

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT
School of Energy Systems
Energiatekniikka
BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Pudotusputkireaktorin suunnittelu
Drop tube reactor design

Työn tarkastaja: Markku Nikku
Työn ohjaaja: Markku Nikku
Lappeenranta 15.9.2020
Erno Haverinen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Energy Systems

Energiatekniikka

Erno Haverinen

Kandidaatintyö 2020

Työn tarkastaja: Markku Nikku

Työn ohjaaja: Markku Nikku

42 sivua, 13 kuvaa ja 3 taulukkoa

Hakusanat: BenchScale, flash-kalsinointi, karakterisointi, pudotusputkireaktori

Erilaisten polttoaineiden hyödynnysmenetelmien ja syntyvien päästöjen minimointi on tärkeää energiatekniikassa. Tästä syystä on kyettävä jäljittelemään kontrolloiduissa laboratorio-olosuhteissa suurten kattiloiden olosuhteita. Pudotusputkireaktori antaisi tähän hyvät edellytykset. Tässä työssä tarkastellaan kirjallisuuslähteiden avulla pudotusputkireaktoreja, niillä tutkittavia ilmiöitä ja tehtäviä mittauksia.

Työn kirjallisuusosassa tehdään katsaus maailmalla käytössä olevien pudotusputkireaktorien toimintaperiaatteista ja käyttötarkoituksista. Painopiste on tavalliseen laboratorioon soveltuvassa kokoluokassa, sekä energiatekniikan kannalta kiinnostavissa tutkimuskohteissa.

Hankitun tiedon pohjalta suunnitellaan LUT-Yliopiston laboratorioon toteutettavissa oleva pudotusputkireaktori. Tavoitteena on hyödyntää mahdollisuuksien mukaan laboratoriossa jo saatavilla olevaa BenchScale-laitteistoa. Lopuksi esitetään esimerkkimittaukset, joita suunnitellulla laitteistolla voitaisiin tehdä.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLI LUETTELO

1	JOHDANTO	6
2	PUDOTUSPUTKIREAKTORIEN PERUSPERIAATTEET	8
2.1	Pudotusputkireaktorin toimintaperiaate	8
2.2	Pudotusputkireaktorilla tyypillisesti tutkittavat ilmiöt	10
2.2.1	Palaminen.....	10
2.2.2	Kaasutus ja haihtuvien mittaus	10
2.2.3	Pyrolyysi	11
2.2.4	Kalsinointi	12
3	KÄYTÖSSÄ OLEVAT PUDOTUSPUTKIREAKTORIT	13
3.1	Elohopeapäästöjen analysointi kivihiilen poltossa.....	13
3.2	Pienhiukkasten kartoitus hiilen ja jätevesilietteen palamisessa	15
3.3	Kiinteiden polttoaineiden karakterisointi	16
3.4	Kaoliniitin flash-kalsinointi.....	18
3.5	Yhteenvedo olemassa olevista pudotusputkireaktoreista.....	20
4	BENCHSCALE LAITTEISTO	22
4.1	Putkiuuni	23
4.2	Analysaattorit	24
4.2.1	SERVOMEX 5200 MP	24
4.2.2	Thermo Scientific, Model 60i NDIR kaasuanalysaattori.....	25
4.2.3	FTIR-Analysaattori	25
4.3	Massavirtasäätimet	28
4.4	Lasiputki	28
4.5	Suurnopeuskamera	28
4.6	Tulosten kerääminen	30

5	PUDOTUSPUTKIREAKTORIN SUUNNITTELU	31
5.1	Reaktiot, jotka on kyettävä mittaamaan	31
5.2	Mitattavien reaktioiden asettamat mitoitussarvot	31
5.3	Reaktorin kokoonpano	32
5.4	Mittalaitteet ja analyysi	34
6	MITTAUSTEN SUUNNITTELU	35
6.1	Flash-kalsinointinopeuden määrittäminen	35
6.2	Biopolttoaineen karakterisointi	36
7	YHTEENVETO	39
	LÄHTEET	40

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset

d	halkaisija	[m]
ΔH	reaktioentalpia	[kJ/mol]
L	pituus	[m]
p	paine	[pa]
q_v	tilavuusvirta	[l/s], [l/min]
q_m	massavirta	[nl/s], [nl/min], [g/min]
Re	Reynoldsin luku	-
t	aika	[s]
v	nopeus	[m/s]

Kreikkalaiset

μ	viskositeetti	[kg/ms]
-------	---------------	---------

Alaindeksit

h	hiukkanen
k	kaasu

Lyhenteet

nl/s, Normaalilitraa sekunnissa

nl/min, Normaalilitraa minuutissa

PAH, Polysykliset Aromaattiset Hiilivedyt (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

ppm, Parts Per Million, Yksi miljoonasosa

1 JOHDANTO

Pudotusputkireaktorilla tarkoitetaan tutkimusreaktoria, jossa näyteaine virtaa pystysuuntaisen, korkeassa lämpötilassa olevan reaktorin läpi kaasuvirran mukana. Näytteen putoaminen tapahtuu kaasuvirran ja painovoiman vaikutuksesta. Analyysi toteutetaan mittaamalla näytteeseen reaktorissa tapahtuneita muutoksia erilaisilla menetelmillä. Tämän työn tarkoituksena on käsitellä energiatekniikan näkökulmasta olemassa olevia pudotusputkireaktoreja, ja niillä tehtyjä tutkimuksia. Tarkoituksena on myös suunnitella käyttökelpoinen ja toteutettavissa oleva pudotusputkireaktori.

Energiatekniikassa on tärkeää tutkia polttoaineiden reaktiivisuutta, sillä sitä kautta saadaan tietoa polttoaineiden ominaisuuksista, hyödynnettävyydestä ja syntyvistä päästöistä eri olosuhteissa. Energiantuotannosta aiheutuvien haitallisten päästöjen minimointi on tänä päivänä merkittävässä roolissa energiatekniikassa. Myös polttoaineiden erilaisten hyödyntämismenetelmien ja reaktioaikojen tutkiminen on tärkeää. Tästä syystä on pystyttävä mittaamaan näitä asioita luotettavasti laboratoriossa. Pudotusputkireaktori antaa hyvät mahdollisuudet reaktioiden tutkimiselle, sillä se on monipuolisesti muunneltavissa erilaisten reaktioiden tutkimiseen eri näytteillä eri lämpötiloissa. Pudotusputkireaktorilla saavutetaan kattavasti suurten voimalaitosten kattiloiden palamisolosuhteet (Lehto 2007, 44). Pudotusputkireaktori on myös verrattain helposti toteutettavissa tavalliseen yliopistolaboratorioon kokonsa ja vaatimiensa komponenttien puolesta. Näistä syistä on tärkeää tuntea tekniikka, jolla reaktoreja toteutetaan, ja suunnitella myös vastaava laitteisto käyttöön LUT-Yliopistolle.

Pudotusputkireaktoreja on olemassa monenlaisin variaatioin, ja niillä voidaan tutkia polttoaineen palamisaikaa, palamisen päästöjä, polttoaineen kaasutusta, kalkkiaineiden kalsinointia ja monia muita reaktioita. Nämä reaktiot ovat tärkeässä roolissa energian tuotannossa. Alan julkaisuista löytyy lukuisia esimerkkejä erilaisista pudotusputkireaktoreista. Tavoitteena tässä työssä on luoda lukijalleen selkeä kokonaiskuva käytössä olevista pudotusputkireaktoreista ja niiden toimintaperiaatteista.

Kirjallisuuskatsauksen pohjalta laaditaan suunnitelma LUT-yliopiston energiatekniikan laboratorioon toteutettavissa olevalle pudotusputkireaktorille. Tavoitteena on, että suunniteltavalla laitteistolla voisi toteuttaa monipuolisesti erilaisia mittauksia. Tästä

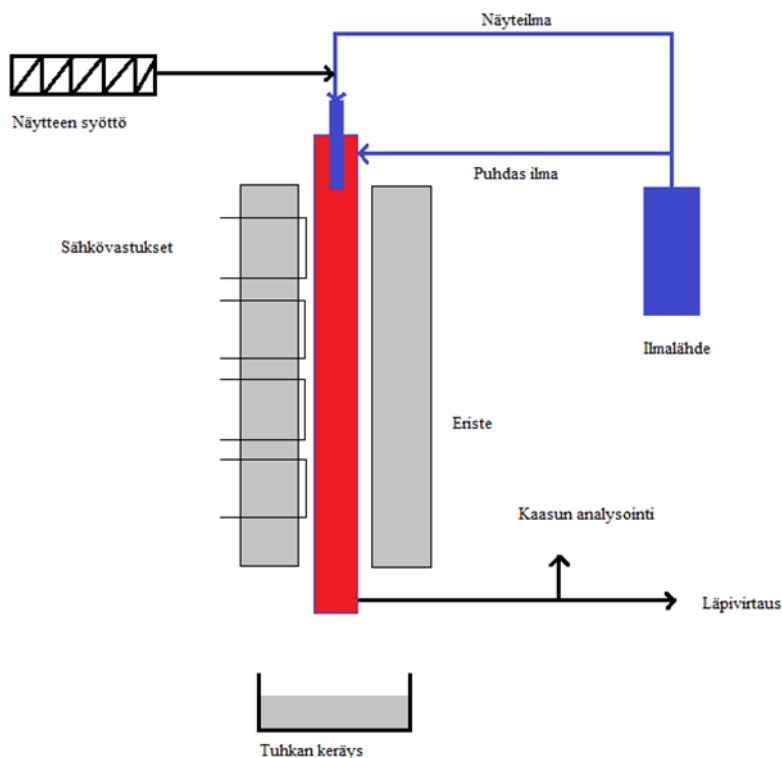
syystä muunneltavuus tullaan ottamaan huomioon suunnittelussa. Suunnittelussa valitaan tietyt mittaukset, jotka ainakin on pystyttävä toteuttamaan suunniteltavalla pudotusputkireaktorilla.

Tärkeimpinä mitoitusperiaatteina pidetään reaktorin pituutta, lämpötilaa, ja sen läpi virtaavan massavirran suuruutta. Näiden tulisi taata kyllin suuri viipymäaika kullekin mittaukselle. Viipymäajan on myös oltava vaihdettavissa kuhunkin tilanteeseen sopivaksi. Tässä työssä esitetään vaatimuksiin sopiva suunnitelma pudotusputkireaktorille ja esimerkit sillä tehtävistä mittauksista.

2 PUDOTUSPUTKIREAKTORIEN PERUSPERIAATTEET

2.1 Pudotusputkireaktorin toimintaperiaate

Pudotusputkireaktori koostuu sähkövastuksilla lämmitetystä reaktorista, kaasulähteestä, näytteen syötöstä ja mittalaitteista. Tutkittava näyte sekoitetaan ilmaan tai muuhun kaasuun, kuten puhtaaseen happeen. Kaasu-näyte-seos puhalletaan reaktorin yläpuolelta korkeaan lämpötilaan kuumennetun reaktorin läpi halutulla massavirralla. Painovoiman ja kaasun virtauksen vaikutuksesta näyte putoaa reaktorin läpi. Reaktorin jälkeen reaktiot sammutetaan ja näyte analysoidaan tilanteeseen sopivalla menetelmällä. Mikäli viipymäaikaa halutaan muokata, voi reaktorissa olla säädettävä syöttöputki, jolloin kaasuseos voidaan syöttää suoraan valittuun kohtaan reaktoria. Laitteiston yksinkertaistettu kaavakuva on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Pudotusputkireaktorin yksinkertaistettu perusrakenne (Akhtar et al, 2018).

