

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0201 Energiatekniikan kandidaatintyö ja seminaari

## **PIENEN MITTAKAAVAN REAKTIIVISUUSKOELAITTEEN MALLINNUS**

Työn tarkastaja: Jouni Ritvanen

Työn ohjaaja: Jouni Ritvanen

Lappeenranta 11.1.2015

Mika Myötyri

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Teknillinen tiedekunta  
Energiatekniikan koulutusohjelma

Mika Myötyri

### **Pienen mittakaavan reaktiivisuuskoelaitteen mallinnus**

#### **The modeling of bench scale reactivity test-device**

Kandidaatintyö 2014

37 sivua, 14 kuvaa, 14 yhtälöä ja 2 liitettä.

Hakusanat: koelaitte, sulfatointi, heterogeeninen reaktio

Keywords: test device, sulphation, heterogenous reaction

Tässä kandidaatintyössä tavoitteena on selvittää, ymmärretäänkö heterogeenisen reaktion ominaisuuksia paremmin mallinnuksen avulla. Työssä tarkastellaan heterogeenisiä reaktioita ja niiden makrotason ilmiöitä. Työn kirjallisuusosassa käsitellään, mikä on heterogeeninen reaktio ja missä tilanteissa heterogeenisiä reaktioita esiintyy. Heterogeenisiä reaktioita voidaan tutkia Lappeenrannan teknillisen yliopiston energiatekniikan osaston rakentamalla koelaitteistolla. Tässä kandidaatintyössä esitellään pintapuolisesti tämä laitteisto. Työn pääpaino on mallinnuksessa. Työssä selvitetään, miksi mallinnusta tehdään ja miten malli rakennetaan kuvaamaan koelaitteistolla saatuja mittaustuloksia. Lopuksi tehdään johtopäätökset ja arvioidaan edellä kuvatun prosessin toimivuutta. Tämä kandidaatintyö antaa perusteet sille, miksi ja miten mallinnuksen avulla voidaan ymmärtää reaktioiden ominaisuuksia paremmin ja yksityiskohtaisemmin.

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>Symboli- ja lyhenneluettelo</b>	<b>4</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>5</b>
<b>2 Heterogeeninen reaktio</b>	<b>8</b>
2.1 Päästökaasut ja niiden puhdistaminen .....	9
2.2 Bioprosessit ja pyrolyysi .....	13
<b>3 Reaktiivisuuskoelaite</b>	<b>16</b>
3.1 Mittausjärjestelyt .....	17
3.2 Koetilanne .....	18
3.3 Mittaustulokset .....	19
<b>4 Reaktion mallinnus</b>	<b>21</b>
4.1 Prosessiparametrit .....	22
4.2 Reaktioyhtälöt .....	26
4.3 Taseet.....	27
4.4 Malli .....	29
<b>5 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset</b>	<b>34</b>
<b>6 Yhteenveto</b>	<b>37</b>
<b>Lähdeluettelo</b>	<b>38</b>
<b>Liite 1. Matlab-mallin pääohjelma</b>	<b>41</b>
<b>Liite 2. Matlab-mallin aliohjelma</b>	<b>43</b>

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### Roomalaiset aakkoset

E	energia	[J]
H	entalpia	[J/mol]
k	reaktionopeusvakio	[m <sup>3</sup> /mol s]
m	massa	[kg]
P	teho	[W]
R	kaasuvakio	[J/mol]
T	lämpötila	[K, °C]
t	aika	[s]
v	nopeus	[m/s]

### Dimensiottomat luvut

A	pre-eksponeniaalitekijä
Δ	muutos

### Alaindeksit

0	alku-
a	aktivointi-
i	aine
in	sisään
out	ulos
r	reaktio
sulf	sulfatointi

### Lyhenteet

AFB	Ilmakehän painetason leijukerrosreaktori
FGD	Märkä rikinpoistomenetelmä

## 1 JOHDANTO

Kemialliset reaktiot ovat merkittäviä energiateknisissä sovelluksissa. Näiden reaktioiden ominaisuudet halutaan tuntea tarkasti, jotta niiden tuomat edut ja haitat saadaan selvitettyä. Kemiallinen reaktio on fysikaalinen ilmiö, jossa aineet joko yhdistyvät tai hajoavat. Kemiallisen reaktion aiheuttaa ulkoinen tekijä. Tällaisia ulkoisia tekijöitä voivat olla esimerkiksi lämpötilan ja paineen muutos sekä eri aineiden sekoittuminen keskenään. Kemiallisia reaktioita tapahtuu ympärillämme jatkuvasti. Suola reagoi lumen kanssa sulattaen lumen teiden pinnoilta, hiukkaspäästöjä syntyy voimalaitosten palamisprosessissa sekä kaatopaikoilla oleva jäte reagoi hapettomissa oloissa fysikaalis-kemiallisesti muodostaen metaania. Työssä keskitytään energiatekniikan piiriin sisältyviin kemiallisiin reaktioihin, erityisesti bioprosesseihin ja päästökaasujen pudistukseen. Työ rajataan kahdessa eri faasissa olevien aineiden reaktioihin eli heterogeenisiin reaktioihin. Reaktiopartikkelissa ja sen välittömässä läheisyydessä olevan rajakerroksen sisäpuolisilla alueilla vallitsee erilaiset olosuhteet kuin ympäristössä. Tässä kandidaatintyössä keskitytään makrotason ilmiöihin ja rajataan reaktiopartikkelin sekä rajakerroksen sisäpuolisen alueen parametrien tarkastelu ulkopuolelle.

Jotta kemiallisia reaktioita voidaan tutkia tarkemmin ja tehokkaammin, on rakennettu reaktiivisuuskoelaitteita. Pienen mittakaavan reaktiivisuuskoelaitte on useista komponenteista koostuva laitteisto, jonka tarkoituksena on antaa mahdollisuus tutkia reaktioita pienessä kokoluokassa, sekä antaa mittaustuloksia. Koelaitteen avulla saatuja tuloksia voidaan verrata numeerisella laskennalla toteutettuun mallinnukseen. Kun koelaitteella saadut tulokset ja numeerinen malli saadaan korreloimaan keskenään, voidaan todeta, että tutkittavan reaktion ominaisuudet tunnetaan ja on onnistuttu luomaan malli, jota pystytään soveltamaan käytännön sovelluksiin. Koelaitteeseen pyritään saamaan mahdollisimman hyvin käytännön sovellusta vastaavat reaktio-olosuhteet. On tärkeää ottaa huomioon, että täysin samanlaisia olosuhteita ei pystytä kuitenkaan luomaan. Esimerkiksi reaktorien dimensiot ovat käytännön sovelluksessa huomattavasti koereaktoria suuremmat, mikä vaikuttaa reaktion käyttäytymiseen. Lisäksi luotu malli pitää sisällään instrumentoinnin ja mittausjärjestelyjen myötä tulleet virhelähteet. Nämä asiat tulee ottaa huomioon määriteltäessä virhemarginaaleja. Näin ollen koelaitteen mittausten ja mallinnuksen avulla saatuja tuloksia ei voida pitää käytännön sovelluksissa täysin eksakteina.

Koetilanteen toteuttaminen täydessä laajuudessaan on hankala toteuttaa niin kustannussyistä kuin ajankäytön suhteen. Tämän vuoksi mittaukset sekä numeerisesti tehdyt mallit on hyvä toteuttaa ensin pienessä kokoluokassa. Pienen kokoluokan laitteistolla voidaan suorittaa mittauksia samassa ajassa useampia kuin suuressa kokoluokassa olevalla sovelluskohteella. Koereaktori saadaan pienessä kokoluokassa nopeammin muutettua haluttuihin toiminta-arvoihin ja myös olosuhteiden palauttaminen lähtötilanteeseen on mahdollista toteuttaa nopeammin.

Reaktiivisuuskoelaitteella saadaan mittaustuloksia lähes reaaliajassa, sillä mittausanturit lähettävät tuloksia reaktorista näyttöpäätteeseen. Mittaustulokset kirjataan ylös ja mittaukset voidaan toistaa helposti useaan otteeseen. Toistettaessa koetilanne useaan otteeseen saadaan tieto kokeiden toistettavuudesta, joka antaa tuloksena joko luotettavan tai epäluotettavan johtopäätöksen. Mittaustulosten ollessa luotettavia ja tarkkuudeltaan tilanteeseen sopivia, on tärkeää tehdä reaktiota kuvaava malli. Se, kuinka tarkkoja ja luotettavia mittaustulosten tulee olla, on tapauskohtaista. Mittatarkkuus- ja luotettavuusrajojen myötä saadaan tulokset esitettyä tilanteeseen sopivalla tarkkuudella ja varmuudella. Mittaustulokset antavat lukuarvoina informaatiota reaktion ominaisuuksista. Mittaustulosten avulla tiedetään reaktion kokonaisvaikutus suuremmassa taserajassa, mutta reaktion tarkempi ymmärrys vaatii toimivan mallin luomisen.

Mallin avulla voidaan tutkia, mistä tekijöistä kemiallisen reaktion kokonaisvaikutus aiheutuu ja mitä kemiallisessa reaktiossa tapahtuu. Näin ollen päästään kiinni reaktioon liittyviin prosessiparametreihin ja yhtälöihin, jotka on luotu aiempien tutkimusten perusteella. Mallinnuksen avulla näitä tutkimuksia kyetään puoltamaan tai toteamaan virheellisiksi. Reaktioita on tutkittu useaan otteeseen ympäri maailmaa ja tutkimustulokset pyritään pitämään julkisina, joten aiempia tutkimustuloksia voidaan käyttää pohjatietona uutta tutkimusta toteutettaessa.

Lappeenrannan teknillisen yliopiston energiaprosessien mallintamisen laboratoriossa on mallinnettu kalkkimateriaalin karbonointi-, kalsinointi- ja sulfatointiprosesseja ja mallinnuksessa saatuja tuloksia verrattu koelaitteella saatuihin tuloksiin. Koelaitteen avulla on mahdollista saada tutkimustuloksia, jotka ovat erittäin merkittävässä roolissa muun muassa ilmastomuutoksen hidastumisen tavoittelussa ja energiantuotannon tehostamisessa. Koelaitteen avulla voidaan tutkia, millaisia ja miten paljon eri polttoaineet tuotta-

vat päästöjä. Tämän myötä on mahdollista selvittää, mitä polttoainetta poltettaessa syntyy pienimmät savukaasu- ja hiukkaspäästöt. Optimaalisten toimintaolosuhteiden luominen on tärkeää, jotta tutkittavan prosessin potentiaali saadaan selvitettyä. Jotta optimaaliseen tilanteeseen voidaan päästä, tulee suorittaa mittauksia muuttamalla esimerkiksi lämpötilaa, painetta tai massavirtaa poltto-olosuhteiden tutkimisessa.

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää, ymmärretäänkö kemiallisten reaktioiden ominaisuuksia paremmin mallinnuksen avulla. Työssä tarkastellaan koelaitteen eri käyttökohteita ja selvitetään, miten itse koelaitte toimii ja miten koelaitteella saatuja tuloksia voidaan käyttää hyödyksi mallinnuksessa. Kandidaatintyön pääpaino on mallinnuksessa. Työssä tarkastellaan, miksi mallinnusta tehdään ja mikä on mallinnuksen tavoite. Työssä kehitetään reaktiivisuuskoelaitteen 1-D -malli, joka on tehty Matlab -ohjelmistolla. Matlabin avulla voidaan suorittaa ohjelmointi, simuloiva laskenta ja visualisointi (Mathworks 2014). Lisäksi tarkastellaan, mistä osatekijöistä malli koostuu, mitä parametreja malli sisältää, miten malli saadaan korreloimaan mittaustuloksien kanssa mahdollisimman hyvin ja millaisiin johtopäätöksiin päädytään vertailtaessa mittaustuloksia ja mallia. Olennaisena osana työtä on laskennan kannalta välttämättömät massa- ja energiataseet sekä niiden tarkastelu. Työn tavoitteena on luoda malli, joka kuvaa reaktiivisuuskoelaitteessa tapahtuvia kemiallisia reaktioita. Tällä tavoin saadaan tutkittua reaktion toimintaa makrotasolla.

## 2 HETEROGEEENINEN REAKTIO

Reaktiivisuuskoelaitteen avulla voidaan tutkia tapahtumia, joissa tapahtuu kemiallisia reaktioita. Tässä kandidaatintyössä keskitytään heterogeenisten reaktioiden tutkimiseen ja tarkempaan tarkasteluun, sillä nämä reaktiot ovat hyvin merkittäviä monissa eri energiateknisissä sovelluksissa, kuten energiantuotannossa ja päästökaasujen puhdistuksessa. Heterogeeninen reaktio tapahtuu kahden faasin rajapinnassa. Faasi, eli olomuoto-alue, on systeemin homogeeninen osa-alue, jota erottaa rajapinta toisesta faasista. Yleisesti järjestelmässä voi olla kolme eri faasityyppiä: kaasu-, neste- ja kiintoaasi. Heterogeenisessä reaktiossa reaktio voi siis tapahtua esimerkiksi kiintoaineen ja kaasun välillä. (Heikki Lehto et al. 2006, 88)

Heterogeeninen reaktio tapahtuu, kun tasetilassa on läsnä merkittävä konsentraatio- tai lämpötilagradientti. Kun systeemissä on eri faaseja, faasien väliset konsentraatioerot voivat olla huomattavia. Esimerkiksi kaasukuplien ja kiinteiden partikkeleiden pinnoilla esiintyy konsentraatiogradientti. Suurimpia konsentraatiogradientteja esiintyy kiinteillä biokatalyyttipartikkeleilla, kuten pelleteillä. Heterogeenisten reaktioiden tarkastelun tavoitteena on usein aineensiirron parantaminen ja aineensiirron rajoitteiden poistaminen. Tämän vuoksi heterogeenisten reaktioiden tunteminen molekyylyltasosta lähtien on tärkeää. (Bioprosessitekniikan kurssimateriaali n.d.)

