuskeskuksen pääasiallisia asiakkaita ovat teknologia-alan yritykset ja julkinen sektori. Se toimii myös oppimisympäristönä energiatekniikan opiskelijoille ja mahdollisesti myös yrityksille ja yhteisöille. (Savonia-ammattikorkeakoulu, 2014.)

Tässä opinnäytetyössä hyödynnettiin energiatutkimuskeskuksen tutkimusleijupetikattilaa. Korkeudeltaan kattila on 8150 mm ja tulipesän halkaisija on 494 mm. (Savonia-ammattikorkeakoulu, 2014) Kattilan halkaisijaa on kuitenkin suurennettu alaosasta muurauksia poistamalla, kuten kuvasta 1 näkee. Tällä on pyritty lisäämään kattilaan mahtuvan petimateriaalin määrää, jotta lämpötilat pysyisivät aiempaa vakaampina. Kattilan yhteydessä ei ole palamisilman esilämmitintä eli luvoa, vaan kattilan palamisilma otetaan suoraan noin 20 °C huoneilmasta.



KUVA 1. Kattilan sisäosan muuraukset

1.3 Tutkimuksen tausta

VTT Expert Services Oy tutki ilma- ja vesijäähdytetystä masuunikuonasta valmistettavien granulien ominaisuuksia verrattuna yleisesti käytettyyn kvartsipitoiseen luonnonhiekkään. Aiemmin petimateriaaleille tehtyjä kokeita olivat muuan muassa kuluttavuuskoe, leijutuskoe ja pienen mittakaavan koe testileijupetikattilalla. (Klasila, 2018.) Yritys halusi testata tutkimiaan petihiekkoja Savonian energia-tutkimuskeskuksessa sijaitsevalla tutkimusleijupetikattilalla.

1.4 Rajaukset

Tämä opinnäytetyö liittyi VTT Expert Services Oy:n tutkimukseen kolmen (luonnonhiekkä, ilmajäähdytetty granuli ja vesijäähdytetty granuli) eri petimateriaalin ominaisuuksista FBC-tekniikassa. Tutkimukset toteutettiin Savonia-ammattokorkeakoulun energiatutkimuskeskuksen tutkimusleijupetikattilassa. Opinnäytetyö keskittyi tutkittavien petimateriaalien käyttäytymiseen leijupetikattilassa. Erityisesti niiden osalta keskityttiin pedin alkalikertymään polttokokeen aikana käytettäessä alkalipitoista polttoainetta. Opinnäytetyöhön liittyivät myös polttoaineanalyysit ja tuhka-analyysit, joita käytettiin hyväksi alkalipitoisuuden taselaskennassa ja pedin vaihtotarpeen määrittämisessä.

1.5 Tavoitteet

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli saada lisää käytännön tutkimustietoa ilma- ja vesijäähdytetyn granulin ominaisuuksista verrattuna yleisesti käytössä olevaan luonnonhiekkään. Erityisesti tavoitteena on määrittää sopiva petimateriaalin vaihtuvuus, jotta alkalireaktion aiheuttama agglomeroituminen saadaan tarpeeksi alhaiselle tasolle.

2 PETIMATERIAALIEN KÄYTTÖ LEIJUPETIKATTILASSA

2.1 Petimateriaalit

Petimateriaalin määrä tulee pitää leijupedissä sopivalla tasolla. Sitä poistuu pedistä pohjatuhkan mukana. Agglomeraatit poistuvat seulonnessa (Klasila 2018). Lisäksi petimateriaali hienoutuu hankauksen vaikutuksesta, jolloin sitä poistuu lentotuhkan mukana. Tällöin petimateriaalia tulee sitä vaihdettaessa lisätä, jotta sopiva määrä ja raekoko pystytään säilyttämään. Yleisesti käytetyllä kvartsipitoisella luonnonhiekkalla on taipumus agglomeroitua alkalien reagoiessa kvartsin kanssa. Petimateriaalin vaihdolla pyritään pitämään pedin alkalipitoisuus alhaisella tasolla. Mikäli alkalireaktio luonnonhiekkalla aiheuttaa ongelmia, voi kysymykseen tulla petimateriaalin vaihto kvartsittomaan vaihtoehtoon. (Almark ja Hiltunen, 2005, 2 – 3.)

Petimateriaalit voidaan jakaa kolmeen joukkoon: luonnonhiekkä, luonnosta löytyvät rikastetut mineraalit ja synteettiset materiaalit (Almark ja Hiltunen 2005, 3). Leijupetikattiloiden eniten käytetty petimateriaali on luonnonhiekkä. Muita mahdollisia petimateriaaleja ovat muun muassa kvartsihiekkä, huokoinen alumiinioksidi, oliviinihiekkä ja masuunikuonasta valmistettava granuli. Luonnonhiekan suosio perustuu sen alhaiseen hintaan ja hyvään saatavuuteen verrattuna muihin hiekkatyyppeihin. (He, 2015, 16 – 17.)

2.1.1 Petimateriaalien vaatimukset

Leijukerrospoltto (FBC) asettaa käytettävälle petimateriaalille monenlaisia vaatimuksia. Sen on oltava raekooltaan ja tiheydeltään sopivaa, jotta se olisi helposti leijutettavaa. Sen täytyy kestää jopa yli 1000 °C lämpötilaa sulamatta tai hajoamatta. Lisäksi se ei saa reagoida pedissä olevien muiden aineiden kanssa. Petimateriaalin tulee olla tarpeeksi kovaa, jotta se kestää kuluttavia olosuhteita eikä se saa kohtuuttoman paljoa kuluttaa kattilan sisäpintoja. (Almark ja Hiltunen, 2005, 3.)

2.1.2 Taloudellisuus

Petimateriaalin käytössä on huomioitava taloudellisuus. Yleensä pyritään käyttämään halvinta riittävän hyvää vaihtoehtoa. On perusteltua käyttää kalliimpaa petimateriaalia, mikäli petimateriaalin kulutus on tällöin pienempää, kattilan sisäpinnat kuluvat vähemmän tai vältetään mahdollisen pedin leijunnan loppumisen aiheuttamat suunnittelemattomat alasajot. Käytettäessä kvartsittomia petimateriaalleja, alkaleita sitoutuu petiin vähemmän. Tällöin ne kulkeutuvat palokaasujen mukana ja voivat kertyä esimerkiksi lämmönsiirtopinnoille aiheuttaen korroosiota (Elled, Åmand ja Steenari 2013, 697). (Almark ja Hiltunen, 2005, 8 – 9.)

2.2 Alkalireaktio

Leijupetikattilassa poltettavista biopolttoaineista muodostuvassa tuhkassa on usein alkalimetalleja. Merkittävimmät alkalimetallit agglomeraation kannalta ovat kalium (K) ja natrium (Na), joiden määrää seurataan tähänkin opinnäytetyöhön liittyvissä testeissä. (Montes, Ghiasi, Tran ja Xu, 2015, 178.) Alkaleilla on taipumus reagoida petimateriaalin sisältämän tai polttoaineen mukana saapuvan kvartsin kanssa ja näin ollen aiheuttaa agglomeraatiota (Klasila, 2018).

2.2.1 Tausta

Leijukerrospoltto (FBC) mahdollistaa laadultaan monenlaatuisten polttoaineiden polttamisen. Tällöin petiin pääsee myös haitallisia aineita, kuten alkalimetalleja, jotka aiheuttavat ongelmia reagoidesaan kvartsipitoisen petimateriaalin kanssa. Erityisen suuri alkalipitoisuus on joillain biopolttoaineilla. (Almark ja Hiltunen, 2005, 2.)

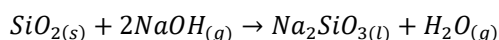
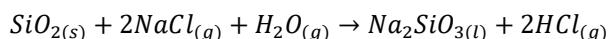
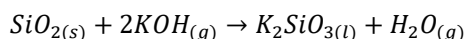
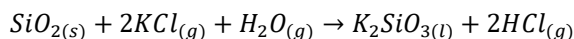
2.2.2 Alkalireaktio aiheuttaa agglomeraatiota

Alkalireaktion aiheuttama petimateriaalin agglomeroituminen eli partikkelien kasaantuminen suuremmiksi rakeiksi on yksi suurimmista leijupetikattiloiden ongelmista. Petimateriaalina käytetään useimmiten luonnosta saatavaa kvartsipitoista hiekkaa, vaikka kvartsi on ongelmallinen mineraali agglomeraation kannalta. Luonnonhiekan käyttöä perustellaan sen halvalla hinnalla verrattuna vaihtoehtoiseen petimateriaaleihin. Korkeassa (700 – 900 °C) lämpötilassa tuhkan sisältämät alkalimetallit reagoivat kvartsin kanssa. (Almark ja Hiltunen, 2005, 2.)

Tuhkan sisältämien alkalien aiheuttama agglomeraatio voi tapahtua kahdella eri tapaa. Petimateriaalin partikkelien pintaan voi alkaa kertyä alkalipitoinen tuhkerros. Kun kerros saavuttaa riittävän paksuuden, se alkaa reagoida kvartsin kanssa muodostaen partikkelin pintaan nestemäisen kerroksen. Toinen tapa on, että tuhkan alkalit ja polttoaineen mukana saapunut piidioksidi (SiO_2) reagoivat keskenään muodostaen kattilaolosuhteissa nestemäisiä yhdisteitä. Tällöin nestemäisessä muodossa oleva "tuhka" tarttuu petimateriaalin partikkelien pintaan. Partikkelien pinnalle syntynyt nestemäinen kerros saa ne agglomeroitumaan. Jälkimmäinen tapa on yleisempi vähän kvartssia sisältävillä petimateriaaleilla. (Scala 2017, 31, 34 – 35.)

Pedin kvartsi ei välttämättä ole lähtöisin petimateriaalista itsestään. Se voi olla peräisin myös polttoaineen mukana tulevasta kiviaineksestä. Käytettäessä kvartsitonta petimateriaalia, polttoaineen mukana tuleva kvartsi reagoi tehokkaasti alkaleiden kanssa ja liimaa petimateriaalia itseensä. Normaalisti voimalaitoksissa petihiekkaa seulotaan jatkuvatoimisesti, jolloin petiin kertyneet normaalia suuremmat kappaleet (agglomeraatit, kivet yms.) saadaan poistettua. (Klasila, 2018.) Tämän opinnäytetyön koepoltoissa ei petimateriaalia seulottu. Näin ollen polttoaineen mukana tullut kiviaines kerääntyi kattilaan. Tästä johtuen peti alkoi ilma- ja vesijäähdytettyä granulua käytettäessä agglomeroitua koeajon loppuvaiheessa.

Alla on kuvatut reaktioyhtälöt (Martinkovic 2016, 21) kaliumkloridin (KCl) ja kaliumhydroksidin (KOH) reaktiosta kvartsin eli piidioksidin (SiO₂) kanssa. Reaktioissa muodostuu kaliumsilikaattia (K₂SiO₃), joka on kattilaluolosuhteissa tahmea neste ja joka saa petimateriaalin partikkelit agglomeroitumaan. Alla on myös vastaavat reaktiot natriumkloridille (NaCl) ja natriumhydroksidille (NaOH).



Petimateriaalin agglomeroituminen voi aiheuttaa eroosiota ja heikentää petimateriaalin ominaisuuksia, kuten pedin lämmöntasauskykyä. Pitkälle edennyt agglomeraatio heikentää petimateriaalin leijumista merkittävästi ja voi jopa estää sen. Lisäksi petimateriaalin poisto kattilasta voi vaikeutua sintraantumisen myötä. (Montes ym. 2015, 178.)