Pudotusputkireaktorit noudattavat tiettyjä yleisiä peruseriaatteita. Niissä esiintyy eroja pitkälti liittyen siihen, mitä niillä on tarkoitus mitata ja millä tavoin mittaukset ja tulosten analysointi toteutetaan. Myös kaasun syötöissä ja esimerkiksi vesijähdytyksissä havaitaan eroja riippuen toteutetuista mittauksista. Tyypillisesti pudotusputkireaktorilla on tutkittu polttoainehiukkasten palamista. Reaktorilla tutkittava hiukkaskoko on tyypillisesti alle 200 μm . (Lehto 2007, 44)

Tilavuusvirta pidetään yleensä melko pienenä, jolloin kaasuvirtaus pudotusputkessa pysyy laminaarisena, eli $Re < 2200$. Tällöin kaasun mukana kulkevat hiukkaset kulkevat mahdollisimman suoraan reaktoriputken keskilinjaa pitkin, jolloin välttyään hiukkasten hajoamisilta reaktorin seinään törmäämisten seurauksena. Putken ympärillä on sähkövastuksia ja eristekerros. Sähkövastukset säädetään samaan lämpötilaan koko reaktorin pituudelta, jolloin tutkittava reaktio tapahtuu mahdollisimman isotermisissä olosuhteissa. Kaasun tilavuusvirta ja polttoaineen konsentraatio reaktorin läpi kulkevassa kaasussa pidetään niin pienenä, ettei polttoaineen tuoma lämmöntuonti vaikuta merkittävästi olosuhteisiin. Reaktorin lämpötilaa voidaan tyypillisesti säätää 1800 °C lämpötilaan asti, jolloin saadaan säätövaraa erilaisiin tilanteisiin. Esimerkiksi kivihiilen pölypoltossa ja leijukerroskattilassa vallitsevat olosuhteet ovat melko hyvin saavutettavissa pudotusputkireaktorilla. (Lehto 2007, 44)

Reaktioiden sammuttamiseen reaktorin jälkeen voidaan käyttää esimerkiksi nestetyyppellä tai vedellä toimivaa jäähdytintä, joka katkaisee reaktion ja laskee lämpötilan nopeasti. Reagoanut kaasuseos mukana kulkevine hiukkasineen analysoidaan käyttötarkoitukseen soveltuvilla mittalaitteilla. Tyypillisesti kaasuseoksesta pyritään erottelemaan pienhiukkaset. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi syklonierottimilla tai suodattimilla. Analysointi voidaan toteuttaa monella erilaisella tavalla. Putkiuunin eristeeseen voidaan myös tarvittaessa tehdä läpivientejä erilaisia mittausrakenteita kuten termoelementtejä varten. Eristeeseen voidaan myös tehdä ikkuna, jonka kautta reaktion optinen mittaaminen ja kuvaaminen on mahdollista. Reaktion aikaisen kuvaamisen lisäksi reaktorista tulleiden, sammutettujen hiukkasten tutkimista voidaan tehdä. Tällöin saadaan lisätietoa hiukkasien muutoksista, kuten niiden palamisasteesta reaktorissa. Mittaustulosten perusteella voidaan tehdä päätelmiä korkeassa lämpötilassa tietyssä ajassa tapahtuneista reaktioista. (Tolvanen 2007, 30)

2.2 Pudotusputkireaktorilla tyypillisesti tutkittavat ilmiöt

Periaatteessa pudotusputkireaktorilla voidaan tutkia hyvin monia aineita ja ilmiöitä, jotka tapahtuvat korkeissa lämpötiloissa. Tässä esitetään kirjallisuudessa esiin tulleet tyypilliset tutkittavat ilmiöt. Vaikka sinänsä tutkimusmahdollisuudet ovat erittäin moninaiset, on muistettava, että monimutkaisemmissa reaktioissa tutkittavan reaktion lisäksi toissijaisten reaktioiden määrä saattaa kasvaa, ja tarkat määritykset voivat muuttua vaativammiksi (Lehto 2007, 45).

2.2.1 Palaminen

Palamista on tutkittu useissa pudotusputkireaktorikokeissa (Yu et al 2008; Lei et al. 2012; Wangsheng et al, 2014; Tolvanen 2018). Palamista voidaan tutkia kontrolloidusti erilaisilla polttoaineilla ja erilaisilla kaasuseoksilla. Pudotusputkireaktorilla voidaan tutkia palamista matalassa tai korkeassa happipitoisuudessa. Happipitoisuuden lisäksi palamista voidaan säätää muokkaamalla polttoaineen viipymäaika reaktorissa. Näin saadaan tutkittua palamisen reaktioaikaa ja erilaisissa palamistilanteissa syntyviä lopputuotteita, kuten pienhiukkasia ja tuhkaa. Mittauksien avulla voidaan karakterisoinnin yhteydessä muodostaa malleja muun muassa polttoainehiukkasen koon kehityksestä palamisen aikana (Tolvanen 2018, 32).

2.2.2 Kaasutus ja haihtuvien mittaus

Kaasutuksessa kiinteässä olomuodossa oleva biomassa muuntuu kaasuksi korkeassa lämpötilassa. Kaasutuksessa syntynyttä kaasua voidaan käyttää polttoaineena erilaisissa sovelluksissa. Biomassan kaasutusta on tutkittu muun muassa pudotusputkireaktorikokeella, jossa syntyneen kaasun koostumusta analysoitiin mikrokaasukromatografian avulla (Yan et al. 2009, 303).

Mittauksia voidaan tehdä myös näyteaineesta haihtuville aineille. Tällöin analysoidaan näytteestä lämmön vaikutuksesta haihtuvia aineita.

2.2.3 Pyrolyysi

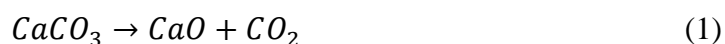
Pyrolyysi eli kuivatislaus on ilmiö, jossa aine muuttuu muotoaan termokemiallisen konversion avulla. Pyrolyysiä on tutkittu pudotusputkireaktorilla esimerkiksi suoritettaessa polttoaineen karakterisointia (Tolvanen 2018, 7). Pyrolyysi tapahtuu hapettomissa olosuhteissa ja on siten eri asia kuin palaminen, jossa haihtuvien haihtumista ja pyrolyysiä seuraa hapettuminen. Esimerkiksi biomassan pyrolyysissä ensin tapahtuneen kaasutuksen jälkeen pitkät hiilivetyketjut hajoavat lämpötilan vaikutuksesta, ja syntyy pienempiä hiilivety-molekyylejä. Näin voidaan saada aikaan kiinteistä aineista nestemäisiä ja kaasumaisia aineita sekä kiinteäjäännöksenä pieni määrä muita kiinteitä aineita. Lämpötilan suuruudella ja näytteen viipymäajalla on merkittävää vaikutusta siihen, mitä lopputuotteita pyrolyysireaktiossa saadaan. Esimerkiksi puusta saadaan matalammilla lämpötiloilla ja pidemmällä viipymäajoilla korkeampia pitoisuuksia jäännöshiiltä, kun korkeilla lämpötiloilla ja lyhyillä viipymäajoilla. Korkeammilla lämpötiloilla ja pienemmällä viipymäajoilla taas saadaan suurempia määriä nestemäisiä ja haihtuvia lopputuotteita. (Laitinen 2015, 14)

Pyrolyysi on hyödyllinen ilmiö erityisesti runsashiilisille aineille, joista voidaan sen avulla tuottaa erittäin hiilipitoisia aineita. Esimerkiksi kivishiilestä voidaan tehdä korkean lämpöarvon omaavaa koksia pyrolyysin avulla. Myös tervaa voidaan tuottaa hiilipitoisista aineista pyrolyysillä. Kivishiilen pyrolyysissä havaitaan myös, että korkeissa lämpötiloissa ja lyhyillä viipymäajoilla saavutetaan korkeita haihtuvien ja nestemäisten aineiden osuuksia lopputuotteissa. (Rađenović 2006, 316)

Pudotusputkireaktorilla saadaan aikaan pyrolyysin vaatimat olosuhteet. Tällöin reaktorissa kulkevan kaasun tulee olla ilman sijasta hapetonta kaasua, kuten typpeä. Pudotusputkireaktorissa on kuitenkin syytä huomata, että viipymäajat reaktorissa ovat verrattain pieniä, ja toisaalta lämpötilat korkeita. Etenkin polttoaineen karakterisointia varten tehtävissä mittauksissa voi pudotusputkireaktorilla tehtävät pyrolyysimittaukset tulla kyseeseen.

2.2.4 Kalsinointi

Kalsinointi on prosessi, jossa kalkkikivimurskaa poltetaan. Tällöin reaktiossa syntyy puhdasta, kiinteää kalkkia ja vapautuu hiilidioksidia. Kalsinointi on endoterminen, eli lämpöä sitova reaktio, jonka muodostumisentalpia $\Delta H = +182,1 \frac{kJ}{mol}$. Kalsinointi tapahtuu näin ollen parhaiten korkeissa lämpötiloissa, jolloin saadaan olosuhteet, joissa kalkkikiven rakenne hajoaa. Kalsinoinnin kemiallinen reaktioyhtälö on esitetty kaavassa 1.



Kalsinoinnin aikaansaamiseksi on hiilidioksidin osapaine kalkkihiukkasen pinnalla oltava pienempi, kuin kalkkikiven hajoamisesta seuraavan paineen. Hajoamista aiheutuva hiilidioksidin paine on riippuvainen lämpötilasta. Kalkkikivimurska on jauhettava kalsinointia varten riittävän pieneksi, jotta saadaan aikaan kyllin suuri reaktiopinta-ala. (Stanmore ja Gilot 2005, 1707)

Flash-kalsinointi tarkoittaa kalsinoinnin tapahtumista lyhyellä viipymääjällä ja pienellä hiukkaskoolla. Viipymäaika on flash-kalsinoinnissa < 3 s lämpötilojen ollessa välillä 823 K – 1023 K. Viipymäaika on lyhyempi ja kalkkikiven hiukkaskoko huomattavasti pienempi flash-kalsinoinnissa kuin hitaassa kalsinoinnissa. Myös lämpötila on matalampi. Hidas kalsinointi tapahtuu yli 1173 K lämpötilassa viipymääjan ollessa kahdesta neljään tuntia. Flash kalsinoinnissa syötettävän kalkkikiven hiukkaskoko on alle 100 μm , jolloin reaktiopinta-ala saadaan huomattavan korkeaksi suhteessa kalkkikiven massaan. Flash-kalsinointi myös suoritetaan reaktorilla, johon syötetään kalkkikivihiukkasia jatkuvalla syötöllä. (Sugiyono 2012, 1)

Flash-kalsinointia voidaan tutkia hyvin pudotusputkireaktorilla. Reaktion lyhyt viipymäaika, ja vaadittu lämpötila sopivat hyvin pudotusputkireaktorin toiminta-alueelle.

