

TTÜ Inseneriteaduskond  
Energiatehnoloogia instituut

**BIOMASSI JA PÕLEVKIVI  
KOOSGAASISTAMISTINGIMUSTE MÕJU GAASI  
SAAGISELE JA TAHKELE JÄÄGILE**

**EFFECT OF CO-GASIFICATION CONDITIONS OF  
BIOMASS AND OIL SHALE ON GAS YIELD AND SOLID  
RESIDUE**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Erik Joel Petrov

Üliõpilaskood: 211668MASM

Juhendajad: Alejandro Lyons Cerón, doktorant-nooremteadur  
Mari Sinisalu, doktorant-nooremteadur

Tallinn 2024

*(Tiitellehe pöördel)*

## **AUTORIDEKLARATSIOON**

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

Autor: Erik Joel Petrov

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

Juhendajad: Alejandro Lyons Cerón

/ allkirjastatud digitaalselt /

Mari Sinisalu

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ allkirjastatud digitaalselt /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Erik Joel Petrov (*autori nimi*) (sünnikuupäev: 29.07.1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Biomassi ja põlevkivi koosgaasistamistingimuste mõju gaasi saagisele ja tahkele jäägile“,

*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendajad on Alejandro Lyons Cerón ja Mari Sinisalu.

*(juhendaja nimi)*

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

<sup>1</sup>*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

/allkirjastatud digitaalselt/

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Erik Joel Petrov, 211668MASM  
**Õppekava, peeriala:** MASM02/18, Energiatehnoloogia ja soojusenergeetika  
**Juhendaja(d):** Doktorant-nooremteadur, Alejandro Lyons Cerón, 6203903  
Doktorant-nooremteadur, Mari Sinisalu, 6203903

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Biomassi ja põlevkivi koosgaasistamistingimuste mõju gaasi saagisele ja tahkele jäägile*

(inglise keeles) Effect of co-gasification conditions of biomass and oil shale on gas yield and solid residue

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Hinnata biomassi ja põlevkivi koosgaasistamise protseduuri ja võrrelda erinevate tingimuste mõju tekkiva gaasi ja jääkmaterjali analüüsi kaudu
2. Analüüsida põlevkivi potentsiaalset katalüütilist efekti biomassi gaasistamisele

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Gaasistuskatsed ning andmete töötlus	Aprill 2023
2.	Kirjanduse ülevaade	Aprill-Mai 2023
3.	Tahke jäägi eripinna mõõtmised ning andmetöötlus	Mai 2023
4.	Tulemuste analüüs ja magistritöö vormistamine	Mai 2024

**Töö keel:** Eesti      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "27" mai 2024 a.

**Üliõpilane:** Erik Joel Petrov .....  
/ allkirjastatud digitaalselt /

**Juhendajad:** Alejandro Lyons Cerón, Mari Sinisalu .....  
/ allkirjastatud digitaalselt /

**Programmijuht:** Alar Konist .....  
/ allkirjastatud digitaalselt /

# SISUKORD

EESSÕNA .....	7
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	8
SISSEJUHATUS .....	9
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	10
1.1 Biomass .....	10
1.2 Põlevkivi .....	10
1.3 Termokeemiline muundamine .....	11
1.4 Pürolüüs .....	11
1.5 Hüdrotermiline töötlemine .....	12
1.6 Põlemine .....	13
1.7 Gaasistamine .....	14
1.7.1 Gaasistusreaktorid .....	15
1.7.2 Mehhanism .....	17
1.7.3 Tõrvad .....	18
1.7.4 Temperatuuri mõju gaasistamisele .....	21
1.7.5 Kuumutuskiiruse mõju gaasistamisele .....	22
1.7.6 Gaasistusagensi mõju gaasistamisele .....	23
1.7.7 Koosgaasistamine .....	24
1.7.8 Tahke jääk .....	25
2 METOODIKA, SEADMED JA KATSEANDMETE KOGUMINE .....	27
2.1 Kasutatud materjalid .....	28
2.2 Poolkoksiseade .....	28
2.3 Shimadzu GC-2014 .....	30
2.4 Quantachrome Autosorb iQ2 .....	32
2.5 Andmetöötlus .....	34
3 KATSEANDMETE ANALÜÜS JA VÕRDLUS .....	36
3.1 Katsetingimuste mõju CH <sub>4</sub> tekkele .....	38
3.2 Katsetingimuste mõju CO tekkele .....	42
3.3 Katsetingimuste mõju H <sub>2</sub> tekkele .....	46
3.4 Katsetingimuste mõju produktgaasi kütteväärtusele ja puhta produktgaasi saagisele .....	50
3.5 Katsetingimuste mõju tahke jäägi tekkele .....	51
KOKKUVÕTE .....	53
SUMMARY .....	55
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	57

## Jooniste loetelu

Joonis 1.1. Termokeemilise muundamise protsesside parameetrid ja produktid [14] .	11
Joonis 1.2. Allotermilise gaasisti põhimõtte keevkihtgaasisti korral [28] .....	15
Joonis 1.3. Gaasistusreaktorid [27].....	15
Joonis 1.4. Tõrvaklasside massiosade jaotus sõltuvalt protsessi temperatuurist [35] .	19
Joonis 1.5. Üldine gaasistamisel tekkivate tõrvade keemiline koostis [36].....	20
Joonis 2.1. Katseseadme põhimõtteskeem .....	27
Joonis 3.1. Katsetingimuste mõju metaani tekkele temperatuuril 850 °C .....	38
Joonis 3.2. Katsetingimuste mõju metaani tekkele temperatuuril 950 °C .....	39
Joonis 3.3 Temperatuuri mõju CH <sub>4</sub> kontsentratsioonile. ....	41
Joonis 3.4. Katsetingimuste mõju vingugaasi tekkele temperatuuril 850 °C .....	42
Joonis 3.5. Katsetingimuste mõju vingugaasi tekkele temperatuuril 950 °C .....	43
Joonis 3.6. Temperatuuri mõju CO kontsentratsioonile .....	45
Joonis 3.7. Katsetingimuste mõju vesiniku tekkele temperatuuril 850 °C.....	46
Joonis 3.8. Katsetingimuste mõju vesiniku tekkele temperatuuril 950 °C.....	48
Joonis 3.9 Temperatuuri mõju CO kontsentratsioonile .....	49
Joonis 3.10. Katsetingimuste mõju produktgaasi alumisele kütteväärtusele ja puhta produktgaasi saagisele .....	50
Joonis 3.11. Kütuse reageerinud ainehulk .....	51

## Tabelite loetelu

Tabel 1.1 Puitse biomassi üldised omadused [7].....	10
Tabel 1.2. Pürolüüsi protsesside iseloomulikud parameetrid .....	12
Tabel 1.3. Hüdrotermilise töötlemise protsesside iseloomulikud parameetrid .....	13
Tabel 1.4 Gaasistite tüüpilised tööparameetrid [30] .....	16
Tabel 1.5. Biosöe ja põlevkivi töötlemise tahkete jääkide BET analüüside ülevaade .....	25
Tabel 2.1. Katsete läbiviimise tingimused .....	28
Tabel 2.2. Kasutatud materjalide elementaaranalüüs .....	28
Tabel 3.1. Sarnastel tingimustel läbi viidud katsete mõõõtetulemused.....	36
Tabel 3.2. Katsete gaasianalüüsi arvutuste tulemused.....	37

## **EESSÕNA**

Magistritöö teema on valitud professor Alar Konisti abiga. Autor tahab tänada juhendaja Mari Sinisalu abi eest katsete parameetrite valikul ja katsete teostamisel ning Alejandro Lyons Ceróni abi eest töö viimistlusel. Kõik katsed on teostatud Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi katsehallis.

Töös uuritakse temperatuuri, kuumutuskiiruse ja biomassi-põlevkivi segu mõju gaasistamisel saadava produktgaasi saagisele ja komponentide kontsentratsioonidele ning tahke jäägi tekkele ning eripinnale.

Märksõnad: Gaasistamine, biomass, põlevkivi, taastuenergia, magistritöö

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

$N_2$  – lämmastiku keemiline valem

$CO_2$  – süsihappegaasi keemiline valem

$CO$  – vingugaasi keemiline valem

$H_2$  – vesiniku keemiline valem

$CH_4$  – metaani keemiline valem

$CaCO_3$  – kaltsiumkarbonaadi keemiline valem

$CaO$  – kaltsiumoksiidi keemiline valem

$C$  – süsi keemiline valem

$O_2$  – hapniku keemiline valem

$S$  – väävli keemiline valem

$\Delta H$  – entalpiamuutus reaktsiooni tulemusena, väärtused  $<0$  tähistavad eksotermilist,  $>0$  endotermilist reaktsiooni

ÜKV – ülemine kütteväärtus

AKV – alumine kütteväärtus



## SISSEJUHATUS

Maailma energiavajadus on aina kasvavas trendis ning üle 80% kaetakse endiselt fossiilkütustega [1]. Eestis on põhiliseks energiatootmise allikaks põlevkivi, moodustades 63% kogu energiatootmisest. Biomassist toodetakse Eestis energiat 25% ulatuses [2]. Eesti on riikliku energia- ja kliimakavas aastani 2030 välja toonud järgnevad eesmärgid: vähendada 2030. aastaks kasvuhoonegaaside heitmeid 70% võrreldes 1990. aastaga, tõsta taastuvenergia osakaalu energialõpptarbimisest 42%-ni ning elektritootmisel 40%-ni [3].

Eestis on metsapindala hinnanguliselt 23 300 km<sup>2</sup>, millest 41% on männikud, 29% on kaasikud, 21% kuusikud ning 9% muud puuliigid [4, 5]. Lähtudes nendest andmetest on Eestis olemas suur potentsiaal puitse biomassi rakendamiseks energiasektoris. Põhilised protsessid biomassi kasutamiseks energiasektoris on põletamine, pürolüüs ja gaasistamine.

Antud töös uuritakse puitse biomassi, männipuit, ja põlevkivi koosgaasistamist erinevatel tööparameetritel ning segu vahekordadel hindamaks gaasistamisel saadava produktgaasi ja tahke jäägi omadusi ning põlevkivi mõju biomassi gaasistamisele. Katsed viidi läbi liikumatu kihiga reaktoris temperatuuridel 850 °C ja 950 °C ning kuumutuskiirustel 50, 75 ja 100 °C/min. Katsed jagati kahte faasi, kuumutus ehk pürolüüsifaasis kasutati agensina N<sub>2</sub> ning gaasistusfaasis kasutati CO<sub>2</sub>. Protsessi käigus saadud produktgaasi analüüsiti leidmaks komponentide (CO, H<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub>) kontsentratsioonid gaasis sõltuvalt kuumutuskiirusest, mida on vähe uuritud, temperatuurist ja põlevkivi sisaldusest. Lisaks teostati protsessis tekkinud tahkele jäägile eripinna analüüsid hindamaks nende võimekust adsorbentidena.

Töö esimeses osas antakse ülevaade termokeemilise muundamise protsessidest kus põhirõhk on gaasistamisel ning gaasistamist mõjutavatel teguritel.

Töö teises osas kirjeldatakse katseprotsessi ning parameetrite valiku põhjuseid, antakse ülevaade kasutatud materjalide omadustest ja kasutatud seadmestikust.

Töö kolmandas osas analüüsitakse ja võrreldakse katsetulemusi tööparameetrite vahel ning hinnatakse põlevkivi ja tööparameetrite mõju biomassi gaasistusproduktidele.

# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Biomass

Biomassiks kutsutakse taimse päritoluga taastuvaid, süsinikuneutraalseid energiaallikaid. Energiasektoris on biomassist põhiliselt kasutusel puit ning selle jäätmed. Puitsest biomassist on võimalik toota nii tahkeid, vedelaid kui ka gaasilisi kütuseid, samuti on võimalik seda ka otse põletada sooja ja elektri tootmiseks. Peamiselt koosneb puitne biomass tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniidist. [6] Kuna kõik kolm põhikomponenti lagunevad erinevatel temperatuuridel, siis sõltub ka saadava produkti omadused sõltuvalt komponentide osakaalust lähteaines [7]. Eeltöötlemata puidule on iseloomulik kõrge niiskusesisaldus ning sellest tulenevalt madal kütteväärtus. Tabelis 1.1 on toodud puitse biomassi põhilised parameetrid.

Tabel 1.1 Puitse biomassi üldised omadused [7].

C, m%	H <sub>2</sub> , m%	N <sub>2</sub> , m%	S, m%	O <sub>2</sub> , m%	Niiskus, m%	Tuhk, m%	Lendosised, m%	ÜKV, MJ/kg
40-55	5-7	<22	<0,1	35-45	10-60	<2,5	70-90	15-20

Kuna puitse biomassis on palju C ja H<sub>2</sub>, siis on ta hea kütus gaasistamise jaoks. Küll aga on negatiivseks mõjaks biomassi kõrge O<sub>2</sub> ja lendosiste sisaldus, mis tõstab produktgaasis CO<sub>2</sub> [8] ja tõrvade kogust.

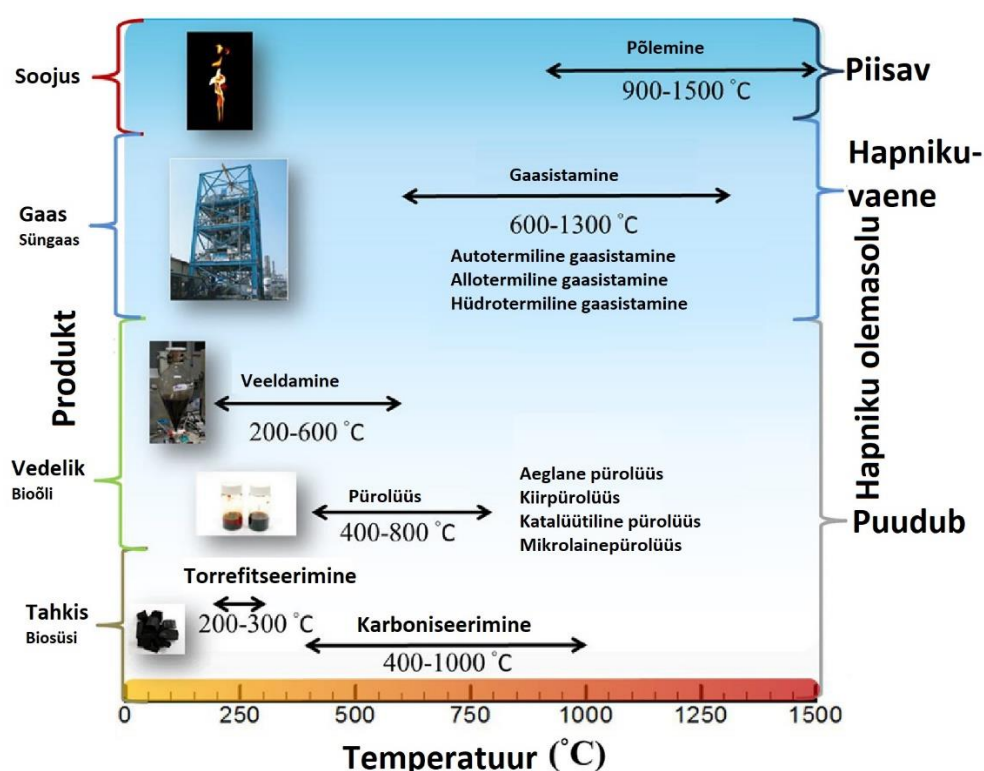
## 1.2 Põlevkivi

Põlevkivi on tuharikas settekivim, milles leidub orgaanilist materjali mida kutsutakse kerogeeniks [9]. Kerogeen koosneb ainuraksete organismide ja vetikate ning planktoni biomassist [10]. Eestis leiduv kukersiit on üldjuhul 67% anorgaanika, 30% kerogeeni ja 3% bituumeni sisaldusega. Anorgaaniline osa kukersiidist on põhiosas 41% karbonaadid ja 26% liiva-savi segu, millest 58,2% on CaCO<sub>3</sub> [11]. Temperatuuridel üle 700 °C CaCO<sub>3</sub> laguneb, moodustades CaO ja CO<sub>2</sub>. CaO kasutamist biomassi pürolüüsil ja gaasistamisel on uuritud, ning on leitud et CaO lisamine puitsele biomassile pürolüüsi korral vähendab jäägi kogust ning tekkiva bioõli kogust, samas temperatuuridel üle 700 °C CH<sub>4</sub> saagis tõusis [12]. Samuti on leitud, et CaO omab katalüütilist efekti tõrvade lagundamisele biomassi gaasistamisel ning seeläbi gaasi saagise tõstmisele [13]. Link et al. leidsid, et põlevkivituha lisamisel biomassile 0.09 atm osarõhuga CO<sub>2</sub> keskkonnas gaasistamisel kiirendas reaktsiooniaega keskmiselt 1.35 korda, mis ilmselt on põhjustatud CaO olemasolust põlevkivituhas [62]. Põlevkivi põhiprodukt on põlevkiviõli, mis on kasutuses

nii keemiasektoris lähteainena kui ka kütteõlina laevades. Naftaga võrreldes on põlevkiviõlil väiksem viskoossus, väävlisisaldus ja hangumispunkt [10].

### 1.3 Termokeemiline muundamine

Termokeemiliseks muundamiseks nimetatakse protsesse, mille käigus lähteaineid kuumutatakse või oksüdeeritakse teisesteks energiakandjateks või soojuseks. Põhilised neli protsessi muundamiseks on põletamine, gaasistamine, veeldamine ja pürolüüs. Joonisel 1.1 Joonis 1.1 on toodud termokeemilise muundamise põhiprotsesside parameetrid ning primaarproduktid [14].



Joonis 1.1. Termokeemilise muundamise protsesside parameetrid ja produktid [14]

### 1.4 Pürolüüs

Pürolüüs on protsess, mis leiab aset hapnikuvabas keskkonnas ning mille põhieesmärk on toota õli või süsi. Sõltuvalt pürolüüsi protsessiparameetritest saab erinevaid lõpp-produkte. Pürolüüs jagatakse aeglaseks, kiireks ja valkpürolüüsiks ning pehmeks pürolüüsiks ehk torrefitseerimiseks. Pürolüüsiprotsesside iseloomulikud parameetrid on toodud tabelis 1.2. [14, 15]

Tabel 1.2. Pürolüüsi protsesside iseloomulikud parameetrid

Protsess	Temperatuur	Kuumutuskiirus	Viibeaeg	Põhiprodukt
Aeglane pürolüüs	300-500 °C	5-10 °C/min	10-120 min	Biosüsi
Kiirpürolüüs	300-800 °C	300-600 °C/min	<10 sek	Bioõli
Väikpürolüüs	<600 °C	<10 000 °C	<1 sek	Bioõli
Torrefitseerimine	200-300 °C	10-40 °C/min	20-60 min	Biosüsi

Aeglase pürolüüsi põhieesmärk on toota biosütt. Temperatuuri tõusuga väheneb märgatavalt saadava söe kogus ning saagis kaldub bioõli ning gaasproduktide poole. Näiteks *Geodae-Uksae 1* aeglasel pürolüüsil leiti, et temperatuuri tõusul 300 °C temperatuurile 500 °C vähenes biosöe saagis 45%, küll aga tõusis sama temperatuurikasvuga saadava bioõli kogus 63%. [16]

Kiirpürolüüsi kasutatakse bioõli tootmiseks. Temperatuuri mõju kiirpürolüüsile on palju uuritud, ning optimaalseim temperatuur bioõli saamiseks on 500-520 °C. Kui kiirpürolüüsiga soovitakse aga gaasi toota tuleb temperatuuri tõsta kuni 1000 °C-ni. [17]

Väikpürolüüsi põhieesmärgiks on bioõli tootmine. Võrreldes aeglase ning kiirpürolüüsiga on viibeaeg väikpürolüüsi korral alla ühe sekundi. Väikpürolüüsi korral on leitud, et bioõli saagis võib olla 65-75% algse reaktorisse sisestatud biomassi massist, kui kiirpürolüüsil on see 50-70%. Võrreldes aeglase pürolüüsiga on saagis 54% kõrgem. [18]

Torrefitseerimine on protsess mille käigus kuumutatakse biomassi hapnikuvabas või hapnikuvaeses keskkonnas parendamaks materjali energiatihedust ning kütteväärtust. Protsessi käigus eraldub biomassist vesi ning lenduvad osakesed ja materjal muutub hüdrofoobsemaks. Allesjäänud produkt on võrreldes lähtematerjaliga umbes 30% kõrgema energiatihedusega [19]. Ideaalsete parameetrite korral on võimalik saavutada torrefitseerimise käigus ka biosütt mis on samasuguste parameetritega nagu kivisüsi [20].

## 1.5 Hüdrotermiline töötlemine

Hüdrotermiline töötlemine on muundusprotsess milles biomassi kuumutatakse lahustis, üldjuhul vees, rõhul 10-300 bar ning temperatuuril 200-700 °C. Sõltuvalt soovitud lõpp-produktist jaguneb hüdrotermiline töötlemine karboniseerimiseks, veeldamiseks ja gaasistamiseks [21]. Tabelis 1.3 on toodud hüdrotermilise töötlemise protsesside iseloomulikud parameetrid.

