



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Energiatehnoloogia instituut

**PUITBIOMASSI PÜROLÜÜSI JÄÄKSAADUSTE
KARAKTERISEERIMINE JA VÕIMALIKUD
KASUTUSALAD**

**THE CHARACTERISATION OF RESIDUAL PRODUCTS
FROM PYROLYSIS OF WOODEN BIOMASS AND
UTILISATION POSSIBILITIES**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Aleks Mark

Üliõpilaskood 182828MASM

Juhendaja: Alar Konist, professor

Tallinn 2020

(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.

18. jaanuar 2021

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." 20.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."20... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Aleks Mark(sünnikuupäev: 26.05.1996)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
PUITBIOMASSI PÜROLÜÜSI JÄÄKSAADUSTE KARAKTERISEERIMINE JA VÕIMALIKUD
KASUTUSALAD,

mille juhendaja on Alar Konist

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.

¹Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.

_____ (allkiri)

18.01.2021 (kuupäev)

Energiatehnoloogia Instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Aleks Mark, 182823MASM

Õppekava, peeriala: MASM02/18, Energiatehnoloogia ja soojusenergeetika

Juhendaja(d): Labori juht ja professor, Alar Konist, 620 3907

Konsultant:(nimi, amet)

..... (ettevõtte, telefon, e-post)

Lõputöö teema:

(eesti keeles) PUITBIOMASSI PÜROLÜÜSI JÄÄKSAADUSTE

KARAKTERISEERIMINE JA VÕIMALIKUD KASUTUSALAD

(inglise keeles) THE CHARACTERISATION OF RESIDUAL PRODUCTS FROM

PYROLYSIS OF WOODEN BIOMASS AND UTILISATION POSSIBILITIES

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda lugejale ettekujutus puitbiomassi pürolüüsi protsessist ja nende saadustest.
2. Uurida Eestis kasvanud puitbiomassi pürolüüsi jääksaaduste keemilist koostist ja eripinda.
3. Pakkuda välja võimalikke kasutusi eelmainitud jääksaadustele.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Katsete läbiviimine	28.12.20
2.	Lõputöö kirjutamine	11.12.21
3.	Vormistamine	15.12.21

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** ".....".....20.....a

Üliõpilane: Aleks Mark ".....".....20.....a
/allkiri/

Juhendaja: Alar Konist ".....".....20.....a
/allkiri/

Konsultant: ".....".....20.....a
/allkiri/

Programmijuht: Eduard Latõšov ".....".....20.....a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

SISUKORD	5
JOONISED	7
TABELID	8
EESSÕNA	9
SISSEJUHATUS	10
1. Puitbiomassi termokeemiline töötlus	11
1.1. Põlemine	11
1.2. Gaasistamine	11
1.3. Torrefitseerimine	11
1.4. Veeldamine	12
2. Pürolüüsi teooria	13
2.1. Pürolüüsi etapid	13
2.2. Pürolüüsi tüübid	14
2.3. Pürolüüsi saadused.....	16
2.4. Pürolüüsi tootlikus	17
3. Puitbiomass	21
3.1. Eesti mets ja puit.....	21
3.2. Koostisosad	22
3.3. Keemiline koostis	25
3.4. Kütteväärtus	28
3.5. Puidupõhine biomass energeetikas	30
4. Puitbiomassi pürolüüsi jääksaadused	32
4.1. Tõrv.....	32
4.2. Gaasid	33
4.3. Biokoks	33
5. Pürolüüsi jääksaaduste kasutusvaldkonnad	36
5.1. Biokoksi kasutamine tööstuses	36
5.2. Mulla parandamine	37
5.3. Süsiniku sidumine.....	40
6. Praktiline osa	42
6.1. Metoodika	42
6.2. Toorme valik ja ettevalmistus	42

6.3. Reaktori ettevalmistus.....	44
6.4. Valitud parameetrid	46
7. Tulemused ja nende analüüs	48
7.1. Eripind	48
7.2. Elementaarkoostis	51
7.3. Biokoksi tootlikus	54
KOKKUVÕTE	56
CONCLUSIONS.....	58
KASUTATUD KIRJANDUS.....	60

JOONISED

Joonis 1 - Energia, gaasi ja etanooli tootmine termokeemilise töötuse abil [1]	12
Joonis 2- Puidu pürolüüsi käigus eralduva gaasi koostis sõltuvalt temperatuurist [16].....	19
Joonis 3 - Koksi tootlikus sõltuvalt temperatuurist [16]	19
Joonis 4 Puustute jaotus liigi järgi [10]	22
Joonis 5 - Tehniline analüüs [15]	27
Joonis 6 - Termokeemiline töötus [24].....	32
Joonis 7 - Lignotselluloosne biomass [24]	34
Joonis 8 – Biokoks [24]	34
Joonis 9 - Aktiveeritud biokoks [24]	35
Joonis 10 - Biokoksi ja metalliioonide sorptsiooni mehhanismid [4]	39
Joonis 11- Ammoniaagi emissiooni lämmastikvæetiste kasutamisest [30]	39
Joonis 12 - Orgaaniliste ühendite ning metalli-ioonide adsorbeerumine [24].....	40
Joonis 13 - Adsorbeerunud ionide hulk sõltuvalt pH-st [34].....	41
Joonis 14 - Harilik mänd/ Pinus sylvestris	43
Joonis 15 - Harilik kuusk/ Picea Abies.....	43
Joonis 16 - Harilik kuusk/ Picea Abies.....	43
Joonis 17 - Arukask/ Betula Pendula.....	43
Joonis 22 – Oksapurusti.....	43
Joonis 23 - Jahvatatud hall-lepp [35].....	44
Joonis 24 - Reaktori skeem [35]	44
Joonis 25 - Reaktor koos gaasivooluregulaatoritega (jahutussüsteem eemaldatud).....	45
Joonis 26 - Alumine kuumutusteip.....	45
Joonis 27 - Reaktori puhastamine.....	46
Joonis 28 - Biomassi pürolüüsi gaasi koostis	47
Joonis 29 - Eripinna sõltuvus pürolüüsi temperatuurist	50
Joonis 30 - Biokoksi lämmastikusisaldus sõltuvalt pürolüüsi temperatuurist.....	52
Joonis 31 - Biokoksi vesiniku sisaldus sõltuvalt pürolüüsi temperatuurist.....	52
Joonis 32 - Biokoksi süsiniku sisaldus sõltuvalt pürolüüsi temperatuurist	53
Joonis 33 - Biokoksi tootlikuse sõltuvus pürolüüsi temperatuurist.....	55

TABELID

Tabel 1 - Peamiste termokeemiliste töötlusmeetodite võrdlus [1]	12
Tabel 2 - Erinevate pürolüüsi liikide omadused [4], [3].....	15
Tabel 3 - Tüvepuidu ligikaudne koostis protsentides [13]	23
Tabel 4 Okas- ja lehtpuuosade kuivaine mineraalosa [16].....	25
Tabel 5 - Puidu kuivmassi elemntkoostis [8]	25
Tabel 6 - Lendosiste sisaldus ja termilise lagunemise algus [18].....	27
Tabel 7 - Puuliikide kuivaine alumine kütteväärtus, MJ/kg [17], [22]	29
Tabel 8 - Tahkekütuste põlevaine elementaarkoostis [20], [18]	30
Tabel 9 - Biokoksi akiveerimise mõju selle omadustele [28]	37
Tabel 10 - Pürolüüsi temperatuuri mõju biokoksi omadustele [32], [4]	38
Tabel 11 - Biokoksi eripind ning tootlikus.....	49
Tabel 12 - Biokoksi eripind ja jääkmass [4].....	50
Tabel 13 - Biokoksi koostis	53

EESSÕNA

Lõputöö teema pakkus välja TTÜ Energiatehnoloogia Instituudi professor Alar Konist. Algselt oli töö eesmärgiks uurida puitbiomassi gaasistamisel tekkivat tahket jääki, aga kahjuks ei olnud sellisel viisil võimalik toota piisavalt palju tahket jääki. Selle tõttu oli vaja gaasistamise asemel puitu hoopis pürolüüsida. Töö ettevalmistuslik osa ning katsed viidi läbi instituudi katselaboris ja teistes ruumides.

Kogu magistr töö jagunes kolmeks osaks: ettevalmistuslik osa, katsete läbi viimine ning katsete tulemuste analüüs koos kirjandusliku taustaga. Esmalt mehaaniliselt töödeldi puitu, et seda saaks reaktoris kasutada. Seejärel hooldati reaktorit, et sellega oleks võimalik katseid läbi viia. Kui reaktor töökorras oli, siis sai sellega ka katseid läbi viia. Viimase etapina viidi läbi tulemuste analüüs, mis seisnes biokoksi tootlikkuse, eripinna ja koostise võrdlemises erinevatel pürolüüsi parameetritel. Saadud tulemuste põhjal oli võimalik pakkuda ideid biokoksi kasutamiseks erinevates valdkondades.

Antud magistr töö valmimisel oli suur roll Alar Konistil, kellele olen tema nõu ja abi tõttu väga tänulik. Veel olen tänu võlgu Oliver Järvikule, Tõnu Pihule, Mari Sulgile ning mitmetele teistele instituudis töötavatele inimestele, kes mulle suureks abiks olid. Olen tänulik ka Alejandro Ceronile tema abivalmiduse tõttu.

Võtmesõnad: puit, pürolüüs, biokoks, eripind, koostis, magistr töö

SISSEJUHATUS

Tänapäeva energeetika, tööstus ja põllumajandus tuginevad fossiilkütustele, millest toodetakse näiteks väetiseid, erinevaid tööstuslikke kemikaale ja plasttooteid. Fossiilkütused nagu nafta, maagaas, kivisüsi või põlevkivi on väärtuslikud toormaterjalid, millest saab valmistada väga erinevaid tooteid. Kahjuks on fossiilkütuste kogus piiratud ja nende kasutamisel on negatiivseid tagajärgi keskkonnale.

Alternatiivse toormaterjalina on võimalik kasutada biomassi, mis tekib näiteks põllumajanduse või metsanduse jääkidest. Eestis kasutatakse raiejääke ja madala kvaliteediga puitu tavaliselt kütusena koostootmisjaamades ja hakkepuidul töötavates katlamajades. Seda puitbiomassi on võimalik ka teisiti vääridada, et toota suurema lisandväärtusega saadusi. Vääridamiseks on erinevaid töötlusmeetodeid nagu mehaaniline, biokeemiline ja termokeemiline töötlus jne. Eestis on kõige laialdasemalt kasutusel mehaaniline töötlus. Puitbiomassist valmistatakse pelletteid ja briketti, millel on kõrgem energiatihedus. Teine vähem levinud töötlusviis on biokeemiline töötlus, kus toimub biomassi lagundamine bakterite poolt neile sobivas keskkonnas. Nii on võimalik toota biogaasi. Termokeemiline töötlus on Eestis veel vähelevinud, sest nõuab palju kapitali ja selle saadusi peab veel edasi töötleva, et neid edukalt turustada. Samas on erinevate termokeemiliste töötlusmeetoditega nagu pürolüüs, võimalik toota erinevaid kemikaale ja materjale peale biokütuste. Pürolüüsi abil on võimalik toota biomassist bioõli, millest saab rafineerida vedelkütust. Lisaks bioõlile tekib ka tahke süsinikurikas jääk, mida nimetatakse biokoksiks.

Antud töö eesmärk on uurida täpsemalt puitbiomassi pürolüüsi jääksaaduste koostist ja eripinda. Lisaks kirjeldatakse erinevaid kasutusvaldkondi, mida on juba eelnevates uurimustes välja toodud ning analüüsitakse nende kasutusvaldkondade sobivust antud töös kasutatava biomassiga.

1. PUITBIOMASSI TERMOKEEMILINE TÖÖTLUS

Termokeemilisel töötlemisel muundatakse biomassi erinevateks saadusteks, et neid otse tarvitada või kasutada soovitud kemikaalide sünteesimisel. Pürolüüsi abil bioõli tootmine on üks näide termokeemilisest tööstusest. Joonis 1 kujutatud skeem näitab kuidas biomassist on võimalik toota lisaks soojusenergiale erinevaid väärtuslikke kemikaale. Termokeemiline tööstus jaguneb viie peamise tööstusmeetodi vahel:

1.1. Põlemine

Kütuse põletamisel kuumutatakse seda tavaliselt õhu keskkonnas, mille tagajärjel kütuse molekulid reageerivad hapnikuga ning kütuse keemiline energia muundub soojuseks, mida saab kasutada näiteks vee kuumutamiseks või auru tootmiseks. Tabel 1 on näha, et põlemise temperatuur on vahemikus 700-1400 °C [1]. Olenevalt kütuse koostisest võib põlemisel tekkida erinevaid jääsaaduseid nagu veeaur, süsihappegaas või tuhk. Erinevalt teistest termilise tööstuse tehnoloogiatest, on tavaliselt põletamise eesmärk võimalikult suur osa kütuses sisalduvast energiast soojuseks muuta.