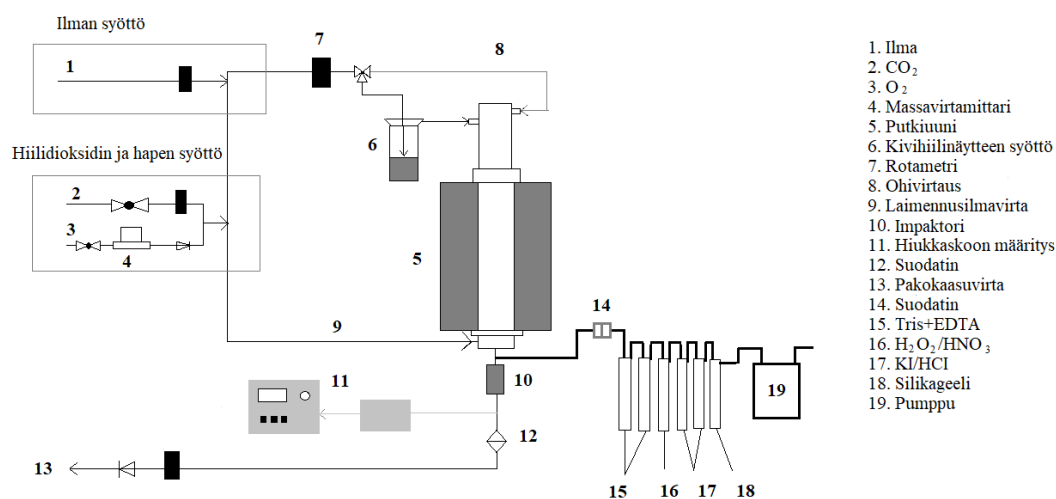
3 KÄYTÖSSÄ OLEVAT PUDOTUSPUTKIREAKTORIT

Yrityksillä ja yliopistoilla on käytössä erilaisin variaatioin varustettuja pudotusputkireaktoreja. Merkittävimmät erot muodostuvat siitä, mitä ilmiötä reaktorilla on tutkittu, sillä tämä asettaa myös vaatimukset reaktorin rakenteelle. Tässä käsitellyt pudotusputkireaktorit on jaoteltu niiden tutkimuskohteiden mukaan.

Tässä esitetään esimerkkejä käytössä olevista pudotusputkireaktoreista. Pudotusputkireaktorille ei ole olemassa mitään standardoitua mallia, joten erilaisia versioita löytyy lukuisasti. Tähän on pyritty valitsemaan esimerkkejä mahdollisimman erityyppisistä reaktoreista mittauksineen. Kunkin laitteiston kohdalla esitetään myös perusasiat tehdyistä mittauksista ja niihin käytetyistä mittausmenetelmistä.

3.1 Elohopeapäästöjen analysointi kivihiilen poltossa

Kivihiilen poltosta aiheutuvia elohopeapäästöjä on tutkittu seuraavanlaisella pudotusputkireaktorilaitteistolla. Pudotusputkireaktorin kaavakuva mittalaitteistoineen on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Elohopeapäästöjen analysointiin käytetyn pudotusputkireaktorin kaavakuva (Mukaien Lei et al. 2012, 733).

Hapettimena käytetään joko puhdasta ilmaa tai happea. Saatuja mittaustuloksia eri hapettimilla verrattiin tutkimuksessa keskenään. Osa kaasusta johdetaan näytteensyöttöön osan virratessa näytteensyötön ohi sekundaari-ilmana. Reaktoriin johdettavan kaasuseoksen tilavuusvirta on koko mittausten ajan 3 l/min. Tämän lisäksi kaasua johdetaan reaktorin loppupäähän laimentamaan reaktorista mittalaitteisiin virtaavaa kaasuseosta. (Lei et al. 2012, 733)

Reaktorin pituus on 1,22 m ja sen läpi kulkevan putken sisähalkaisija on 5,1 cm. Reaktori on säädetty stabiiliin lämpötilaan 1100 °C, jossa reaktiot tapahtuvat. Savukaasut suodatetaan ennen mittaustulosteeseen menoa lasikuitusuodattimella, johon osa palamisessa syntyneistä pienhiukkasista absorboituu. (Lei et al. 2012, 733)

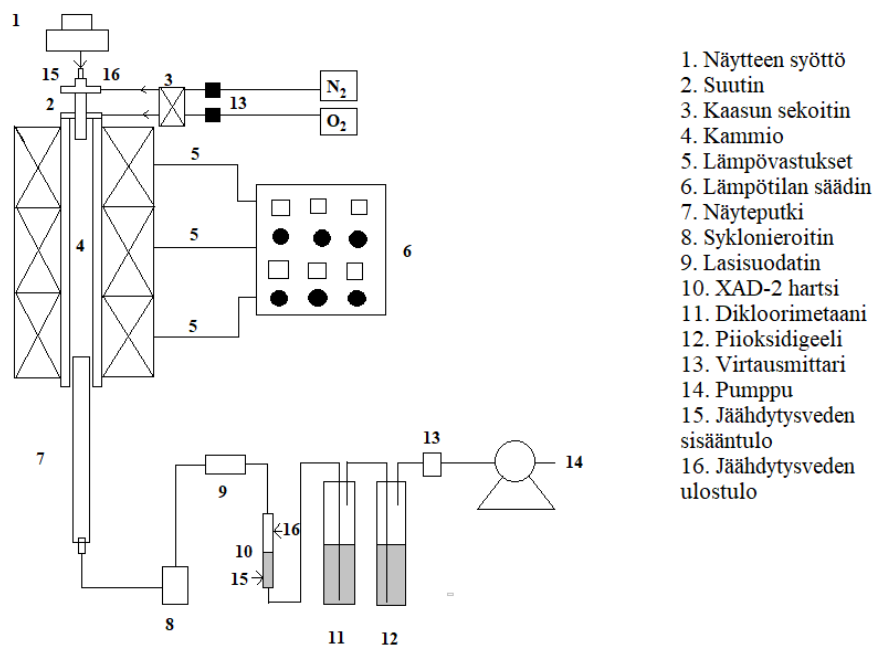
Reaktorista tulevasta laimennetusta savukaasusta 2,5 l/min virta johdetaan kuusiosaiseen näytteenottolaitteistoon, joka koostuu kuudesta eri aineita sisältävästä näytepullost. Näytteenottolaitteisto on suunniteltu erityisesti elohopeanäytteiden ottamiseen kaasuvirrasta. Kahdessa ensimmäisessä näytepullossa on Tris-EDTA puskuriainetta, yhdessä on vetyperoksidin 10% ja typpihapon 2% seosta, kahdessa on kaliumjodidihapon ja vetykloorihapon seosta ja viimeisessä on amorfista piioksidia eli silikageeliä. Laitteiston eri aineiden on tarkoitus absorboida elohopean eri ioneja savukaasuista, jolloin absorboituneiden hiukkasten määrän perusteella voidaan määrittää elohopeahiukkasten määrä kivihiilen savukaasuissa, ja sitä myöten kivihiilen polton elohopeapäästöt. (Lei et al 2012, 733)

Loppuosa savukaasuvirrasta menee mittausten ja suodattimen kautta pakokaasuvirtana ulos prosessista. Savukaasuissa olevia pienhiukkasia analysoidaan hiukkaskokoa määrittävällä mittalaitteella (Scanning mobility particle sizer), jolla kyettiin erottamaan 9-425 µm kokoisia hiukkasia. (Lei et al 2012, 733)

Tällä pudotusputkireaktorilla on tarkoitus saada aikaan näytteen täydellinen palaminen. Tästä syystä näytehiukkaset virtasivat kaasun mukana aerosoleina ja reaktoriin syötetyn kaasun tilavuusvirta pidettiin melko pienenä, jolloin saadaan poikkeuksellisen pitkä 60 s viipymäaika. (Lei et al 2012, 733)

3.2 Pienhiukkasten kartoitus hiilen ja jätevesilietteen palamisessa

Taiwanin aerosolien tutkimusyhdistyksen julkaisussa esitetään tutkimus, jossa pudotusputkireaktoria käytettiin hiilen ja jätevesilietteen poltosta aiheutuvien polysyklisten aromaattisten hiilivetyjen, eli PAH-yhdisteiden määrän analysointiin. Kyseisessä tutkimuksessa pudotusputkireaktoriin syötettiin Kiinan Wuhanista peräisin olevaa yhdyskuntajätevesilietettä, sekä kivihiiltä. Reaktorin loppupäähän asetetuilla suodattimilla analysoitiin syntyneiden PAH-yhdisteiden määriä. Pudotusputkireaktorin kaavakuva on esitetty kuvassa 3. (Wangsheng et al. 2014, 1161)



Kuva 3. Hiilen ja jätevesilietteen palamisen hiukkaspäästöjen kartoitukseen käytetyn pudotusputkireaktorin mallikuva (Mukaiillen Wangsheng et al. 2014, 1162).

Tutkimuksessa käytetty liete ja kivihiili kuivattiin ja jauhettiin alle 74 µm kokoisiksi hiukkasiksi, jonka jälkeen aineet sekoitettiin tutkittavaksi polttoaineseokseksi massasuhteissa 0/100, 30/70, ja 100/0. Polttoainenäyte sekoitettiin 0,3 g/min nopeudella reaktoriin menevään primääri ilmavirtaan MFEV-10 Sankyo Piotech Micro Feeder

syöttimellä (Sankyo Piotech Co, 2020). Primäärisen ilmavirran tilavuusvirta oli 1 l/min. Kaasun sekoittimesta reaktoriin ohjattiin myös suuttimen kautta sekundaari ilmavirta tilavuusvirralla 4 l/min. Tämä sekoittuu primääri-ilmavirran ja näytteen seokseen ennen reaktoria. (Wangsheng et al. 2014, 1161)

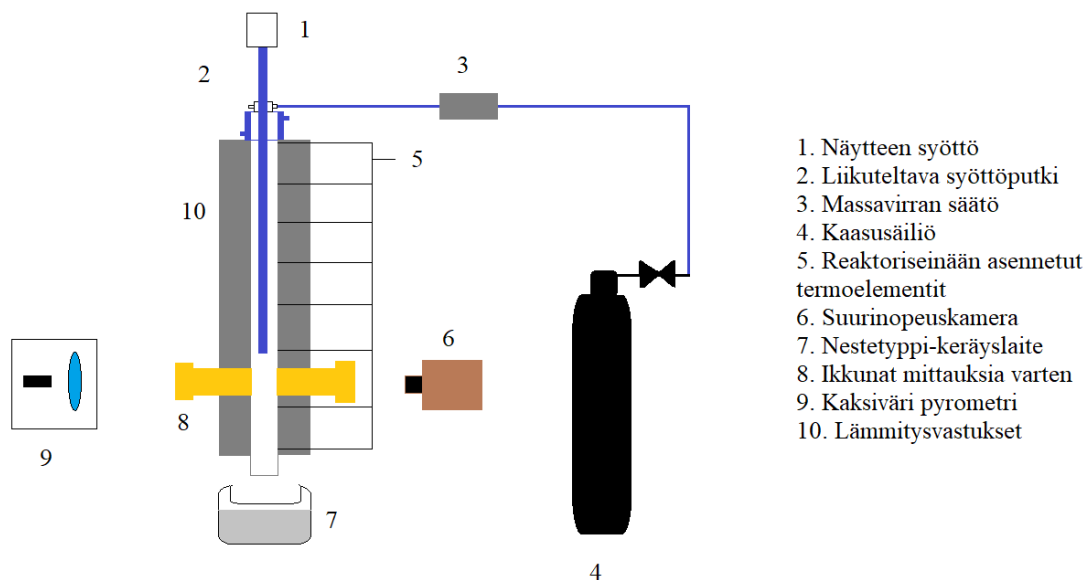
Käytetty pudotusputkireaktori on varustettu vesijäähdytyksellä. Näin saadaan minimoitua kemiallisten reaktioiden tapahtuminen ennen polttokammiota, jossa reaktiot halutaan tapahtuvan. Reaktori on tässä laitteistossa 2 m pitkä. Putki on sisähalkaisijaltaan 56 mm. Lämmitys tapahtuu sähkövastuksilla, joiden lämpötilat on säädetty samaksi lämpötilansäätölaitteella. Reaktorin lämpötila oli 950 °C - 1250 °C ja mittauksissa näytteen viipymäaika reaktorissa oli 2 s. (Wangsheng et al 2014, 1161)