Tabel 1.3. Hüdrotermilise töötlemise protsesside iseloomulikud parameetrid

<b>Protsess</b>	<b>Temperatuur</b>	<b>Rõhk</b>	<b>Produkt</b>
Karboniseerimine	180-250 °C	10-40 bar	Hüdrosüsi
Veeldamine	250-450 °C	100-300 bar	Bionafta
Gaasistamine	400-700 °C	>220 bar	Süngaas

Hüdrotermilise karboniseerimise käigus leiavad lahustis aset mitmed reaktsioonid, näiteks hüdroolüüs, dehüdratsioon, dekarboksüülimine ja aromaatimine. Peale karboniseerimist eraldatakse tekkinud hüdrosüsi ja lahusti ning hüdrosüsi kuivatatakse. Protsessis saadavat sütt on võimalik kasutada nii pinnaselisandina, kütusena kui ka aktiivsöena, kuigi viimase korral tuleb sütt töödelda keemiliselt või termiliselt, et ta töötaks adsorbendina. [21]

Hüdrotermilise veeldamise korral töödeldakse lahustis olevat biomassi kõrgetel temperatuuridel ja rõhul tootmaks bionaftat. Protsessi tingimustel on vesi kas vedelas või ülitihtedas superkriitilises olekus. Biomass protsessi käigus läbib depolümerisatsioonireaktsioone nagu hüdroolüüs, dehüdratsioon ja dekarboksüülimine. Selle tulemusel tekib vees mittelahustuv bionafta. Kõrvalproduktidena tekivad ka gaasid (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) ning vees lahustuvad orgaanilised ühendid. [22]

Hüdrotermiline gaasistamine leiab aset vee ülekritilistel tingimustel. Lähtuvalt protsessi parameetritest on võimalik valida, millist produktgaasi protsessist saab. Kriitilistel tingimustel, 400 °C ja 250-300 bar on põhiproduktiks CH<sub>4</sub> ning CO<sub>2</sub>. Siin aga on vajalik katalüsaatori kasutamine, et toimuks CO hüdrogeenimine CH<sub>4</sub>-ks. Temperatuuri tõusul 600-700 °C-ni ülekritilistel tingimustel on aga põhiproduktideks H<sub>2</sub> ning CO<sub>2</sub>. [23]

## 1.6 Põlemine

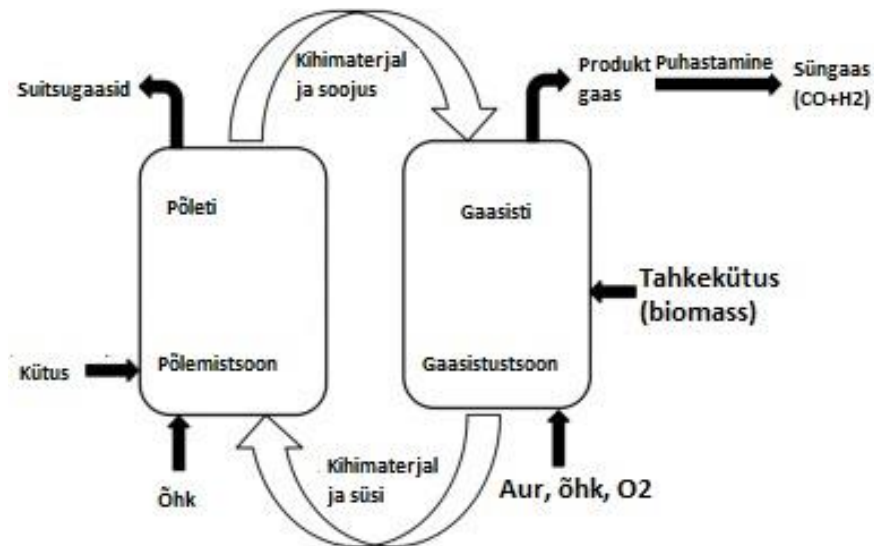
Põlemise põhieesmärgiks on sooja, elektri või mõlema produkti tootmine. Termilise töötlemise protsessidest on põlemine ainus, mis leiab aset hapnikuküllases keskkonnas. Põlemine on reaktsioon, kus kütus reageerib õhus oleva hapnikuga mille tulemuseks on soojuse vabanemine. Põlemine koosneb kolmest põhilisest faasist – kuivatamine, pürolüüs ja oksüdeerimine. Kuivamisfaasis eraldub kütusest vaba ning seotud vesi põlemiskambri juba põleva kütuse leekide ning põlemiskambri keha soojusinertsil mõjul. Kui kütuse temperatuur jõuab 200-350 °C-ni vabanevad biomassis lenduvad gaasid ning reageerivad õhus oleva hapnikuga ning süttivad. Temperatuuril 800 °C põleb allesjäänud süsi. [24]

## 1.7 Gaasistamine

Gaasistamise põhiline eesmärk on toota produktgaasi, mida on võimalik kasutada elektri- ja/või soojatootmiseks või sünteesiks. Gaasistamine leiab aset temperatuuridel 600-1300 °C gaasistusagensi mõjul. Gaasistuse käigus toodetava produktgaasi põhikomponentideks on CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ja muud süsivesinikud [7]. Produktgaasi omadused sõltuvad nii gaasistatavatest materjalidest, gaasistusagensist, rõhust, temperatuurist, materjalide niiskusesisaldusest kui ka reaktori tüübist. Selle tõttu on raske ennustada toodetava produktgaasi omadusi [25]. Üldjuhul on gaasistamise saagiseks 5-20% tahket osa, 1-20% vedelaid osi, üldjuhul tõrvasi, mis mõlemad sõltuvad kasutatava gaasisti tüübist ja gaasistatavast materjalist ning 70-90% gaasi, mille komponentide osakaal sõltub nii lähtematerjalidest, temperatuurist kui gaasistusagensist [26]. Gaasistamist on võimalik jagada autotermiliseks ja allotermiliseks.

Autotermilise gaasistamise korral toodab protsess ise sooja gaasistusagensi mõjul. Sel juhul kasutatakse gaasistusagensina kas õhku, puhast hapnikku või hapniku-veeauru segu. Temperatuuri tõusul hapniku olemasolul osa kütusest süttib, mis annab protsessile edasikulgemiseks vajaliku soojuse. Kui kasutada puhast hapnikku on vajalik in-situ hapniku tootmist, mis toob kaasa kompleksema seadme ehituse ning kõrgemad kulud. Õhu kasutamise korral on negatiivseks kaasmõjaks lämmastiku kui ballasti mõju produktgaasile, vähendades selle kütteväärtust. Näiteks õhuga gaasistamise korral jääb produktgaasi kütteväärtus vahemikku 4-7 MJ/Nm<sup>3</sup> ning puhta hapnikuga 10-12 MJ/Nm<sup>3</sup>. [27, 28, 29]

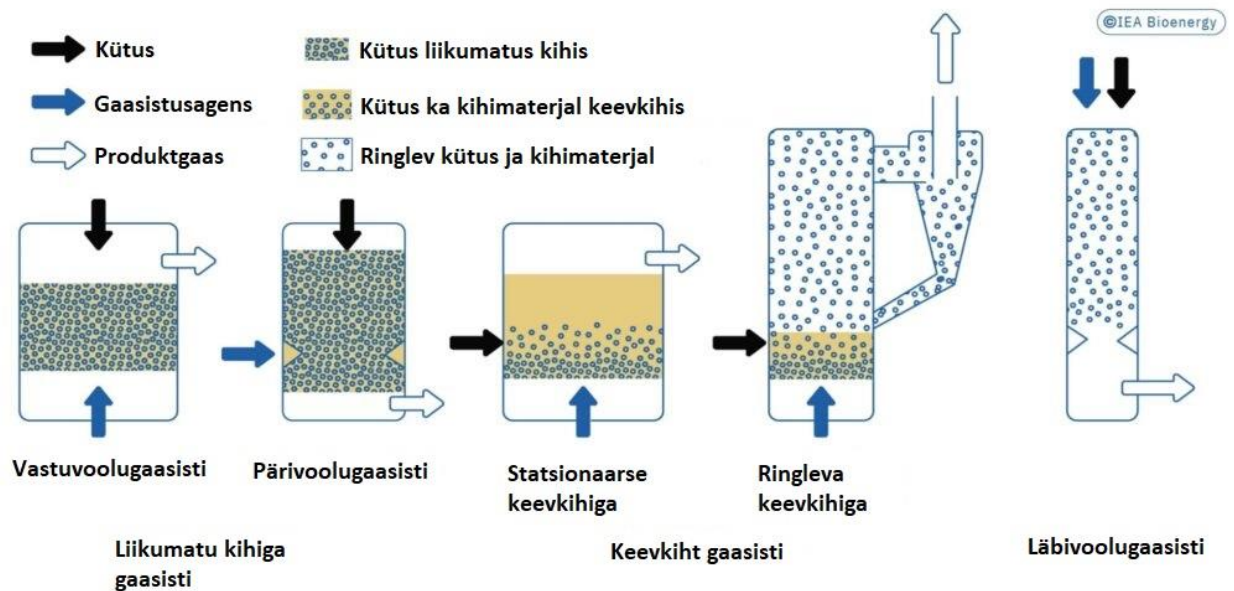
Allotermilise gaasistamise korral saadakse protsessi vajalik soojus väljastpoolt gaasistusprotsessi. Väljastpoolt saadava soojuse korral on võimalik gaasistusagensidena kasutada vaid endotermilisi reaktsioone põhjustavaid gaase, näiteks veeaur või CO<sub>2</sub>. Kuna protsessi hapnikku ei lisata on allotermilise gaasistamise produktgaasis rohkem CO-d ja H<sub>2</sub>-te, mis tõstab kütteväärtust vahemikku 12-20 MJ/Nm<sup>3</sup>. Allotermiline gaasistamine on seega kergemini skaleeritav, kuna soojuse saamine ja gaasistamine leiavad aset erinevates seadmetes, odavama alginvesteeringuga ning väärtuslikuma produktgaasiga. [28, 29] Joonisel 1.2 on toodud allotermilise gaasisti põhimõtteline skeem.



Joonis 1.2. Allotermilise gaasisti põhimõtte keevkihtgaasisti korral [28]

### 1.7.1 Gaasistusreaktorid

Gaasistamiseks kasutatavaid seadmeid nimetatakse gaasistusreaktoriteks ehk gaasistiteks. Laiemalt jagatakse reaktorid põhimõtte alusel kolmeks: liikumatu kihiga, liikuva kihiga ja läbivoolu gaasistiteks. Joonisel 1.3 on näidatud gaasistitüübid alavormidega. Tabelis 1.4 on toodud gaasistitüüpide tüüpilised tööparameetrid.



Joonis 1.3. Gaasistusreaktorid [27]

Tabel 1.4 Gaasistite tüüpilised tööparameetrid [30]

Gaasisti tüüp	Mulliv keevkiht	Ringlev keevkiht	Liikumatu kiht	Läbivool
Võimsus, t/päev	4,5-181	9-108	181-195	2155
Rõhk, bar	1-35	1-19	1	30
Temperatuur, C	650-950	800-1000	1300-1400	1400
Gaasikogus, m <sup>3</sup> /h	335-8793	1181-12500	33960	1,48*10 <sup>6</sup>

Vastuvoolugaasisti korral siseneb kütus reaktorisse ülevalt ning gaasistusagens alt ja protsess saab vajaliku sooja söe oksüdeerimisest või teisest kuumutusallikast. Kuumad produktgaasid liiguvad vastuvoolu kütusega ning kütuse langemise ajal algab juba pürolüüs. Vastuvoolugaasistites võib kütusena kasutada kuni 50% niiskusesisalduse ning 15% tuhasisaldusega materjale. Reaktoritüüp on juba pikaajaliselt kasutuses olnud ning on töökindel ja madala käidukuluga reaktoritüüp. Vastuvoolugaasistist saadavat produktgaasi kasutatakse üldjuhul sooja ja elektri tootmiseks. Kuna gaasis on palju tõrvasid (50-100 mg/Nm<sup>3</sup>) ja produktgaas väljub gaasistist ülemisest osast tuleb enne gaasi põletisse suunamist seda puhastada. [30, 31]

Päriivoolugaasisti on ehituselt sarnane vastuvoolugaasistiga, kuid gaasistusagens sisestatakse reaktorisse küljelt. Protsess saab vajaliku sooja lendosiste ja söe oksüdeerimisest. Tekkivad produktgaasid liiguvad reaktorist välja liikumatu kihi alt. Vastuvoolugaasistis võib kasutada biomassi kuni 20% niiskusesisalduse ja 5% tuhasisaldusega. Märkimisväärne erinevus päri- ja vastuvoolugaasistite vahel on asjaolu, et päriivoolugaasistis on võimalik ära põletada 99.9% tekkivatest tõrvadest. Kuna gaasivool on suunatud reaktori põhja poole siis ladestuvad tuhad reaktori põhja ning on väiksem vajadus kasutada gaasi puhastuseks tsüklone. Vastuvoolugaasisti miinuseks on asjaolu, et tuleb kasutada madalama niiskusesisaldusega kütust. Samuti on väljuvad produktgaasid kõrge temperatuuriga, umbes 800 °C, mis nõuab gaaside jahutamist. [30, 31]

Statsionaarse ehk mulliva keevkihtgaasisti korral juhitakse kütus kuuma, 700-900 °C, kihi peale, näiteks liiva, kus algab lendosiste eraldumine. Protsessi juhitakse sooja nii kihi kuumutamiseks sekundaarreaktoris kui ka lendosiste ja söe oksüdeerimisega. Gaasistusagens sisestatakse reaktorisse alt ning see tekitab oma kiiruse mõjul kihi „keemise“. Reaktoris on hea soojusülekanne kihi ning kütuseosakeste vahel, kuumutuskiirused võivad olla 1000-10 000 °C/s, mis tagab ühtlase gaasistumise ning temperatuurijaotuse kihi ulatuses. Tõrvade teke on samuti väike kuuma kihi tõttu, mis koheselt söeosakesed ning lenduvad osised ära krakivad ja gaasistavad. Mulliva keevkihi korral võivad negatiivset mõju avaldada mõnede biomasside tuhad, mis võivad tekitada šlakki ning saastumist, mis võib kihti mõjutada. Selle vältimiseks on võimalik reguleerida reaktori temperatuuri. [30, 31]



Ringlevas keevkihtgaasistis on gaasitusagensi kiirus piisav, et reaktoris hakkavad ringlema nii kihi- kui kütuseosakesed. Nagu ka mulliva keevkihtgaasistiga saab protsessi sooja kas sekundaarsest reaktorist või söe ja lendosiste oksüdeerimisest. Reaktori ülaosas toimub gaasistamine ning produktgaasid koos kihi- ja kütuseosakestega suunatakse tsüklonisse, mille kaudu osakesed jõuavad tagasi reaktorisse ning produktgaas väljub reaktorist. Ringlevas keevkihtgaasistis on võimalik läbi viia kiireid gaasistusreaktsioone kuna kihis on suur soojusinerts ning hea soojusülekanne osakeste vahel. Ringleva keevkihtgaasisti korral on tähtis osakeste suurus, kui need on ebasobiva suurusega ei pruugi nad ringlema hakata või võivad kõrgetel kiirustel põhjustada seadmedetailidele kahjustusi. [30, 31]

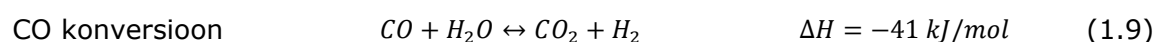
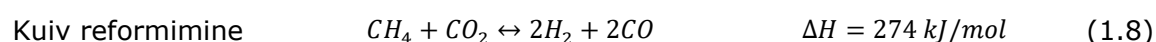
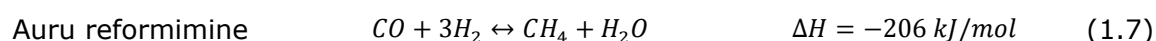
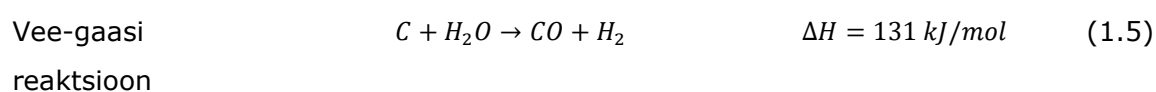
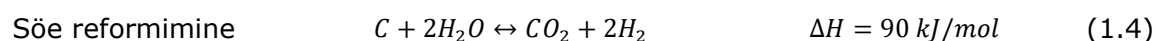
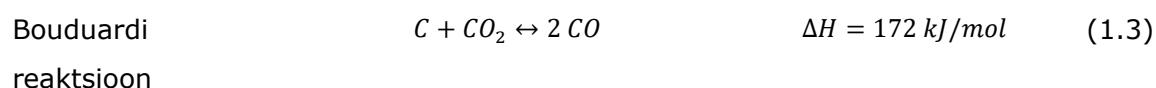
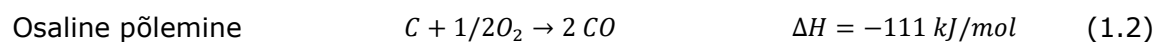
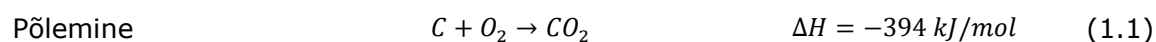
Läbivoolugaasisti korral on viibeaeg reaktoris mõni sekund. Enne gaasistisse suunamist peenestatakse kütus. Kuna viibeaeg on nii lühike on reaktoris vaja temperatuuri üle 1200 °C ning rõhku üle 20 bar-i tagamaks osakeste gaasistamise. Kuna gaasistis on temperatuur nii kõrge tuleb gaasitusagensina kasutada hapnikku. Lisaks on sellise temperatuuri juures pea kindel tekkiva tuha sulamine ning šlaki teke, mis eemaldatakse reaktori põhjast. Samuti on vaja tekkinud produktgaasi jahutada. [31]

### **1.7.2 Mehhanism**

Gaasistamise käigus leiavad gaasistis aset mitmed keemilised reaktsioonid ning füüsilised muudatused. Põhiliselt on võimalik gaasistamine jagada viieks etapiks:

- Dehüdratsioon, temperatuuridel 100-200 °C, kus kütuses olev vaba vesi eraldub kütusest. Vabanenud veeaur võib reaktoris hiljem võtta osa reaktsioonidest;
- Pürolüüs, temperatuuridel 200-700 °C kus temperatuuri tõusuga kaasneb kütuse lendosiste eraldumine ja nõrgemate keemiliste sidemete lagunemine. Pürolüüsi käigus tekib ka kõrgemolekulaarne tahke jääk, mis osaleb gaasistusreaktsioonides;
- Põlemine, temperatuuridel alates 700 °C, (1.1, 1.2), kus vabanenud lendosad ning süsi reageerivad kütusest eraldunud hapnikuga ja moodustavad süsihappegaasi (CO<sub>2</sub>) ja vingugaasi (CO). Selle tulemusena eralduv soojus on vajalik järgnevate reaktsioonide käiguks;
- Gaasistamine, temperatuuridel 800-1100 °C, kus allesjäänud süsi reageerib CO<sub>2</sub>-ga (1.3), ning allesoleva veeauruga (1.4, 1.5), et moodustada CO ja vesinik (H<sub>2</sub>);
- Metaanimine (1.6), auru (1.7) ning kuiv reformimine (1.8) ja CO konversioon (1.9) on pöördreaktsioonid, mis leiavad aset samaaegselt, kuid on mõjutatud

gaasisti töötingimustest. Sõltuvalt soovitud produktgaasist võivad peale gaasistit olla paigaldatud veel lisaseadmed, mis antud protsesse läbi viivad. [30, 32, 33]



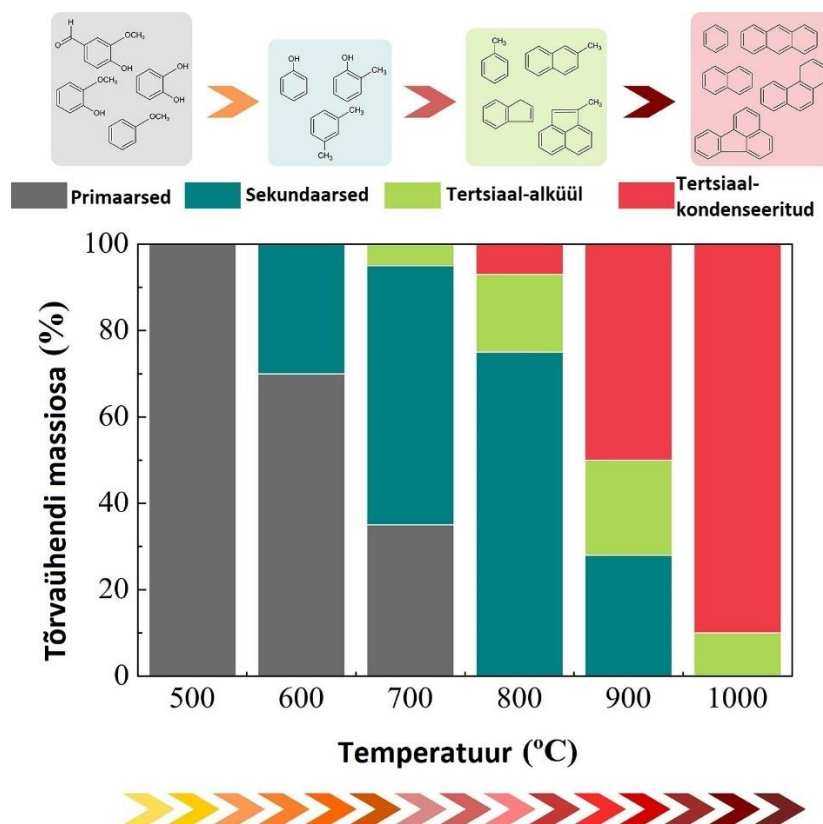
### 1.7.3 Tõrvad

Biomassi gaasistamise korral tekib keerukas orgaaniline kõrvalsaadus mida kutsutakse tõrvaks. Definitsiooni järgi nimetatakse tõrvadeks benseenist kõrgema molekulaarmassiga orgaanikat, süsivesinikke, mis tekivad termilise töötuse või osalise oksüdatsiooni tulemusel orgaanilisest lähtematerjalist. Tõrvade klassifitseerimiseks on kaks põhilist viisi. [34]

Esimene viis kuidas tõrvasid jaotada keskendub nende tekkeprotsessile mille alusel tõrvad jagatakse kolme klassi [34, 35]:

- primaarsed tõrvad, mis tekivad kütusest temperatuuril 400-700 °C, näiteks ketoonid;
- sekundaarsed tõrvad, mis tekivad primaartõrvade lagunemisest temperatuuril 700-850 °C, näiteks fenoolid ja olefiinid;
- tertsiaalsed tõrvad, keerukad aromaatilised ühendid mis tekivad temperatuuridel 850-1000 °C, näiteks toluen ja naftaleen.

Joonisel 1.4 on toodud tõrvauhendite massijaotus tekkeprotsesside klasside kaupa sõltuvalt protsessi temperatuurist.

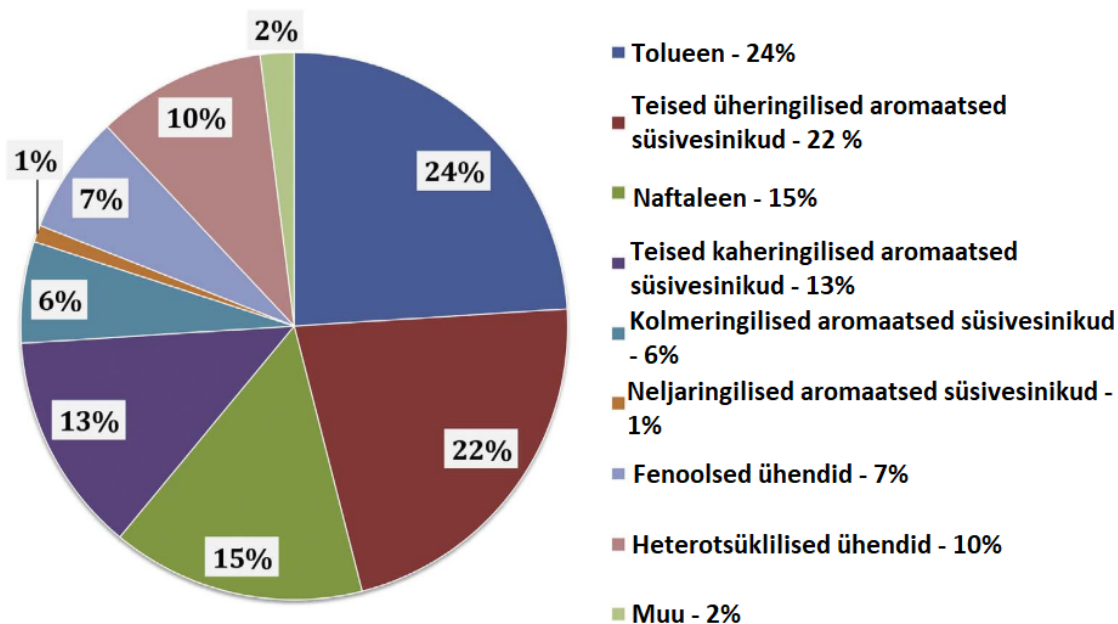


Joonis 1.4. Tõrvaklasside massiosade jaotus sõltuvalt protsessi temperatuurist [35]

Teine viis keskendub tõrvade jaotusele selle järgi, mitu ringi nende aromaatses ühendites on. Selle järgi tõrvad jagunevad viieks [34, 35]:

- gaasikromatograafis mittetuvastatavad ühendid, üldjuhul väga rasked ühendid millel on 8 või rohkem ringi;
- heterotsüklilisteks ühenditeks, millel on üks ring ning mis on vees kergesti lahustuvad, näiteks fenoolid ja kresoolid;
- üheringilised aromaatsed ühendid, millel pole probleeme kondenseerimise ja lahustumisega, näiteks toluen, ksüleenid
- 2-3 ringilised aromaatsed ühendid, näiteks naftaleen, fluoreen, indeen
- 4-5 ringilised aromaatsed ühendid, näiteks püreen, koroneen, fluoranteen

Joonisel 1.5 on kujutatud üldist tõrvade keemilist koostist aromaatses ühendite järgi.