Tässä kandidaatintyössä keskitytään heterogeenisten reaktioiden makrotason ilmiöihin, kuten lämpötilaan ja ainemäärään. Kiintoaineen ja kaasun välisessä reaktiossa kiintoainepartikkelin välittömään läheisyyteen muodostuu rajakerros. Rajakerros on ohut kiintoainepartikkelia ympäröivä kehä, jonka sisäpuolella prosessiparametrit ovat erisuuruisia kuin ympäristössä rajakerroksen ulkopuolella. Mikäli reaktiosta vapautuu ainetta kaasumaisessa muodossa, on tämän kaasun pitoisuus rajakerroksen sisällä suurempi kuin sen ulkopuolella. Tässä kandidaatintyössä kiintoainepartikkelin sisäiset ilmiöt sekä rajakerroksen sisällä tapahtuvat ilmiöt rajataan työn ulkopuolelle.

Kemiallisia reaktioita on tutkittu globaalisti paljon, sillä niillä on paljon potentiaalia monien energiateknisten prosessien parantamista ajatellen, kuten leijukerrostekniikan kehittämisessä. Toisaalta reaktiot voivat aiheuttaa käytännön sovelluksissa negatiivisia



vaikutuksia, kuten voimalaitosinfrastruktuurin nopeaa rappeutumista karbonointi – kal-sinointi -sykliin toistuessa. Näin ollen on tärkeää tuntea tarkasti reaktiot ja niiden ominaisuudet.

Pienen mittakaavan koelaitteistoa on mahdollista hyödyntää polttoaineiden reaktiivisuuden tutkimisessa. Polttoaineiden reaktiivisuus tarkoittaa polttoaineen kykyä reagoida esimerkiksi ilman sisältämän hapen kanssa korkeissa lämpötiloissa. Polttoaineen reaktiivisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa palamistilan ja poltettavan aineen kosteuspitoisuus ja haihtuvien aineiden pitoisuus tietyissä olosuhteissa. Reaktiivisuuskoelaitteella saadaan selvitettyä myös voimalaitosten leijupetikattiloissa käytettyjen petimateriaalien, kuten teollisuusjätteen, sintrautuvuutta. Sintraantuminen tarkoittaa aineen kiinteyttämistä sulamislämpötilaa alhaisemmissa lämpötiloissa. (Kekäläinen et al. 1995)

Reaktiivisuuskoelaitteella voidaan tutkia, miten puuhiilen tuotanto tapahtuu ja miten tuotantoa voidaan tehostaa. Puuhiilen tuotanto tapahtuu puumateriaalia paahtamalla. Puumateriaalin paahtamista, eli niin kutsuttua torrefiointia, voidaan kutsua lieväksi pyrolyysiksi, jossa lämpötilaolosuhteet vaihtelevat 200 – 320 °C välillä. Paahtamisen avulla saadaan parannettua biopolttoaineen ominaisuuksia, kun otetaan huomioon polttoa ja kaasutusta hyväksi käyttävät voimalaitokset. Paahtamisen avulla saadaan kuiva lopputuote, jolla ei ole biologista aktiivisuutta. Tällaista biologista aktiivisuutta on muun muassa mätäneminen. Tässä luvussa esitetyt tutkimuskohteet ovat hyvin pieni osa niistä heterogeenisten reaktioiden tutkimuskohteista, joita koelaitteella voidaan tutkia. Osa tutkimuskohteista on yleismaailmallisia, osa puolestaan hyvin eksakteja. Tässä luvussa keskitytään kahteen olennaiseen kohteeseen, päästökaasujen puhdistamiseen ja bioprosesseihin, joissa heterogeeniset reaktiot ovat merkittävässä roolissa. (Austin, 2010)

## **2.1 Päästökaasut ja niiden puhdistaminen**

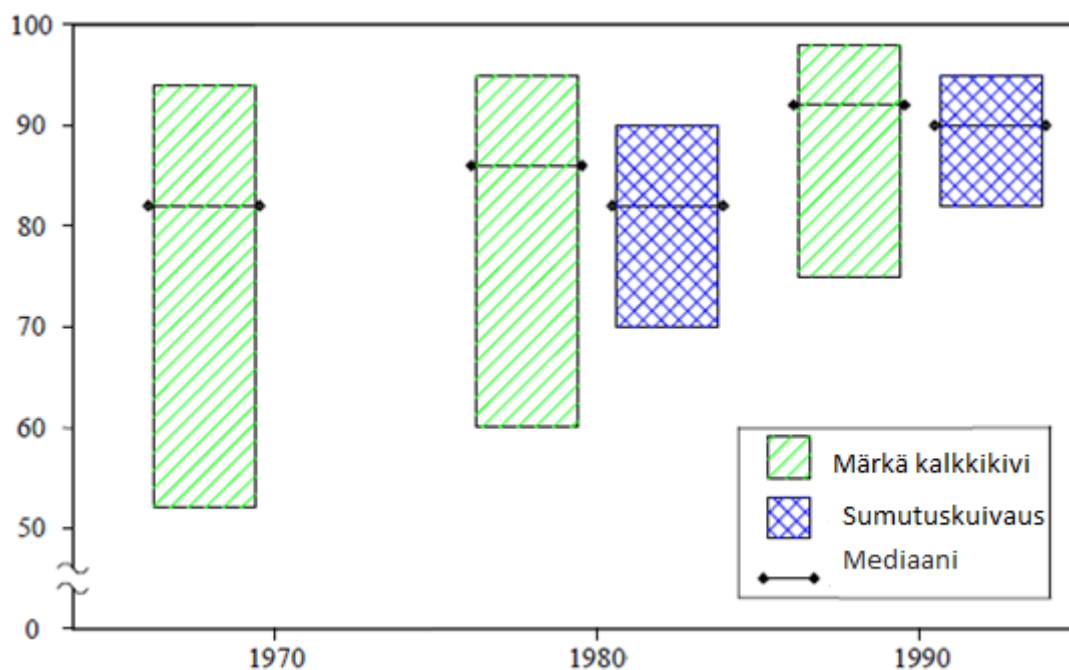
Päästökaasujen puhdistusprosessit ovat erityisesti 2000-luvulla nousseet merkittäviksi tutkimuskohteiksi, sillä ilmakehään vapautuneet päästöt ovat kohottaneet maapallon keskilämpötilaa huomattavasti. Polttoaineiden poltossa syntyy runsaasti päästöjä, jotka haittaavat eliöitä, syövyttävät materiaaleja ja happamoittavat maaperää sekä vesistöjä. Päästöjen vähentämiseksi on kehitetty puhdistustekniikoita, joiden avulla rikin ja typen

oksidien teolliset päästöt on saatu laskemaan murto-osaan entisestä. Päästömäärät halutaan saada mahdollisimman lähelle nollassa, joten kehitystyötä on tehtävä edelleen. (Hiilitieto ry)

Kivihiilen pölypoltossa hiilen rikki hapettuu rikkidioksidiksi, joka on väritön ja pistävänhajuinen kaasu. Rikkipitoisuus päästökaasuissa pyritään pitämään mahdollisimman matalalla tasolla. Rikkidioksidipitoisuuteen ei voida vaikuttaa polttoteknisesti, joten on löydettävä muita tekniikoita saada rikkidioksidipäästöt mahdollisimman mataliksi. Rikkipäästöihin voidaan vaikuttaa valitsemalla vähärikkisiä polttoaineita. Viimeaikoina rikkipäästöjen puhdistustekniikat ovat kehittyneet, kun savukaasukanaviin on asennettu rikinpoistosuodattimia. Rikkiä sisältäviä polttoaineita poltettaessa päästökaasujen puhdistaminen on tärkeässä asemassa. Rikkiä poistettaessa syntyy oheistuotteena kipsiä, johon rikkidioksidi on sitoutunut. Rikkidioksidin poistossa tapahtuu heterogeeninen reaktio, jossa lopputuotteena saadaan hyötykäyttöön soveltuvaa kipsiä. Tässä kandidaattityössä käsitellään tarkemmin rikinpoistoa, jossa olennaisena reaktiona esille nousee sulfatointireaktio. (Hiilitieto ry)

Rikin poisto savukaasuista onnistuu hyvin määrällä rikinpoistoteknologialla. Tässä prosessissa savukaasu absorboidaan emäksiseen lietteeseen. Absorboiva aine voidaan syöttää eri tavoin riippuen valmistajasta ja halutusta prosessin konfiguraatiosta. Teollisuudessa eniten käytetty absorptio suorittava sovellus on vastavirtaan ja pystysuuntaan suunnattu ruiskutustorni. Absorptioyksikössä rikkidioksidia sisältävät savukaasut virtaavat ylöspäin ja suihkutussuuttimista lähtevä kalkkikiviliete alaspäin. Rikkiä on poistettu savukaasuista esimerkiksi märkämenetelmällä, eli niin kutsutulla määrällä FGD- (flue gas desulfurization), eli savukaasujen rikinpoistoprosessilla. Tämän myötä on onnistuttu hyödyntämään muodostuneita sorbentteja ja muita sivutuotteita. Rikkidioksidia sisältävä savukaasu yhdistetään kalkkikivilietteeseen absorptioyksikössä. Kalkkikiviliete valmistetaan kahdessa peräkkäisessä vaiheessa. Ensin kalkkikivi murskataan hienoksi jauheeksi haluttuun hiukkaskokojakaumaan, mikä tapahtuu murskausmyllyssä. Hienomurskaus maksimoi kalkkikiven liukenemisnopeuden. Tämän jälkeen hieno jauhe sekoitetaan veden kanssa lietteenvalmistussäiliöön. Säiliöstä liete pumpataan absorptioyksikön säiliöön, jossa reaktiot tapahtuvat. Absorptioyksikössä rikkidioksidi poistetaan sekä absorboimalla että kemiallisten reaktioiden avulla. (Srivastava 2000, 32)

Rikin poistotekniikat ovat kehittyneet viime vuosikymmenien aikana. 1970-luvulla kalkkikivipesurin avulla saatiin poistettua savukaasuista 50 – 95 %:a rikiä. Tämän niin sanotun märkämenetelmän tekniikka oli vielä puutteellista, mikä heijastui suureen rikinpoistotehokkuuden prosentuaaliseen vaihteluväliin. Parinkymmenen vuoden aikana tekniikka on kuitenkin kehittynyt huomattavasti, mikä näkyy rikkidioksidin poistotehokkuuden parantumisena ja vaihteluvälin suppenemisena. 1990-luvulla rikin poistosuus vaihteli välillä 75 – 98 %:a (kuva 1). Nykyisin erotustehokkuus märkämenetelmässä vaihtelee välillä 90 – 98 %:a ja menetelmä on maailmanlaajuisesti käytetyin, sillä tämän kalkkipohjaisen sorbentin avulla erotetaan maailmanlaajuisesti 80 % rikiä. Kuva 1 on esitetty myös sumutuskuivauksella toteutetun rikinpoiston erotustehokkuus. Myös sumutuskuivauksella toteutetussa rikinpoistossa huomataan sama kehitys kuin märkämenetelmässä. (Srivastava 2000, 34)



**Kuva 1.** Rikkidioksidin poistotehokkuus märän kalkkikiven ja sumutuskuivauksen avulla eri vuosikymmeninä. (Srivastava 2000, 34)

Palamisessa syntyy myös typen oksideja, joita muodostuu erityisesti energiantuotannossa ja liikenteessä. Myös typen oksidien poistotekniikoita pyritään kehittämään tutkimalla, kuinka saada savukaasut puhdistettua mahdollisimman hyvin sekä millaisella polttoprosessilla saavutetaan paras mahdollinen lopputulos. Rikin ja typen oksideilla on il-

mastoa lämmittävä vaikutus, jonka vuoksi on tärkeä saada näiden kasvihuonekaasuiksi kutsuttujen aineiden pitoisuudet mahdollisimman matalaksi. (Hiilitieto ry)

Globaalilla tasolla hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ ) poistaminen savukaasuista on tärkeää ilmastonmuutoksen hillitsemistä ajatellen. Hiilidioksidin talteenottotekniikoita on tutkittu ja tällä hetkellä hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS) on kokeellisen ja kaupallisen kokuokan voimalaitoksen murrosvaiheessa (Teir et al. 2011, 3). Joka tapauksessa uusia, entistä parempia vaihtoehtoja pyritään kehittämään jatkuvasti. Halvan ja regeneroidun kalsiumoksidisorbentin avulla pyritään vähentämään hiilidioksidipäästöjä. Hiilidioksidi voidaan poistaa savukaasuista kuumaa kalsiumkarbonaattia ( $\text{CaCO}_3$ ) sisältävällä vesipitoisella liuoksella. Hiilidioksidimäärän vähentäminen on mahdollista toteuttaa myös kierrättämällä päästökaasut prosessissa siten, että polttoaine ja päästökaasut poltetaan yhdessä hapen kanssa. Tämä menetelmä perustuu happipolttoon, jota käytetään muun muassa voimalaitosten kiertoileijukattiloissa. (Karttunen, 2003)