1.2. Gaasistamine

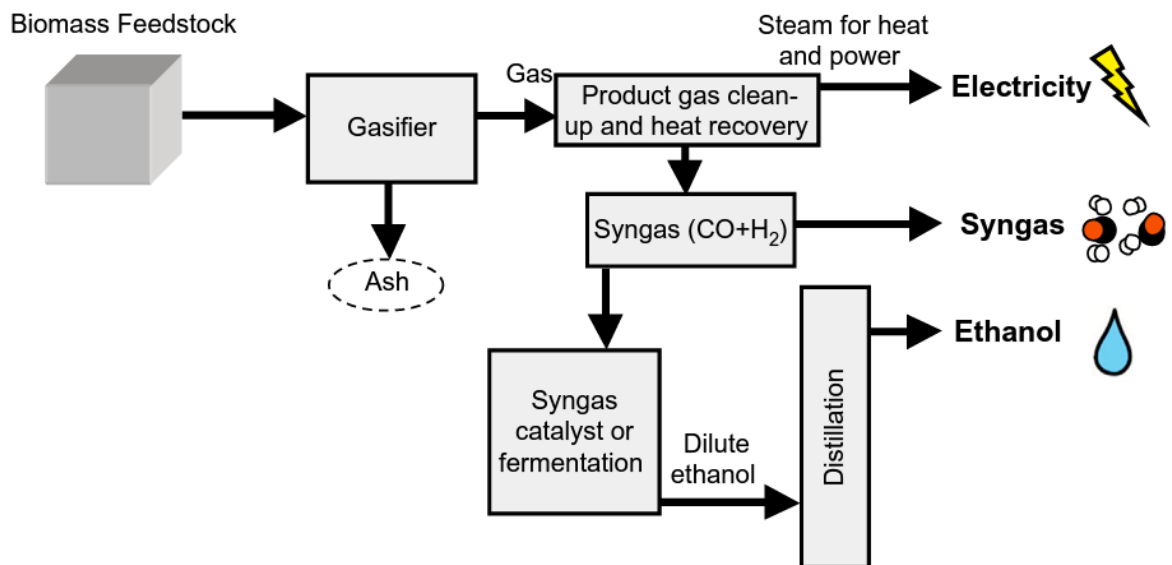
Gaasistamine on kütuse kuumutamine hapnikuvaeses gaasikeskkonnas kõrgel temperatuuril (200-300 °C) [1] eesmärgiga toota kõrge kütteväärtusega süsivesinikerikast süngaasi. Kütuse molekulid lagunevad kuumutamisel väiksemateks molekulideks ning reageerivad gaasikeskkonnaga. Gaasikeskkonnaks võib olla näiteks aur, õhk või hapnik. Oluline on, et gaasistuskeskkonnas ei oleks liialt hapnikku, sest siis põleb suur osa kütusest lihtsalt ära. Peale süngaasi tekib gaasistamisel ka tõrva ja koksi, mis võib segada gaasisti tööd, aga mille teket annab vähendada, kuid mitte täielikult vältida.

1.3. Torrefitseerimine

Torrefitseerimine on kütuse kuumutamine hapnikuvaeses keskkonnas suhteliselt madalal temperatuuril (200-300 °C) [2] eesmärgiga suurendada kütuse energiatihedust ning muuta seda hapramaks, et seda kergemini purustada. Kuumutamisel eraldub kütusest vesi ja lendosa, mis vähendab kütuse massi. Kütuse kogu energiasisalduse vähenemine muutus võrreldes massi muutusega toob kaasa kütuse energiatiheduse kasvu. Materjali struktuuri muutus tuleneb depolümeerisatsioonist.

1.4. Veeldamine

Veeldamisel kuumutatakse kütust madalal temperatuuril (250-330 °C), aga kõrgel rõhul (5-20 MPa) [1] vee keskkonnas, mille tagajärjel tekib bioõli. Bioõli tekib kui biomassi suured molekulid lagunevad katalüsaatori ning kuumutamise abil väikesteks molekulideks. Selle protsessi eeliseks on aurustumise puudumine. Teistel termokeemilistel töötlemismetoditel on oluline kütuse niiskus, sest aurustumisel tekib energiakadu. Veeldamise negatiivne omadus on vajadus tagada kõrge rõhuga keskkond. See võib osutada tehniliselt keerukaks ning muuta protsessi kallimaks.



Joonis 1 - Energia, gaasi ja etanooli tootmine termokeemilise töötuse abil [1]

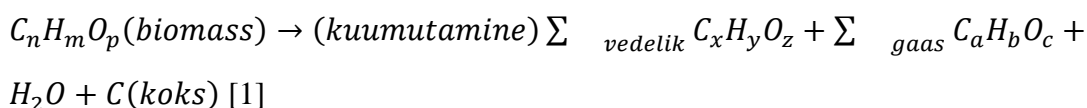
Eespool mainitud viis termokeemilise töötuse meetodit, nende temperatuur, rõhk ning kuivatamise ja katalüsaatori vajadus on välja toodud allolevas Tabel 1.

Tabel 1 - Peamiste termokeemiliste töötusmeetodite võrdlus [1]

Meetod	Temperatuur, °C	Rõhk, MPa	Katalüsaator	Kuivatamine
Veeldamine	250 – 330	5 – 20	Vajalik	Mittevajalik
Pürolüüs	300 – 600	0,1 – 0,5	Mittevajalik	Vajalik
Põletus	700 – 1400	≥0,1	Mittevajalik	Pole hädavajalik
Gaasistamine	500 – 1300	≥0,1	Pole hädavajalik	Vajalik
Torrefitseerimine	200 - 300	0,1	Mittevajalik	Vajalik

2. PÜROLÜÜSI TEOORIA

Pürolüüs on termilise lagunemise protsess, mis toimub ilma gaasistusagentideta. Pürolüüsi protsess sisaldab tahke biomassi kõrgmolekulaarsete süsivesinike lõhkumist väiksemateks kondenseeruvateks ja mitte-kondenseeruvateks gaasimolekulideks ilma gaasistusagentideta nagu aur, hapnik või õhk. Pürolüüs seisneb biomassi või fossiilse toorme kuumutamises ilma õhu või hapnikuta pürolüüsiteperatuurini, mis on vahemikus 300 – 650 °C ning sellel temperatuuril kindla aja hoidmises, et tootas süsivesinikerikast vedelikku, mille kõrvalsaadusteks on tahke koks, tõrv ja kondenseerumatud gaasid. Vedelkütuse valmistamine on pürolüüsi peamine eesmärk. Pürolüüsi saaduste vahekord ja omadused sõltuvad pürolüüsiteperatuurist ja kuumutamise kiirusest. Aeglasel pürolüüsil tekib rohkem koksi, kiire puhul aga tekib enam vedelaid süsivesinikke. Pürolüüsi algne saadus koosneb kondenseeruvatest gaasidest ja koksist. Kondenseeruvad gaasid võivad protsessi käigus omakorda laguneda kondenseerumatuteks gaasideks (CO, CO₂, H₂ ja CH₄), tõrvaks ja koksiks. Pürolüüsi üks tähtis osa on ka tõrva tekkimine kondenseeruvate gaaside kondenseerumisel. Tõrv on kleepuv vedelik, mis võib pärssida reaktori tööd. Õnneks on võimalik tõrva läbi keemiliste reaktsioonide muundada mitte-kondenseeruvateks gaasideks. Pürolüüsi protsessi saab kirjeldada järgneva üldise valemiga:



2.1. Pürolüüsi etapid

Pürolüüsi protsessi võib temperatuuri põhjal jagada nelja faasi. Need faasid leiavad aset erinevatel temperatuuridel, aga võivad omavahel kattuda, sest neil puuduvad kindlad piirid.

1) Kuivamine (~100 °C)

Biomassi kuumutamise alguses hakkab eralduma kütuse vaba niiskus ja vähem seotud vesi. Samas ei ole kuivatamisel võimalik niiskust biomassist täielikult eemaldada, sest taimerakkudesse jääb ka peale kuivatamist teatud hulk vett alles. Peale suurema osa vee eraldumist hakkab biomassi sisemus soojenema [1].

2) Algfaas (100-300°C)

Algfaasis toimub biomassi eksotermiline dehüdraatimine, mille käigus eraldub vesi. Lisaks eralduvad madalmolekulaarsed gaasid nagu CO ja CO₂ [1].

3) Keskfaas (>200 °C)

Keskfaasis toimub suurem osa pürolüüsist. Selle faasi temperatuurivahemik on 200-600 °C. Biomassi osakeste molekulid lagunevad primaarkoksiks ning kondenseeruvateks- ja mittekondenseeruvateks gaasideks. Valdav osa kondenseeruvatest gaasidest tekib just selles faasis. Need gaasid muutuvad hiljem bioõliks [1].

4) Lõppfaas (~300-900 °C)

Lõppfaasis toimub kondenseeruvate gaaside krakkimine sekundaarkoksiks ja mittekondenseeruvateks gaasideks eeldusel, et need on reaktsioonipiirkonnas piisavalt kaua. Kuna tavaliselt on pürolüüsi eesmärk toota võimalikult palju bioõli, siis on vaja kondenseeruvad gaasid võimalikult kiirelt reaktorist eemalda, et need saaksid maha jahtudes kondenseeruda bioõliks või tõrvaks [1].

2.2. Pürolüüsi tüübid

Pürolüüsi liigitatakse peamiselt reaktoris viibimise aja järgi. Kui see on reaktsiooniajast tunduvalt pikem (vähemalt minutites), siis on tegemist aeglase pürolüüsiga, mille puhul tekib rohkem koksi või isegi puusütt. Juhul kui reaktsiooniaeg on reaktoris viibimise ajast tunduvalt lühem, on tegu kiire pürolüüsiga, mille tagajärjel tekib rohkem bioõli ja gaase. Pürolüüsi annab liigitada ka kasutatava gaasiagendi järgi. Näiteks vesinikku või veeauru saab kasutada pürolüüsil, et toota kemikaale. Samas enamasti toimub pürolüüs inertses keskkonnas. Osade pürolüüsi protsesside omadused on välja toodud allpool leheküljel [3].

Tabel 2 - Erinevate pürolüüsi liikide omadused [4], [3]

Protsess	Ajakulu	Kiirus (°C/min)	Lõpp- temp. (°C)	Saadused	Vedel	Tahke	Gaasi- line
<i>Karboniseeri- -mine</i>	Mitu päeva	Väga aeglane	400	Puusüsi	-	-	-
<i>Tavaline pürolüüs</i>	5-30 min	Aeglane	600	Koks, bioõli, gaas	30	35	35
<i>Kiir- pürolüüs</i>	<2 s	Väga kiire	~500	Bioõli	75	12	13
<i>Välk- pürolüüs</i>	<1 s	Kiire	<650	Bioõli, gaasid, kemi- kaalid	-	-	-
<i>Ülikiire pürolüüs</i>	<0,5 s	Väga kiire	~1000	Kemi- kaalid, gaas	-	-	-
<i>Vaakum- pürolüüs</i>	2-30 s	Keskmin e	400	Bioõli	-	-	-
<i>Vesinik- pürolüüs</i>	<10 s	Kiire	<500	Bioõli	-	-	-
<i>Metaan- pürolüüs</i>	<10 s	Kiire	>700	Kemi- kaalid	-	-	-

Aeglane pürolüüs

Aeglasel pürolüüsi meetodeid on kaks. Esimene meetod on karboniseerimine, mis on ka kõige vanem pürolüüsi tehnoloogia. Biomassi kuumutatakse väga aeglaselt suhteliselt

madala temperatuurini. Protsess võib võtta mitu päeva aega ja lõpptemperatuur on vaid 400 °C. Sellisel viisil on võimalik toota võimalikult palju puusütt või koksi. Teine aeglane pürolüüs meetod on n.ö. tavaline pürolüüs. See protsess kestab maksimaalselt pool tundi ja lõpptemperatuur on umbes 600 °C [3]. Kuumutuskiirus on kiirem kui karboniseerimisel, aga ikkagi võrdlemisi aeglane. Erinevalt karboniseerimisest tekib tavalise pürolüüsi käigus ka gaasi ja bioõli. Siiski tekib märkimisväärses koguses ka biokoksi.

Kiire-, välk- ja ülikiire pürolüüs

Kiire pürolüüsi peamine eesmärk on toota bioõli. Selleks tuleb valida sobiv reaktsioonitemperatuur, kuumutuskiirus ja reaktsiooniaeg. Reaktsiooni temperatuur ei tohiks ületada 650 °C, soovituslik vahemik on 425-600 °C. Kui eesmärgiks on toota võimalikult palju gaasi, siis 1000 °C, Kuumutuskiirus jääb vahemikku 1000-10000 °C/s. Reaktsiooniaeg on alla 3 sekundi [1]. Väga oluline on gaasi kiire jahutamine protsessi lõpus.

Välpürolüüsi kuumutusaeg on alla 1 sekundi ja lõpptemperatuur on kõrgem (450-650 °C) [1]. Kõrgem temperatuur suurendab gaasi tootlikust, aga samas tekib ka bioõli. Välpürolüüsi kuumutuskiirus on madalam kiire ja ülikiire pürolüüsi omast.

Ülikiire pürolüüs seisneb biomassi ja tahke soojuskandja väga kiires segamises, millega on võimalik saavutada väga kõrge kuumutuskiirus. Reaktsiooniaeg on alla 0,5 sekundi. Kui eesmärgiks on toota võimalikult palju gaasi, siis on lõpptemperatuuriks 1000 °C, bioõli jaoks 650 °C [1]. Jällegi on oluline gaaside kiire jahutamine.

Pürolüüs reageerivas keskkonnas

Tavaliselt toimub pürolüüs inertses keskkonnas, aga teatud erandjuhtudel kasutatakse näiteks vesinikku või vett pürolüüsi keskkonnana. Vesinikpürolüüs toimub kõrgel rõhul vesinikkeskkonnas, see suurendab väikese molaarmassiga süsivesinike tootlikust. Vesipürolüüs toimub kõrge temperatuuriga vees. Esmalt lagundatakse biomass 200-300 kraadises vees. Teises astmes krakitakse eelmises astmes tekkinud süsivesinikud 500 kraadises vees [3].

2.3. Pürolüüsi saadused

Pürolüüsi saadused saab jaotada faaside järgi kolme gruppi:

- Tahke (peamiselt koks)

- Vedel (tõrvad, lagunematta süsivesinikud ja vesi)
- Gaasiline (CO₂, H₂O, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₆H₆, jne.)

Nende saaduste osatähtsus sõltub erinevatest teguritest nagu näiteks kuumutuskiirus ja biomassi lõpptemperatuur. Pürolüüsi saaduste proportsioone ei tohi segamini ajada kütuse lendosa ja seotud süsiniku proportsiooniga, sest pürolüüsi saaduste hulk sõltub mitmetest erinevatest teguritest, aga lendosa ja seotud süsiniku leidmiseks on kindlad protseduurid [3].

Tahke

Koks on pürolüüsi tahke saadus, mis koosneb peamiselt süsinikust, (~85%) kuid võib vähesel määral sisaldada ka vesinikku ja hapnikku. Biomassi koks sisaldab suhteliselt vähe anorgaanilist tuhka. Biomassi koksi madalam kütteväärtus on umbes 32 MJ/kg, mis on tunduvalt kõrgem töötlemata biomassi omast [3].

Vedel

Biomassi pürolüüsi vedel saadus on bioõli. See on must viskoosne tõrvane vedelik, mis koosneb keerukatest süsivesinikest, hapnikust ja veest, mida on seal umbes 20% [5]. Bioõli tekib tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini depolümeriseerimisel. See on mikroemulsioon, mille põhifaasiks on vesilahus, mis sisaldab tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini lagunemissaadusi. See lahus tekitab emulsiooni koos ligniini pürolüütiliste makromolekulidega.