Joonis 1.5. Üldine gaasistamisel tekkivate tõrvade keemiline koostis [36]

Tõrvade eemaldamine on gaasistamise üks suurimaid väljakutseid. Tõrvade teke protsessis toob kaasa torustike ummistumist, kui temperatuur langeb alla 300 °C kus tõrvad hakkavad kondenseeruma. Samuti tekitavad nad seadmetes korrosiooni ning võivad negatiivselt mõjutada katalüsaatoreid. Lisaks on paljud tõrvaühendid kartsinogeensed, seega puhastusseadmete kasutamise korral tuleb veenduda, et nii heitgaasid kui heitveed on sobiva puhtusega [35].

Tõrvade eemaldamise meetodid jaotatakse kaheks sõltuvalt tõrvaemalduse asukohast – primaarseteks ja sekundaarseteks. Primaarseteks meetoditeks nimetatakse lahendusi, mida kasutatakse gaasistis sees kas tõrvade tekke vältimiseks nende muundamiseks. Ideaalsel juhul saavutatakse primaarsete meetoditega selline tõrva kogus gaasis, mille tulemusel ei ole vaja kasutada sekundaarmeetodeid. Põhilised primaarsed meetodid on tööparameetrite valik, lisandite või katalüsaatori kasutus ning korrektse reaktori disaini valimine. [35, 36, 37]

Tööparameetrite valikust ilmselt kõige tähtsam tõrvade tekke osas on temperatuuri valik. Protsessi temperatuur mõjutab lisaks tõrvade tekkele ka tõrvade keemilist koostist. Üldjuhul valitakse gaasistamiseks temperatuur üle 800 °C, kuna see tagab hea kütuse muundamise ning vähendab tõrvade sisaldust produktgaasis [37]. Uuringute käigus on leitud, et temperatuuri tõstmine 800 °C pealt 900 °C-ni vähendas tõrvade kogust gaasis 49.2 g/Nm<sup>3</sup>-lt 6.7 g/Nm<sup>3</sup>-ni [32]. Samuti on täheldatud, et temperatuuridel üle 750 °C toimub järsk langus fenoolide ja kresoolide koguses, kus fenoolide kogus langes temperatuuri tõusul 840 °C-ni 60% ning kresoolide kogus

keskmiselt 80% [39]. Samas uuringus vaadati ka rõhu mõju tõrvade tekkele ning leiti, et rõhu tõusul 1 barilt 2.5 barini tõuseb tõrvade kogus 50%, samas täheldati et rõhul on vähene mõju fenoolidele ja kresoolidele aga naftaleeni kogus pea kahekordistub. Teised uuringud on aga leidnud, et rõhu tõusul 8 barilt 21.4 barini saavutati pea täielik fenoolide eemaldamine ning üldine tõrvakoguse langus [37].

Katalüsaatoreid kasutatakse tõrvade eemalduseks reformi ja krakkimisreaktsioonide parendamiseks. Dolomiidil ja niklil põhinevate reformi katalüsaatorite mõju on tõestatud kui efektiivseid lahendusi tõrvade tekke vähendamiseks. Uuritud on ka oliviini kasutamist ning leiti, et peale 10 tunnist kaltsineerimist suutis katalüsaator tõsta naftaleeni muundamist üle 80% [40]. Dolomiidiga on läbi viidud mitmeid uuringuid, mille käigus on suudetud muundada temperatuuridel 650 ja 750 °C vastavalt 44% ja 66% tõrvadest ning temperatuuridel üle 800 °C isegi 100% tõrvaemaldust produktgaasist [41].

Sekundaarseteks meetmeteks loetakse meetodeid, mille korral tõrvad eemaldatakse väljaspool gaasistit. Nendeks võivad olla nii gaasistivälised põletuskambrid või katalüsaatorite kasutamine, tsüklonid, skraberid ja muud filtrid. Sekundaarmeetmete kasutamine tõstab gaasistusjaama kulusid ning muudab jaama ehituse samuti keerulisemaks.

#### **1.7.4 Temperatuuri mõju gaasistamisele**

Temperatuur on üks olulisimaid aspekte gaasistamise juures. Temperatuuril on mõju nii gaasi saagisele, kütteväärtusele, söe ja tõrva tekkele ning ta mõjutab ka protsessi nii pürolüüsi kui gaasistamisfaasis. Küll aga on olemas ülemine piir temperatuurile gaasistamise korral, mis tuleneb mõjust gaasisti konstruktsioonile, lendosistele kütuses, ebasobivate ainete tekkele ja tuhale [33].

Kirjanduse järgi tõstab temperatuuri tõus biomassi gaasistamise korral gaasis H<sub>2</sub> ja CO osakaalu. CO<sub>2</sub> osakaal kahaneb temperatuuri tõusuga, mis tuleneb asjaolust et temperatuuridel üle 700°C kasvab reaktsiooni 1.3 kiirus ning väheneb reaktsiooni 1.8 kiirus. Välja on ka toodud, et temperatuur ei oma märgatavat mõju CH<sub>4</sub> tekkele, kuna on täheldatud reaktsiooni 1.6 sõltumatust temperatuurist, sest põlemise ajal tarbitakse CH<sub>4</sub>. Küll aga on mõned uuringud leidnud temperatuuri tõusul CH<sub>4</sub> ja muude raskemate süsivesinike vähenemist, tulenevalt krakkimis- ja reformireaktsioonidest, mis võivad kõrgetel temperatuuridel aset leida [42].

Porada et al. leidsid CO<sub>2</sub> keskkonnas erinevate sütetega gaasistuskatsete läbi viimisel, et kõigi lähteainete korral kasvas produktgaasis CO sisaldus tulenevalt reaktsiooni 1.3

intensiivistumisest [43]. Wang et al. leidsid männikoore gaasistamisel, et temperatuuri tõusul 700-1000 °C tõusis CO sisaldus produktgaasis 66,75%-ilt 79,58%-ni, samas temperatuurivahemikus aga CH<sub>4</sub> kogus langes 16%-lt 4 %-ni. H<sub>2</sub> kogus samas esmalt tõusis temperatuuril 800-900 °C kuid tõusul 1000°C langes, vastavalt 15,5; 16,34 ja 14,83%. H<sub>2</sub> tõusu seletab kõrgematel temperatuuridel tõrvade lagunemine, kuid tõusul 1000 °C-ni kaldub reaktsioon 1.8 vasakule [44].

Temperatuuri tõustes kasvab ka gaasi saagis. Kuna kõrgematel temperatuuridel on süsiniku konversioon suurem oksüdatsiooni- ja gaasistusreaktsioonide tõttu, siis tekib seeläbi rohkem CH<sub>4</sub>, CO ja CO<sub>2</sub>-te. Uuringute käigus on lisaks leitud, et biomassi gaasistamisel kõrgetel temperatuuridel pürolüüsi, auru reformi, gaasistus ja krakkimisprotsesside tõttu kasvas gaasi saagis temperatuuril 650 kuni 1050 °C hinnanguliselt 1,53 korda [33]. Wang et al. aga täheldasid männikoore gaasistamisel tugevat saagise tõusu temperatuuri tõusul 700-1000 °C, vastavalt 14,7; 27,5; 46,1; ja 83,8 g. Keskmiselt tõusis iga 100 °C temperatuuritõusuga gaasi saagis 80% [44].

Jaber ja Probert uurisid temperatuuri mõju põlevkivi gaasistamisele ning leidsid, et gaasistusfaasis 2/3 massikaost leidis aset temperatuuridel üle 850 °C. Lisaks oli põlevkivi reaktiivsus temperatuuril 925 °C keskmiselt 2,4 korda kõrgem võrreldes 800 °C [58]. Lisaks hindas Jaber teises uuringus temperatuuri mõju põlevkivi gaasistamisel saadava gaasi kompositsioonile. Ta leidis, et temperatuuri tõusul 750 °C 850 °C-ni 50-50 N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkonnas tõusid H<sub>2</sub> ja CO kontsentratsioon vastavalt 16,04% 24,59%-ni ja 12,60% 45,11%-ni. Samas vahemikus CH<sub>4</sub> kontsentratsioon langes 21,77% pealt 12,28%-ni. Edasisel temperatuuritõusul 950 kraadini aga H<sub>2</sub> sisaldus kukkus järsult 8,11%-ni, CO tõusis 70,42%-ni ja CH<sub>4</sub> kukkus veelgi 3,04%-ni. Järsk langus H<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> kontsentratsioonides on põhjustatud reaktsiooni 1.9 kaldumisega vasakule kõrgematel temperatuuridel, ning kuna ainus viis CH<sub>4</sub> sünteesida on läbi H<sub>2</sub>, siis langes ka CH<sub>4</sub> kontsentratsioon. [65].

### **1.7.5 Kuumutuskiiruse mõju gaasistamisele**

Kuumutuskiirus mõjutab nii tahket jääki kui ka gaasi saagist. Kõrgematel kiirustel kasvab tahke jäägi poorsus ning massikadu. Mermoud et al. leidsid, et pöõgi eri kuumutuskiirustel pürolüüsil on märgatav mõju söe hilisemal gaasistamisel gaasistusajale. Katsed viidi läbi kuumutuskiirustel 2,6; 12 ja 900 °C/min. Selle tulemusel saadi puusöed tihedusega 511, 449 ja 219 kg/m<sup>3</sup> ja poorsusega 70%, 74% ja 87%. 20% aur-lämmastik gaasistamise tulemuste ekstrapoleerimisel selgus, et täielikuks gaasistamiseks kuluvad ajad kõikide sütete korral on vastavalt 1880, 1320 ja 720 sekundit, mis omavad tööstusliku protsessi väljatöötamisel tähtsat rolli [45]. Barneto et

al. järeldasid, et kuumutuskiiruse tõstmisel kasvab söe reaktiivsus hapniku olemasolul kõrgema poorsuse tõttu, kallutades reaktsiooni 1.5 ja 1.9 saagist vasakule. [46]

Fong et al. uurisid kuumutuskiiruse mõju biomassi pürolüüsile ning leidsid, et kuumutuskiiruse tõusul kiiruselt 50 °C/min kiirusele 100 °C/min tõusis massikao kiirus kogu katse ulatuses kahekordseks. [60]

Vamvuka et al. uurisid kuumutuskiiruse ja tükisuuruse mõju biomassi pürolüüsile. Kuumutuskiiruse tõusul 10 °C kiirusele 100°C märgati 7% tõusu lendosiste eraldumises. Nad pakkusid välja, et kõrgematel kuumutuskiirustel suurema soojusvoo tõttu väheneb materjali viskoossus ning tõuseb lendosiste tekkereaktsioonide intensiivsus [63].

### **1.7.6 Gaasistusagensi mõju gaasistamisele**

Gaasistusagens võib märgatavalt mõjutada saadava produktgaasi kompositsiooni. Kasutades gaasistusagensina õhku satub produktgaasi ballastina lisaks lämmastik ( $N_2$ ), mis vähendab gaasi kütteväärtust mahuühiku kohta. Populaarseimad gaasistusagensid õhu kõrval on veeaur, hapnik ja ka  $CO_2$ .

Shayan et al. uurisid õhu, hapnikuga rikastatud õhu, puhta hapniku ja aurukeskkonnas gaasistamist temperatuuril 800 °C kütuse niiskusesisaldusel 10%. Nad leidsid, et suurima CO ja  $CH_4$  sisalduse, vastavalt 41,51% ja 2,81%, produktgaasis puitse biomassi korral saab kui kasutada puhast hapnikku.  $H_2$  oli produktgaasis 34,13%. Samas on puhta hapniku kasutamisel produktgaasis ka kõige suurem kogus  $CO_2$ -te, 11,81%. Kui gaasistusagensiks oli veeaur, siis oli 49% produktgaasist  $H_2$ , 35,27% CO, 5,83%  $CO_2$  ja 0,31%  $CH_4$  [47].

$CO_2$  kasutamisel gaasistusagensina toob kaasa reaktsiooni 1.3 intensiivistumise ning samuti leiavad  $CO_2$  kasutamisel aset reaktsioonid, mis lagundavad tõrvu ja süsivesinikke, moodustades seeläbi CO,  $H_2$  – raskemate süsivesinike korral on lisaproduktiks  $CH_4$ . Kõrge  $CO_2$  kontsentratsiooni olemasolul võib aset leida ka reaktsiooni 1.8 nihkumine vasakule, tõstes seeläbi veelgi produktgaasi CO sisaldust. Pinto et al. leidsid, et kasutades  $CO_2$ -te gaasistusagensina vähendati krakkimisreaktsioonide tulemusel tõrvade kogust produktgaasis 40% ning CO sisaldus produktgaasis tõusis 76% võrreldes puhta hapnikuga gaasistamisel saadud tulemustega [48].

Shen et al. uurisid võimalusi kasutamaks  $CO_2$  gaasistusagensina tööstuslikes mastaapides. Võrreldes CO,  $H_2$  ja  $CH_4$  summarseid koguseid laborikatses leidsid nad, et õhuga gaasistamisel oli produktgaasis 3700 ml CO, 2000 ml  $H_2$  ja 1000 ml  $CH_4$ . Korrates katset  $CO_2$  keskkonnas oli komponente vastavalt 4400, 1000 ja 800 ml. Laborkatse järel

viidi läbi katset autotermilises gaasistis, kus gaasistus leidis aset nii puhta õhu kui 15% CO<sub>2</sub>-õhu segus. Võrreldes kahte agensi leiti, et CO<sub>2</sub>-õhu segus on 6 protsendipunkti (PP) vähem N<sub>2</sub>, 8 PP rohkem CO-d, H<sub>2</sub> püsis võrdlemisi stabiilsena ja CH<sub>4</sub> kogus langes 3 PP. Lämmastiku koguse langusega seega tõusis CO, H<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> kogus 17 m<sup>3</sup>/h 20 m<sup>3</sup>/h-ni. [49]

Tang et al. uurisid CO<sub>2</sub> mõju põlevkivide reaktiivsusele. Nad leidsid, et neljast proovist kahel oli CO<sub>2</sub> keskkonnas kõrgem reaktiivsus, ning ühel neist 6 korda väiksem aktiveerimisenergia. Nad järeldasid, et CO<sub>2</sub> keskkonnas pareneb just leelisterikaste põlevkivide lagunemine, mis omakorda tagab ka hea viisi kasvuhoonegaaside muundamiseks kütusteks. [61]

Laiemaks CO<sub>2</sub> kasutamiseks industriaalsel skaalal tuleb aga ületada mõned takistused. Näiteks tuleb ümber ehitada olemasolevat seadmestikku, võimaldamaks kasutada õhu ja hapniku asemel süsihappegaasi. Teine takistus on piisavas koguses sobiva puhtusega CO<sub>2</sub> kasutamise võimalus. Kuna mõned gaasistid töötavad autotermilisena, siis ei ole nendes gaasistites võimalik kasutada gaasistusagensina puhast süsihappegaasi. Selliste gaasistajate korral tuleb läbi viia lisauuringuid, et leida sobivaimad CO<sub>2</sub> ja sekundaarse gaasistusagensi (õhk, aur, O<sub>2</sub>) suhted [50].

### **1.7.7 Koosgaasistamine**

Erinevate lähtematerjalide koosgaasistamine on tõusnud viimasel aastakümnel aina enam päevakorda. Koos biomassiga on võimalik gaasistada näiteks plasti, kivisütt ja põlevkivi. Sellest lähtuvalt on võimalik koosgaasituse lähteaineteks valida sellised kütused, mis on kergesti kättesaadavad ning ökonoomsed. Erinevas vahekorras lähteainete kokku segamisel on võimalik saada täpselt sellist produkti, nagu mingil ajahetkel vaja on. Biomassi ja põlevkivi koosgaasitust on aga vähe uuritud [51].

Uuritud on palju söe ning biomassi koosgaasitust, kus on leitud, et koosgaasistamise tulemusel on produktgaasis rohkem CO ja H<sub>2</sub> nõrgemate sidemete tõttu ja vähem NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> ja tõrva võrreldes söe üksi gaasistamisega. Samuti plasti koosgaasistusel biomassiga on märgatud saagise suurenemist ning tahkete jääkide vähenemist. Lisaks tuuakse välja, et biomassi ja fossiilkütuste koosgaasistusel mängib tähtsat rolli segu vahekord. Samuti on näha mitmete biomassi-põlevkivi segude korral sünergia olemasolu. [52]

Pinto et al. uurisid erinevate PE plasti-männipuidu segude koosgaasistamist. Leiti, et aurukeskkonnas gaasistamisel on 20% plasti-biomassi segu korral tõusis H<sub>2</sub> sisaldus produktgaasis 73% kui samas CO sisaldus langes 27% võrreldes puhta biomassi



gaasistamise tulemustega. Puhta biomassi korral oli komponentide sisaldus produktgaasis vastavalt 28% ja 38%, 20% plastisisaldusega aga 50% ja 28%. Plasti osakaalu tõstmisel segus üle 60%-ni ei täheldatud märkimisväärseid lisamuutusi [53].

Krerkkaiwan et al. uurisid kivisöe ja biomassi koos-kiirpürolüüsi ja tekkinud söe gaasistamist, ning leidsid et pürolüüsi käigus söe-biomassi segude korral on tugev sünergiline efekt gaasi tekkele. Kivisöe ja *Leucaena leucocephala* koospürolüüsi korral oli 1:1 suhte korral gaasi saagis arvutuslikust väärtusest 20% kõrgem ning gaasikomponentide CO, H<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> kontsentratsioonid vastavalt 46%, 16,7% ja 11% kõrgemad, CH<sub>4</sub> tekkele mõju ei leitud. Gaasistusel 1:1 suhtega segu korral leiti samuti, et on olemas sünergiline mõju, kuna eksperimentaalne massikadu oli kiirem kui arvutatud [54].

### 1.7.8 Tahke jääk

Gaasistamisel tekkivat süsi loetakse üldpildis madala väärtusega jääkproduktiks. Viimase kümne aasta jooksul läbiviidud uuringud biomassi gaasistamisel tekkiva tahke jäägi osas on leidnud, et tahket jääki on võimalik kasutada näiteks kütusena edasisel gaasistamisel, kütusena põletusahjudes, maaparenduseks, CO<sub>2</sub> talletuseks ning ka anaeroobse kääritamise läbi toodetud biogaasi puhastamiseks vesiniksulfiidist (H<sub>2</sub>S). Maaparendusega seotud uuringutes on aga avastatud, et mõndadel juhtudel võib lähtuvalt keskkonnast olla söel piiratud mõju. Uurides söe kasutamise võimalusi biogaasi puhastamiseks leiti, et kiirestikasvavate puiduliikide gaasistamise korral on tekkinud tahkel jäägil väga hea potentsiaal. Tekkinud süsi oli võrreldes laialdaselt kasutuses oleva aktiivsöega 81% puhastusvõimega [55].

Biomassi gaasistamisel saadava tahke jäägi eripinna kohta on olemas väga erinevaid tulemusi. Erinevate protsesside ning temperatuuride käigus saadud biosöe BET analüüside tulemused on toodud tabelis 1.5.

Tabel 1.5. Biosöe ja põlevkivi töötamise tahkete jääkide BET analüüside ülevaade

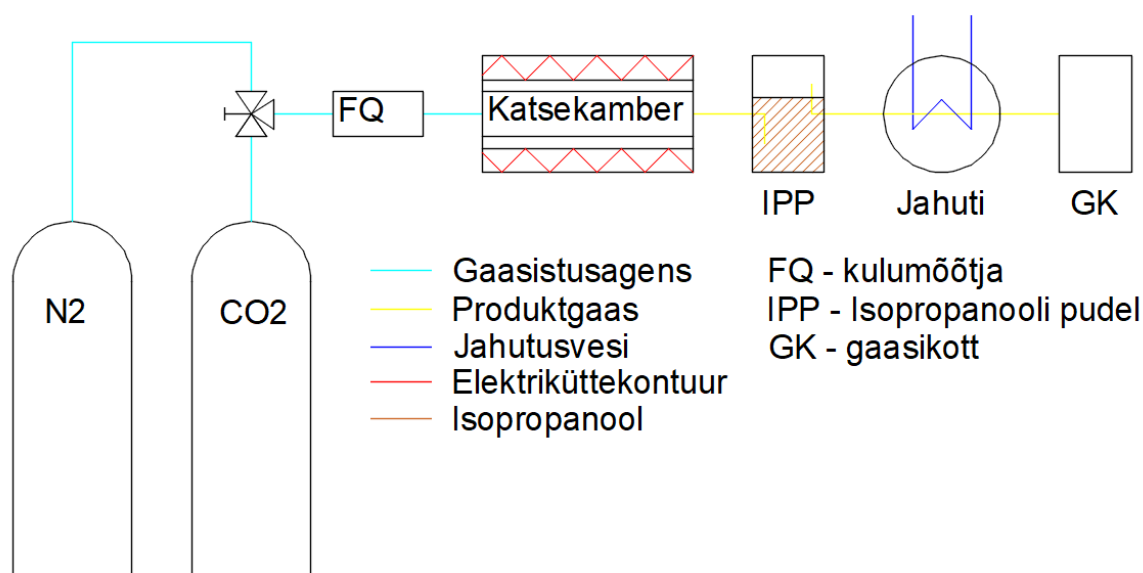
Protsess	Materjal	Tükisuurus	Temperatuur	Eripind	Viide
Pürolüüs	Männi saepuru	-	600 °C	779 m <sup>2</sup> /g	[66]
Pürolüüs	Männipuit	0,15-0,45 mm	800 °C	476,5 m <sup>2</sup> /g	[67]
Gaasistamine	Männi saepuru	-	850 °C	599 m <sup>2</sup> /g	[68]
Pürolüüs	Männi saepuru	-	500 °C	210 m <sup>2</sup> /g	[69]
Pürolüüs	Männi saepuru	0,3-0,355 mm	750 °C 850 °C 900 °C	442 m <sup>2</sup> /g 335 m <sup>2</sup> /g 32 m <sup>2</sup> /g	[70]
Pürolüüs	Poolkoks	0,045-0,075 mm	500 °C 1000 °C	10-57 m <sup>2</sup> /g 4,2-43,5 m <sup>2</sup> /g	[71]
Pürolüüs	Põlevkivi, poolkoks	0,2-1 mm	400-900 °C	9,1-38 m <sup>2</sup> /g	[72]

<b>Protsess</b>	<b>Materjal</b>	<b>Tükisuurus</b>	<b>Temperatuur</b>	<b>Eripind</b>	<b>Viide</b>
Pürolüüs	Põlevkivi Poolkoks	0,036-8 mm	-  600 °C  900 °C	3,8-12,3 m <sup>2</sup> /g 18,2-37,6 m <sup>2</sup> /g 18,9-31,6 m <sup>2</sup> /g	[73]

Nagu näha sõltub nii põlevkivi kui biomassi korral saadava jäägi eripind nii temperatuurist, töötlusprotsessist kui tükisuurusest, ning ühest väärtust eripinnale ei ole.