Reaktorin jälkeen 5 l/s kaasuvirta ohjataan näytteenottolaitteistoon. Tämä laitteisto koostuu jäähdytysputkesta, suodattimista, sekä dikloorimetaania ja piioksidia sisältävistä pulloista, joihin tutkittujen hiukkasten on tarkoitus absorboitua. Absorboituneiden hiukkasten määrän avulla tehtiin johtopäätökset palamisessa syntyneiden PAH-yhdisteiden määrästä. Pumpulla saatiin aikaan haluttu ilmavirta, jota mitattiin tilavuusvirtamittareilla. (Wangsheng et al 2014, 1162)

3.3 Kiinteiden polttoaineiden karakterisointi

Tampereen Teknillisellä Yliopistolla on ollut tutkimuskäytössä pudotusputkireaktoreja. Henrik Tolvanen esittää väitöskirjassaan erään Tampereen Teknillisessä Yliopistossa aiemmin käytössä olleesta pudotusputkireaktorista edelleen kehitetyn version, jolla tehtiin kiinteiden polttoaineiden karakterisointia. Polttoaineina käytettiin Suomessa käytössä olevia kiinteitä polttoaineita. Näitä polttoaineita olivat hiili, turve, raaka puu, sekä erilaiset puupolttoaineet. Kiinteät polttoaineet jauhettiin polttoainepölyksi ennen syöttämistään reaktoriin, jolloin polttoainepartikkelien koot osuvat välille 100 µm - 125 µm. Pudotusputkireaktoria käytettiin mittaamaan polttoainehiukkasten palamisen sekä pyrolyysin aikaista massan kehitystä, polttoainehiukkasten pintalämpötilaa, sekä polttoainehiukkasten geometrian muutosta. Pyrolyysissä kaasuna käytettiin puhdasta typpeä palamisen estämiseksi. Palamisessa taas käytettiin hapen ja typen seosta.

Mittauksissa käytettiin hyväksi suurnopeuskameraa. Kaavakuva tästä laitteistosta esitetään kuvassa 4. (Tolvanen 2018, 29-32)



Kuva 4. Pudotusputkireaktori, jolla tutkittiin kiinteitä polttoaineita suurnopeuskameran avulla. (Tolvanen 2018, 30)

Sähkövastuksilla lämmitetty reaktori on 65 cm pitkä. Reaktorin eristeen läpi on sijoitettu termoelementtejä eri korkeuksille, joiden avulla saadaan mitattua reaktion lämpötilaprofiilit kussakin mittauksessa. Kaasun todellisen lämpötilan selvittämiseksi on tehtävä joitakin korjauksia, sillä termoelementtejä ei voitu reaktorin rakenteen vuoksi varustaa säteilysuojilla. (Tolvanen 2018, 30) On siis huomioitava, että läpiviennit putkiuunin eristeen läpi aiheuttavat säteilylämmönsiirrollisia virheitä mittauksiin, jotka korjataan tuloksiin laskennallisesti.

Näytteen syöttö tapahtuu syöttimellä, jota voidaan liikuttaa eri korkeuksille. Näin voidaan muunnella viipymäaika tilavuusvirran muuntelun lisäksi myös kasvattamalla tai lyhentämällä pituutta, jonka näyte on korkeassa lämpötilassa. Reaktorin ulostulossa kaasu jäähdytetään nestetyyppi-jäähdyttimellä. (Tolvanen 2018, 29)

Tilavuusvirta kaasulle oli 273,15 K lämpötilassa 1,585 l/min. Kaasun tiheyden muutosten vuoksi tilavuusvirrat ovat suurempia korkeammassa lämpötiloissa. Reaktori säädettiin

pyrolyysin mittauksissa lämpötiloihin 973 K - 1173 K ja palamisessa lämpötilaan 1123 K. Kaasun keskimääräinen nopeus putkessa oli 0,17 m/s, 0,20 m/s ja 0,21 m/s. Kaasuun syötettiin näyteainetta noin 0,005 g/min. Virtausnopeuksien avulla voidaan määrittää kaasun reaktorissa viettämä aika reaktorin pituuden perusteella. Suurpiirteisesti voidaan havaita, että reaktioaika on kaikissa mittauksissa melko pieni. Hiukkasten reaktioaika reaktorissa riippui paljolti näytteenä käytettävästä polttoaineesta, mutta kaikissa mittaustuloksissa se oli välillä 0,6-2,0 sekuntia. (Tolvanen 2018, 30)

Näissä mittauksissa käytettiin mittalaitteena AVT Marlin 145-B2 suurnopeuskameraa. Kamerassa on mustavalkoinen CCD-kenno, jonka resoluutio on 1380×1090 pikseliä. Reaktorin eristeeseen on sijoitettu mittausikkuna putken kummallekin puolelle. Ikkunan kohdalle sijoitetulla suurnopeuskameralla mitataan reaktorissa kulkevien hiukkasten geometriaa ja nopeutta. Mittauksissa käytettiin hyvin erilaisia polttoaineita, joiden hiukkasten koko ja geometria erosivat toisistaan huomattavasti. Hiukkasen geometria taas vaikuttaa siihen, miten se liikkuu reaktorissa tapahtuvan virtauksen ja painovoiman vaikutuksesta. Tästä syystä suurnopeuskameralla saavutettiin merkittävää etua mittauksissa, sillä sen avulla hiukkasten nopeuksia voidaan selvittää suoraan mittaamalla laskennallisiin liikeyhtälöihin perustuvan ratkaisun lisäksi. (Tolvanen 2018, 31)

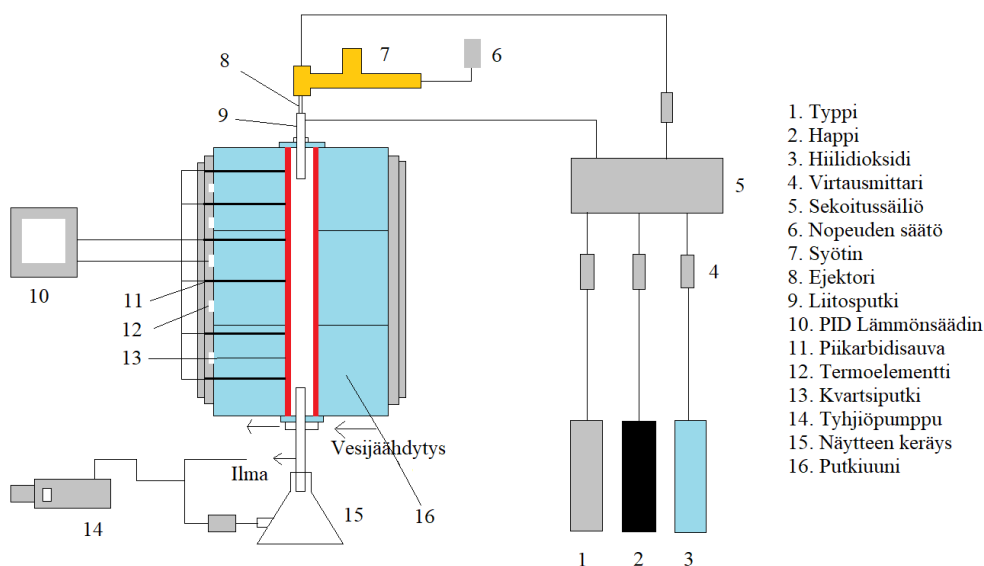
Mittauksissa myös kartoitettiin nimenomaan hiukkasten geometrian kehitystä palamisen aikana, jonka suurnopeuskamera mahdollistaa. Mittausikkunoiden kautta suoritettiin mittauksia myös kaksiväripyrometrillä (two color pyrometer). Kaksiväripyrometri mittaa reaktorissa kulkevien hiukkasten säteilyä kahdella eri aallonpituuskaistalla. Kaksiväripyrometrin avulla voidaan määrittää hiukkasten reaktion aikainen pintalämpötila. (Tolvanen 2018, 31)

3.4 Kaoliniitin flash-kalsinointi

Kiinteiden polttoaineiden palaminen, kaasutus ja muut vastaavat reaktiot tuottavat haitta-aineita, kuten natriumia, kaliumia ja raskasmetalleja. Nämä voivat aiheuttaa vaurioita esimerkiksi tulipesään ja voivat olla vaarallisia päästessään ympäristöön. Tutkijat Nanjing Normal Universitystä ja Southeast Universitystä Kiinasta tutkivat näiden

aineiden absorboimista kaoliniitin flash-kalsinoinnin avulla käyttäen pudotusputkireaktoria. (Yun et al 2019, 1)

Ideana on suorittaa pudotusputkireaktorilla flash-kalsinointi kaoliniitille. Tämä tapahtuu useassa vaiheessa, joissa kaoliniitti muuntautuu ja vapauttaa hydroksyyliiryhmiä. Hydroksyyliiryhmien poistaminen kaoliniitista saa sen absorboimaan esimerkiksi raskasmetalleja. Siten siis kaoliniitti toimii monivaiheisen flash-kalsinoinnin aikana haitallisten aineiden absorboijana. Jäljelle jäävät hiukkaset voidaan erotella kaasusta, jolloin raskasmetallit saadaan talteen. Tutkimuksessa käytetyn pudotusputkireaktorin kaavakuva esitetään kuvassa 5. (Yun et al 2019, 1)



Kuva 5. Kaoliniitin flash-kalsinoinnin tutkimiseen käytetty pudotusputkireaktori (Mukaillen Yun et al. 2019, 4).

Tutkimuslaitteiston reaktoriosa on 1740 mm pitkä. Reaktorin läpi kulkee kvartsisista valmistettu reaktioputki, jonka sisähalkaisija on 44 mm. Lämpötilan mittausta tapahtuu reaktoriin sijoitetuilla termoelementeillä. Lämpötilaa puolestaan säädetään PID-säätimellä (Proportional-Integral-Differential) välillä 800 °C - 1300 °C. Viipymäaika voidaan säätää muuttamalla kaasuvirran suuruutta. Viipymäaika riippuen kaasuvirran

suuruudesta oli välillä 0,5 s - 3,0 s. Kaasua syötetään reaktoriin kolmesta kaasupullosta, joista yhdessä on typpeä, yhdessä happea ja yhdessä hiilidioksidia. (Yun et al. 2019, 3)

Näytteen syöttö tapahtuu ruuvisyöttimellä, jolla kaoliniittipölyä syötettiin mittauksissa 1,5 g/min nopeudella kaasuun. Kaoliniittihiukkasten koko mittauksissa oli välillä 0,70 μm - 20,00 μm jakautuen kuitenkin siten, että 90 % näytehiukkasista oli < 8,99 μm , 50% < 2,76 μm ja 10 % < 1,18 μm . Reaktorista tulleet kalsinointituotteet kerättiin kaasuseoksesta lasikuitusuodattimella varustetulla hitauserottimella. Sekä putken alkupää, että loppupää on varustettu vesijäähdytyksellä. Kaasuvirtaus saadaan aikaan laitteiston loppupäähän sijoitetulla alipainepumpulla. Analysointi suoritettiin hyödyntämällä TG-DSC, XRD, FTIR, sekä NMR analysointimenetelmiä. (Yun et al. 2019, 1)

3.5 Yhteenveto olemassa olevista pudotusputkireaktoreista

Käytössä olevista pudotusputkireaktoreista löytyy kaikista tietyt komponentit. Näitä ovat putkiuuni eli itse reaktori, reaktoriputki, joka kulkee reaktorin lävitse, kaasunsyöttö, näytteesyöttö, sekä reaktioiden jälkeinen näytteen analysointi. Yleensä myös saadaan käytettävä kaasua kaasupulloista, jotka sisältävät puhtaita kaasuja. Näin kaasuseos saadaan tarkoin säädettyä halutuksi koostumukseltaan.

