

Pro Gradu tutkielma

**Torrefioimalla käsitellyn puun varastoinnissa liukenevat
yhdisteet**

Ilkka Haaranen



Jyväskylän yliopisto

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede ja -teknologia

12.1.2016

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede ja teknologia

Haaranen Ilkka: Torrefioimalla käsitellyn puun varastoinnissa liukenevat yhdisteet

Pro gradu -tutkielma: 55 s.

Työn ohjaajat: Professori Tuula Tuhkanen ja tutkija David Agar

Tarkastajat: Professori Tuula Tuhkanen ja yliopistolehtori Timo Ålander

Tammikuu 2016

Hakusanat: torrefiointi, torrefioitu puu, biomassa, bioenergia, polttoaineen varastointi, liukoisuus

TIIVISTELMÄ

Torrefiointi on uusi tapa käsitellä biomassaa. Torrefioitua biomassaa voidaan käyttää korvaamaan fossiilisia polttoaineita korkealaatuista polttoainetta vaativissa voimalaitoksissa, joissa perinteisten biopolttoaineiden laatu ei riitä. Torrefiointi lisää biomassan energiatiheyttä ja tehollista lämpöarvoa merkittävästi. Kasvanut energiatiheys alentaa myös kuljetuskustannuksia verrattuna muihin biopolttoaineisiin. Tämän vuoksi torrefoidusta biomassasta, erityisesti torrefioiduista puupelleteistä on kaavailtu kivihiilen korvaavaa polttoainetta pölypolttolaitoksissa. Torrefioitujen puupellettien varastoitavuuden ja kosteuden keston oletetaan olevan tavallisia puupellettejä parempi, jolloin niitä voitaisiin myös varastoida ulkovarastossa. Ulkovarastoinnissa syntyy varastokasojen hulevesiä ja torrefoitujen materiaalien hulevesien laatua on tutkittu vain vähän.

Työn kirjallisuusosassa sisältää yleiskatsaukset torrefioidun polttoaineen valmistukseen ja käyttöön, kiinteiden polttoaineiden varastointiin ja niiden ympäristövaikutusten arviointiin sekä liukoisuustestien suorittamiseen.

Työn kokeellisessa osassa torrefioidun biomassan hulevesien laatua arvioitiin liukoisuuskokeiden avulla ja vertailumateriaalina liukoisuustesteissä käytettiin perinteisistä polttoaineista, purua ja kivihiihtä. Liukoisuustestinä käytettiin yksinkertaista ravistelutestiä, josta saatiin näytteet liukoisten ominaisuuksien (pH, johtokyky, kemiallinen hapenkulutus, liukoinen hiili ja molekyylikokojakauma) määrittämiseen. Lisäksi tässä työssä arvioitiin jäätyminen ja sulamisen vaikutusta torrefioitujen pellettien liukoisuusominaisuuksiin.

Liukoisuustestien tuloksista pääteltiin, että tavallisen ja torrefioidun purun ravistelutestissä irtoavan aineksen välillä ei juuri ole eroja määritetyissä ominaisuuksissa. Torrefioitujen pellettien jäätymisellä ja sulamisella ei ollut vaikutusta mitattuihin ominaisuuksiin liukoisuuskokeissa. Yleisesti puupohjaisten materiaalien liukoisuustestauksien ominaisuuksissa havaittiin alhainen pH-arvo ja korkea johtokyky. Kemiallinen hapenkulutus oli suurta ja orgaanisen hiilen pitoisuus oli tähän verrattuna vähäisempää. Liukoisuustestissä torrefioiduista pelleteistä liuenneilla orgaanisilla yhdisteillä havaittiin olevan pieni molekyylikoko, <500 Daltonia. Kivihiilen näytteillä havaittiin korkea pH-arvo ja johtokyky, mutta alhainen kemiallinen hapenkulutus, noin puolet puupohjaisten materiaalien hapenkulutuksesta. Myös orgaanisen hiilen pitoisuus oli puupohjaisiin materiaaleihin verrattuna alhainen noin kolmasosa. Tässä tutkimuksessa ei testattu tarkemmin liuenneiden aineiden koostumusta, joka on hyvä jatkotutkimuksen aihe.

Tuloksia arvioitaessa tulee huomioida se, että liukoisuustestaukset laboratorio-olosuhteissa eivät anna täydellistä kuvaa todellisissa varastointiolosuhteissa tapahtuvasta liukoisuudesta ja tältä osin tarvitaan lisätestauksia paremman kokonaiskuvan saamiseksi.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Science
Department of Biological and Environmental Science
Environmental Science and Technology

Haaranen Ilkka: Leachate from storing torrefied wood
Master thesis: 55 p.
Supervisors: Professor Tuula Tuhkanen and researcher David Agar
Inspectors: Professor Tuula Tuhkanen and university lecturer Timo
Ålander

January 2016

Key words: torrefaction, torrefied wood, biomass, bioenergy, fuel storage, solubility

ABSTRACT

Torrefaction is a new way of processing biomass. It increases biomass energy density and effective heating value significantly. Torrefied biomass can be used to replace fossil fuels in facilities that demand high quality fuel, where the quality of conventional biofuels is insufficient. Increased energy density also lower transport cost compared to other biofuels. This is why torrefied biomass especially torrefied wood pellets is expected to replace coal as a fuel in coal power plants. The storage characteristics of torrefied wood pellets are expected to be superior to wood pellets in terms of moisture resistance. This would enable torrefied pellets to be stored outside. In outside storage there's leachate water from storage piles. In case of torrefied materials there isn't much research on the aspects of the leachate. The quality of leachate was evaluated with solubility tests and studying the literature and comparing those to conventional fuels like wood dust and coal. The solubility test used was simple shake test. Based on literature the important parameters in leachate are chemical oxygen demand, soluble organic carbon, pH and conductivity. In addition it was tried to qualify does freezing and melting affect the solubility of torrefied pellets. Based on the result of the solubility tests it was determined that there's little to no difference between ordinary and torrefied wood in the measured parameters. In the case of torrefied pellets the freezing melting cycle doesn't seem to affect the measured parameters. In general in the solubility tests of woody materials low pH and high conductivity was discovered. Also they had high values in chemical oxygen demand but smaller values of soluble organic carbon in comparison. Soluble organic compounds from torrefied pellets had low molecular weight. In coal high pH and conductivity, low chemical oxygen demand and soluble organic carbon were detected. These were half and third of the values observed in woody materials. In this study there was no detailed analysis of the composition of soluble compounds and that is a good subject for further study. In addition it must be noted that the solubility test don't necessary offer the most realistic view of the storage conditions and further testing is needed in that.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	3
2 AINEISTO JA MENETELMÄT	5
2.1 Torrefioidun polttoaineen käyttö.....	5
2.1.1 Torrefiointiprosessi.....	6
2.1.2 Torrefiointilaitteistot.....	7
2.1.3 Torrefioinnin vaikutus polttoaineeseen	11
2.1.4 Torrefioidun biomassan pelletöinti.....	12
2.2 Kiinteiden polttoaineiden varastointi	14
2.2.1 Varastoinnin vaatimukset	14
2.2.2 Varastoinnin toteutus.....	16
2.2.3 Ympäristövaikutusten arviointi	19
2.3 Liukoisuustestit ympäristöriskin arvioinnissa	19
2.3.1 Liukoisuuteen vaikuttavat tekijät.....	20
2.3.2 Liukoisuustestit.....	20
2.3.3 Liukoisuusarvon käyttö	21
2.3.4 Analysoitavat ominaisuudet liukoisuustestauksessa.....	21
2.4 Liukoisuuden testaukset	24
2.4.1 Testauksien perusteet ja tavoitteet.....	24
2.4.2 Näytteet liukoisuustestauksissa	24
2.4.3 Liukoisuustestaukset.....	25
2.4.4 Ravistelukokeiden suoritus.....	26
2.4.5 Ravistelunäytteiden ominaisuuksien analysointi.....	27
3 LIUKOISUUSTESTAUKSIEN TULOKSET	32
3.1 pH- ja johtokyky.....	33
3.2 Kemiallinen hapenkulutus.....	36
3.3 Liukoisen hiilen määrittäminen	38
3.4 Liuennut kokonaistyyppi.....	40
3.5 HPLC-SEC analyysit.....	42
4 TULOSTEN TARKASTELU.....	45
5 JOHTOPÄÄTÖKSET	48
KIITOKSET	49
LÄHDELUTTELO	50
LIITTEET.....	53

SYMBOLILUETTELO

BOD	Biologinen hapenkulutus
COD	Kemiallinen hapenkulutus
CHN	Asetonitriili
DOC	Liennut orgaaninen hiili
DOM	Liennut orgaaninen aine
HPLC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
SEC	Kokoekskluusiokromatografia
Kd	Maa/maavesijakautumiskerroin
L/S	Neste/kiinteä suhde
LTN	Liennut kokonaistyyppi
VOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet
YVA	Ympäristövaikutusten arviointi

1 JOHDANTO

Fossiilisten polttoaineiden käytöstä johtuva kasvihuonekaasujen määrän kasvaminen ja siitä johtuva ilmaston lämpeneminen johtaa kasvaviin ympäristöongelmiin kuluvaan vuosisadan loppuun mennessä, jos kasvihuonekaasujen päästämistä ilmakehään jatketaan nykyistä vauhtia. Ympäristöongelmien lisäksi ilmaston lämpeneminen tulee todennäköisesti aiheuttamaan merkittäviä taloudellisia menetyksiä lisääntyneiden myrsky- ja tulvatuhojen, satovahinkojen ja merenpinnan nousun seurauksena.

Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden noususta johtuvaa ilmaston lämpenemistä pyritään hillitsemään kasvattamalla energiatehokkaiden ratkaisujen käyttöä, lisäämällä uusiutuvan energian käyttöä ja erityisesti vähentämällä fossiilisten polttoaineiden kulutusta. Tavoitteeseen pyritään pääsemään muun muassa EU:n 20 – 20 – 20 tavoitteessa, jossa nämä kaikki osa-alueet on otettu huomioon.

Fossiilista polttoainesta käytetyin keskitetyssä energiantuotannossa on kivihiili sen alhaisen markkinahinnan, helpon ja halvan käytön takia. Kivihiilen poltto tuottaa kuitenkin enemmän hiilidioksidipäästöjä suhteessa tuotettuun energiamäärään verrattuna muihin fossiilisiin polttoaineisiin, kuten öljyyn ja maakaasuun. Tämän vuoksi tehokkain kasvihuonekaasupäästöjen vähentäminen saavutetaan vähentämällä kivihiilen käyttöä tai korvaamalla se hiilidioksidineutraaleilla uusiutuvilla polttoaineilla, kuten biomassalla. Biomassa ajatellaan hiilidioksidineutraaliksi, koska se sitoo kasvaessaan saman verran hiiltä, joka vapautuu biomassaa korvattaessa.

Kivihiilen korvaaminen biomassalla energiantuotannossa ei ole ongelmattonta, sillä käsittelemättömän biomassan ominaisuudet polttoaineena eivät ole kivihiilen veroisia. Biomassa sisältää käsittelemättömänä aina melko paljon vettä, jolloin sen tehollinen lämpöarvo on heikko, kuljetuskustannukset ovat suuria ja varastointi on ongelmallista. Alhainen tehollinen lämpöarvo myös estää biomassan polton kivihiilen polttoon suunnitelluissa laitoksissa.

Biomassan ominaisuuksia on pyritty parantamaan kuivaamalla, pelletöimällä ja hiiltämällä. Puuhiili on korkealaatuista kivihiilen kaltaista polttoainetta, mutta puun hiiltäminen tarvitsee runsaasti energiaa ja melko suuri osa puun sisältämästä energiasta menetetään prosessissa.

Hiiltäminen myös poistaa puusta ligniinin, jolloin siitä ei voida enää tehdä pellettejä ilman apuaineita.

Käsittelemättömän biomassan kuivaaminen ja pelletöinti eivät kuitenkaan usein riitä pölypolton vaatimaan kuiva-ainepitoisuuteen ja tasalaatuisuuteen, ja siksi pellettejä voidaan käyttää vain muutamia prosentteja pölypolttokattilan polttoaineena ilman ongelmia.

Uudempi tekniikka biomassan ja erityisesti puun käsittelyyn on torrefiointi. Torrefioinnissa puusta poistetaan vesi ja osa haihtuvista yhdisteistä lämpötilassa 220 – 300 °C hapettomissa olosuhteissa. Torrefioinnin tuotteena saadaan massa, joka sisältää suuren osan biomassan energiasisällöstä, kuten kuivattu ja pelletöity biomassa, mutta sen tehollinen lämpöarvo on korkea kuten puuhiilellä.

Polttolaitosten polttoaineen ja tuhkan varastoinnissa tule aina ottaa huomioon varastokasoista mahdollisesti liukenevien aineiden määrät. Kun polttoaineen liukoisuus varastokasoista tunnetaan, voidaan arvioida tarvitaanko varastokentille kontrolloitua hulevesien keräystä ja käsittelyä. Kivihiilen varastoinnissa kiintoaine ja metallipäästöt ovat mahdollisia. Torrefioidun biomassan tapauksessa kiintoaine ja COD-kuorma ovat olettavasti suurin vesistön kuormituksen lähde. Doig ym. 2006 ovat havainneet puun varastoinnin yhteydessä COD- ja kiintoainekuormitusta. Lisäksi puun varastoinnin hulevesissä on havaittu puusta peräisin olevia fenoleja, hartsi- ja rasvahappoja (DeHoop ym. 1998).

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää torrefioidusta ja pelletöidystä biomassasta liukenevia aineita ja niiden määrää. Jos kivihiiltä käyttävät laitokset siirtyvät käyttämään runsaasti torrefioitua polttoainetta, ne todennäköiset joutuvat varastoimaan sitä ulkokentillä siilosäilytyksen sijaan. Tällöin torrefioidun polttoaineen liukoisuusominaisuudet vaikuttavat varastokenttien hulevesien aiheuttamaan ympäristökuormitukseen.

Pyökkipurun, torrefioidun pyökkipurun, puolalaisen kivihiilen ja torrefioidun sekahakkeen liukoisuuden testaukset tehtiin laboratorio-olosuhteissa liukoisuuskokeiden avulla. Saatujen tulosten perusteella arvioitiin torrefioidun biomassan varastoinnissa syntyvien hulevesien käsittelyn tarvetta. Ydinkysymys on se, että riittääkö hulevesien käsittelyyn pelkkä kiintoaineiden poisto laskeuttamalla vai tarvitaanko hulevesien puhdistamiseen muita mahdollisia lisäkäsittelyjä.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

2.1 Torrefioidun polttoaineen käyttö

Torrefiointi on melko uusi teknologia biomassan käsittelyyn. Torrefioinnissa biomassaa paahdetaan tai pyrolysoidaan epätäydellisesti hapettomissa olosuhteissa. Eräiden tutkimusten Basu ym. 2013 ja Wang ym. 2013 mukaan osittain hapellinen prosessi saattaisi olla käytännöllisempi ja taloudellisempi ja näin ollen helpompi toteuttaa teollisessa mittakaavassa.

Torrefioinnissa päätavoite on hajottaa hemiselluloosa melko alhaisessa lämpötilassa (220 – 300 °C), jolloin suurin osa ligniinistä ja selluloosasta pysyy kiinteässä muodossa eikä kaasuunnu (Järvinen & Agar 2014). Torrefioinnin intensiivisyyteen ja lopputuotteen torrefiointiasteeseen vaikuttaa torrefioinnin lämpötila ja erityisesti materiaalin kontaktiaika torrefioinnissa (Bridgeman ym. 2008). Prosessissa syntyvien pyrolyysikaasujen hyötykäyttö biomassan esikuivaamisessa sekä torrefioinnin lämmönlähteenä on tarpeellista hyvän hyötysuhteen saavuttamiseksi (Bergman ym. 2005, Celaya & Gil 2008).

Biomassan ominaisuudet, alhainen tehollinen lämpöarvo, pieni tiheys, korkea kosteuspitoisuus, hauraus ja epätasalaatuisuus vaativat paljon biomassan polttoon soveltuvilta laitoksilta. Leijupeti- ja arinakattilat ovat suunniteltu käyttämään biomassaa tehokkaasti polttoaineena. Näistä erityisesti leijupetikattila on yleinen kattilatyyppejä biomassapoltossa Pohjoismaissa.

Pölypolttokattilat sopivat hyvin kivihiilen taloudelliseen ja tehokkaaseen polttoon ja ne ovatkin hyvin yleinen voimalaitostyyppi Euroopassa ja maailmalla (Kjärstad & Johnsson 2007). Pölypolttokattilassa voidaan polttaa myös käsiteltyä biomassaa. Biomassan kuivaus ja jauhaminen hienoksi mahdollistavat biopolttoaineen syötön pölypolttokattilaan ilman merkittäviä muutoksia polttoaineen syöttöjärjestelmiin. Lisäksi jauhaminen ja kuivaus ovat tärkeitä riittävän täydellisen polttoprosessin aikaansaamiseksi. Esikäsitteilylaitteiston ja polttoaineen syöttöjärjestelmän mahdolliset muutokset aiheuttavat merkittäviä kustannuksia käytettäessä biomassaa sivupolttoaineena. Käsitellynkin biomassan rakenne voi edelleen aiheuttaa ongelmia polttoaineen syötössä. Tämän takia kattilaan voidaan joutua tekemään muutoksia yhteispolttoa varten. Pölypolttokattiloissa biomassaa voidaankin käyttää vain

sivupolttoaineena, 5 – 10 prosenttia kokonaislämmön tuotannosta (Van Loo & Koppejan 2002).

Puusta tehdyt pelletit täyttävät osittain pölypolton vaatimukset, mutta ne eivät täysin ratkaise kaikkia yhteispolton ongelmia. Torrefiointi voi edelleen parantaa biomassan laatua polttoaineena ja mahdollistaa suuremmat biomassan osuudet yhteispoltoissa (Järvinen & Agar 2014).

2.1.1 Torrefiointiprosessi

Torrefiointi on prosessina melko uusi, joten sen käytännön sovellusten tutkimus on vielä alkuvaiheessa. Erilaisia menetelmiä ja laitteistoja kehitetään jatkuvasti alan yritysten, esimerkiksi puupellettien ja puuhiilen valmistajien sekä tutkimusinstituutioiden projekteissa. Suurin osa nykyisistä testaus ja teollisen mittaluokan laitteistoista ovat muokattuja biomassan kuivaus- ja hiiltämislaitteistoja, joiden käytöstä toimijoilla on hyvä asiantuntemus. Prosessien lämpötila ja kontaktiaika on muokattu torrefiointiin sopiviksi.