## 2 METOODIKA, SEADMED JA KATSEANDMETE KOGUMINE

Magistritöö eesmärgiks on uurida temperatuuri, kuumutuskiiruse ja erinevate biomassi ning põlevkivi suhete mõju toodetava gaasi saagisele ja tahke jäägi omadustele. Katsed viidi läbi gaasistis, millel oli võimalik valida lõpptemperatuur ning kuumutuskiirus. Katsed jagati kahte faasi: pürolüüs ja gaasistamine. Pürolüüs kestis alates gaasisti sisselülitamisest kuni lõpptemperatuuri saavutamiseni. Pürolüüsis kasutati lämmastiku keskkonda. Saavutades lõpptemperatuuri algas gaasistamine, kus gaasistusagens vahetati süsihappegaasiks. Gaasistamine kestis katse lõpuni. Gaasistusagensi doseeriti vooluhulga kontrolleri abil 100 normaalmilliliitrit minutis (Nml/min), mõlemas katsefaasis. Katseseadme põhimõtteskeem on toodud joonisel 2.1.



Joonis 2.1. Katseseadme põhimõtteskeem

Katsed viidi läbi poolkoksiseadmeks ümber ehitatud DuPont Instruments 951 Thermogravimetric Analyseris. Katsete teostamiseks kaaluti proovihoidjasse  $1 \pm 0,05$  g lähtematerjali. Seejärel paigutati see katsekambrisse ning katsekambrist õhutati 5 minuti jooksul 200 Nml/min lämmastikuga, eemaldamaks katsekambrist õhujäägid. Enne gaasisti sisselülitamist lülitati lämmastiku vool ümber 100 Nml/min peale.

Gaasistist väljuv produktgaas läbib pudeli isopropanooliga ning seejärel toru-torus vesi-gaas jahuti, mis vastavalt eemaldavad ning kondenseerivad tõrvad gaasist ja jahutavad gaasi toatemperatuuril kraaniveega, et seda oleks võimalik hiljem analüüsida. Lõpuks kogutakse gaas tedlar kotti, kust seda süstitakse gaaskromatograafi Shimadzu GC-2014. Kromatograafis teostatakse iga gaasikoti kohta kolm või rohkem

paralleelmõõtmist, kontrollimaks mõõtetulemuste korduvust. Proovihoidja kaalutakse pärast katse lõppu, et teada saada palju materjalist jäi alles tahke jäägina. Tahkele jäägile teostatakse eripinna mõõtmised analüsaatoriga Quantachrome Autosorb iQ2, määramaks potentsiaali tuha kasutamiseks adsorbendina.

Katsetingimused on toodud tabelis 2.1. Kokku teostati 24 katset, millest igas ühes oli erinev temperatuuri, kuumutuskiiruse ja biomassi osakaal. Seeläbi sai tulemuseks laia tulemuse katsetingimuste mõju uurimiseks. Sõltuvalt katse lõpptemperatuurist oli katse kogupikkus vastavalt 34 ja 36 minutit.

Temperatuuride valimisel lähtuti eesmärgist toota CO rikast produktgaasi ning tõsta põlevkivi termilist muundamist [38, 58, 59]. Kuumutuskiiruste valikul lähtuti soovist uurida söe reaktiivsust ning seeläbi massikao sõltuvust kuumutuskiirusest [40, 54]. Segumassid valiti selleks, et hinnata põlevkivi kui lisandi mõju biomassi gaasistamisele ning kas esineb mingit sünergiat [12, 13, 54]. Gaasistusagensiks valiti CO<sub>2</sub> selleks, et tõsta produktgaasis CO sisaldust [46] ning leida kas CO<sub>2</sub> kui kasvuhooonegaasi kasutamine gaasistamisel annab sobilikku produktgaasi.

Tabel 2.1. Katsete läbiviimise tingimused

Temperatuur, °C	850 / 950
Kuumutuskiirus, °C/min	50 / 75 / 100
Biomassi osakaal, m%	100 / 90 / 70 / 0

## 2.1 Kasutatud materjalid

Töös kasutatud materjalideks on männipuit ja eestimaine põlevkivi. Materjalid on varasemalt peenestatud ning kuivatatud. Materjalidele on teostatud elementaaranalüüs mille tulemused on toodud tabelis 2.2. Materjalidele teostatud analüüside protsessid on kirjeldatud Sulg et al. poolt varasemalt teostatud uuringus [56]

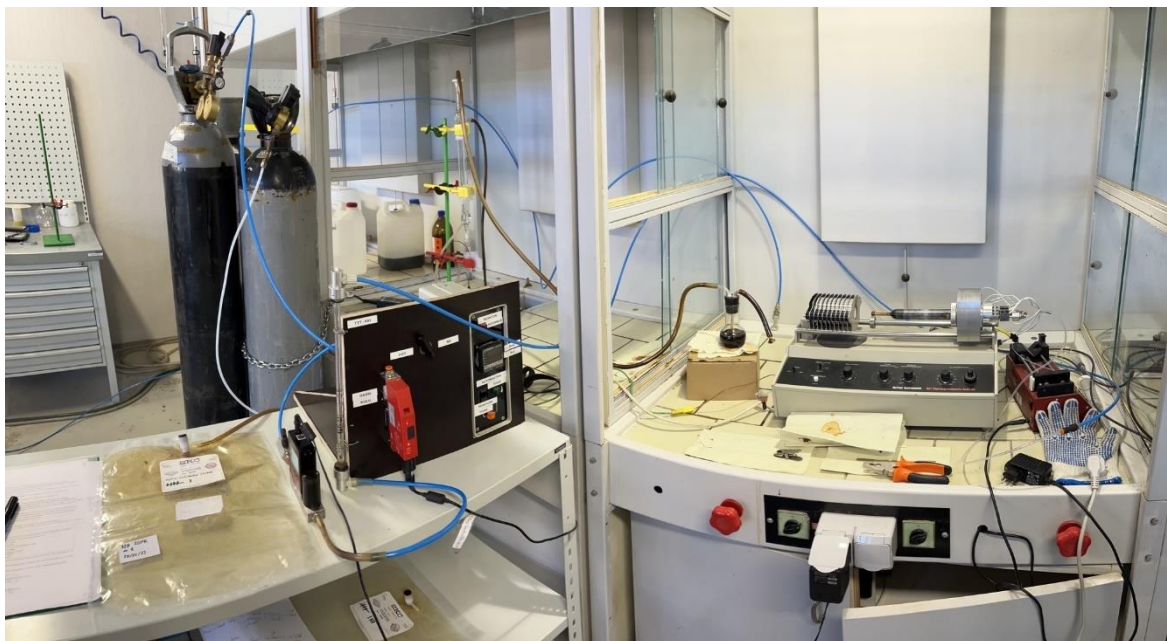
Tabel 2.2. Kasutatud materjalide elementaaranalüüs

Materjal	C, m%	C (anorg), m%	H <sub>2</sub> , m%	N <sub>2</sub> , m%	S, m%	O <sub>2</sub> , m%	Niiskus, m%	Tuhk, m%	Lendosised	ÜKV, MJ/kg
Männipuit	50,12	0	6,59	0,19	0,01	42,77	8,5	0,3	85,20%	20,04
Põlevkivi	27,49	5,99	2,75	0,06	1,47	16,8	0,5	51,4	47,7%	9,6

## 2.2 Poolkoksiseade

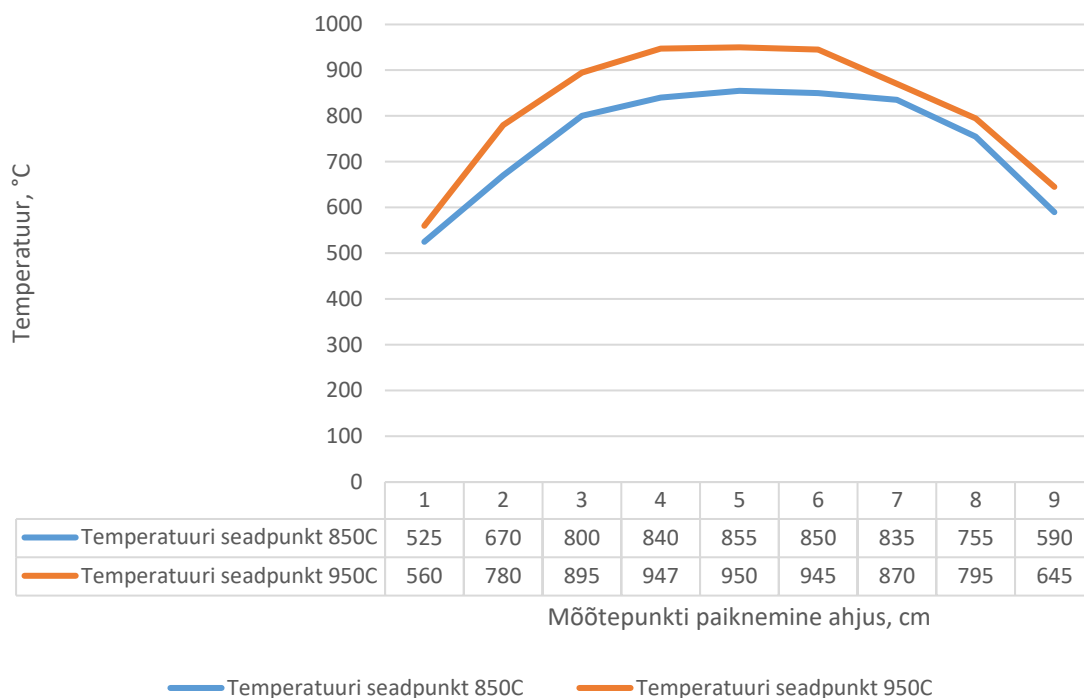
Gaasistamise läbiviimiseks kasutati Taltechi U06 korpuse kolmandal korrusel asuvat poolkoksiseadmeks ümber ehitatud termogravimeetrilise analüüsi (TGA) seadet DuPont Instruments 951 TGA. Seade on võimalik töötama kuni 1200 °C lõpptemperatuuriga ning on ühendatud temperatuuri ja kuumutuskiiruse juhtimiseks kontrollieriga.

Katsekambri kütmine toimub läbi katsekambrit ümbritseva ahjupinna elektrilise kütmisega. Katsekambri endas asetseb termopaar, mis annab pidevalt kontrollile tagasisidet oma hetketemperatuuri kohta. Seeläbi on kontrollid suuteline hoida katsekambri konstantset temperatuuri kogu reaktsiooniaja vältel. Poolkoksiseade koos abiseadmetega on kujutatud joonisel 2.2.



Joonis 2.2. Poolkoksiseade koos abiseadmetega

Enne katsete läbiviimist teostati poolkoksiseadme ahjusektsioonile pikiprofiilis temperatuurimõõtmiste katsed, määramaks sobivaimat kohta ahjus, kuhu proov paigutada. Ahju temperatuuriprofiili mõõtmiste tulemusena selgus, et proovi on ahjus võimalik paigutada vaid täpselt ahju keskele, kuna äärte poole liikudes hakkas temperatuur järsult kukkuma. Temperatuuriprofiilid vastavalt seadetemperatuuridele 850 °C ja 950 °C on toodud joonisel 2.3.

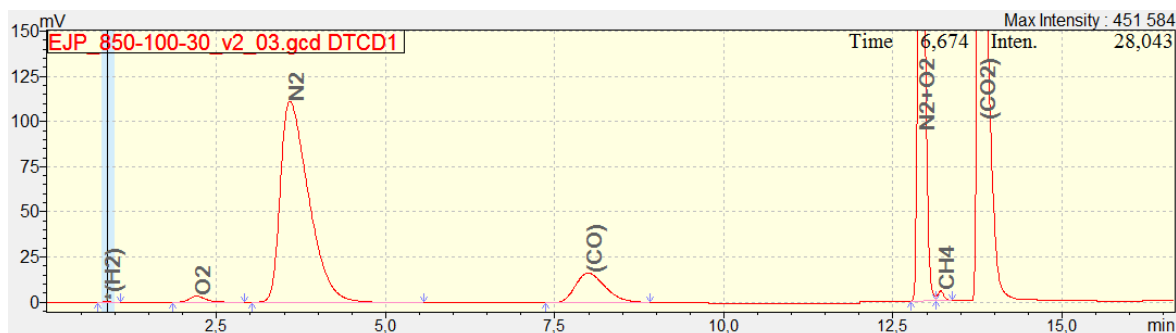


Joonis 2.3. Temperatuuriprofiil mööda ahju pikimöödet

## 2.3 Shimadzu GC-2014

Gaaskromatograafia on analüütiline protseduur eraldamiseks ning tuvastamiseks mingisugusest gaaside segust erinevaid komponente. Gaaskromatograaf koosneb üldjuhul kolmest komponendist: proovi sisestuselement, kolonn ja detektor. Sisestuselemendis tõstetakse gaasi temperatuuri veendumaks, et kogu süstitud proov oleks gaasifaasis. Sõltuvalt sellest, milliseid komponente proovist soovitakse tuvastada, tuleb valida selle jaoks korrektne kandegaas. Kandegaas peab olema inertne, et ta ei reageeriks prooviga ning mõjutaks mõõtetulemusi. Kõige populaarsem kandegaas on heelium. Sisestuselemendist liigub proov kandegaasi mõjul edasi kolonni, kus komponendid segust separeeritakse. Separeeritud komponendid väljuvad kolonnist erinevatel aegadel, mida nimetatakse retentsiooniajaks. Kolonnist väljudes läbivad komponendid detektori, mis tuvastab komponendi kontsentratsiooni proovis. Erinevate retentsiooniaegade tõttu on detektor võimeline määrama igat väljuvat komponenti ning koostama selle järgi kromatogrammi [57].

Joonisel 2.4 on toodud näidiskromatogramm autori poolt teostatud gaasiproovi komponentide tuvastamiseks.



Joonis 2.4. Kromatogramm proovi 850-100-30\_v2 kolmandast paralleelmõõtmisest

Gaasiproovide mõõtmiseks kasutatud Shimadzu GC-2014 detektor töötab soojusjuhtivuse printsiibil. Soojusjuhtivuse printsiibil töötavatel gaaskromatograafidel on detektoris kaks paralleelset kuumutatavat toru. Ühes torus voolab kandegaas ning teises analüüsitav komponent. Komponenti sisaldavas torus tunnetab detektor soojusjuhtivuse muutust võrreldes kandegaasiga, ning võrdleb seda muutust seadmele teadaolevate komponentide soojusjuhtivustega, määrates seeläbi komponendi [58].

Gaaskromatograaf on suuteline ühe mõõtettsükliga mõõtma gaasis sisalduva H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> mahulist kontsentratsiooni. Mõõtmiseks kasutati soojusjuhtivusel töötavat detektorit ja kolonni (SDC-200 Shimalite, 60/80 mesh; 9 m, 3,2 mm välisdiameeter, 2,1 mm sisediameer PorapakN ja MoISieve 5 Å 3m, 2 mm sisediameeter). Kolonni temperatuuriks seadistati algelt 35 °C mida seejärel hakati 20 °C/min tõstma temperatuurini 120 °C. Kandegaasiks kasutati 99,996% heeliumi voolukiirusel 35 ml/min.

Joonisel 2.5 on näidatud mõõtmistel kasutatud Shimadzu GC-2014.



Joonis 2.5. Gaaskromatograaf Shimadzu GC-2014

## 2.4 Quantachrome Autosorb iQ2

Tahkiste eripinna mõõtmise jaoks kasutatakse üldjuhul füüsilist adsorptsiooni, kus gaasilise aine molekulid adsorbeeritakse tahkise pinnale Wan der Waalsi jõu abil. Üldjuhul toimub selline adsorbeerimine väga madalatel temperatuuridel. Selle adsorptsiooniprotsessi läbi on võimalik määrata mingi tahke materjali eripinda, pooride suurust ning pooride mahulist jaotust. Katalüütide korral kasutatakse eripinna mõõtmise jaoks keemilist adsorptsiooni, kus kindlatesse kohtadesse tahkise peal adsorbeeritakse molekulid keemiliste sidemete abil.

Uurimistöös kasutatud Quantachrome Autosorb iQ2 mehhanism tahke jäägi eripinna leidmiseks on eelpool toodud füüsiline adsorptsioon. Esmalt kaalutakse katseklaas,



seejärel gaasistist kogutud tahke jääk koos katseklaasiga, ning sisestatakse see outgasserisse. Outgasser on seadmeosa, mis 20 tunni jooksul ja 300 °C juures sublimeerib ja aurustab tahkes jäägis allesolevad potentsiaalsed jäägid. Peale termotöötlusprotsessi kaalutakse katseklaas koos jäägiga uuesti, et määrata töötamise jooksul esinenud massikadu. Edasi sisestatakse katseklaasid seadme eripinna mõõteporti, mille all asub mahuti vedela lämmastikuga (LN<sub>2</sub>). Seade on võimeline tuvastama Brunauer-Emmet-Teller (BET) eripinda N<sub>2</sub>-ga alates 0,01 (m<sup>2</sup>/g), teostades 40 adsorptsiooni ja desorptsiooni mõõtepunkti LN<sub>2</sub> temperatuuril. BET eripinna analüüs on mingi materjali eripinna analüüs läbi materjali mitme punkti gaasi adsorptsiooni mõõtmise. Kasutades kandegaasina lämmastiku asemel krüptooni LN<sub>2</sub> temperatuuril on seade võimalik tuvastama eripinda alates 0,0005 m<sup>2</sup>/g. Eripinna mõõteprotsessi lõpus konstrueerib tarkvara automaatselt BET graafiku ning arvutab materjali eripinna [59]. Joonisel 2.6 on näidatud eripinna mõõtmisteks kasutatud Quantachrom Autosorb iQ2.



Joonis 2.6. Eripinna mõõteseade Quantachrom Autosorb iQ2

## 2.5 Andmetöötlus

Gaaskromatograaf väljastab mõõtmise tulemusena kromatogrammi, kus iga tuvastatud aine kohta antakse piigi pindala. Piigi pindala kajastab mingi antud aine kontsentratsiooni proovis. Teisendamaks pindala mahuprotsendiks teostatakse kromatograafide perioodilisi kalibratsioonimõõtmisi, mille tulemusel on võimalik kromatograafis mõõdetud pindalad siduda valemitega teisendamaks need moolosadeks.

Gaaskromatograafi analüüside tulemusel leitakse mõõtetulemuste aritemeetiline keskmine, standardhälve ning tulemuste suhteline standardhälve (RSD).

$$RSD = \frac{\text{Standardhälve}}{\text{Keskmine}} * 100\% \quad (2.1)$$

Juhul kui suhteline standardhälve on suurem kui 10%, teostakse gaaskromatograafiga lisamõõtmised. Mõõtetulemuste korduvus gaaskromatograafis sõltus mõõtmiste teostamisel nii proovi sissetõmbamiskiirusest süstlasse, süstimiskiirusest seadmesse kui ka seadme enda mõõtemääramatusest.

Leidmaks võimalikku sünergiaat koosgaasistusel leiti katsetulemuste võrdluseks teoreetiline gaasikontsentratsioon eeldusel, et sünergia puudub [8].

$$Y_{teor} = x_{BM}Y_{BM} + x_{PK}Y_{PK} \quad (2.2)$$

Kus  $Y_{BM}$  ja  $Y_{PK}$  on puhta biomassi ja põlevkivi proovi gaasistamisel saadud gaasikontsentratsioonid ja  $x_{BM}$  ning  $x_{PK}$  on vastavalt biomassi ja põlevkivi massiosa proovis.

Reaktorist väljuva gaasi koguse leidmiseks kasutame valemit (2.3) [13]:

$$V_{tot} = v_{N_2} * t / x_{N_2} / 1000 \quad (2.3)$$

Kus  $V_{tot}$  [L] on kogu gaasimaht,  $v_{N_2}$  [ml/min] on lämmastiku voolukiirus,  $t$  [min] on lämmastiku doseerimise aeg ja  $x_{N_2}$  on lämmastiku kontsentratsioon produktgaasis.

Iga komponendi saagis [Nm<sup>3</sup>/kg] leiti järgnevalt [13]:

$$Y_i = \frac{V_{tot}}{m_{proov}} * x_i \quad (2.4)$$

Kus  $m_{proov}$  [g] on gaasistisse pandud proovi mass.

Produktgaasi saagis [Nm<sup>3</sup>/kg] leitakse summeerides komponentide saagised [13]:

$$Y_g = \sum Y_i \quad (2.5)$$

Iga komponendi suhteline sisaldus [%] produktgaasis leiti järgnevalt [13]:

$$C_i = \frac{x_i}{\sum x_i} * 100\% \quad (2.6)$$

Produktgaasi alumise kütteväärtuse [MJ/Nm<sup>3</sup>] (AKV) leidmiseks kasutati valemit 2.7 [13]:

$$LHV = 0,126C_{CO} + 0,359C_{CH_4} + 0,108C_{H_2} \quad (2.7)$$

Proovi AKV [MJ/kg] leidmiseks kasutati valemit (2.8):

$$q_{kütus} = \sum i_{kütus} * (\dot{ÜKV} - 2,26 * \%_{niiskus}) \quad (2.8)$$

Kus  $i_{kütus}$  on puidu või põlevkivi massiosa proovis ja tabeli 2.2 alusel  $\dot{ÜKV}$  [MJ/kg] on kütuse ülemine kütteväärtus,  $\%_{niiskus}$  on kütuses olev niiskus,  $\%_{tuhk}$  on kütuses olev tuhk ja 2.26 MJ/kg on vee kondenseerumissoojus.

Viimaks leiti külma gaasi kasutegur [%] (KGK), mis kirjeldab gaasist saadava ning gaasistisse antava energia suhet [13]:

$$CGE = LHV * Y_g * q_{kütus} \quad (2.9)$$

Kus  $q_{kütus}$  [MJ/kg] on reaktorisse pandud proovi alumine kütteväärtus.

### 3 KATSEANDMETE ANALÜÜS JA VÕRDLUS

Katseandmete analüüs keskendub peamiselt gaasistuse käigus tekkinud kolme produktgaasi põhikomponendi CO, CH<sub>4</sub> ja H<sub>2</sub> mõõtetulemuste võrdlusele. Samuti antakse ülevaade produktgaasi kütteväärtusest ning saagisest. Lisaks analüüsitakse protsessi ainemuunduse efektiivsust ja tahke jäägise potentsiaali ning selle tekke sõltuvust katseparameetritest. Sarnastel tingimustel läbi viidud katsete tulemused on toodud tabelis 3.1, kus kontsentratsioonid on arvatatud ümber CO<sub>2</sub> ja N<sub>2</sub> vaba produktgaasi alusel.

Tabel 3.1. Sarnastel tingimustel läbi viidud katsete mõõtetulemused.