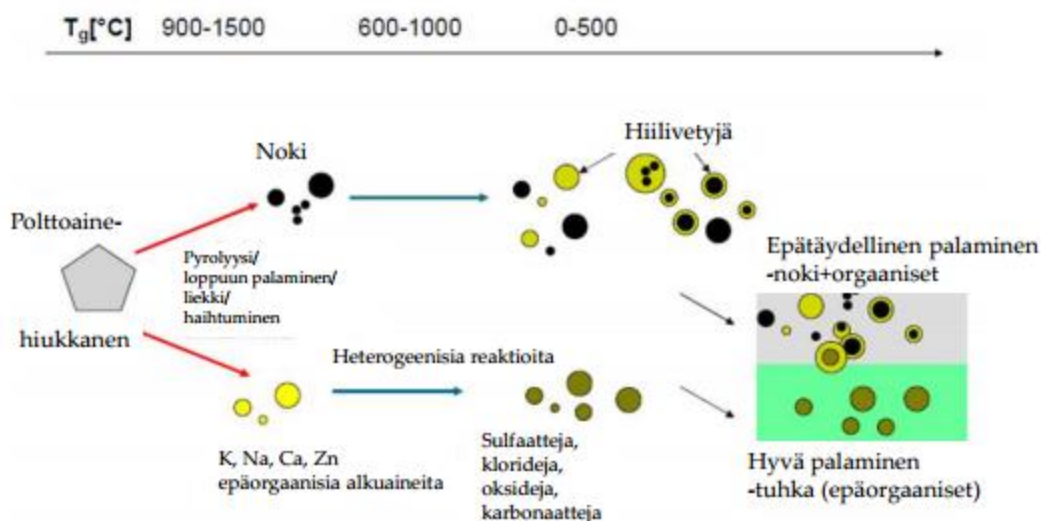
Kalsiumoksidin ( $\text{CaO}$ ) avulla toteutettava teknologia on lupaava sen mahdollistamien useiden etujen vuoksi. Tällaisia etuja on muun muassa korkean lämpötilatason hiilidioksidierotusprosessi ja menetelmän pienempi energiankulutus. Lisäksi kalsiumoksidin jättemateriaali on suhteellisen inertti ja sitä voidaan käyttää sementinvalmistuksen raaka-aineena. Koelaitteen avulla on mahdollista tutkia, kuinka eri koeolosuhteet vaikuttavat hiilidioksidipitoisuuteen ja kuinka kauan kalsiumoksidin ja hiilidioksidin välillä tapahtuu reaktioita, kun koereaktoriin syötetään ennalta määritetty määrä kiinteää kalsiumoksidia. (Aksornpeak et al. 2014, 190)

Happipoltossa olennaisia reaktioita ovat itse palamisreaktion lisäksi kalsinointi- ja karbonointireaktiot, jotka ovat toistensa vastareaktioita. Happipoltossa hiilidioksidipitoisuus on korkea, minkä vuoksi kalsinointi voi estyä. Pahimmassa tapauksessa voi esiintyä karbonointireaktioita. Kalsinointireaktiossa murskattua kalkkikiveä poltetaan, jolloin vapautuu hiilidioksidiä ja jäljelle jää sammuttamatonta kalsiumoksidia. Karbonointireaktiossa puolestaan kalsiumoksidi ja hiilidioksidi reagoivat keskenään muodostaen kalsiumkarbonaattia. (Karttunen, 2003)

## 2.2 Bioprosessit ja pyrolyysi

Bioperäiset kemialliset reaktiot ovat tulleet tällä vuosituhanella erittäin merkittäviksi tutkimuskohteiksi. Näissä prosesseissa erityisesti kiintoaineen kanssa tapahtuvat reaktiot ovat yleisiä. Esimerkiksi pelletit tuotetaan luonnollisesti bakteerien ja sienien avulla. Suomessa turve lasketaan hitaasti uusiutuvaksi biopolttoaineeksi, mutta kasvihuonekaasulaskelmissa turve lasketaan fossiiliseksi polttoaineeksi turpeen aiheuttamien kasvihuonekaasupäästöjen vuoksi (Energiateollisuus 2014). Turpeen kuivatus fysikaalisine ja kemiallisine ominaisuuksineen on yksi käytännön sovelluskohde, jota tutkitaan aktiivisesti nykypäivänä. Turvetta kuivatettaessa on hyvä tietää, missä ajassa turve on kerättävissä ja miten turpeen lämpötila kehittyy, kun siihen sitoutuu esimerkiksi auringosta peräisin olevaa lämpöä. Lisäksi turpeen sisältämien alkuaineiden pitoisuuksien muutokset kuivatuksessa on hyvä tietää tarkasti, jotta saadaan mahdollisimman hyvät hyötysuhteet, kun turvetta käytetään energiantuotantoon (Yesmin et al. 1996).

Biomassan poltossa syntyvän tuhkan muodostumisprosessi ja tuhkan koostumus on hyvä tuntea yksityiskohtaisesti optimaalisten olosuhteiden luomiseksi (kuva 2). Vaaka-akselilla oleva lämpötila  $T_g$  kertoo, missä lämpötilatasossa kussakin tapahtumassa ollaan.



**Kuva 2.** Hiukkasten muodostuminen biomassan poltossa (Lamberg 2013).

Tuhkan käyttäytymisestä leijukerrosreaktorissa on tehty tutkimuksia pienen mittakaavan leijukerrosreaktorilla (atmospheric fluidised-bed reactor). Kyseisessä reaktorissa polttoainetta syötettiin 0,5 kg/h, polttoainekerros oli 5 cm:n paksuinen ja reaktori oli sähkölämmitteinen. Lisäksi reaktorissa oli 10 cm:ä halkaisijaltaan oleva varalaita, johon kerättiin näytteitä reaktorista testien jälkeen. Kyseisessä testissä tärkeimmät toiminnalliset parametrit olivat lämpötila sekä petimateriaalin ja höyryn käyttö. Testin avulla saatiin selvitettyä, miten eri lämpötilassa ja petiaineita muuttamalla polttoaineet käyttäytyivät. Lisäksi selvitettiin polttoaineen olomuoto sekä tiiveys eri prosessiparametreja muuttamalla. Tutkimuksessa saatuja tuloksia voidaan käyttää uuden tutkimuksen pohjatietona. Uudessa tutkimuksessa voidaan rakentaa vastaavanlainen koereaktori ja tutkia, ovatko saadut tulokset samanlaisia kuin aiemmin toteutetussa tutkimuksessa. (Moilanen et al. 2014)

Pyrolyysi eli kuivatislauus on kemiallinen reaktio, jossa orgaanisia kiinteitä aineita hajotetaan kuumentamalla hapettomissa olosuhteissa muutaman sekunnin ajan. Pyrolyysissä orgaaninen materiaali ei pala, vaan kaasuuntuu synteesikaasuksi. Osa aineesta jää kiinteäksi hiiltojäännökseksi. (Metso 2014) Pyrolyysikaasu pitää sisällään runsaasti alkupe räisen polymeerin rakennusosasia. Näin ollen esimerkiksi polyeteenin pyrolyysikaasut sisältävät runsaasti alkaaneita ja alkeeneita. Mikäli palamisessa on saatavilla runsaasti ylimääräistä happea, pitää pyrolyysikaasu usein sisällään hiilivetyjen hapettumistuotteita, kuten aldehydejä ja estereitä. (Paloposki et al. 2005, 16) Suurin osa synteesikaasusta tiivistetään polttoöljyksi. Tarvittaessa pyrolyysikaasu poltetaan ja kiinteä hiiltojäännös hehkutetaan siten, että lopputuotteeksi jäljelle jää palamistuotteet (kuva 3). Pyrolyysissä syntyy myös kevyitä hiilivetykaasuja, jotka puhdistetaan metaaniksi ja etaaniksi. Jäljelle jäävä hiili ja teräsvyöt erotellaan, puhdistetaan ja jatkojalostetaan erilaisiksi tuotteiksi, kuten puuöljyksi. (Metso 2014)



**Kuva 3.** Pyrolyysiprosessin yksinkertaistettu malli.

Jotta edellä mainittuja reaktioita voidaan tutkia, on rakennettu pienen mittakaavan reaktiivisuuskoelaitteita. Edellisessä kappaleessa esitelty leijukerrosreaktorin toimintaa havainnollistava koelaitte on hyvä esimerkki siitä, miten koelaitteen avulla tutkitaan käytännön prosesseja, jotta niiden toimintaa saadaan optimoitua entistä paremmaksi. Koelaitteen avulla on mahdollista tutkia reaktioiden ominaisuuksia valvotuissa olosuhteissa. Seuraavassa luvussa keskitytään tarkastelemaan Lappeenrannan teknillisen yliopiston energiaprosessien mallintamisen laboratorion pienen mittakaavan reaktiivisuuskoelaitetta.

### 3 REAKTIIVISUUSKOELAITE

Tässä kandidaatintyössä keskitytään Lappeenrannan teknillisen yliopiston energiaprosessien mallintamisen laboratorion toimesta rakennettuun koelaitteistoon ja sen toimintaan. Laitteisto on bench-kokoluokkaa. Bench-kokoluokalla tarkoitetaan pienen kokoluokan reaktoreja, jotka ovat yleensä sähköstabiloituja (Raiko et al. 2002, 641 – 642). Koelaitteisto on rakennettu, jotta kemiallisten reaktioiden tutkiminen yksityiskohtaisesti ja pienemmässä mittakaavassa olisi mahdollista. Koelaitteen avulla voidaan tutkia koeparametreja, kuten lämpötilaa ja eri aineiden koostumuksia helpommin, kuin todellisessa koossa olevan sovelluksen avulla. Myös reaktio-olosuhteiden hallinta on helpompaa pienen kokoluokan koelaitteen avulla.

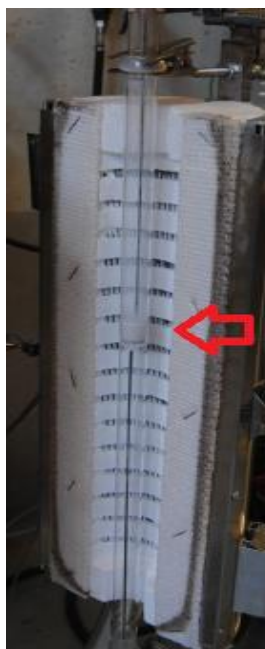
Koelaitteen rakentaminen on kannattavaa myös taloudellisessa mielessä, sillä koelaitteiston avulla voidaan tutkia reaktioita pienemmässä mittakaavassa, minkä toteuttaminen on myös taloudellisesti edullisempaa verrattuna suurikokoiseen käytännön sovellukseen. Käytännön sovellukset ovat yleensä huomattavasti suurempia kuin koelaitteisto, mikä tulee kuitenkin ottaa huomioon tulosten luotettavuudessa, sillä reaktiot eivät käytäydy täsmälleen samalla tavalla esimerkiksi eri dimensiot omaavilla laitteistoilla. Koelaitteella tehdyt tutkimukset ovat erittäin tärkeitä myös siksi, että kaupalliset voimalaitoskomponenttien valmistajat haluavat saada luotettavia tuloksia lukuarvoina. Tutkimustuloksia apuna käyttäen kaupalliset valmistajat voivat luvata tietyn toimintavarmuuden tietyille olosuhteille ja määrittellä sen mukaan kaupallisen hinnan voimalaitoksen komponenteille (Hyppänen, 2014). Rikinsidonnan tapauksessa koelaitteen avulla voidaan etsiä rikinsidonnan kannalta parhaat mahdolliset olosuhteet prosessiparametreja muuttamalla.

Koelaitteen avulla saadaan suoraa koetietoa koeparametrien muutosten aiheuttamista vaikutuksista mitattavaan tekijään. Toisin sanoen koelaitteella tutkitaan, miten tietyn prosessiparametrin muuttaminen vaikuttaa koereaktorissa tapahtuvaan heterogeeniseen reaktioon. Esimerkiksi lämpötilan nostaminen tai laskeminen vaikuttaa reaktiotapahtumaan ja sitä myöten myös savukaasujen koostumukseen. Pienen mittakaavan reaktiivisuuskoealaitteen toiminta-arvoja saadaan muokattua varsin nopeasti, mikä mahdollistaa ajankäytöllisesti tehokkaan reaktion tutkimisen eri reaktio-olosuhteissa. (Aho et al. 2002, 625)



### 3.1 Mittausjärjestelyt

Reaktiivisuuskoelaitteiston pääkomponentti on vastuksien avulla lämmitettävä lämpöeristetty reaktori. Reaktorin sisällä on arinalla varustettu lasiputki, jossa reaktiot tapahtuvat (kuva 4). Reaktorin lämmitysteho on 3,3 kW. Reaktori on sähkölämmitteinen. Sähkövastusten avulla voidaan luoda tasainen lämpötilajakauma. Sähkön käyttö koelaitteessa mahdollistaa reaktorin tilan kaasujen koostumuksen ja lämpötilan hyvät säätömahdollisuudet. Reaktorissa lämpötila voi nousta tuhanteen celsiusasteeseen. Koelaitteistoon kuuluu myös kaasuanalysaattoreita, jotka mittaavat savukaasujen koostumusta sekä lämpötilaa.



**Kuva 4.** Reaktiivisuuskoelaitteen lämpöeristetty reaktori, jossa on nuolella osoitettu arinalla varustettu lasiputki.

Reaktorin ja analysaattoreiden lisäksi olennainen osa laitteistoa ovat näyttöpäätteet, joiden avulla reaktiosta saatava tieto saadaan näkyviin (kuva 5). Tietokoneohjauksen myötä laitteen hallittavuus paranee manuaaliseen ohjaukseen verrattuna.



**Kuva 5.** Reaktiivisuuskoelaitteisto kokonaisuudessaan.

Reaktoria ympäröi eristemateriaali, jonka tehtävänä on eristää ympäristön ja reaktorin olosuhteet toisistaan ja pitää reaktorin lämpötila asetetussa arvossa. Reaktoriin syötetään kiintoaineet ja kaasut, joiden kanssa reaktioiden halutaan tapahtuvan. Kuvassa 5 esitetyllä reaktiivisuuskoelaitteistolla tutkitaan muun muassa karbonointi-, kalsinointi- sekä sulfatointireaktioita. Reaktioon osallistuvat aineet ovat joko kiinteässä tai kaasumaisessa faasissa, nestefaasissa olevia aineita ei tutkita, sillä koelaitteisto ei sovellu arinaratkaisultaan nestefaasissa olevien aineiden tutkimiseen.