Gaasiline

Biomassi lagunemisel tekib nii kondenseeruvaid kui ka mitte-kondenseeruvaid gaase. Esimesed koosnevad peamiselt suurtest süsivesinikest, mis muutuvad jahtudes vedelaks ja suurendavad bioõli hulka. Teised koosnevad väiksemate molekulidega ühenditest nagu näiteks süsihappegaas, vingugaas, metaan, etaan ja etüleen. Need gaasid jahtumisel ei kondenseeru. Seda gaasi nimetatakse primaargaasiks. Kondenseeruvate gaaside krakkimisel tekkivat mitte-kondenseeruvat gaasi nimetatakse sekundaargaasiks [3].

2.4. Pürolüüsi tootlikus

Pürolüüsi protsessi tootlikust mõjutavad väga mitmed erinevad tegurid. Need omakorda jagunevad füüsikalisteks ja keemilisteks teguriteks. Füüsikalised tegurid on reaktori disain,

kütuse granulomeetria, lõpptemperatuur, protsessi kestus, kuumutuskiirus ja rõhk. Keemilised tegurid on kütuse ja gaasikeskkonna koostis ning katalüsaatorid [3].

Biomassi koostise mõju

Biomassi kuivosa koosneb peamiselt tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist. Lähemalt on nendest kirjutatud peatükis Koostisosad 3.2. Kõigil kolmel taimerakku koostisosal on erinevad eelistatavad lagunemistemperatuuri vahemikud.

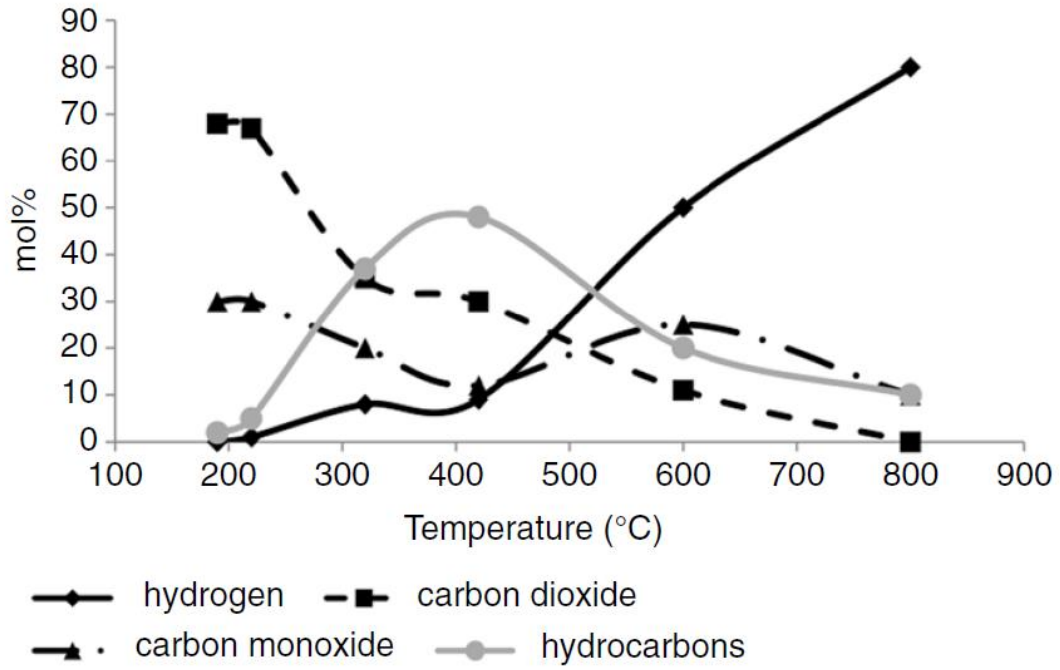
Tselluloos on üheks puidu põhiühendiks, millest koosnevad puidu rakuseinad. Selle eelistatud lagunemistemperatuuri vahemik on 275-350 °C [1]. Enamus kondenseeruvatest gaasidest tekivad just selle ühendi lagunemisel. Tselluloosi ja hemitselluloosi lagunemisel tekib suurem osa lenduvatest ainetest.

Sarnaselt tselluloosile on ka hemitselluloos üks taimerakukesta koostisosa [6]. See on keemiliselt koostiselt väga sarnane tselluloosile [7]. Hemitselluloosist tuleb aga rohkem mitte-kondenseeruvaid gaase ja vähem tõrva. Lagunemistemperatuuri vahemik, mis on 150-350 °C [1], on kolmest põhiühendist madalaim.

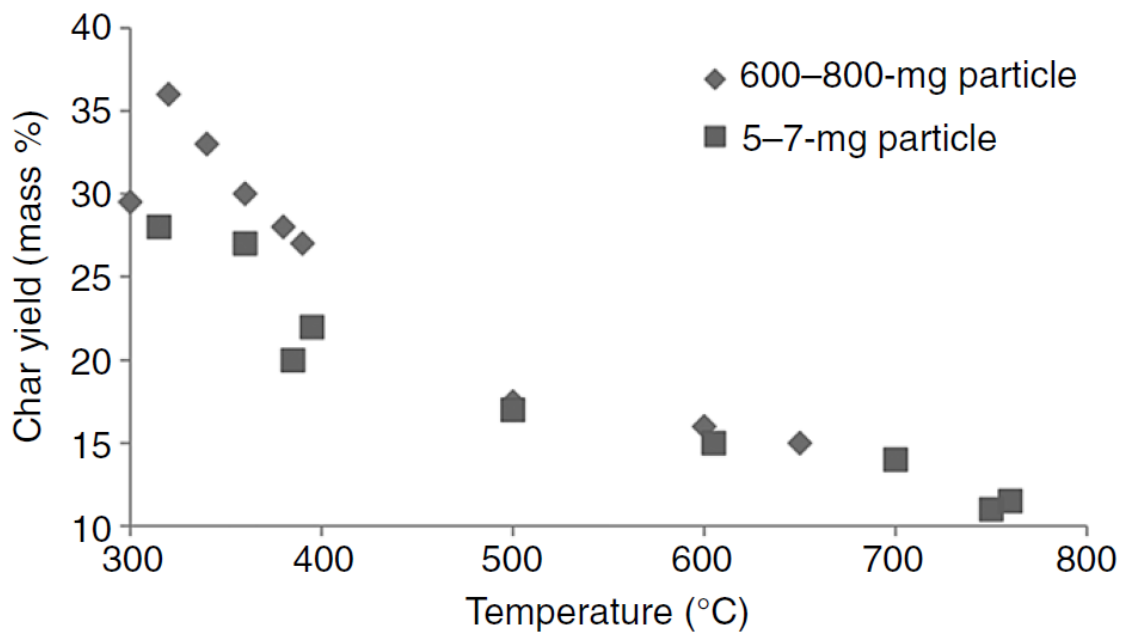
Kolmas koostisosa, ligniin, on väga keerulise struktuuriga keemiline ühend, mis sisaldub taimeraku seintes ja põhjustab rakkude puitumist. Ligniini sisaldus puidus on 20...30%. Ligniin erineb tselluloosist kõrge süsinikusisalduse poolest [8]. Ligniinist saab võrdlemisi palju koksi ja aromaatsaid aineid. Selle tõttu tekib ka enamus pürolüüsi tahkest jäägist ligniini lagunemisel. Ligniini lagunemistemperatuuri vahemik on 250-500 °C. Protsessil tekkiv vedel osa koosneb põhiliselt vesilahustest ja tõrvast. Gaasiks muutub umbes 10% algmassist [1].

Temperatuuri mõju

Pürolüüsi temperatuurina mõistetakse kõrgeimat saavutatud temperatuuri, mida hoitakse protsessi lõpuni. See mõjutab nii saaduste kogust kui ka koostist. Eralduvate gaaside koostise sõltuvust temperatuurist kirjeldab Joonis 2, kus on näha, et vahemikus 250-450 °C suureneb märgatavalt eralduvate süsivesinike hulk; temperatuuri edasisel kasvul see hulk aga väheneb ning kasvab eralduva vesiniku hulk, mis vähendab tekkiva bioõli kogust. Samas väheneb temperatuuri kasvuga koksi hulk nagu on näha Joonis 3[1]. Biokoksi madalam saagikus kõrgematel temperatuuridel tuleneb orgaanika edasisest lagunemisest lenduvaks aineks [9].



Joonis 2- Puidu pürolüüsi käigus eralduva gaasi koostis sõltuvalt temperatuurist [16]



Joonis 3 - Koksi tootlikus sõltuvalt temperatuurist [16]

Kuumutuskiiruse mõju

Kuumutuskiirusel on oluline mõju pürolüüsi tootlikusele ja toodetud saaduste kogusele. Muutes kuumutuskiirust ja kogu protsessi kestvust on võimalik suurendada soovitava saaduse teket ja seega ka vähendada teiste saaduste teket. Tavaliselt on pürolüüsi eesmärk toota võimalikult palju bioõli. Selleks on soovitatav lühidalt, aga kiirelt kuumutada biomassi 400-500 °C/min umbes 350-450 °C-ni. Kui kuumutuskiirust vähendada ja protsessi kestvust pikendada suureneb kas toodetud koksi või gaasi kogus olenevalt temperatuurist. Kui eelmainitud vahemikust minna madalamale (200-300 °C) [3], siis suureneb koksi saagikus. Kui minna kõrgemale, siis suureneb toodetud gaasi hulk.

Osakeste suuruse mõju

Biomassi osakeste suuruse mõju pürolüüsi saadustele tuleneb nende mõjust kuumutuskiirusele ja gaaside eraldumisele. Väiksemad osakesed takistavad vähem kondenseeruvate gaaside eraldumist. See tähendab, et need süsivesinikud eralduvad enne väiksemateks ühenditeks lagunemist. Need süsivesinikud hiljem kondenseeruvad ja suurendavad bioõli hulka. Suuremad kütuseosakesed aitavad kaasa krakkimisele ehk suurte süsivesinike lagunemisele, sest need takistavad esmaste pürolüüsi saaduste eemaldumist [3].

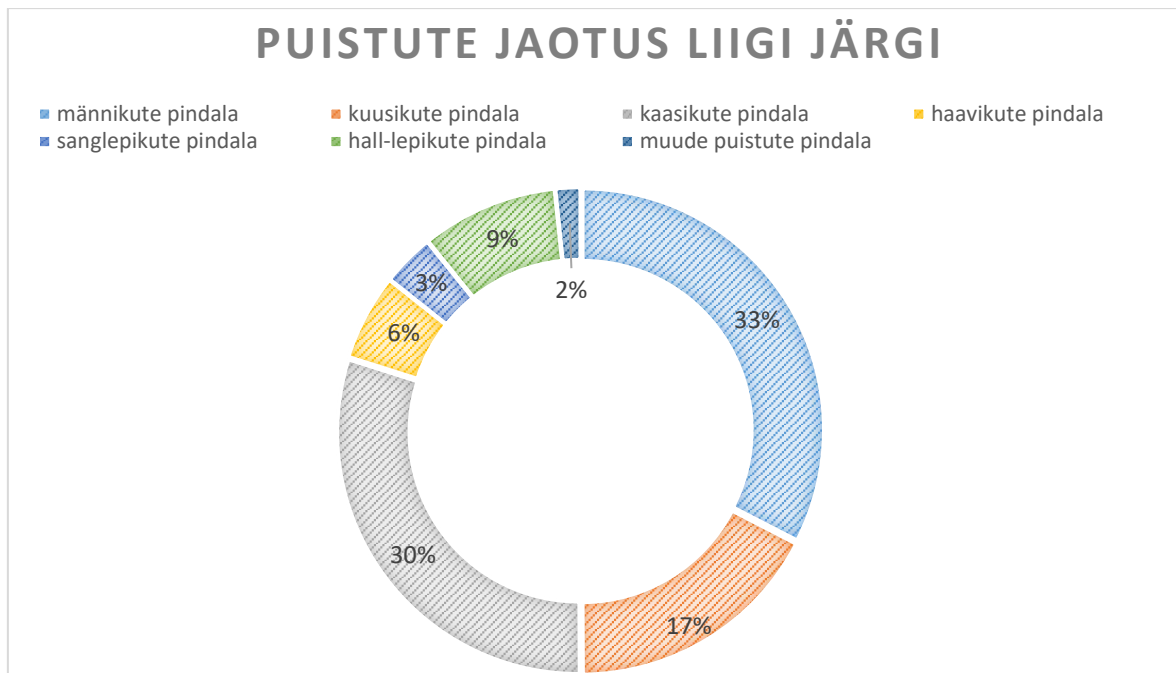
3. PUITBIOMASS

Biomass on bioloogilise päritoluga materjal, mida on võimalik kasutada energiaallikana. Üks suurimaid jääkbiomassi allikaid Eestis on puidutööstus [10]. Puidupõhine biomass on biomassi üks alaliik. Puidu peamised koostisosad on tselluloos, hemitselluloos ja ligniin. Nendest ainetest tuleb ka enamuse biomassi kütteväärtusest [5]. Tihti kasutatakse puidutööstise jääke soojuse tootmiseks, aga nendele jääkidele on ka teisi kasutusvõimalusi nagu näiteks termokeemiline töötlemine. Puit on puittaimede ehk puude ja põõsaste tüve ja okste põhiosa, mis koosneb peamiselt puitunud rakkudest. Puidurakkude kest koosneb peamiselt tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist. Männi-, kuuse- ja kasepuidu kuivaines on tselluloosi 40...45% ja hemitselluloosi 25...40%. Okaspuude kuivaines on ligniini sisaldus 24...33%, lehtpuudes 16...25%. Umbes 40% puidu kütteväärtusest tuleb ligniinist. Puu biomassi jagunemine tüve, koore, okste ja lehtede (okaste) vahel sõltub suuresti puu liigist ja vanusest. Puidupõhist biomassi vaadeldakse tänapäeval nii taastuva ja stabiilse energiaallikana kui ka toorainena keemiatööstusele [11].

Põhiline mure bioenergeetikas on biomassi kasutamine parimal võimalikul viisil. Selle pärast on oluline töötlusmeetodeid täiustada. Kergelt lagunevast biomassist saab kääritamise teel biogaasi ja ka head väetist. Keerulisemaid aineseid on võimalik kas põletada või gaasistada. Saadaval on mitmeid erinevaid töötlemisviise [3].