Erilaisilla laitteistotyypeillä omat vahvuutensa ja heikkoutensa eikä niistä mikään tällä hetkellä yleisesti ole muita parempi (taulukot 1 ja 2). Toisaalta eri laitteistotyypeillä on omat vahvuutensa: prosessin helppo hallinta, pienet huolto- ja käyttökustannukset, kyky käsitellä epähomogeenistä materiaalia, tuotteen tasalaatuisuus ja mahdollisuus käsitellä suuria määriä biomassaa ilman että laitteisto monimutkaistuu. Eri laitteistotyyppien haittapuolia ovat korkea energiankulutus, korkeat huoltokustannukset, vaikea prosessin hallinta, kyky käsitellä vain tietynlaista materiaalia sekä tuotteen laadun heittäminen (Chew & Doshi 2011, Kleinschmidt 2011, Melin 2011, Beeks, M & Cremers, M 2012).

Yleisellä tasolla eri torrefiointiprosessit noudattavat samaa kaavaa. Yhteistä kaikille prosesseille on biomassan esikäsitely, jossa se silputaan ja mahdolliset epäpuhtaudet poistetaan. Tämän jälkeen biomassa kuivataan 20 prosentin kosteuteen, jonka jälkeen suoritetaan varsinainen torrefiointiprosessi. Torrefiointi tapahtuu 200 – 300 C^o:een lämpötilassa ja yleensä hapettomissa olosuhteissa sekä normaalipaineessa. Myös osittain hapellisia olosuhteita (Basu ym. 2013, Wang ym. 2013) sekä korotettua painetta (Wannapeera & Worasuwannarak 2012) on kokeiltu torrefioinnissa.

Energia torrefiointiprosessiin ja biomassan kuivaamiseen saadaan polttamalla torrefioinnissa syntyvää kaasua. Ideaaliprosessissa torrefiointikaasujen polttaminen tuottaa riittävästi

energiaa kattamaan suurimman osan kuivauksen ja torrefioinnin energiantarpeesta. Jäljelle jäävä energiantarve voidaan tuottaa biomassaa tai muuta polttoainetta polttamalla. Jos torrefiointikaasujen polttaminen kattaa koko prosessin energiantarpeen, riskinä on kaasun sisältämän energian hukkaaminen, jos prosessiolosuhteet muuttuvat, sillä syntyvää kaasua ei voi säilöä (Prins ym. 2006).

2.1.2 Torrefiointilaitteistot

Esimerkkejä laitteistotyypeistä torrefioinnin toteuttamiseen ovat kompakti petireaktori, torbed petireaktori (torbed expanded bed reactor), hihnakuivan, rumpukuivain, ruuvikuljetin, monipohjainen uuni (multiple heart furnace), leijupeti ja mikroaaltoreaktori.

Kompaktin petireaktorin etuina ovat sen yksinkertainen ja edullinen rakenne ja hyvä lämmönsiirtokyky. Reaktorin kapasiteetti riittää suurten biomassamäärien käsittelyyn. Kompakti petireaktori sietää myös kevyempää biomassaa ilman suurempia ongelmia prosessissa. Reaktorissa ei ole liikkuvia osia, jolloin sen huoltokustannukset ovat alhaiset. Kompaktin petireaktorin haittapuolina ovat sen heikko pölynsieto, epätasainen lämpötilajakauma ja lämpötilan hallinta (Batidzirai ym. 2013). Heikko pölynsieto johtuu pölyn aiheuttamasta painehäviöstä reaktorissa, joka voi saada aikaan reaktorin sammumisen eli prosessin pysähtymisen. Lämpötilajakauman epätasaisuus johtuu mahdollisten ohivirtausten muodostumisesta biomassaan, jolloin torrefiointi ei toteudu tasaisesti. Etenkin ulkoisen lämmityksen käyttäminen saattaa aiheuttaa epätasaisen lämpötilajakauman. Kompaktissa petireaktorissa myös lämpötilan hallinta on vaikeaa eikä sen toimivuutta ole todistettu teollisessa mittakaavassa (Batidzirai ym. 2013).

Torbed-petireaktorin etuina on sen iso tuotantopotentiaali nopean lämmönsiirron ja lyhyen viipymän takia. Reaktori on todettu toimivaksi myös suuremmilla tuotantomäärillä jopa 25 tonnia tunnissa. Reaktorissa ei ole liikkuvia osia, jolloin sen huoltokulut ovat pieniä. Reaktorilla on myös mahdollisuus säädellä tuotteen laatua tarkasti. Sen heikkoina puolina ovat sen tarve käyttää paljon apupolttoainetta ja sen rajattu tilavuuskapasiteetti. Korkea käyttölämpötila lisää haihtumishäviöitä ja se lisää myös riskiä tervan muodostumiseen. Terva aiheuttaa reaktoriin tukkeumia, joiden vuoksi tarvitaan reaktorin alasajoja ja puhdistuksia (Batidzirai ym. 2013).

Hihnakuivaimen etuina ovat sen hyvä lämpötilanhallinta ja kyky käsitellä monen kokoista biomassaa. Hihnakuivaimen alkuinvestointikustannukset ovat pienet ja biomassan viipymää

kuivaimessa on helppo säädellä hihnan nopeutta muuttamalla. Hihnakuivaimen käyttö on tunnettu tekniikka teollisessa biomassan kuivaamisessa. Sen huonoina puolina ovat muun muassa hihnareikien mahdollinen tukkeutuminen pölyn ja tervan vaikutuksesta, jolloin torrefioinnista tulee epätasainen. Hihnakuivaimen tuotantokapasiteettia rajoittaa hihnan pinta-ala, jolloin suurien yhden hihnan realistinen maksimituotanto on pienempi kuin tilavuusrajoitteisten reaktoreiden. Lämpötilanhallinta hihnakuivaimessa on rajoitettua. Laitteistossa on paljon mekaanisia osia, jolloin huoltokulut nousevat (Batidzirai ym. 2013).

Rumpukuivaimen etuina on sen mahdollisuus säädellä torrefioinnin olosuhteita monella tapaa muun muassa suora- ja epäsuoralämmityksellä. Rakenne mahdollistaa tasaisen lämmön jakautumisen ja kyvyn käsitellä erilaisia biomassoja. Kuten hihnakuivan myös rumpukuivaimia on käytetty pitkään teollisuudessa biomassan kuivaamiseen. Rumpukuivaimen huonoina puolina ovat niiden alhainen lämmönsiirto ja heikko lämpötilakontrolli. Biomassa myös jauhaantuu kuivaimessa, jolloin pölyä syntyy enemmän. Kuivaimen maksimikoko- ja kapasiteetti ovat rajoitettuja. Rumpukuivaimella on suuret investointikustannukset ja myös operointikustannukset voivat olla suuret (Batidzirai ym. 2013).

Ruuvikuivaimen etuna on sen edullinen rakenne ja varmatoimivuus. Ruuvikuivaimessa biomassavirta kuivaimen läpi on hyvä, jolloin voidaan käsitellä erikokoisia biomassajakeita. Ruuvikuivaimen rakenne aiheuttaa epätasaista torrefiointia. Syy tähän on biomassan heikko sekoittuminen ja lämmön keskittyminen ruuvin seinämille. Samasta syystä tuotannon lisääminen ruuvin kokoa kasvattamalla ei ole houkuttelevaa lisääntyvien kustannusten ja tuotteen laadun kannalta (Batidzirai ym. 2013).

Monipohjaisten uunien (Multiple hearth furnace) hyviin ominaisuuksiin kuuluvat hyvä lämmönsiirto ja lämpötilan hallinta. Reaktorit voivat käsitellä erikokoisia biomassoja ilman ongelmia. Myös suurten tuotantomäärien 7 – 8 metrin halkaisijan reaktorit ovat mahdollisia. Monipohjaisten uunien huonoihin ominaisuuksiin kuuluu niiden suuri reaktorikoko suhteessa tuotantokapasiteettiin. Prosessin energia saadaan polttamalla torrefiointikaasua, jolloin reaktorista poistuva kaasu vettyy ja sen energiatehokkuus alenee.

Leijupetikattilan etuja ovat sen hyvä lämmönsiirto ja mahdollisuus suurin tuotantomääriin isoissa laitoksissa. Leijupetikattila vaatii tasalaatuista ja -kokoista raaka-ainetta. Kattilassa oleva petimateriaali (kvartsihiekkä) aiheuttaa merkittävää viivettä lämpötilan säätelyssä.

Petimateriaali aiheuttaa myös biomassan jauhaantumista, ja lisää partikkelikoon pientymisestä johtuvaa häviötä. Petimateriaalin erottelu torrefioidusta tuotteesta on ongelmallista (Batidzirai ym. 2013).

Torrefioinnissa käytettyjen laitteistojen rakenteelliset ominaisuudet (taulukko 1) ja operatiiviset ominaisuudet (taulukko 2) vaihtelevat huomattavasti (Batidzirai ym. 2013).

Taulukko 1. Torrefiointilaitteistojen rakenteellisten ominaisuuksien vertailu (Batidzirai ym. 2013).

Menetelmä	Rakenne	Lämmön- siirtokyky	Kapasiteetti/ skaalaus	Energiätehokkuus
Kompakti petireaktori	yksinkertainen/ edullinen	hyvä	ei todistettu	-
Torbed petireaktori	ei liikkuvia osia/ edullinen huoltaa, iso reaktoritilavuus	hyvä, nopea	toimii 25t/h,	heikko, vaatii paljon apupolttoainetta
Hihnakuivain	pieni investointi, korkeat huoltokulut	-	rajoitettu, kapasiteetti riippuu hihnan pinta- alasta	-
Rumpukuivain	kallis rakentaa ja ylläpitää	alhainen	maksimi 5t/h	heikko
Ruuvikuivain	suhteellisen halpa	heikko, biomassan sekoitus vähäistä	heikko, suuremmilla ruuveilla ominaisuudet heikkenevät	-
Monipohjainen uuni	suuri koko, kallis	hyvä	suuri 8 – 9 m halkaisija mahdollinen	melko hyvä
Leijupeti	-	hyvä	mahdollista	-

Taulukko 2. Torrefiointilaitteistojen operatiivisten ominaisuuksien vertailu (Batidzirai ym. 2013).

Menetelmä	Lämmön- jakautuminen	Prosessinohjaus/ lämpötilan hallinta	Vaihtelevan partikkelikoon sieto	Erikoisominaisuus
Kompakti petireaktori	epätasainen	vaikeaa	aiheuttaa ongelmia	heikko pölynsieto
Torbed petireaktori	tasainen	helppo, mahdollisuus säädellä tuotteen laatua	-	korkea lämpötila, isot VOC-häviöt, tervaantuminen
Hihnakuivain	vaikea	viipymääikää helppo säädellä	hyvä	hihnan reikien tukkeutuminen heikentää tuotteen tasalaatuisuutta
Rumpukuivain	tasainen	monia vaihtoehtoja, heikko lämpötilan hallinta	todella hyvä	tuottaa paljon pölyä
Ruuvikuivain	heikko	vaikeaa	hyvä	hyvä materiaalin virtaus reaktorin läpi, todistettu toimivaksi
Monipohjainen - uuni	-	helppo hallita lämpötilaa	hyvä	syntynyt kaasu poltetaan reaktorissa, jolloin ulos saatava kaasu vettyy
Leijupeti	tasainen	hidas vaste	ei	biomassan jauhaantuminen ja häviäminen, erottelu kantoaineesta

2.1.3 Torrefiointin vaikutus polttoaineeseen

Torrefiointiprosessi poistaa biomassasta vettä, mutta myös muita herkästi haihtuvia yhdisteitä. Alkuaineanalyysissä nähdään tuotteen hapen määrän väheneminen ja hiilen määrän kasvaminen torrefiointin intensiteetin kasvaessa. Korkean intensiteetin torrefiointissa huomataan myös vedyn määrän vähentyminen (Arias ym. 2008).

Veden ja haihtuvien yhdisteiden poistuminen torrefiointissa muuttaa biomassan ominaisuuksia polttoaineena. Polttoaineena käytön kannalta kiinnostavia muutoksia ovat erityisesti tehollisen lämpöarvon, tasapainotilan kosteusprosentin ja fyysisen kestävyuden muutokset pelletöinnissä. Nämä ovat muodostuneet keskeisiksi ominaisuuksiksi torrefioitun biomassan luokittelussa (Koppejan ym. 2012).

Lisäksi hemiselluloosan hajoaminen ja ligniini osittainen hajoaminen rikkoo biomassan kuiturakennetta, jolloin sen rakenteelliset ominaisuudet muuttuvat olennaisesti. Tämä vaikuttaa erityisesti biomassan jauhantaan ja pelletöintiin käytettävän energian määrään (Bergman ym. 2005).

Torrefiointi lisää biomassan tehollista lämpöarvoa torrefiointikäsitelystä ja biomassasta riippuen. Puuperäiselle biomassalle tehollinen lämpöarvo lisääntyy 7 - 21 prosenttia painoyksikköä kohti torrefiointin intensiteetistä riippuen (Prins ym. 2006). Torrefiointi säilyttää myös suurimman osan raaka-aineen kiinteästä aineesta 61 - 82 prosenttia (Agar & Wihersaari 2012). Torrefiointin intensiteetin eli lämpötilan ja kontaktiajan lisääminen vähentää saantoa raaka-aineesta, mutta lisää torrefioitun biomassan tehollista lämpöarvoa. Tämän vuoksi tulisi tarkastella torrefioitun biomassan energiasisältöä verrattuna raaka-aineen energiasisältöön. Näin saavutetaan mahdollisimman suuri tehollinen lämpöarvo ilman, että liian suuri osa raaka-aineen energiasisällöstä menetetään torrefiointiprosessissa (Bergman ym. 2005, Celaya & Gil 2008).

Torrefiointi muuttaa myös biomassan koostumusta siten, että sen tasapainokosteusprosentti laskee verrattuna lähtöaineisiin. Tämä johtuu todennäköisesti vettä sitovien orgaanisten molekyylien vähentymisestä ja niiden rakenteen muuttumisesta torrefiointiprosessissa. Esimerkiksi karboksyylihapojen määrä vähenee torrefiointissa (Khazraie Shoulaiifar 2012).

Peng ym. 2013 testasivat tasapainokosteutta seuraavasti. Näytteet kuivattiin lämpötilassa 105 °C 24 tuntia. Tämän jälkeen näytteet asetettiin kosteuskammioon 30 °C lämpötilaan ja 90 prosentin suhteelliseen kosteuteen. Näytteiden painoa tarkkailtiin aluksi 20 minuutin

välein kahden tunnin ajan ja sen jälkeen 30 minuutin välein seuraavan 4 tunnin ajan. Lopuksi painoa seurattiin parin tunnin välein kunnes näytteiden massa oli vakio.

Torrefioidusta puusta valmistettujen pellettien tasapainokosteusprosentti oli 40 prosenttia pienempi verrattuna tavallisiin pelletteihin kosteuskammiotestissä. Ero tavallisiin pelletteihin kasvaa torrefiointilämpötilan ja torrefioinnin painohäviön kasvaessa (Peng ym. 2013). Tämä veden sitomiskyvyn heikentyminen parantaa pellettien kestoa maatumista ja itsesyttymistä vastaan. Tästä on erityisesti hyötyä torrefioitujen pellettien varastoinnissa. Torrefioidut pelletit eivät vaadi siilovarastointia, kuten tavalliset pelletit, vaan niitä voidaan mahdollisesti varastoida ulkovarastoissa (Koppejan ym. 2012).

2.1.4 Torrefioidun biomassan pelletöinti

Pelletit ovat tiheämpiä ja helpommin käsiteltäviä kuin tavallinen biomassa. Sama käsittely toimii myös torrefioidulle biomassalle, jolloin yhdistetään torrefioinnin ja pelletöinnin antamat hyödyt polttoaineen laadun parantamisessa. Torrefioitujen pellettien tehollinen lämpöarvo on tavallisia pellettejä huomattavasti korkeampi. Ne ovat myös tavallisia pellettejä hieman tiheämpiä. Näistä tekijöistä johtuen torrefioitujen pellettien energiatiheys on tavallisia pellettejä korkeampi (Bergman, 2005).

Torrefioidun biomassan pelletöinnissä on kuitenkin omat haasteensa verrattuna tavallisten pellettien valmistukseen. Torrefiointiprosessi hajottaa osan biomassan ligniinistä ja kaiken hemiselluloosan. Tämä heikentää biomassan kuiturakennetta merkittävästi. Torrefiointi myös vähentää biomassan kosteusprosenttia. Nämä muutokset biomassan koostumuksessa vaikeuttavat pelletöintiä huomattavasti. Torrefioidun materiaalin pelletöinti kuluttaa paljon enemmän energiaa (150 kWt/t) kuin tavallisen materiaalin pelletöinti (50 – 60 kWt/t) (Stelte ym. 2012). Tämä johtuu tarpeesta nostaa pelletöinnin lämpötilaa ja puristuspainetta tavallisia pellettejä vastaavien lujuusominaisuuksien saavuttamiseksi.

Erilaisten lisäaineiden esimerkiksi parafiinin käyttöä pelletöinnin helpottamiseksi on tutkittu. Torrefioitujen pellettien valmistusta tutkitaan paljon parhaillaan keskittyen pelletöinnin energiankulutuksen vähentämiseen (Koppejan ym. 2012). Torrefioitujen pellettien hienontaminen pölypolttoa varten kuluttaa 50 – 85 prosenttia vähemmän energiaa verrattuna tavallisten pellettien jauhamiseen (Bergman, 2005).

Pellettien valmistus torrefioiduista materiaalista siis parantaa monia pellettien ominaisuuksista polttoainekäytössä (taulukko 3).

Taulukko 3. Tavallisten ja torrefioitujen pellettien vertailu (Bergman 2005, Koppejan ym. 2012, Stelte ym. 2012).