### 3.2 Koetilanne

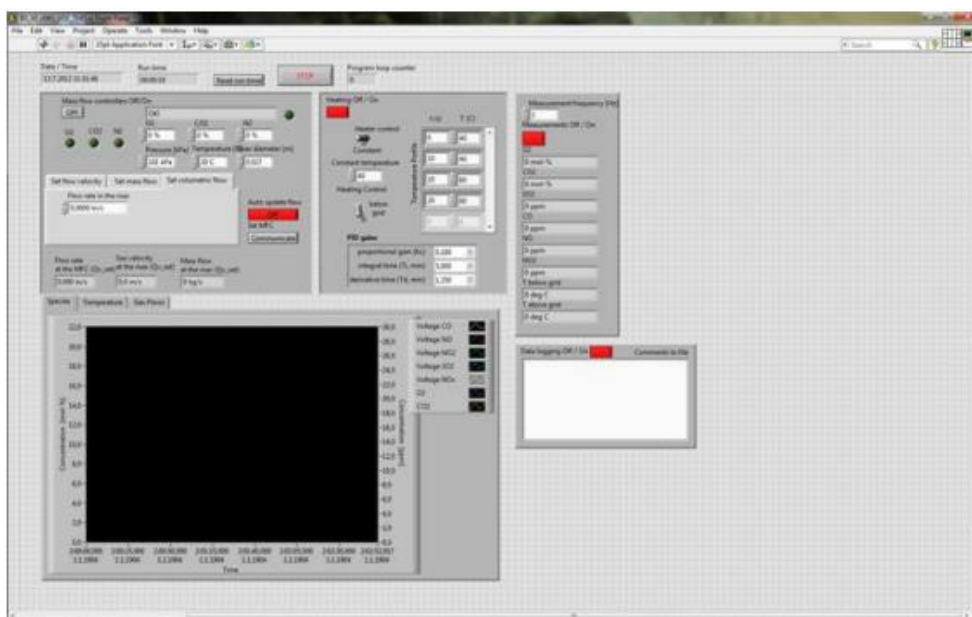
Koetilanne suoritetaan siten, että ensin lämmitetään reaktori haluttuun lämpötilaan. Sitten syötetään reaktoriin tarvittavat kaasut oikeassa koostumuksessa. Kun kaasujen suhteen on saavutettu tasapaino, syötetään reaktoriin kiintoaine, jolloin reaktiot alkavat olosuhteiden ollessa reaktioille suotuisat. Kiintoaineen massa tulee punnita tarkasti, jotta sitä saadaan syötettyä reaktoriin juuri oikea määrä. Punnitseminen tapahtuu tarkalla vaa'alla, jonka mittatarkkuus on gramman tuhannesosa.

Reaktorista saadaan reaktion aikana jatkuvasti informaatiota mitattavista prosessiparametreista. Koetilannetta jatketaan niin pitkään, kunnes reaktiot loppuvat kokonaan. Koe-

tilanne voidaan myös keskeyttää tai toistaa useita kertoja, mikäli tilanne niin vaatii. Kun reaktioita ei enää tapahdu ja koetilanne halutaan päättää, lopetetaan reaktorin lämmittäminen ja kaasujen syöttö. Ennen kuin koetilanne voidaan uusida tai koelaitteen komponentteja pestä, on odotettava laitteiston jäähtymistä. Kun reaktori on jäähtynyt, poistetaan näyte reaktorista punnittavaksi ja analysoitavaksi. Komponenttien puhdistuksen tulee olla huolellista, jotta seuraaviin mittauksiin koereaktoriin ei jää epäpuhtauksia, kuten vanhoja reaktiotuotteita.

### 3.3 Mittaustulokset

Koelaitteessa olevien mitta-antureiden tulokset ohjautuvat näyttöpäätteeseen. Kiintoaine syötetään koelaitteeseen käsin, muutoin reaktioiden ohjaus ja säätely tapahtuu näyttöpäätteen avulla (kuva 6). Mittaustuloksista olennaisimmat ovat reaktioihin osallistuvien aineiden koostumuksen, tilavuuden ja ainemäärän määrittäminen sekä lämpötilan mittaaminen.



**Kuva 6.** Reaktioiden ominaisuuksia säätelevä ohjelmisto ja kuvaaja, johon lämpötilan, kaasujen koostumuksen ja massavirran mittaustulokset eri ajanhetkinä tulevat näkyviin.

Ideaalinen tilanne on se, että koelaitteella saadaan tarkkaa tietoa reaktioista siten, että itse laitteen geometrialla ja käyttötavalla ei olisi vaikutusta tuloksiin. Näin ollen samaa reaktiota voidaan tutkia myös muilla koelaitteilla toisten tutkijoiden toimesta. Koelaitteen avulla koe voidaan toistaa niin monta kertaa kuin halutaan, jotta voidaan selvittää

mahdolliset eroavaisuudet reaktion kulussa. On erittäin tärkeää dokumentoida mittauksista saadut tiedot eri prosessiparametreista, jotta tuloksia voidaan verrata keskenään myöhemmässä vaiheessa. Esimerkiksi päästöjen vähentämiseksi koelaitteiston avulla voidaan hyvin arvioida, miten tietyt polttoaineet reagoivat, ylittyvätkö päästörajoitukset, sintraantuuko tuhka tai syntyykö haitallisia kerrostumia palamisen lopputuotteena. Pienen mittakaavan koelaitteella saadaan tutkittua päästömääriä eri olosuhteissa ja tavoitteena on optimoida päästömäärä mahdollisimman matalaksi. (Aho et al. 2002, 626)

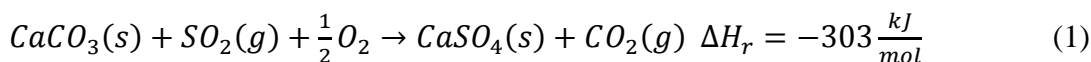
Reaktiivisuuskoelaitteen mittaustulokset eivät ole virheettömiä. Arinalle kertynyttä kiinteää materiaalia ei saada täydellisesti kerättyä talteen mittauksia varten. Virhettä mittaustuloksiin tuo myös arinaan joutuneet epäpuhtaudet. Reaktorissa lämpötila nousee useisiin satoihin celsiusasteisiin, joten mittauksia tehdessä tulee pitää huolta siitä, että reaktio-olosuhde pysyy asetetussa lämpötila-arvossa eivätkä lämpövuodot ole suuremmat kuin lämmöntuonti systeemiin. Bench -kokoluokan laitteilla on hieman eroavaisuuksia todellisen kokoluokan laitteisiin verrattuna. Käytännön sovelluksen ja koelaitteen olosuhteet pyritään saamaan mahdollisimman samanlaisiksi, jotta koelaitteella saatuja tutkimustuloksia voidaan hyödyntää käytännön sovelluksessa mahdollisimman hyvin. Tällaisia eroja ovat muun muassa dimensiot eli kokoluokat. Lämpötila pyritään pitämään mahdollisimman samana sekä koelaitteessa että käytännön sovelluksessa ja paineen oletetaan olevan samalla tasolla. Mitä pienempi koelaitte on, sitä suurempia eroavaisuudet ovat todellisen kokoluokan laitteisiin verrattuna.

## 4 REAKTION MALLINNUS

Luvussa 2 käsiteltiin heterogeenisiä reaktioita, joiden tutkimiseksi on rakennettu reaktiivisuuskoelaitteita. Koelaitteen avulla saadaan näkyviin mittausdataa. Kuitenkaan pelkkä mittausdata ei riitä reaktioiden yksityiskohtaiseen ja tarkempaan tutkimiseen. Reaktioiden syvemmän ymmärryksen aikaansaamiseksi täytyy mittaustuloksia verrata teoriaan. Toisin sanoen kemiallisten reaktioiden ymmärryksen aikaansaamiseksi tulee luoda toimiva, massataseisiin ja reaktionopeuteen perustuva malli, jonka avulla saadaan tutkimustuloksia reaktioiden ominaisuuksista. Koelaitteella saadaan kokeellista tietoa, jonka tulee vastata numeerisista laskentamalleista saatuja tuloksia.

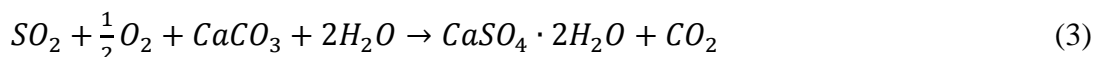
Teoreettiset mallit auttavat ymmärtämään kemiallisia reaktioita. Koelaitteesta saatujen mittaustulosten avulla saadaan rakennettua reaktiotapahtumaa kuvaava malli. Tämä mahdollistaa erilaisten reaktioparametrien määrittämisen, jonka myötä voidaan löytää parhaat mahdolliset olosuhteet halutuille kemiallisille reaktioille. Esimerkiksi reaktiokineettiset polttoainekohtaiset parametrit saadaan ratkaistua siten, että mittauksista saadut tulokset ja laskenta korreloivat keskenään. Kun tähän tavoitteeseen on päästy, voidaan koelaitteen avulla saatuja parametreja hyödyntää todellisen kokoluokan sovelluksissa.

Tässä kandidaatintyössä esimerkkitapauksena tutkitaan sulfatointiprosessia, joka voi tapahtua joko suorasti tai epäsuorasti. Suorassa sulfatoitumisessa kalsiumkarbonaatti reagoi rikkidioksidin ja hapen kanssa muodostaen kalsiumsulfaattia ja hiilidioksidia (yhtälö 1). Epäsuorassa sulfatoitumisessa kalsiumoksidi reagoi rikkidioksidin ja hapen kanssa muodostaen kalsiumsulfaattia (yhtälö 2). Se, tapahtuuko reaktio suorasti vai epäsuorasti, riippuu reaktiutilavuuden lämpötilasta. Matalissa lämpötilatasoissa ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ) reaktiot tapahtuvat epäsuorasti ja korkeissa lämpötiloissa ( $\approx 900^\circ\text{C}$ ) reaktiot tapahtuvat suorasti (Hyppänen, 2014).



Kun tarkastellaan voimalaitoksissa käytettävää märkää rikinsidontamenetelmää, absorptioyksikössä ja reaktiosäiliössä tapahtuvat reaktiot voidaan tiivistää rikinsidon-

taan liittyvään yhtälöön 3. Yhtälössä 3 rikkidioksidin happi, vesi ja kalsiumkarbonaatti reagoivat siten, että lopputuotteena saadaan märkää kipsiä ja hiilidioksidia.



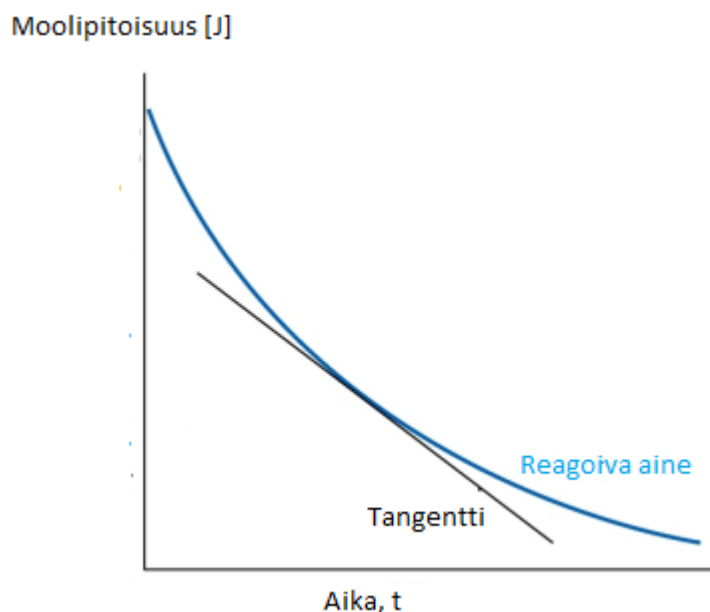
Jotta kalkkikiven sulfatointi voi tapahtua, tulee hiilidioksidin osapaineen olla suurempi kuin kalkkikivihiukkasen hajoamisesta aiheutuvan paineen (Stanmore et al. 2005). Sulfatoituminen tapahtuu hiukkasten pinnalla ja huokosissa. Kalsiumsulfaattilla on suurempi moolitilavuus kuin kalsiumkarbonaatilla, jonka vuoksi kalsiumsulfaatti tukkii pinnan huokokset. Tällöin sulfatoituminen tapahtuu vain aineen pinnalla ja partikkelin keskusta jää reagoimatta. Kalsiumsulfaatin saavutettua tietyn paksuuden, tulee kiintoainediffuusiosta reaktionopeutta säätelevä tekijä. Mitä pidemmälle aika etenee, sitä pienemmäksi diffuusionopeuden arvo tulee. Lopulta diffuusionopeus hidastuu niin pieneksi, että kalsiumoksidia ei saada hyödynnettyä kokonaan ja koko prosessi pysähtyy. (Laurisen et al. 2000)

Sulfatoituminen tapahtuu myös kalsiumhydroksidin ja rikkidioksidin reagoidessa muodostaen kalsiumsulfiittia ja vesihöyryä. Muodostunut kalsiumsulfiitti hapetetaan yleensä kalsiumsulfaatiksi paremman lopputuotteen aikaansaamiseksi. Tässä kandidaatintyössä keskitytään juuri tähän kalsiumhydroksidin avulla suoritettuun sulfatointireaktioon, jota käsitellään tarkemmin luvussa 4.2.