3.1. Eesti mets ja puit

Antud peatükk annab ülevaate Eestis laialt levinud puuliikidest. Lisaks võetakse vaatluse alla erinevaid omadusi, mis omavad tähtsust nende kasutusel kütusena. Mets ja sealt ammutatavate varade jätkusuutlik kasutamine on Eestis määrava tähtsusega, sest mets katab üle poole Eesti maismaast, olles koduks paljudele erinevatele taime- ja loomaliikidele. Samas on metsal ka suur roll Eesti majanduses: metsast saadavat puitu eksporditakse ja väärindatakse erinevateks toodeteks. 2016. aastal moodustas metsamaa Eesti maismaast veidi üle poole ehk 51,0%. Samal aastal oli Eesti metsamaa pindala üle 2,3 miljonit hektarit. Metsaga metsamaa ehk puistute pindala oli 2,14 miljonit hektarit. Eestis oli 2016. aasta andmetel 2,3 miljonit hektarit metsamaad, millest ligikaudu 75% olid majandatavad metsad. Suurima ala puistutest moodustasid männikud ja kaasikud, mille osakaal oli vastavalt 33% ja 30%. Nendele järgnesid kuusikud ja hall-lepikud, mis moodustasid puistutest vastavalt 17% ja 9% [12]. Joonisel 3.2 on graafiliselt välja toodud Eesti puistute jaotus liigi järgi .



Joonis 4 Puistute jaotus liigi järgi [12]

3.2. Koostisosad

Vee sisaldus võib märjas biomassis ulatuda kuni 50 %-ni ja ka orgaaniline ja anorgaaniline osa võib kõikuda laias ulatuses. Erinevates taimeliikides ja nende erinevates osades võib tselluloosi, hemitselluloosi, ligniini, ekstraktiivainete jne. sisaldus erineda.[5]. Kuna antud töös käsitleme puitbiomassi pürolüüsi, siis oleme huvitatud just selle koostisest. Puidu põhikoostisosad on tselluloos (40...50%), hemitselluloos (25...35%) ja lignin (20...30%) [7]. Mäni, kuuse ja kase tüvepuit sisaldab eelmainitud koostisosasid erineval hulgal. Nende puidu koostiste erinevused on toodud Tabel 3. Puidu põhimass koosneb orgaanilistest ühenditest, milliste koostisse kuulub süsinikku, hapnikku, vesinikku ja 0 lämmastikku. Lisaks orgaanilistele ühenditele sisaldab puit ka väga väikeses koguses mineraalühendeid, mis põlemisel moodustavad tuha (0,4%). Kõik puidu algkomponendid asuvad glükoosimolekulides, mis on omakorda ühinenud pikkadeks molekulketideks (polümeerisatsioon), moodustades nii tselluloosi ja hemitselluloosi [7]. Tabel 3 on kujutatud tüvepuidu ligikaudne koostis.

Tabel 3 - Tüvepuidu ligikaudne koostis protsentides [13]

	Mänd <i>(Pinus sylvestris)</i>	Kuusk <i>(Picea abies)</i>	Kask <i>(Betula pendula)</i>
Tselluloos	45	41	38
Hemitselluloos	20	26	37
Ligniin	28	29	20
Ekstraktiivained	6	3	4
Tuhk	0,4	0,4	0,4
Lämmastik	0,1	0,1	0,1
Summa	99,5	99,5	99,5

Kuivaine

Biomassi kuivaine koosneb nii orgaanilistest kui ka anorgaanilistest ühenditest. Kuivaine sisaldus leitakse üldjuhul biomassi ahjus 105 °C juures kuumutamisel. Sellise meetodi kasutamisel võib osa biomassi lenduvatest ühenditest aurustuda, põhjustades kuivaine sisalduse alahindamist. Selle vältimiseks on võimalik biomassi kuumutada madalamatel temperatuuridel. Samas võib ka määratud biomassiga kaasnev tolm või muld põhjustada kuivaine sisalduse ebatäpset määramist. Biomassi orgaaniliste- ja anorgaaniliste ühendite kogus biomassis sõltub perekonnast, liigist, vanusest, kasvukohast, kasvatusel (lubja ja väetiste kasutamine), aastaajast ja taimeosast. Selle pärast on raske anda üksikasjalikku ülevaadet biomassi koostisest [5].

Orgaaniline osa

Puidu põhimassi moodustavad orgaanilised ühendid, mille koostisesse kuulub süsinikku, hapnikku, vesinikku ja lämmastikku. Puitbiomassi orgaaniline osa komponendid kattuvad suure joones rakukesta komponentidega. Puitbiomassi orgaanilise osa peamised

koostisosad on tselluloos, hemitselluloos, ligniin ja ekstraktiivained [7]. Biomassis leiduvad valgud sisaldavad lämmastikku, mis põlemisel muutub NO_x-ideks. Näiteks männi, kuuse ja kase tüvepuidus on lämmastikku alla 0,1%. Väävli sisaldus on veel madalam [7]. Kõige kõrgema kütteväärtusega orgaanilised koostisosad on ekstraktiivained. Tselluloosi kütteväärtust vähendab kõrge hapnikusisaldus [5].

Tuhk

Biomassis sisalduva tuha uurimise peamiseks põhjusteks on selle omadus tekitada probleeme energiamuundurite töös ja ka peenosakeste emissioon [5]. Tuhk on anorgaaniline tahke jääk, mis jääb alles peale kütuse täielikku põlemist. Selle peamised koostisosad on ränidioksiid, alumiinium, raud ja kaltsium; esineda võib ka väikeses koguses magneesiumi, titaani, naatriumi ja kaaliumi. Rangelt võttes ei ühti tuha koostis kütuse algse mineraalse osaga, sest osa puidu mineraalosast võib põlemisel oksüdeeruda. Täpse analüüsi tegemisel võib osutada vajalikuks paranduste tegemine. Puitbiomassi tuhasisaldus on üldiselt väga väike, aga võib mängida siiski märkimisväärset rolli biomassi kasutamisel. Iseäranis tõsi on see juhul kui tuhk peaks sisaldama leeliseliseid metalle nagu kaalium või halogeene nagu kloor. Eriti tähelepanelik tuleb eelmainitud metallide suhtes olla töödeldud puidu puhul. Need komponendid võivad viia tõsise kuhjumise, saastumise ja korrosioonini kateldes ja gaasistites. Biomassi muundamisel tekkinud tuhk ei tulene alati biomassist endast, sest kogumisel ja transpordil tuleb tihti kaasa ka arvestatav kogus mulda, kive ja muid lisandeid [1]. Biomassi mineraalosa koostis ei ole kõikidel liikidel sama ja seda leidub rohkem puukoores ja okstes kui tüves [5]. Erinevate leht- ja oksapuosade kuivaine mineraalne sisaldus on kujutatud Tabel 4.

Liik/osa	Peamised elemendid, % kuivmassist				Vähemtähtsad elemendid, ppm (mg/kg) 0,0001%				
	P	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	B	Cu
OKASPUU									
Tüvepuit	0,01	0,06	0,12	0,02	147	41	13	3	2
Koor	0,08	0,29	0,85	0,08	507	60	75	12	4
Oksad	0,04	0,18	0,34	0,05	251	101	44	7	4
Okkad	0,16	0,60	0,50	0,09	748	94	75	9	6
Terve puu	0,03	0,15	0,28	0,05	296	85	30	6	4
LEHTPUU									
Tüvepuit	0,02	0,08	0,08	0,02	34	20	16	2	2
Koor	0,09	0,37	0,85	0,07	190	191	131	17	13
Oksad	0,06	0,21	0,41	0,05	120	47	52	7	4
Lehed	0,21	1,17	1,10	0,19	867	135	269	21	10
Terve puu	0,05	0,21	0,25	0,04	83	27	39	6	5

Tabel 4 Okas- ja lehtpuuosade kuivaine mineraalosa [16]

3.3. Keemiline koostis

Biomass sisaldab rohkelt keerukaid orgaanilisi molekule, niiskust ja vähesel hulgal anorgaanilisi lisandeid, mida tuntakse tuhana. Orgaanilised ühendid koosnevad neljast põhielemendist: süsinik, vesinik, hapnik ja lämmastik. Puit koosneb peamiselt süsinikust, vesinikust ja hapnikust [6]. Need ühendid moodustavad umbes 99% puidu kuivaine massist. Lämmastik moodustab umbes 0,5-2,3%. Suhteliselt kõrge lämmastikusisaldus esineb lepas [15]. Biomassis võib leida ka tagasihoidlik kogus kloori ja väävlit. Viimast erineb biomassis harva, aga leidub näiteks ehitusjätmetes. Kohaliku puidu keemiline koostis varieerub suhteliselt vähe [8]. Tabel 5 on kujutatud puidu elementkoostis.

Tabel 5 - Puidu kuivmassi elementkoostis [8]

Puitkütus	Elementanalüüs, % kuivmassist					
	C	H	N	O	S	Cl
Puit, keskmine	48-50	6,0-6,5	0,5-2,3	38-42	0,05	<0,01
Puiduhake (koorega)	51,8	6,1	0,3	41,2	0,01	0,0042
Puiduhake (raiejääkidest)	51,3	6,1	0,4	40,8	0,02	0,0076
Puiduhake (okaspuu)					0,02-0,045	0,011-0,031
Puiduhake (lehtpuu)					0,02-0,09	

Saepuru (kooreta määnd)	51	6	0,08	42,8	0	<0,0050
Männikoor*	52,5	5,7	0,4	39,7	0,03	0,0085
	54,5	5,9	0,3	37,7		
Kuusekoor*	49,9	5,9	0,4	41,4	0,03	0,0279
	50,6	5,9	0,5	40,2		
Kasekoor	56,6	6,8	0,8	34,2		

*väärtused erinevatest allikatest

Kütuse tarbimisaine koostis

Kütuse tarbimisaine koostis iseloomustab süsivesinikkütust selle põhielementide kaudu. Samas kujutatakse kütuses leiduvat vett ja tuhka terviklikult. See tähendab, et erinevalt kütuses sisalduvatest orgaanilistest ühenditest, jäetakse vesi (W) ja tuhka (A) elementideks jaotamata. Tüüpiline kütuse tarbimisaine koostis näeb välja järgnevalt:

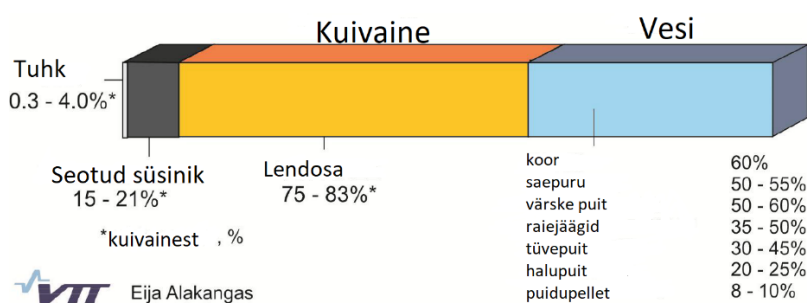
$$C^t + H^t + O^t + N^t + S^t + A^t + W^t = 100\%$$

Valemis kujutatud C^t , H^t , O^t , N^t ja S^t kujutavad süsiniku, vesiniku, hapniku, lämmastiku ja väevli vastavaid massiprotsente kütuses. Kõiki loetletud elemente igas biomassis ei esine. Näiteks väevlit enamasti biomassis ei esine. Kütuses leiduvat vett kujutatakse eraldi tähisega "W". Selle tõttu ei sisaldu analüüsi vesiniku ja hapniku massiprotsentides vee vesinikku ja hapnikku, vaid ainult vesinikku ja hapnikku, mis leidub kütuse orgaanilistes ühendites. [6].

Biomassis, eriti veel tselluloosis, on suhteliselt suur kogus hapnikku ja vesinikku, mille tõttu on selle kütteväärtus suhteliselt madal. Lignotselluloosse biomassi väevli sisaldus on erakordselt väike, mis on suur eelis selle kasutamisel energeetikas, kui arvestatakse SO_2 heitmeid. Väevlit sisaldavate fossiilkütuste põletamisel on võimalik SO_2 heitmete vähendamiseks kasutada lubjakivi. Teoreetiliselt kulub iga väevli mooli püüdmiseks 1 mol kaltsiumkarbonaati ($CaCO_3$), mis loovutab lisaks 1 mol süsihappegaasi $CaCO_3$ muundumisel CaO -ks. Tegelikult kulub selles protsessis 2- 4 mol kaltsiumkarbonaati. Seetõttu toodetakse väevliheidete püüdmiseks märkimisväärse koguses süsihappegaasi. Biomassi väga madala väevlisalduse tõttu ei ole lubja kasutamine vajalik ja see omakorda tähendab väiksemaid CO_2 heitmeid [14]. Eesti kontekstis tuleks märkida, et kasutatuum kütus – põlevkivi, sisaldab endas kaltsiumkarbonaati [15].

Tehniline analüüs

Tehniline analüüs kirjeldab biomassi koostist vee (W), lendosa (VM), tuha (A) ja seotud süsiniku (FC) kaudu [14]. Joonis 5 on kujutatud näide puidu tehnilise analüüsi tulemusi kujutatavast joonisest.



Joonis 5 - Tehniline analüüs [16]

Lendosa

Tahkekütuse kuumutamisel toimub kütuse termiline lagunemine, mille käigus laguneb selle orgaaniline osa, ja mille tulemusena eralduvad gaasilised produktid – kütuse lendosised [17]. Selle kogus sõltub kuumutamise kiirusest ja lõplikust temperatuurist, milleni kütus kuumutatakse [3]. Lendosiste hulk sõltub suuresti kütuse vanusest, vähenedes selle suurenemisega. Seega on kõige väiksema lendosiste sisaldusega antratsiid, suurima lendosa sisaldusega kütused aga puit, turvas, aga ka Eesti põlevkivi. Kütuse lendosa leidmiseks on vajalik kütuseproovi kuumutamine. Kuumutamise tagajärjel toimunud termilisest lagunemisest tekkinud massikadu (ümberarvutatuna põlevainele) loetakse tinglikult kütuse lendosa sisalduseks. Tabel 6 on välja toodud tahkekütuste lendosiste sisaldus ja termilise lagunemise algus. Lendosised eralduvad peamiselt CO₂, CO, H₂, CH₄ ja teiste süsivesinikena. Lendosiste hulgas võib vähesel määral olla ka väävelvesinikku ja teisi väävliühendeid. Lendosa eraldumisel jääb alles tahke mass, mida nimetatakse koksiks, mis koosneb peamiselt süsinikust [17].