Teostaja	Temperatuur	Kuumutuskiirus	Materjal	Gaasikontsentratsioonid	AKV, MJ/m <sup>3</sup>
Shen et al. [49]	800 °C	50 °C/min	Männi saepuru	71% CO 16% H <sub>2</sub> 13% CH <sub>4</sub>	15,3
Wang et al. [44]	800 °C	-	Männikoor	68% CO 15,5% H <sub>2</sub> 10% CH <sub>4</sub>	13,8
	900 °C			74% CO 17% H <sub>2</sub> 6% CH <sub>4</sub>	13,3
	1000 °C			80% CO 15% H <sub>2</sub> 4% CH <sub>4</sub>	13,1
Wang et al. [74]	800 °C	-	Männikoor	64% CO 16% H <sub>2</sub> 20% C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	14,5
	900 °C			73% CO 16,4% H <sub>2</sub> 10% C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	13,5
Põlevkivi [65]	850 °C		Ellujjun põlevkivi	45% CO 25% H <sub>2</sub> 12% CH <sub>4</sub>	21,5* MJ/kg
	950 °C			70% CO 8% H <sub>2</sub> 3% CH <sub>4</sub>	10,5 MJ/kg

\*autor toob välja, et kõrge AKV tuleneb kõrgest C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> sisaldusest produktgaasis, üldjuhul jääb põlevkivi gaasistusel AKV 7-10 MJ/m<sup>3</sup> piirsesse.

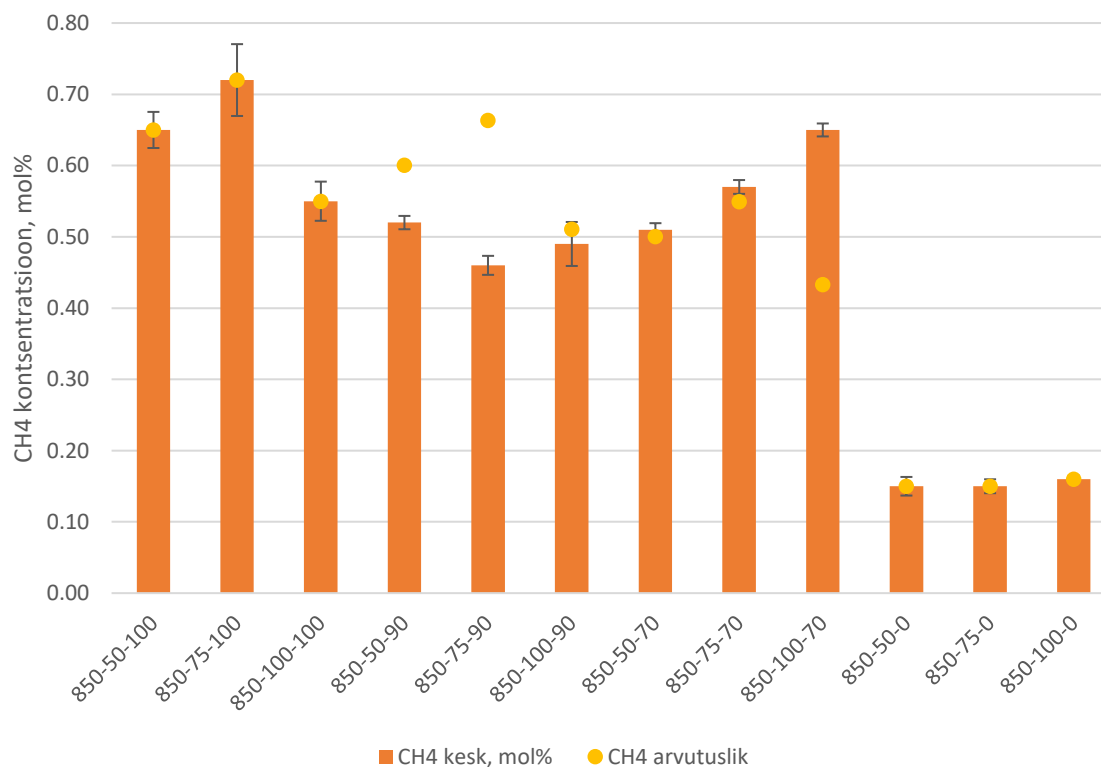
Tabelis 3.2 on toodud kõigi katsete gaasianalüüsi tulemused.

Tabel 3.2. Katsete gaasianalüüsi arvutuste tulemused.

Katse	H2 kesk, mol%	CO kesk, mol%	CH4 kesk, mol%	H2 arvutuslik	CO arvutuslik	CH4 arvutuslik	N2 mol%	CO2 mol%	Vtotal, L	V H2, L	V CO, L	V CH4, L	V CO2, L	V süngaas, L	C suht H2, %	C suht CO, %	C suht CH4, %	LHV, MJ/m3	KGK, %	V puhas süngaas, L	C suht LH2, %	C suht CO, %	C suht CH4, %	LHV, MJ/m3
850-50-100	2,0	8,9	0,7	2,0	8,9	0,7	56,35	32,1	5,30	0,06	0,27	0,02	0,97	1,32	4,65	20,32	1,49	3,60	28,87	0,35	17,58	76,80	5,63	13,59
850-75-100	2,0	10,3	0,7	2,0	10,3	0,7	37,60	49,41	2,23	0,06	0,30	0,02	1,45	1,83	3,16	16,51	1,15	2,84	31,55	0,38	15,17	79,29	5,54	13,62
850-100-100	1,8	11,5	0,6	1,8	11,5	0,6	34,42	51,77	1,74	0,05	0,30	0,01	1,35	1,71	2,71	17,51	0,84	2,80	29,24	0,36	12,89	83,13	3,98	13,30
850-50-90	1,4	8,3	0,5	1,9	8,5	0,6	57,40	32,33	5,26	0,04	0,25	0,02	0,96	1,26	3,36	19,53	1,22	3,26	26,16	0,30	13,92	81,01	5,06	13,53
850-75-90	1,5	11,3	0,5	1,8	9,8	0,7	38,90	47,85	2,30	0,04	0,32	0,01	1,35	1,73	2,44	18,49	0,75	2,86	31,44	0,37	11,25	85,28	3,47	13,21
850-100-90	1,6	11,7	0,5	1,6	10,8	0,5	31,88	54,33	1,66	0,04	0,33	0,01	1,53	1,92	2,29	17,23	0,72	2,68	32,75	0,39	11,31	85,13	3,55	13,22
850-50-70	1,1	9,5	0,5	1,5	7,6	0,5	57,03	31,82	5,34	0,03	0,28	0,02	0,95	1,28	2,56	22,20	1,19	3,50	31,20	0,33	9,87	85,56	4,57	13,49
850-75-70	1,2	9,4	0,6	1,5	8,7	0,5	42,29	46,57	2,36	0,03	0,24	0,01	1,21	1,50	2,01	16,31	0,99	2,63	27,47	0,29	10,41	84,47	5,12	13,60
850-100-70	1,2	9,9	0,7	1,4	9,5	0,4	37,27	51,03	1,76	0,03	0,24	0,02	1,23	1,51	1,90	15,72	1,04	2,56	26,99	0,28	10,17	84,27	5,56	13,71
850-50-0	0,4	4,6	0,2	0,4	4,6	0,2	58,60	36,25	4,69	0,01	0,13	0,00	1,05	1,20	0,87	11,21	0,36	1,64	20,59	0,15	6,99	90,10	2,91	13,15
850-75-0	0,4	4,9	0,2	0,4	4,9	0,2	43,81	50,83	2,16	0,01	0,12	0,00	1,28	1,41	0,64	8,63	0,27	1,25	18,52	0,13	6,72	90,49	2,80	13,13
850-100-0	0,4	5,0	0,2	0,4	5,0	0,2	39,62	54,79	1,64	0,01	0,11	0,00	1,24	1,37	0,66	8,33	0,26	1,22	17,48	0,13	7,16	89,98	2,86	13,14
950-50-100	1,8	16,2	0,5	1,8	16,2	0,5	53,40	28,12	6,76	0,06	0,57	0,02	1,00	1,66	3,86	34,66	1,14	5,19	52,44	0,66	9,74	87,39	2,87	13,09
950-75-100	2,0	19,9	0,6	2,0	19,9	0,6	43,25	34,27	3,79	0,06	0,60	0,02	1,03	1,71	3,52	35,10	0,99	5,16	53,62	0,68	8,90	88,61	2,49	13,02
950-100-100	2,1	20,5	0,6	2,1	20,5	0,6	36,97	39,88	2,51	0,06	0,55	0,02	1,08	1,70	3,33	32,48	0,92	4,78	49,66	0,63	9,07	88,42	2,51	13,02
950-50-90	1,4	15,5	0,5	1,7	15,1	0,5	52,20	30,45	5,58	0,05	0,50	0,01	0,99	1,56	2,99	32,36	0,94	4,74	46,93	0,57	8,24	89,16	2,59	13,06
950-75-90	1,8	18,1	0,5	1,8	18,5	0,5	42,38	37,26	3,49	0,05	0,56	0,02	1,14	1,77	3,05	31,38	0,90	4,61	51,83	0,63	8,64	88,80	2,55	13,04
950-100-90	1,6	18,6	0,6	1,9	19,0	0,5	37,38	41,83	2,39	0,04	0,50	0,02	1,12	1,67	2,62	29,62	0,96	4,36	46,43	0,56	7,89	89,23	2,89	13,13
950-50-70	1,2	13,8	0,3	1,4	12,9	0,4	52,84	31,91	5,33	0,04	0,44	0,01	1,03	1,52	2,48	29,20	0,66	4,18	44,24	0,49	7,67	90,30	2,03	12,94
950-75-70	1,4	14,7	0,4	1,5	15,6	0,4	39,80	43,77	2,97	0,05	0,48	0,01	1,43	1,97	2,33	24,35	0,61	3,54	48,50	0,54	8,52	89,23	2,25	12,97
950-100-70	1,4	15,8	0,5	1,6	16,1	0,5	38,19	44,14	2,27	0,04	0,41	0,01	1,16	1,62	2,33	25,51	0,74	3,73	42,11	0,46	8,15	89,25	2,60	13,06
950-50-0	0,4	5,5	0,2	0,4	5,5	0,2	60,29	33,68	5,05	0,01	0,15	0,01	0,95	1,12	1,01	13,72	0,45	2,00	23,48	0,17	6,63	90,38	2,99	13,18
950-75-0	0,4	5,6	0,2	0,4	5,6	0,2	47,26	46,6	2,79	0,01	0,15	0,00	1,28	1,45	0,82	10,54	0,28	1,52	23,10	0,17	7,00	90,55	2,44	13,04
950-100-0	0,4	5,8	0,2	0,4	5,8	0,2	40,48	53,12	1,88	0,01	0,14	0,01	1,31	1,47	0,72	9,68	0,35	1,42	21,94	0,16	6,72	90,00	3,28	13,24

### 3.1 Katsetingimuste mõju CH<sub>4</sub> tekkele

Joonisel 3.1 on kujutatud 850 °C temperatuuril teostatud katsetel saadud produktgaaside metaani kontsentratsioonid. Jooniselt on näha, et kuumutuskiirusel on metaani tekkele erinev mõju sõltuvalt gaasistatava materjali biomassi-põlevkivi suhtest.



Joonis 3.1. Katsetingimuste mõju metaani tekkele temperatuuril 850 °C

Puhta biomassi gaasistamisel tõusis esimesel kuumutuskiiruse tõusul 50 °C/min pealt 75°C/min metaani kontsentratsioon produktgaasis 10,8%. Kuumutuskiiruse tõstmisel 100 °C/min peale aga on näha 30,9% langust metaani kontsentratsioonis, viidates tugevale inhibeerivale mõjule.

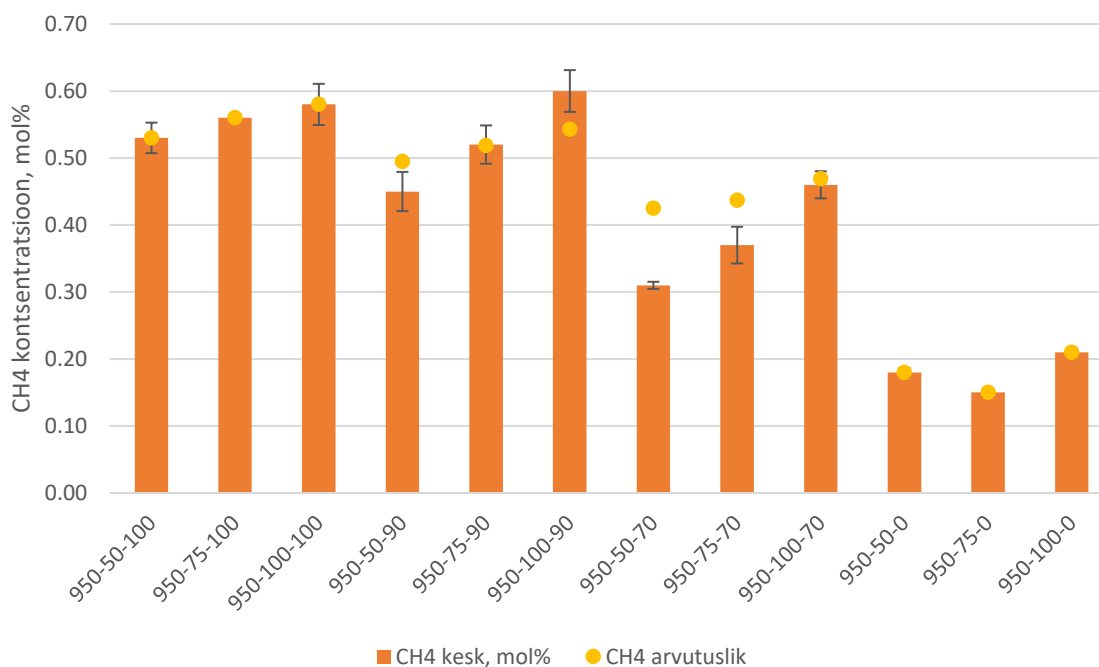
90% biomassisaldusega proovi korral on aga näha puhta biomassi proovidega võrreldes pööratud mõju kuumutuskiiruse tõusul, kus metaani kontsentratsioon algselt langeb 13%, kuid edasisel kuumutuskiiruse tõstmisel tõuseb 6,5%. Võrreldes mõõtetulemusi arvutuslike väärtustega on märgata ka asjaolu, et 50 °C/min ja 75°C/min kuumutuskiiruste korral on näha inhibeerivat mõju metaani tekkele, produktgaasi

metaanikontsentratsioonid on vastavalt 15,4% ja 43,5% madalamad arvutuslikest väärtustest.

70% biomassisaldusega proovide korral on märgata muutust katsetulemustes. Iga kuumutuskiiruse aste toob kaasa tõusu metaani kontsentratsioonis. Võrreldes 90% biomassisaldusega katseid on esimese kahe kuumutuskiiruse astme tulemus pea identne arvutuslike väärtustega, viidates võimalikule katalüütilisele mõjule lähtuvalt põlevkivis oleva  $\text{CaCO}_3$  lagunemisest  $\text{CaO}$ -ks proovis [12]. Eriti tugev katalüütiline mõju metaani tekkele leiab aset kuumutuskiirusel  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , kus produktgaasi metaani kontsentratsioon on 51,2% kõrgem arvutuslikust tulemusest. Keskmiselt tõusis metaani kontsentratsioon produktgaasis antud segutingimustel 12,9% kuumutuskiiruse astme tõstmisel.

Puhta põlevkivi korral on metaani kontsentratsioon produktgaasis stabiilne ning kuumutuskiiruse tõstmisel reaktoris puudub märgatav mõju metaani tekkele.

Joonisel 3.2 on kujutatud  $950^\circ\text{C}$  temperatuuril teostatud katsetel saadud produktgaaside metaani kontsentratsioonid. Jooniselt on näha, et kõrgemal temperatuuril on kuumutuskiiruse tõusul positiivne mõju metaanimisreaktsiooni esinemisele.



Joonis 3.2. Katsetingimuste mõju metaani tekkele temperatuuril  $950^\circ\text{C}$

Puhta biomassi proovide korral on näha keskmiselt 4,6% tõusu produktgaasi metaani kontsentratsioonis kuumutuskiiruse tõstmisel, kuid arvestades standardhälvet on võimalik väita, et kuumutuskiiruse tõstmisel puudub mõju metaani tekkele. Võrreldes kahe lõpptemperatuuri metaanikontsentratsioonide on näha, et 50 ja 75 °C/min kuumutuskiiruste korral on produktgaasis vastvalt 22,6% ja 28,6% rohkem metaani madalama temperatuuriga katsetes. Standardhälve tõttu võib lugeda 100 °C/min kuumutuskiiruse metaani kontsentratsioonid samaväärseteks mõlema lõpptemperatuuri korral.

90% biomassisaldusega proovide korral on aga näha kuumutuskiiruse tõstmisel positiivset mõju metaani tekkele. Keskmiselt kuumutuskiiruse tõstmisega kasvab metaani kontsentratsioon produktgaasis 15,5%. Katsete lõikes on märgata nii inhibeerivat ja katalüütilist mõju kui ka mõju puudumist. 50 °C/min kuumutuskiirusel on katseline tulemus 8,9% madalam arvutuslikust väärtusest, 75 °C/min kiirusega on katseline ning arvutuslik tulemus sama ning 100 °C/min kuumutuskiirusel on katseline tulemus 11,1% kõrgem kui arvutuslik väärtus. Võrreldes 850 °C juures läbi viidud katsete tulemusi võib standardhälve tõttu lugeda 50 ja 75 °C/min kuumutuskiirusega katsed samaväärseteks mõlema lõpptemperatuuri korral. 100 °C/min kuumutuskiiruse korral aga on kõrgemal lõpptemperatuuril produktgaasis 17,7% rohkem metaani. Erinevalt madalamast lõpptemperatuurist on kõrgemal temperatuuril märgata katalüütilist mõju metaani tekkele.

70% biomassi sisalduse korral sarnaselt eelmistele proovidele kuumutuskiiruse tõusul tõuseb metaanisisaldus produktgaasis. Keskmiselt tõuseb kuumutuskiiruse tõstmisel metaani kontsentratsioon 21,8% astme kohta. Kõrgem lõpptemperatuur aga omab tugevat inhibeerivat mõju 50 ja 75 °C/min kuumutuskiiruste korral. Katselised tulemused on arvutuslikega võrreldes vastavalt 35,5% ja 18,9% madalamad. Madalama lõpptemperatuuriga võrreldes on näha metaani tekkele inhibeerivat mõju. Kuumutuskiiruste lõikes on metaani kontsentratsioonid madalama lõpptemperatuuriga katsetega võrreldes vastavalt 64,5%, 54,1% ja 41,3% madalamad.

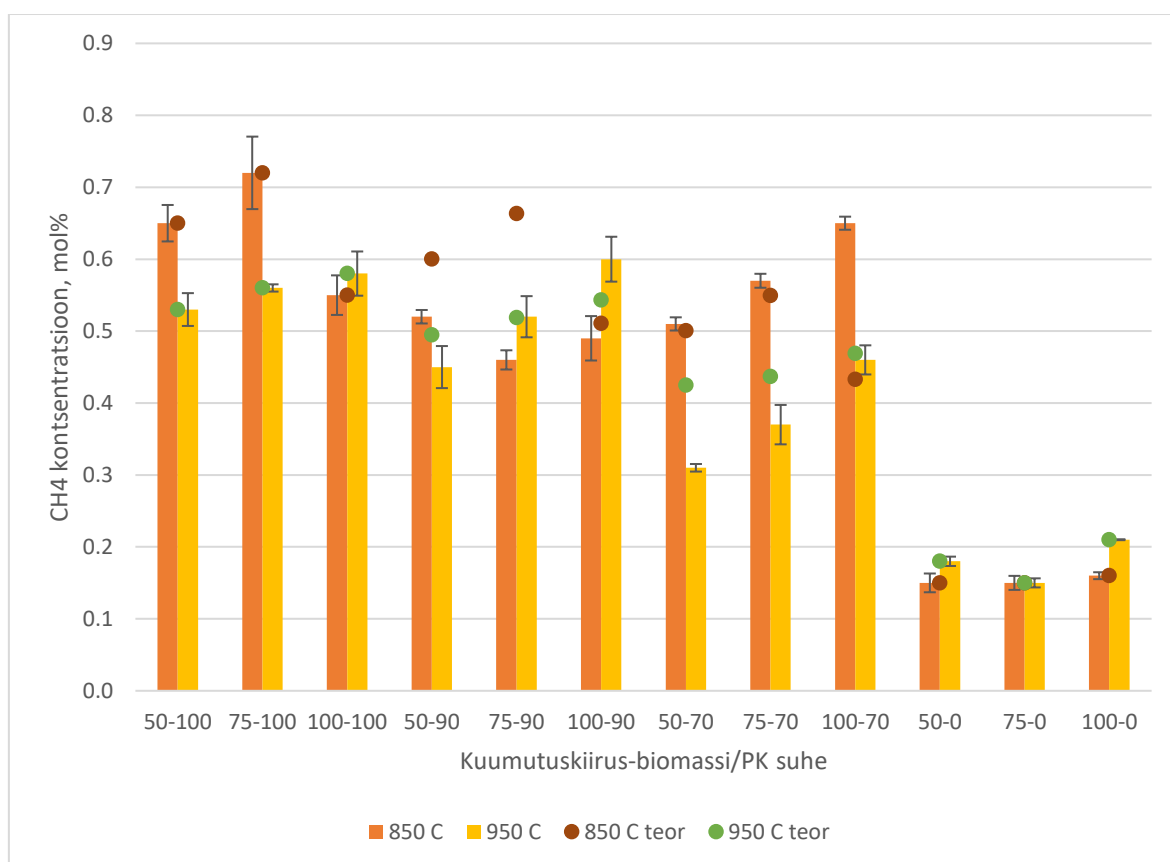
Põlevkiviproovide korral on erinevalt 850 °C lõpptemperatuuriga näha muutuseid metaanikontsentratsioonidest lähtuvalt kuumutuskiirusest. Kiiruse tõstmisel 50°C/min pealt 75°C/min langeb metaani kontsentratsioon produktgaasis 20%. Küll aga on võrreldes 850 °C katsetulemustega madalama kuumutuskiiruse korral metaani kontsentratsioon 20% kõrgem. 75 °C/min korral on näha et temperatuuride võrdluses on kontsentratsioonid samad. 100 °C/min kuumutuskiiruse tõusul on aga näha tugevat positiivset mõju metaani tekkele. Võrreldes 75 °C/min kuumutuskiiruse ning 850 °C ja



100 °C/min kuumutuskiirusega on metaani sisaldus produktgaasis mõlemal juhul 40% kõrgem.

Võrreldes teiste 850 °C temperatuuril tehtud katsetega (tabel 3.1) on metaani suhteline sisaldus puhtas produktgaasis keskmiselt 2,3 korda väiksem, põlevkivikatsete korral isegi 4 korda väiksem. Märgata on ka üldist CH<sub>4</sub> sisalduse langust põlevkivi lisamisega, tulenedes põlevkivi väiksemast H<sub>2</sub> sisaldusest (tabel 2.2). Samas 30% põlevkivi sisalduse korral on märgata metaanisalduse kasvu, mis ilmselt tuleneb põlevkivist pärineva CaO olemasoluga, mis võib tõsta CH<sub>4</sub> saagist [6].