Ominaisuus	Tavallinen pelletti	Torrefioitu pelletti
kosteus %	7 - 10	1 - 5
tehollinen lämpöarvo (MJ/kg)	9 - 12	20 - 24
haihtuvien aineiden osuus %	70 - 75	55 - 65
hiilen määrä %	20 - 25	28 - 35
tiheys kg/dm ³	0,55 - 0,75	0,75 - 0,85
energiatiheys GJ/m ³	7,5 - 10,4	15,0 - 18,7
tasapainokosteus - %	20	8 - 14
pelletöinnin energiankulutus kWt/t	50 - 60	150
jauhamisen suhteellinen energian kulutus %	100	15 - 50

Yhdistämällä torrefiointi ja pelletöinti voidaan kasvattaa biomassan energiatiheyttä merkittävästi. Tämä vähentää kuljetuskustannuksia verrattuna raakabiomassaan ja perinteisiin puupelletteihin (Batidzirai ym. 2013). Nykyisillä puupellettimarkkinoilla pelletöinnin kustannukset katetaan alentuneilla kuljetuskustannuksilla. Pelletöinti ei ole välttämättä kannattavaa, jos kuljetusmatkat ovat lyhyitä ja voimalaitos pystyy käyttämään prosessoimatonta biomassaa (Koppejan ym. 2012).

Topellin, 2011 kehittämässä mallissa tarkasteltiin tavallisten ja torrefioitujen pellettien tuotantoa ja kustannuksia taloudellisen mallin avulla. Kustannuksissa huomioitiin myös käyttökohteessa aiheutuvat varastointikustannukset. Mallissa tehtiin vertailua tavallisten ja torrefioitujen pellettien välillä käsittelylaitoksessa, jonka materiaalikulutus olisi 255000 tonnia vuodessa. Raaka-aineena olisi tuore raakapuu, jonka kosteus olisi 50 prosenttia. Tällöin laitosten kokonaistuotanto olisi 124000 tonnia tavallisia pellettejä ja 100000 tonnia torrefioituja pellettejä.

Mallissa laitosten investointikustannukset olisivat torrefiointilaitoksen osalta 29 milj. USD ja puupellettilaitoksen osalta 19,5 milj. USD. Torrefiointilaitoksessa suurin yksittäinen investointikustannus olisi torrefiointilaitteisto 13 milj. USD. Torrefiointilaitoksen suunniteltu sijainti olisi USA:n kaakkoisosassa 100 kilometrin päässä rannikolta. Tuotetta olisi tarkoitus kuljettaa rannikolle rekka-autoilla, josta se laivattaisiin Amsterdam –

Rotterdam – Antwerpen (ARA) alueelle. Sieltä ne kuljetettaisiin pienillä proomuilla käyttökohteeseen, jonne kuljetusmatka olisi 100 kilometrin. Laitosten käyttökustannukset oletettiin samoiksi työvoiman, huoltojen ja hallinnon osalta.

Energian kulutus (263 kWt/t) torrefiointilaitoksessa olisi 54 %:ia korkeampi kuin energian kulutus puupellettilaitoksessa (171 kWt/t). Torrefioitujen pellettien kuljetuskustannukset alenisivat 22 %:ia johtuen niiden suuremmasta tiheydestä (180 kg/m³).

Loppukäyttökohteessa puupelletit aiheuttavat lisäkustannuksia verrattuna torrefioituihin pelletteihin. Nämä kustannukset johtuvat varastosiilojen rakentamisesta ja ylläpidosta, sekä puupelleteille sopivan hienonusslaitteen hankinnasta. Nämä kustannukset vältetään käyttäessä torrefioituja pellettejä.

Topellin, 2011 mallin vertailussa puupellettien ja torrefioitujen pellettien välillä torrefioitujen pellettien valmistus, kuljetus ja loppukäytön kustannukset olivat 23 prosenttia alhaisemmat kuin puupelleteillä. Torrefioitujen pellettien korkeammat investointi- ja valmistuskustannukset kompensoituvat kuljetuksessa ja loppukäytössä saavutettujen säästöjen ansiosta.

2.2 Kiinteiden polttoaineiden varastointi

2.2.1 Varastoinnin vaatimukset

Valtioneuvoston asetuksessa (VN-asetus 12 §, 750/2013) on ympäristönsuojeluvaatimukset kiinteiden polttoaineiden varastointiin polttoaineteholtaan alle 50 megawatin energiantuotantoyksiköille. Sen mukaan polttoaineiden käsittely ja siirrot on järjestettävä siten, että toiminta ei aiheuta pöly-, haju- tai roskaantumishaittaa eikä palovaaraa.

Jyrsinturpeen ja muiden vastaavien hienojakoisten polttoaineiden vastaanottoasemien tulee sijaita suljetussa hallissa tai muussa vastaavassa tilassa pöly- ja muiden ympäristöhaittojen ehkäisemiseksi. Lisäksi valtioneuvoston asetuksen (VN-asetus 11 §, 750/2013) mukaan polttoaineiden ulkovarastokenttien on oltava tiivispohjaisia ja niiden hulevesijärjestelmä on varustettava kiintoaineen erotuksella.

Ympäristönäkökulmasta toimijanharjoittajan tulee siis huomioida aina kiinteiden polttoaineiden varastoinnissa mahdolliset pölypäästöt sekä varastokentiltä tulevien hulevesien käsittely ennen laskua vesistöön tai maastoon.

Käytännössä pölyhaittoja on torjuttu sijoittamalla pölyävät polttoaineet suljettuun varastoon, siiloon tai peittämällä turpeen tapauksessa suljettuun aumaan. Pölyhaittoja pyritään vähentämään erityisesti pölyävän materiaalin purussa esimerkiksi rakenteellisilla ratkaisuilla purkupaikkaan. Myös varastokasojen korkeutta voidaan rajoittaa pölyhaittojen vähentämiseksi. Kivihiilen pölyämistä hellejakson takia voi vähentää kastelulla ja kemikaaleilla (Itä-Suomen aluehallintoviraston päätös 88/2014/1).

Asetuksen edellyttämä hulevesien keräys varastokentältä on yleensä hoidettu päällystämällä kentät tiiviillä asfaltilla ja keräämällä hulevedet laskeutusaltaaseen, jota puhdistetaan poistamalla sakka altaan pohjalta säännöllisesti kerran tai kaksi vuodessa. Tämän jälkeen vedet johdetaan maasto-ojaan tai suoraan vesistöön. Laskeutusaltaan tarkkailuvelvoitteena voi olla ottaa näytteenotto ja analysointi vesistöön laskettavasta vedestä. Näytteenotto tehdään esimerkiksi joka toinen vuosi ja siitä analysoidaan kiintoaine, pH, kokonaistyyppi, kokonaisfosfori, sähkönjohtokyky ja COD_{Mn} (Itä-Suomen aluehallintoviraston päätös 88/2014/1).

Valtioneuvoston asetus kiinteiden polttoaineiden käsittelystä ja varastoinnista (VN-asetus 11, 12 §, 750/2013) ei edellytä mittauksia huleveden laadun suhteen, toisin kuin esimerkiksi valtioneuvoston asetus (VN-asetus 9 §, 750/2013) puhdistinlaitteiden jätevesien käsittely ja johtaminen, jonka mukaan toiminnanharjoittajan on selvitettävä energiantuotantolaitoksen jätevesien määrä ja laatu.

Kivihiilen varastoinnissa hulevesissä on sulfaattia (SO₄⁻²) ja rautaa (Fe) sekä pieniä määriä raskasmetalleja. Cook & Fritz 2002 havaitsivat hulevesien laskualtaan sedimenteissä tavallisia sedimenttejä enemmän metalleja (taulukko 4).

Taulukko 4. Metallien määrä (ppm) kivihiilen varastointikentän laskeutusaltaan sedimenteissä (Cook & Fritz 2002)

Metalli- pitoisuudet ppm	Laskeutusaltaan sedimentti	Taustakonsentraatio keskiarvo	Taustakonsentraatio maksimi
Al	5668	2600	9400
Sb	<30	0,16	0,49
As	22	2,8	29
Ba	108		
Be	1,08	0,7	0,7
Cd	5,33	0,78	1
Cr	15,8	13	50
Co	15	10	20
Cu	91,7	10	20
Pb	167	17	150
Hg	<0,13	0,05	0,44
Ni	33	9,9	21
Se	2,33	0,29	0,55
Ag	<0,50	0,5	0,5
Tl	<25	<3,8	<3,8
V	22		
Zn	233	38	130
Mn	283	400	1700

Puun varastokenttien hulevesissä voi olla paljon liukoisia aineita, jotka voivat päätyä ympäristöön. Liuenneiden aineiden koostumukseen, määrään ja liukoisuuteen vaikuttaa puulaji (Zenaitis ym. 2002) sekä yhdisteiden hajoaminen puun varastointiajan kasvaessa (Feist ym. 1971).

Tyypillisiä puun varastoinnin hulevesien helposti mitattavia ominaisuuksista ovat alhainen pH ja kasvanut johtokyky. Suurin osa liukoisten aineiden aiheuttamasta vesistökuormituksesta johtuu liukoisten aineiden aiheuttamasta hapenkulutuksesta vesistössä, mutta osa aineista on myös toksisia vesieliöstölle (Jonsson ym. 2006).

2.2.2 Varastoinnin toteutus

Perinteisesti kiinteitä polttoaineita on säilytetty voimalaitoskäytössä avoimilla asfaltoiduilla kentillä. Tämä säilytysmenetelmä on edullisuutensa ja kapasiteetin vuoksi yleisesti käytössä aina, kun se on mahdollista. Tapaa on käytetty erityisesti kivihiilen ja puutavaran pöllisäilytykseen, sillä ne eivät sido merkittävästi vettä kenttävarastoinnissa. Tosin kivihiilen säilytyksessä tulee ottaa huomioon mahdollinen pölyn leviäminen

ympäristöön (Itä-Suomen ympäristölupaviraston päätös 84/04/1), jolloin pölyntorjuntatoimet voivat olla tarpeellisia. Pienillä laitoksilla ja apupolttoainekäytössä siilosäilytys on mahdollinen.

Turvetta säilytetään yleensä asfalttikentällä muovilla katetussa aumassa, rakennuksessa tai siilossa. Kun turve altistuu kosteudelle tai sateelle, se imee itseensä vettä, jolloin sen tehollinen lämpöarvo alenee. Tämän vuoksi turve on varastoitava kosteudelta ja sateelta suojassa (Vapo Turpeen varastointiohje 27.4.2015).

Puraa ja puupellettejä tulisi säilyttää joko siilossa tai rakennuksessa, koska ne imevät turpeen tapaan kosteutta (Motiva 27.4.2015).

Muita kiinteitä biopolttoaineita esimerkiksi metsähaketta tulisi varastoida käsiteltynä voimalaitoksella mahdollisimman vähän aikaa, jolloin niitä voi myös varastoida asfalttikentille (Motiva 27.4.2015).

Kaikki biopohjaiset polttoaineet mm. puru, turve ja puupelletit alkavat maatua, jos niitä säilytetään kosteissa olosuhteissa ja ne alkavat kuumentua mikrobitoiminnan vaikutuksesta, erityisesti turve (Vapo Turpeen varastointiohje 27.4.2015). Syntyvä lämpö saattaa aiheuttaa polttoainevaraston itsesyttymisen. Nämä seikat vaikeuttavat biopolttoaineen varastointia ja lisäävät sekä investointi- että logistiikkakustannuksia, kun tavoitellaan lyhyttä varastoimisaikaa.

Torrefioitu biomassa imee tavallista biomassaa vähemmän kosteutta, kun verrataan tavallisia ja torrefioituja pellettejä (Peng ym. 2013). Tavallisten pellettien oikea varastointi edellyttää niiden säilyttämistä suljetuissa siiloissa. Torrefioitujen pellettien säilytykseen saattaa riittää katettu tai peitetty ulkosäilytys suojassa sateelta. Säilytys sateelta suojassa riittää säilyttämään torrefioitujen pellettien alhaisen kosteusprosentin, mutta sateelle alttiina olevien pellettien kosteusprosentti nousee huomattavasti (Kymäläinen ym. 2015). Pellettien kestävyys kosteusrasituksessa on käytännön näkökulmasta tärkeää, sillä pellettien hajotessa syntyvä puru aiheuttaa räjähdysvaaran (Koppejan ym. 2012).

Erilaisten kiinteiden polttoaineiden käyttäytyminen varastoitaessa vaihtelee siis merkittävästi (taulukko 5).

Taulukko 5. Kiinteiden polttoaineiden ominaisuuksien merkitys varastoinnille (Koppejan ym. 2012, Peng ym. 2013, Motiva 27.4.2015, Vapo Turpeen varastointiohje 27.4.2015)

Ominaisuus	varastointi	biologinen hajoaminen	kosteus- herkkyys	pölyäminen	itsesyttymis- riski
Kivihiili	asfalttikenttä	ei	ei	vähäinen	ei
Metsähake	lyhytaikaisesti asfalttikenttä	nopea	kyllä	pölyää kuivana	olemassa
Puubiomassa	lyhytaikaisesti asfalttikenttä	hajoaa	kyllä	mahdollinen	olemassa
Turve	katettu auma	hajoaa	kyllä	pölyää	korkea
Tavallinen pelletti	siilo, kuiva varasto	hajoaa	kyllä	vähäinen	olemassa
Torrefioitu pelletti	asfalttikenttä	ei	hieman	vähäinen	ei

2.2.3 Ympäristövaikutusten arviointi

Ympäristövaikutusten arviointi on lakiin (468/1994) ja asetukseen (713/2006) perustuva menettely. YVA-menettely itsessään ei ole lupahakemus, suunnitelma tai päätös hankkeen toteuttamiseksi, vaan sen avulla tuotetaan tietoa hanketta koskevaa päätöksentekoa ja lupaprosessia varten. YVA:ssa otetaan huomioon kyseisen hankkeen ja toiminnan vaikutukset ympäristöön. YVA:ssa kuvataan ympäristön nykyinen tila, maankäyttö, ihmistoiminta, liikenne ja luontoarvot hankkeen lähialueella.

Helsingin energian 2013 YVA-selvityksessä alueen nykyistä tilaa kuvataan seuraavasti. Maankäytössä keskitytään kaavoitukseen ja toimintojen sijoittumiseen alueelle sekä varastokenttien nykyisiin pohjarakenteisiin. Lisäksi kuvataan lähialueen asutusta ja virkistystoimintaa. Liikenteestä ilmaistaan liikennemäärät ja pääväylät. Ympäröivän luonnon tilanteesta kuvataan meren eliöstön lajistoa ja lähellä olevien luonnonsuojelualueiden etäisyyttä ja niiden eliöstöä. Esimerkiksi Helsingin voimalaitosmuutosten keskeisiksi ympäristövaikutuksiin arvioitiin ilmanlaatu, ilmasto, luontoarvot, muutokset maankäytössä ja maisemakuvissa sekä liikennevaikutukset. Polttoaineen varastointia käsiteltiin maankäytöllisistä lähtökohdista.

2.3 Liukoisuustestit ympäristöriskien arvioinnissa

Liukoisuustestejä on pitkään käytetty erilaisten teollisuuden sivuvirtojen hyötykäytön esimerkiksi tuhkien ympäristövaikutusten arvioinnissa. Testeillä on myös määritetty millaisille kaatopaikoille jätteitä voi sijoittaa. EU:n jätedirektiivissä määritellään se, että myös pilaantunutta maata tulee käsitellä jätteenä, jos se siirretään alkuperäiseltä paikaltaan. Tällöin sen riskinarvioinnissa tulee hyödyntää liukoisuustestejä (VTT 2012).

Yleisesti liukoisuustesteillä selvitetään materiaalista esimerkiksi pilaantuneesta maasta, tuhkasta ja jätejakeista veteen liukenevien aineiden määrää ja koostumusta. Liukoisuustestien tuloksia voidaan hyödyntää pilaantuneiden maa-ainesten tapauksessa yhdessä maa-mavesijakautumiskertoimen (Kd) ja kulkeutumismallinnusten avulla ympäristöriskien arvioinnissa sijoitettaessa pilaantuneita maa-aineksia.

Liukoisuustestejä voidaan myös hyödyntää erilaisten raakamateriaalien ja sivuvirtojen ympäristöriskien arvioinnissa.

2.3.1 Liukoisuuteen vaikuttavat tekijät

Maaperässä liukoiset haitta-aineet kulkeutuvat veteen liuenneena, sitoutuneina partikkeleihin tai kolloidisiin yhdisteisiin. Haitta-aineen liikkuvuuteen vaikuttaa maaperän mineraalikoostumus, maaperäpartikkelien kokojakauma, maaperän rakenne, veden määrä maaperässä, orgaanisen aineksen määrä ja maaperän pelkistävät ominaisuudet. Myös maaperän lämpötila ja pH vaikuttavat liukoisuuteen ja liikkuvuuteen (VTT 2012).

Maaperän rakenne ja kokojakauma vaikuttaa veden virtauksiin ja määrään. Partikkelien kokojakauma vaikuttaa maaperän aktiiviseen pinta-alaan haitta-aineita sitoessa. Yleisesti karkeilla maa-aineksilla (sora ja hiekka) veden liikkeet ovat nopeita ja partikkelin pinta-ala on pieni, jolloin haitta-aineita sitoutuvat partikkeleihin huonosti. Hienojakoisilla maa-aineksilla veden liikkeet ovat hitaita ja partikkelien pinta-ala on suuri. Tällöin ne pidättävät karkeita maa-aineksia enemmän haitta-aineita. Suomessa tyypillinen maaperän alhainen lämpötila hidastaa yhdisteiden kemiallisia reaktioita (VTT 2012).

Orgaaninen aines pidättää maaperän partikkeleita runsaammin vettä ja haitta-aineita. Orgaanisen aineksen (erityisesti turpeen) suuri pinta-ala sitoo tehokkaasti monia metalleja, esimerkiksi kromia ja lyijyä (Brown ym. 2000). Orgaanisen aineksen hajoaminen tuottaa veteen happoja ja liuennutta orgaanista hiiltä, jotka lisäävät metallien liukoisuutta.

Suomen maaperissä ovat tyypillisiä happamat ja pelkistävät olosuhteet. Happamuus tulee kärkekerroksessa hajoavien orgaanisten yhdisteiden muodostamista hapoista. Kun maaperän pelkistyspotentiaali ja pH laskee useimpien metallien liukoisuus kasvaa. (Wahlström & Laine-Ylijoki 1997, Heikkinen 2000). Pelkistäviä olosuhteita esiintyy erityisesti kosteilla maa-lajeilla tai pohjaveden pinnan alla (VTT 2012).