Merkittävimmät erot reaktorien välillä esiintyvät laitteiston koossa ja ennen kaikkea sen sisältämissä mittalaitteissa. Mittalaitteiden vaatimukset liittyvät konkreettisesti mitattavaan ilmiöön ja siihen, mitä siitä halutaan mitata, joten tyypillisesti samaa ilmiötä tutkivat pudotusputkireaktorit sisältävät saman tyyppisiä mittalaitteita. Lämpötilaprofiilin mittaaminen tapahtuu usein termoelementeillä. Reaktoriosan lämpötilat osuvat tässä tarkastelluilla reaktoreilla välille 800 °C – 1300 °C ja pituudet välille 60 mm – 2000 mm. Viipymäaika on tyypillisesti lyhyt, sekunnin murto-osista muutamiin sekunteihin. Kuitenkin joissakin reaktoreissa viipymäaika on pidempikin. Reaktioaikaa kyetään säätämään virtausnopeuden sekä säädettyä näytteesyöttöputken avulla. Käytännössä putkiuunin pituus asettaa fyysisen rajoitteen viipymäajalle, sillä myös painovoima vaikuttaa siihen.

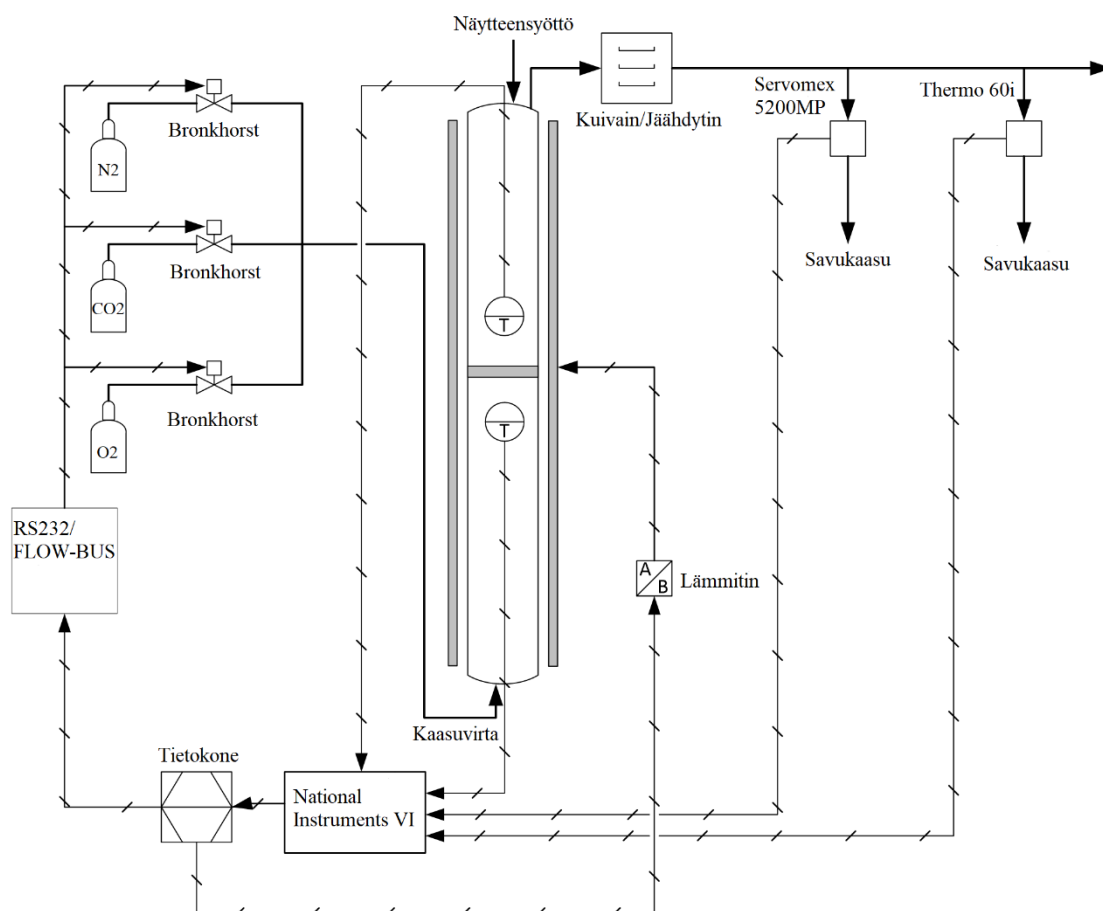
Hiukkaskoko on pudotusputkireaktorikokeissa käytännössä aina hyvin pieni. Pienimmät hiukkaset voivat olla jopa alle mikrometrin luokkaa. Monissa tapauksissa hiukkaset ovat puolestaan muutaman sadan mikrometrin kokoluokkaa. Myös kaasun massavirrat ovat melko pieniä, asettuen muutaman litran minuuttivauhtiin, näytteensyötön ollessa gramman murto osista muutamaan grammaan minuutissa.

Tutkimuksissa käytetyiksi mittalaitteiksi voidaan todeta termoelementit, erilaiset suodattimet, ja erilaiset kaasuanalysaattorit. Reaktion aikaisia mittauksia tehdään suurnopeuskameroilla, joiden avulla myös reaktioaika voidaan laskemisen sijaan mitata suoraan reaktion aikana.

Voidaan siis todeta, että maailmalla käytössä olevat pudotusputkireaktorit soveltuvat tutkimuksiin, joissa halutaan selvittää kiinteälle, pieneksi jauhetulle aineelle kuumassa lämpötilassa ja lyhyessä ajassa tapahtuvat reaktiot ja reaktionopeudet. Myös näiden reaktioiden hyödyntämistä erilaisissa tarkoituksissa, kuten päästöjen vähentämisessä voidaan selvittää.

4 BENCHSCALE-LAITTEISTO

LUT-Yliopiston energiategniikan laboratorionsta löytyy BenchScale-laitteisto, jota voi hyödyntää pudotusputkireaktorin suunnittelussa. Kaavakuva laitteistosta on esitetty kuvassa 6. Laitteistoa on käytetty LUT-yliopistolla tehdyissä tutkimuksissa, joissa on tutkittu korkeissa lämpötiloissa tapahtuvia reaktioita (Partanen 2013, 18; Nikku et al. 2019, 3).



Kuva 6. Yliopistolta löytyvän BenchScale-laitteiston prosessikaavio.

Laitteisto sisältää pudotusputkireaktorille tyypillisiä komponentteja ja mittalaitteita, mutta mittauksissa näyte ei ole virrannut reaktorin lävitse, vaan on ollut sijoitettuna paikalleen putken sisällä olevalle arinalle. Tässä esitetään katsaus laitteistoon liittyvistä komponenteista.

4.1 Putkiuuni

Laitteistoon kuuluu pienen kokoluokan putkiuuni, joka toimii laitteistossa reaktoriosana.

Kuva putkiuunista esitetään kuvassa 7.



Kuva 7. BenchScale-laitteiston 60 cm pitkä putkiuuni.

Olemassa oleva putkiuuni on sisähalkaisijaltaan $\text{\O}100$ mm ja ulkohalkaisijaltaan $\text{\O}200$ mm. Putkiuuniin kuuma osuus on pituudeltaan 600 mm ja se lämpenee 3,3 kW lämpövastuksilla. Maksimilämpötila on $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ eli 1373 K. Putkiuuni on mahdollista avata pituussuunnassa. Termoelementtejä voidaan asettaa sen ylä- ja alapäästä mittaamaan uunin sisäisiä lämpötiloja.

4.2 Analysaattorit

4.2.1 SERVOMEX 5200 MP



Kuva 8. Servomex 5200 MP analysaattori.

SERVOMEX MINIMP 5200 analysaattori on tarkoitettu hapen ja hiilidioksidin määrien analysointiin kaasuseoksesta. Laitteella voidaan mitata hiilidioksidin ja hapen määrää massaprosenteissa kaasuseoksesta. Analysaattori on suunniteltu sopimaan moniin käyttötarkoituksiin, kuten lääketieteeseen, laboratoriotutkimuksiin, sukelluslaitteiden hapentuotantoon, sekä palamisen analysointiin. Laitteella on käytettävissä kaksi mittauskonfiguraatiota, joita ovat teollinen hapen mittaus ja hiilidioksidin mittaus.

Teollisessa hapenmittauksessa (Industrial oxygen sensor) mitataan kaasuseoksesta hapen tilavuusprosentti. Hapen tilavuusprosentin mittaamiseen käytetään paramagneettisia antureita. Tilavuusprosentti voidaan mitata väliltä 0-100 % tarkkuudella $\pm 0,1$ %. Mittausvirhe on tässä tapauksessa $\pm 0,1$ %.

Hiilidioksidin määrää mitataan infrapuna-antureilla. Hiilidioksidin tilavuusprosentti saadaan joko prosentteina tai yksikössä ppm. Mittausväli on hiilidioksidille 0-100% tarkkuudella $< 0,1 \%$. Virhe mittauksissa on $\pm 2 \%$.

4.2.2 Thermo Scientific, Model 60i NDIR kaasuanalysointilaite

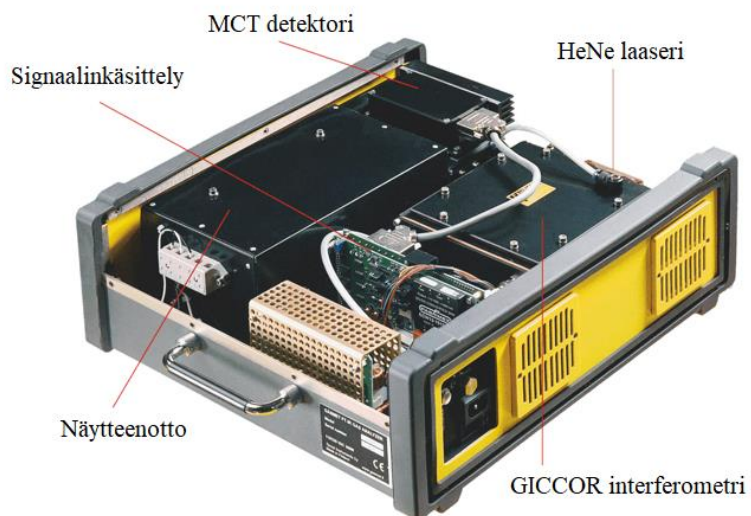


Kuva 9. Thermo 60i kaasuanalysointilaite.

Thermo Scientific, Model 60i NDIR kaasuanalysointilaiteella voidaan mitata pitoisuuksia useammasta kaasusta. Mitattavia kaasuja ovat hiilimonoksidi, typpimonoksidi, typpidioksidi ja rikkidioksidi. Analysointilaiteissa hyödynnetään kemiallista kennoa, sekä paramagneettista teknologiaa. Kaasujen määrä saadaan yksikössä ppm. (The Thermo Scientific™, 2020)

4.2.3 FTIR-Analysointilaite

Kaasujen analysointiin voi käyttää myös FTIR-analysointilaitea. Analysointilaiteella voidaan mitata pitoisuuksia monesta eri kaasusta. Kuvassa 10 näkyy analysointilaiteen keskeisimmät komponentit.