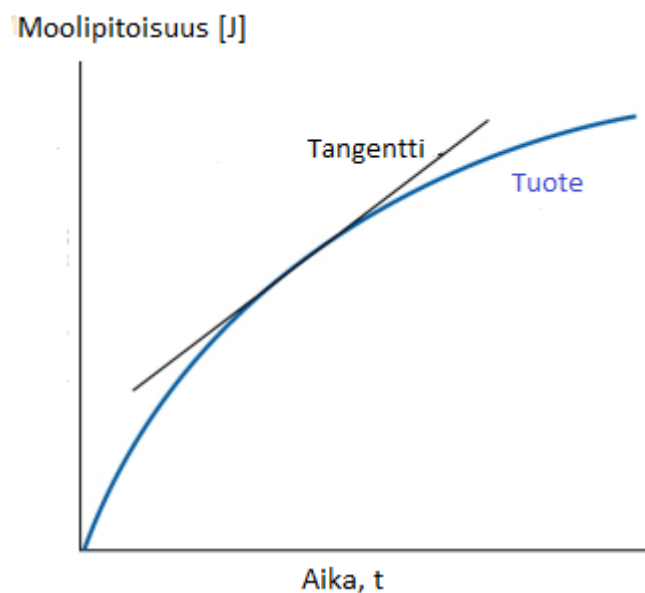
#### 4.1 Prosessiparametrit

Reaktiotermi on olennainen prosessiparametri reaktiivisuuskoelaitteen avulla suoritettujen reaktioiden mallinnuksessa. Reaktiotermi kertoo, kuinka nopeasti reaktio tapahtuu koelaitteessa. Reaktiotermiä voidaan kutsua myös termillä reaktionopeus. Reaktionopeus määritellään jakamalla moolimäärä reaktiotilavuudella ja aikayksiköllä (Joshi et al. 2009). Aluksi reaktiotilavuus kannattaa täyttää kaasuilla, jotka eivät reagoi keskenään. Näin saadaan tutkittua koelaitteen aiheuttama aikaviive. Kun tämän jälkeen koelaitteeseen syötetään reagoiva kiintoaine, saadaan ratkaistua lisätystä aineesta aiheutuva aikaviive vähentämällä saadusta aikaviiveen arvosta laitteesta johtuva aikaviive. Mitä suurempi reaktionopeuden arvo on, sitä nopeammin reaktio tapahtuu.

Reaktionopeutta laskettaessa tulee tuntee prosessissa käytettävien aineiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Jotta reaktionopeus eri kohdissa kiinteää partikkelia voidaan laskea, täytyy substraattikonsentraatio tietää tarkasti. Substraattikonsentraation tarkkaa arvoa on vaikea tietää tarkasti, sillä konsentraatiota ei yleensä voida mitata eksaktisti. Sen sijaan konsentraatio tulee arvioida diffuusioreaktioiden teoriaa apuna käyttäen. Reaktionopeuteen vaikuttavat monet aineiden ominaisuudet partikkelikoosta ja reagoivista aineista lähtien. Useimpien aineparien reaktionopeus riippuu lämpötilasta. Lähes kaikissa tapauksissa reaktionopeus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Yleisesti reagoivan aineen vähentyessä reaktiotuote lisääntyy (kuvat 7 ja 8). Kemiallisen reaktion nopeus ei ole kuitenkaan vakio, sillä konsentraatiot muuttuvat reaktion aikana.



**Kuva 7.** Reagoivan aineen käyttäytyminen moolipitoisuutena ajan funktiona (Jyväskylän yliopisto n.d.).



**Kuva 8.** Reaktiotuotteen moolipitoisuus ajan funktiona (Jyväskylän yliopisto n.d.).

Kuvista 7 ja 8 huomataan, että alussa käyrien kulmakertoimet ovat varsin suuret. Mitä pidemmälle aika-akselilla edetään, sitä pienemmäksi kulmakerroin muuttuu. Reaktiossa alkunopeus  $v_0$  on suurin. Alkunopeus ilmaistaan yhtälöllä

$$v_0 = v(t = 0) \quad (4)$$

Tämä johtuu siitä, että reaktion alussa reagoivia aineita ja reaktioita aiheuttavia aineita on eniten. Reaktiossa hetkellinen nopeus lasketaan nopeuslain avulla. Nopeuslain mukaan



Koska ainetta ei häviä eikä synny, voidaan nopeuslakia soveltamalla muodostaa yhtälö

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad (6)$$

, missä

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = \text{häviämisenopeus}$$

$$v_B = -\frac{d[B]}{dt} = \text{häviämisenopeus}$$

$$v_C = \frac{d[C]}{dt} = \text{muodostumisenopeus}$$



Reaktionopeus riippuu reaktioon osallistuvien aineiden konsentraatiosta. Tätä riippuvuutta kuvataan reaktion kertaluvulla, joka on kokeellisesti määritettävä suure. Sitä ei voida määrittää reaktion stökiometriasta. (Jyväskylän yliopisto n.d.) Kokeellisesti on havaittu, että reaktionopeusvaktion lämpötilariippuvuus noudattaa varsin hyvin Arrheniuksen yhtälöä. Arrheniuksen yhtälö pätee sekä eksotermisille että endotermisille reaktioille. Eksotermisen reaktion tarkoittaa lämpöä vapauttavaa reaktiota ja endotermisen reaktion sitoo ympäristön lämpöä. Arrheniuksen yhtälö esitetään yleisesti muodossa

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

,missä

$A$  = pre-eksponentiaalitekijä (frekvenssitekijä)

$E_a$  = reaktion aktivointienergia, voidaan määrittää mittaamalla reaktionopeusvaktion arvo useassa eri lämpötilassa.

Johtamalla Arrheniuksen yhtälö sulfatointireaktioon sovellettavaan muotoon, saadaan ratkaistua reaktionopeusvaktion  $k$  arvo, mikä tässä kandidaatintyössä merkitään termillä  $k_{\text{sulf}}$  paremman ymmärrettävyyden vuoksi. Yhtälöksi saadaan

$$k_{\text{sulf}} = k_0 e^{\frac{-E_0}{RT}} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}} \right] \quad (8)$$

Arrheniuksen yhtälön avulla voidaan arvioida reagoivan aineen lämpötila nopeissa reaktioissa. Tällaisia nopeita reaktioita tapahtuu muun muassa pyrolyysissä. Reaktioon liittyvät kineettiset vakiot saadaan ratkaistua vertaamalla koelaitteella saatuja tuloksia numeerisiin laskelmiin.

Reaktionopeusvakio  $k_{\text{sulf}}$ , toisin sanoen kineettinen kerroin, on vain osa reaktionopeuden yhtälöä, joka heterogeenisissä reaktioissa pitää usein sisällään vakion lisäksi reaktiopinta-alatermin ja kaasutermin (yhtälö 9). Reaktiopinta-alatermi ottaa huomioon sen, että kiintoainepartikkelissa ei tapahdu reaktioita jokaisessa kohtaa partikkelia, vaan reaktio voi tapahtua ainoastaan partikkelin pinnalla. Kaasutermin ottaa huomioon reaktion osallistuvan kaasumaisen aineen pitoisuudet. Reaktionopeuteen vaikuttaa reaktion syötetyn ainemäärän suuruus, mikä näkyy myös yhtälössä 9.

Yhtälöissä on yleensä pyrkimyksenä mitata tarkasteltavien aineiden reaktiokineettisiä vakioita. Näiden vakioiden avulla pystytään laskennallisesti eliminoimaan aineen- ja lämmönsiirron vaikutus. Mitattaessa kiintoainepartikkelin massa ajan funktiona, on partikkelin lämpötila laskennallisesti määritettävä lämmön- ja aineensiirtoa kuvaavat yhtälöt. Kineettisten parametrien määrittäminen on erityisen tarkkaa silloin, kun mitataan sekä hiukkasen massaa että lämpötilaa ajan funktiona. Näin ollen kemiallisia reaktioita tutkittaessa kineettisten parametrien määrittäminen on tärkeää. Usein kirjallisuudessa esitetyissä tuloksissa kineettisille parametreille on suuri hajonta. Tämä johtuu yleensä siitä, että hiukkasen lämpötilaa ei saada tarkasti mitattua tai laskelmissa käytetyissä malleissa on eroja. (Aho et al. 2002, 640 - 641) Yhtälössä 9 on esitetty reaktionopeuden yhtälö, jota käytetään tämän kandidaatintyön sulfatointiprosessin mallinnuksessa.

$$r_{\text{sulf}} = k_{\text{sulf}} n_i (X_{\text{ave}} - X_{\text{CaSO}_3}) (C_{\text{SO}_2} - C_{\text{eq,SO}_2}) \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad (9)$$

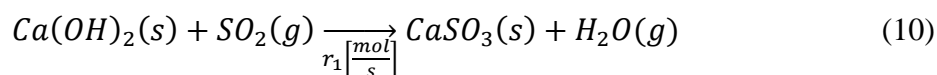
Aineparin kemiallisia ominaisuuksia selvitetään myös niin sanotulla relaksaatiomenetelmällä. Relaksaatiomenetelmässä kemiallista tasapainoa häiritään esimerkiksi nopealla lämpötilamuutoksella, ja mitataan aika, joka kuluu uuteen tasapainon asettumiseen. Tämä aika on nimeltään relaksaatioaika, jolla on yhteys nopeusvakioihin. Tämä menetelmä sopii hyvin nopeiden reaktioiden tutkimiseen. (Jyväskylän yliopisto n.d.)

Sulfatointiprosessissa olennaisia prosessiparametreja ovat reaktiotermin lisäksi aine määrä, joka ratkaistaan aineen moolimassan sekä massan tulona. Ainevakiot ovat myös mallinnuksen kannalta välttämättömiä parametreja. Lisäksi reaktorin fyysiset mitat täytyy tuntea tarkasti. Sulfatointiprosessia mallinnettaessa tulee ratkaista tuntematon kerroin, joka saadaan määritettyä reaktiosta saatujen mittaustulosten avulla.

## 4.2 Reaktioyhtälöt

Reaktioyhtälö on kemiallisiin merkkeihin ja kaavoihin perustuva kemiallisten reaktioiden merkitsemistapa, johon on merkitty vasemmalle puolelle reaktion lähtöaineet ja oikealle puolelle reaktiotuotteet (IUPAC, 2014). Sulfatointiprosessissa kalsiumhydroksidi, eli sammutettu kalkki, ja rikkidioksidi ovat lähtöaineita. Näin ollen ne sijaitsevat reaktioyhtälön vasemmalla puolella. Reaktioyhtälön nuoli kuvaa reaktiota, jota tässä tapauksessa merkitään termillä  $r_l$ . Reaktioyhtälön oikealla puolella olevat kalsiumsulfidit-

ti ja vesihöyry ovat reaktion jälkeisiä lopputuotteita. Yhtälöstä 10 nähdään, että lähtöaineiden sekä reaktiotuotteiden ainemäärät ovat samat. Sulfatoinnin reaktioyhtälö on

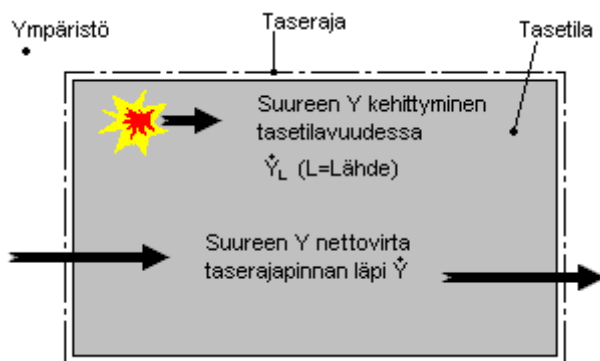


Kalsiumsulfidi on kiinteä reaktiotuote, joka muodostuu kooreaktorin pohjalle. Usein kalsiumsulfidi hapetetaan kalsiumsulfaatiksi, jolloin saadaan puhdasta kipsiä, jota käytetään esimerkiksi rakennusteollisuuden raaka-aineena (Nordkalk, 2014).

Sulfatointi voi tapahtua useaa eri reittiä pitkin muun muassa reagoivista aineista riippuen. Reaktiotuotteena voidaan saada suoraan kalsiumsulfaattia tai ensin voi muodostua kalsiumsulfidia ja vesihöyryä. Syntynyt kalsiumsulfidi ja vesihöyry pyritään jatkojalostamaan kalsiumsulfaatiksi uusien kemiallisten reaktioiden avulla. Se, mitä reaktioissa tapahtuu ja mitä reaktioyhtälöä reaktiot noudattavat, on mahdollista päätellä reaktioiden lopputuotteista. Jos lopputuotteessa löytyy hiilidioksidia, tiedetään, että on tapahtunut suoraa sulfatoitumista. Mikäli lopputuotteena saadaan ainoastaan kalsiumsulfaattia, tiedetään, että on tapahtunut epäsuoria reaktioita. Toisin sanoen voidaan karsia tunnetuista sulfatointireaktioyhtälöistä ne, joita ei tapahdu. Tämä on mahdollista tarkastelemalla syntyneitä reaktiotuotteita.

### 4.3 Taseet

Sulfatointiprosessissa tarkastellaan esiintyviä reaktioita siten, että tehdään erikseen kiintoaine- ja kaasutaseet. Taseajattelussa rajataan tarkasteltava alue siten, että voidaan tutkia eri prosessiparametrien virtoja. Taseyhtälö tietylle suurelle muodostetaan tarkastelemalla, mitä siirtyy taserajan yli ja mitä taserajan sisällä tapahtuu (kuva 9) (Ydinvoimatekniikan laboratorio, 2013). Toisin sanoen reaktioyhtälön vasemmalla puolella olevat aineet tulevat tasetilan sisälle ja yhtälön oikealla puolella olevat aineet lähtevät tasetilasta ulos.



**Kuva 9.** Tasekuvan periaate.

Kaasutaseelle tehdään erikseen yhtälö ensimmäiselle tarkasteluelementille. Tämä tehdään sen vuoksi, että saadaan sijoitettua koelaitteeseen syötetyn rikkidioksidipitoisuuden arvo helposti yhtälöön. Tämän jälkeen saadaan laskettua muille elementeille taseet siten, että edellisestä elementistä lähtevä rikkidioksidipitoisuus on seuraavalle elementille tuleva rikkidioksidipitoisuus. Kuvassa 9 on esitetty peruseriaate, miten yhden elementin sisään tulevan ja ulos lähtevän aineen tasekuva rakentuu. Sulfatoinnissa tasetilavuuteen tulee sisään rikkidioksidia ennalta määrättyssä pitoisuudessa. Tasetilavuudessa tapahtuu reaktioita, jotka sitovat rikkidioksidia. Tasetilavuudesta tulee ulos aineita eri pitoisuuksissa kuin sisään mennessään, sillä kemialliset reaktiot ovat muuttaneet aineiden koostumuksia ja synnyttäneet uusia yhdisteitä.