2.2.3 Agglomeraation havaitseminen

Agglomeraatio on havaittavissa muutoksina pedin paineessa ja lämpötilassa. Äkilliset paineenvaihtelut ja paine-eron aleneminen voivat viitata petimateriaalin agglomeraatioon. Ilmiö voi myös aiheuttaa lämpötilaerojen kasvua pedin lämpötilamittausten välillä. Pitkälle edennyt petimateriaalin agglomeroituminen saa pedin paine-eron romahtamaan. Tämä johtuu petiin muodostuneista kanavista, joiden kautta leijutusilma kulkee, vaikka sen tulisi leijuttaa petiä. (Montes ym. 2015, 178 – 179.)

2.2.4 Agglomeraation ennaltaehkäisy

Alkalireaktion aiheuttamaa agglomeraatiota voidaan vähentää merkittävästi lisäämällä pedin vaihtoa tai käyttämällä petimateriaalina vähemmän kvartsia sisältävää hiekkaa. Ongelmaksi kuitenkin muodostuu usein vaihtoehtoisen kvartsittoman hiekan korkea hinta verrattuna luonnonhiekkään. Lisäksi vaihtoehtoisen petimateriaalin tarjonta voi olla riittämätöntä tai sitä ei ole saatavilla sopivassa partikkelikoossa. Mikäli käytetään vähän vaihtoa vaativaa petimateriaalia, voi ongelmaksi tulla kattilamateriaaleille haitallisten aineiden kertyminen petiin. Näin ollen ei ole järkevää käyttää kallista petimateriaalia, jonka vaihtotarve on vähäisempi, kuin mitä vaaditaan pitämään muiden haitallisten aineiden pitoisuudet riittävän alhaisella tasolla. (Almark ja Hiltunen, 2005, 2.)

Kalsiumin on todettu vähentävän agglomeraatiota, joten korvaamalla osan polttoaineesta kalsiumpi-
toisilla polttoaineilla (esim. kuorijäte) voidaan ongelmaa lievittää. Toinen vaihtoehto on syöttää kattilaan kalkkia. Tällöin kalsium reagoi kvartsin kanssa muodostaen kalsiumsilikaattia, joka on kattilaolosuhteissa kiinteää. Näin ollen se estää alkaleiden reaktion kvartsin kanssa. (Elled ym. 2013, 697 - 698.) Agglomeraatiota voidaan tutkimusten mukaan myös ennaltaehkäistä alentamalla petilämpötilaa ja lisäämällä kaasun virtausta kattilassa, mutta nämä menetelmät eivät yleensä ole prosessin kannalta mahdollisia toteuttaa (Scala 2017, 37).

3 AIKATAULU JA RESURSSIT

3.1 Aikataulu

Alun perin kolmen eri hiekan testaus oli tarkoitus suorittaa aikavälillä 12.2. – 16.2.2018, mutta ne siirrettiin kahden viikon päähän aikavälille 26.2 – 3.2.2018. Nämä kokeet saatiin suoritettua loppuun. Kokeet kuitenkin päätettiin uusia kuivemmalla polttoaineella ja puhdistamalla peti kokeiden välillä. Lopulliset kokeet saatiin suoritettua aikavälillä 16.4 – 20.4.2018. Kokeiden uusiminen oli tutkimusten kannalta hyödyllistä, sillä tutkimuskeskukselle kehittyi selkeä toimintamalli aiempien kokeiden perusteella. Lisäksi osattiin varautua paremmin petimateriaalien erilaiseen käyttäytymiseen kattilassa.

Koepäiviä olivat maanantai, keskiviikko ja perjantai. Tiistai ja torstai olivat välipäiviä, jolloin tutkimuskeskuksen laitteistoa huollettiin. Leijupeti avattiin ja puhdistettiin huolellisesti. Lisäksi valmistauduttiin seuraavan päivän testiajoon, jotta ylösajo voitaisiin aloittaa mahdollisimman nopeasti seuraavana päivänä. Testipäivinä ylösajo aloitettiin aamuyöstä kello 3 – 4. Ensimmäinen ylösajo kesti muita ylösajoja kauemmin, koska kattilarakenteet olivat ennestään kylmiä. Maanantaina varsinaisen alkali-pitoisen polttoaineen syöttö saatiin aloitettua vasta iltapäivällä kello 16:30. Muina testipäivinä polttoaineen syöttö voitiin aloittaa jo puolenpäivän jälkeen. Kattilaa ylläpidettiin varsinaisen polttoaineen syötön aloittamisen jälkeen 12 tuntia, jolloin kattilasta otettiin hiekanäytteitä alkalipitoisuuden kasvun määrittämiseksi.

3.2 Resurssit

Polttotestit suoritettiin Savonia-ammattikorkeakoulun Varkauden kampuksen energiatutkimuskeskuksen testileijupetikattilassa. Tuhka-analyysit suoritettiin Savonian energiantutkimuslaboratoriossa. VTT Expert Service:llä petimateriaalinäytteiden ja polttoainenäytteiden analysoinnin suoritti Tapio Klasila. Savonian laboratoriotutkimukset taas suoritti Ari Mikkonen.

Mukana polttokokeissa oli energiatutkimuskeskuksen henkilöstö, polttokokeiden ajaksi tutkimuskeskusta ohjaamaan palkatut energiatekniikan opiskelijat ja Tapio Klasila VTT Expert Services Oy:ltä.

4 TUTKIMUKSEN TOTEUTUS JA ANALYYSIEN TULOKSET

4.1 Polttokokeet

Polttokokeet suoritettiin kolmella eri petihiekalla: ilmajähdytetty granuli, vesijähdytetty granuli ja luonnonhiekkä. Kaikki kyseiset hiekat ovat raekooltaan 0,5 mm – 1,2 mm. Polttoaineena kattilassa käytettiin natrium- ja kaliumpitoista polttoainetta, joka koostui puunkuoresta ja jätevedenpuhdistamon lietteestä. Kattilan ylösajovaiheessa polttoaineena käytettiin pellettiä. Kullakin polttokerralla kattilan tuli olla päällä vakaassa tilassa 12 tuntia ylösajon ja alkalipitoisen polttoaineen syötön aloittamisen jälkeen, jotta alkaleiden kertymistä petiin voidaan tutkia säännöllisesti kattilasta otettavilla näytteillä. Päästöjä seurattiin polton aikana ja niitä hyödynnettiin prosessin hienosäädössä.

Polttokokeet aloitettiin syöttämällä kattilaan noin 40 kg hiekkaa pediksi. Aluksi petiä lämmitettiin teollisuuskuumailmapuhaltimien avulla haluttuun lämpötilaan saakka. Seuraavaksi lisättiin sytytyspanos (pellettiä) ja MDF-pölyä. Sytytyspanos sytytettiin näkölasin yhteen kautta palavan paperin avulla. Samalla teollisuuskuumailmapuhaltimet sammutettiin. Tämän jälkeen ylösajoa jatkettiin lämmittämällä petiä ja lisäämällä ajoittain petimateriaalia. Tätä jatkettiin, kunnes hiekkapeti saavutti halutun paksuuden. Seuraavaksi petiä lämmitettiin, kunnes se saavutti halutun lämpötilan, jotta kiinteän polttoaineen syöttö voitiin aloittaa. Tavoitteena oli syöttää kattilaan noin 100 kg kiinteää alkalipitoista polttoainetta tunnissa, mutta lopulta polttoainetta syötettiin noin 80 kg tunnissa. Lisäksi kattilaan syötettiin tarpeen mukaan lisää pellettiä lämpötilan ylläpitämiseksi.

Polttokokeiden jälkeen peti alasajettiin, tuuletettiin ja tyhjennettiin hiekasta. Polttokokeiden välissä tutkimushallin laitteisto huollettiin. Pedin alaosa avattiin ja peti puhdistettiin huolellisesti hiekasta, jotta se ei aiheuttaisi ongelmia seuraavissa polttokokeissa tai vääristäisi tutkimustuloksia. Myös pedin alla sijaitseva ilmalaatikko avattiin. Lisäksi hiekkasiilo tyhjennettiin sinne mahdollisesti jääneestä hiekasta. Syklonista otettiin tuhkanäyte analysoitavaksi tuhkan alkalipitoisuuden määrittämiseksi.

4.1.1 Koeajo luonnonhiekkalla

Luonnonhiekkalla koeajo sujui hyvin lukuun ottamatta muutamaa polttoaineen sulkusyöttimen jumiumista ja syöttösuppilon tukkeutumista, joita tapahtui kaikkien koeajojen yhteydessä. Luonnonhiekan korkea puskurikyky alkaleita vastaan esti agglomeraattien syntymisen näin lyhyellä koejaksoilla.

4.1.2 Koeajo ilmajähdytettyllä granulilla

Ilmajähdytetyn granulin koe sujui melko hyvin. Kokeen aikana oli muutamia ongelmia polttoaineen syötössä. Polttoaineen mukana tullut kvartsipitoinen kiviaines reagoi alkaleiden kanssa ja näin ollen muodostui agglomeraatteja. Ajon puolivälissä logiikka lakkasi toimimasta ja koko tutkimuslaitos pysäytettiin hetkellisesti. Ongelma saatiin korjattua noin 10 minuutissa ja ajoa voitiin jatkaa normaalisti.

4.1.3 Koeajo vesijäähdytetyllä granulilla

Vesijäähdytetyn granulin kohdalla tapahtui odotettu kiteytyminen, jolloin lämpötilat nousivat nopeasti. Lämpötilojen nousemista rajoitettiin lisäämällä kylmän palamisilman puhallusta. Ajon lopussa pedin käyttäytyminen muuttui muun muassa lämpötilakäyttäytymisen ja leijunnan osalta. Tämä johtui petiin polttoaineen mukana tulleesta kvartsipitoisesta kiviaineksesta, joka reagoi alkaleiden kanssa ja aiheutti agglomeraatiota.

4.2 Näytteidenotto

Pedistä otettiin petimateriaalin lähtötilänäytteet aina ennen kiinteän polttoaineen syötön aloittamista. Näytteenotto suoritettiin imemällä tunnin välein tuhkaipurin avulla kattilan alaosassa sijaitsevasta yhteestä hiekkaa siivilällä varustettuun keräysputkeen. Lisäksi kolmen tunnin välein otettiin pohjatuhkan poiston kautta ylimääräinen näyte petimateriaalista. Petimateriaalia laskettiin pois kattilasta, kunnes pedistä saatiin ulos hehkuvan kuumaa hiekkaa. Tästä hiekasta otettiin näyte ja ylimääräinen hiekka palautettiin kuumana takaisin kattilaan. Hiekan poisto sai petilämpötilat heittelemään normaalia helpommin. Hiekan palautus takaisin kattilaan sai petilämpötilan hetkellisesti laskemaan. Laskua kompensoitiin lisäämällä petiin hieman pellettiä hiekan lisäyksen yhteydessä. Lisäksi polttoaineesta tehtiin kokoomänäyte ottamalla tunnin välein polttoainenäyte välisiilosta. Polttokokeiden jälkeen sykloni tyhjennettiin ja siitä otettiin tuhkanäyte.

Kaikki näytteet analysoitiin polttokokeiden jälkeen. Erityisesti pyrittiin selvittämään niiden alkalipitoisuuden kehittyminen kokeen aikana. Petihiekasta tutkittiin myös sen agglomeroitumista. Kaikkien näytteiden (polttoaine, petimateriaalit ja tuhka) alkuaineanalysit toteutettiin VTT:llä. Polttoainenäytteiden analysointi taas toteutettiin Savoniolla.