Kuva 10. FTIR-analysaattori

Analysaattorilla voidaan mitata monien aineyhdisteiden pitoisuuksia kaasuseoksissa. Taulukossa 1 on esitetty FTIR kirjasto, jossa näkyy mitattavat aineet ja niiden suurimmat mitattavissa olevat pitoisuudet. Muista tässä esitetyistä analysaattoreista poiketen FTIR-analysaattorilla voidaan mitata myös kosteutta, joten sillä mitattavaa kaasua ei ole kuivattava ensin.

Taulukko 1. FTIR analysaattorilla mitattavat aineet ja mittauslaitteen antamat maksimipitoisuudet.

Nykyinen FTIR kirjasto

Rakennekaava	Aine	Maksimi-arvo
H ₂ O	vesi	26 %
CO ₂	hiilidioksidi	20 %
CO	hiilimonoksidi	5000 ppm
SO ₂	rikkidioksidi	2000 ppm
NO	typpioksidi	2000 ppm
NO ₂	typpidioksidi	200 ppm
NH ₃	ammoniakki	100 ppm
HCl	vetykloridi	50 ppm
HF	vetyfluoridi	50 ppm
CH ₄	metaani	500 ppm
C ₂ H ₆	etaani	100 ppm
C ₂ H ₄	eteeni	100 ppm
C ₃ H ₈	propaani	100 ppm
C ₆ H ₁₄	heksaani	100 ppm
CHOH	formaldehydi	140 ppm
CH ₃ OH	metanoli	500 ppm
CH ₃ CH ₂ OH	etanoli	500 ppm
HCOOH	metaanihappo	200 ppm
CH ₃ COOH	etikkahappo	200 ppm
CH ₃ COOCH ₃	metyyliasetatti	200 ppm
CH ₃ COOC ₂ H ₅	etyyliasetatti	200 ppm
C ₅ H ₄ O ₂	furfuraali	200 ppm
C ₆ H ₅ OH	fenoli	200 ppm
CH ₃ CHO	asetaldehydi	200 ppm

Zirkoniumoksidisensori

O ₂	happi	21 %
----------------	-------	------

4.3 Massavirtasäätimet

Kaasuja voidaan syöttää massavirtasäätimillä, joita löytyy kolme kappaletta mallia Bronkhorst F-201. Massavirtasäätimien avulla voidaan syöttää eri kaasuja, kuten typpeä N_2 , happea O_2 sekä hiilidioksidia CO_2 halutulla massavirralla. Massavirtasäätimien kaasuvirrat ilmaistaan yksikössä l/s , eli normaalilitroina sekunnissa. Tässä tapauksessa normaalitilassa olevalla kaasulla tarkoitetaan $0^\circ C$ lämpötilassa ja $101,3$ kPa paineessa olevaa kaasua. Typpeä voidaan syöttää tilavuusvirralla $0,008 \dots 0,4$ l/s , happea $0,00125 \dots 0,0625$ l/s ja hiilidioksidia $0,005 \dots 0,25$ l/s .

4.4 Lasiputki

BenchScale-laitteistoon kuuluu myös arinalliset lasiputket. Lasiputket voidaan asettaa putkiuunin sisään valmiiksi löytyvillä kiinnitysratkaisuilla. Putkia löytyy ulkohalkaisijalla 50 mm ja 30 mm seinämän paksuuden ollessa $2,5$ mm. Lasiputken arinalle on asetettu mitattavaksi ainakin 150 μm ja sitä suurempia hiukkasia. Kuitenkin suurten tai muodoltaan epäsäännöllisten hiukkasten reaktioiden mittaaminen on vaikeaa. Kiinteälle, jauhetulle näyteaineelle tapahtuvia reaktioita voidaan tarkastella siten, että näyte pysyy paikallaan arinalla kaasuvirran virratessa putken läpi mittauksien ajan.

Valmiiksi löytyvät lasiputket eivät sovellu reaktioputkeksi pudotusputkireaktoriin, sillä niiden keskellä on arina, jossa näytteen on tarkoitus olla paikallaan kuumennuksen ajan. Vastaavia putkia voidaan kuitenkin käyttää mittojensa puolesta suuntaa antavina sellaisille arinattomille putkille, jotka soveltuvat putkiuunin sisään asetettaviksi reaktioputkiksi pudotusputkessa.

4.5 Suurnopeuskamera

Käytöstä löytyy kuvan 11 mukainen Phantom Micro M310 suurnopeuskamera.



Kuva 11. Phantom Micro M310 suurnopeuskamera

Minimivalotusaika kameralla on 1 μ s ja maksiminopeus 650000 kuvaa sekunnissa. Kameran korkein mahdollinen resoluutio on 1280 \times 800 pikseliä nopeudella 3200 kuvaa sekunnissa. CMOS 1Mpx anturi on yksivärinen, eli kuvat ovat mustavalkoisia. Tämän kameran etuihin voi lukea, että sillä voidaan kuvata heikommassa valaistuksessa, kuin monnilla muilla suurnopeuskameroilla.

Korkeissa lämpötiloissa suoritettavaa kuvaamista auttaa 525 mm pitkä ja halkaisijaltaan 20 mm oleva endoskooppi. Tämä mahdollistaa kuvaamisen jopa 1600 °C lämpötiloissa.



Kuva 12. Endoskooppi.

Endoskoopissa on vesijäähdytteinen teräsvaippa ja sen irrotettavat linssit ovat jäähdytettävissä joko tyypellä tai ilmalla. Suurnopeuskameran kuvausala endoskoopin kanssa on 40 °.

4.6 Tulosten kerääminen

Mittaustuloksia voidaan ohjata ja taltioida National Instrumentsin LabView ohjelmistolla. Saman valmistajan tiedonkeruujärjestelmällä (Data Acquisition System) siirretään mittalaitteiden signaalit tietokoneohjelmalla luettavaan muotoon.

5 PUDOTUSPUTKIREAKTORIN SUUNNITTELU

5.1 Reaktiot, jotka on kyettävä mittaamaan

Suunniteltaessa pudotusputkireaktoria, on määriteltävä, mitä reaktioita laitteistolla ainakin halutaan mitata. Tavoitteena on mittausten monipuolisuus, joten otetaan tarkoituksiksi mitata muutamaa erityyppistä reaktiota. Asetetaan suunniteltavalle pudotusputkireaktorille tavoitteeksi pystyä mittaamaan ja analysoimaan palamista ja pyrolyysiä. Laitteistolla olisi kyettävä suorittamaan karakterisointi kiinteille polttoaineille. Painopisteeksi otetaan biopolttoaineet siitä syystä, että kotimaassa ne ovat tärkeässä asemassa. Fossiilisten polttoaineiden, erityisesti hiilen palamisesta on myös jo ennestään lukuisia tutkimuksia ja julkaisuja, jotka on toteutettu vastaavalla laitteistolla. Näiden lisäksi on kyettävä tekemään mittauksia flash-kalsinointiin liittyen. Esimerkiksi flash-kalsinoinnin kalsinointinopeus tulisi pystyä määrittämään.

5.2 Mitattavien reaktioiden asettamat mitoitusarvot

Hiukkasten viipymääjalle on lukuisia korrelaatioita riippuen tutkimuksesta ja tutkituista reaktioista. Viipymäaika riippuu merkittävästi monista tekijöistä, kuten hiukkasten koosta, kaasuvirrasta, reaktioista ja massahäviöstä reaktioiden aikana. Tästä syystä laskennalliset mallit eri mittauksissa eroavat merkittävästi toisistaan. Aiemmista tutkimuksista voidaan havaita viipymäajat, jotka ovat olleet riittäviä kyseisissä mittauksissa. Kiinteän polttoaineen karakterisoinnissa biopolttoaineita tutkittiin 1,2 s viipymääjalla reaktorin ollessa 65 cm pitkä (Tolvanen, 2018). Flash-kalsinointi taas tapahtuu 0,5 s - 3,0 s reaktioajassa. On tarkasteltava, saataisiinko 60 cm pitkällä reaktorilla riittävät viipymäajat säätämällä kaasuvirtauksen suuruutta.

Reaktioita huomioimatta voidaan laskea viipymäaika reaktorin mittojen, aineominaisuuksien, hiukkaskoon, sekä muiden tunnettujen arvojen perusteella. Tämä voidaan laskea erilaisille hiukkasille laminaarisessa virtauksessa seuraavien kaavojen perusteella. (Sohn & Moo, 2009, s 16)

$$v_t = \frac{d_h^2 g (\rho_h - \rho_k)}{18\mu} \quad (2)$$

$$v_h = v_k + v_t \quad (3)$$

$$t = \frac{L}{v_h} \quad (4)$$

Missä v_t on hiukkasen terminaalinopeus, d_h on hiukkasen keskimääräinen halkaisija, g on putoamiskiihtyvyyden, ρ_h on näytehiukkasen tiheys, ρ_k on kaasun tiheys, μ on kaasun viskositeetti, v_h on hiukkasen nopeus, v_k on kaasun nopeus putken keskellä, L on reaktorin pituus ja t on reaktioaika.

Käytetään laskuissa kaasun tiheytenä ilman tiheyttä reaktorin lämpötilassa. Hiukkasen tiheys saadaan mitattavan aineen tiheytenä. Laskuista tehdään exceliin laskentatyökalu, jolla voidaan testata eri mitoitussarjoja ja niitä vastaavia nopeuksia sekä viipymäaikoja. Muodostetaan laskennan perusteella sopiva konfiguraatio, jolla reaktorin mitat, kaasuvirran suuruus ja viipymäaika saadaan sopiviksi tässä haluttuun käyttötarkoitukseen.

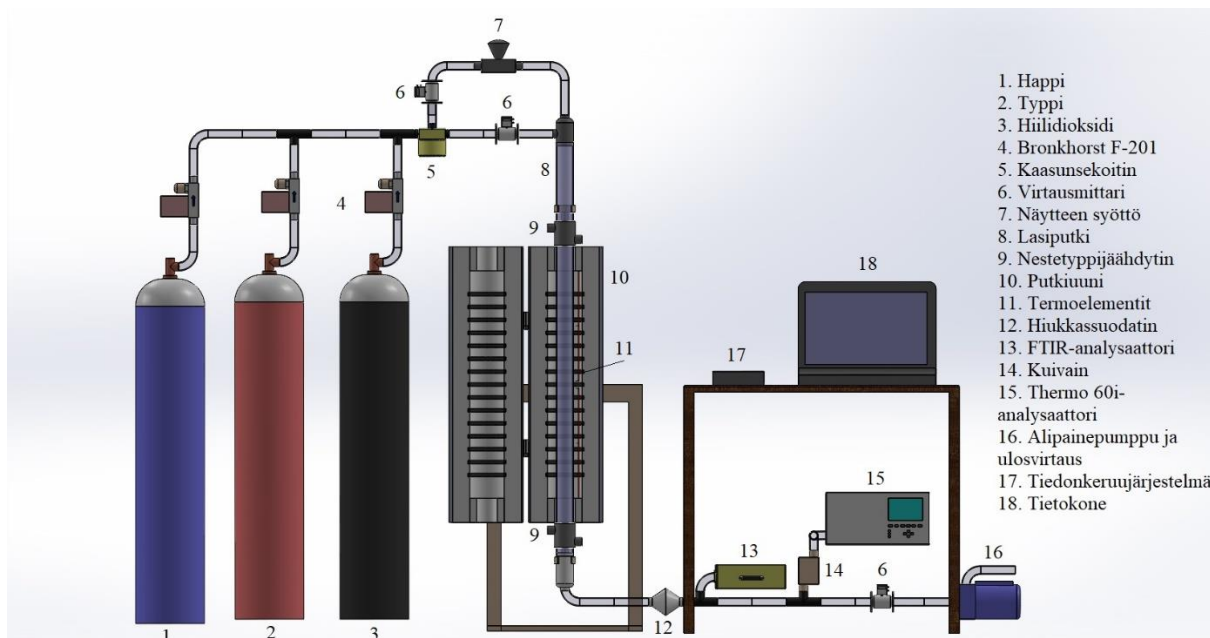
Tarkastellaan 60 cm pitkää reaktoria reaktoriputken sisähalkaisijan ollessa 45 mm. Laskennalla saadaan kaasun tilavuusvirralla 1,5 nl/min 1373 K lämpötilassa laskettua reaktiottomat viipymäajat kalkille ja kotimaiselle puupölylle. Kalkkipölyn hiukkaskoon ollessa 50 μm , saadaan näissä olosuhteissa viipymäajaksi 2,70 s ja puupölyn hiukkaskoon ollessa 120 μm , tulee viipymäajaksi 2,64 s. Tiheyksinä on tässä käytetty kalkkikivelle 2700 kg/m^3 ja puulle 500 kg/m^3 . On kuitenkin huomioitava, että nämä viipymäajat ovat vain yksinkertaistettuja arvioita tarkan viipymäajan ollessa mahdollista määrittää vain mittaamalla.