2.3.2 Liukoisuustestit

Liukoisuustesteillä pyritään jäljittelemään materiaalin liukoisuusominaisuuksia todellisessa ympäristössä. Wahlström ja Laine-Ylijoki 1997 kuvaavat tekstissään erilaisia liukoisuustestejä, joita ovat kolonni- ja ravistelutestit. Kolonnitestissä (läpivirtaustesti) vesi virtaa kolonnissa alhaalta ylös tutkittavan materiaalin läpi. Virtausnopeus ja nesteen määrä ovat yleensä melko alhaisia. Kolonnitestillä pyritään määrittelemään liukoisuusominaisuuksia lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Ravistelutesteillä testataan pitkän aikavälin liukoisuusominaisuuksien muutoksia.

Ravistelutesteillä voidaan myös määrittää se, miten eri parametrit vaikuttavat haitta-aineiden liukoisuuteen. Ravistelutestejä käytetään jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden määrittämiseen (Wahlström & Laine-Ylijoki 1997, Heikkinen 2000, VTT 2012).

2.3.3 Liukoisuusarvon käyttö

Yleisesti liukoisuustestien tuloksia määritetään neste/kiinteä-suhteella (L/S-suhteella). Ravistelutesteissä suhteella tarkoitetaan tutkittavan aineen (S) ja sen kanssa ravistellun veden (L) määrää. Ravistelutestissä L/S-suhde on yleensä 2-200 (VTT 2012).

Kolonnitesteissä on kiinteä materiaali (S), jonka läpi virtaa tunnettu määrä vettä (L). Kolonnitesteissä L/S-suhde on yleensä 0,1-10 (VTT 2012).

Liukoisuusarvoa on eniten käytetty pilaantuneen maa-aineksen sekä teollisten sivutuotteiden, kuten tuhkan aiheuttamien terveyst- ja ympäristöriskien arviointiin. Näissä arvioinneissa hyödynnetään lisäksi tietoa yhdisteen kokonaispitoisuudesta maaperässä ja veden liikkeistä maaperässä.

Liukoisuustestien tulosten käyttämisessä ympäristöriskin arviointiin pitää ottaa huomioon testien epätäydellisyys. Tämä johtuu testien olosuhteiden eroista verrattuna todellisiin olosuhteisiin. Näitä ovat muun muassa veden virtaus ja määrä ja muut erilaiset ympäristöolosuhteet, kuten lämpötila, redox-olosuhteet ja orgaaninen aines. Kokeessa käytetty liuotin vaikuttaa tulosten tulkintaan. Ionivaihdetun veden ominaisuudet eroavat todellisen maaperän veden ominaisuuksista, jolloin se ei aina anna todenmukaista kuvaa joidenkin metallien liukoisuudesta. Metallien liukoisuuden uudemmissa testeissä käytetäänkin CaCl_2 -liuosta liuottimena (Elert ym. 2006).

2.3.4 Analysoitavat ominaisuudet liukoisuustestauksessa

Veden laadun yleiseen arviointiin käytetään kaikissa vesianalyseissä pH:n mittausta sen helpon toteutuksen vuoksi. Veden pH on lukuarvo, jolla ilmaistaan veden happamuus tai emäksisyys asteikolla 0-14. Määritelmän mukaan pH on negatiivinen kymmenjärjestelmän logaritmi vedenvetyionipitoisuudesta $[\text{H}^+]$.

Veden pH-arvo vaikuttaa moniin kemiallisiin reaktioihin esimerkiksi metallien liukoisuuteen ja orgaanisten happojen esiintymismuotoihin. Happamat hulevedet voivat myös vaikuttaa vastaanottavan vesistön happo-emäs tasapainoon, jos hulevesien määrä on runsas ja pH alhainen suhteessa vesistöön (VTT 2012).

Veden sähkönjohtokykyyn vaikuttavat veden suolapitoisuus ja veteen liuenneiden ionien sähköiset ominaisuudet. Veden johtokyky kasvaa veden suolapitoisuuden kasvaessa. V

eden suolapitoisuuden karkeassa arvioinnissa voidaan helposti hyödyntää johtokykymittausta, koska mittaukset ovat helposti ja nopeasti toteutettavissa.

Kemiallinen hapenkulutus (Chemical Oxygen Demand, COD) kuvaa veden sisältämien kemiallisesti hapettuvien orgaanisten aineiden kokonaismäärää ja sitä käytetään jätevesien aiheuttaman ravinnekuormituksen arviointiin. Suuret COD-arvot hulevesissä voivat aiheuttaa alapuolisen vesistön happikatoa.

Liennut orgaaninen hiili (Dissolved Organic Carbon, DOC) kuvaa veteen liuenneen orgaanisen hiilen määrää. Tämän määrään vaikuttavat esimerkiksi humusyhdisteiden määrä, aminohapot ja proteiinit. Liennut orgaaninen hiili aiheuttaa samanlaista kuormitusta kuin COD-arvot, mutta koska orgaaninen aine on liukoisessa muodossa sen happea kuluttavat vaikutukset ilmenevät nopeammin.

Typpi on myös yksi tärkeä osatekijä arvioitaessa vesien ravinnekuormitusta. Erityisesti liukoinen typpi (Liquid Total Nitrogen, LTN) aiheuttaa merkittävää ja nopeaa ravinnekuormitusta.

Molekyylien kokojakauman avulla tutkitaan erityisesti liuenneen orgaanisen materiaalin (Dissolved Organic Matter, DOM) määrää ja kokojakaumaa luonnonvesistä ja jätevesistä. Analyysillä pyritään määrittämään humus- ja fulvohappoja sekä pienen molekyylipainon omaavia orgaanisia happoja, hiilihydraatteja ja proteiineja. Liuenneiden yhdisteiden molekyylien koko antaa kuvan siitä, minkä tyyppisiä yhdisteitä ne ovat. Tämän perusteella voidaan arvioida niiden ympäristövaikutuksia (Her ym. 2003).

Molekyylien kokojakauman määrittämiseen nestenäytteistä käytetään korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa (HPLC, High Performance Liquid Chromatography). Yhdisteet kulkevat nesteen mukana eri tahtiin kolonnissa, joten menetelmä mahdollistaa usean yhdisteen yhtäaikaisten tarkastelun yhden ajon aikana. HPLC toimii nestefaasissa, joten se vaatii sen, että yhdiste saadaan liukenemaan johonkin sopivaan liuottimeen. HPLC-menetelmän etuja on analyysin nopeus ja tarkkuus sekä sen korkea erotuskyky (Meyer 2010).

Kokoekskluusiokromatografiassa (SEC, Size Exclusion Chromatography) SEC-kolonne erottelee molekyylit koon mukaan siten, että ensimmäisenä eluoituvat suurimmat

molekyylit ja viimeisenä pienimmät. Menetelmä perustuu pienten molekyylien pidättymiseen kolonnimateriaalin huokosissa suuria molekyyliä pidempään (Miller 2005).

2.4 Liukoisuuden testaukset

2.4.1 Testauksien perusteet ja tavoitteet

Torrefioidun materiaalin liukoisuuden testaaminen on ajankohtaista, sillä torrefioitujen puupellettien käytön uskotaan korvaavan tavalliset puupelletit kivihiilen pölypolton sivupolttoaineena. Tavallisten pellettien oikea varastointi edellyttää niiden säilyttämistä suljetuissa siiloissa. Torrefioitujen pellettien tapauksessa säilytykseen saattaa riittää katettu tai peitetty ulkosäilytys, jonka perustana ovat torrefioitujen pellettien ominaisuudet. Ulkosäilytyksessä pelletit altistuvat (sateelle) ja kosteudelle, jolloin pelleteistä voi liueta yhdisteitä, jotka päätyvät hulevesiin. Hulevedet lasketaan ympäristöön kiintoaineen poiston jälkeen, sillä niille ei yleensä edellytetä muuta käsittelyä ympäristöluvassa.

Tämän työn tavoitteena oli selvittää torrefioiduista pelleteistä varasto-olosuhteissa liukenevien aineiden määrää ja laatua. Aiemmin torrefioitujen pellettien liukoisuutta on tutkittu vain vähän. Torrefioitujen pellettien liukoisuustestauksien tuloksien vertailuarvoiksi liukoisuuden testaukset tarvittiin myös puusta ja kivihiilestä.

Toisena työn tavoitteena oli arvioida myös jäätyminen ja sulamisen syklin vaikutusta torrefioitujen pellettien liukoisiin ominaisuuksiin. Jäätyminen ja sulamisen aiheuttama mahdollinen pellettien rapautuminen lisää suoraan veden kanssa kosketuksissa olevaa pinta-alaa, jolloin pelleteistä liuenneiden aineiden määrä mahdollisesti lisääntyy.

Laboratoriokokeissa saatujen tulosten perusteella oli tarkoitus arvioida torrefioidun polttoaineen varastoinnissa syntyvien hulevesien käsittelyn tarvetta.

2.4.2 Näytteet liukoisuustestauksissa

Testattaviksi näytteiksi saatiin kaksi torrefioitua materiaalia, torrefioitu pyökkipurua ja torrefioidusta kuorellisesta sekahakkeesta (haapa, koivu, leppä) valmistetut pelletit. Vertailumateriaaleina käytettiin tavallista pyökkipurua ja puolalaista kivihiiltä.

Torrefioidut pelletit oli tuotettu suomalaisessa pilottilaitoksessa (Torrec Oy).

Pyökkipurun ja torrefioidun pyökkipurun näytteet oli valmistettu pyökkihakkeesta, josta osaa oli torrefioitu 270 ± 3 °C asteessa 40 – 45 minuutin ajan Agarín kuvaamassa prosessissa (Agar ym. 2015). Torrefioitu ja tavallinen pyökkihakke oli jauhettu Retsch SM100 jauhimella jossa oli 1 mm:in pohjaseula. Tämä kokoonpano tuottaa valmistajan

mukaan jauhetun materiaalia, jossa 75 – 80 prosenttia jauhetusta materiaalista alittaa 500 µm:in koon.

Puolalaisen kivihiilen partikkelikoon vaihteluväli oli 75 – 125 µm ja keskiarvo 88 µm. Pyökipurun, torrefioidun pyökipurun ja puolalaiselle kivihiilen alkuainekoostumusta (taulukko 6) on tutkittu CHN-analyysillä (Friedl ym. 2005).

Taulukko 6. Pyökipurun, torrefioidun pyökipurun ja puolalaiselle kivihiilen CHN-analyysi (Friedl ym 2005).

Ominaisuus	pyökipuru	torrefioitu pyökipuru	puolalainen kivihiili
C %	49,6	53,0	71,5
H %	5,9	5,7	4,4
N %	0,01	0,0	1,4
O %	44,4	41,3	8,7
S %	0,0	0,0	1,0
Tuhka %	0,0	0,0	13,0
HHV (MJ/kg)	19,68*	21,04*	29,10

*Laskettu Friedl ym. osittaisen pienimmän neliösumman mallilla.

2.4.3 Liukoisuustestaukset

Liukoisuusominaisuuksien testaamisen koetyypiksi valittiin yksivaiheinen ravistelutesti, jossa materiaalien liukoisuutta ionivaihdettuun veteen testattiin melko pienillä L/S suhteilla 5/1 – 20/1, 24 tunnin ravistelun aikana.

Liukoisuustestauksien näytteistä mitattaviksi ominaisuuksiksi valittiin pH, johtokyky, kemiallinen hapenkulutus (COD), liukoisen hiilen määrä (DOC) ja liukoinen kokonaistyyppi (LTN). Näiden testattaviksi valittujen ominaisuuksien oletettiin olevan merkittäviä hulevesien ympäristövaikutusten arvioinnissa vastaavalla tavalla kuin on puun varastokenttien tapauksessa (Svensson 2014).

Lisäksi osa näytteistä analysoitiin korkean erotuskyvyn nestekromatografi - ja kokojakaumakromatografi-tekniikalla (HPLC-SEC). Tällä pyrittiin selvittämään liukoisuustestauksessa näytteistä liuenneiden yhdisteiden kokojakaamaa.

2.4.4 Ravistelukokeiden suoritus

2.4.4.1 Ravistelukokeiden tarkoitus ja tavoitteet

Torrefioidun pyökipurun, pyökipurun ja kivihiilijauheen ravistelukokeissa näytteitä punnittiin 2, 5 ja 10 g:aa Mettler PL 1200 vaa'alla ja näytteet laitettiin 250 ml:n erlenmeyerpulloihin, joihin lisättiin 100 ml ionivaihdettua vettä.

Testattaville näytteille laskettiin neste/kiinteä suhde L/S yhtälöstä,

$$\frac{L}{S} = l/s, \quad (1)$$

jossa l nesteen määrä ravistelussa ja s on kiinteän aineen määrä ravistelussa.

Tällöin neste/kiinteäsuhteeksi tuli 50, 20 ja 10. Jokaisesta näytteestä valmistettiin rinnakkaiset näytteet (kaksi punnitusta kustakin) paitsi pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun tapauksessa, joissa toinen 10 g:n näytteistä korvattiin 3,25 g:lla (pyökipuru) ja 7,65g:lla (torrefioitu pyökipuru) näytteiden vähyden vuoksi.

Näytteet laitettiin Heidolph Unimax 2010 ravistelijaan, jonka ravistelun teho oli 128 kierrosta minuutissa (rpm) ja näytteiden ravistelua jatkettiin yhden vuorokauden ajan.

Ravistelun jälkeen osa näytteistä suodatettiin Whatman Me 25, 0,45 μm :n suodatinpaperilla 400 °C:ssa poltettuihin pieniin lasiputkiin (25 ml) DOC-analyysejä varten. Loput näytteistä suodatettiin Whatman VWR 516-0864, 1,6 μm :in suodattimen läpi muovisiin näytteenottoputkiin. Näitä näytteitä käytettiin pH-, ja johtokykymittauksissa.

2.4.4.2 Pakastettujen pellettien ravistelukoheet

Pakastettujen pellettien ravistelukokeilla testattiin jäätyminen ja sulamisen syklin vaikutusta torrefioitujen pellettien liukoisiin ominaisuuksiin.

Työ aloitettiin punnitsemalla torrefioidut pellettinäytteet: 3 kpl 10 g ja 3 kpl 20 g. Näytteet laitettiin 250 ml:n erlenmeyer-pulloihin. Jäätyminen ja sulamisen testaukseen otettiin 2 kpl 10g:n näytteistä ja 2 kpl 20 g:n näytteistä ja niihin lisättiin 100 ml tislattua vettä ja annettiin niiden vettyä 20 minuutin ajan. Sen jälkeen näytteet siivilöitiin kahvisiivilällä vedestä ja laitettiin suljetuissa astioissa pakastimeen – 24 °C:een. Vuorokauden jälkeen pakastetut näytteet otettiin huoneen lämpöön sulamaan.

Neljän tunnin sulatuksen jälkeen 1kpl 10 g:n ja 1 kpl 20 g:n näytteistä pakastettiin uudelleen vuorokauden ajaksi. Ennen ravistelukoikeiden aloittamista pakastettujen näytteiden annettiin sulaa huoneenlämmössä.

Tämän jälkeen yhden kerran ja kahdesti pakastettuihin sekä käsittelemättömiin näytteisiin lisättiin 100 ml ionivaihdettua vettä. Näiden näytteiden neste/kiinteä suhteet olivat 10 ja 5.

Näytteitä ravisteltiin Heidolph Unimax 2010 ravistelijalla ravisteluteholla 129 rpm yhden vuorokauden ajan. Ravistelun jälkeen osa näytteistä suodatettiin 45 µm:n ruiskusuodattimella (VWR 0,45 µm Polyethersulfone membrane) 400 °C:ssa poltettuihin lasiputkiin DOC- ja LTN-analyysiä varten. Loput näytteistä suodatettiin happokäsittelyihin muoviputkiin pH:n, COD:n ja johtokyvyn määrittystä varten.

2.4.5 Ravistelunäytteiden ominaisuuksien analysointi

2.4.5.1 Kuiva-aine

Torrefioiduista pelleteistä määritettiin kuiva-aine seuraavasti. Pellettejä punnittiin (Dhaus analytical plus, max 210g, d = 0,1mg) 6,55g ja 10,5g upokkaisiin. Upokkaat laitettiin lämpökaappiin (Memert model 400) 110 °C asteeseen 2 tunnin ajaksi. Tämän jälkeen upokkaita jäähdytettiin eksikaattorissa 15 minuuttia, jonka jälkeen upokkaat punnittiin uudelleen. Punnitusten erotuksesta määritettiin näytteiden kosteusprosentti *kosteus-%* laskennallisesti yhtälöstä

$$kosteus - \% = \frac{M_{kuiva}}{M_{kosteaa}}, \quad (2)$$

jossa M_{kuiva} on kuivatun näytteen massa ja $M_{kosteaa}$ on näytteen massa ennen kuivausta.

Pyökipurun, torrefioidun pyökipurun ja puolalaisen kivihiilen kosteusprosentti-arvot etsittiin kirjallisuudesta, josta saatiin arvot: pyökipurun kosteus 7 %, torrefioidun pyökipurun kosteus 2 % (Järvinen, & Agar, 2014) ja kivihiilen kosteus 3 % (Koppejan ym. 2012).

Työssä käytettyjen pyökipurun, torrefioidun pyökipurun ja kivihiilen näytteitä oli säilytetty pitkään normaalissa huoneilmassa ja ne arvioitiin ilmakeiviksi eikä niistä määritetty kosteusprosenttia.

2.4.5.2 pH

Liukoisuustestinäytteiden pH – ja johtokykymittaukset suoritettiin muoviputkiin säilötyillä näytteillä. Näytteiden pH-mittaukset suoritettiin Metler Toledo Seven Easy mittarilla, joka kalibroitiin ennen mittauksia laitetoimittajan käyttöohjeen mukaan pH 4- ja pH 7-puskuriliuksilla.

2.4.5.3 Johtokyky

Liukoisuustestinäytteiden johtokykymittaukset tehtiin Hanna Instruments HI 9635 mittarilla. Mittari kalibroitiin laitetoimittajan käyttöohjeen mukaan standardiliuksilla. Kalibroitiliuosten johtokyky-arvot olivat 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja 1,2 mS/cm .