Tabel 6 - Lendosiste sisaldus ja termilise lagunemise algus [18]

Kütus	Lendosiste sisaldus, %	Termilise lagunemise algtemperatuur, °C
Puit	80 – 85	150 – 160

Turvas	70 – 80	100 – 110
Pruunsüsi	40 – 60	130 – 170
Kivisüsi	9 – 60	170 – 390
Antratsiit	2 – 9	380 – 400
Põlevkivi	80 – 90	250

Seotud süsinik

Kütuse seotud süsiniku (FC) hulk määratakse järgmise valemiga, kus W, VM ja A tähistavad vett, lendosa ja tuhka.

$$FC = 1 - W - VM - A$$

See kujutab endas tahket süsinikku, mis on koksi alles jäänud peale pürolüüsi protsessi ajal toimunud lendosade eraldumist. Biomassi süsinik on tulnud fotosünteesist ja on seetõttu orgaanilise päritoluga. Lendosa määramisel muutub osa kütuses sisalduvast süsinikust püroliitiliseks süsinikuks. Kuna seotud süsiniku hulk sõltub lendosa hulgest, siis ei saa neid otse määrata, sest lendosa hulk sõltub ka kuumutamise kiirusest. Selle pärast pole seotud süsinik tegelikkuses kindel hulk, vaid selle väärtus annab standardtingimustel mõõtmisel kasuliku hinnangu kütuse parameetritest. Gaasistamisel on seotud süsiniku hulk oluline, sest enamikes gaasistites iseloomustab seotud süsiniku muundumine gaasideks gaasistamise kiirust ja selle protsessi saagikust. Kuna see on gaasistamise juures kõiges kõige aeglasem protsess, kasutatakse seda gaasisti suuruse määramiseks [1].

3.4. Kütteväärtus

„Kütteväärtus on soojushulk, mis etteantud tingimustel eraldub ühiku kütuse täielikul põlemisel.“ [19]. Soojushulga ühikuna kasutatakse tavaliselt kas kilodžauli (kJ) või megadžauli (MJ). Olenevalt kütusest on kütuse kogust iseloomustavaks ühikuks kas kilogramm (kg) või kuupmeeter (m³). Kuna kütteväärtus leitakse soojushulga ja kütuse hulga jagatise abil, siis võib kütteväärtuse ühikuna kasutada näiteks kJ/m³ või kJ/kg. Kütustel tuleb eristada alumist (Q_a) ja ülemist (Q_ü) kütteväärtust. See on eriti oluline niiskete kütuste nagu näiteks hakkepuidu puhul, sest kütuse põlemisel tekkiva veeauru

kondenseerimissoojust on võimalik lisaseadmete abil utiliseerida. Ülemine kütteväärtus võtab seda veeauru kondenseerimissoojust arvesse. Siiski tavaliselt on seadmest lahkuva veeauru temperatuur kõrgem veeauru kastepunktist ning veeauru kondenseerub väliskeskkonnas. Sellisel juhul kasutatakse alumist kütteväärtust, sest kondenseerimissoojus pole enam tagastatav. Erinevate Eestis levinud puuliikide alumine kütteväärtus on kirjas Tabel 7.

Tabel 7 - Puuliikide kuivaine alumine kütteväärtus, MJ/kg [17], [22]

Puuliik	Tüvi ilma kooreta	Koor	Kogu tüvi	Oksad ja latv	Kogu puu
Harilik mänd (<i>Pinus sylvestris</i>)	19,31	19,53	19,33	20,23	19,52
Harilik kuusk (<i>Picea abies</i>)	19,05	18,80	19,02	19,17	19,29
Sookask (<i>Betula pubescens</i>)	18,68	22,75	19,19	19,94	19,30
Arukask (<i>Betula pendula</i>)	18,61	22,52	19,15	19,53	19,29
Hall lepp (<i>Alnus incana</i>)	18,67	21,57	19,00	20,03	19,18
Sanglepp (<i>Alnus glutinosa</i>)	18,89	21,48	19,31	19,37	19,31
Haab (<i>Populus tremula</i>)	18,67	18,57	18,65	18,61	18,65
Kukersiit	10,7				
Poola kivisüsi	28,8				

Erinevus ülemise ja alumise kütteväärtuse vahel sõltub kütuse põlemisel tekkiva veeauru hulgast, mis omakorda sõltub puidu niiskusest ja vesinikusisaldusest. Niiskem kütus tähendab madalamat alumist kütteväärtust, sest osa soojusest läheb vee aurustamiseks. Puidu niiskussisaldus võib puu erinevates osades varieeruda. Kuivatamata okaspuidu, nagu männi ja kuuse, tüvepuidu niiskusesisaldus on vahemikus 40 - 60% kuivmassist [20].

Vesinikusisaldus puidus jääb vahemikku 6-7 % põlevainest .Tabel 8 on välja toodud erinevate kütuste põlevaine elementaarkoostis.

Tabel 8 - Tahkekütuste põlevaine elementaarkoostis [20], [18]

Kütus	Põlevaine koostis, %				
	C ^p	H ^p	O ^p	N ^p	S ^p
Puit	50 – 55	6 – 7	40 – 45	0,5	0,05
Turvas	55 – 60	6 – 7	30 – 35	2 – 3	0,4 – 0,6
Pruunsüsi	64 – 77	4 – 6	15 – 25	0,8 – 1,5	0,3 – 8
Kivisüsi	75 – 90	4 – 6	3 – 16	0,5 – 3	1 – 3
Antratsiit	90 – 93	2 – 4	2 – 4	1 – 2	0,5 – 2
Põlevkivi	60 - 80	7 - 10	8 - 20	0,1 - 2	2 -15
Rapsi kõrred	48,5	6,4	44,5	0,5	0,1
Kanasõnnik	60,5	6,8	25,3	6,2	1,45

3.5. Puidupõhine biomass energeetikas

Puit on läbi aegade olnud inimestele energiaallikaks. Märkimisväärset osa metsast kasutatakse tänaseni küttepuiduks. Kui 20. sajandil muutusid fossiilsed kütused peamiseks soojusenergia saamise allikateks, siis mure fossiilsete kütuste keskkonnamõjude ja varustuskindluse üle ning puitkütustel töötavate seadmete areng on huvi puidu kui taastuva energiaallika vastu taas suurendama hakanud [16].

Fossiilkütuste põletamisel atmosfääri vabanenud CO₂ põhjustab kliima soojenemist, mis oma korda võib muuta endiselt püsivad kliimamuustrid ebapüsivaks. Et neid mõjusid ära hoida, on vaja kasutada fossiilkütuste asemel taastuvaid energiaallikaid nagu näiteks bioenergia, hüdroenergia, tuuleenergia ja päikeseenergia. Bioenergiaks vajalikku biomassi saab ladustada ja muundada erinevateks energiavormideks ning toota soojust, elektrit, transpordikütuseid ja toormaterjali keemiatööstusele [3].

Ka Eestis on puidu kasutamine energiaallikana muutunud päevakajalisemaks. See tuleneb lisaks Euroopa Liidu seatud eesmärkidele ning kliimamuutuste ja CO₂ heitkoguste vähendamise seotud ülesannetele ka püüdlustest kasutada olemasolevaid loodusvarasid tõhusamalt, et saada EL-ilt vastavaid toetusi. Suureks väljakutseks puidu kasutamisel

energeetikas on bioloogilise mitmekesisuse säilitamine ja puidu tootmise tasakaalustamine [16].

Väärindamata puitkütuste ehk siis halupuu, puiduhakke ja erinevate puidujäätmete tarbimine on Eestis alates 1991. aastast rohkem kui neljakordistunud. 1991. aastal oli väärindamata puidu tarbimine Eestis veidi üle miljoni tihumeetri aastas. 2016. aastal oli sama näitaja 4,6 miljonit tihumeetrit [21]. Sellest 39% ehk 1,8 miljonit tihumeetrit kasutatakse energiasektoris ja 2,1 miljonit tm ehk 46% kodumajapidamistes [22]. 2016. aastal oli väärindamata puitkütuse tarbimine elektrienergia tootmiseks 585000 tm [23].

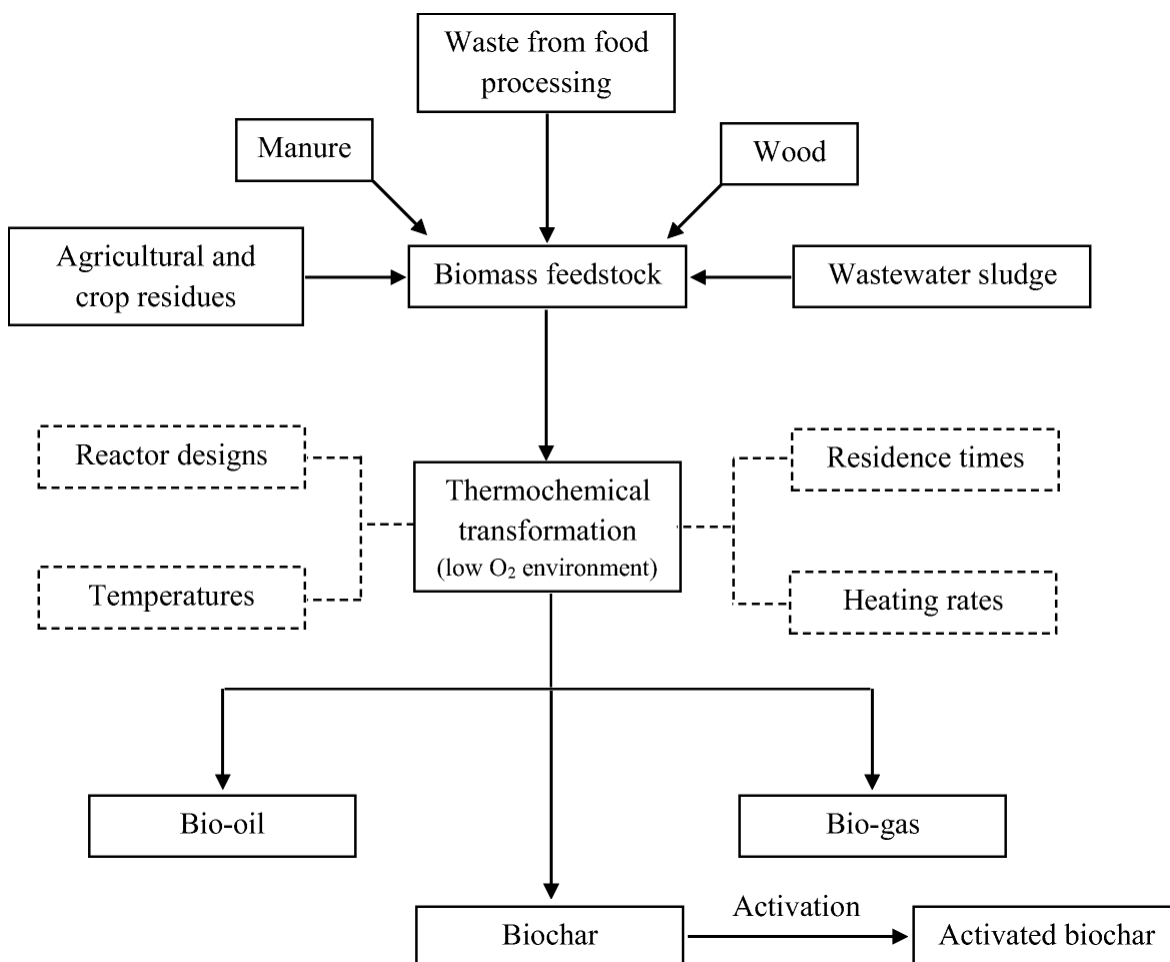
2016. aastal tuli 14,7 % Eestis tarbitud elektrist biomassist ja selle saadustest. Euroopa Liidus oli sama näitaja 8,6 %. Valdav osa Eestis toodetud taastuvenergiast toodetakse biomassist. Suure osa sellest taastuvenergiast moodustab kaugkütte jaoks toodetav soojusenergia. Euroopa Liidus tuleb 19,1 % kaugküttes ja kaugjahutuses tarbitud energiast taastuvatest allikatest. Eesti puhul on vastav näitaja 53,7 % [24].

Bioõli tootmine puitbiomassist

Puidupõhist biomassi on võimalik väärindada ka erinevateks kütusteks ja muudeks keemiatööstusele vajalikeks kemikaalideks. Biomassi biokeemilisel- või termilisel töötlemisel on võimalik toota näiteks biogaasi, süngaasi ja bioõli. Biomassi töötlemise saadusi saab rafineerida näiteks biodiisliks, etanooliks, metanooliks ja vesinikuks. Biomassi bioloogise töötlemise peamised probleemid on rahaline kulu, madal tõhusus ja piiratud toormaterjali valik. Samas on ulatuslikult uuritud biomassi termokeemilist töötlemist energia, kütuste ja kemikaalide tootmiseks [3]. Puitbiomassist termokeemilisel meetodil bioõli tootmisest on täpsemalt juttu järgmises peatükis.

4. PUITBIOMASSI PÜROLÜÜSI JÄÄKSAADUSED

Biomassi pürolüüsi eesmärk on tavaliselt toota bioõli. Sellel juhul on jääksaadusteks süngaas ja biokoks, mida on võimalik kasutada pürolüüsi protsessi soojusvarustuseks või edasiseks väärindamiseks. Järgnevatel alapeatükkides on erinevate pürolüüsi jääksaaduste kirjeldused. Joonis 6 annab ettekujutuse erinevatest pürolüüsi saadustest ning neid mõjutavatest parameetritest.



Joonis 6 - Termokeemiline töötlus [25]

4.1. Tõrv

Tõrv on keeruline segu kondenseeruvatest süsivesinikest. See on must viskoosne vedelik, mis kondenseerub gaasisti madala temperatuuriga piirkondades. See tekitab ummistusi ja pärsib seadme tööd. Kahjuks on selle teket võimatu täielikult vältida. Tõrva tekke vähendamisel on väga oluline reaktori disain, reaktori temperatuur ja kuumutuskiirus. [1].