Voidaan todeta, että 60 cm pituinen reaktori on pituudeltaan riittävä. Kaasuvirtaa on mahdollista säätää, jolloin reaktioaikaan voidaan vaikuttaa. Reaktoriputkeksi valitaan halkaisijaltaan 50 mm lasiputki, jonka seinämän paksuus on 2,5 mm.

5.3 Pudotusputkireaktorin kokoonpano

Reaktoriosa muodostuu 600 mm pituisesta putkiuunista. Sopivalla kiinnitysratkaisulla kiinnitetään putkiuunin sisään lasiputki. Putki on pituudeltaan koko putkiuunin sekä kiinnitysratkaisun vaatiman pituuden, eli 1200 mm. Reaktoriputken yläpäähän laitetaan

liitännät kaasulle, sekä näytteensyötölle. Mallikuva suunnitellusta reaktorista esitetään kuvassa 13.



Kuva 13. Suunniteltu pudotusputkireaktori konfiguraatiolla, jossa analysointi toteutetaan FTIR- ja Thermo 60i-analysaattoreilla. Huomioitavaa on, että putkiuuni on kuvassa avattuna.

Kaasun syöttö tapahtuu kolmella Bronkhorst F-201 massavirtasäätimellä, jotka ovat kytkettynä happi-, hiilidioksidi-, sekä typpikaasupulloihin. Massavirtasäätimillä voidaan säätää haluttu kaasuseos ja massavirta normaalilitroina sekunnissa reaktoriin. Massavirtojen säätö suoritetaan tietokoneella käyttäen FLOW-BUS liitäntää.

Kaasut sekoitetaan kaasunsekoitussäiliössä, josta kaasuseos ohjataan primääri- ja sekundaarikaasuiksi. Noin kolmasosa reaktoriin virtaavasta kaasusta johdetaan primäärivirtana näytteensyöttöön, ja loput sekundaarivirtana suoraan reaktorin alkuun. Kaasuvirran suuruutta mitataan virtausmittareiden avulla. Näytteensyöttö primäärivirtaan tapahtuu ruuvisyöttimellä, jonka avulla näyteaine sekoitetaan kaasuun. Reaktorin ylä- ja alapäihin asetetaan nestetyyppiäähdytyn, joka estää reaktioiden tapahtumisen ennen reaktoria ja sammuttaa reaktiot nopeasti reaktorin jälkeen. Jäähdyttimen lisäksi kaasu suodatetaan hiukkasilta ja kuivataan kuivaimella, jonka jälkeen kaasu ohjataan analysaattoreihin, joilla sen koostumus määritetään. Kuivainta ei käytetä kuitenkaan käytettäessä FTIR-analysaattoria, jolla mitataan myös kaasun kosteutta. Laitteiston

loppuun kytketään alipainepumppu ja virtausmittari oikean tilavuusvirran varmistamiseksi. Alipainepumpun käyttö tulee kyseeseen erityisesti, mikäli laitteistoon kytketään moniosainen, painehäviötä aiheuttava suodatinlaitteisto.

Putkiuuniin sijoitetaan neljä termoelementtiä mittaamaan lämpötilaa eri korkeuksilla. Termoelementit sijoitetaan putkiuunin sisään sen kummastakin päästä eristeiden läpi. Termoelementteihin laitetaan lämpötilasuojaus suojaamaan korkealta lämpötilalta. Kaksi termoelementtiä asetetaan putken yläpuolelta ja kaksi alapuolelta. Termoelementit liitetään tietokoneeseen, jonka avulla reaktorin mittausten aikainen lämpötilaprofiili saadaan muodostettua.

5.4 Mittalaitteet ja analyysi

Analyysi suoritetaan mittauksiin soveltuvilla analysaattoreilla, joiden avulla kaasun koostumus voidaan määrittää. Sopiva konfiguraatio muodostetaan yhdistämällä laitteistoon yksi tai useampi käytettävissä olevista analysaattoreista. Kuvassa 13 esiintyvän konfiguraation sijasta voidaan siis esimerkiksi käyttää mittalaitteina FTIR-analysaattoria ja Servomex 5200 MP-analysaattoria. Analysaattorit kytketään tietokoneeseen käyttäen hyväksi LabView ohjelmistoa ja tiedonkeruujärjestelmää.

Hiukkasten määrää voidaan tutkia suodattimien avulla. Suodattimien massan muutosta voidaan mitata tarkkuus vaa'alla, jolloin tietyn suuruisten hiukkasten määrä voidaan laskea. Suodattimiin jääneiden hiukkasten määrää voidaan myös verrata mittausten aikana reaktoriin syötetyn näyteaineen määrään. Hiukkassuodattimen lisäksi tai sen sijaan voidaan hiukkasia erotella esimerkiksi sähkösuodattimella mikä voi tulla kyseeseen, mikäli hiukkaset ovat erittäin pieniä. Myös muita hiukkasten absorbointiin soveltuvia suodatinlaitteistoja voidaan riippuen tutkimuksesta kytkeä laitteistoon.

6 MITTAUSTEN SUUNNITTELU

Tässä esitetään esimerkkimittaukset siitä, millaisia mittauksia suunnitellulla pudotusputkireaktorilla voitaisiin tehdä. Esimerkkimittauksiksi valikoituu Flash-kalsinointinopeuden määrittäminen sekä biopolttoaineen karakterisointi. Nämä kummatkin sisältyvät mittauskohteisiin, joita suunnitellulla laitteistolla tulisi pystyä mittaamaan.

6.1 Flash-kalsinointinopeuden määrittäminen

Kalsinointi toteutetaan pudotusputkireaktorissa flash-kalsinointina, jolloin reaktioaika on 0,5 s - 3 s. Näytteenä käytettävä kalkkikivi murskataan noin 10 µm kokoiseksi hiukkasiksi. Hiukkaset syötetään laitteiston ruuvisyöttimellä kaasuseokseen 1,5 g/min nopeudella. Kunkin mittauksen aikana syötettävän näyteaineen kokonaismäärä mitataan ennen mittauksia tarkkuusvaa'an avulla.

Optimaalisen kalsinointinopeuden ja lämpötilan löytämiseksi suoritetaan kokeita eri viipymäajoilla ja lämpötiloilla. Laskentatyökalun avulla saadaan arviot viipymäajoille, joita voidaan säätää kaasun massavirtaa säätämällä. Mittaukset toteutetaan 850 K, 950 K ja 1050 K lämpötiloissa. Lämpötilaa mitataan ja kontrolloidaan reaktoriin asetettujen termoelementtien avulla. Näiden avulla tiedetään myös reaktorin lämpötilaprofiili mittausten aikana.

Kukin mittaus toistetaan kolmella eri viipymäajalla 1,0 s, 1,5 s ja 2,0 s. Mitoitustyökalun avulla saadaan tarvittavat tilavuusvirrat kaasulle. Tarvittaessa voidaan suorittaa lisää mittauksia eri viipymäajoilla ja lämpötiloilla. Tilavuusvirrat on esitetty taulukossa 2. Reaktiokaasuna käytetään typen ja hapen seosta. Kaasuseoksen syöttö ja säätö suoritetaan Bronkhorst F-201 massavirtasäädinten ja FLOW-BUS liitännän avulla.

Taulukko 2. Mittauksissa käytettävät suuntaa antavat lämpötilat, viipymääjat ja kaasun tilavuusvirrat.

Lämpötila [K]	Viipymäaika [s]	Kaasun tilavuusvirta [nl/min]	Kaasun tilavuusvirta [l/min]
850	1	9,48	28,35
850	1,5	6,33	18,93
850	2	4,74	14,17
950	1	8,52	28,47
950	1,5	5,67	18,95
950	2	4,24	14,15
1050	1	7,74	28,52
1050	1,5	5,13	18,91
1050	2	3,84	14,15

Reaktorista ulostuleva materiaali analysoidaan kalsinoituneen kalkin osuuden määrittämiseksi. Tähän käytetään FTIR-analysointia sekä Servomex 5200 MP analysointia, joiden avulla saadaan mitattua hiilidioksidin ja hapen määrää. Mittausvirheen vähentämiseksi mitataan samojen kaasujen osuuksia kahdella eri mittarilla, toisella kuivatusta ja toisella kuivaamattomasta kaasuseoksesta. Vertaamalla ulostulevan kaasun koostumusta sisään menevän kaasun koostumukseen voidaan määrittää kalsinoituneen kalkkikiven määrä. Tämä voidaan laskea hiilidioksidin osuuden kasvamisena ja toisaalta hapen osuuden vähenemisenä kaasuseoksessa.

Tulokset kerätään LabView ohjelman avulla tietokoneelle. Tämän lisäksi mitataan tarkkuusvaa'alla mittausten lopussa reaktorista tulleen näyteaineen massa. Tätä verrataan syötetyn näyteaineen määrään, jolloin massaeron avulla voidaan vahvistaa analysointireaktoreiden mittaustulokset. Näin mittaustulosten mahdollisuutta saadaan pienennettyä. Tulosten perusteella voidaan tehdä johtopäätökset sopivasta flash-kalsinointinopeudesta ja lämpötilasta.

6.2 Biopolttoaineen karakterisointi

Suoritetaan biopolttoaineen karakterisointi käyttäen pudotusputkireaktoria. Mittauksissa käytettävä polttoaine, jota halutaan tutkia, voidaan määrittää vapaasti. Käytetään tässä esimerkkinä kotimaista puupölyä, joka koostuu pääosin männystä. Esimerkissä käytetyn männyn tiheyden on arvioitu olevan noin 500 kg/m^3 .

Puu jauhetaan hiukkaskooltaan noin 100 µm olevaksi puupölyksi. Pölyn syöttö tapahtuu reaktorilaitteiston ruuvisyöttimellä. Näytteen syöttönopeudeksi valitaan esimerkiksi 0,01 g/min. Näin hiukkasten määrä reaktorissa pysyy riittävän pienenä, jotta lämmöntuonnin määrä pysyy merkityksettömänä ja hiukkasten tarkastelu selkeänä. Myös näissä mittauksissa mitataan termoelementeillä jatkuvasti putkiuunin lämpötilaprofiilia.