2.4.5.4 Kemiallinen hapenkulutus (COD)

COD-analyysit (Chemical Oxygen Demand) suoritettiin SFS 5504-standardin mukaisesti alkuperäisistä DOC-putkien näytteistä (torrefioitu pyökipuru, pyökipuru, kivihiilijauhe ja torrefioitu sekahakepelletti). Alkuperäisiä DOC-näytteitä laimennettiin, niin, että näytteiden konsentraatio saatiin standardin mittausalueelle 30 – 700 mg/l . Näytteistä tehtiin kaksi rinnakkaismääritystä. Analysoitavat näytteet, 0-näytteet, kontrolli-näytteet ja tarkastusnäytteet valmistettiin COD-putkiin seuraavasti. Kaikkiin näyteputkiin lisättiin 1 ml kaliumdikromaattiliuosta (0,04M). Nollanäytteisiin, analysoitavien näytteiden ja tarkastusnäytteiden putkiin lisättiin 3 ml hopeasulfaatti/rikkihappoliuosta (10 g Ag_2SO_4 / 11 H_2SO_4 1,84 g/ml) ja 200 μl elohopeasulfaatti/rikkihappoliuosta (100 g HgSO_4 / 50 ml H_2SO_4 1,84 g/ml + 450 ml H_2O). Kontrollinäytteisiin lisättiin 2 ml H_2O ja 3 ml H_2SO_4 (1,84 g/ml). Nollaputkiin lisättiin 2 ml H_2O . Analyysinäyteputkiin lisättiin 2 ml laimennettuja näytteitä. Tarkastusnäytteiden putkiin lisättiin 2 ml kaliumvetyftalaattiliuosta (0,4251 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ + laimennus 1000 ml H_2O). Tämän jälkeen kaikkien putkien korkit suljettiin ja näytteet sekoitettiin Vortex Genie sekoittajalla. Sekoitettut COD-putket kontrolliputkia lukuun ottamatta asetettiin COD-analyysiä varten suunniteltuun polttohauteeseen. Näytteitä pidettiin polttohauteessa lämpötilassa 150 °C 120 minuutin ajan. Polttamisen jälkeen näyteputkien annettiin jäähtyä ennen näytteiden titrauksia.

Titrausta varten valmistettiin rauta(II)-liuos 2,5 g $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ + 20 ml H_2SO_4 1,84 g/ml + laimennus vedellä 1000 millilitraksi.

Ennen titrauksien aloittamista jäähtyneet COD-putket sekoitettiin uudelleen Vortex Genie sekoittajalla ja tämän jälkeen kaikkiin putkiin lisättiin 1-2 tippaa ferroiini-indikaattoria 0,7

g ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) + 1,5 g ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + laimennus vedellä 100 millilitraksi. Titraukset tehtiin digitaalibyretillä rauta(II)-liuoksella ja tirauksen aikana näytteitä sekoitettiin magneettisekoittajalla. Tirauksen päätepisteessä näytteen, putken nesteen väri muuttui punaruskeaksi.

COD-tulosten laskentaa varten määritettiin käytetyn titrausliuoksen, rauta(II)liuoksen konsentraatio C_{Fe} kontrollinäytteen kulutuksesta yhtälön seitsemän avulla.

$$C_{Fe} = \frac{0,24 \cdot V_1}{V_2}, \quad (5)$$

jossa V_1 on dikromaattiliuoksen tilavuus ml ja V_2 on titraamiseen kulunut rauta(II)-liuoksen tilavuus ml.

Näytteiden ja tarkistusliuoksen kemiallinen hapenkulutus COD_{Cr} mg/l laskettiin käyttäen yhtälöä kahdeksan.

$$COD_{Cr} = \frac{(8000 \cdot C_{Fe} \cdot (V_3 - V_4))}{V_5}, \quad (6)$$

jossa C_{Fe} on rautaliuoksen konsentraatio, V_3 on nollanäytteen kuluttama rauta(II)-liuoksen tilavuus (keskiarvo) ml, V_4 on näytteen kuluttama rauta(II)-liuoksen tilavuus ml, V_5 on näytetilavuus ml ja kerroin 8000 on muuntokerroin mg/g ja hapen moolimassan g/mol puolittainen tulo.

Liukoisuustesteistä määritetyistä COD-tuloksista laskettiin se, kuinka paljon liukoisuustesteissä näytteistä irtosi COD:tä grammoina kilon näytettä kohden. Tulosten laskenta tehtiin yhtälöllä

$$Y = (V \cdot lk \cdot COD) / m \cdot 1000, \quad (7)$$

jossa V on veden (ml) ravistelukoikeessa, lk on näytteen laimennuskerroin, COD on analysoitu konsentraatio mg/l, m on näytteen massa (g), 1000 on numeerinen kerroin, joka muuttaa millilitrat litroiksi ja Y on liuotuskokeissa irtoava COD g/kg.

2.4.5.5 Liukoinen orgaaninen hiili (DOC)

Liukoisen orgaanisen hiilen (DOC-analyysit) määritykset suoritettiin Shimadzu 10 C-L analysaattorilla (Total Organic Carbon Analyzer). Laite mittaa vedessä olevan orgaanisen hiilen hapettamalla sen hiilidioksidiksi, jonka määrä mitataan infrapuna-analysaattorilla. Ravistelutestinäytteistä suodatetut pelletti-, puru- ja kivihiilisuodokset laimennettiin uusiin DOC-putkiin siten, että näytteen konsentraatio saatiin välille 0 - 150 mg/l DOC. Tälle

konsentraatioalueelle laitteella oli valmiina hyvä, käyttökelpoinen menetelmä. Laimennettuihin DOC-putkiin lisättiin 80 µl 0,25 M HCl-liuosta mahdollisten epäorgaanisten karbonaattien poistamiseksi.

Liukoisuustesteistä määritetyistä DOC-tuloksista laskettiin se, kuinka paljon liukoisuustesteissä näytteistä irtosi DOC:tä grammoina kilon näytettä kohden. Tulosten laskenta tehtiin yhtälöllä

$$Y = \frac{V * lk * DOC}{m} * 1000, \quad (3)$$

jossa V on veden määrä (ml) ravistelukoikeessa, lk on näytteen laimennuskerroin, DOC on analysoitu konsentraatio mg/l, m on näytteen massa, 1000 on numeerinen kerroin, joka muuttaa millilitrat litroiksi ja Y on liukoisuustestauksessa irtoava DOC g/kg.

2.4.5.6 Kokonaistyyppipitoisuudet

Shimadzun laite (Shimadzu TNML, Total Nitrogen Measuring Unit) oli kytkettynä DOC-analysaattoriin ja laitteella mitattiin näytteiden liukoinen kokonaistyyppi. Laite mittaa typen määrän katalysoidun lämpöhajoamisen 720 °C ja kemiluminesenssi-ilmiön (Chemiluminescence) yhdistelmällä. Käytetty menetelmä soveltui DOC-näytteiden typen konsentraation määrittämiseen pitoisuuden ollessa 0,15 - 1,5 mg/l. Liukoisuustesteistä määritetyistä LTN-tuloksista laskettiin se, kuinka paljon liukoisuustesteissä näytteistä irtosi LTN:tä grammoina kilon näytettä kohden. Tulosten laskenta tehtiin yhtälöllä

$$Y = (V * lk * LTN) / m * 1000, \quad (4)$$

jossa V on veden määrä ravistelukoikeessa millilitroina, lk on näytteen laimennuskerroin, LTN on analysoitu konsentraatio (mg/l), m on näytteen massa (g), 1000 on numeerinen kerroin, joka muuttaa millilitrat litroiksi ja Y on liuotuskokeissa irtoava LTN g/kg.

2.4.5.7 HPLC-SEC analyysit

HPLC-SEC analyysit (High-performance liquid chromatography, Size-exclusion chromatography) tehtiin Shimadzun HPLC-laitteella kokoonpanolla: nestekromatografi (LC-30AD), automaattinen näytteen syöttölaite (SIL 30AC, kromatografian uuni (CTO-20A), UV- detektori (Diode array detector SPD-M20A) ja fluoresenssi-detektori (RF-20A_{xs}).

Ajoliuoksena käytettiin 0,01M CH₃COONa (natriumasetaatti). Virtausnopeus ajossa oli 1ml/min ja injektioilavuus 30 µl. Ajometodina käytettiin humusaineen mittaamiseen

luonnonvesille tarkoitettua menetelmää. Vertaamalla näytettä referenssistandardiin (Uotila 2013) voidaan päätellä näytteen yhdisteiden kokoluokka. HPLC-SEC analyysit suoritettiin näytteestä, jossa 10 g torrefioituja pellettejä oli liuotettu 100 ml:aan vettä. Analyysi tehtiin suodattamattomasta näytteestä.

Uotila 2013 oli määrittänyt standardisuoran avulla molekyyl kokoa humusaineille persulfonaattistandardien avulla ja hän oli jakanut molekyylit kolmeen luokkaan retentioajan perusteella korkean molekyylit (1900–6300 DA), keskimolekyylit (900–1600 DA) ja alhaisen molekyylit (>500 DA) yhdisteisiin. Määrittely oli tehty (Szabon ja Tuhkasen 2010) tekemän jaottelun perusteella.

3 LIUKOISUUSTESTAUKSIEN TULOKSET

Kokeellisen osan toteutuksessa käytössä olleiden näytteiden määrät olivat melko pienet tarvittavien ravistelukokeiden suorittamiseen (taulukko 7) ja näytteiden vähyys rajoitti suoritettujen testauksien määrää.

Taulukko 7. Ravistelukokeiden näytteet, näytemäärät, testausolosuhteet ja suodatustavat.

Näyte	Näytemäärä (g)	Nestemäärä H ₂ O (ml)	Pakastus/ sulatus	Neste/kiinteä suhde	Suodatin µm	Ravistelu rpm/t
Kivihiili	2,06	100	-	49	paperi	128/ 24
	1,99	100	-	50	paperi	128/ 24
	5,13	100	-	19	paperi	128/ 24
	4,96	100	-	20	paperi	128/ 24
	10,16	100	-	10	paperi	128/ 24
	10,06	100	-	10	paperi	128/ 24
Pyökkipuru	2,01	100	-	50	paperi	128/ 24
	1,97	100	-	51	paperi	128/ 24
	3,25	100	-	31	paperi	128/ 24
	5,06	100	-	20	paperi	128/ 24
Torrefoitu pyökkipuru	2,02	100	-	50	paperi	128/ 24
	1,99	100	-	50	paperi	128/ 24
	5,05	100	-	20	paperi	128/ 24
	5,07	100	-	20	paperi	128/ 24
	7,62	100	-	13	paperi	128/ 24
	10	100	-	10	paperi	128/ 24
Torrefoitu pelletti pakastamaton	10,38	100	-	10	ruisku	129/ 24
	20,28	100	-	5	ruisku	129/ 24
Torrefoitu pelletti, kerran pakastettu	9,85	100	kerran	10	ruisku	129/ 24
	18,75	100	kerran	5	ruisku	129/ 24
Torrefoitu pelletti, kahdesti pakastettu	9,76	100	kahdesti	10	ruisku	129/ 24
	19,21	100	kahdesti	5	ruisku	129/ 24

Liukoisuustestauksissa näytteet käsiteltiin ilmakeivinä ja vain torrefioitujen pellettien osalta määritettiin näytteiden kuiva-ainepitoisuus. Torrefioitujen pellettien määritetty kuiva-ainepitoisuus (taulukko 8) oli odotetun suuruinen kirjallisuusosan tietojen perusteella, johtuen pellettien valmistustavasta.

Taulukko 8. Torrefioitujen pellettien kuiva-aine pitoisuus.

Näyte	massa märkä	massa kuiva	kuiva-aine -%
A	6,56	6,10	93,0 %
B	10,51	10,13	96,4 %
keskiarvo	8,53	8,11	94,7 %

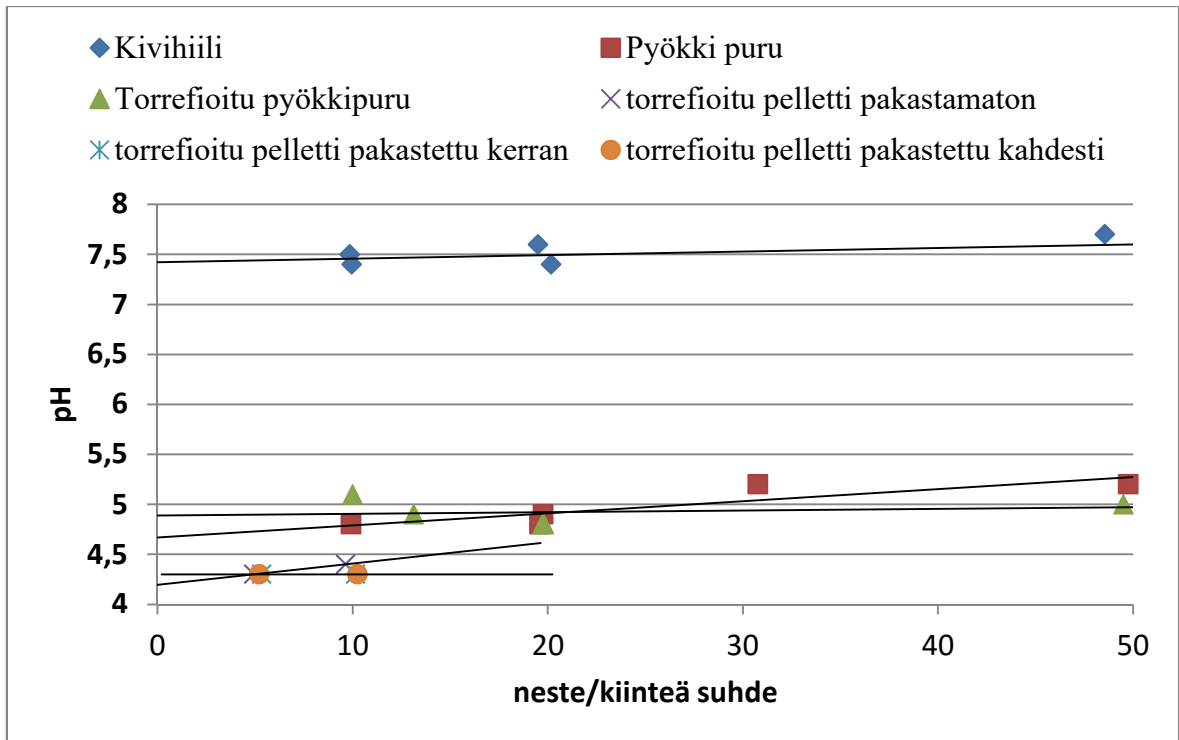
3.1 pH- ja johtokyky

Liukoisuustestien ravistelukokeiden tuloksissa neste/kiinteä suhteen vaikutus pH-arvoon oli testatuilla näytteillä melko pieni, ja pH näyttää laskevan neste/kiinteä suhteen pienentyessä. Puupohjaiset näytteet olivat melko happamia. Kivihiihinäyte oli hieman emäksinen. Pakastamisella ei näyttänyt olevan vaikutusta pellettien pH:n arvoihin (taulukko 9, kuva 1).

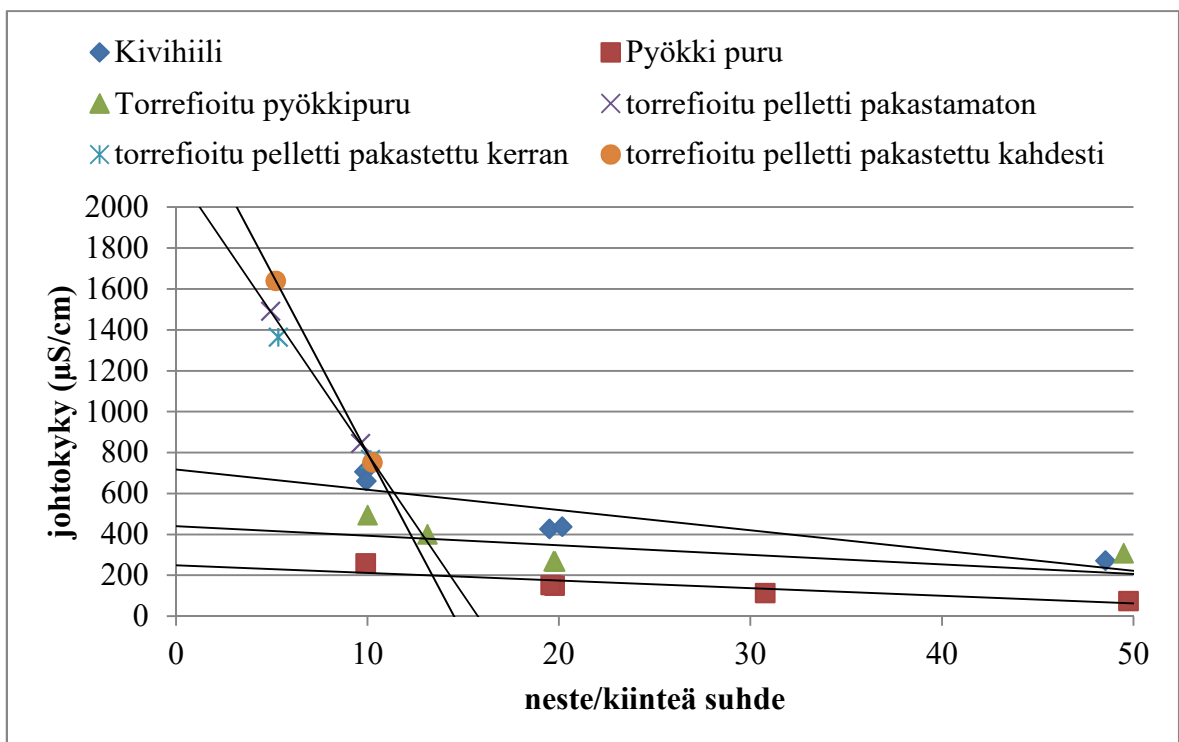
Ravistelukokeissa näytteiden johtokyky kasvoi neste/kiinteä suhteen pienentyessä melko voimakkaasti ja noin kaksinkertaistui, kun neste/kiinteä suhde puolittui. Pellettien ja kivihiihen johtokykyarvot olivat purunäytteitä suurempia. Pellettien pakastamisella ei näyttänyt olevan vaikutusta johtokykyarvoon (taulukko 8, kuva 2).