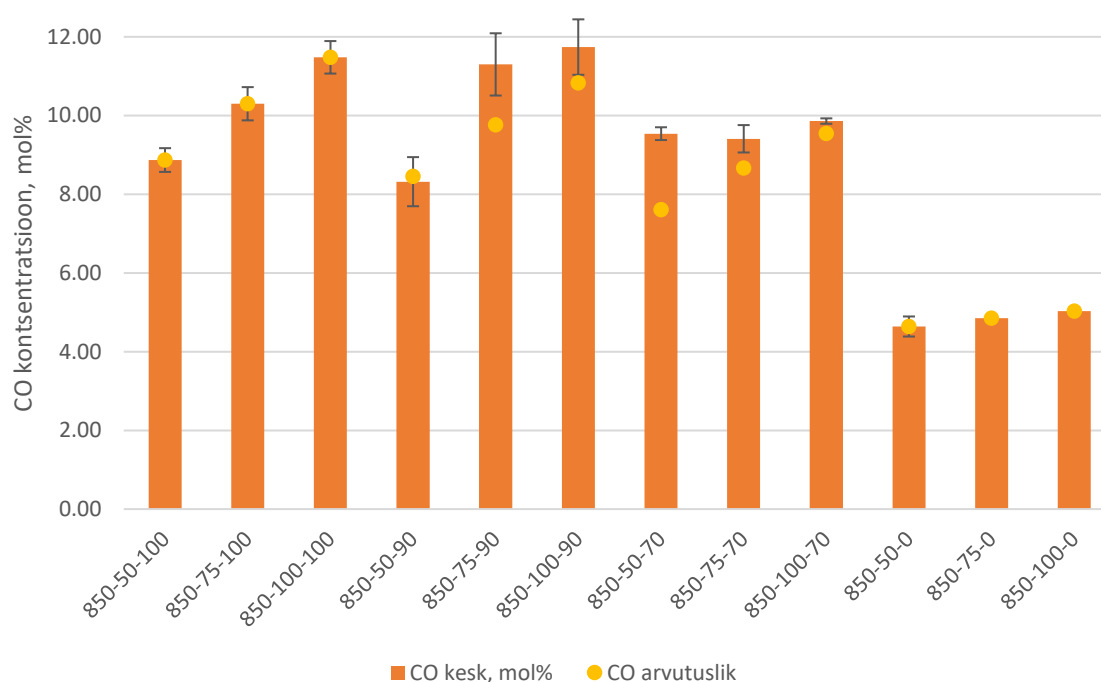
Joonisel 3.3 on näha CH<sub>4</sub> kontsentratsiooni muutust temperatuuride lõikes. Temperatuuri tõusul on näha oodatavat langust CH<sub>4</sub> kontsentratsioonis. Keskmiselt on kõrgemal temperatuuril 1,6 korda vähem CH<sub>4</sub> puhtas produktgaasis. Samuti on CH<sub>4</sub> suhtelised kontsentratsioonid kooskõlas kirjandusega (tabel 3.1). Põlevkivi osakaalu tõusul lähtematerjalis on samuti näha üldist CH<sub>4</sub> kontsentratsiooni langust tulenevalt põlevkivi madalamast H<sub>2</sub> sisaldusest. Kõrgemal temperatuuril CH<sub>4</sub> langust seletab reaktsioonide 1.7 liikumine vasakule ja 1.8 paremale. Samuti võib kõrge CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni tõttu gaasistusagensis olla ka H<sub>2</sub> teke pörsitud, reaktsioon 1.9 vasakule, mis omakorda pörsib CH<sub>4</sub> teket.



Joonis 3.3 Temperatuuri mõju CH<sub>4</sub> kontsentratsioonile.

## 3.2 Katsetingimuste mõju CO tekkele

Joonisel 3.4 on kujutatud 850 °C temperatuuril teostatud katsetel saadud produktgaaside vingugaasi kontsentratsioonid. Jooniselt on näha positiivset mõju kuumutuskiiruse tõusul vingugaasi tekkele. Suurema kuumutuskiiruse korral jõuab protsess varem reaktsioonifaasi, mille tulemusel viibib gaasistatav materjal pikemalt CO<sub>2</sub> keskkonnas. Selle tulemusel saavad leida reaktsioonid 1.1 ja 1.4 rohkem aset, põhjustades seeläbi suurema CO sisalduse produktgaasis. Samuti on näha kõigi segukatsete korral katalüütilist efekti CO tekkele, mille põhjuseks võib olla CaO, mis võib tõsta biomassi gaasistamisel söe reaktiivsust [12].



Joonis 3.4. Katsetingimuste mõju vingugaasi tekkele temperatuuril 850 °C

Puhta biomassi proovide korral on näha tõusu vingugaasi kontsentratsioonid produktgaasis kuumutuskiiruse tõstmisel. Kuumutuskiiruse tõstmisel 50 °C/min pealt 75°C/min tõuseb vingugaasi kontsentratsioon 16,1%. Edasisel kuumutuskiiruse tõusul 100 °C/min tõuseb vingugaasi kontsentratsioon 11,5%.

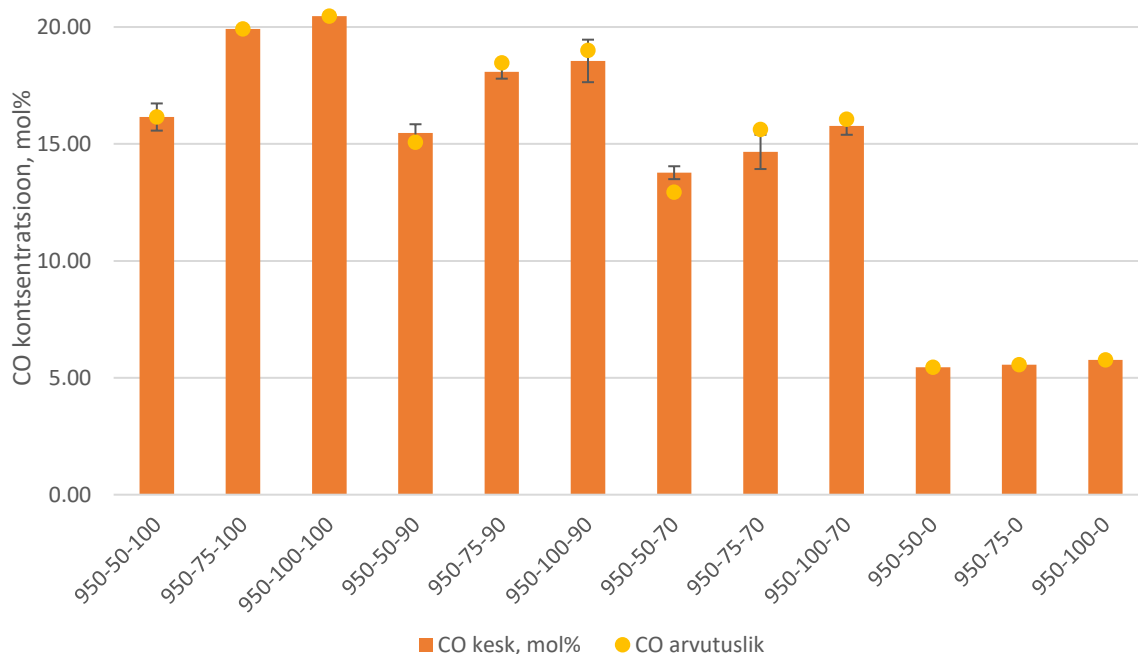
90% biomassisisaldusega proovides on märgata kahanevat mõju vingugaasi kontsentratsioonile kuumutuskiiruse tõstmisel. Esimesel ja teisel kuumutuskiiruse tõusul kasvavad vingugaasi kontsentratsioonid vastavalt 35,8% ja 3,9%.

Lisaks on kuumutuskiirustel 75 ja 100 °C/min näha katalüütilist mõju CO tekkele. Katselised tulemused on arvutuslikest vastavalt 15,8% ja 8,4% kõrgemad.

70% biomassisialdusega proovides on märgata muutust kuumutuskiiruse mõjus CO kontsentratsioonile. Kiiruse tõstmisel 50 °C/min pealt 75 °C/min on mõõtetulemustes märgata 1,4% langust vingugaasi sisalduses, kuigi standardhälve alusel võib väita, et esmane kiiruse tõstmine ei oma mõju vingugaasi tekkele antud proovides. Küll aga on näha 100°C/min korral vingugaasi kontsentratsiooni 4,8% tõusu. Võrreldes katselisi tulemusi on näha katalüütilist mõju, mis väheneb kuumutuskiiruse tõusuga. Kiiruste lõikes on katselised vingugaasi kontsentratsioonid arvutuslikest vastavalt 25,4%, 8,5% ja 3,3 % kõrgemad.

Erinevalt metaani kontsentratsioonist stabiilsusest produktgaasis on põlevkiviproovide korral on näha stabiilset 4,1% tõusu CO kontsentratsioonis kuumutuskiiruse tõstmisel.

Joonisel 3.5 on kujutatud temperatuuril 950 °C teostatud katsetel saadud produktgaaside vingugaasi kontsentratsioonid. Joonisel on näha, et võrreldes madalama temperatuuriga on katsetulemused väga sarnased arvutuslike tulemustega. Sellest saab järeldada, et kõrgem temperatuur inhibeeris katalüütilist efekti.



Joonis 3.5. Katsetingimuste mõju vingugaasi tekkele temperatuuril 950 °C

Puhta biomassi katsetel on näha kahanevat positiivset mõju kuumutuskiiruse tõusul. Kuumutuskiiruse tõusul 75 °C/min ja 100 °C/min peale tõusis vingugaasi kontsentratsioon produktgaasis vastavalt 23,3% ja 2,8%. Võrreldes tulemusi madalamal lõpptemperatuuril läbi viidud katsetega on aga temperatuuril väga tugev mõju vingugaasi tekkele. Kuumutuskiiruste lõikes on vingugaasi kontsentratsioonid tõusnud vastavalt 82,1%, 93,4% ja 78,3%. Kõrgem vingugaasi kontsentratsioon kõrgema temperatuuri juures tuleneb asjaolust, et reaktsiooni 1.1 kiirus kasvab temperatuuri tõustes. Samuti on reaktsioonid 1.1 ja 1.4 endotermilised, seega kõrgemate temperatuuride juures on protsessis rohkem energiat, liigutades nende reaktsioonide tasakaalu paremale, saagise suunas.

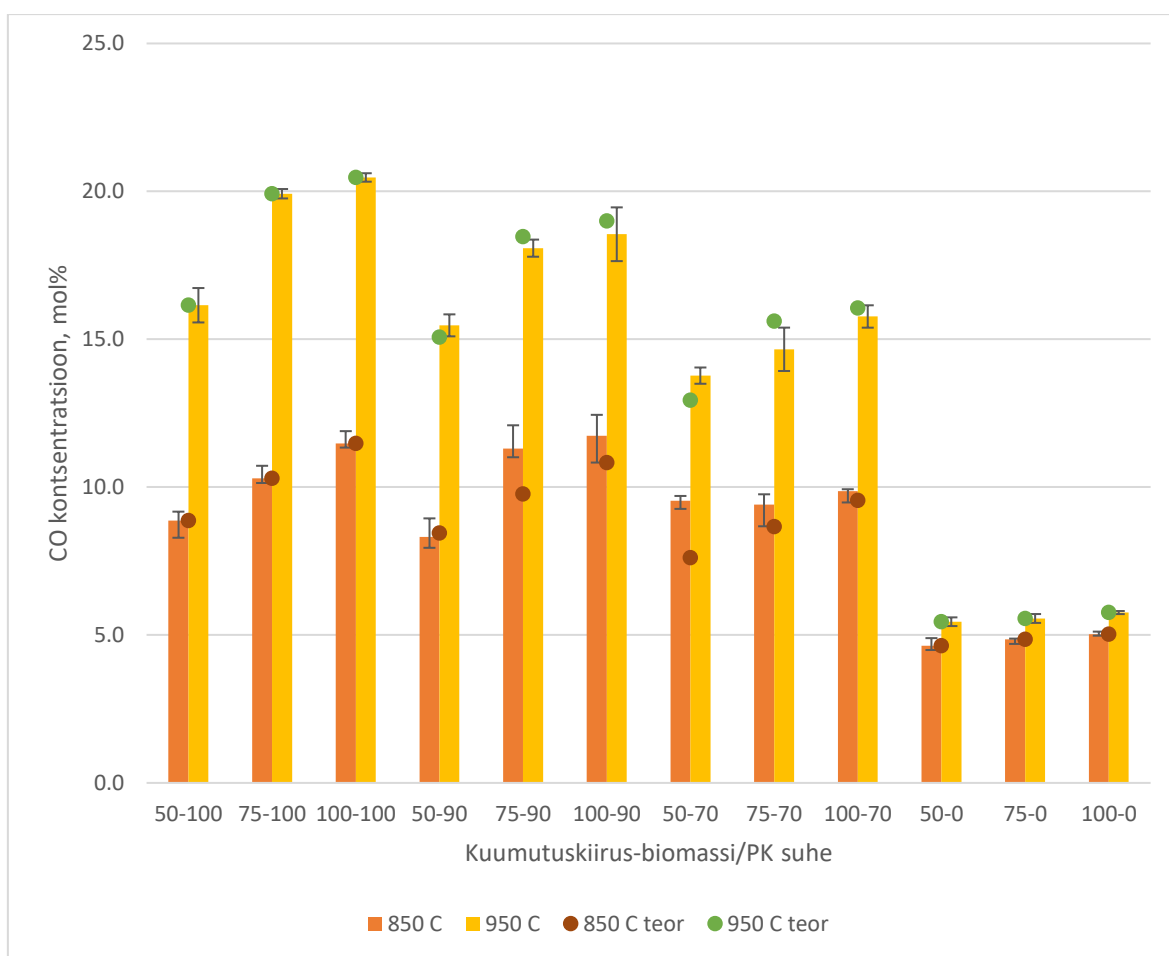
90% biomassisisaldusega proovide korral on kuumutuskiiruse tõusul sarnane efekt kui puhta biomassi proovidel, omades kahanevat positiivset mõju. Vingugaasi sisaldus tõusis kuumutuskiiruse tõusul vastavalt 16,9% ja 2,6%. Erinevalt 850 °C juures läbi viidud katsetest kus oli näha katalüütilist mõju katsetele on kõrgemal temperatuuril näha mõnevõrra inhibeerivat mõju protsessile. 50 °C/min kuumutuskiiruse korral on katseline tulemus 2,7% kõrgem arvutuslikust, kui 75 ja 100 °C/min kuumutuskiirustel on katselised tulemused vastavalt 2,2% ja 2,4% madalamad arvutuslikest. Küll aga on vingugaasi kontsentratsioonid madalama temperatuuriga võrreldes sarnaselt biomassiproovidele märgatavalt kõrgemad. Kuumutuskiiruste lõikes on kontsentratsioonid vastavalt 83,1%, 60% ja 58% kõrgemad.

70% biomassisisaldusega proovidel on aga näha stabiilset vingugaasi kontsentratsiooni tõusu. Vingugaasi sisaldus tõuseb kuumutuskiiruste astmetele vastavalt 6,5% ja 7,6%. Sarnaselt 90% biomassisisaldusega proovide korral on siingi näha mõningast inhibeerivat mõju vingugaasi tekkele. 50 °C/min kuumutuskiiruse korral on katseline tulemus 6,4% kõrgem ning 75 ja 100 °C/min korral vastavalt 6,5% ja 1,8% madalamad arvutuslikest tulemustest. Nii nagu ka teistel proovidel on võrreldes madalama temperatuuri juures läbi viidud katsetel siingi näha vingugaasi tekkele positiivset mõju. Kiiruste lõikes on produktgaasis vingugaasi rohkem 44,3%, 55,8% ja 59,9%.

Põlevkiviproovides on sarnaselt 850 °C juures läbi viidud katsetel näha keskmiselt 2,8% tõusu vingugaasi tekkes. Võrreldes biomassi sisaldavaid proove aga on temperatuuri mõju põlevkivist vingugaasi eraldamisele palju madalam. Kuumutuskiiruste lõikes tekkis 950 °C juures keskmiselt 15,5% rohkem vingugaasi.

Võrdluses kirjandusega on näha, et 850 °C korral on katsetega saadud produktis puhta biomassi korral keskmiselt 14% rohkem CO-d. Põlevkivi korral on vahe kahekordne. Temperatuuri tõusul tõuseb ka vahe kirjanduse ja katsetulemuste vahel 20%-ni.

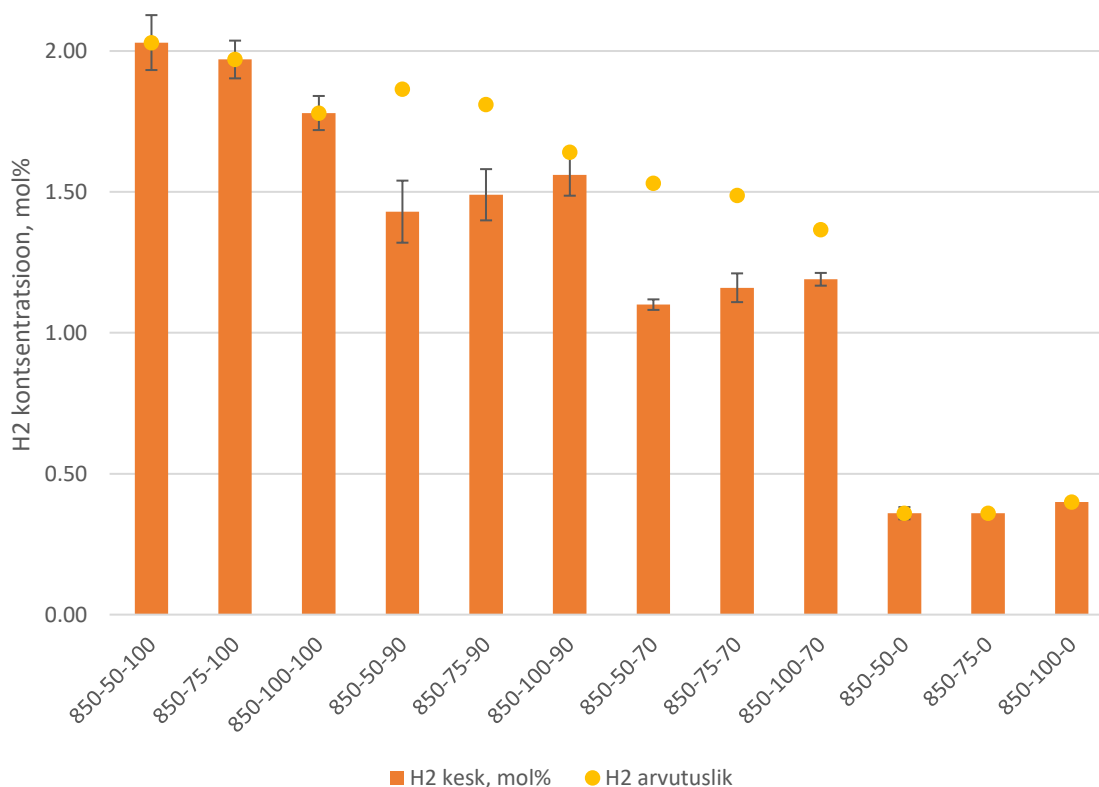
Põlevkivi korral aga ühtlustuvad tulemused mõnevõrra ning vahe väheneb 29%-ni. Vahe on põhjustatud asjaolust, et produktgaasi omadused on tugevas sõltuvuses lähteainetest. Joonisel 3.6 on näha temperatuuri mõju CO-le. Kõrgema temperatuuri korral on biomassist saadav CO kontsentratsioon märgatavalt suurem, kui seda võrrelda põlevkivist saadava CO muutusega. Keskmiselt on saadava CO kasv temperatuuritõusust biomassil 84,6% ja põlevkivil 15,5%. Kuumutuskiiruse tõusuga on samuti kõikide katsete korral näha CO sisalduse kasvu produktgaasis, mis tuleneb söe suuremast reaktiivsusest ning jäägi koguse vähenemisest kõrgematel kuumutuskiirustel [46]. Vastavalt [13] peaks põlevkivi lisamisel olema katalüütiline efekt CO tekkele. Märgatav on antud katalüütiline mõju temperatuuril 850 °C, aga temperatuuri tõusul on näha katalüütilise efekti kadu. Arvestades standardhälvet võib kõrgemal temperatuuril lugeda CO kontsentratsioonid vastavaks arvutuslikele tulemustele ning väita, et katalüütiline efekt puudub. Samuti on katalüütilise efekti puudumise põhjuseks asjaolu, et jääk koosneb peaaegu täielikult mõlema lähteainete tuhkadest ning kogu süsi on reageerinud.



Joonis 3.6. Temperatuuri mõju CO kontsentratsioonile

### 3.3 Katsetingimuste mõju H<sub>2</sub> tekkele

Joonisel 3.7 on kujutatud temperatuuril 850 °C teostatud katsetel saadud produktgaaside vesiniku kontsentratsioonid. Jooniselt on näha, et kuumutuskiiruse tõusul puhta biomassi korral vesiniku kontsentratsioon produktgaasis väheneb ning teiste proovide korral tõuseb.



Joonis 3.7. Katsetingimuste mõju vesiniku tekkele temperatuuril 850 °C

Puhta biomassi katsetel on näha, et kuumutuskiiruse tõusul langeb vesiniku kontsentratsioon vastavalt 3,1% ja 10,7%. Katsetulemused tõestavad kirjanduses esitatud väiteid, kus kuumutuskiiruse tõus toob kaasa vesiniku kontsentratsiooni langemise, kuna reaktsioon 1.9 on kallutatud vasakule poole [46].

90% biomassisisaldusega proovidel on vastupidiselt kirjanduses väidetule näha vesiniku kontsentratsiooni tõusu kuumutuskiiruse tõusuga [46]. Keskmiselt tõuseb kontsentratsioon 4,5%. Märkimisväärne on ka asjaolu, et katsetulemustes on näha inhibeeritud mõju vesiniku tekkele põlevkivi tõttu, kuid on olemas katalüütiline mõju

kuumutuskiiruste lõikes kontsentratsiooni tõusu näol. Arvutuslike tulemustega võrreldes on katsetulemused vastavalt 30,1%; 21,5% ja 5,1% madalamad.

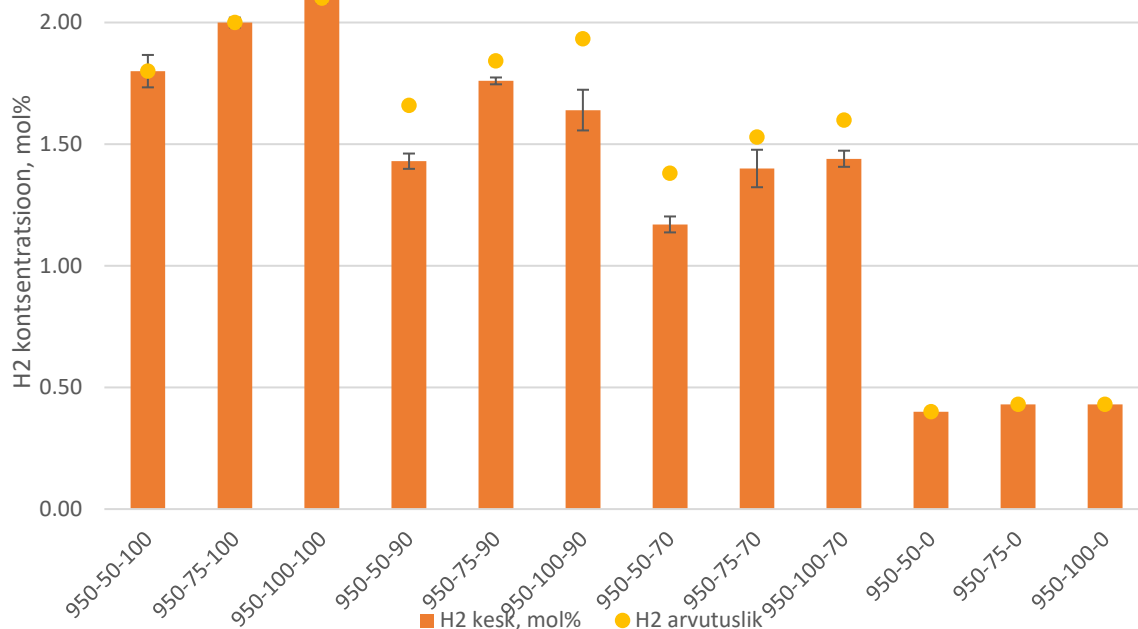
70% biomassisisaldusega proovide korral on näha sarnast olukorda nagu kõrgema biomassisisaldusega segukatsetel. Kuumutuskiiruse tõusul vesiniku kontsentratsioon tõuseb vastavalt 5,5% ja 2,6%, kuid samas on vesiniku kogust arvutuslike tulemustega võrreldes vastavalt 39,1%, 28,5% ja 15,1% vähem.