4.3 Petimateriaalit

Tässä opinnäytetyössä käytettiin petimateriaaleina Luonnonhiekkaa, sekä ilma- ja vesijäähdytettyä granulua. Kaikkien petimateriaalien raekooksi oli ilmoitettu 0,5 – 1,2 mm. Petimateriaaleille kuitenkin määritettiin erikseen reakokoajakauma. Polttokokeen jälkeen kokeiden aikana otetuille näytteille suoritettiin erilaisia laboratoriokokeita. Pääasiassa pyrittiin selvittämään alkalaiden kertymä kokeen aikana ja mahdollinen agglomeroituminen.

4.3.1 Luonnonhiekkä

Tässä opinnäytetyössä käytetään yhtenä tutkittavana hiekkana yleisesti FBC-polttotekniikassa petimateriaalina käytettävää kvartsipitoista luonnonhiekkää. Hiekan suosio perustuu sen hyvään saataavuuteen ja alhaiseen hintaan verrattuna muihin petimateriaaleihin.



KUVA 2. Luonnonhiekkää

4.3.2 Ilmajäähdytetty granuli

Ilmajäähdytetty granuli on valmistettu hitaasti ilman avulla jäähdytetystä masuunukuonasta. Hitaan jäähdytyksen takia petimateriaali on kiteistä toisin kuin nopeasti jäähdytetty granuli. Kyseisen masuunikuonan irtotilavuuspainoksi ilmoitetaan $1,3 \text{ kg/ dm}^3$. Ilmajäähdytetty granuli vaatii leijuakseen pienemmän petipaineen, kuin luonnonhiekkä. Se kestää noin 1300°C lämpötilaa. Alkalireaktiota aiheuttavan kvartsin osuus on alle 5 %, mikä vähentää petimateriaalin vaihtotarvetta. Ilmajäähdytettyllä granulilla on kyky sitoa polttoaineen mukana tulevaa hiekkää, joka voidaan tällöin poistaa seulomalla. Luonnonhiekkään verrattuna ilmajäähdytetty granuli kuluttaa matalaseosteisia teräsputkia 15 % ja matalaseosteisia tulistinputkia 25 % vähemmän. (Ilvonen ja Klasila, 2017)

TAULUKKO 1. Ilmajäähdytetyn masuunikuonan alkuaineanalyysi (Ilvonen ja Klasila, 2017)

alkuaine	paino-%
Kalsium, Ca	30,00
Pii, Si	15,00
Magnesium, Mg	5,10
Alumiini, Al	4,90
Rikki, S	1,50
Titaani, Ti	1,20
Rauta, Fe	0,53
Kalium, K	0,46
Natrium, Na	0,39
Mangaani, Mn	0,32
Barium, Ba	0,08
Kromi, Cr	0,08
Strontium, Sr	0,05
Zirkonium, Zr	0,02
Kloori, Cl	0,01



KUVA 3. Ilmajäähdytettyä granulia

4.3.3 Vesijäähdytetty granuli

Vesijäähdytetty granuli on valmistettu nopeasti vedellä jäähdytetystä masuunikuonasta. Alkalireaktiossa haitallisen kvartsin osuus kyseisessä petimateriaalissa on alle 10 %, mikä vähentää petimateriaalin vaihtotarvetta verrattuna luonnonhiekkään. Vesijäähdytetyn granulin irtotilavuuspainoksi ilmoitetaan $1,2 \text{ kg/dm}^3$. Se on kevyempää, kuin luonnonhiekkä ja näin ollen vaatii pienemmän leijutusnopeuden. Lisäksi se kestää $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaa. Nopean jäähdytyksen ansiosta materiaali on

amorfista. Tämä aiheuttaa granulin kiteytymisen noin 860 °C lämpötilassa. Kyseessä on eksoterminen reaktio, eli se vapauttaa lämpöenergiaa ja saa pedin lämpötilat hetkellisesti nousemaan voimakkaasti. Vesijähdytetyllä granulilla on kyky sitoa leijukerros-poltossa polttoaineen mukana mahdollisesti tulevaa kvartsipitoista kiviainesta, joka voidaan tällöin poistaa seulomalla. Luonnonhiekkään verrattuna vesijähdytetty granuli kuluttaa matalaseosteisia teräsputkia 15 % ja matalaseosteisia tulistinputkia 25 % vähemmän, eli saman verran kuin ilmajähdytetty granuli. (Ilvonen ja Klasila, 2017)

TAULUKKO 2. Vesijähdytetyn masuunikuonan alkuainepitoisuudet (Ilvonen ja Klasila, 2017)

alkuaine	paino-%
Kalsium, Ca	30,00
Pii, Si	16,00
Magnesium, Mg	5,50
Alumiini, Al	4,90
Rikki, S	1,20
Titaani, Ti	0,89
Kalium, K	0,56
Natrium, Na	0,41
Rauta, Fe	0,34
Mangaani, Mn	0,21
Barium, Ba	0,11
Strontium, Sr	0,06
Kromi, Cr	0,05
Zirkonium, Zr	0,02



KUVA 4: Vesijähdytettyä granulia

4.3.4 Petihiekan raekokojakauman määrittäminen ennen polttokoetta

Ennen polttokokeita kaikille testattaville hiekoille (luonnonhiekkä ja ilma- ja vesijähdytetyt granulit) tehtiin raekokojakauman määrittäminen ISO 3310-1 standardin mukaisilla seuloilla. Kaikkien hiekkojen raekooksi oli ilmoitettu 0,5 – 1,2 mm. Seulojen verkkojen koot olivat: 2,0 mm, 1,6 mm, 1,4 mm, 1,25 mm, 1,0 mm, 0,71 mm ja 0,5 mm. Työssä hyödynnettiin myös vaakaa, joka näyttää tulokset yhden gramman tarkkuudella.

Seulonta suoritettiin ottamalla yhden kilon näyte (1000 g) jokaisesta hiekasta. Näytteenotossa oli kiinnitettävä huomiota hiekan sekoitukseen ennen näytteenottoa, jotta näyte olisi luotettava. Seulonta aloitettiin verkoltaan harvimmalla siivilällä (2 mm) ja edettiin vaihe vaiheelta tiheämpään. Näin ollen yhden kilon näyte saatiin jaettua raekoon mukaisiin osiin, joiden massat mitattiin ja näin saatiin selville raekokojen jakauma.

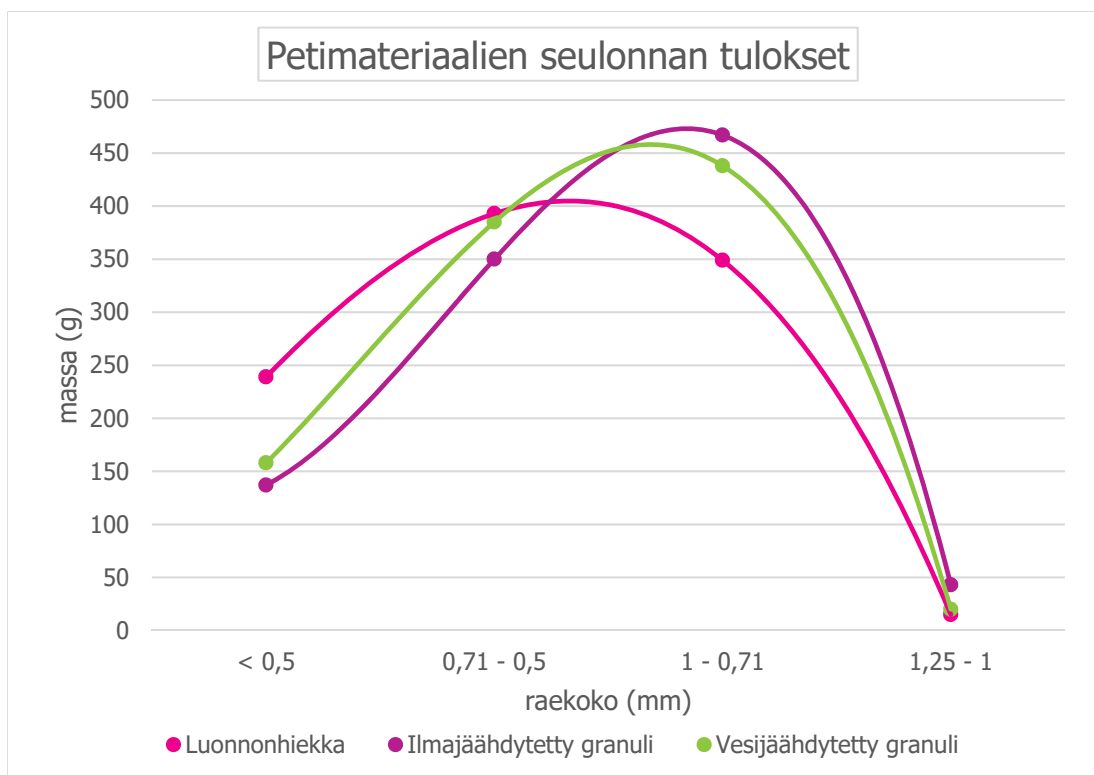
1,0 mm siivilä oli suurin, johon jäi vaa'alla mitattava määrä hiekkaa (yli yksi gramma). Kooltaan 1,25 – 1,6 mm siivilöihin jäin vain muutamia rakeita, joiden mitaamiseen vaa'an tarkkuus ei olisi riittänyt. Näin ollen niiden osuus jätettiin huomioimatta. Harvimpaan siivilään (2 mm) ei jäänyt yhdelläkään hiekalla rakeita.

Alla olevaan taulukkoon on listattu seulonnan tulokset. Lisäksi siihen on laskettu kunkin raekoon prosentuaalinen osuus. Yhteenlasketut massat eroavat hieman alkuperäisestä massasta. Tämä johtuu pääasiassa vaa'an pyöristyksestä ja huomioimatta jätetyistä suuremman raekoon rakeista. Ero on kokeen mittakaavassa vain joitain promilleja. Taulukon alla on lisäksi seulan tuloksista tehty raekokojakaumaa havainnollistava kuvio.

TAULUKKO 3. Seulonnan tulokset

	Koko (mm)	Hiekka (g)	Hiekka (%)	Ilmajääh. Granuli (g)	Ilmajääh. Granuli (%)	Vesijääh. Granuli (g)	Vesijääh. Granuli (%)
1	< 0,5	239	24,0	137	13,7	158	15,8
2	0,71 - 0,5	393	39,5	350	35,1	385	38,5
3	1 - 0,71	349	35,0	467	46,8	438	43,8
4	1,25 - 1	15	1,5	43	4,3	20	2,0
		996	100	997	100	1001	100

KUVA 5. Seulonnan tulokset



4.3.5 Petimateriaalinäytteiden analyysit polttokokeen jälkeen

Polttokokeen jälkeen näytteet analysoitiin VTT Expert Services Oy:n toimipisteessä Espoon Otaniemessä. Alkuaineanalyysissä käytettiin hyväksi puolikvantitatiivista XRF-tekniikkaa (katso kohta 4.3.6).

Polttokokeessa petiin oli kertynyt hienojakoista hiekkaa, joka oli peräisin polttokokeessa käytetystä alkalipitoisesta polttoaineesta. Tämä ilmeni analyyseissä ilma- ja vesijähdytetyn granulin kohdalla piipitoisuuden kasvuna. Pii oli tässä tapauksessa peräisin kvartsista (SiO_2). Petimateriaalinäytteille tehtiin aluksi XRF-analyysi polttoaineen mukana tulleen hiekan kanssa. Tämän jälkeen ylimääräiset hiekkapartikkelit poistettiin näytteestä ja sen alkuainepitoisuudet analysoitiin uudelleen. Näin saatiin polttoaineen mukana tulleen hiekan vaikutus eliminoitua alkuaineanalyysistä ja pystyttiin käsittelemään itse petimateriaalin reaktiota alkaleiden kanssa.