Taulukko 9. Ravistelukoikeiden pH- ja johtokykymittausten tulokset.

Näyte	Näytemäärä g/100 ml	Neste/ kiinteä-suhde	pH	Johtokyky μS/cm
Kivihiili	2,06	49	7,7	271
	1,99	50	7,5	230
	5,13	19	7,6	426
	4,96	20	7,4	438
	10,16	10	7,5	707
	10,06	10	7,4	662
Pyökki puru	2,01	50	5,2	74
	1,99	51	5,3	72
	3,25	31	5,2	114
	5,06	20	4,9	149
	5,11		4,8	152
	10,09	10	4,8	259
Torrefioitu pyökkipuru	2,02	50	5	308
	1,99	50	5	145
	5,05	20	4,8	267
	5,07	20	4,8	268
	7,62	13	4,9	400
	10,00	10	5,1	494
Torrefioitu pelletti pakastamaton	10,38	10	4,4	844
	20,28	5	4,3	1491
Torrefioitu pelletti kerran pakastettu	9,85	11	4,3	767
	18,75	6	4,3	1365
Torrefioitu pelletti kahdesti pakastettu	9,76	11	4,3	752
	19,21	5	4,3	1640



Kuva 1. Neste/kiinteä suhteen vaikutus pH-arvoon.



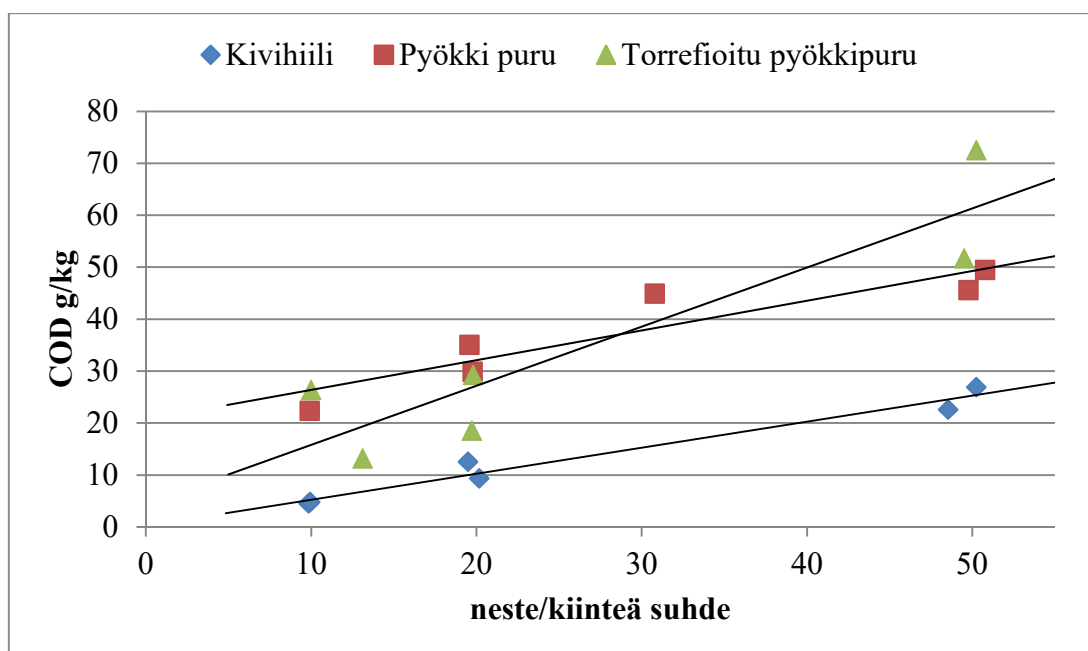
Kuva 2. Neste/kiinteä suhteen vaikutus johtokykyarvoon.

3.2 Kemiallinen hapenkulutus

Liukoisuustesteissä kemiallisen hapenkulutuksen tuloksissa (taulukko 10) kivihiilen COD-arvot olivat puupohjaisia näytteitä huomattavasti pienempiä. Pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun COD-arvot olivat keskenään samansuuruisia, kun neste/kiinteä suhde oli sama. Ne myös kasvoivat neste/kiinteä suhteen pienentyessä samankaltaisesti. Torrefioidun pyökipurun rinnakkaismääritysten COD-tulokset vaihtelivat melko suuresti (kuva 3) ja vaihtelun syy ei ole tiedossa. Neste/kiinteä suhteen pienentyminen vähensi COD-arvoa (kuva 3).

Taulukko 10. Kivihiilen, pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun kemiallinen hapenkulutus liukoisuustestauksessa.

Näyte	Neste/kiinteä-suhde	COD mg/l
Kivihili	49	465
	50	536
	19	643
	20	463
	10	457
	10	479
Pyökki puru	50	916
	51	975
	31	1460
	20	1510
	20	1790
	10	2250
Torrefioitu pyökipuru	50	1040
	50	1440
	20	1480
	20	937
	13	1000
	10	2630



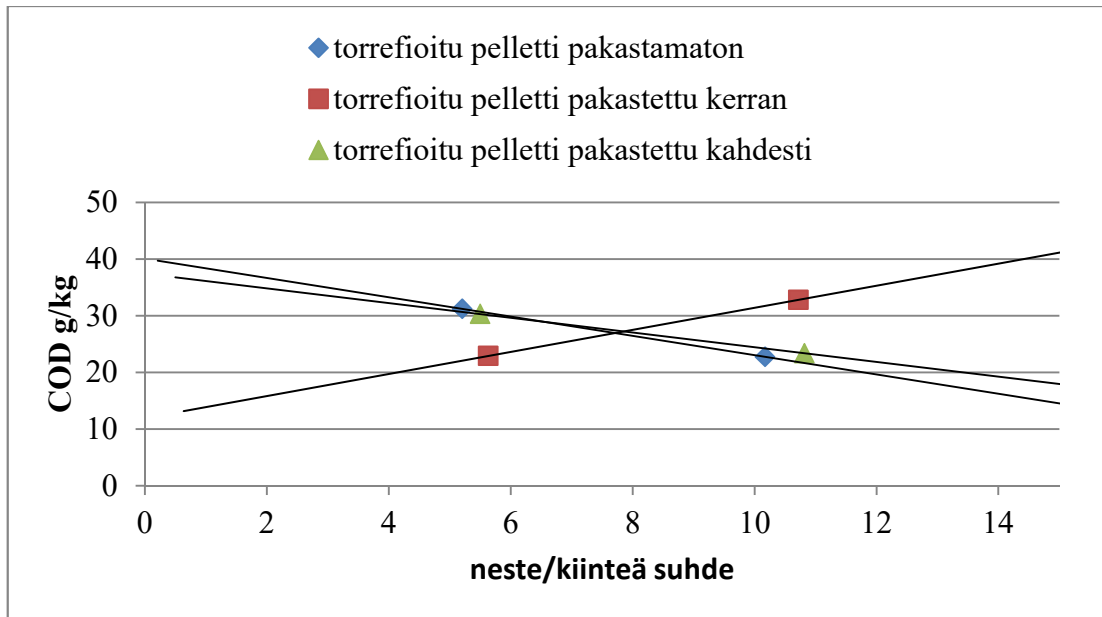
Kuva 3. Liukoisuustestauksien neste/kiinteä suhteen vaikutus COD tuloksiin.

Torrefioitujen pellettien liukoisuustestauksen ravistelukokeissa havaittiin se, että kemiallisen hapenkulutuksen, COD-arvot kasvavat neste/kiinteä suhteen pienentyessä (taulukko 11). COD arvot olivat torrefioiduilla pelleteillä samaa luokkaa kuin pyökkipurulla ja torrefioidulla pyökkipurulla, kun neste/kiinteä/ suhde oli sama (kuva 4).

Taulukko 11. Torrefioitujen pellettien liukoisuustestausnäytteiden kemiallisen hapenkulutuksen tulokset

Näyte	Neste/kiinteä-suhde	COD mg/l
Torrefioitu pelletti pakastamaton	10	2360
	5	6330
Torrefioitu pelletti, pakastettu kerran	10	3230
	5	4300
Torrefioitu pelletti, pakastettu kahdesti	10	2280
	5	5820

Torrefioitujen pellettien pakastaminen ei näyttänyt vaikuttavan liukoisuustestauksien ravistelukokeissa COD-tuloksiin (kuva 4). Kerran pakastettujen pellettien tulokset poikkesivat pakastamattomien ja kaksi kertaa pakastettujen tuloksista, jotka olivat samansuuruisia keskenään.



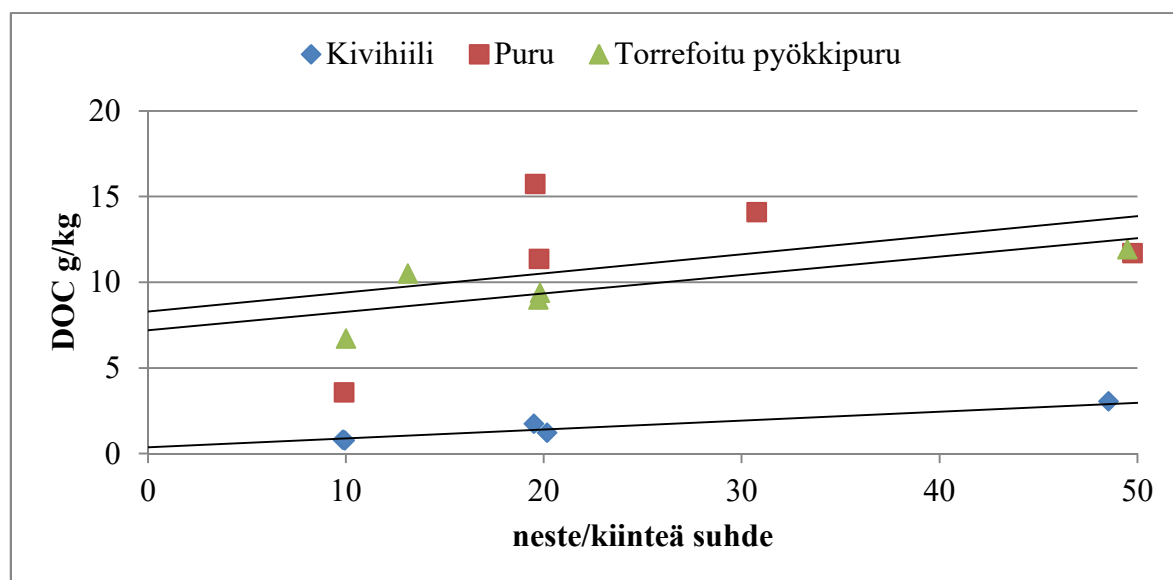
Kuva 4. Torrefoitujen pellettien liukoisuustestauksien neste/kiinteä suhteen ja pakastuksen vaikutus COD-tuloksiin.

3.3 Liukoisen hiilen määrittäminen

Liukoisuustestauksissa ravistelukokeiden tulokset DOC-arvojen osalta olivat hyvin samankaltaisia, kuin COD-arvot (taulukko 12). Kivihiilellä DOC:n arvot olivat puupohjaisia näytteitä pienempiä. Pyökipurun ja torrefioituneen pyökipurun DOC-arvot olivat keskenään samansuuruisia kun neste/kiinteä suhde oli sama. Ne myös kasvoivat neste/kiinteä suhteen muuttuessa samankaltaisesti. Tuloksissa esiintyi vaihtelua (kuva 5).

Taulukko 12. Ravistelukoikeiden kivihiilen, pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun DOC-arvot.

Näyte	nestekiinteä-suhde	DOC mg/l
Kivihiili	49	63
	50	55
	19	90
	20	61
	10	83
	10	79
Puru	50	236
	51	263
	31	458
	20	576
	20	804
	10	362
Torrefioitu pyökipuru	50	241
	50	260
	20	474
	20	457
	13	801
	10	671

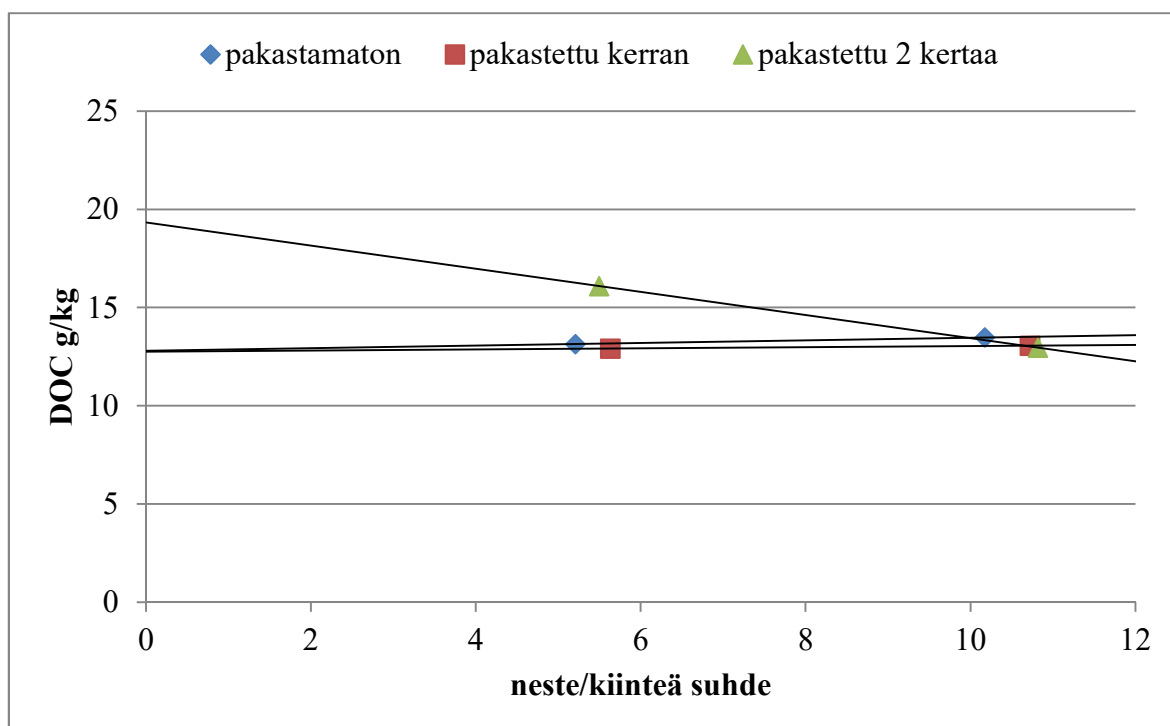


Kuva 5 Kivihiilen, pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun liukoisuustestauksen neste/kiinteä suhteen vaikutus liuenneen hiilen määrään.

Pakastuksella ei havaittu olevan vaikutusta torrefioitujen pellettien DOC:n määrään (taulukko 13 ja kuva 6).

Taulukko 13. Torrefioitujen pellettien liukoisuustestauksien liuennon hiilen tulokset.

Näyte	neste/kiinteä suhde	DOC mg/l
torrefioitu pelletti, pakastamaton	10	1400
	5	2670
torrefioitu pelletti, kerran pakastettu	11	1290
	6	2420
torrefioitu pelletti, kahdesti pakastettu	11	1270
	5	3100



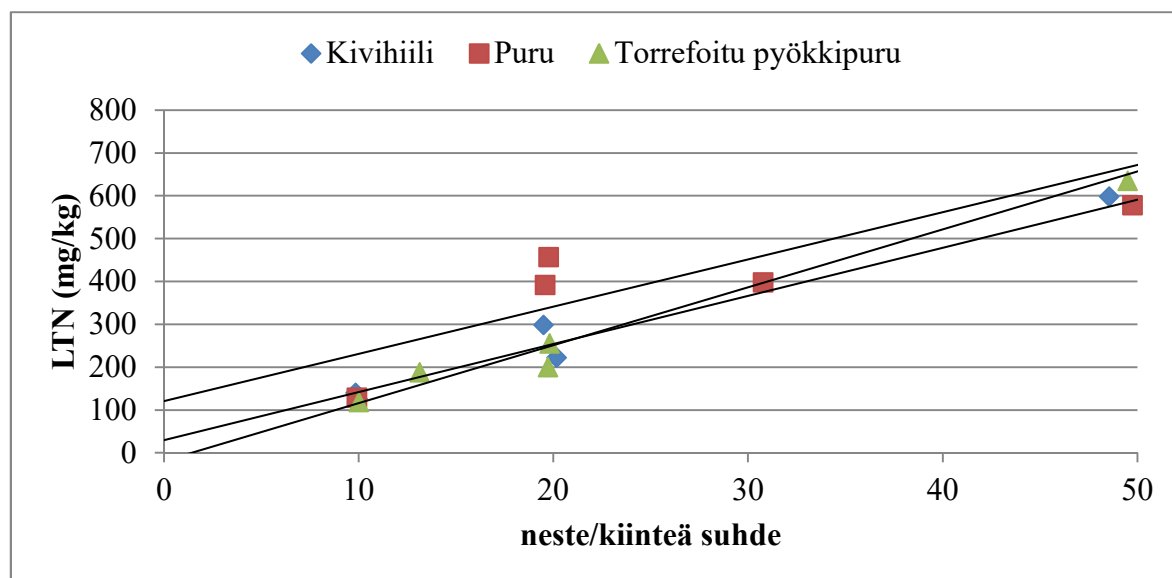
Kuva 6. Torrefioitujen pellettien liukoisuustestauksen neste/kiinteä suhteen vaikutus liuennon hiilen määrään.

3.4 Liuennut kokonaistyyppi

Liukoisuustestauksissa kivihiilen, pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun osalta LTN-arvojen hajonta oli suurta (taulukko 14). Typen liukoisuus näytti kasvavan neste/kiinteä suhteen kasvaessa (kuva 7).

Taulukko 14. Kivihiilen, pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun liuennon kokonaistypen tulokset liukoisuustestauksien ravistelukoikeissa.