Põlevkivi proovidel on näha mõju vesiniku kontsentratsioonile vaid kuumutuskiiruse tõusul 100 °C/min, kus kontsentratsioon tõusis 11,1%.

Segukatsete ning puhta põlevkivi korral on aga märgata positiivset mõju vesiniku tekkele kuumutuskiiruse tõusul. Lähtuvalt reaktsioonidest 1.4 ja 1.5 peaks suurema kuumutuskiiruse korral olema gaasistusfaasiks alles reaktoris rohkem veeauru, mille tulemusena võiks metaani sisaldus produktgaasis tõusta kuumutuskiiruse tõusuga, nii nagu see aset leiab segukatsetel ja puhta põlevkivi korral. Võimalik on asjaolu, et katsetel on reaktsioon 1.9 kallutatud vasakule poole, ning vesinik reageerib CO<sub>2</sub>-ga sünteesides seeläbi veeauru ja vingugaasi, kuid ka see reaktsioon põhjustaks seeläbi lisavee tekkimist reaktoris, soodustades vesiniku teket. Kuigi segu- ning põlevkivi proovid viitavad positiivsele mõjule vesiniku tekkele kõrgematel kuumutuskiirusel, on põlevkivil üldjoones inhibeeriv mõju vesiniku tekkele kõikides seguproovidega läbiviidud katsetes.

Joonisel 3.8 on kujutatud temperatuuril 950 °C teostatud katsetel saadud produktgaaside vesiniku kontsentratsioonid. Kõrgemal temperatuuril on üldiselt positiivne mõju vesiniku tekkele. Erinevalt madalama temperatuuriga katsetest, on kõrgemal temperatuuril kuumutuskiiruse tõusul positiivne mõju kõigi katsete korral. Küll

aga püsib ka kõrgemal temperatuuril üldine inhibeeriv mõju vesiniku tekkele põlevkivi olemasolu korral.



Joonis 3.8. Katsetingimuste mõju vesiniku tekkele temperatuuril 950 °C

Puhta biomassi katsetel on erinevalt madalamast temperatuurist kuumutuskiiruse tõusul näha ka vesiniku kontsentratsiooni tõusu. Vastavalt kuumutuskiiruse tõusule on produktgaasis vesinikku rohkem 11,1% ja 5%, mis võib olla põhjustatud kõrgemal temperatuuril reaktsiooni 1.7 liikumist vasakule ja 1.8 intensiivistumisest.

90% biomassisisaldusega proovide korral on 50 °C/min kuumutuskiiruse korral vesiniku kontsentratsioon produktgaasis identne. Esimesel kuumutuskiiruse tõstmisel kasvab vesiniku kontsentratsioon 23,1%, olles seejuures 18,1% kõrgem kui madalama temperatuuri juures läbi viidud katses. Kuumutuskiiruse edasine tõõtmine aga langetab vesiniku kontsentratsiooni 7,3% olles samas 5,1% kõrgem kui madalama temperatuuri korral. Inhibeeriv mõju põlevkivi poolt on märgatav ka kõrgema temperatuuri korral. Katselised tulemused on arvutuslikest vastavalt 16,1%, 4,5% ja 17,7% madalamad.

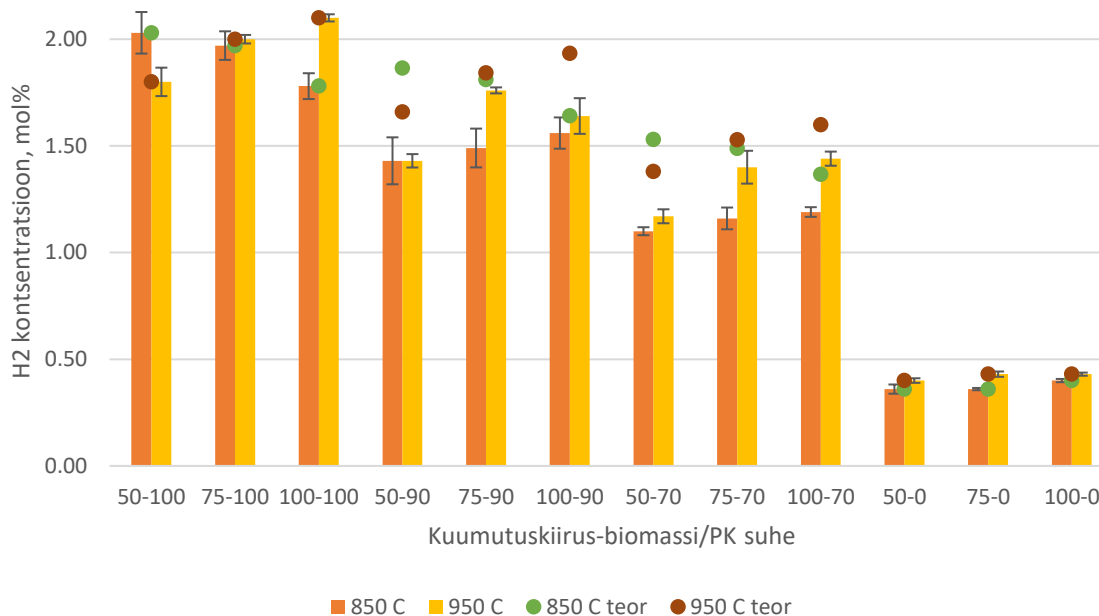
70% biomassisisaldusega proovide korral on sarnaselt eelmistele katsetele kuumutuskiiruse tõusul positiivne vesiniku tekkele. 50 °C/min kuumutuskiiruse juures on võrreldes madalama temperatuuriga 6,3% rohkem. Kuumutuskiiruse tõstmisel 75 °C/min tõuseb vesinikusisaldus produktgaasis 19,7% ning võrreldes madalama temperatuuriga 20,7%. Kuumutuskiiruse edasisel tõstmisel 100 °C/min tõuseb



vesinikusisaldus veel 2,9% ning vesinikku on 21% rohkem kui 850 °C juures läbi viidud katsetel. Põlevkivi inhibeeriv mõju vesiniku tekkele kõigil kiirustel on keskmiselt 12,8%.

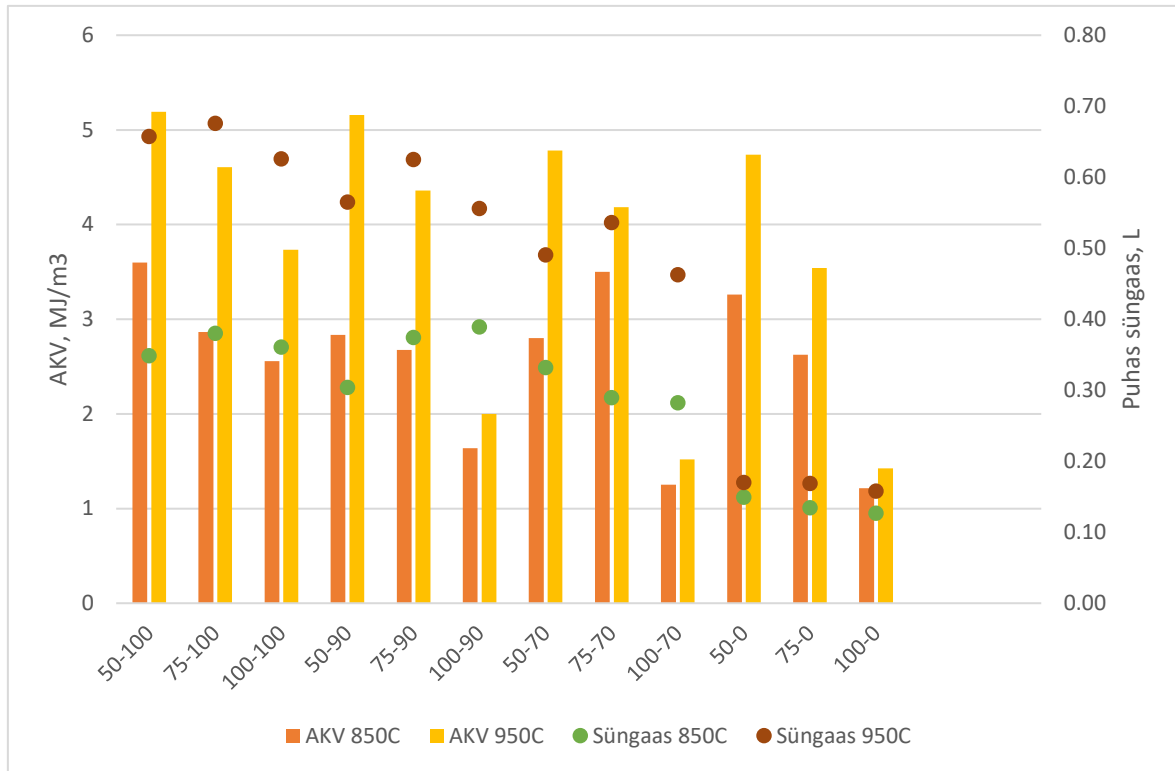
Põlevkivi proovide korral on erinevalt 850 °C juures läbi viidud katsetel näha vesiniku kontsentratsiooni 7,5% tõusu kiiruse tõusul 75 °C/min. Võrreldes madalama temperatuuriga on vesiniku produktgaasis rohkem 12,7%, olles peaaegu identne 70% proovidel võrreldud tulemuste korral.

Joonisel 3.9 on näha H<sub>2</sub> kontsentratsioonide sõltuvust temperatuurist. Võrdlemisel on näha, et H<sub>2</sub> suhteline sisaldus katsetes temperatuuril 850 °C kattub kirjanduses toodud kontsentratsioonidele, vastavalt 15% ja 16%. Küll aga on kõrgemal temperatuuril näha, et katsetel on saadud 84% vähem H<sub>2</sub>. Nii nagu ka CO puhul võib siin olla põhjuseks lähteainete erinevused. Kuumutuskiirusel on näha vähest mõju H<sub>2</sub> kontsentratsioonile, ning standardhälbe tõttu võib lugeda nii mõnedki mõõtetulemused samaks. Põlevkivil on üldine inhibeeriv mõju H<sub>2</sub> tekkele, mida on näha arvutuslike ja katsetulemuste erinevusest. Kuumutuskiirusel vastab kirjandusele [46] vaid temperatuuril 850 °C puhta biomassiga katsed. Üks seletus kõrgemale H<sub>2</sub> sisalduses kõrgemal temperatuuridel on reaktsioonide 1.7 ja 1.8 kalduvus CH<sub>4</sub> tarbimisele H<sub>2</sub> sünteesiks, mis kajastus CH<sub>4</sub> kontsentratsioonide vähenemises temperatuuri tõusul. Samuti on kõrgemal temperatuuridel CO<sub>2</sub> rikkas keskkonnas reaktsioon 1.9 kallutatud CO tootmise poolt H<sub>2</sub>-st.



Joonis 3.9 Temperatuuri mõju CO kontsentratsioonile

### 3.4 Katsetingimuste mõju produktgaasi kütteväärtusele ja puhta produktgaasi saagisele



Joonis 3.10. Katsetingimuste mõju produktgaasi alumisele kütteväärtusele ja puhta produktgaasi saagisele

Joonisel 3.10 on kujutatud katsetel saadud produktgaaside kütteväärtused ja puhaste produktgaaside, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ja CO, summaarsed saagised. Temperatuuri tõusul on näha positiivset mõju kõikidel katsetel saadud produktgaasi kütteväärtusele ja saagisele. Keskmiselt on temperatuuri tõusul gaasi kütteväärtus 47% kõrgem, mis tuleneb gaasi saagise tõusust temperatuuri tõusuga [33, 44]. Puhta produktgaasi saagis tõusis temperatuuri tõusuga keskmiselt 64%. Kuumutuskiiruse tõusul on kõikide katsete korral näha kütteväärtuse langemist, ning põlevkivi lisamisel biomassile on kuumutuskiirusel 100 °C/min kütteväärtuse langus hüppeline. Katses saadud produktgaasi kütteväärtus sarnaneb pigem õhuga gaasistamisel saadavale produktgaasile [27, 28, 29], tulenevalt kõrgest N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> sisaldusest lõpp-produktis. Puhta produktgaasi saagis suhteliselt sõltumatu kuumutuskiirusest, ning varieerub sõltuvalt lähtematerjalist ning temperatuurist. Selle tõttu on suuremate kuumutuskiiruste korral CO, H<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> produktgaasis mahuliselt sama palju, küll aga kasvab CO<sub>2</sub> sisaldus, mis vähendab produktgaasi kütteväärtust. Puhta produktgaasi kütteväärtused temperatuuridel 850 °C ja 950 °C on vastavalt 13,4±0,2 MJ/m<sup>3</sup> ja 13,1±0,1 MJ/m<sup>3</sup>. Võrreldes neid väärtusi

kirjanduses leiduvaga (tabel 3.1), on teistes sarnastes uuringutes leitud kütteväärtused vahemikus 13,1-15,3 MJ/m<sup>3</sup>, seega antud katses saadud puhta gaasi kütteväärtused jäävad antud vahemiku alumisse sektorisse.

### 3.5 Katsetingimuste mõju tahke jäägi tekkele

Joonisel 3.12 on näidatud läbiviidud katsete reageerinud ainehulgad ning nende jääkide eripinnad.



Joonis 3.11. Kütuse reageerinud ainehulk

Katsete tulemusel on näha, et kuumutuskiiruse mõju ainehulga reageerimisele kahaneb proovis oleva põlevkivi osakaalu tõusuga. 30% põlevkivi sisaldusega proovide korral on märgata isegi reaktiivsuse pärssimist temperatuuril 850 °C, mis on vastupidine kirjanduses väidetule [12]. 10% põlevkivi sisaldusega proovide korral tõuseb aga reaktiivsus kuumutuskiiruse tõusuga esmalt 3,7% ning edasisel kiiruse tõusul 2,1%. Puhta biomassi gaasistamisel on sarnaselt 10% põlevkivi sisaldusega proovidele märgata suurimat reaktiivsuse tõusu, kus tõus on vastavalt 3,7% ja 1,8%. Põlevkiviproovide madal reaktiivsus tuleneb põlevkivi suurest tuhasisaldusest.

Nagu ka madalama temperatuuriga katsete puhul siis 950 °C korral 30% põlevkivi sisaldusega proovidel on näha vähest pärssivat kuumutuskiiruse mõju kütuse reaktiivsusele. Küll aga on märgata temperatuuri tõusu positiivset mõju reaktiivsusele – keskmiselt on muundamine 12,7% efektiivsem. 10% põlevkivi sisaldusega proovid aga võrreldes madalama temperatuuril läbi viidud katsetele püsivad kuumutuskiiruse tõusuga suhteliselt stabiilsed. Temperatuuri tõus näitab siingi positiivset mõju reaktiivsusele, olles keskmiselt 8,7% parem. Puhta biomassi proovid aga saavutavad 75 ja 100 °C/min kuumutuskiirustel pea 100% muundamise, mis tähistab optimaalseid töösätteid gaasistamiseks. Põlevkiviproovidel on aga temperatuuri mõju kõige suurem, tõstes reaktiivsust keskmiselt 19,4%. Hinnates põlevkiviproovide reageerinud ainehulga tulemusi ning põlevkivi massiosa proovides, võib väita et kõikide proovide osas on temperatuuril 950 °C kuumutuskiirustel 75 ja 100 °C/min saavutatud biomassi täielik gaasistamine.

BET analüüsi tulemustest on näha, et temperatuuri ja kuumutuskiiruse tõusuga väheneb tahke jäägi eripind, mis võib olla põhjustatud kõrgemal temperatuuril ja kiirusel jäägi paakumisest, struktuurimuutustest jäägis või asjaolust et kogu süsi oli katses reageerinud [64, 69]. Biomassi ja segukatsete jäägi eripinnad jäävad vahemikku 64-1167,5 m<sup>2</sup>/g. Kõik katsed välja arvatud 850-x-100 jäävad kirjanduses leitud 32-779 m<sup>2</sup>/g vahemiku sisse, mis võib olla põhjustatud lähteaine eripärast. Katsetele 950-x-100 ei olnud võimalik teostada eripinna mõõtmisi, kuna katses tekkinud jääki oli liiga vähe. Põlevkivile teostatud BET analüüsides on näha, et tulemused on vahemikus 4,6-9,6 m<sup>2</sup>/g, Kirjanduses leitud allikatest on põlevkivile leitud eripinnavahe 3,8-12,3 m<sup>2</sup>/g, ning katsetulemused jäävad antud vahemikku. Tulenevalt põlevkivi madalast eripinnast kajastub eripinna muutus ka segukatsetes. Samuti kajastub BET analüüsides tulemustes ka asjaolu, et temperatuuril 950 °C on mitmetel katsetel saavutatud täielik orgaanika muundamine, ning jääk koosneb vaid lähteainetes sisalduvast tuhast.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas magistritöös uuriti biomassi ja põlevkivi koosgaasistamisel temperatuuri, kuumutuskiiruse ja lähteainete seguvahekordade mõju gaasistamisel saadava produktgaasi ja tahke jäägi omadustele ning põlevkivi mõju biomassi gaasistamisele. Katsed viidi läbi temperatuuridel 850 ja 950 °C, kuumutuskiirustel 50, 75 ja 100 °C/min ja seguvahekordadel BM:PK 100:0, 90:10, 70:30 ja 0:100 kasutades gaasistusagensina CO<sub>2</sub>. Katsed viidi läbi liikumatu kihiga batch reaktoris, produktgaasile teostati gaaskromatograafia analüüs komponentide kontsentratsioonide mõõtmiseks ning tahked jäägid kaaluti ja neile teostati BET analüüs eripinna leidmiseks.

Temperatuuri tõusuga kasvasid nii gaasi saagis kui kütteväärtus ning tahke jäägi teke vähenes vastavalt 64%, 47% ja 12,7%, mis on kooskõlas kirjanduses väidetuga. CH<sub>4</sub> kontsentratsioon temperatuuri tõusul langes keskmiselt 1,6 korda, mis võib olla põhjustatud reformimisreaktsioonide kaldumisest CH<sub>4</sub> tarbimisele temperatuuridel üle 850 °C. H<sub>2</sub> kontsentratsioon oli vähe mõjutatud temperatuurist. CO kontsentratsioonil märgati temperatuuri tugevat, kus kontsentratsioon kasvas biomassi korral 84,6% ja põlevkivil 15,5%. Tahkele jäägile teostatud BET analüüside tulemused näitavad eripinna langust temperatuuri kasvuga, mis võib tuleneda nii paakumisest, struktuurimuutustest kui söe reaktiivsusest.

Kuumutuskiirusel ei täheldatud mõju gaasi saagisele. Küll aga oli saagise sõltumatusel mõjutatud kütteväärtus, mis produktgaasi kõrgema CO<sub>2</sub> sisalduse tõttu langes kuumutuskiiruse tõusuga. Tahket jääki tekkis kuumutuskiiruse tõusuga vähem, kuna on täheldatud söe reaktiivsuse tõusu kuumutuskiiruse tõstmisega. CH<sub>4</sub> kontsentratsioon kuumutuskiiruse tõusuga kasvas temperatuuril 950 °C, mis võib tuleneda CaO katalüütilisest efektist CH<sub>4</sub> saagisele. H<sub>2</sub> kontsentratsioon püsis kuumutuskiiruste lõikes standardhälbe piires stabiilne. CO kontsentratsioon kasvas kuumutuskiiruse tõusuga, mis on põhjustatud söe suuremast reaktiivsusest ning vähemast jäägist. Sarnaselt temperatuuri tõusuga siis ka kuumutuskiiruse tõusuga langeb eripind.

Põlevkivi lisamine proovidesse vähendas segukatsetes gaasi saagist, kütteväärtust ning tõstis jäägi kogust, tulenevalt põlevkivi kõrgest tuhasusest. Põlevkivi üldjuhul inhibeeris segukatsetel CH<sub>4</sub> teket, kuid temperatuuril 850 °C 30% põlevkivi sisaldusega on näha katalüütilist efekti mis võib olla põhjustatud CaO-st. Katalüütilist mõju CO-le leiti vaid katsel 950-50-30, muudel juhtudel vastasid katsetulemused arvutuslikele. H<sub>2</sub> kontsentratsioon oli inhibeeritud kõigi segukatsete korral, kuid see võib tuleneda ka kõrgest CO<sub>2</sub> kontsentratsioonist, mille tõttu H<sub>2</sub> sünteesib CO-d. Tulenedes põlevkivi suurest tuhasusest langeb eripind põlevkivi lisamisega.

Kirjanduslike tulemustega võrreldes on katsetes saadud kütteväärtused pigem õhuga gaasistamise sarnased, kuid see võib tuleneda madalast lähteaine-agensi suhtest. Võrreldes puhtaid produktgaase jäävad kütteväärtused CO<sub>2</sub> gaasistamisel saadava gaasi alumisse piirkonda. Tahkete jääkide korral on näha, et väited kõrgemast reaktiivsuset temperatuuri ja kuumutuskiiruse tõusuga peavad paika. CH<sub>4</sub>, CO ja H<sub>2</sub> kontsentratsioonid erinevad kirjanduslikest, kuid CH<sub>4</sub> ühtlustub kirjanduslike leidudega, H<sub>2</sub> on märgatavalt vähem ning CO-d on rohkem, kuid kõik need parameetrid sõltuvad ka kasutatavast kütusest. Kuumutuskiirusel peab paika väide, et kõrgematel kiirustel kasvab CO sisaldus gaasis. Põlevkivi katalüütilist mõju on märgata CH<sub>4</sub> tekkele 850 °C ja 30% sisalduse ning CO tekkele temperatuuril 850 °C.

Töö tulemusel saab väita, et CO<sub>2</sub> keskkonnas gaasistamisel omab temperatuur märgatavat mõju produktgaasi omadustele ja saagisele. Kuumutuskiirusel on märgata mõju tahke jäägi tekke vähenemisele ja CO kontsentratsiooni tõusule produktgaasis. Põlevkivi lisamine produktgaasi vähendas gaasi saagist ning kütteväärtust, kuid märgata oli katalüütilist efekt CO ning CH<sub>4</sub> tekkele. Kõige suurem gaasisaagis oli katses 950 °C, 75 °C/min, 100% BM ning kõige parema kütteväärtusega puhas produktgaas saadi katses 850 °C, 100 °C/min, 70%BM. Edaspidistes katsetes võiks samadel parameetritel läbi viidud katsetel uurida ka lähteaine-agensi suhte mõju produktgaasile ning samuti ka tükisuuruse potentsiaalset efekti gaasistamisele.