Kaikkia otettuja näytteitä ei analysoitu, vaan vain tulosten kannalta merkityksellisimmät näytteet analysoitiin. Huomioon otetut näytteet olivat kokeen lähtötilanne, puoliväli ja lopputilanne. Polttoaineen mukana tulleen hiekan kanssa tehtyjen analyysien tulokset on merkitty taulukkoihin mustalla. Punaisella taas on merkitty ”puhdistettujen” näytteiden analyysit. Määritysrajan (pitoisuus alle 0,01 m-%) alle jääneiden alkuaineiden kohdalla on viiva (-). Pedinvaihtotarvetta määritettäessä käytettiin hyödyksi pelkän petimateriaalin analyysien tuloksia (merkitty punaisella). Taselaskuissa sen sijaan hyödynnettiin mustalla merkittyjä tuloksia, joissa oli polttoaineen mukana tullut hiekka mukana.

TAULUKKO 4. Luonnonhiekan XRF-analyysien tulokset (Klasila, 2018)

Alkuaine	Pitoisuus (%)					
	LH Alku 16:45 16.4.	2.LH * 16:40	LH 23:00 16.4.	2.LH 23:00 16.4.	LH 5:00 17.4.	2.LH 05:00 17.4.
Natrium, Na	1,0	0,87	1,2	1,1	1,3	1,2
Magnesium, Mg	0,16	0,09	0,25	0,20	0,34	0,29
Alumiini, Al	2,7	2,5	2,9	2,6	3,1	2,7
Pii, Si	42	43	40	41	39	40
Fosfori, P	0,02	0,02	0,09	0,08	0,13	0,13
Rikki, S	-	-	0,02	0,02	0,01	0,02
Kloori, Cl	0,01	0,02	-	-	-	0,01
Kalium, K	1,5	1,4	2,1	1,8	2,5	2,2
Kalsium, Ca	0,49	0,36	1,3	1,1	1,8	1,8
Titaani, Ti	0,04	0,02	0,04	0,04	0,08	0,04
Kromi, Cr	0,01		0,02	0,01	0,01	-
Mangaani, Mn	0,02	0,01	0,04	0,03	0,05	0,05
Rauta, Fe	0,49	0,35	0,82	0,65	1,1	1,0
Sinkki, Zn	-	-	0,04	0,04	0,07	0,07
Rubidium Rb	-	-	-	-	0,01	-
Strontium, Sr	0,01	-	0,02	0,01	0,02	0,02
Zirkonium, Zr	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
Barium, Ba	0,05	0,03	0,05	0,04	0,05	0,06

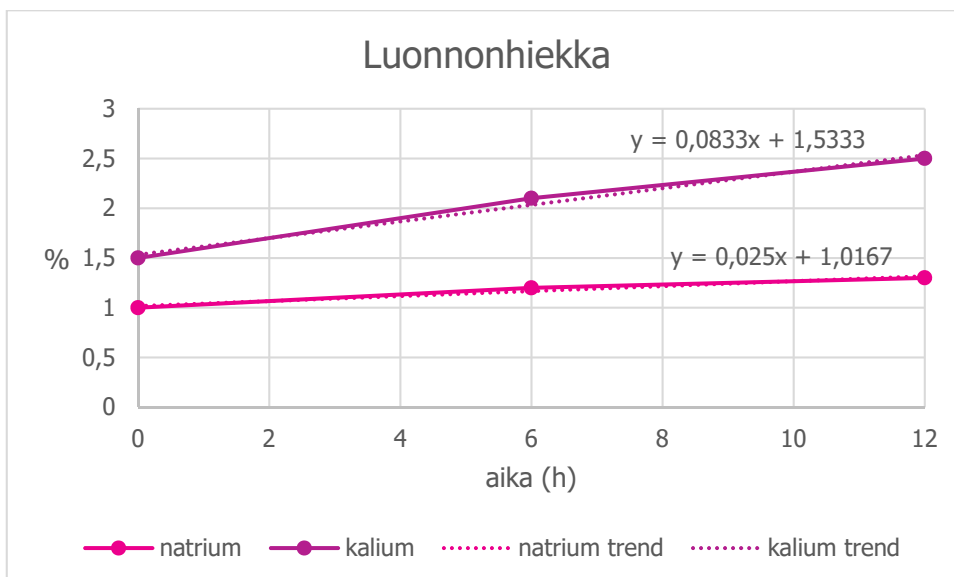
TAULUKKO 5. Ilmajäähdetytyn granulin XRF-analyysien tulokset (Klasila, 2018)

Alkuaine	Pitoisuus (%)					
	IJ 13:00 18.4.	2.IJ 13:00 18.4	IJ 19:00 18.4	IJ 19:00 18.4.	IJ 24:00 18.4	IJ 24:00
Natrium, Na	0,39	0,40	0,64	0,52	0,84	0,50
Magnesium, Mg	5,3	5,5	4,9	5,7	4,6	5,6
Alumiini, Al	5,0	5,1	5,0	5,3	4,9	5,2
Pii, Si	17	17	19	18	21	18
Fosfori, P	0,01	0,01	0,10	0,06	0,15	0,06
Rikki, S	1,1	1,1	0,55	0,62	0,51	0,62
Kloori, Cl	-	-	-	-	-	-
Kalium, K	0,73	0,71	1,1	0,75	1,5	0,76
Kalsium, Ca	27	27	24	25	22	25
Titaani, Ti	0,85	0,84	0,72	0,75	0,64	0,72
Vanadiini, V	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02
Kromi, Cr	0,02	-	0,02	-	-	-
Mangaani, Mn	0,27	0,26	0,23	0,22	0,21	0,20
Rauta, Fe	0,65	0,62	1,0	0,81	1,2	0,58
Sinkki, Zn	-	-	0,04	0,02	0,07	0,02
Strontium, Sr	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05
Zirkonium, Zr	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Barium, Ba	0,10	0,14	0,09	0,10	0,08	0,10

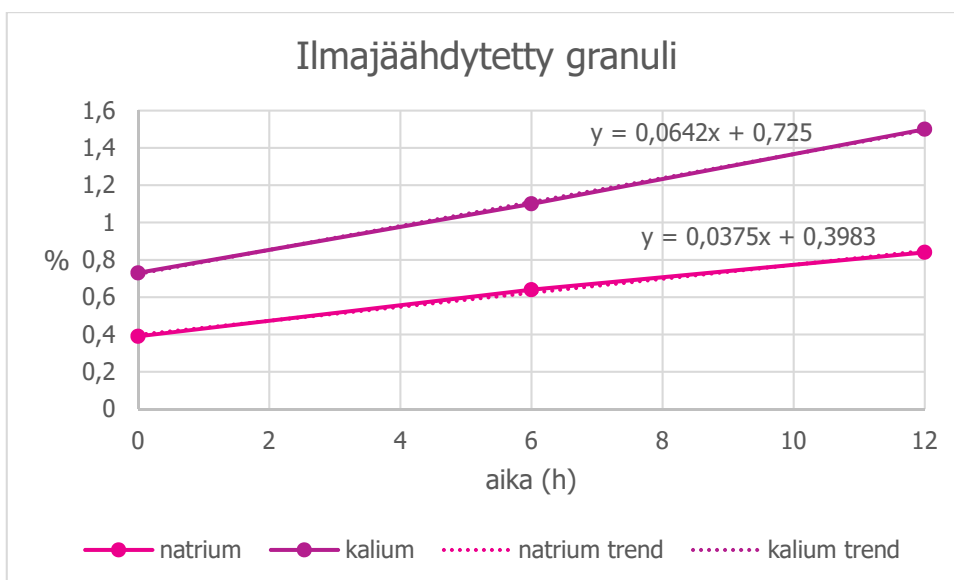
TAULUKKO 6. Vesijäähdytetyn granulin XRF-analysien tulokset (Klasila, 2018)

Alkuaine	Pitoisuus (%)					
	VJ 13:30 Alku	2.VJ 13:30	VJ 19:00 20.4	2.VJ 19:00 20.4.	VJ 01:00 21.4	2.VJ 01:00 21.4.
Natrium, Na	0,40	0,38	0,64	0,47	0,81	0,47
Magnesium, Mg	5,3	5,3	4,8	5,4	4,5	5,4
Alumiini, Al	4,6	4,7	4,5	4,7	4,5	4,6
Pii, Si	18	17	19	18	20	17
Fosfori, P	0,02	0,02	0,09	0,05	0,13	0,06
Rikki, S	1,2	1,3	1,1	1,2	1,0	1,2
Kloori, Cl	-	0,01	-	-	0,01	0,01
Kalium, K	0,84	0,85	1,3	0,92	1,6	0,87
Kalsium, Ca	27	27	25	26	24	27
Titaani, Ti	0,66	0,68	0,61	0,68	0,56	0,61
Vanadiini, V	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
Kromi, Cr	-	0,01	0,01	-	-	-
Mangaani, Mn	0,20	0,21	0,22	0,21	0,22	0,22
Rauta, Fe	0,36	0,38	0,70	0,50	0,92	0,49
Kupari, Cu	-	-	-	-	0,01	-
Sinkki, Zn	-	-	0,04	0,01	0,06	0,1
Strontium, Sr	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Zirkonium, Zr	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Barium, Ba	0,07	0,07	0,08	0,07	0,11	0,10

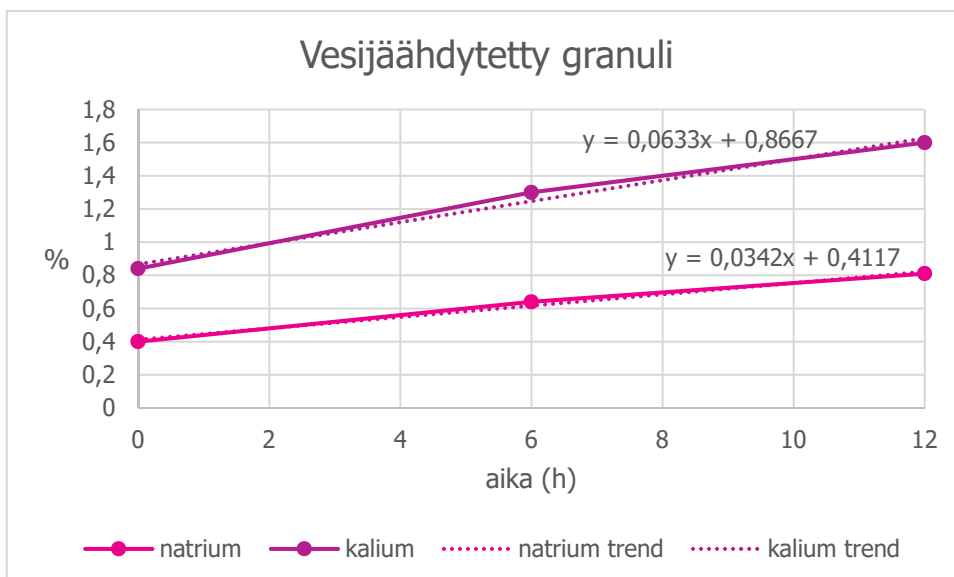
Seuraavissa kolmessa kaaviossa (kuvat 6 – 8) on kunkin petimateriaalin alkalikertymät kokeen aikana. Tuloksissa on mukana myös petiin polttoaineen mukana tulleen hiekan keräämät alkalit. Taulukoista voi nähdä, kuinka kaliumpitoisuus oli kokeen alussa natriumpitoisuutta suurempi. Kaliumpitoisuus myös kasvoi kokeen aikana enemmän, koska käytetyn polttoaineen kaliumpitoisuus oli natriumpitoisuutta suurempi.