Näyte	neste/kiinteä suhde	LTN mg/l
Kivihiili	49	12
	50	11
	19	15
	20	11
	10	14
	10	13
Puru	50	12
	51	15
	31	13
	20	23
	20	20
	10	13
Torrefoitu pyökipuru	50	13
	50	14
	20	13
	20	10
	13	14
	10	12



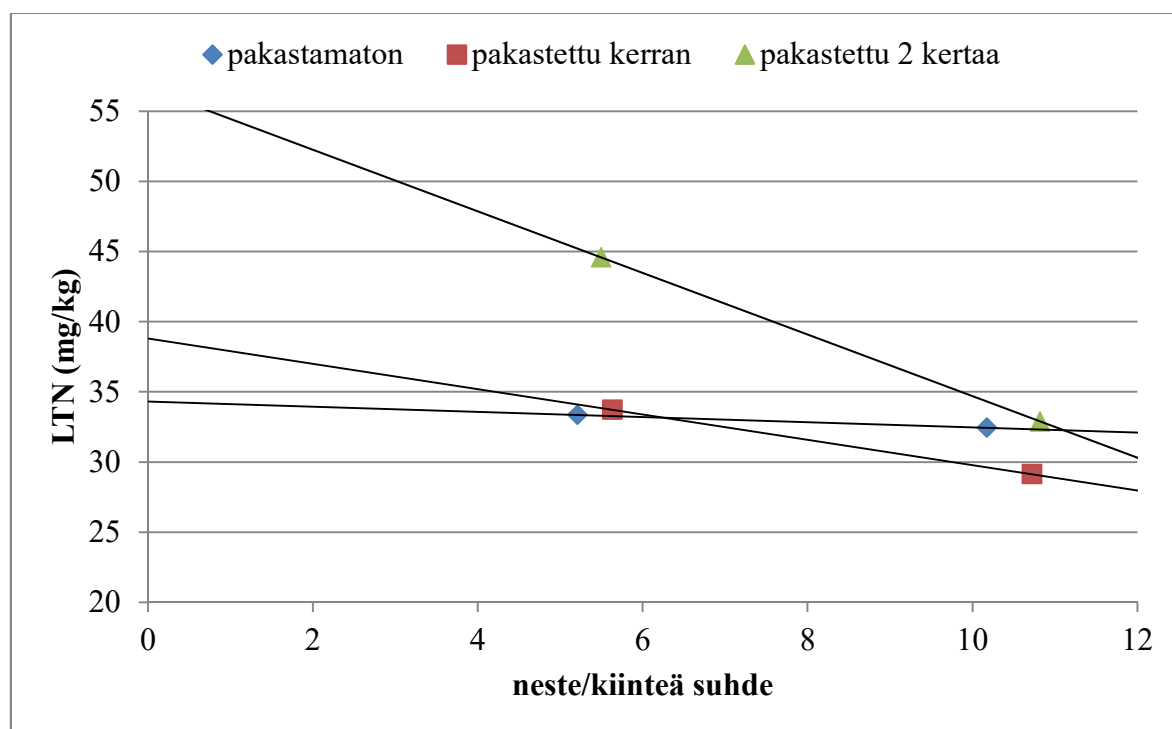
Kuva 7. Kivihiilen, pyökipurun ja torrefioidun pyökipurun neste/kiinteä suhteen vaikutus typen määrään.

Torrefioitujen pellettien osalta pakastamisella ei näyttäisi olevan merkittävää vaikutusta kokonaistypen tuloksiin. Kaksi kertaa pakastetun näytteen tulokset poikkesivat

pakastamattomasta ja kerran pakastetusta näytteestä. Typen liukoisuus näytti pienenevän neste/kiinteä suhteen kasvaessa (taulukko 15 ja kuva 8).

Taulukko 15. Torrefioitujen likoisuustestauksien liuennon kokonaistypen tulokset.

Näyte	neste/kiinteä-suhde	LTN mg/l
torrefioitu pelletti, pakastamaton	10	3
	5	7
torrefioitu pelletti, kerran pakastettu	11	3
	6	6
torrefioitu pelletti, kahdesti pakastettu	11	3
	5	9



Kuva 8. Torrefioitujen pellettien liukoisuustestauksen neste/kiinteä suhteen vaikutus typen määrään.

3.5 HPLC-SEC analyysit

Verrattaessa polusulfonaattistandardien avulla tehtyä referenssistandardia (Uotila 2013) (taulukko 16), (kuva 9) torrefioiduista pelleteistä tehtiin orgaanisen aineen molokyylikokojakauman määrittäminen (taulukko 17), (kuva 10) huomataan, että torrefioitujen pellettien näytteessä piikkien retentioajat ovat referenssinäytettä pidempiä.

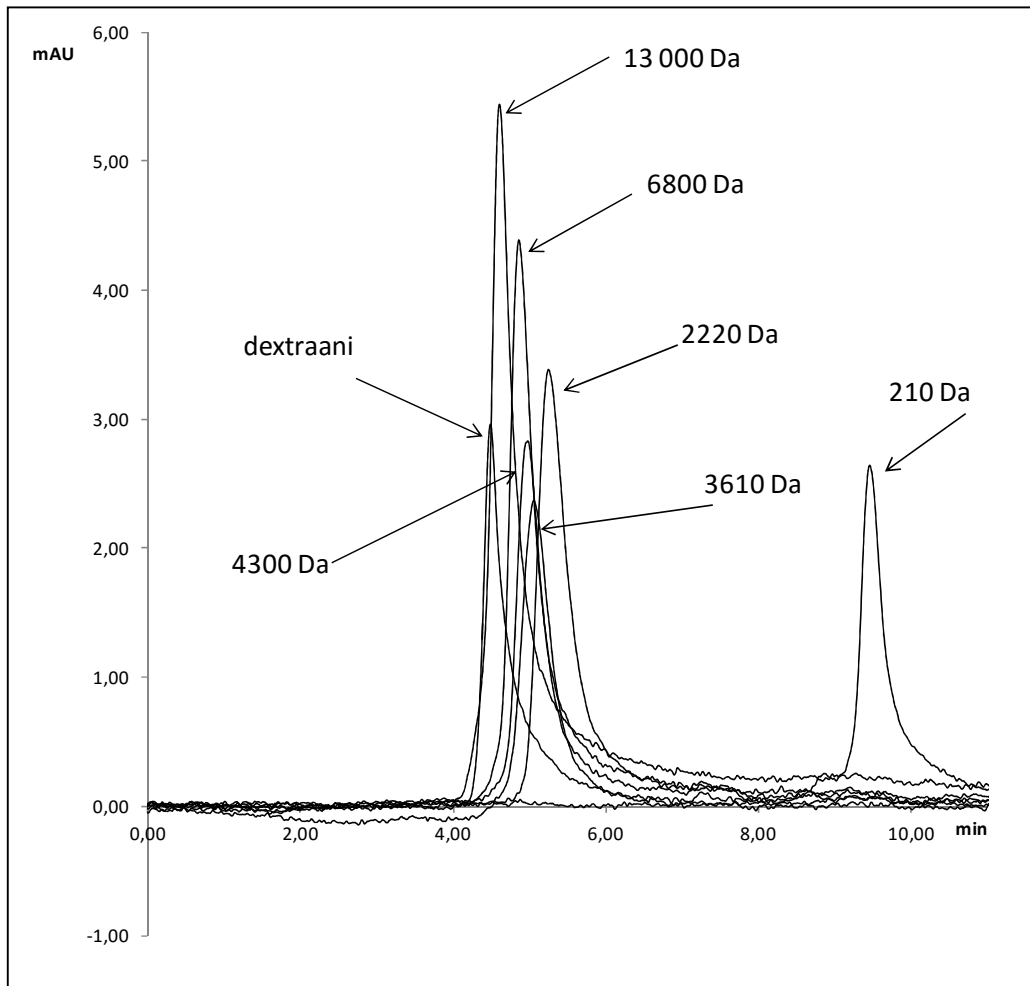
Suurimmat piikit torrefioiduista pellettinäytteistä sijoittuvat 8,6 ja 10,9 minuutin välille. Myös 11 minuutin jälkeen havaitaan useampia pienempiä piikkejä. Liukoisuustestauksen torrefioidun pellettinäytteen pidemmät retentioajat kertovat sen, että testauksessa liunneet yhdisteet olivat pienempimolekyylisiä kuin referenssinäytteessä, kun kokoeksklusiokromatografia erottelee molekyylit koon mukaan siten, että ensimmäisenä eluoituvat suurimmat molekyylit ja viimeisenä pienimmät.

Taulukko 16 HPLC-SEC referenssistandardi (Uotila 2013).

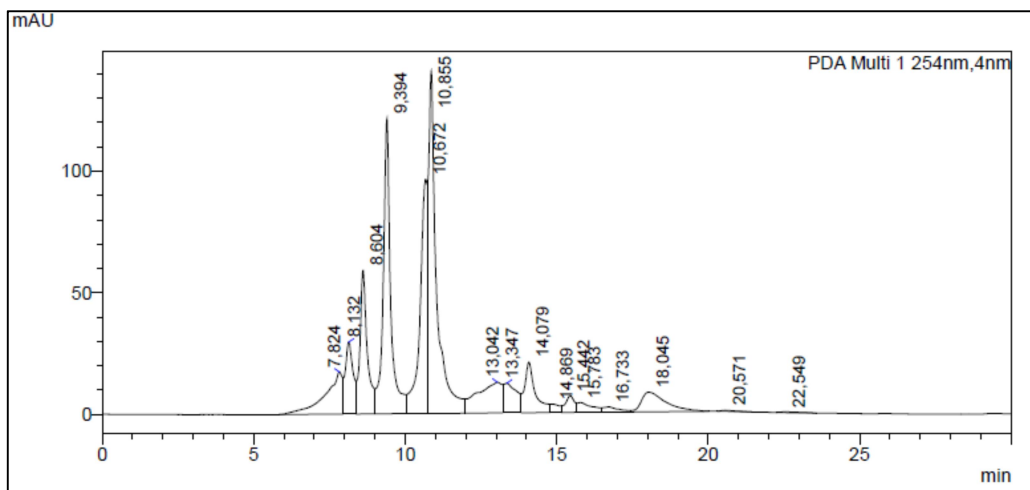
Molekyylikoko (Da)	Retentioaika (min)
dextraani (1 000 000 Da)	4,5
13000	4,6
6800	4,9
4300	5,0
3610	5,1
2220	5,3
210	9,5
asetoni	11,7

Taulukko 17 Torrefioitujen pellettien HPLC-SEC analyysi.

Piikki	Retentioaika (min)	Alue
1	7,8	694842
2	8,1	531720
3	8,6	1005925
4	9,4	2064404
5	10,7	1598699
6	10,9	2639906
7	13,0	705702
8	13,3	372708
9	14,1	510534
10	14,9	69654
11	15,4	143711
12	15,8	135936
13	16,7	77397
14	18,0	456353
15	20,6	12563
16	22,5	12056



Kuva 9. HPLC-SEC referenssisstandardi (Uotila 2013).



Kuva 10. Torrefioitujen pellettien HPLC-SEC analyysi

4 TULOSTEN TARKASTELU

Liukoisuustestien ravistelukokeiden tulokset olivat melko odotettuja ja linjassa tutkitun kirjallisuuden kanssa COD:n, DOC:n pH:n ja johtokyvyn osalta. Tulosten perusteella voidaan sanoa, että johtokyvyn arvot kasvavat neste/kiinteä suhteen pienentyessä ja samalla pH-arvo laskee. Kivihiili poikkesi tästä trendistä pH:n arvon osalta, joka oli lähes neutraali ja vain hieman emäksinen (pH 7,5) kaikilla neste/kiinteä suhteilla. Puupohjaiset näytteet olivat melko happamia (pH 5,3–4,3). Pyökkipurun pH oli puupohjaisten näytteiden korkein (pH 5,3–4,8). Torrefioidun pyökkipurun näytteissä pH käyttäytyi samankaltaisesti pyökkipurun kanssa (pH 5,0–4,8). Toisaalta pH oli torrefioiduissa pyökkipurussa tavallista pyökkipurua alhaisempi suurimmilla neste/kiinteä suhteilla. Puupohjaisten näytteiden alhaiset pH-arvot johtuvat todennäköisesti liuenneista orgaanisista hapoista.

Kivihiilen johtokykyarvot (230–710 $\mu\text{S}/\text{cm}$) olivat liukoisuustestauksessa pyökkipuruun (70–260 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ja torrefioituun pyökkipuruun (150–500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) verrattuna huomattavasti korkeampia. Tämä johtuu todennäköisesti kivihiilestä liuenneista epäorgaanisista suoloista. Mitatut johtokykyarvot olivat torrefioidulla pyökkipurunäytteellä noin kaksinkertaisia pyökkipurunäytteeseen verrattuna. Tämä johtuneee suuremmasta tuhkan suhteellisesta osuudesta torrefioidussa pyökkipurussa.

Pyökkipurunäytteen ja torrefioidun pyökkipurunäytteen COD-arvot liukoisuustestauksessa olivat hyvin samansuuruisia (10–70 g/kg) ja käyttäytyivät samalla tavalla, kun neste/kiinteä suhde muuttui. DOC:n osalta pyökkipurun näytteissä liukoisuus on hieman suurempaa (5–15 g/kg) verrattuna torrefioituun pyökkipuruun (6–12 g/kg). Molempiin tuloksiin liittyy kuitenkin melko suurta hajontaa. Kivihiilen osalta COD liukoisuus (5–25 g/kg) oli alle puolet pyökkipurun ja torrefioidun pyökkipurun liukoisuudesta. Kivihiilestä liukenee myös vain kolmasosa DOC:tä verrattuna pyökkipuruun ja torrefioidun pyökkipuruun.

COD:n ja DOC:n liukoisuus kasvoi neste/kiinteä suhteen kasvaessa. Alhaisilla neste/kiinteä suhteilla tapahtui ilmeisesti nestefaasin kyllästymistä orgaanisten aineiden osalta, joka vähensi COD:n ja DOC:n liukoisuutta g/kg näytettä kohti. Torrefiointi ei siis näytä vaikuttavan liukoisen orgaanisen hiilen ja kemiallisen hapen kulutuksen määrään, vaikka torrefiointikäsitteily lisää hiilen suhteellista osuutta alkuaineanalyysin perusteella.

Liukoisen kokonaistypen osalta kivihiilen, pyökipurunäytteen ja torrefioidun pyökipurunäytteen arvot olivat samansuuruisia (100–600 mg/kg) ja typen liukoisuus kasvoi neste/kiinteä suhteen kasvaessa. Hajonta mittauksissa oli kuitenkin suurta. Typpi mahdollisesti sitoutuu materiaalin neste/kiinteä suhteen pienentyessä selittäen pienemmän liukoisuuden.

Torrefioitujen pellettinäytteiden pakastusasteella ei näyttänyt olevan vaikutusta pH:n ja johtokyvyn arvoihin. Näytteistä mitatut johtokykyarvot olivat torrefioiduilla pellettinäytteillä kaikista mitatuista näytteistä suurimpia ja pH:n arvot alhaisimpia (pH 4,3). Pelletien pH-arvo ei muuttunut neste/kiinteä suhteen muuttuessa. Mahdollinen syy tähän voisi olla se, että torrefioitujen pellettien valmistukseen oli käytetty kuorellista haketta toisin kuin muissa puupohjaisissa näytteissä. Lisäksi pellettinäytteiden neste/kiinteä (10/1 ja 5/1) suhde oli muita näytteitä (50/1–10/1) pienempi. Näytteen suurempi haihtuvien komponenttien osuus niiden tiiviin rakenteen ja lyhyemmän säilytysajan takia voi myös selittää eroa. Myös pellettien teossa mahdollisesti käytetyt lisäaineet voivat aiheuttaa havaitut erot.

Torrefioitujen pellettinäytteiden eri pakastusasteilla liukoisen COD-arvot olivat hyvin samansuuruisia, noin 28 g/kg. Myös DOC-arvot olivat samansuuruisia, noin 13g /kg. COD- ja DOC-arvot myös muuttuivat samalla tavalla neste/kiinteä suhteen muuttuessa.

Torrefioiduilla pellettinäytteillä liukoisen typen arvo oli vain kolmasosa muiden näytteiden tuloksista. Tämä johtunee pellettien rakenteesta, joissa kontaktipinta-ala veden kanssa on muita näytteitä pienempi. Torrefoiduilla pellettinäytteillä voitiin myös nähdä LTN-arvon pienentyminen neste/kiinteä suhteen kasvaessa. Tämän voisi selittää typen liukoisuus, joka ei ole saavuttanut tasapainotilaa nesteen ja kiinteän faasin välillä. Torrefioitujen pellettinäytteiden pakastuskäsittelyllä ei juuri näyttänyt olevan vaikutusta LTN-arvoihin.

HPLC-SEC analyysissä torrefioitujen pellettien näytteessä oli orgaanista ainetta, jonka kokojakauma on pienempi kuin esimerkiksi pintaveden orgaaninen aines. Tästä voidaan päätellä että torrefioduista pelleteistä liukenevat aineet ovat pienimolekyylisiä (>500 Da) orgaanisia yhdisteitä.

Liukoisuustestauksien tulosten perusteella voidaan arvioida, että torrefioduista materiaaleista liukenee ainakin perinteisiä biopolttoaineita vastaava määrä aineita, jotka voivat aiheuttaa orgaanista kuormaa vesistöissä. COD:n ja DOC:n liukoisuus g/kg näyttää kasvavan suurilla neste/kiinteä suhteilla, joten liukoisuus voi kasaolosuhteissa olla melko

suurta g/kg kohti. Puuperäisistä materiaaleista liukenee kivihiileen verrattuna arviolta noin kaksinkertainen määrä orgaanista aineita.

Analyysit tehtiin suodatetuista näytteistä (45 µm) ja vaikka laskeutusallas käytännön olosuhteissa poistaa kiintoainetta, saattavat liuenneet aineet, erityisesti COD- ja DOC-määrät, jotka olivat testausolosuhteissa korkeita, aiheuttaa huomattavaa hapenkulutusta aiheuttavaa kuormaa vastaanottavaan vesistöön. Korkea DOC:n määrä liukoisuustestauksien torrefioduissa näytteissä ja liuenneiden yhdisteiden pienimolekyylisyys ennakoivat nopeaa biohajoavuutta ja biologista hapenkulutusta (BOD).

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä Pro Gradu tutkielmassa arvioitiin torrefioidun biomassan liukoisuusominaisuuksia kirjallisuuden ja laboratoriokokeiden avulla sekä verrattiin niitä perinteisten polttoaineiden, purun ja kivihiilen vastaaviin ominaisuuksiin. Työssä arvioitiin laboratoriomittakaavan testauksien perusteella sitä, miten torrefioidut biopolttoaineet käyttäytyvät varastolosuhteissa. Tulevaisuuden kysymys on se, että olisiko polttoainekenttien hulevesien käsittelyä tarkasteltava uudelleen, jos niillä varastoidaan merkittäviä määriä torrefioituja polttoaineita.