Pyrolyysin aikaansaamiseksi reaktoriin syötettävänä kaasuna käytetään puhdasta typpeä. Kattavien tulosten aikaansaamiseksi mittaukset tehdään 980 K, 1130 K ja 1180 K lämpötiloissa. Näissä mittauksissa hyödynnetään FTIR-analysaattoria, jolla mitataan hapen, hiilidioksidin ja hiilimonoksidin osuuksien lisäksi vesihöyryn pitoisuutta reaktorista poistuvassa kaasussa. Tarvittaessa FTIR-analysaattorilla mitataan myös muita kaasuja, kuten tiettyjä hiilivetyjä. Tämän lisäksi mitataan vertailuna ja virheiden minimoinnin vuoksi hapen ja hiilidioksidin osuuksia kuivatusta kaasusta Servomex 5200 MP analysaattorilla. Kaasun koostumuksen muutosten perusteella voidaan arvioida polttoaineessa tapahtuvien muutosten laatua ja määrää, sekä siitä haihtuvan veden määrää. Typen tilavuusvirrat ja viipymääjat eri lämpötiloissa on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Pyrolyysin tutkimiseen käytettävät suuntaa antavat viipymääjat ja kaasun tilavuusvirrat eri lämpötiloissa.

Lämpötila [K]	Viipymäaika		Kaasun tilavuusvirta	
	[s]	[nl/min]	Kaasun tilavuusvirta [l/min]	
980	0,6	15,90	54,78	
980	1,2	6,18	21,29	
980	1,8	3,90	13,44	
1130	0,6	11,40	45,24	
1130	1,2	5,40	21,43	
1130	1,8	3,38	13,43	
1180	0,6	10,86	46,02	
1180	1,2	5,16	21,39	
1180	1,8	3,24	13,43	

Mitattaessa polttoaineen palamista, syötetään reaktoriin kaasuseosta, joka koostuu typestä ja hapestä. Reaktori säädetään 1150 K lämpötilaan polttomittauksissa. Näissäkin mittauksissa käytetään FTIR-analysaattoria, jolla mitataan hiilidioksidin, hapen ja vesihöyryn sekä tarvittaessa muiden kaasujen osuuksia. Servomex 5200 MP analysaattorilla mitataan lisäksi hiilidioksidin ja hapen pitoisuutta kuivassa kaasussa. Mikäli palamiselle halutaan 1,2 s viipymäaika, saadaan mitoitustyökälulla arvioitua syötetyn kaasuvirran tilavuusvirraksi 5,3 nl/min.

Phantom Micro M310 suurnopeuskamera ja endoskooppi asetetaan kuvaamaan reaktorin sisällä tapahtuvia ilmiöitä. Tätä varten muokataan endoskoopille sopiva kuvausaukko esimerkiksi avaamalla hieman reaktoria siten että kuvaaminen onnistuu, mutta muu avonainen alue on eristetty sopivalla eristeellä lämpöhäviön välttämiseksi. Suurnopeuskameran avulla voidaan määrittää hiukkasten massan kehitys reaktorin sisällä. Näin voidaan myös määrittää tarkemmin eri ilmiöissä vaikuttavat reaktiolliset viipymäajat. Tämä parantaa tulosten tarkkuutta verrattuna arvioituihin viipymäaikoihin.

Näitä mittauksia ajatellen olisi myös mahdollisuus pohtia voisiko näytteen syöttää säädettävällä näytteensyöttöputkella. Tämä voisi helpottaa viipymäajan säätämistä ja parantaa suurnopeuskameralla tehtävien mittauksien laatua.

7 YHTEENVETO

Pudotusputkireaktori on erittäin käyttökelpoinen laite energiateknisessä tutkimuksessa. Laitteisto on varioitavissa lukuisiin erilaisiin tilanteisiin sopivaksi. Itse reaktori voi olla reilusta puolesta metristä useisiin metreihin korkea ja sen lämpötila ja mitattavat suureet voivat vaihdella suurestikin. Mitään yleistä standardia ei pudotusputkireaktoreille ole, vaan toteutettuja erilaisia laitteistomalleja löytyy paljon.

Itse reaktorin rakenteen lisäksi varioitavuutta tuo se, että erilaisten mittalaitteiden ja analyysitapojen käytölle on laajat mahdollisuudet. Analyysi perustuu kuitenkin aina lähtö- ja ulostuloaineiden koostumuksen analysointiin ja vertailuun. Tähän voidaan käyttää monia menetelmiä paperisesta suodattimesta kalliisiin suurnopeuskameroihin ja analysaattoreihin.

Käytöstä löytyy paljon erilaisia pudotusputkireaktoreja, ja niillä tehtyjä tutkimuksia on laajalti saatavilla. Moninaisuutta tuo erityisesti se, että samaa ilmiötä, kuten kalsinointia voidaan tutkia useissa eri tilanteissa ja erilaisia käyttötarkoituksia varten. Pelkän kalsinointiprosessin nopeuden määrittämisen lisäksi voidaan tutkia esimerkiksi kalsinoituvan aineen toimimista haitallisten aineiden absorboijana, kuten tässä työssä kävi ilmi. Tässä esitettyssä katsauksessa käsiteltiin vain muutamia esimerkkejä. Esimerkeiksi valikoitiin kuitenkin keskenään erityyppisiä laitteistoja, jotta saataisi luotua kokonaiskuva käytetyistä laitteistoista toki painottaen kiinnostavuutta energiatekniikan näkökulmasta.

Tämän työn puitteissa suunniteltiin LUT-Yliopiston laboratorioon rakennettavissa oleva pudotusputkireaktori ja tehtiin laitteistosta havainnollistava 3D-malli. Suunniteltu laitteisto sisältää paljon samoja komponentteja olemassa olevan BencScale laitteiston kanssa, joten se olisi helppo rakentaa ilman merkittäviä lisähankintoja. Pudotusputkireaktorille suunniteltiin myös esimerkkimittaukset, jotka sillä olisi toteutettavissa. Suunnitellulla laitteistolla olisi mahdollista mitata laajasti myös muita ilmiöitä, sillä analysointimenetelmiä voidaan muunnella tarkoituksen mukaan. Myös suunnitellun laitteiston jatkokehittely ja parantelu on mahdollista.

LÄHTEET

Akhtar Javaid, Yaseen Anum & Munir Shahid. 2018, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Effect of rice husk co-combustion with coal on gaseous emissions and combustion efficiency [verkkojulkaisu] [viitattu 2020-02-23] Saatavissa:

https://www.researchgate.net/publication/324849067_Effect_of_rice_husk_co-combustion_with_coal_on_gaseous_emissions_and_combustion_efficiency

Sohn H.Y. ja Moo Eob Choi. 2009, s 16. A Novel green ironmaking technology greatly reduced CO_2 emission and energy consumption. [artikkelikokoelman osa] G.S. Gupta and M.R. Lollchund International Conference on Advances in the Theory of Ironmaking and Steelmaking (ATIS 2009), Bangalore-560012, India, s 9.

Laitinen Asseri 2015, s 14. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. [Pro Gradu]. Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin mallintaminen.

Saatavissa: <https://jyx.jyu.fi/handle/123456789/48787?show=full>

Lehto Jani. 2007, s 44-45. Development and Characterization of Test Reactor of Its Application of Pyrolysis Kinetics of Peat and Biomass Fuels. [väitöskirja] Tampereen teknillinen yliopisto. ISBN 978-952-15-1792-1 (PDF) Saatavissa:

<https://trepo.tuni.fi/handle/10024/114527>

Lei Zhang, Daukoru Michael, Torkamani Sarah, Shuxiao Wang, Jiming Hao, Pratim Biswas. 2012, s 733. Mercury Speciation and Fine Particle Size Distribution on Combustion of Chinese Coals. [verkkojulkaisu] [viitattu 2020-01-03] Saatavissa:

http://link-springer-com-443.webvpn.fjmu.edu.cn/chapter/10.1007%2F978-3-642-30445-3_45

Nikku Markku, Deb Anjan, Sermyagina Ekaterina, Puro Liisa. 2019, s 3. Reactivity characterization of municipal solid waste and biomass. [verkkojulkaisu] [viitattu 2020-04-25] Saatavissa: <https://lutpub.lut.fi/handle/10024/159713>

Partanen Venla 2013, s 18. Kalsinointinopeuden määrittäminen BenchScale -testilaitteistolla. LUT-yliopisto. [kandidaatintyö] Saatavissa: <https://lutpub.lut.fi/handle/10024/93432>

Rađenović Ankica 2006, s 316. Pyrolysis of coal. University of Zagreb. Faculty of Metallurgy Aleja narodnih heroja. [verkkojulkaisu] [viitattu 2020-4-10] Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/26463173_Pyrolysis_of_Coal

Sankyo Piotech Co, Osaka Japan, Feeders. [verkkosivu] [viitattu 2020-4-20] Saatavissa: <http://www.sankyo-piotech.co.jp/eng-service2.html>

Servomex: SERVOFLEX MiniMP 5200 Gas Analyzer. [verkkosivu] [viitattu 2020-4-18] Saatavissa: <https://www.servomex.com/gas-analyzers/finder/minimp-5200?tab=resources---downloads-tab#tabs>

Stanmore B.R. & Gilot P. 2005, s 1707. Review – Calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. Fuel Processing Technology. Volume 86 Issue 16. pp. 1707 – 1743. [verkkojulkaisu] [viitattu 2020-03-15] Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/222537316_Review-calcination_and_carbonation_of_limestone_during_thermal_cycling_for_CO2_capture

Sugiyono Ivan 2012, s 1. Flash calcination of limestone in a BenchScale sorbent activation process (SAP) unit. [Thesis]. University of Illinois at Urbana-Champaign Saatavissa: <https://www.ideals.illinois.edu/handle/2142/30886>

The Thermo Scientific™: Model 60i NDIR Multi-Gas Analyzer Product specifications. [viitattu 2020-04-15]

Tolvanen Henrik. 2016, s 7, 29-32. Advanced Solid Fuel Characterization for Reactivity and Physical Property Comparison. Tampereen teknillinen yliopisto. [väitöskirja] ISBN 978-952-15-3674-8 (PDF) Saatavissa: <https://trepo.tuni.fi/handle/10024/115293>

Wangsheng Chen, Jun Han, Linbo Qin, Masami Furuuchi, Hata Mitsuhiko. 2014, s 1161-1162. The Emission Characteristics of PAHs during Coal and Sewage Sludge Co Combustion in a Drop Tube Furnace. [artikkelikokoelman osa] [viitattu 2020-03-10] Aerosol and Air Quality Research, 14: 1160–1167, 2014. ISSN: 1680-8584 print / 2071-1409 online. Saatavissa: <https://aaqr.org/articles/aaqr-13-06-0a-0192>

Yan Zhang, Shiro Kajitani, Masami Ashizawa, Yoso Oki. 2009, s 303. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. [verkkojulkaisu] [viitattu 2020-04-15] Saatavissa: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S001623610900413X?token=18341AEF00D864A222C79552AC8F70AB25D08B7B09BA56C8F4B0A081196F843788E47F93462961A1DD018948EAAC3E11>

YU Dun Xi, XU Ming Hou, YAO Hong, LIU Xiao Wei & ZHOU Ke. 2008. Effective identification of the three particle modes generated during pulverized coal combustion. [verkkojulkaisu] [viitattu 2020-03-25] Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/225665566_Effective_identification_of_the_three_particle_modes_generated_during_pulverized_coal_combustion

Yun Cheng, Jingru Xing, Changsheng Bu, Jubing Zhang, Guilin Piao, Yaji Huang, Hao Xie ja Xinye Wang. 2019, s 1-4. Dehydroxylation and Structural Distortion of Kaolinite as a High-Temperature Sorbent in the Furnace. [verkkojulkaisu] [2020-04-05] Saatavissa: <https://www.mdpi.com/2075-163X/9/10/587>