KUVA 6. Alkalipitoisuudet luonnonhiekkapedissä



KUVA 7. Alkalipitoisuudet ilmajäähdytettyssä granulipedissä



KUVA 8. Alkalipitoisuudet vesijäähdytettyssä granulipedissä

4.3.6 XRF-analyysi alkuainekoostumuksen määrittämiseksi

Näytteiden sisältämät alkuaineet ja niiden määrät selvitettiin XRF-analyysin avulla. XRF-analyysi suoritettiin VTT Expert Service:n toimipisteessä Espoon Otaniemessä käyttäen Panalytical Axios mAX 3 kW röntgenspektrometriä. Tulokset käsiteltiin käyttäen Omnian-ohjelmaa. Kyseisellä menetelmällä pystytään määrittämään alkuainepitoisuudet näytteessä lukuun ottamatta kevyimpiä alkuaineita. Menetelmällä määritettiin alkuainepitoisuudet 0,01 m-%:n tarkkuudella.

XRF-analyysissä näytteeseen kohdistetaan röntgensäteilyä, joka saa atomin sisimpien elektronikuorien elektroneja pois radaltaan. Tällöin uloimpien elektronikuorien elektronit siirtyvät sisemmille kuorille korvaten ne. Tästä vapautuu energiaa fluoresenssisäteilynä. Jokaisella alkuaineella on ominainen allonpituus, jolla ne lähettävät fluoresenssisäteilyä. Näin saadaan selvitettyä, mistä alkuaineesta on kyse (kvalitatiivinen analyysi). Säteilyn voimakkuus tietyllä taajuudella kertoo, kuinka paljon kyseistä alkuainetta on näytteessä (kvantitatiivinen analyysi). (Schatzlein, 2015.)

4.4 Polttoaine

Polttoaineena leijupedissä käytettiin alkalipitoista polttoainetta, joka koostui kuoriseoksesta ja jätevedenpuhdistamon lietteestä. Polttoaineen kosteus oli noin 40 %. Polttoainetta syötettiin kattilaan noin 80 kg tunnissa, vaikka alun perin polttoaineensyötön oli tarkoitus olla 100 kg tunnissa. Yhteensä petiin syötettiin jokaisessa kokeessa 12 tunnin aikana noin 960 kg alkalipitoista polttoainetta.



KUVA 9. Testeissä käytettyä polttoainetta

4.4.1 Polttoaineanalyysit

Taulukkoon 7 on listattu polttoaineen kokoomannäytteiden XRF-analyysin tulokset. Natrium- ja kaliumpitoisuudet olivat tämän työn kannalta merkityksellisimmät. Niitä hyödynnettiin taselaskennassa. Piipitoisuus (Si) on vesijäähdytetyn granulin kokeessa hieman muita kokeita suurempi. Petimateriaali siis sisälsi enemmän kvartssia, mikä osaltaan selitti pedin runsaamman agglomeroitumisen vesijäähdytetyn granulin kokeessa.

TAULUKKO 7. Polttoaineen XRF-analyysit (Klasila, 2018)

Alkuaine	Pitoisuus (%)		
	Polttoaine LH 16.-17.4.	Polttoaine IJ 18.-19.4.	Polttoaine VJ 20.-21.4.
Natrium, Na	2,5	2,4	2,4
Magnesium, Mg	2,6	2,5	2,2
Alumiini, Al	3,0	3,0	3,5
Pii, Si	13	14	17
Fosfori, P	1,8	1,8	1,6
Rikki, S	3,6	3,6	3,0
Kloori, Cl	0,12	0,15	0,11
Kalium, K	5,8	5,8	5,1
Kalsium, Ca	17	16	14
Titaani, Ti	0,26	0,25	0,20
Kromi, Cr	0,01	0,01	0,01
Mangaani, Mn	0,53	0,53	0,45
Rauta, Fe	9,1	9,0	7,8
Koboltti, Co	0,01	0,03	0,01
Nikkeli, Ni	-	0,01	0,01
Kupari, Cu	0,02	0,02	0,02
Sinkki, Zn	0,23	0,23	0,20
Rubidium Rb	0,02	0,02	0,02
Strontium, Sr	0,1	0,09	0,08
Zirkonium, Zr	0,02	0,03	0,02
Barium, Ba	0,18	0,23	0,18

Alla olevaan taulukkoon 8 on listattu käytetyn polttoaineen hehkutushäviöt kuiva-ainetta kohti. Hehkutushäviö kertoo polttoaineen palavan aineen osuuden kuiva-aineessa. Hehkutuslämpötila oli tässä kokeessa 550 °C. (Klasila, 2018.)

TAULUKKO 8. Polttoaineiden hehkutushäviö kuiva-ainetta kohti (Klasila, 2018)

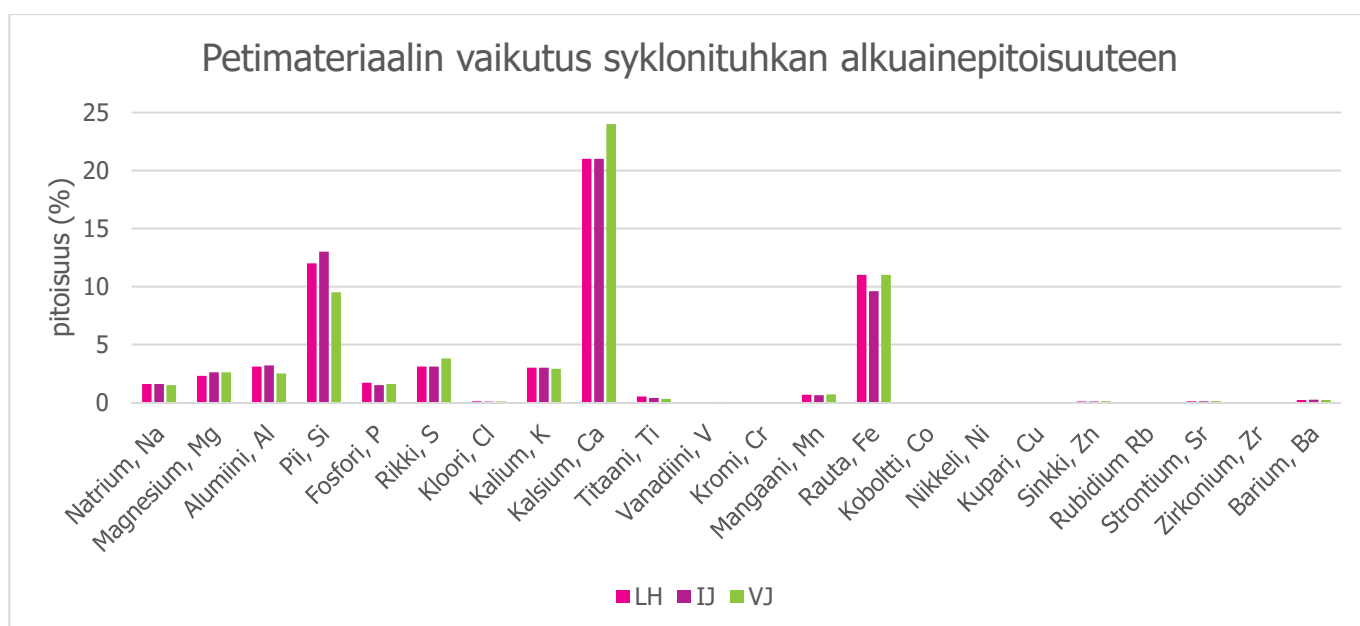
Hehkutushäviö kuiva-ainetta kohti (%)	Polttoaine LH 16.-17.4.	Polttoaine IJ 18.-19.4.	Polttoaine VJ 20.-21.4.
	89,48	89,15	88,89

4.5 Tuhka-analyysit

Kunkin polttokokeen jälkeen syklonista otettiin tuhkanäyte, joka analysoitiin hyödyntäen XRF-analyysiä. Tarkoituksena oli määrittää tuhkaan sitoutuneiden alkaliain (natrium ja kalium) pitoisuudet, joita joita käytettiin hyödyksi alkaliain taselaskennassa. Analyysien tulokset on merkitty taulukkoon 9. Tuloksista tehtiin kaavio (kuva 10).

TAULUKKO 9. XRF-analyysit syklonituhkanäytteille (Klasila, 2018)

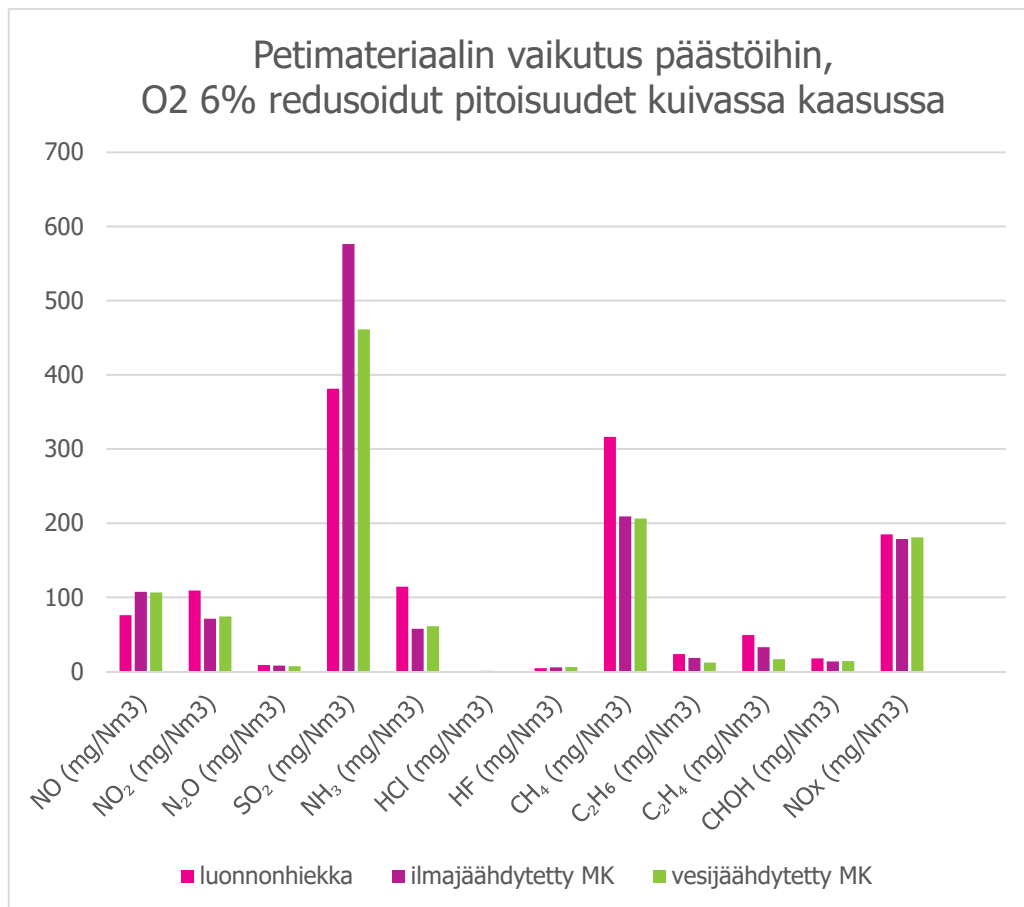
Alkuaine	Pitoisuus (%)		
	LH Sykloni 17.4	IJ Sykloni 19.4	VJ Sykloni
Natrium, Na	1,6	1,6	1,5
Magnesium, Mg	2,3	2,6	2,6
Alumiini, Al	3,1	3,2	2,5
Pii, Si	12	13	9,5
Fosfori, P	1,7	1,5	1,6
Rikki, S	3,1	3,1	3,8
Kloori, Cl	0,11	0,07	0,09
Kalium, K	3,0	3,0	2,9
Kalsium, Ca	21	21	24
Titaani, Ti	0,52	0,39	0,31
Vanadiini, V	0,01	0,03	0,05
Kromi, Cr	0,02	0,02	0,02
Mangaani, Mn	0,67	0,63	0,70
Rauta, Fe	11	9,6	11
Koboltti, Co	0,02	-	-
Nikkeli, Ni	0,01	0,01	0,01
Kupari, Cu	0,02	0,02	0,02
Sinkki, Zn	0,09	0,09	0,11
Rubidium Rb	0,01	0,01	0,01
Strontium, Sr	0,11	0,10	0,12
Zirkonium, Zr	0,01	0,02	0,01
Barium, Ba	0,22	0,24	0,22