Sulfatointireaktion kaasutaseet tehdään moolipohjaisina. Tämä aiheuttaa sen, että kokonaisainemäärän pysyessä vakiona reaktioiden myötä moolimassat muuttuvat. Tämä tapahtuu sen vuoksi, että kemiallisten reaktioiden myötä lähtöaineiden pitoisuudet muuttuvat, kun osa lähtöaineista reagoi muodostaen uusia yhdisteitä. Kalsiumhydroksidi ja rikkidioksidi muuttuvat kalsiumsulfaatiksi ja vesihöyryksi. Tase pitää sisällään aine-  
määrätermien lisäksi reaktiotermin, joka vaikuttaa aineiden pitoisuuksiin. Sulfatointireaktion ensimmäiselle elementille kaasutaseeksi saadaan

$$\frac{dx_{SO_2,i}}{dt} n_{TOT,i} = \dot{n}_{TOT,in} (x_{SO_2,in} - x_{SO_2,i}) - r_{i,SO_2} \quad (11)$$

Muille elementeille kaasutaseeksi saadaan

$$\frac{dx_{SO_2,i}}{dt} n_{TOT,i} = \dot{n}_{TOT,in} (x_{SO_2,i-1} - x_{SO_2,i}) - r_{i,SO_2} \quad (12)$$

Ensimmäiselle elementille tehdään oma tase sen vuoksi, että ensimmäiseen elementtiin syötetään aineet ennalta määritetyssä koostumuksessa. Muissa termeissä sen sijaan pitoisuudet riippuvat edellisen elementin pitoisuudesta, joten näille elementeille tehdään taseyhtälö, joka ottaa huomioon aina edellisen elementin pitoisuuden. Reaktiossa esiintyvillä kiintoaineilla, kalsiumhydroksidilla ja kalsiumsulfidilla, tehdään molemmille omat taseet. Kiintoaineiden tapauksessa ei tarvita ensimmäiselle elementille omia taseita, sillä kiintoaine on reaktorissa koko ajan pysyen paikallaan. Kiintoaine syötetään ensin reaktoriin, jonka jälkeen syötettävä kaasuseos reagoi kiintoaineen kanssa. Kalsiumhydroksidilla saadaan kiintoainetaseeksi

$$\frac{dx_{Ca(OH)_2}}{dt} = - \frac{r_i}{n_{s,i}} \quad (13)$$

Kalsiumsulfidilla puolestaan saadaan kiintoainetaseeksi

$$\frac{dx_{CaSO_3}}{dt} = \frac{r_i}{n_{s,i}} \quad (14)$$

Yhtälöistä 13 ja 14 voidaan nähdä, että kiintoainetaseyhtälöt ovat rakenteeltaan samantyyppisiä. Sulfatointiprosessissa kalsiumhydroksidi reagoi rikkidioksidin kanssa kalsiumsulfidiksi. Samalla reaktiotuotteena muodostuu vesihöyryä. Koska reaktoriin ei syötetä lisää kiintoaineita, tapahtuvat kiintoainereaktiot siten, että kalsiumhydroksidin määrä pienenee yhtä paljon kuin kalsiumsulfidilla muodostuu lisää. Edellä kuvatut yhtälöt ovat moolipohjaisia, joten tässä tapauksessa on kyse ainemäärien pysymisestä vakiona. Ainemäärien pysyessä vakiona massat eivät kuitenkaan pysy vakioina, koska kalsiumsulfidilla ja kalsiumhydroksidilla on erisuuruiset moolimassat.

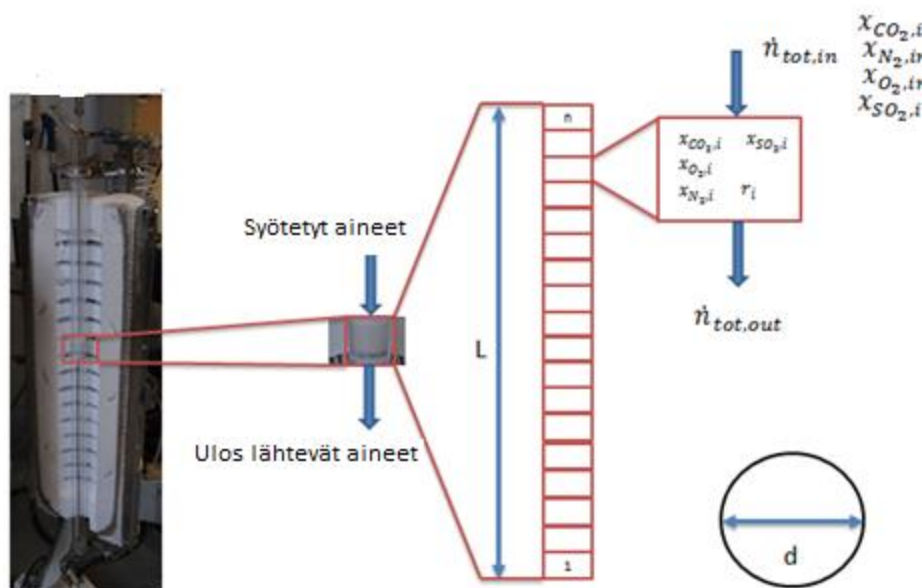
#### 4.4 Malli

Mallin tekeminen on tärkeää silloin, kun halutaan tietää tarkasti, mitä prosessissa tapahtuu. Mittauksia toistamalla saadaan tutkimuksen tulosten luotettavuutta lisättyä. Mallinnuksen avulla saadaan selvitettyä, miten reaktiot tapahtuvat ja ennen kaikkea kuinka mittaustulosten avulla saatuihin lopputuloksiin päästään. Mallinnuksen avulla voidaan havainnollistaa prosessin kulkua myös visualisointia käyttäen erilaisten kuvaajien avulla.

Yleensä prosessit sisältävät lukuisia eri tekijöitä, jotka vaikuttavat prosessin kulkuun. Osa tekijöistä voi olla riippuvaisia toisistaan. Esimerkiksi hapen lisääminen stökiometriseen palamisreaktioon aiheuttaa sen, että lisätty hapen osuus jää myös savukaasuihin. Esimerkiksi voimalaitosprosesseissa liian suuri hapen määrä savukaasuissa on merkki optimaalista tilannetta huonommasta hyötysuhteesta. Toisaalta liian vähäinen hapen määrä prosessissa vaikuttaa palamisen täydellisyyteen haittaavasti. Toisistaan riippuvaisten tekijöiden rinnalla on lisäksi tekijöitä, jotka eivät vastaavalla tavalla vaikuta toisiinsa millään tavalla. Tässä kandidaatintyössä luodussa 1-D -mallissa tyyppi on tällainen inertti kaasu, joka kulkee muuttumattomana sulfatointiprosessin läpi.

Mallin avulla pyritään kuvaamaan todellista prosessia mahdollisimman tarkasti. Todellisen, monimutkaisen prosessin numeerinen laskenta on erittäin haasteellista. Tämän vuoksi mallin tekeminen on välttämätöntä. Mallissa joudutaan kuitenkin tekemään yksinkertaistuksia ja oletuksia. Yksinkertaistukset ja oletukset tehdään määriteltyjen virherajojen puitteissa, jotta prosessia kuvaava malli ei anna liian vääristyneitä tuloksia.

Reaktiivisuuskoelaitteelle mallin rakentaminen toteutetaan Matlab -ohjelmistolla, joka on tarkoitettu numeeriseen laskentaan. Matlabin avulla voidaan visualisoida mittausdataa ja reaktioita kuvaavia yhtälöitä. Ensimmäisenä mallia rakennettaessa tulee Matlabiin syöttää tunnetut alkuarvot (kuva 10). Kuvasta 10 nähdään eri aineiden pitoisuudet ja kokonaisainemäärät. Kooreaktorin pituutta merkitään kirjaimella  $L$  ja reaktorin halkaisijaa kirjaimella  $d$ . Koska mallinnusta tehdessä halutaan tutkia prosessia tarkasti, jaetaan reaktiivisuuskoelaitteen reaktori erillisiksi, pienemmiksi elementeiksi ja tutkitaan prosessia differentiaalisesti. Mitä pienempiin osiin reaktori jaetaan, sitä suuremmiksi kunkin tarkasteltavan aineen vektorit tulevat. Samalla saadaan tutkittua reaktion ominaisuuksia tarkemmin, kun mallinnusdataa saadaan enemmän kooreaktorin eri osista. Kuvassa 10 elementtien lukumäärä ilmaistaan kirjaimella  $n$ .



**Kuva 10.** Sulfatointireaktion mallinnuksen periaatekuva. Kuvasta nähdään, miten aineita tulee sisään tasetilavuuteen ja lähtee tasetilavuudesta ulos.

Matlabilla tehty malli koostuu pääohjelmasta ja aliohjelmasta. Pääohjelma pitää sisälleen mallissa tarvittavat suureet ja vakiot, kuten liitteen 1 avulla voidaan todeta. Pääohjelmaa tehdessä tulee sekä kiinto- että kaasumaiset aineet esittää vektorimuodossa. Jotta parametrit saadaan helposti tulkittavaan muotoon, muokataan vektoreita haluttuun muotoon komennolla *reshape*. Sekä kiintoaineiden että kaasumaisten aineiden ainemäärät ovat yhtä suureet ennen ja jälkeen reaktion. Täten esimerkiksi kalsiumhydroksidin ainemäärä voidaan laskea, kun tiedetään kalsiumhydroksidin moolimassa ja massa punnitsemalla aineet tarkalla vaa'alla.

Sekä kaasumaisten että kiintoaineiden pitoisuudet eri elementeissä saadaan ratkaistua käyttämällä muuttuvan aika-askeleen Runge-Kutta *ode45*-ratkaisijaa, jonka avulla saadaan laskettua eri aineiden pitoisuudet tietyin aika-askelin. Ratkaisijan tarkkuus saadaan määritettyä asetuksissa. Tulosten tarkkuuteen voidaan vaikuttaa *odeset* -komennolla. Komennon avulla saadaan määritettyä epäsuorasti, kuinka pienin aika-askelin halutaan tutkia sulfatointireaktion etenemistä. Suora määrittäminen ei kuitenkaan ole mahdollista, koska pienempi tarkkuus aiheuttaa pienemmän aika-askeleen, mutta itse aika-askelta ei voida komennolla tarkasti määrittää.

Kuten liitteestä 2 huomataan, pitää aliohjelma sisällään funktion *dy*, joka tarkoittaa mooliosuuden muutosta ajansuhteen. Tämän mooliosuuden ratkaisemiseksi tulee tietää

aikaviiveen vaikutus aineiden pitoisuuksiin. Tämän vuoksi aliohjelmaan sisällytetään *if*-lause. Matlabissa *if*-lauseen avulla voidaan valita kahdesta tai useammasta vaihtoehdosta. Tässä tapauksessa *if*-lauseen avulla saadaan huomioitua reagoivan aineen syöttö reaktoriin siten, että aloitettaessa kaasumaisten aineiden syöttö, muutetaan kaasumaisen aineen koostumusta kuvaava vektori tähän kaasunlisäyksen huomioon ottavaan vektoriin. Malli pitää sisällään myös niin kutsutun *for*-silmukan. Silmukkaa voidaan käyttää, kun tiedetään toistojen lukumäärä ja halutaan saada tuloksia tietyin aikaväleillä ennalta määritellyin aika-askelin. Kuvasta 11 nähdään, miten *for*-silmukkaa käytetään. Silmukan avulla saadaan laskettua arvot eri elementeille ja eri aineille siten, että jokaiselle aineelle ja elementille ei tarvitse tehdä erillistä yhtälöä. (Mathworks 2014)

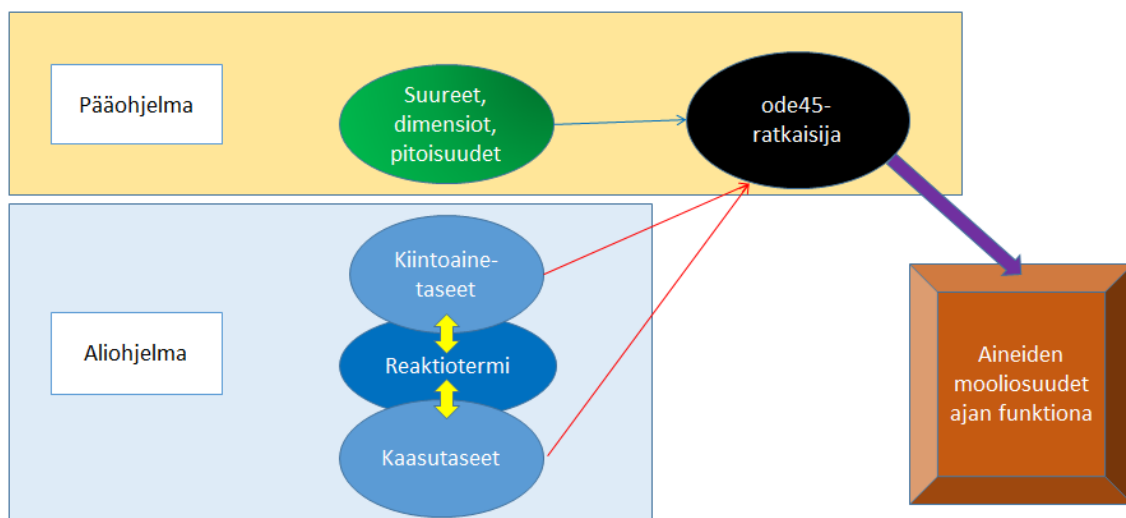
```
for laskuri=alkuarvo:askel:loppuarvo
    lauseita
end
```

**Kuva 11.** *For*-silmukan käyttö. Silmukkaa käytettäessä tulee selvittää sekä alku- että loppuarvo. Lisäksi täytyy määrittää, millaisin askelvälein silmukointi toteutetaan. Tämän jälkeen laskuri laskee edellisen kierroksen tulosten avulla seuraavan kierroksen arvot.