## SUMMARY

In this master's thesis, the effect of temperature, heating rate and mixture ratios of materials on the properties of the product gas and solid residue obtained during gasification and the effect of oil shale on biomass gasification were investigated during co-gasification of biomass and oil shale. Experiments were performed at temperatures of 850 and 950 °C, heating rates of 50, 75 and 100 °C/min and mixture ratios of BM:OS 100:0, 90:10, 70:30 and 0:100 using CO<sub>2</sub> as gasification agent. Experiments were performed in a fixed bed batch reactor, gas chromatography analysis was performed on the product gas to measure component concentrations, and solid residues were weighed and subjected to BET analysis to find the specific surface area.

As the temperature increased, both gas yield and calorific value increased, and solid residue generation decreased by 64%, 47%, and 12.7%, respectively, which is consistent with the literature. The concentration of CH<sub>4</sub> decreased by an average of 1.6 times with increasing temperature, which may be caused by the tendency of reforming reactions to consume CH<sub>4</sub> at temperatures above 850 °C. H<sub>2</sub> concentration was little affected by temperature. A strong effect of temperature on CO formation was noticed, where the concentration increased by 84.6% for biomass and 15.5% for oil shale. The results of the BET analyzes performed on the solid residue show a decrease in the specific surface area with an increase in temperature, which may result from sintering, structural changes, and coal reactivity.

No effect of heating rate on gas yield was observed. However, the yield independence affected the calorific value, which, due to the higher CO<sub>2</sub> content of the product gas, decreased with the increase in the heating rate. Less solid residue was formed with increasing heating rate, as an increase in coal reactivity with increasing heating rate has been observed. The concentration of CH<sub>4</sub> with increasing heating rate increased at 950 °C, which may be due to the catalytic effect of CaO on the yield of CH<sub>4</sub>. The concentration of H<sub>2</sub> remained stable within the standard deviation across the heating rates. The concentration of CO increased with the increase of the heating rate, which is caused by the higher reactivity of the coal and less residue. As with the increase in temperature, the specific surface also decreases with the increase in the heating rate.

The addition of oil shale to the samples reduced the gas yield, calorific value and increased the amount of residue in the mixture tests, due to the high ash content of the oil shale. Oil shale generally inhibited the formation of CH<sub>4</sub> in mixture tests, but at a temperature of 850 °C with 30% oil shale content, a catalytic effect can be seen, which may be caused by CaO. Catalytic effect on CO was found only in test 950-50-30, in

other cases the test results corresponded to the calculated ones. H<sub>2</sub> concentration was inhibited for all mixture experiments, but this could also be due to high CO<sub>2</sub> concentration causing H<sub>2</sub> to synthesize CO. Due to the high ash content of oil shale, the specific surface area decreases with the addition of oil shale.

Compared to the literature results, the calorific values obtained in the experiments are more similar to gasification with air, but this may be due to the low feedstock-to-agent ratio. Compared to pure product gases, the calorific values are in the lower range of the gas obtained by CO<sub>2</sub> gasification. In the case of solid residues, it can be seen that the claims of higher reactivity with increasing temperature and heating rate hold true. The concentrations of CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> differ from the literature, but CH<sub>4</sub> converges with the literature findings, H<sub>2</sub> is significantly less and CO is more, but all these parameters also depend on the materials used. Regarding heating speed, the statement that the CO content in the gas increases at higher speeds is true. The catalytic effect of oil shale is noticeable on the formation of CH<sub>4</sub> at 850 °C and 30% content, and on the formation of CO at 850 °C.

As a result of the work, it can be stated that during gasification in a CO<sub>2</sub> environment, temperature has a noticeable effect on the properties and yield of the product gas. The heating rate has a noticeable effect on the reduction of the formation of solid residue and the increase of the CO concentration in the product gas. The addition of oil shale to the product gas reduced the yield and calorific value of the gas, but a catalytic effect on the formation of CO and CH<sub>4</sub> was noticeable. The highest gas yield was in the experiment at 950 °C, 75 °C/min, 100% BM, and the pure product gas with the best calorific value was obtained in the experiment at 850 °C, 100 °C/min, 70%BM. In future experiments, the effect of the feedstock-gasifying agent ratio on the product gas, as well as the potential effect of the particle size on gasification, could be investigated in experiments carried out with the same parameters.



## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Ritchie, Hannah, et al. "Energy Production and Consumption." Our World in Data, 26 veeb. 2024, [ourworldindata.org/energy-production-consumption](https://ourworldindata.org/energy-production-consumption). Vaadatud 25 mai 2024.
- [2] Iea. "Energy System of Estonia." IEA, [www.iea.org/countries/estonia](https://www.iea.org/countries/estonia). Vaadatud 25 mai 2024.
- [3] Eesti Riiklik Energia- Ja Kliimakava Aastani 2030 (REKK 2030), [energy.ec.europa.eu/system/files/2020-03/ee\\_final\\_necp\\_main\\_ee\\_0.pdf](https://energy.ec.europa.eu/system/files/2020-03/ee_final_necp_main_ee_0.pdf). Vaadatud 25 May 2024.
- [4] "Mets." Statistikaamet, [www.stat.ee/et/avasta-statistikat/valdkonnad/keskkond/mets](https://www.stat.ee/et/avasta-statistikat/valdkonnad/keskkond/mets). Vaadatud 25 mai 2024.
- [5] AASTARAAMAT • 2022, [media.rmk.ee/files/RMK\\_aastaraamat\\_2022\\_EST\\_1lk.pdf](https://media.rmk.ee/files/RMK_aastaraamat_2022_EST_1lk.pdf). Vaadatud 25 mai 2024.
- [6] Aho, A., et al. "Pyrolysis of Pine and Gasification of Pine Chars – Influence of Organically Bound Metals." *Bioresource Technology*, vol. 128, jaan. 2013, lk. 22–29, doi:10.1016/j.biortech.2012.10.093.
- [7] Dai, Jianjun, et al. "Gasification of Woody Biomass." *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 6, nr. 1, 24 juuli 2015, lk. 77–99, doi:10.1146/annurev-chembioeng-061114-123310.
- [8] Tong, Shan, et al. "Gas-Pressurized Torrefaction of Biomass Wastes: Co-Gasification of Gas-Pressurized Torrefied Biomass with Coal." *Bioresource Technology*, vol. 321, veeb. 2021, doi:10.1016/j.biortech.2020.124505.
- [9] Kang, Zhiqin, et al. "Review of Oil Shale In-Situ Conversion Technology." *Applied Energy*, vol. 269, juuli 2020, doi:10.1016/j.apenergy.2020.115121.
- [10] Põlevkivist, <https://www.kliimamuutused.ee/pohjused-ja-tagajarjed/pohjused/peamised-pohjused-eestis/polevkivist>. Vaadatud 27.05.2024.
- [11] Koel, Mihkel. "Estonian Oil Shale." *Estonian Oil Shale*, 1999, [www.kirj.ee/public/oilshale/Est-OS.html#\\_ftn12](http://www.kirj.ee/public/oilshale/Est-OS.html#_ftn12). Vaadatud 23 mai 2024.

- [12] Chen, Xu, et al. "Pyrolysis Characteristics of Lignocellulosic Biomass Components in the Presence of Cao." *Bioresource Technology*, vol. 287, sept. 2019, doi:10.1016/j.biortech.2019.121493.
- [13] Liu, Qingyu, et al. "High H<sub>2</sub>/CO Ratio Syngas Production from Chemical Looping Co-Gasification of Biomass and Polyethylene with CAO/FE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxygen Carrier." *Energy Conversion and Management*, vol. 199, nov. 2019, doi:10.1016/j.enconman.2019.111951.
- [14] Chen, Wei-Hsin, et al. "Progress in Biomass Torrefaction: Principles, Applications and Challenges." *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 82, jaan 2021, doi:10.1016/j.pecs.2020.100887.
- [15] Wang, Yuzhuo, Jun Jie Wu. "Thermochemical Conversion of Biomass: Potential Future Prospects." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 187, nov. 2023, doi:10.1016/j.rser.2023.113754.
- [16] Lee, Yongwoon, et al. "Characteristics of Biochar Produced from Slow Pyrolysis of Geodae-UKSAE 1." *Bioresource Technology*, vol. 130, veeb. 2013, lk. 345–350, doi:10.1016/j.biortech.2012.12.012.
- [17] Bridgwater, A.V., et al. "An Overview of Fast Pyrolysis." *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 13 juuni 2001, lk. 977–997, doi:10.1002/9780470694954.ch80.
- [18] Ighalo, Joshua O., et al. "Flash Pyrolysis of Biomass: A Review of Recent Advances." *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 24, nr. 8, 2 juuni 2022, lk. 2349–2363, doi:10.1007/s10098-022-02339-5.
- [19] Tumuluru, Jaya Shankar, et al. "Biomass Torrefaction Process, Product Properties, Reactor Types, and Moving Bed Reactor Design Concepts." *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, 17 sept. 2021, doi:10.3389/fenrg.2021.728140.
- [20] Mamvura, T.A., et al. "Torrefaction of Waste Biomass for Application in Energy Production in South Africa." *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, juuni 2018, lk. 1–12, doi:10.1016/j.sajce.2017.11.003.
- [21] Sivaprasad, Shyam. "Hydrothermal Carbonization: Upgrading Waste Biomass to Char." *Ohioline*, 11 jaan. 2021, [ohioline.osu.edu/factsheet/fabe-6622](https://ohioline.osu.edu/factsheet/fabe-6622). Vaadatud 13 mai 2024.

- [22] Grande, Lucía, et al. "Hydrothermal Liquefaction of Biomass as One of the Most Promising Alternatives for the Synthesis of Advanced Liquid Biofuels: A Review." *Materials*, vol. 14, nr. 18, 14 sept. 2021, doi:10.3390/ma14185286.
- [23] Kruse, Andrea, et al. "Hydrothermal Conversion of Biomass to Fuels and Energetic Materials." *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 17, nr. 3, juuni 2013, lk. 515–521, doi:10.1016/j.cbpa.2013.05.004.
- [24] Sadaka, Samy, M. Johnson. Biomass Combustion, [www.uaex.uada.edu/environment-nature/energy/docs/FSA-1056.pdf](http://www.uaex.uada.edu/environment-nature/energy/docs/FSA-1056.pdf). Vaadatud 13 mai 2024.
- [25] Puig-Arnavat, Maria, et al. "Review and Analysis of Biomass Gasification Models." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, nr. 9, dets. 2010, lk. 2841-2851, doi:10.1016/j.rser.2010.07.030.
- [26] Molino, Antonio, et al. "Biomass Gasification Technology: The State of the Art Overview." *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, nr. 1, jaan. 2016, lk. 10–25, doi:10.1016/j.jechem.2015.11.005.
- [27] "Gasification for Multiple Purposes - Bioenergy Review 2023." IEA Bioenergy Report 2023, 2 Dec. 2022, [www.ieabioenergyreview.org/gasification-for-multiple-purposes/](http://www.ieabioenergyreview.org/gasification-for-multiple-purposes/). Vaadatud 13 mai 2024.
- [28] Mayerhofer, M., et al. „Allothermal Steam Gasification of Alternative Biomass Fuels For Hydrogen Production“, Technische Universität München / Institute of Energy Systems, [mediatum.ub.tum.de/doc/1161220/1161220.pdf](http://mediatum.ub.tum.de/doc/1161220/1161220.pdf). Vaadatud 13 mai 2024.
- [29] Hanchate, Naresh, et al. "Biomass Gasification Using Dual Fluidized Bed Gasification Systems: A Review." *Journal of Cleaner Production*, vol. 280, jaan. 2021, doi:10.1016/j.jclepro.2020.123148.
- [30] Ciferano, Jared P., John J. Marano. Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production, [netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/BMassGasFinal\\_0.pdf](http://netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/BMassGasFinal_0.pdf). Vaadatud 13 mai 2024.
- [31] Gasification Applications in Existing Infrastructures for Production of Sustainable Value-Added Products, [www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2022/01/Gasification\\_integration\\_report.pdf](http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2022/01/Gasification_integration_report.pdf). Vaadatud 13 mai 2024.

[32] 5.1.2. Reactions & Transformations. Netl.Doe.Gov, netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/reaction-transformations. Vaadatud 15 mai 2023.

[33] Emami Taba, Leila, et al. "The Effect of Temperature on Various Parameters in Coal, Biomass and Co-Gasification: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, nr. 8, okt. 2012, lk. 5584–5596, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.015>.

[34] Yan, Beibei, et al. "In-Situ Elimination of Biomass Gasification Tar Based on the Understanding of Tar Formation Process: A Review." *Journal of the Energy Institute*, vol. 112, veeb. 2024, doi:10.1016/j.joei.2023.101477.

[35] Cortazar, M., et al. "A Comprehensive Review of Primary Strategies for Tar Removal in Biomass Gasification." *Energy Conversion and Management*, vol. 276, jaan. 2023, doi:10.1016/j.enconman.2022.116496.

[36] Valderrama Rios, Martha Lucia, et al. "Reduction of Tar Generated during Biomass Gasification: A Review." *Biomass and Bioenergy*, vol. 108, jaan. 2018, lk. 345–370, doi:10.1016/j.biombioe.2017.12.002.

[37] Devi, Lopamudra, et al. "A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes." *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, nr. 2, veeb. 2003, lk. 125–140, [https://doi.org/10.1016/s0961-9534\(02\)00102-2](https://doi.org/10.1016/s0961-9534(02)00102-2).

[38] Cortazar, Maria, Jon Alvarez, et al. "Role of Temperature on Gasification Performance and Tar Composition in a Fountain Enhanced Conical Spouted Bed Reactor." *Energy Conversion and Management*, vol. 171, sept. 2018, lk. 1589–1597, doi:10.1016/j.enconman.2018.06.071.

[39] Mayerhofer, Matthias, Panagiotis Mitsakis, Xiangmei Meng, et al. "Influence of Pressure, Temperature and Steam on Tar and Gas in Allothermal Fluidized Bed Gasification." *Fuel*, vol. 99, sept. 2012, lk. 204–209, doi:10.1016/j.fuel.2012.04.022.

[40] Devi, Lopamudra, Menno Craje, et al. "Olivine as Tar Removal Catalyst for Biomass Gasifiers: Catalyst Characterization." *Applied Catalysis A: General*, vol. 294, nr. 1, okt. 2005, pp. 68–79, doi:10.1016/j.apcata.2005.07.044.

[41] Islam, Md Waliul. "A Review of Dolomite Catalyst for Biomass Gasification Tar Removal." *Fuel*, vol. 267, mai 2020, doi:10.1016/j.fuel.2020.117095.

- [42] Baláš, Marek, et al. "The Effect of Temperature on the Gasification Process." *Acta Polytechnica*, vol. 52, nr. 4, 2012, <https://doi.org/10.14311/1572>.
- [43] Porada, Stanisław, et al. "Comparison of the Gasification of Coals and Their Chars with CO<sub>2</sub> Based on the Formation Kinetics of Gaseous Products." *Thermochimica Acta*, vol. 653, juuli 2017, lk. 97–105, doi:10.1016/j.tca.2017.04.007.
- [44] Wang, Zhiwei, et al. "Syngas Evolution and Energy Efficiency in CO<sub>2</sub>-Assisted Gasification of Pine Bark." *Applied Energy*, vol. 269, juuli 2020, doi:10.1016/j.apenergy.2020.114996.
- [45] Mermoud, F, et al. "Influence of the Pyrolysis Heating Rate on the Steam Gasification Rate of Large Wood Char Particles." *Fuel*, vol. 85, nr. 10–11, juuli 2006, lk. 1473–1482, doi:10.1016/j.fuel.2005.12.004.
- [46] Barneto, Agustín García, et al. "Effects of the Composting and the Heating Rate on Biomass Gasification." *Energy & Fuels*, vol. 23, nr. 2, 30 dets. 2008, lk. 951–957, <https://doi.org/10.1021/ef8005806>.
- [47] Shayan, E., et al. "Hydrogen Production from Biomass Gasification; a Theoretical Comparison of Using Different Gasification Agents." *Energy Conversion and Management*, vol. 159, 1 märts 2018, lk. 30–41, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.096>.
- [48] Pinto, Filomena, et al. "Effect of Gasification Agent on Co-Gasification of Rice Production Wastes Mixtures." *Fuel*, vol. 180, 15 sept. 2016, lk. 407–416, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.048>.
- [49] Shen, Ye, et al. "CO<sub>2</sub> Gasification of Woody Biomass: Experimental Study from a Lab-Scale Reactor to a Small-Scale Autothermal Gasifier." *Energy*, vol. 170, märts 2019, lk. 497–506, doi:10.1016/j.energy.2018.12.176.
- [50] Chan, Yi Heng, et al. "Recent Progress on Co-Rich Syngas Production via CO<sub>2</sub> Gasification of Various Wastes: A Critical Review on Efficiency, Challenges and Outlook." *Environmental Pollution*, vol. 278, 1 juuni 2021, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116843>.
- [51] Järvik, Oliver, et al. "Co-Pyrolysis and Co-Gasification of Biomass and Oil Shale." *Environmental and Climate Technologies*, vol. 24, nr. 1, 2020, lk. 624–637, <https://doi.org/10.2478/rtuect-2020-0038>.

- [52] Mariyam, Sabah, et al. "A Critical Review on Co-Gasification and Co-Pyrolysis for Gas Production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 161, juuni 2022, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112349>.
- [53] Pinto, F., et al. "Co-Gasification Study of Biomass Mixed with Plastic Wastes." *Fuel*, vol. 81, nr. 3, veeb. 2002, lk. 291–297, doi:10.1016/s0016-2361(01)00164-8.
- [54] Krerkkaiwan, Supachita, et al. "Synergetic Effect during Co-Pyrolysis/Gasification of Biomass and Sub-Bituminous Coal." *Fuel Processing Technology*, vol. 115, nov. 2013, lk. 11–18, doi:10.1016/j.fuproc.2013.03.044.
- [55] Pelaez-Samaniego, Manuel Raul, et al. "Chars from Wood Gasification for Removing H<sub>2</sub>S from Biogas." *Biomass and Bioenergy*, vol. 142, nov. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105754>.
- [56] Sulg, M., Konist, A., Järvik, O., „Characterization of different wood species as potential feedstocks for gasification." *Agronomy Research*, vol. 19(1), 2021, lk. 276-299 <https://doi.org/10.15159/AR.21.005>
- [57] "What Is Gas Chromatography?" Shimadzu, [www.ssi.shimadzu.com/service-support/faq/gas-chromatography/what-is-gas-chromatography/index.html](http://www.ssi.shimadzu.com/service-support/faq/gas-chromatography/what-is-gas-chromatography/index.html). Vaadatud 18 mai 2023.
- [58] "Thermal Conductivity Detector (TCD)." Linde, [hiq.linde-gas.com/en/analytical\\_methods/gas\\_chromatography/thermal\\_conductivity\\_detector.html](http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/gas_chromatography/thermal_conductivity_detector.html). Vaadatud 18 mai 2023.
- [59] Quantachrome Autosorb iQ Series, Quantachrome, [www.quantachrome.com/pdf\\_brochures/iQ\\_07165.pdf](http://www.quantachrome.com/pdf_brochures/iQ_07165.pdf). Vaadatud 18 mai 2023.
- [60] Fong, Melissa Jia, et al. "Catalytic Pyrolysis of Chlorella Vulgaris: Kinetic and Thermodynamic Analysis." *Bioresource Technology*, vol. 289, okt. 2019, doi:10.1016/j.biortech.2019.121689.
- [61] Tang, Luyao, et al. "CO<sub>2</sub> Gasification and Pyrolysis Reactivity Evaluation of Oil Shale." *Energy Procedia*, vol. 158, veeb. 2019, lk. 1694–1699, doi:10.1016/j.egypro.2019.01.394.
- [62] Link, Siim, et al. "Catalytic Effect of Oil Shale Ash on CO<sub>2</sub> Gasification of Leached Wheat Straw and Reed Chars." *Energy*, vol. 152, juuni 2018, lk. 906–913, doi:10.1016/j.energy.2018.04.013.

- [63] Vamvuka, D., et al. "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Biomass Residuals Mixtures with Lignite☆." *Fuel*, vol. 82, nr. 15–17, okt. 2003, lk. 1949–1960, doi:10.1016/s0016-2361(03)00153-4.
- [64] Jaber, J.O, ja S.D Probert. "Pyrolysis and Gasification Kinetics of Jordanian Oil-Shales." *Applied Energy*, vol. 63, nr. 4, aug. 1999, lk. 269–286, doi:10.1016/s0306-2619(99)00033-1.
- [65] Jaber, J.O. "Gasification Potential of Ellujjun Oil Shale." *Energy Conversion and Management*, vol. 41, nr. 15, okt. 2000, lk. 1615–1624, doi:10.1016/s0196-8904(00)00006-6.
- [66] Liu, Shasha, et al. "Catalytic Pyrolysis of Pine Wood over Char-Supported Fe: Bio-Oil Upgrading and Catalyst Regeneration by CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O." *Fuel*, vol. 307, jaan. 2022, doi:10.1016/j.fuel.2021.121778.
- [67] Zhang, Miao, et al. "Tar Removal in Pine Pyrolysis Catalyzed by Bio-Char Supported Nickel Catalyst." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 169, jaan. 2023, 105843, doi:10.1016/j.jaap.2022.105843.
- [68] He, Jiang, et al. "Experimental Study on the Key Factors Affecting the Gasification Performance between Different Biomass: Compare Citrus Peel with Pine Sawdust." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nr. 71, aug. 2022, lk. 30428–30439, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.07.004.
- [69] Duman, Gozde, et al. "The Effect of Char Properties on Gasification Reactivity." *Fuel Processing Technology*, vol. 118, veeb. 2014, lk. 75–81, doi:10.1016/j.fuproc.2013.08.006.
- [70] Masnadi, Mohammad S., et al. "Fuel Characterization and Co-Pyrolysis Kinetics of Biomass and Fossil Fuels." *Fuel*, vol. 117, jaan. 2014, lk. 1204–1214, doi:10.1016/j.fuel.2013.02.006.
- [71] Külaots, Indrek, et al. "Characterization of Chinese, American and Estonian Oil Shale Semicokes and Their Sorptive Potential." *Fuel*, vol. 89, nr. 11, nov. 2010, lk. 3300–3306, doi:10.1016/j.fuel.2010.05.025.
- [72] QING, W, et al. "Variation of the Pore Structure during Microwave Pyrolysis of Oil Shale." *Oil Shale*, vol. 27, nr. 2, 2010, doi:10.3176/oil.2010.2.04.

[73] Pikkor, H, et al. „Surface Area of Oil Shale and its Solid Pyrolysis Products Depending on the Particle Size“ Chemical Engineering Transactions, vol. 81, 2020, lk. 853-858, <http://doi.org/10.3303/CET2081143>.

[74] Wang, Zhiwei, Kiran G. Burra, Tingzhou Lei, et al. “Co-Gasification Characteristics of Waste Tire and Pine Bark Mixtures in CO<sub>2</sub> Atmosphere.” Fuel, vol. 257, dets. 2019, doi:10.1016/j.fuel.2019.116025.

[75] Ronsse, Frederik, et al. “Production and Characterization of Slow Pyrolysis Biochar: Influence of Feedstock Type and Pyrolysis Conditions.” GCB Bioenergy, vol. 5, nr. 2, 16 okt. 2012, lk. 104–115, doi:10.1111/gcbb.12018.