KUVA 10. Syklonituhkan alkuainepitoisuudet

4.6 Savukaasujen koostumuksen mittaaminen

Savukaasujen koostumusta mitattiin koko 12-tuntisen mittausjakson ajan. Mittauksessa käytetty savukaasuanalyysiaattori oli Gasmet Dx-4000 FTIR. Ajon aikana savukaasujen koostumusta seurattiin. Kuvassa 11 on esitetty kuivan savukaasun koostumus 6 % happiredusoinnilla, eli arvot on muunnettu vastaamaan happipitoisuudeltaan 6-prosenttisen savukaasun arvoja. Jäännöshappea (O₂) häkää (CO) ja typen oksideja (NO_x) seurattiin kokeiden aikana ja niiden arvojen perusteella prosessin ohjausta hienosäädettiin muun muassa muuttamalla palamisilman syöttöä eri kattilasegmentteihin.



KUVA 11. Petimateriaalien vaikutus päästöihin (Klasila, 2018)

4.7 Taselaskenta

Polttoaineen mukana tulleet alkalit (natrium ja kalium) sitoutuvat pääasiassa petimateriaaliin ja tuhkaan. Tarkoituksena oli määrittää, kuinka suuri osa alkaleista sitoutuu petiin ja kuinka suuri osa jää tuhkaan sitoutuneeksi. Laskentaa varten täytyi tietää polttoaineen, petimateriaalin ja tuhkan alkuaianalyysien tulokset. Tässä tapauksessa hyödynnettiin perimateriaalien analyysijä, joissa polttoaineen mukana tullut hiekka oli mukana. Taulukkoon 10 on koottu alkalipitoisuudet polttoaineelle, petimateriaalille ja tuhkalle. Polttoaineen alkalipitoisuus tarkoittaa tässä tapauksessa polttoaineen palamattoman aineen eli tuhkan tai hehkutusjäännöksen alkalipitoisuutta. Pedin alkalipitoisuus taas tarkoittaa pedin alkalipitoisuuden kasvua kokeen aikana.

Taulukossa 11 on laskettu koepolton aikana petiin polttoaineen mukana päätyneen palamattoman aineksen osuus. Polttoaineen syöttö kokeessa oli noin 80 kg/h eli yhteensä 960 kg. Polttoaineen kosteus oli noin 40 % eli kuiva-aineen osuudeksi tulee tällöin 576 kg. Hehkutushäviön avulla saadaan laskettua palamattoman aineksen määrä. Taulukkoon 12 on laskettu alkaleiden määrät (kg) polttoaineessa ja petimateriaalissa. Tässä laskennassa käytettiin hyväksi taulukoiden 10 ja 11 arvoja.

TAULUKKO 10. Alkalipitoisuudet otetuissa näytteissä

LH	Polttoaine	Peti	Tuhka
Na %	2,50 %	0,30 %	1,60 %
K %	5,80 %	1,00 %	3,00 %

IJ	Polttoaine	Peti	Tuhka
Na %	2,40 %	0,45 %	1,60 %
K %	5,80 %	0,77 %	3,00 %

VJ	Polttoaine	Peti	Tuhka
Na %	2,40 %	0,41 %	1,50 %
K %	5,10 %	0,76 %	2,90 %

TAULUKKO 11. Polttoaineen palamattoman aineksen osuus

	Polttoainemäärä		Kuiva-aine		Hehkutushäviö	Palamaton aines	
LH	960	kg	576	kg	89,48 %	60,60	kg
IJ	960	kg	576	kg	89,15 %	62,50	kg
VJ	960	kg	576	kg	88,89 %	63,99	kg

TAULUKKO 12. Polttoaineen ja petimateriaalin sisältämät alkalit

	Polttoaineen alkalit			Pedin massa		Pedin alkalit			Tuhkan massa		Tuhkan alkalit		
	Na (kg)	K (kg)	Na + K			Na (kg)	K (kg)	Na + K			kg	Na (kg)	K (kg)
LH	1,51	3,51	5,03	120	kg	0,36	1,20	1,56	14,8	kg	0,24	0,44	0,68
IJ	1,50	3,62	5,12	100	kg	0,45	0,77	1,22	9,5	kg	0,15	0,29	0,44
VJ	1,54	3,26	4,80	100	kg	0,41	0,76	1,17	13,75	kg	0,21	0,40	0,61

Taulukkoon 13 on laskettu, kuinka polttoaineen sisältämät alkalit sitoutuivat petimateriaaliin ja tuhkaan. Saanto-% tarkoittaa kuinka suuri osa petiin syötetyn polttoaineen alkaleista löytyi polttokokeen jälkeen petimateriaalista ja tuhkasta. Petimateriaalin hienoutuminen ja poistuminen pedistä lentotuhkan mukana vaikutti osaltaan tuloksiin. Luonnonhiekan korkeasta kvartsipitoisuudesta johtuen se sitoi itseensä enemmän alkaleita kuin masuunikuonat.

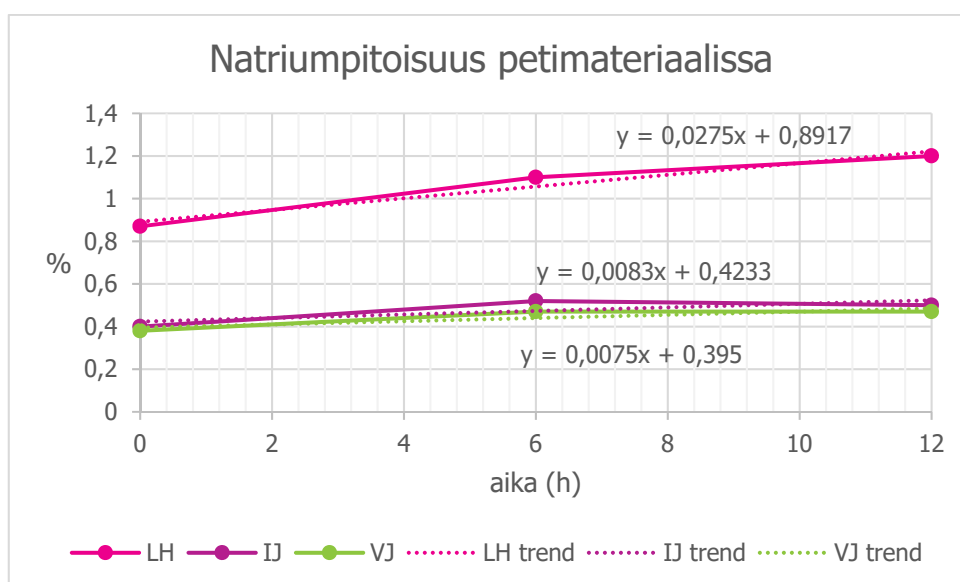
TAULUKKO 13. Polttoaineen alkaleiden sitoutuminen petiin ja tuhkaan

	Polttoaine	Peti	Tuhka	Saanto-%
LH	100,00%	31,02%	13,54%	44,55%
IJ	100,00%	23,81%	8,53%	32,33%
VJ	100,00%	24,38%	12,61%	36,98%

4.8 Pedin vaihtotarpeen määrittäminen

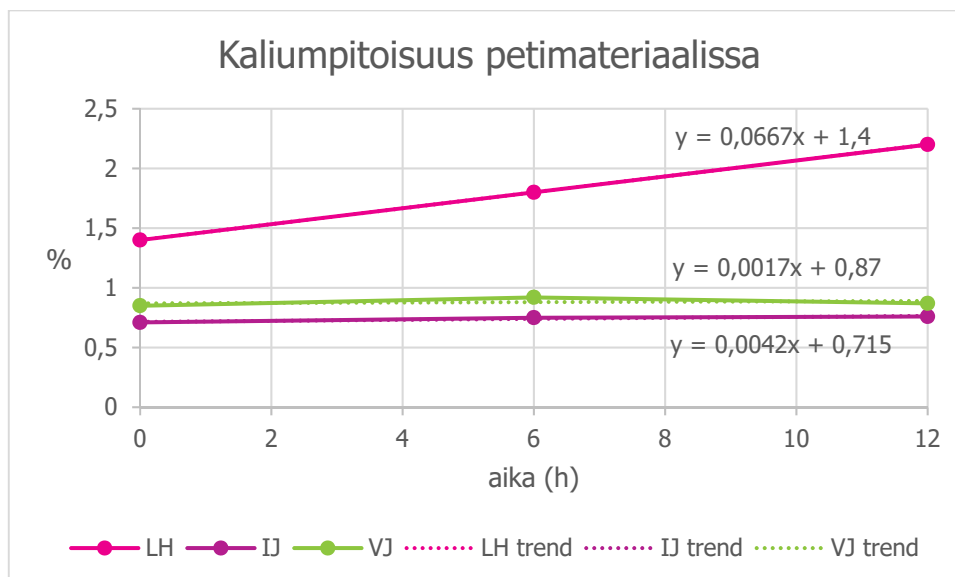
Tarkoituksena oli määrittää pedin vaadittu vaihtotarve, jotta pedin alkalipitoisuus pysyy halutun arvon alla. Alla olevissa kahdessa kaaviossa on esitetty alkalipitoisuuksien kasvu ajan funktiona 12-tuntisen koejakson aikana eri petimateriaaleja käytettäessä. Kaaviot (kuvat 12 - 13) kertovat vain itse petimateriaaliin sitoutuneiden alkaliainemäärien, sillä näytteistä eroteltiin polttoaineen mukana tullut hiekka. Kaavioissa on määritetty trendiviivojen kaavat, joiden kulmakertoimen kertoo alkalipitoisuuden kasvunopeuden tunnissa (%/h). Tuloksista käy hyvin ilmi, kuinka luonnonhiekkasitoutus sitoo itseensä alkaliainemääriä huomattavasti masuunikuonaa enemmän. Tämä johtuu luonnonhiekan korkeasta kvartsipitoisuudesta.

Luonnonhiekan natriumpitoisuus kasvoi kokeen aikana 0,33 % eli kulmakertoimen mukaan 0,0275 %/h. Ilmajähdytetyn granulin natriumpitoisuus taas kasvoi kokeen aikana 0,1 % eli 0,0083 %/h. Vesijähdytetty granuli käyttäytyi samaan tapaan kuin ilmajähdytetty. Sen natriumpitoisuus kasvoi kokeen aikana 0,09 % eli 0,0075 %/h.