Kirjallisuuden perusteella kiinteiden polttoaineiden varastoinnista todettiin, että hulevesien käsittelyssä on katsottu riittäväksi menettelyksi kiintoaineen laskeutusaltaan käyttö. Kuitenkin kirjallisuuden perusteella biomassojen varastoinnin hulevesissä voi olla merkittäviä vesistöjä kuormittavia päästöjä muun muassa kemiallista hapenkulutusta aiheuttavaa orgaanista ainesta ja samanlaisia toksisia yhdisteitä kuin puun varastoinnin yhteydessä (Jonsson ym. 2006).

Liukoisuuskokeiden tuloksien perusteella pyökipurun, torrefioidun pyökipurun ja torrefioitujen pellettien aiheuttama kuormitus on kemiallisen hapenkulutuksen ja liukoisen hiilen osalta kivihiiltä suurempaa, noin kaksinkertaista. Johtokyky- pH- COD- ja DOC-mittausten perusteella kivihiilestä liukenee ioneja, joiden laatu poikkeaa pyökipurusta, torrefioidusta pyökipurusta ja torrefioidusta pelleteistä liukenevista aineista. Kivihiilessä suuren johtokykyarvon aiheuttavat epäorgaaniset ionit ja puupohjaisissa yhdisteissä orgaaniset hapot. Torrefioiduista pelleteistä liukenevat aineet ovat tyypillistä järviveden humusta pienimolekyylisempiä ja alhaisen molekyylikoon omaavia (<500 DA) yhdisteitä. Tämän ja korkean DOC-pitoisuuden perustella kiinnostava jatkotutkimuksen aihe olisi liuenneiden yhdisteiden biohajoavuuden tutkiminen BOD-testillä.

Koejärjestely aiheutti tuloksiin epävarmuutta sillä valitut neste/kiinteä suhteet olivat ehkä liian pieniä 5/1 – 50/1. Suuremmilla neste kiinteäsuhteilla 50/1 – 200/1 olisi mahdollisesti saatu parempia tuloksia, sillä testatuilla neste/kiinteä suhteilla havaittiin liukoisuuden pienenemistä nestefaasin kyllästymisen takia. Myös kolonnitestin tekeminen ravistelutestin rinnalla saattaisi antaa paremman kuvan yhdisteiden liukoisuudesta.

Liukoisuustestitulokset viittaavat mahdolliseen ympäristökuormitukseen orgaanisen aineen osalta käytettäessä puupohjaisia polttoaineita. Näillä havaittiin liukoisuustestissä noin

kaksinkertainen liukoisuus COD ja DOC osalta. Typen osalta liukoisuus oli samansuuruista sekä puupohjaisilla näytteillä, että kivihiehellä, tosin valittu neste/kiinteä suhde saattoi olla liian pieni typen liukoisuuden testaamiseen. Lisäksi on huomioitava se, että liukoisuustestit laboratorio-olosuhteissa testaavat aineen maksimaalista liukoisuutta suurilla liuotinmäärillä eivätkä ne välttämä kuvaa tilannetta kiinteän polttoaineen varastoinnissa.

Tämän vuoksi liukoisuutta tulisi testata varasto-olosuhteita paremmin jäljittelevillä testeillä, kuten kokeilla todellisissa varastointiolosuhteissa tai sadetuskokeilla. Erityisesti pienessä mittakaavassa toteutetut testit todellisissa varasto-olosuhteissa antaisivat hyvää tietoa torrefoidusta biomassasta liukenevista aineista ja niiden määristä varasto-olosuhteissa.

Lisäksi tutkimus torrefioitujen pellettien liukoisuustestauksessa liukenevien orgaanisten yhdisteiden tunnistamiseksi olisi hyvä seuraavan tutkimuksen aihe. Erityisen kiinnostavaa olisi selvittää, millaisia eroja on tavallisesta ja torrefoidusta biomassasta liukenevien yhdisteiden laadussa ja määrässä.

KIITOKSET

Haluan kiittää työni ohjaajaa professori Tuula Tuhkasta gradun aiheen kokeellisen osan toteuttamisessa annetuista neuvoista ja ohjauksesta sekä varsinaisen graduaiheen ehdottamisesta.

Kiitän myös tutkija David Agaria tutustuttamisesta gradun aihepiiriin, neuvoista ja materiaalien järjestämisestä laboratorioskokeita varten.

Haluan erityisesti kiittää vanhempiani, Virpiä ja Karia, jotka ovat kannustaneet ja tukeneet minua opintojeni ja pro gradu tutkielman kirjoittamisen aikana.

LÄHDELUTTELO

- Agar, D. Wihersaari, M. 2012: Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources – key properties for its use in co-firing with fossil coal – their status. –*Biomass Bioenergy* 44: 107 – 11.
- Arias, B. Pevida, C. Feroso, J. Plaza, M.G. Rubiera F. Pis J.J. 2008: Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass –*Fuel Processing Technology* 89:169 – 175
- Basu, P. Dhungana, A. Rao S. Acharya, B. 2013: Effect of oxygen presence in torrefier. –*J Energy Inst* 86(3): 171
- Batidzirai, B. Mignot, A.P.R. Schakel, W.B. Junginger, H.M. Faaij, A.P.C. 2013: Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. –*Energy* 62: 196 – 214
- Beekes, M & Cremers, M. 2012: Realising a co-firing dream. –*Power Eng Int* 20(8): 64 – 70.
- Bergman, P.C.A. Boersma, A.R. Zwart, R.W.R. Kiel, J.H.A. 2005: Torrefaction for biomass cofiring in existing coal-fired power stations. –*ECN C*: 05 – 013
- Bridgeman, TG. Jones, JM. Shield, I. Williams, P.T. 2008: Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. –*Fuel* 87(6): 844 – 56
- Brown, P. Gill, S. Allen, S. 2000: Metal removal from wastewater using peat. –*Water Resources*, 34 (16): 3907 – 3916
- Celaya, J & Gil, J. 2008: Evaluation of torrefaction and pelletization process to transform biomass in a biofuel suitable for cocombustion. –*Proceedings at the 16th European biomass conference & exhibition*
- Chew, J.J & Doshi, V. 2011: Recent advances in biomass pretreatment e torrefaction fundamentals and technology. –*Renew Sust Energ* 15: 4212 –22.
- Cook, A.M. & Fritz, S.J. 2002: Environmental impacts of acid leachate derived from coal-storage piles upon groundwater –*Water, Air, and Soil Pollution* 135: 371 – 388
- DeHoop, C.F. Einsel, D.A. Ro, K.S. Chen, S. Gibson, M.D. Grozdits, G.A. 1998: Storm water runoff quality of a Louisiana log storage andhandling facility. –*Journal of Environmental Science and Health –PartA –Toxic and Hazardous Substances and Environmental Engineering* 33: 165 – 177
- Doig, P. van Poppelen, P. Baldwin, S.A. 2006: Characterization of particles in fresh and primary-treated log sort yard runoff. –*Water Quality Research Journal of Canada* 41: 37 – 46
- Elert, M. Fanger, G. Höglund, L. Jones, C. Suer, P. Wadstein, E. Bjerre-Hansen, J. Groen, C. 2006: Laktester för riskbedämning av föroende områden, huvudrapport och underlagsrapport 1a. rapport 5535. Naturårdsverket Stockholm.
- Feist, W.C. Springer, E.L. Hajny, G.J. 1971: Viability of parenchyma cells in stored green wood. –*Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI, now TAPPI Journal)* 54: 1295 – 1297.

- Heikkinen, P. 2000: Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä – Geologian tutkimuskeskus tutkimusraportti 150: 75
- Helsingin energia 2013: Biopolttoaineiden käytön lisääminen Helsingin energiantuotannossa Ympäristövaikutusten arviointiohjelma, Saatavilla [www:stä osoitteesta: http://www.helen.fi](http://www.sta.energia.fi)
- Her, N. Amya, G. McKnight, D. Sohn, J. Yoon, Y 2003: Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection –Water research 17: 4295 – 4303
- Itä-Suomen aluehallintoviraston päätös 88/2014/1, Dnro ISAVI/38/04.08.2012)
- Itä-Suomen ympäristölupaviraston päätös 84/04/1Dnro ISY-2003-Y-209
- Jonsson, M. Dimitriou, I. Aronsson, P. Elowson, T. 2006: Treatment of log yard runoff by irrigation of grass and willows. –Environmental Pollution 139: 157 – 166.
- Järvinen, T. & Agar, D. 2014: Experimentally determined storage and handling properties of fuel pellets made from torrefied whole-tree pine chips, logging residues and beech stem wood. –Fuel 129: 330 – 339
- Khazraie Shoulafar, T. Demartini, N. Ivaska, A. Fardim, P. Hupa, M. 2012: Measuring the concentration of carboxylic acid groups in torrefied spruce wood. –Bioresource Technol 123(0): 338 – 43.
- Kjärstad, J. & Johnsson, F. 2007: The European power plant infrastructure presentation of the chalmers energy infrastructure database with applications. –Energy Policy 35(7): 3643 – 64
- Kleinschmidt, C.P. 2011: Overview of international developments in torrefaction. –Paper presented at the IEA bioenergy task 32 and task 40 workshop on: “development of torrefaction technologies and impacts on global bioenergy use and international bioenergy trade”. 28th of January, Graz.
- Koppejan, J. Sokhansanj, S. Melin, S. Madrali, S. 2012: Status overview of torrefaction technologies –IEA Bioenergy Task 32 report: FINAL REPORT
- Kymäläinen, M. Mäkelä, M.R. Hilden, K. Kukkonen, J. 2015: Fungal colonisation and moisture uptake of torrefied wood, charcoal, and thermally treated pellets during storage –European Journal of Wood and Wood Products 73: 709 – 717
- Laki ympäristövaikutusten arviointimenettelystä 10.6.1994/468.
- Melin, S. 2011: TORREFIED wood a new emerging energy carrier –Presentation to clean coal power coalition CCPC
- Meyer, V. 2010: Practical High-Performance Liquid Chromatography –5.painos. John Wiley and Sons, Ltd
- Miller, J. 2005: Chromatography: Concepts and Contrasts –2.painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc
- Motiva 27.4.2015 . Saatavilla [www:stä osoitteesta: http://www.motiva.fi/toimialueet/uusiutuva_energia/bioenergia/energiaa_metsasta](http://www.motiva.fi/toimialueet/uusiutuva_energia/bioenergia/energiaa_metsasta)
- Peng, J.H. Bi, H.T. Lim, C. J. Sokhansanj, S. 2013: Study on Density, Hardness, and Moisture Uptake of Torrefied Wood Pellets –Energy Fuels 27: 967 – 974
- Prins, M.J. Ptasinski, K.J. Janssen, F.J.J.G. 2006: Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of

- products. –J Anal Appl Pyrol 77 (1) :35 – 40
- Stelte, W. Dahl, J. Nielsen, N.P.K. Hansen, H.O. 2012: Densification concepts for torrefied biomass, IEA –Bioenergy Task 32 / Sector workshop Milan
- Svensson, H. Marques, M. Kaczala, F. Hogland, W. 2014: Leaching patterns from wood of different tree species and environmental implications related to wood storage areas. – Water and Environment Journal 28: 277 – 284
- Szabo, H.M. Tuhkanen, T. 2010: The application of HPLC–SEC for the simultaneous characterization of NOM and nitrate in well waters. –Chemosphere 80: 779 – 786
- Torrec Oy 18.10.2015. Saatavilla www osoitteesta: <http://www.torrec.fi/index.php/fi/>
- Uotila, J. 2013: Kaivosteollisuuden vaikutukset vastaanottajavesistöjen orgaanisen aineen käyttäytymiseen. – Opinäytetyö: Tampereen ammattikorkeakoulu, Laboratorioalan koulutusohjelma
- VA 750/2013: Valtioneuvoston asetus polttoaineteholtaan alle 50 megawatin energiantuotantoyksiköiden ympäristönsuojeluvaatimuksista
- VA 713/2006: Valtioneuvoston asetus ympäristövaikutusten arviointimenettelystä
- Van Loo, S. Koppejan, J. 2002: Handbook of biomass combustion and co-firing. – Enschede: Twente University Press
- Vapo: turpeen varastointiohje 27.4.2015. Saatavilla www osoitteesta: http://www.vapo.fi/filebank/314-2843_VAPO_turvevarastoinnin_ohje.pdf
- VTT 2012: Metalleilla pilaantuneiden maa-ainesten liukoisuuseselvitukset. tutkimusraportti VTT–R–06935–12.–Valtion teknillinen tutkimuskeskus.
- Wang, C. Peng, J. Li, H. Bi, XT. Legros, R. Lim, CJ. et al. 2013: Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. –Bioresour Technol 127: 318 – 25
- Wahsröm, M. & Laine-Ylijoki, J. 1996. Standartoidut liukoisuustestimenetelmät maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien ympäristötestauksessa. –Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT tiedotteita 1801: 44
- Wannapeera, J & Worasuwannarak, N. 2012: Upgrading of woody biomass by torrefaction under pressure. –J Anal Appl Pyrol 96: 173 – 80
- Zenaitis, M.G. Sandhu, H. Duff, S.J.B. 2002: Combined biological and ozone treatment of log yard runoff. –Water Research 36: 2053 – 2061

LIITTEET

Liite 1. COD määrytyksien testaustiedot ravistelukoikeiden liukoisuustestauksissa.

Näytetyyppi	Näytemäärä	Likoisuustestin nestemäärä [ml] = V	Näytteistä mitatut tulokset [mg/l]	Laimennus kerroin = lk	Lasketut COD - tulokset mg/l = COD	Liukoisuustestin tulos COD g/kg = Y
Kivihili	2,06	100	465	1	465	22,6
	1,99	100	536	1	536	26,9
	5,13	100	643	1	643	12,5
	4,96	100	463	1	463	9,3
	10,16	100	457	1	457	4,5
	10,06	100	479	1	479	4,8
Pyökki puru	2,01	100	916	1	916	45,6
	1,97	100	10	5	49	49,5
	3,25	100	9	5	45	44,9
	5,06	100	6	5	30	29,9
	5,11	100	7	5	35	35,0
	10,09	100	2	10	22	22,3
Torrefioitu pyökkipuru	2,02	100	10	5	52	51,7
	1,99	100	14	5	72	72,5
	5,05	100	6	5	29	29,2
	5,07	100	4	5	18	18,5
	7,62	100	1	10	13	13,2
	10	100	3	10	26	26,3
torrefioitu pelletti pakastamaton	10,38	100	1	20	23	22,8
	20,28	100	1	40	31	31,2
torrefioitu pelletti pakastettu kerran	9,85	100	2	20	33	32,8
	18,75	100	1	40	23	22,9
torrefioitu pelletti pakastettu kahdesti	9,76	100	1	20	23	23,4
	19,21	100	1	40	30	30,3

Liite 2.DOC- määrityksien testaustiedot ravistelukoikeiden liukoisuustestauksissa.

Näytetyyppi	Näytemäärä	Likoisuustestin nestemäärä [ml]= V	Näytteistä mitatut tulokset [mg/l]	Laimennus kerroin = lk	Lasketut DOC - tulokset mg/l = DOC	Liukkoisuustestin tulos DOC g/kg = Y
Kivihili	2,06	100	12,32	1	12,32	0,60
	1,99	100	11,30	1	11,30	0,57
	5,13	100	15,34	1	15,34	0,30
	4,96	100	11,05	1	11,05	0,22
	10,16	100	14,28	1	14,28	0,14
	10,06	100	12,72	1	12,72	0,13
Pyökki puru	2,01	100	11,62	1	11,62	0,58
	1,97	100	2,99	5	14,94	0,76
	3,25	100	2,59	5	12,94	0,40
	5,06	100	4,63	5	23,14	0,46
	5,11	100	4,01	5	20,05	0,39
	10,09	100	1,31	10	13,05	0,13
Torrefioitu pyökkipuru	2,02	100	2,57	5	12,83	0,64
	1,99	100	2,71	5	13,56	0,68
	5,05	100	2,58	5	12,88	0,26
	5,07	100	2,03	5	10,13	0,20
	7,62	100	1,44	10	14,35	0,19
	10,00	100	1,19	10	11,88	0,12
Torrefioitu pelletti pakastamaton	10,38	100	0,17	20	3,37	0,03
	20,28	100	0,17	40	6,76	0,03
Torrefioitu pelletti pakastettu kerran	9,85	100	0,14	20	2,87	0,03
	18,75	100	0,16	40	6,32	0,03
Torrefioitu pelletti pakastettu kahdesti	9,76	100	0,16	20	3,21	0,03
	19,21	100	0,21	40	8,56	0,04

Liite 3.LTN- määrityksien testaustiedot ravistelukoikeiden liukoisuustestauksissa.

Näytetyyppi	Näytemäärä	Likoisuustestin nestemäärä [ml] = V	Näytteistä mitatut tulokset [mg/l]	Laimennus kerroin = lk	Lasketut LTN - tulokset mg/l = LTN	Liukkoisuustestin tulos LTN g/kg = Y
Kivihili	2,06	100	63	1	63	3,1
	1,99	100	55	1	55	2,8
	5,13	100	90	1	90	1,8
	4,96	100	61	1	61	1,2
	10,16	100	83	1	83	0,8
	10,06	100	79	1	79	0,8
Pyökki puru	2,01	100	236	1	236	11,7
	1,97	100	53	5	263	13,3
	3,25	100	92	5	458	14,1
	5,06	100	115	5	576	11,4
	5,11	100	161	5	804	15,7
	10,09	100	36	10	362	3,6
Torrefioitu pyökkipuru	2,02	100	48	5	241	11,9
	1,99	100	52	5	260	13,1
	5,05	100	95	5	474	9,4
	5,07	100	91	5	457	9,0
	7,62	100	80	10	801	10,5
	10	100	67	10	671	6,7
Torrefioitu pelletti	10,38	100	70	20	1399	13,5
	20,28	100	67	40	2666	13,1
Torrefioitu pelletti pakastettu kerran	9,85	100	64	20	1287	13,1
	18,75	100	61	40	2422	12,9
Torrefioitu pelletti pakastettu kahdesti	9,76	100	63	20	1265	13,0
	19,21	100	77	40	3092	16,1