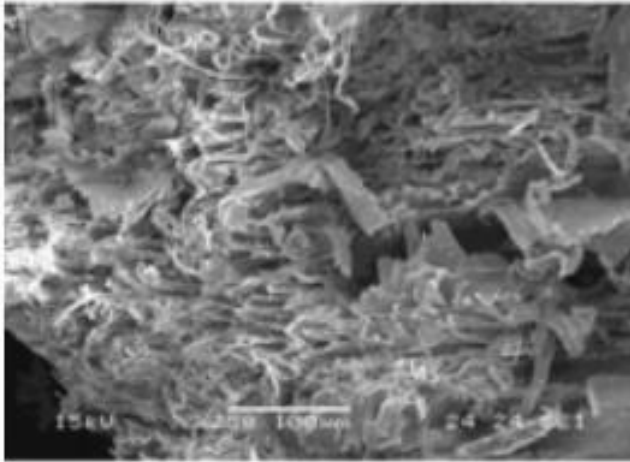
Tuleb silmas pidada, et alati ei teki kõrvalsaaduseid piisavalt suures koguses, et neid oleks praktiline väärindada. Näiteks madalal temperatuurilisel pürolüüsil ei ole mõistlik koguda süngaasi või bioõli edasiseks väärindamiseks selle väikese koguse ja keemilise koostise tõttu. Antud töös keskendun pürolüüsi tahkele jääksaadusele ehk biokoksile, sest sellel on mitmeid huvitavaid potentsiaalseid utiliseerimisvõimalusi.

4.2. Gaasid

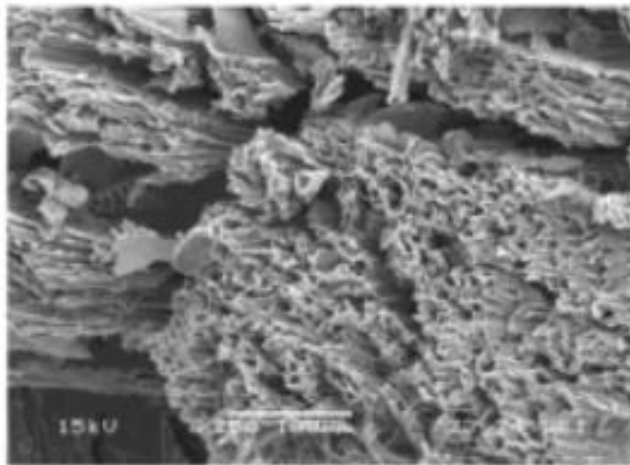
Süngaas on kondenseeruvate ja kondenseerumatute gaaside segu, mis tekib biomassi tomokeemilisel töötlemisel. See sisaldab näiteks süsihappegaasi, vingugaasi, vesinikku, veeauru, metaani, etaani ja teisi põlevgaase. Süngaas või olla nii peamine saadus kui ka kõrvalsaadus olenevalt termokeemilise töötamise meetodist. Näiteks gaasistamisel on eesmärk toota võimalikult palju süngaasi, aga pürolüüsi eesmärk on tavaliselt bioõli tootmine. Selle jaoks jahutatakse süngaasis sisalduvad kondenseeruvad gaasid kiiresti maha, et need kondenseeruks bioõlits. Jääksaadusena jäävad alles erinevad kondenseerumatud gaasid nagu näiteks süsihappegaas, vingugaas ja metaan, mida on võimalik kasutada pürolüüsi reaktori soojusvarustuse tagamiseks.

4.3. Biokoks

Koks on termilise töötlemise tulemusel tekkiv tahke jääkaine, mis koosneb enamuses (85%) süsinikust, aga sisaldab ka tuhka ja erinevaid lenduvaid ühendeid. Kuigi koks on jääkprodukt, mille teket üritatakse tavaliselt vähendada, on sellel ka häid omadusi. Näiteks käitub see katalüsaatorina tõrva reformimise reaktsioonides ehk koks võib aidata vähendada tõrva kogust. Eriti reaktiivne on just biomassist tulnud koks, mis on fossiilse koksi võrreldes ka poorem [3]. Biomassi koks on söe koksist ka palju reaktiivsem. Selle poorsus on 40 – 50 %, söest valmistatud koksi oma on 2- 18 %. Biomassi koksi poorid on ka suuremad kui söe koksi omad. Nendest omadustest tulenevalt on biomassi koks reaktiivsem kui näiteks söest või turbast valmistatud koks. Ettekujutuse biokoksi ja lignotselluloosse biomassi struktuurist saab võrreldes Joonis 7 ja Joonis 8. Erinevalt söe või turba koksist, biomassi koksi reaktiivsus suureneb reaktsiooni käigus. Selline erinevus tuleneb biomassi koksist sisalduvate leelismetallide suurenevast katalüütilisest omadusest [1].

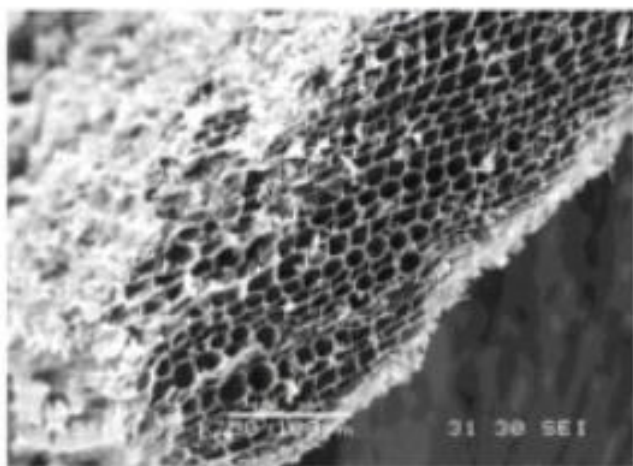


Joonis 7 - Lignotselluloosne biomass [25]



Joonis 8 – Biokoks [25]

Vahet tuleb teha biokoksil, puusöel ja aktiivsüsinikul. Kõik kolm on toodetud biomassi kuumutamisel hapnikuvaeses keskkonnas. Samas võib neil olla teatud erinevusi nii keemilises koostises kui ka struktuuris, mis tulenevad nende lõppkasutusest. Puusött kasutatakse tavaliselt kütusena ja seetõttu lisatakse sinna lisandeid, et see paremini süttiks. Biokoksi kasutatakse peamiselt aianduses või põllumajanduses ja selles ei tohi olla mürgiseid lisandeid. Aktiivsüsinikku kasutatakse rohkem tööstuses või veepuhastuses ning selle tõttu on vaja seda aktiveerida. Samas on biokoksi ka võimalik aktiveerida, mis suurendab selle eripinda ja muudab selle omadused sarnasemaks aktiivsüsinikule ning annab võimaluse seda kasutada sarnastel eesmärkidel. Aktiveeritud biokoks on võrreldes aktiveerimata biokoksiga oluliselt poorem nagu on näha Joonis 9. Kuna need kategooriad võivad omavahel kattuda, siis on mõistlik silmas pidada materjali lõppkasutust.



Joonis 9 - Aktiveeritud biokoks [25]

5. PÜROLÜÜSI JÄÄKSAADUSTE KASUTUSVALDKONNAD

“Biokoks on tahke süsinikurikas peeneteraline ja poorne materjal aromaatses pinnaga, mis tekib biomassi termilisel lagunemisel hapnikuvaeses keskkonnas”-[26]. Biokoksi on võimalik kasutada mulla omaduste parandamiseks, pinnasest ja veest kahjulike metallide eraldamiseks, süsiniku sidumiseks pinnasesse ning kütuseelementide ja superkondensaatorite valmistamiseks. Näiteks biokoksi võime eemaldada veest kahjulikke ühendeid tuleneb selle suurest eripinnast, poorsusest ja selle pinna keemilistest omadustest. Biokoksi füsiokeemilised omadused sõltuvad peamiselt toorme omadustest ning pürolüüsi temperatuurist. Tavaliselt karboniseerimisel kasutatav madal temperatuur suurendab küll pürolüüsil toodetud biokoksi hulka, aga sellel on mõju biokoksi omadustele. Temperatuuri tõustes biokoksi kogus väheneb, aga selle eripind, hüdrofoobsus ja süsinikusisaldus suurenevad. Eripinna kasv kõrgemal temperatuuril on seletatav lenduvate ühendite eraldumisega biomassi osakestest. Eraldumisel tekitavad need ühendid kanalilaadseid struktuure, mis muudavad biokoksi poorsemaks. Temperatuuri tõustes väheneb lämmastiku, hapniku ja vesiniku sisaldus biokoksis [26].

5.1 Biokoksi kasutamine tööstuses

Suure eripinna ja kõrge süsinikusisalduse tõttu on biokoksil suur potentsiaal elektroonikatööstuses. Seda saab kasutada näiteks kütuseelementide või superkondensaatorite tootmiseks. Samas ei sobi selleks igasugune biokoks, sest nõudmised materjalide omadustele on elektroonikatööstuses väga spetsiifilised. Selle tõttu on vaja valida sobilik tooraine ning pürolüüsi parameetrid, mis tagavad sobivad biokoksi omadused. Kui eesmärgiks on toota biokoksi, mille omadused on võimalikult sarnased aktiivsöele, siis võib osutada vajalikuks koksi aktiveerimine näiteks auru või süsihappegaasi keskkonnas.

Aktiivsüsinik on tänapäeval väga oluline materjal, mida kasutatakse näiteks katalüsaatorites, akude elektrootodides, superkondensaatorites jne. Seda saab toota nii fossiilsetest allikatest kui ka biomassist [5]. Näiteks auruga aktiveerides on võimalik biokoksist, mille eripind on $10 \text{ m}^2/\text{g}$, toota aktiivsüsinikku, mille eripind on üle $500 \text{ m}^2/\text{g}$ [27]. Aktiveeritud biokoksi eripind sõltub suurel määral aktiveerimise temperatuurist ja selle protsessi kestvusest. Tabel 9 on välja toodud tammepuidust toodetud süsihappegaasi aktiveeritud biokoksi omadused sõltuvalt aktiveerimise parameetritest. Tabelist on näha, et aktiveerimise temperatuuril on

suur mõju eripinnale. Protsessi kestvuse mõju ilmub aga alles 800 °C juures ning jääb 700 °C juures tagasihoidlikuks. Samas läheb üle poole biomassist kaduma, kui biokoksi 800 °C juures 2h aktiveerida [28].

Tabel 9 - Biokoksi aktiveerimise mõju selle omadustele [28]

Aktiveerimistemperatuur (°C)	Aeg (h)	Massikadu (%)	Eripind (m ² /g)
700	1	31,8	642
700	2	41,8	644
800	1	43,0	845
800	2	51,4	985

Biomassist toodetud aktiivsüsinik võib pakkuda odavamalt alternatiivi aktiivsöele. 2004. aastal tehtud uurimus, mille autoriteks on Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang, leiti et 900 °C juures kuumutatud ja auruga aktiveeritud kuusepuidust on võimalik toota aktiivsüsinikku, mille omadused on sobivad superkondensaatorite elektrodides kasutamiseks [29].

Biokoksi kasutamist on uuritud ka mikroobsetes kütuseelementides eesmärgiga leida odavam ja keskkonnasäästlikum alternatiiv seni kasutuses olnud materjalile. Kuna biokoksi eripind on aktiivsüsiniku omast madalam, siis ei ole biokoksist toodetud elektrodid sama tõhusad kui aktiivsüsinikust alternatiivid. Samas on biokoks oluliselt odavam aktiveeritud süsinikust, mis vähendab sellise mikroobse kütuseelemendi hinda [30].

5.2. Mulla parandamine

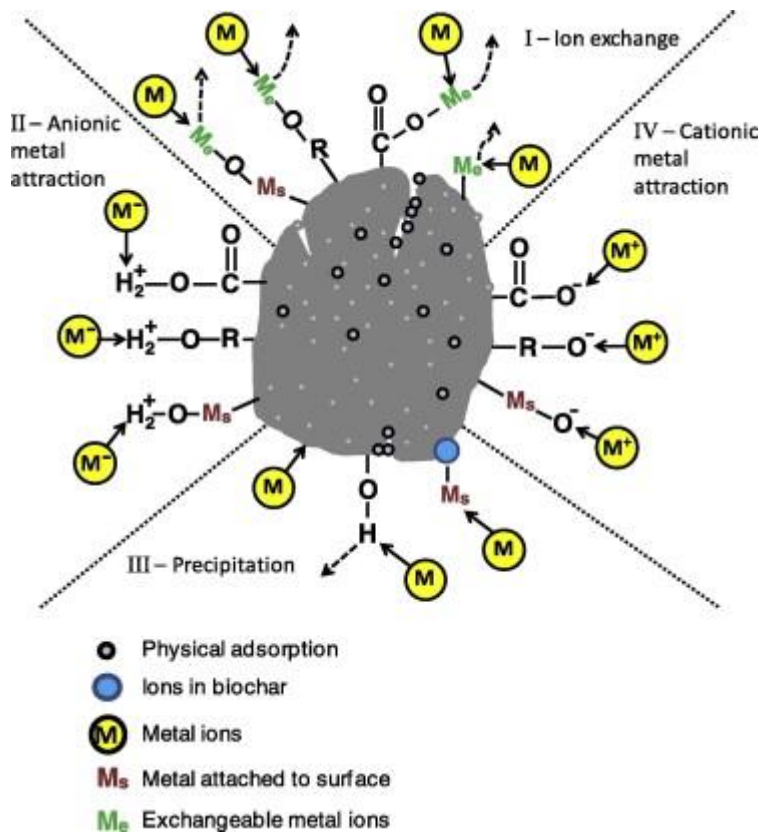
Üleminek tänapäeva moodsatele väetistele on kaasa toonud teatud probleeme. Nende väetiste tootmine muutub kulukamaks, sest toormaterjalid ammenduvad suure tarbimise tagajärjel ning nende kasutamisega kaasneb tihtipeale pinnase ning vee reostumine. Kahjuks ei ole traditsiooniliste väetiste nagu sõnniku või komposti kasutamine tihti praktiline, sest neid ei ole alati lähedalt piisavas koguses saada ja need võivad tekitada ka veereostust. Biokoksiga on võimalik pinnases parandada toitainete kättesaadavust, veepidavust,

vastupidavust erosioonile ja mikrobioloogilist aktiivsust. Samal ajal võib see aidata vähendada väetiste kasutamist, pinnase- ning veereostust ja toitainete laiali valgumist [31]. Biokoksi mõju pinnasele tuleneb selle struktuurist ning keemilisest koostisest. Seda lisades suureneb pinnase poorsus ning eripind, mis tähendab, et taime juurteni jõuab rohkem vett, hapnikku ning väetist. Poorsem muld on kasulik ka taimedega sümbioosis elavatele elusorganismidele nagu näiteks seened, vihmaussid ning erinevad mikroorganismid. Konkreetse biokoksi omadused sõltuvad jällegi toormest ning pürolüüsi parameetritest. Näiteks pürolüüsi temperatuuri mõju nendele omadustele on välja toodud Tabel 10. Madala pürolüüsi temperatuuriga (300-400 °C) saab happelist biokoksi, samas näiteks 700 °C juures toodetud biokoks on hoopis aluseline [32] ning seob paremini orgaanilisi aineid [4]. See tähendab, et aluselise mullale mõjub paremini madala temperatuuriga toodetud biokoks ja happelisele mullale vastupidi.