KUVA 12. Natriumpitoisuus petimateriaalissa

Kaliumpitoisuuden kasvu petimateriaalissa oli aavistuksen lineaarisempaa natriumpitoisuuteen verrattuna. Kokeen aikana luonnonhiekan kaliumpitoisuus kasvoi 0,8 % eli 0,067 %/h. Ilmajähdytetyn granulin kaliumpitoisuus kasvoi kokeen aikana 0,05 % eli 0,0042 %/h. Vesijähdytetyn granulin kaliumpitoisuus kasvoi kokeen aikana 0,02 % eli 0,0017 %/h.



KUVA 13. Kaliumpitoisuus petimateriaalissa

Taulukossa 14 on Excel-laskenta, jonka avulla voidaan määrittää perimateriaalin vaihtotarve. Kyseinen taulukko on laskenta ilmajähdytetyille granulille, mutta sen avulla voidaan laskea muidenkin petimateriaalien vaihtotarve alkalipitoisuuden perusteella. Lähtöarvoiksi laskentaan tarvitaan alkalipitoisuuden kasvunopeus petimateriaalissa ilman pedin vaihtoa, alkalipitoisuus alussa ja petimateriaalin alkalipitoisuus. Lisäksi laskentapohjaan tulee antaa suurin sallittu alkalipitoisuus. Näiden tietojen pohjalta Exceliin tehtiin taulukko, jossa alkalipitoisuus kasvaa ajan funktiona. Seuraavaksi valittiin tarkastelupiste riittävän pitkän ajan päästä, jotta alkalipitoisuus ehtisi saavuttaa maksimiarvon. Goal seek -toimintoa käyttämällä valitun tarkastelupisteen alkalipitoisuus asetettiin suurimpaan sallittuun alkalipitoisuuteen muuttamalla pedinvaihdon arvoa. Näin saatiin määritettyä, kuinka monta prosenttia pedistä on vähintään vaihdettava alkalipitoisuuden pitämiseksi halutun suuruisena. Petimateriaalin vaihtoa on mahdollista arvioida tarkemmin ottamalla huomioon lisäksi muun muassa petimateriaalin hienoutuminen ja agglomeraattien seulonta.

TAULUKKO 14. Pedin vaihtotarpeen laskenta ilmajäähdytetyille granulille

natriumpitoisuuden kasvu	0,008%	/h
kaliumpitoisuuden kasvu	0,004%	/h
kasvu yhteensä	0,0125%	/h
alkalipitoisuus alussa	1,12%	
natrium (petimateriaali)	0,39%	
kaliium (petimateriaali)	0,46%	
petimateriaalin om. Alk.	0,85%	
pedin massa	100	kg
pedin alkalit (2000 h)	3,02%	
suurin sallittu alkalipitoisuus	3,00%	
pedin vaihto	0,57%	/h
Pedin vaihto	0,57	kg/h

Alkalipitoisuus petimateriaalissa laskettiin alla olevan kaavan mukaan.

$$A = A_0 + B + X * (C - A_0)$$

A = alkalipitoisuus (%)

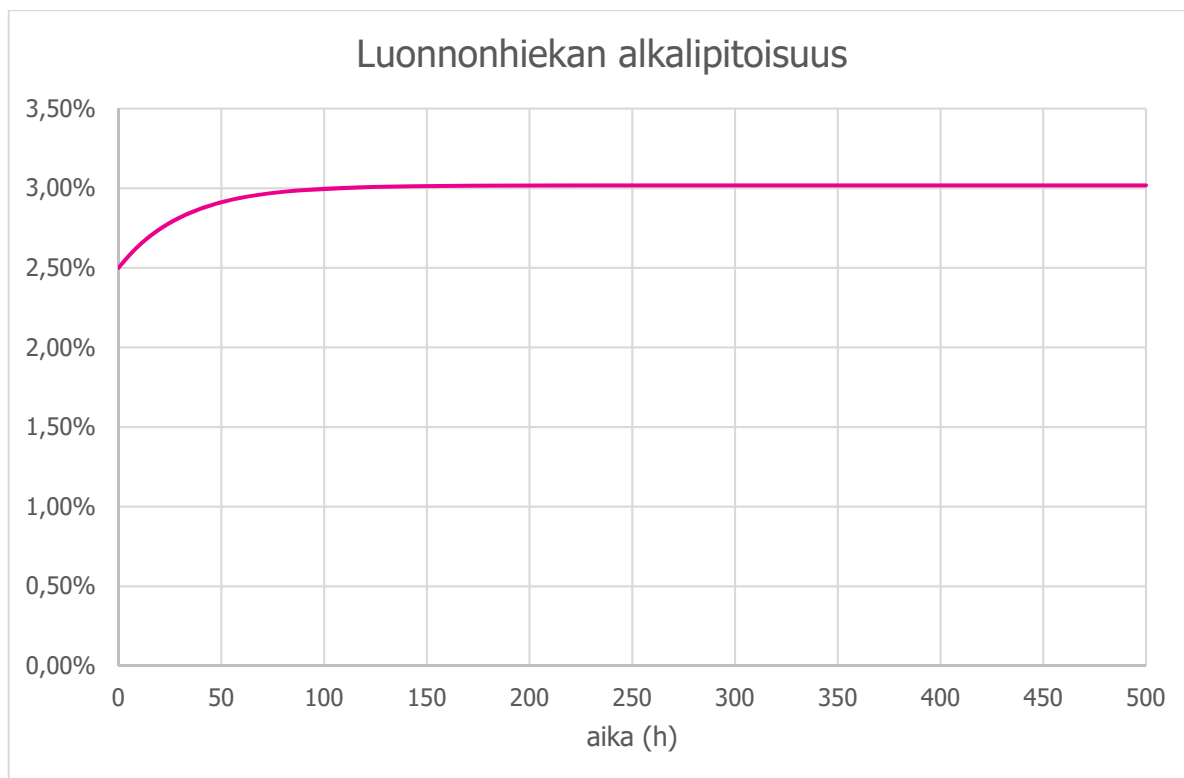
A₀ = aiemman tunnin alkalipitoisuus (%)

B = pedin alkalipitoisuuden kasvu ilman pedin vaihtoa (%/h)

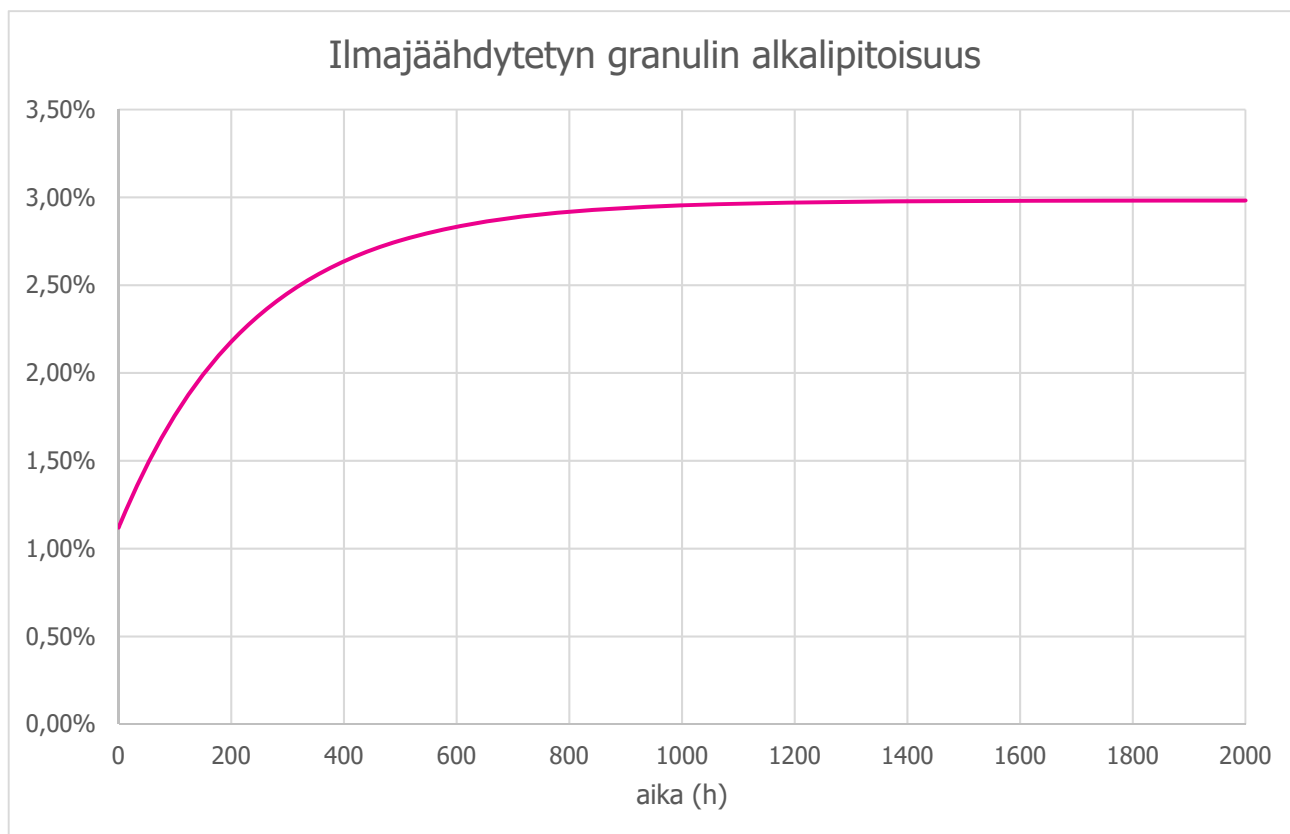
C = "puhtaan" petimateriaalin alkalipitoisuus (%)

X = pedin vaihtuvuus (%/h)

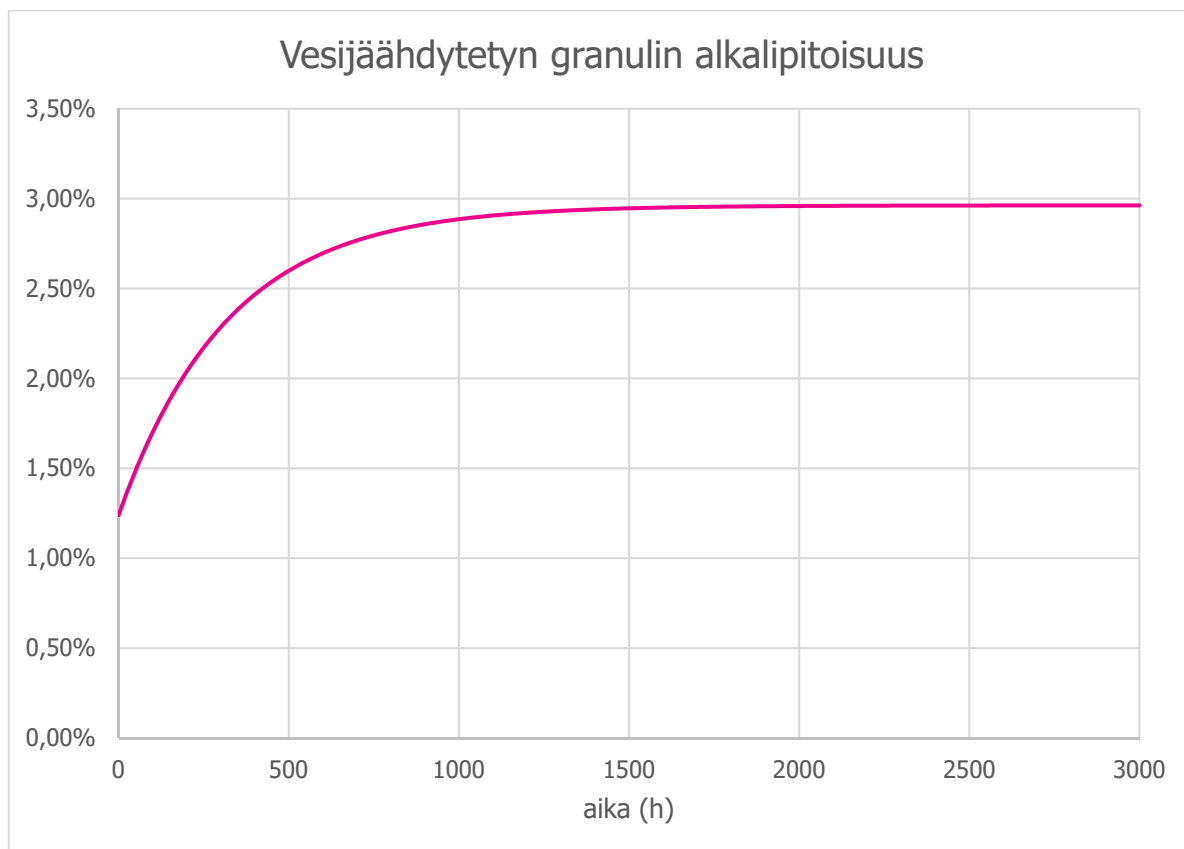
Seuraavissa kolmessa kaaviossa (kuvat 14 - 16) on määritetty alkalipitoisuuden kasvu ajan funktiona käyttäen hyväksi yllä olevaa menetelmää.