Edellä kuvatut komennot ovat yleisiä Matlabilla toteutetussa mallinnuksessa. Sulfatointiprosessin mallinnusta toteutettaessa täytyy aluksi syöttää malliin tarvittavat suureet ja dimensiot, jotka määritellään pääohjelmassa. Koska sulfatointiprosessissa halutaan selvittää parhaat mahdolliset olosuhteet rikinsidonnalle, on olennaista tutkimusta tehdessä suorittaa kokeita kaasumaisten aineiden eri moolipitoisuuksilla. Pääohjelmassa on tärkeää määrittää sekä kiinteille että kaasumaisille aineille omat yhtälöt, joiden avulla saadaan laskettua eri aineiden pitoisuudet. Kaikki pitoisuudet ilmaistaan mooliosuuksina.

Aliohjelmassa määritetään reaktiotermin yhtälö, joka ottaa huomioon reaktionopeuden eri ajanhetkillä. Aliohjelmassa tehdään myös kiintoaineen ja kaasun massataseet aine-määräpohjaisina. Reaktiotermin vaikutus niiden aineiden taseyhtälöihin, jotka osallistuvat kemialliseen reaktioon. Tarkasteltavassa sulfatointiprosessissa kaasun tyyppi on inertti. Se ei reagoi minkään aineen kanssa, joten sen ainemäärä pysyy vakiona. Reaktiotermin yhdistää kiintoaine- ja kaasutaseet toisiinsa. Aliohjelman taseet ohjataan komennolla pääohjelmaan, jossa *ode45*-ratkaisija laskee määritellyin aika-askelin kunkin aineen mooliosuudet ajan funktiona. Kuvassa 12 on esitetty mallinnuksen toteutus pääpiirteittäin.





**Kuva 12.** Mallinnuksen toteutuksen pääperiaate. Pääohjelmassa määritetään dimensiot ja suu-reet sekä niin sanotut *input*-arvot. Aliohjelmassa määritetään reaktiotermit, joka liittyy yhteen kiintoaine- ja kaasutaseet. Aliohjelman yhtälöt kullekin aineelle ja elementille sijoitetaan *ode45*-ratkaisijaan, joka antaa tulokseksi mooliosuudet ennalta määritetyin aika-askelin.

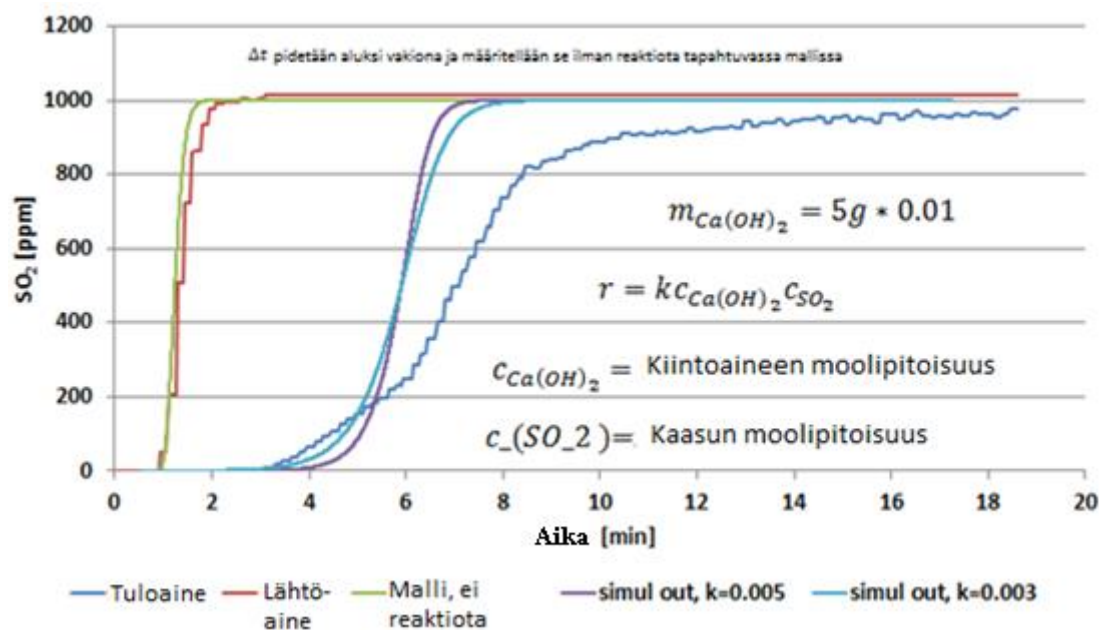
## 5 TULOSTEN TARKASTELU JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Kun mittaustuloksia ja mallin avulla saatavia arvoja vertaillaan keskenään, voidaan tarkastella mallin toimivuutta. Sekä mittaustuloksissa että mallissa on virhetekijöitä, jotka tulee ottaa huomioon. Mittaustuloksiin vaikuttavat merkittävästi lämpövuodot, sillä reaktorin ja ympäristön välinen lämpötilaero on varsin suuri, jopa noin tuhat celsiusastetta. Täten reaktio vaatii jatkuvasti lämmöntuottoa, jotta lämpötila saadaan pysymään halutussa tasossa. Lämpövuodot tuovat pieniä lämpötilavaihteluja reaktorin eri osiin. Pienetkin lämpötilaerot vaikuttavat reaktion ominaisuuksiin, mikä puolestaan vaikuttaa muun muassa reaktionopeuteen. Tämän vuoksi on erittäin tärkeää minimoida lämpövuodot systeemistä ja saada reaktoriin mahdollisimman vakio lämpötilaprofiili. Myös itse mittalaitteet, kuten kaasuanalysaattorit, voivat aiheuttaa virhettä tuloksiin, mikäli mittalaitetta ei ole kalibroitu huolellisesti tai mittaustulosten saamiseksi joudutaan muokkaamaan reaktorin geometriaa. Materiaalien analysoinnissa ja näytteenotossa syntyy myös virhettä, kun materiaalia ei saada täydellisesti punnittua tai siirrettyä punnituksessa kooreaktoriin.

Mallinnuksessa pyritään toteuttamaan mahdollisimman hyvin todellista prosessia kuvaava numeerinen laskenta. Kuitenkin on erittäin vaikeaa, käytännössä mahdotonta saada rakennettua mallia, joka kuvaa täydellisesti todellista kemiallista reaktiota. Vaadittu tarkkuus on tapauskohtaista riippuen siitä, tehdäänkö tutkitusta aiheesta tieteellistä julkaisua vai suuntaa-antavaa havainnollistavaa kuvaa mallinnukseen tutustuville henkilöille. Mallinnuksessa joudutaan tekemään yksinkertaistuksia ja oletuksia. Pienimmät reaktioon vaikuttavat tekijät voidaan tarvittaessa karsia. Sulfatointi -tapauksessa epäpuhtauksien määrän oletettiin olevan nolla ja prosessia yksinkertaistettiin siten, että reaktori jaettiin karkeasti kymmeneen yhtä suureen tarkasteluelementtiin.

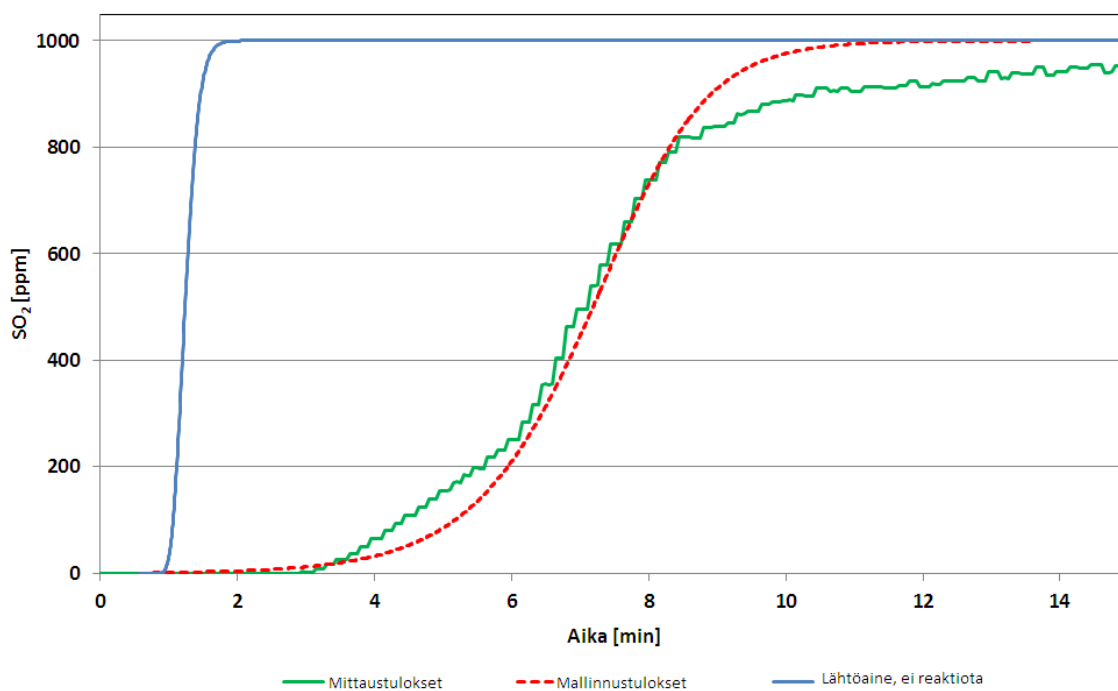
Kuvissa 13 ja 14 on esitetty mallinnuksen avulla saatuja sulfatointireaktiota kuvaavia tuloksia. Mallinnuksessa on käytetty eri reaktionopeusvakion  $k$  arvoja. Etsinnän tavoitteena on se, että mittaustulokset ja malli korreloivat mahdollisimman hyvin keskenään. Kuvissa on esitetty niin koelaitteeseen syötetyn kuin koelaitteesta ulos lähtevän rikkidioksidin pitoisuus ajan funktiona siten, että koelaitteen antamat mittaustulokset on syötetty taulukkoon. Koelaitteiston avulla saatu data näkyy taulukossa rosoisena käyränä,

sillä todellinen prosessi ei ole täysin lineaarisesti käyttäytyvä jokaisena ajanhetkenä. Mallin yksinkertaistuksien myötä mallinnuksen avulla saadut käyrät ovat tasaisia. Kuvassa 13 esitetyt käyrät ovat määriteltä kertoimilla  $k = 0,005$  ja  $k = 0,003$ . Nopeimmin rikkidioksidipitoisuus saavuttaa tavoitetaso 1000 ppm tapauksessa, jossa reaktorissa ei ole muita aineita. Tämä mittausta toteutetaan ensimmäiseksi, ennen kuin reaktoriin syötetään kemiallisia reaktioita aiheuttavat kiintoaineet. Kuten kuvasta 13 nähdään, korreloi simulointi ja mittaustulokset melko hyvin toisiaan tapauksessa, jossa kiintoainetta ei ole vielä syötetty reaktoriin. Sen sijaan reaktiosta ulos tulevan rikkidioksidin pitoisuudessa on varsin paljon eroa mittaustulosten ja mallin välillä. Mitä suuremmaksi kertoimen  $k$  arvo asetetaan, sitä nopeammin simuloidut reaktiot tapahtuvat. Kuvasta 13 voidaan päätellä, että mallinnuksessa reaktioiden käynnistyminen tapahtuu koeolosuhteita hitaammin, mutta ajan edetessä reaktio nopeutuu siten, että noin viiden minuutin kuluttua mittaustulosten avulla saatu rikkidioksidipitoisuus on yhtä suuri mallinnuksen avulla saatujen tulosten kanssa. Viiden minuutin jälkeen kemialliset reaktiot tapahtuvat mallissa huomattavasti nopeammin kuin koeolosuhteissa. Mallissa on siis korjattavaa. On myös mahdollista, että virhe on mittaustuloksissa, jos reaktori ei ole toiminut ohjearvojen mukaan. Virheen korjaamiseksi on siis tarkasteltava sekä koeolosuhteet että numeerinen malli.



**Kuva 13.** Mallinnus- ja mittaustulokset yhteen kuvaajaan sijoitettuna.

Kuvassa 14 on korjattu mallia siten, että malli ja mittaustulokset saadaan paremmin korreloimaan keskenään. Täysin toisiaan korreloivaa mallia on erittäin vaikea, ellei mahdotonta, toteuttaa. Eri kiintoainemäärillä saadaan erilaisia tuloksia. Lähtökohtaisesti käytetään massan arvoa viisi grammaa. Kuitenkin viisi grammaa kiintoainetta on varsin suuri määrä, joten erisuuruksilla kertoimilla etsitään paras mahdollinen massa. Punaisella katkoviivalla esitetty käyrä kuvaa parhaiten koeolosuhteissa toteutettua ulos poistunutta rikkidioksidipitoisuutta. Kerroin  $k$  on määritelty testaamalla kyseistä arvoa eri lukuarvoin. Paras tulos saadaan  $k$ :n arvolla 0,02. Kuvassa 14 esitetään parhaiten koelaitteella saatuja mittaustuloksia kuvaavat mallinnuksen avulla saadut tulokset.