Tabel 10 - Pürolüüsi temperatuuri mõju biokoksi omadustele [32], [4]

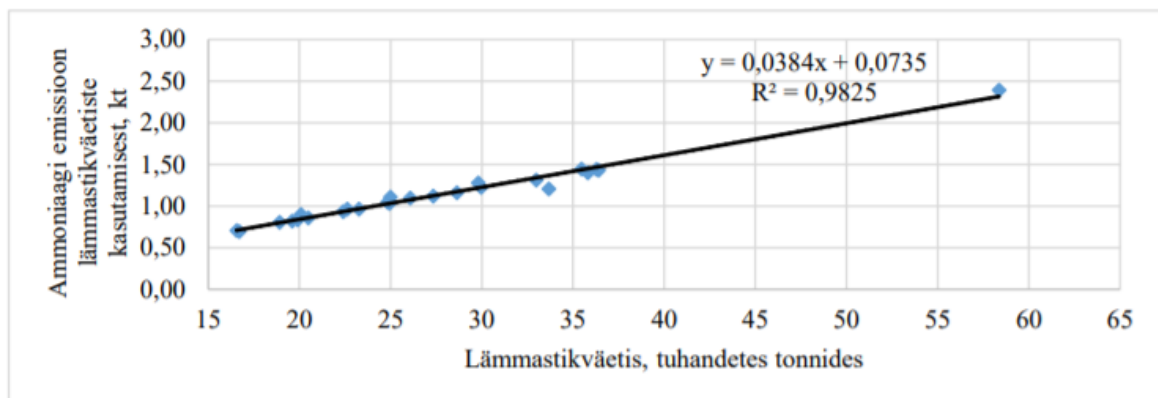
Pürolüüsi temperatuur (°C)	Eripind (m ² /g)	C sisaldus (%)	Pooride suurus	Paremini adsorbeeritav saasteaine	pH
Madal	Väike	Madalam	Väiksem	Anorgaaniline	Happeline
Kõrge	Suur	Kõrgem	Suurem	Orgaaniline	Aluseline

Biokoksi kasulik mõju taimedele ja seeläbi ka inimeste tervisele tuleneb veel ka omadusest vähendada taimesse sattuvate pestitsiidide hulka. Mida suurem on biokoksi eripind, seda rohkem pestitsiide see suudab adsorbeerida [4]. Lisaks suudab biokoks pinnasest adsorbeerida kahjulikke elemente nagu näiteks alumiinium, mangaan, tsink, tina, arseen, kaadmium ja vask [32]. Need metallid võivad biokoksiga seonduda nii füüsilise adsorptsiooni tõttu kui ka keemiliste sidemete abil, mida on kujutatud Joonis 10 [4]. Biokoksiga on võimalik välja filtreerida ka ftalaat estreid, mis on inimeste tervisele kahjuliku mõjuga ühendid, mida võib leida tarbeplastist. Kõige levinum adsorbent selleks tarbeks on aktiivsüsi, aga selle võrdlemisi kõrge hind annab majandusliku eelise biokoksile. Eelistatav on just madalal temperatuuril toodetud biokoks ning selle omadusi saab veel parandada rikastades biokoksi grafeen-oksiidiga [33].



Joonis 10 - Biokoksi ja metalliioonide sorptsiooni mehhanismid [4]

Biokoks aitab vähendada ka põllumajandusest tulenevat pinnase- ja veereostust, sest suudab adsorbeerida ammoniaaki [31]. Joonis 11 on näha, et Eestis kasvas ammoniaagi emissioon vahemikus 1992-2016 rohkem kui kolm korda, mis on otses sõltuvuses lämmastikväetiste kasutamisega [34]. Samas reaalsed mullasüsteemid on keerukad ja biokoksi reaalset mõju neile tuleks rohkem uurida. Ettevaatlik tuleb olla ka biokoksi toorme valikuga, sest kui seda toota spetsiaalselt selleks eesmärgiks kasvatatud põllukultuuridest, mitte jäätmetest, siis võib biokoksi reaalne mõju keskkonnale osutada kokkuvõttes hoopis negatiivseks [4].



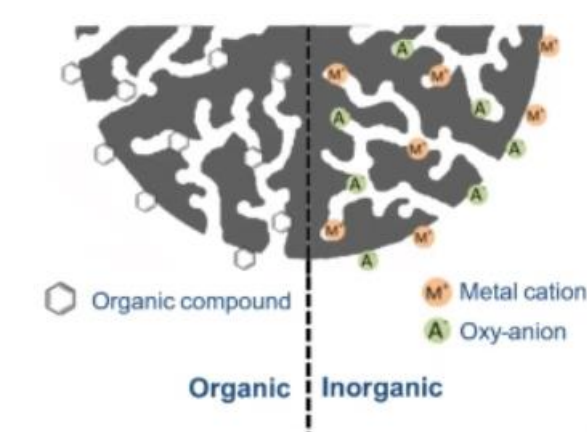
Joonis 11- Ammoniaagi emissiooni lämmastikväetiste kasutamisest [30]

5.3. Süsiniku sidumine

Biokoksi segamine pinnasega mulla parandamiseks on paljulubav tehnoloogia, sest selle positiivne mõju ei piirdu vaid mulla viljakuse tõstmisega. Pinnase segamisel biokoksiga on võimalik siduda märgatavalt rohkem süsinikku, kui näiteks alepõllunduse või bioloogilise lagundamisega. Alepõllundusel jõuab pinnasesse ainult 3% põletatud taimede süsinikust. Kui jätta need taimed lihtsalt lagunema, siis satub pinnasesse 10-20% taimede süsinikust. Biokoksi segamisel pinnasega jõuab sinna umbes 50% algsest süsinikust. See tähendab, et biokoksi segamine pinnasega ei ole kasulik vaid põllumajanduslikust seisukohast, sest selle läbi saab ka süsinikku pikaks atmosfääriskemikaaliks eemaldada [31].

Vee puhastamine

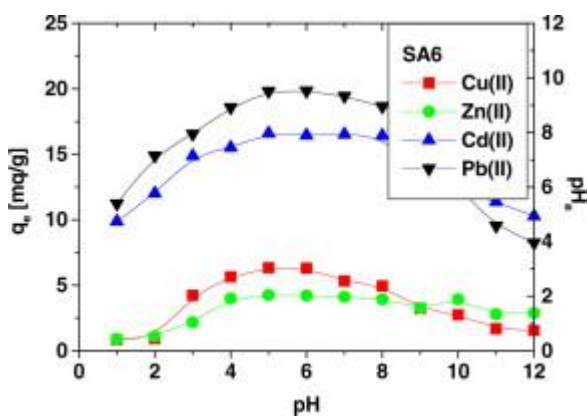
Põllumajandusliku tegevuse, tööstuse, kaevandamise ja muu inimtegevuse tõttu jõuab veekogudesse suures koguses väetisi, metalle, pestitsiide ja ravimeid, mis võivad keskkonnas püsida väga kaua ja mõjuda negatiivselt nii loodusele kui ka inimestele endile. Tõhus meetod nende saasteainete filtreerimiseks on adsorbendi kasutamine. Laidaldiselt on kasutust leidnud aktiivsöe kasutamine veepuhastusjaamades. Alternatiiv oleks kasutada aktiveeritud biokoksi, mida saab toota jääkbiomassist [25]. Aktiveeritud biokoksiga on veest võimalik filtreerida samu ühendeid nagu ka mulla puhul. Lisaks kahjulikele orgaanilistele ja anorgaanilistele ühenditele on oluline veest eemaldada ka kahjulike metall-ioone nagu näiteks vask, kaadmium, nikkel ja tsink. Need kahjulikud ühendid kinnituvad biokoksi osakese pinnale ja sisemistesse pooridesse nagu on kujutatud Joonis 12.



Joonis 12 - Orgaaniliste ühendite ning metalli-ioonide adsorbeerumine [25]

Eriti tõhus on biokoks vase kationide filtreerimisel, mis võib tuleneda biokoksi karboksüül- ja hüdroksüül funktsionaalgruppidest (-COOH ja -OH) [4]. Biokoksi võime adsorbeerida

eespool nimetatud metalle sõltub suurel määral biokoksi ja metallide kontsentratsioonist, kokkupuute ajast ning pH-st. Joonis 13 on näha, et adsorbeeritud vase, tsingi, kaadmiumi või plii kogus on kõige suurem pH vahemikus 5,0-6,0 [35].



Joonis 13 - Adsorbeerunud ionide hulk sõltuvalt pH-st [35]

Aktiveeritud biokoksi kasutamisel vee puhastamiseks tuleb silmas pidada, et biokoksi omadused vastaksid saasteainete omadustega, mida on plaanis veest filtreerida. Näiteks metallide adsorbeerimisel mängib olulist rolli pH, samas aga orgaaniliste ainete adsorbeerimisel on oluline biokoksi pinna aromaatsus [25].

6. PRAKTILINE OSA

6.1. Metoodika

Antud magistritöös uuriti puitbiomassi pürolüüsi jääksaaduste keemilist koostist, eripinda ja erinevaid potentsiaalseid kasutusvõimalusi. Biomassina kasutatakse Eestis levinud liike: arukask, harilik kuusk, harilik mänd ja hall lepp. Nende puude halud töödeldakse peeneks puruks, mida siis hiljem reaktoris hapnikuvaeses keskkonnas kuumutatakse kindlatele temperatuuridele. Üles märgitakse katsel esinev massikadu ja proovid kogutakse kokku, et saaks läbi viia elementaarkoostise- ja eripinna analüüsi. Analüüsi tulemuste põhjal on võimalik teha järeldusi jääksaaduste kasutusvaldkondade kohta ning on näha kas tulemused on võrreldavad teiste sarnasel teemal läbi viidud uurimustega. Täpsemalt on kõik etapid kirjeldatud järgnevates alapeatükkides.

6.2. Toorme valik ja ettevalmistus

Biomassina kasutatakse antud töös Eestis levinud puuliike, sest need moodustavad enamuse Eestis raiutud puudest. Algselt oli kogu katsetes kasutatav puit kuivade halgude kujul nagu on näha allolevatel joonistel 15-18.



Joonis 14 - Harilik mänd/ Pinus sylvestris



Joonis 15 - Harilik kuusk/ Picea Abies



Joonis 16 - Harilik kuusk/ Picea Abies



Joonis 17 - Arukask/ Betula Pendula

Need halud lõhuti kirve ja elektrisaega väiksemaks ning seejärel purustati oksapurustis, mis on näha alloleval joonisel.



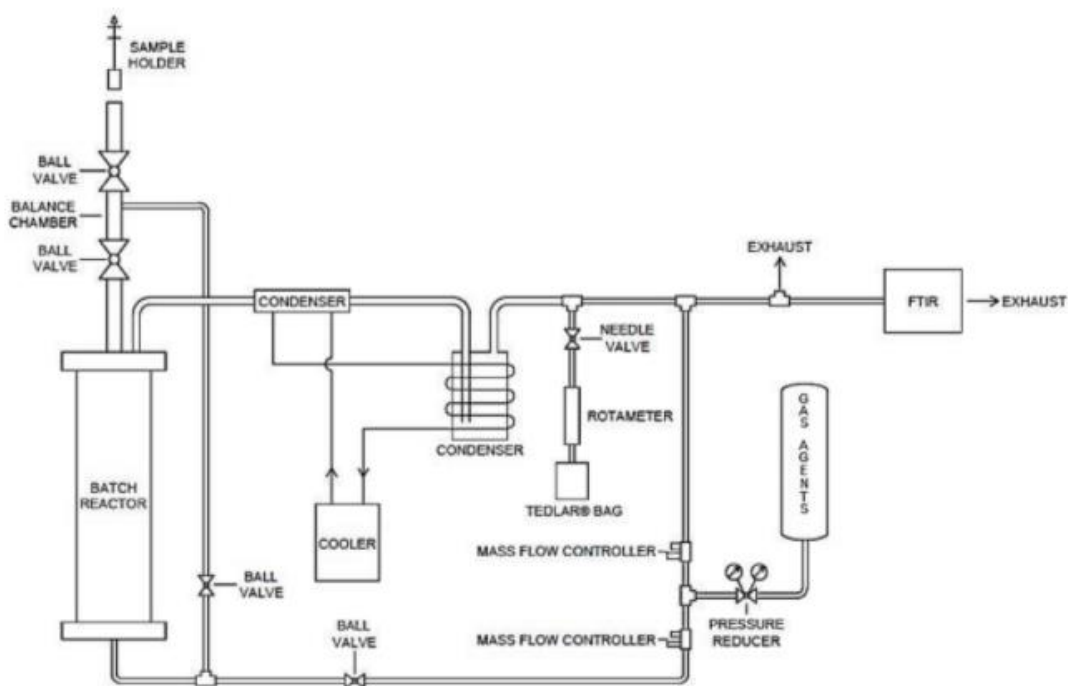
Joonis 18 – Oksapurusti

Peale oksapurustist läbi laskmist puit jahvatati, et seda oleks võimalik reaktoris kasutada. Puidu fraktsioon oli alla 1 millimeetri ning seega sobis reaktoris kasutamiseks, sest liialt suured laastud ei mahu proovihoidjasse.