KUVA 14. Luonnonhiekan alkalipitoisuus



KUVA 15. Ilmajäähdytetyn granulin alkalipitoisuus



KUVA 16. Vesijäähdytetyn granulin alkalipitoisuus

4.9 Johtopäätökset

Kokeet saatiin suoritettua onnistuneesti, vaikka ne jouduttiinkin uusimaan kerran. Kokeiden uusiminen oli tulosten kannalta hyödyllistä, sillä toisella koejaksolla petinäytteet otettiin suoraan pedistä tuhkanpoiston sijaan. Myös käytetty polttoaine oli kuivempaa eikä näin ollen vaatinut tukipolttointta. Lisäksi koeajon kulku ja eri petimateriaalien käyttäytyminen olivat työntekijöillä entuudestaan tiedossa.

Näytteistä saatiin tehtyä alkuaineanalyysejä, joiden tulokset vastasivat oletettuja arvoja. Luonnonhiekkapedin alkalipitoisuus kasvoi enemmän masuunikuonapeteihin verrattuna sen suuren kvartsipitoisuuden takia. Masuunikuonapeteissä ongelmaksi muodostui polttoaineen mukana tullut kvartsipitoinen kiviaines, joka keräsi itseensä alkaleita ja sai pedin agglomeroitumaan. Tutkimustulosten pohjalta saatiin tehtyä taselaskenta ja pedin vaihtotarpeen määrittäminen. Pedin vaihtotarpeen laskennan perusteella voidaan määrittää pedin vaihtotarve, mikäli alkalipitoisuus ja sen aiheuttama agglomeraatio muodostuvat kattilassa rajoittaviksi tekijöiksi.

5 TUTKIMUKSEN MERKITYS

Onnistuessaan testaukset tuovat uutta käytännön tutkimustietoa liittyen masuunikuonan hyödyntämiseen FBC-tekniikassa. Tutkimus tuo VTT Expert Services Oy:lle ja Savonian energiatutkimuskeskukselle arvokasta tietotaitoa, jota voidaan hyödyntää tulevissa testeissä. Varsinkin energiatutkimuskeskukselle tästä tutkimuksesta on suuri hyöty, koska aiemmin siellä ei ole juurikaan tehty vastaavia tutkimuksia.

Laskentaa pedinvaihtotarpeesta voidaan käyttää hyödyksi määrittäessä parasta petimateriaalivaihtoehtoa eri lähtöarvoilla. Tutkituille petimateriaaleille voidaan tulevaisuudessa tehdä jatkotutkimuksia käyttäen hyväksi tässä tutkimuksessa saatuja tuloksia. Mahdollisia jatkotutkimuksia voisivat olla esimerkiksi pedin hienoutumisen analysoiminen tai seulonnassa poistuvan petimateriaalin määrän selvitys.

LÄHTEET

Almark M. ja Hiltunen M. 2005. Alternative bed materials for high alkali fuels. Foster Wheeler Energia Oy, sivut 2 – 3, 8 - 9.

Elled A., Åmand L. ja Steenari B. 2013. Composition of agglomerates in fluidized bed reactors for thermochemical conversion of biomass and waste fuels, Experimental data in comparison with predictions by a thermodynamic equilibrium model. Fuel, Elsevier. Artikkelin Vol. 111, sivut 696 – 708. [Viitattu 19.2.2018]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113002068>

Energiatutkimuskeskus. [Viitattu 14.3.2018]. Saatavissa: <https://energiatutkimus.savonia.fi/index.php/tilat-ja-laitteet>

He H. 2015. Layer Formation on Quartz Particles during Fluidized Bed Combustion and Gasification of Woody Biomass. Lisensiaatin tutkielma. Sivut: 16 – 17. [Viitattu 14.2.2018]. Saatavissa: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:999044/FULLTEXT01.pdf>

Ilvonen S., Klasila T. VTT Expert Services Oy, 2017. Ilmajäähdytetyn masuunikuonan ominaisuudet. Vesijäähdytetyn masuunikuonan ominaisuudet. Tutkimuslaskelma Nro. VTT-S-03073-17 ja VTT-S-03075-17.

Klasila T. 2018. Suulliset ja sähköpostilla käydyt keskustelut, sekä laboratorioanalyysien tulokset.

Leijupetikattilaympäristö. [Viitattu 15.2.2018]. Saatavissa: <http://energiatutkimus.savonia.fi/index.php/tilat-ja-laitteet/leijupetikattilaympaeristoe>

Martinkovic J. 2016. Choice of bed material: a critical parameter in the optimization of dual fluidized bed systems. [Viitattu 19.2.2018]. Sivut 21. Saatavissa: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/229348/229348.pdf>

Montes A., Ghiasi E., Tran H. ja Xu C. 2015. Study of bed materials agglomeration in a heated bubbling fluidized bed (BFB) using silica sand as the bed material and KOH to simulate molten ash. Powder Technology, Elsevier. Artikkelin Vol. 291, sivut 178 – 185. [Viitattu 13.2.2018]. Saatavissa: https://ac.els-cdn.com/S0032591015302424/1-s2.0-S0032591015302424-main.pdf?_tid=bb34b888-fc9a-474d-8372-9a29cd44deb0&acdnat=1527061597_ffe94b05f5102007d1010ad0acc326e2

Savonia-ammattikorkeakoulu, 2014. Energiatutkimuskeskuksen esite. [Viitattu 15.2.2018]. Saatavissa: http://portal.savonia.fi/amk/sites/default/files/pdf/tki_ja_palvelut/SAVONIA_energiatutkimuskeskuksen_esite_A5_2014_web.pdf

Scala F. 2017. Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures. Fuel Processing Technology, Elsevier. Artikkelin Vol. 171, sivut 31 – 38. [Viitattu 19.2.2018]. Saatavissa: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/9EC87D6ED67CE650F45804899B253FF06AE20F9D22C7FD1649E3E57D6AE786F50C09F3F0E600C0BA2680CC5C57E8D13F>

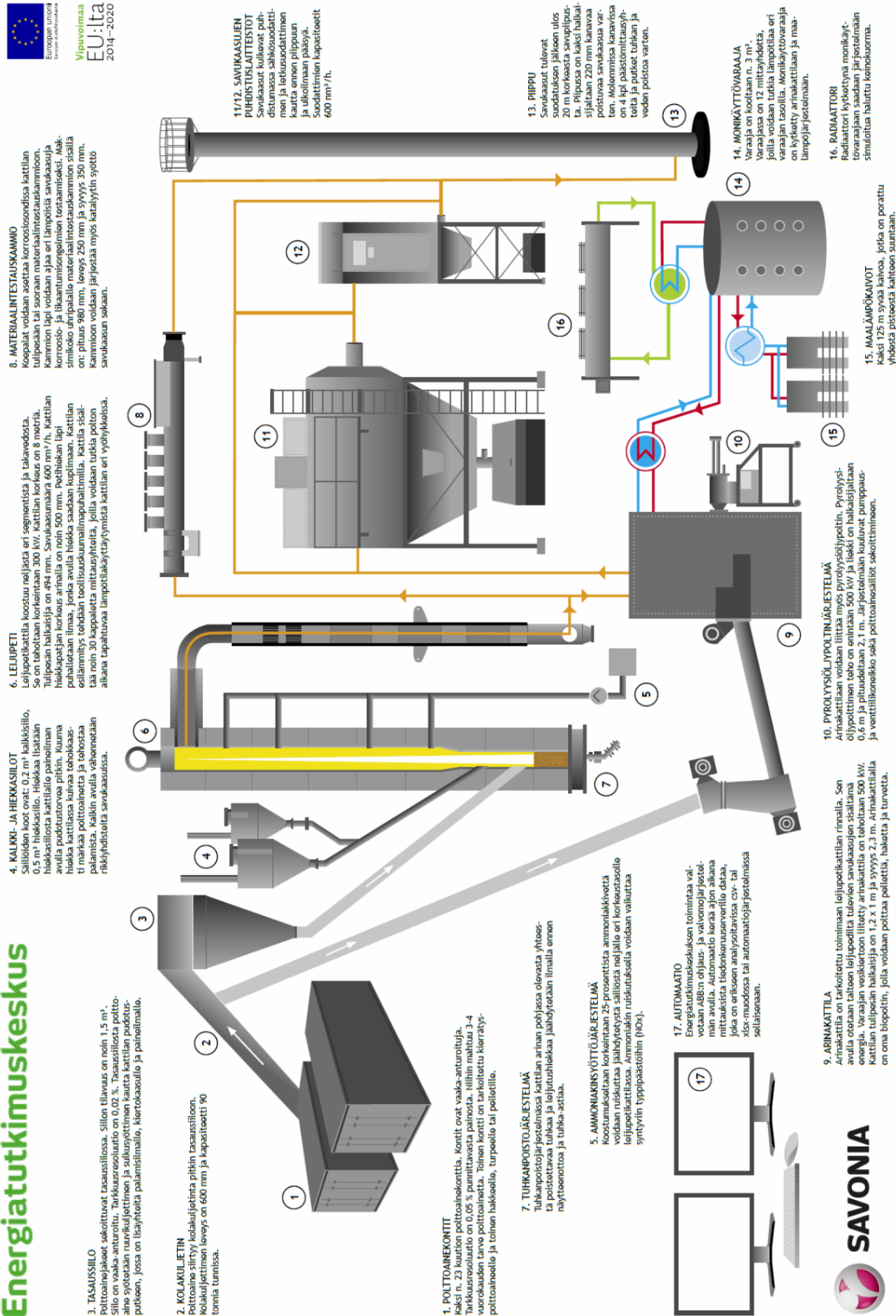
Schatzlein D. 2015. XRF Technology in the Field. [Viitattu 25.4.2018]. Saatavissa: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TS-eBook-XRF-Technology-in-the-Field.pdf>

VTT Expert Services Oy. Tietoa meistä. [Viitattu 25.4.2018] Saatavissa: <http://www.vttexpertservices.fi/tietoa-meist%C3%A4>

Energiatutkimuskeskus



LIITE 1: Energiatutkimuskeskuksen prosessikaavio (Energiatutkimuskeskus)



SAVONIA