**Kuva 14.** Mittaustulokset ja mallinnuksen avulla saadut tulokset yhteen kuvaajaan sijoitettuna.

## 6 YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä käsiteltiin energiatekniikan sovelluksissa esiintyviä kemiallisia reaktioita, joita pystytään reaktiivisuuskoelaitteella tutkimaan. Heterogeenisista reaktioista käsiteltiin muutamia tärkeimpiä sovelluskohteita niin tulevaisuus- kuin ympäristönäkökulma huomioon ottaen. Kandidaatintyössä keskityttiin heterogeenisten reaktioiden makrotason ilmiöihin ja työssä rajattiin reaktiopartikkelin sisällä muut kuin heterogeeniset reaktiot työn ulkopuolelle. Heterogeenisten reaktioiden jälkeen käsiteltiin itse reaktiivisuuskoelaitetta ja sen toimintaa. Ensin tarkasteltiin mittausjärjestelyjä ja tämän jälkeen tutkittiin itse koetilannetta. Koetilanteen jälkeen käsiteltiin mittaustuloksia.

Kandidaatintyön pääpaino oli mallinnuksessa. Mallinnus-kappaleessa käsiteltiin alkuun, mitä mallinnus ylipäättään on, jonka jälkeen keskityttiin mallin tutkimiseen. Ymmärryksen parantamiseksi ja havainnollistamiseksi käytettiin esimerkkitapauksena Lappeenrannan teknillisen yliopiston energiaprosessien mallintamisen laboratorion toteuttamaa sulfatointireaktion mallinnusta ja mittaustuloksia. Lopuksi tarkasteltiin saatuja tuloksia ja pohdittiin, millaisia virhetekijöitä niin mallinnuksessa kuin mittaustilanteessa esiintyy. Lisäksi tehtiin johtopäätöksiä saatujen tulosten perusteella.

Kandidaatintyön tavoitteena oli luoda malli, joka simuloi reaktiivisuuskoelaitteessa tapahtuvaa reaktiota. Lisäksi tavoitteena oli selvittää, ymmärretäänkö reaktion ominaisuuksia paremmin mallinnuksen avulla. Reaktiivisuuskoelaitteen avulla tapahtuvat reaktiot saatiin simuloitua melko hyvin. Täysin reaktiivisuuskoelaitteella suoritettuja reaktioparametreja ei saatu korreloimaan numeerisen mallinnuksen avulla, mutta varsin hyvään lopputulokseen päästiin. Tavoitteena oli myös selvittää, ymmärretäänkö reaktioita paremmin mallinnuksen avulla. Tähän tavoitteeseen päästiin hyvin ja saatiin selvitettyä, että reaktioita todella ymmärretään paremmin, kun tutkitaan reaktioita mallinnusta hyväksikäyttäen. Voidaan siis sanoa, että mallinnus on hyvin tärkeä osa tutkimusta. Kun reaktioiden tutkimus suoritetaan kokonaisvaltaisesti, mallinnus mukaan lukien, saadaan selvitettyä, mistä tekijöistä kemiallinen reaktio koostuu. Lisäksi voidaan ymmärtää reaktioiden ominaisuuksia ja käyttäytymistä erilaisissa olosuhteissa, kun tiedetään, mitä tapahtuu muutettaessa prosessiparametreja.

## LÄHDELUETTELO

Aho, M. ja Saastamoinen, J. (toim.) (2002). Poltto ja palaminen. ISBN 951-666-604-3, 625-626, 640-641 s.

Akarat, A. et al. (2014). Development of synthetic CaO sorbents via CTAB-assisted sol-gel method for CO<sub>2</sub> capture at high temperature. *Chemical Engineering Journal* 237 189–198 s.

Austin, A. (2010). French torrefaction firm targets North America. *Biomass Power and Thermal*.

Eerikäinen, T. (n.d.). Aalto-yliopiston kurssimateriaali, Bioprosessitekniikka 2. [pdf-dokumentti]. [viitattu 5.9.2014]. Saatavissa: [https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/ke-70.3100/materiaali/KE-70\\_3100\\_x\\_laskuharjoitusjohdanto.pdf](https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/ke-70.3100/materiaali/KE-70_3100_x_laskuharjoitusjohdanto.pdf)

Energiateollisuus 2014. Internet-sivut. [viitattu 29.12.2014]. Saatavissa: <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/energialahteet/turve>

Goralski Jr, C.T. ja Schmidt, L. D. (1999). 5791-5807. Modeling heterogeneous and homogeneous reactions in the high-temperature catalytic combustion of methane. *Chemical Engineering Science* 54. Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology.

Hyppänen, T. (prof.) (2014). Lappeenranta. Haastattelu.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (2014). *Compendium of Chemical Terminology. Gold book. Version 2.3.3.* 262 s.

Joshi, J.B., ja Doraiswamy, L.K. (2009). *Chemical Reaction Engineering.* eBook.

Jyväskylän yliopisto (n.d.). *Kemiantekniikan luentomateriaali, luku 21.* [pdf-tiedosto] Saatavissa: <http://users.jyu.fi/~hekunttu/KEMA224/pdf/Luku21.pdf>

Karttunen, R. (2013). *Limestone Reactions in a Fluidized Bed Heat Exchanger of an Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed Boiler.* Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Kekäläinen, P., ja Rajala, M. (1995). *Kierrätyslasituotteen valmistus sintraamalla. Lopuraportti, Keramiikka- ja lasitehteen laitoksen tutkimusjulkaisuja no. 6.* Helsinki.

Lamberg, H. (2013). Polttotekniikan vaikutus puun pienpolton hiukkaspäästöihin. Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos, Pienhiukkas- ja aerosolitekniikan laboratorio, Kuopio. 4 p. [pdf-tiedosto]. [viitattu 18.8.2014]. Saatavissa: <http://www.isy.fi/pdf/Lamberg.pdf>

Laursen, K., Duo, W., Grace, J.R. ja Lim, J. (2000). Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones. *Fuel*. Volume 79 Issue 2. 153-163 s.

Lehto, H., et al. (2006). Fysiikka 2-3 – Lämpö-Aallot. Tammi. ISBN 951-26-5223-4. 88 s.

Metso Oy. Artikkelit (2014). Polttoöljyä metsähakkeesta. [viitattu 28.8.2014]. Saatavissa: [http://www.metso.com/fi/corporation/articles\\_fin.nsf/WebWID/WTB-100514-2256F-290F1?OpenDocument](http://www.metso.com/fi/corporation/articles_fin.nsf/WebWID/WTB-100514-2256F-290F1?OpenDocument)

Moilanen, A., Kurkela, E. ja Laatikainen-Luntama, J. (2014). Ash behaviour in biomass fluidised-bed gasification. [pdf-dokumentti].

Nordic food lab (2012). Fermentation: Traditional biotechnology. Artikkelit. [viitattu 9.8.2014]. Saatavissa: <http://nordicfoodlab.org/blog/2012/03/fermentation-traditional-biotechnology>

Nordkalk (2014). Märkämenetelmä. Nordkalkin internet-sivut. [viitattu 31.8.2014]. Saatavissa: <http://www.nordkalk.fi/default.asp?viewID=705>

Srivastava, R. K. (2000). Controlling SO<sub>2</sub> emissions: A review of technologies. U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, Research Triangle Park, NC 27711.

Stanmore, B.R. ja Gilot, P. (2005). Review – Calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration. *Fuel Processing Technology*. Volume 86 Issue 16. 1707-1743 s.

The MathWorks, Inc. Tuotteet ja palvelut [yrityksen www-sivuilla]. 1994-2014 [viitattu 29.05.2014]. Saatavissa: [http://se.mathworks.com/products/matlab/index.html?s\\_tid=gn\\_loc\\_drop&nocookie=true](http://se.mathworks.com/products/matlab/index.html?s_tid=gn_loc_drop&nocookie=true)

VTT Teknologia katsaus. Teir, S. et al. (2011). Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi. [pdf-dokumentti]. ISBN 978-951-38-7503-9. [viitattu 9.1.2015] Saatavissa: <http://www2.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2011/W161.pdf>

VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka. Paloposki, T., Tillander, K. ja Kääriäinen, A. (toim.) (2005). Sammutusjätevedet ja ympäristö. Espoo. [pdf-dokumentti] ISBN 951-38-6592-4. [viitattu 14.10.2014] Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2005/W40.pdf>

Yesmin, L., Gammack, S. ja Cresser, M. (1999). Medium-term response of peat drainage water to changes in nitrogen deposition from the atmosphere. [viitattu 30.05.2014]. Saatavissa: [http://ac.els-cdn.com/0043135496000838/1-s2.0-0043135496000838-main.pdf?\\_tid=bca52d46-89b1-11e3-8935-00000aab0f26&acdnat=1391088401\\_cd989d0c51ef77935811f9f53179b4f7](http://ac.els-cdn.com/0043135496000838/1-s2.0-0043135496000838-main.pdf?_tid=bca52d46-89b1-11e3-8935-00000aab0f26&acdnat=1391088401_cd989d0c51ef77935811f9f53179b4f7)



## LIITE 1. MATLAB-MALLIN PÄÄOHJELMA

### SULF\_2

```
clear
clc
tic
n=10;          % number of 1D elements
p_tot=101000;  % pressure[Pa]
T_tot=353.15;  % temperature in kelvin
x_in1=[0 0.9 0.1 0];
x_in2=[0.001 0.899 0.1 0];
Tfinal=1000;   % Simulation time
L=0.08;        % lenght of the tube [m]
R=8.314;       % the universal gas constant[kJ/kmolK]
d=0.05;        % diameter of the tube [m]
dz=(L/n).*ones(1,n); % tube height
T=T_tot.*ones(1,n); % temperature
p=p_tot.*ones(1,n); % differential
V=(pi*d^2)/4.*dz; % volume
n_TOT=p.*V./(R*T);
a=4;           % number of gas
b=2;           % number of solid material

q_V_TOT=0.05; % [norm-l/s]
SO2_init=x_in1(1).*ones(1,n);
N2_init=x_in1(2).*ones(1,n);
CO2_init=x_in1(3).*ones(1,n);
H2O_init=x_in1(4).*ones(1,n);
CaO2H2_init=1.*ones(1,n);
CaSO3_init=0.*ones(1,n);
% x_ini=[(x_in1(1)*q_V_TOT*p/(R*T))/(q_V_TOT*p/(R*T));
(x_in2)*q_V_TOT*p/(R*T))/(q_V_TOT*p/(R*T));
(x_in3)*q_V_TOT*p/(R*T))/(q_V_TOT*p/(R*T))]
% n_ini=q_V_TOT*p/(R*T); % [mol/s]
n_ini=q_V_TOT/22.41; % [mol/s]

% The interdependence between the volume, molecular weight, density and mass
m_solid=0.005*0.0125; % [kg]
M_CaO2H2=0.074; % [kg/mol]
```

```

M_CaSO3=0.076;      % [kg/mol]
%n_CaO2H2=m_solid/M_CaO2H2;
%rhoo_1=2200;      % density (Ca(OH)2)[kg/m3]
%rhoo_2=2800;      % density (CaSO3)[kg/m3]

n_solid=m_solid/M_CaO2H2; % Total solid [mol]
n_s=n_solid/n*ones(1,n); % element solid [mol]
y_init =[SO2_init N2_init CO2_init H2O_init CaO2H2_init CaSO3_init];

%V_solid=CaO_init(1)*m_solid/rhoo_1+CaCO3_init(1)*m_solid/rhoo_2;

options=odeset('RelTol',1e-9,'AbsTol',1e-9*ones(1,(a+b)*n));
[time,Y] = ode45(@(t,y)
SUFATION_2(t,y,R,T,T_tot,p_tot,V,p,n_ini,a,n,x_in1,x_in2,b,n_TOT,n_s),[0
Tfinal],y_init,options);
Toc

```

## LIITE 2. MATLAB-MALLIN ALIOHJELMA

### SULFATION\_2

```
function          dy          =          SUL-
FATION_2(t,y,R,T,T_tot,p_tot,V,p,n_ini,a,n,x_in1,x_in2,b,n_TOT,n_s)
%disp(t)
dy=ones(1,(a+b)*n);
B=reshape(dy,n,(a+b));    % change in the mole fraction
C=reshape(y,n,(a+b));
n_TOT=p.*V./(R.*T);    % gas molar mass
dn=zeros(1,n);    % mole change

if(t>10)
    x_in=x_in2;
else
    x_in=x_in1;
end

k=0.002;
q=1;
w=1;
Y_in=C(1:10,1);
C_CaO2H2=C(1:10,5);
for i=1:n
    rr(i)=(k*C_CaO2H2(i).^w).*(Y_in(i).^q);
end

for i=2:n
    n_ini=[n_ini n_ini(i-1)-dn(i-1)];
end
% Element 1
% SO2
B(1,1)=(n_ini(1)*(x_in(1)-C(1,1))-rr(1))/n_TOT(1);
% H2O
B(1,4)=(n_ini(1)*(x_in(4)-C(1,4))+rr(1))/n_TOT(1);
% Other gases
for m=2:3
```

```
B(1,m)=(n_ini(1)*(x_in(m)-C(1,m)))/n_TOT(1);  
end
```

```
% Element 2->n SO2
```

```
for i=2:n  
B(i,1)=(n_ini(i)*(C(i-1,1)-C(i,1))-rr(i))/n_TOT(i);  
end
```

```
% Element 2->n H2O
```

```
for i=2:n  
B(i,4)=(n_ini(i)*(C(i-1,4)-C(i,4))+rr(i))/n_TOT(i);  
end
```

```
% Element 2->n other gases
```

```
for i=2:n  
    for m=2:3  
        B(i,m)=(n_ini(i)*(C(i-1,m)-C(i,m)))/n_TOT(i);  
    end  
end
```

```
% CaO2H2 ELEMENTS 1->n in the next timesteps
```

```
for i=1:n  
    B(i,5)=-rr(i)/n_s(i);  
end
```

```
% CaSO3 ELEMENTS 1->n in the next timesteps
```

```
for i=1:n  
    B(i,6)=rr(i)/n_s(i);  
end
```

```
dy=reshape(B,(a+b)*n,1);
```

```
y=reshape(C,(a+b)*n,1);
```

```
end
```