Joonis 19 - Jahvatatud hall-lepp [36]

6.3. Reaktori ettevalmistus



Joonis 20 - Reaktori skeem [36]

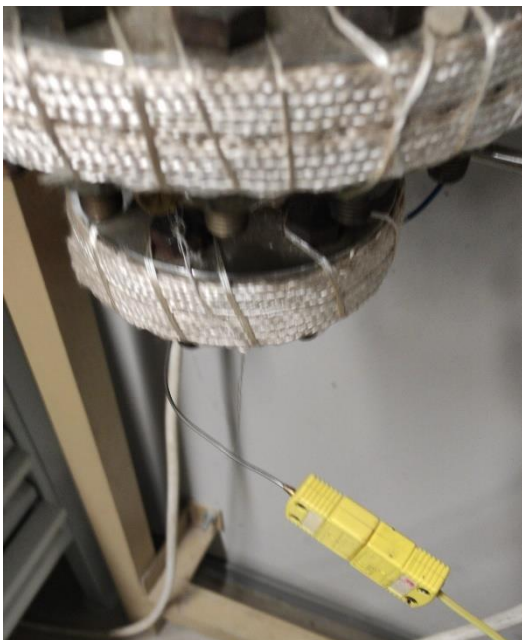
Katsete jaoks kasutati TTÜ-s valmisatud reaktorit, mida on keeruline liigitada. Reaktorit ja selle lisavarustust on kujutatud Joonis 20. Tegemist on *batch* reaktoriga, kus 1-2 grammine kütuseproov sisestatakse koos proovihoidjaga ülevalt ning gaas siseneb reaktoris altpoolt. Enne reaktoris sisenemist on proovihoidja kahe ventiiliga eraldatud kambris, kuhu saab juhtida reaktori gaasi, mida pole veel kuumutatud. Pürolüüsi ajal on proovihoidja

kvartsklaasist torus, mis on ümbritsetud silindrilise kütteelemendiga. Reaktor koos gaasivooluregulaatoritega on kujutatud Joonis 21.



Joonis 21 - Reaktor koos gaasivooluregulaatoritega (jahutussüsteem eemaldatud)

Gaasid lahkuvad reaktori üla-keskosast, mis on sarnasel kõrgusel prooviga. See piirkond on isoleeritud, et vältida kondensatsiooni reaktori sees. Sisenevaid ja lahkuvaid gaase kuumutatakse kuumutusteipide (Joonis 22) abil, mis on reaktori osade ümber. Nende teipide eesmärk on samuti kondensatsiooni vältimine. Gaasi vooluhulk ja reaktori temperatuur on juhitud kõrvalolevast arvutist.



Joonis 22 - Alumine kuumutusteip

Enne pürolüüsiga alustamist oli vaja reaktor töökorda seada. Selleks oli vaja see esmalt lahti võtta, vigased osad asendada uutega ning määratud osad puhastada, et reaktori töö poleks

häiritud. Välja oli vaja vahetada isolatsioonimaterjal, kütteelemendi juhtmete isolatsioon, reaktorisisene kvartsklaas, termopaarid ning kuumutusteip. Lisaks puhastati reaktori metallist elemendid tõrvast ja koksist (Joonis 23).

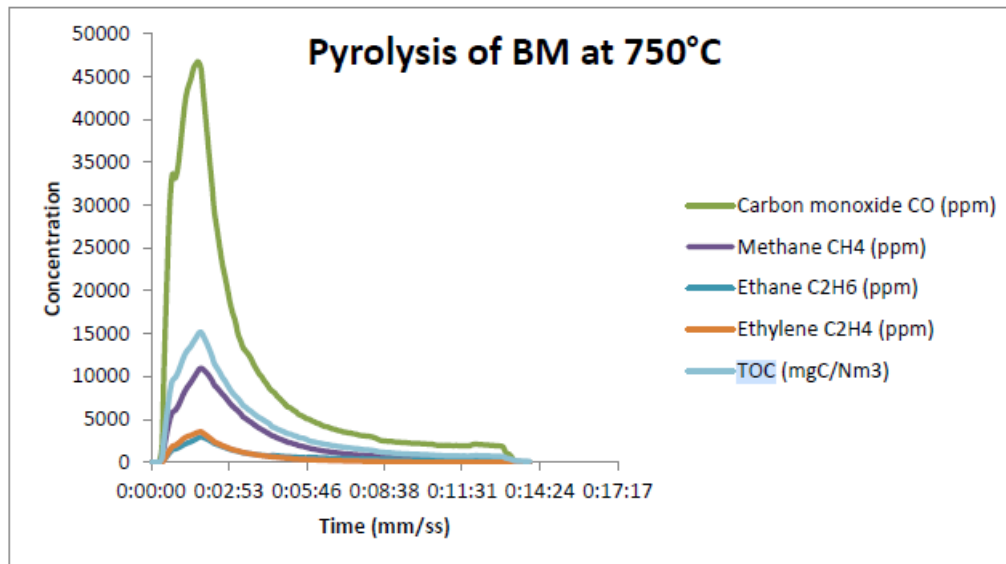


Joonis 23 - Reaktori puhastamine

6.4. Valitud parameetrid

Pürolüüsi saaduste hulk ja nende omadused sõltuvad peamiselt pürolüüsi toorainest ja parameetritest. Tooraine valikut on eelnevates peatükkides juba seletatud. Kasutatakse nelja erinevat Eestis levinud puitu, mida kuumutatakse lämmastiku või süsihappegaasi keskkonnas, et võrrelda nende gaaside mõju protsessile. Proovihoidjasse läks keskmiselt 1,6 grammi puitu; kogus varieerus, sest erinevad puidu liigid on erineva tihedusega. Reaktorist voolas läbi 300 mL gaasi minutis. Protsess kestvus oli 5 minutit. Peale seda tõsteti proov reaktsioonipiirkonnast eraldatud jahedamasse hapnikuvaessesse piirkonda, et see saaks jahtuda. Protsessi vooluhulk oli valitud eelvalt sama reaktoriga tehtud pürolüüsi katsete põhjal, mida sooritas Pau Cascante Cirici oma töös nimega “Biomassi ja põlevkivi koospürolüüs” [37] Protsessi kestvus valiti samast tööst leitud TOC väärtuste põhjal. Joonis 24 - Biomassi pürolüüsi gaasi koostison näha, et valdav osa süngaasist tekib esimese 5 minuti jooksul [37]. Pürolüüsi temperatuurid olid 450, 500 ja 550 °C. Need temperatuurid on madalamad kui n.ö. tavalise pürolüüsi keskmine temperatuur, mis on umbes 600 °C. Samas on need kõrgemad karboniseerimise temperatuurist, mis jääb alla 400 °C [3]. Selline valik sai tehtud tulenevalt koksi koguse ja omaduste muutusest temperatuuri tõusuga. Antud reaktoriga ei ole võimalik eriti üle 2 grammi biomassi töödelda. Valides kõrge temperatuuri on oht, et biokoksi ei teki piisavas koguses, et sellega erinevaid analüüse läbi viia. Antud töös kuumutuskiiruse ja osakeste suuruse mõju ei uuritud. Osakeste suuruse mõju oleks

mingil määral võimalik uurida, aga selle muudab keeruliseks suhteliselt väike proovihoidja. Kuumutuskiirust muuta on veel keerulisem, sest reaktor jahtub aeglaselt ning see muudaks katsete tegemise tunduvalt aeglasemaks.



Joonis 24 - Biomassi pürolüüsi gaasi koostis

7. TULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS

Katsete käigus pürolüüsi nelja erinevat Eestis laialt levinud puuliiki: harilik mänd, hall lepp, arukask ja harilik kuusk, kolmel erineval temperatuuril (450,500,550°C) kahes erinevas gaasikeskkonnas (lämmastik ja süsihappegaas). Katsete eesmärgiks oli võrrelda erinevatest puudest saadud biokoksi elementaarkoostist, eripinda (BET-meetodil) ja alles jäänud massi osakaalu. Valdav osa katsete tulemustest olid ootuspärased. Eripinna tulemuste analüüsist jäeti välja halli lepa pürolüüs lämmastiku keskkonnas ning hariliku männi pürolüüs süsihappegaasis. Nende katsete tulemused olid väga erinevad samadel tingimustel sooritatud katsetest teiste puuliikidega ja ei allunud seaduspärasusele, et temperatuuri tõustes eripind suureneb. Et saada nendel parameetritel usaldusväärseid tulemusi, oleks vaja neid katseid korrata.

7.1. Eripind

Tõrge! Ei leia viiteallikat. olevaid eripinna tulemusi võrreldes on selgelt näha, et temperatuuri kasvades biokoksi eripind suureneb. 450 °C juures on keskmine eripind 5,4 m²/g. Tõstes temperatuuri 50 °C, kasvab see 17,4 m²/g-ni. 550 °C juures on märgata erinevust männist toodetud biokoksi (125,9 m²/g) ja teiste biokoksade eripinna vahel, mis on keskmiselt 32,1 m²/g. Keskmiseks eripinnaks sellel temperatuuril on 47,7 m²/g. Männi puidust tehtud koksi võrdlemisi suurt eripinda on välja toodud ka teistes teadustöodes [4]. Tabel 12 on toodud välja erinevatest toormaterjalidest toodetud biokoksi eripinnad, millega selle töö tulemusi saab võrrelda. On näha, et männi biokoks on kuuse biokoksist suurema eripinnaga. Samas on ka tõenäoline, et männi- ja kuusepuidu vahel oli viidatud töös granulomeetrilisi erinevusi. Kui võtta arvesse männist toodetud biokoksi eripinda, siis on 550 °C juures biokoksi keskmine eripind 47,7 m²/g. Võrreldes männi ja kuuse biokoksi, saab järeldada, et see kas on tegemist okaspuu või lehtpuuga, ei ole antud andmete põhjal biokoksi eripinna puhul oluline, sest kuuse biokoksi eripind on väikesem isegi kase ja lepa biokoksi eripinnast. See kehtib nii lämmastikus kui ka süsihappegaasis toodetud kuuse biokoksi kohta.

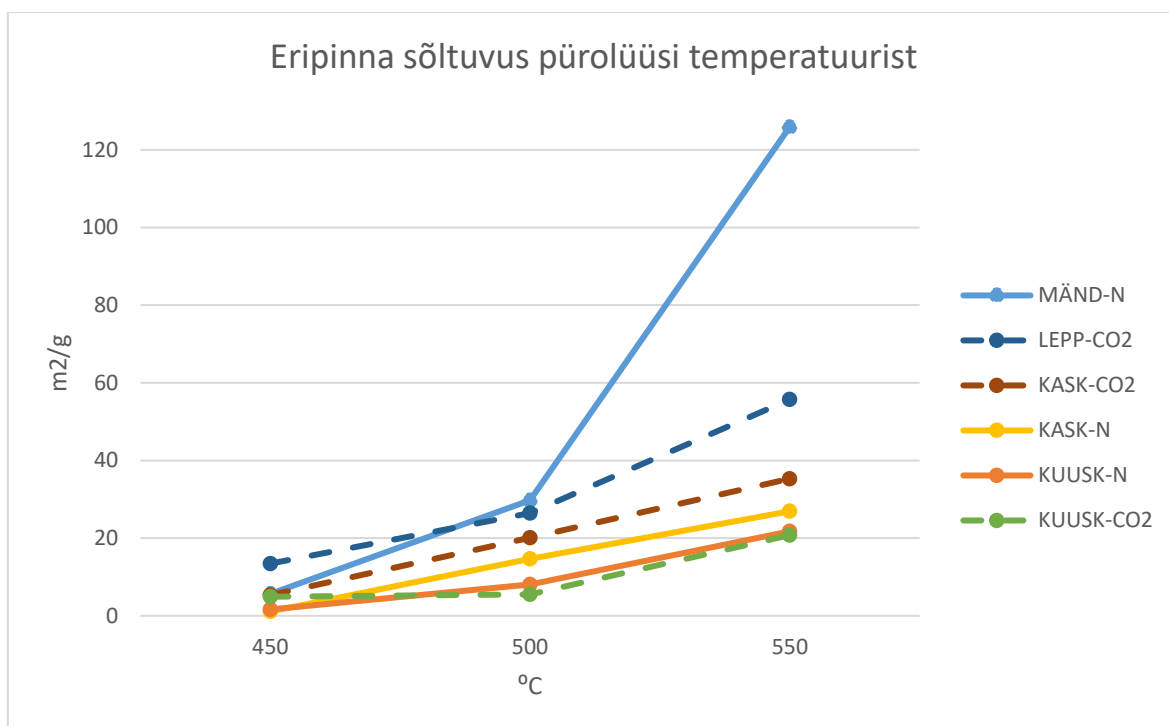
Kui võrrelda süsihappegaasis toodetud biokoksi lämmastikus toodetud biokoksiga, siis mõju eripinnale välja ei loe. Näiteks kasepuidu puhul paistab süsihappegaasil olevat positiivne mõju eripinnale, aga kuusepuidu puhul vastupidi. Nende tulemuste põhjal ei paista olevat ka

otsest korrelatsiooni biokoksi eripinna ja puidu tselluloosi, hemitselluloosi või ligniini koguse vahel, mis on välja toodud Tabel 3.

Tabel 11 - Biokoksi eripind ning tootlikus

Liik	Temperatuur (°C)	Tootlikus (%)	Eripind (m ² /g)
MÄND-N	450	21,0	5,65
MÄND-N	500	17,5	29,76
MÄND-N	550	16,9	125,89
KUUSK-N	450	22,3	1,64
KUUSK-N	500	18,0	8,05
KUUSK-N	550	16,9	21,75
LEPP-N	450	20,4	6,11
LEPP-N	500	16,7	199,63
LEPP-N	550	16,0	61,04
KASK-N	450	19,9	1,12
KASK-N	500	18,7	14,63
KASK-N	550	15,8	26,92
MÄND-CO2	450	20,0	98,12
MÄND-CO2	500	18,1	25,13
MÄND-CO2	550	16,8	54,66
KUUSK-CO2	450	21,1	4,91

KUUSK-CO2	500	18,3	5,55
KUUSK-CO2	550	17,0	20,77
LEPP-CO2	450	19,9	13,45
LEPP-CO2	500	17,9	26,47
LEPP-CO2	550	16,4	55,7
KASK-CO2	450	19,2	5,33
KASK-CO2	500	16,6	20,08
KASK-CO2	550	15,6	35,3



Joonis 25 - Eripinna sõltuvus pürolüüsi temperatuurist

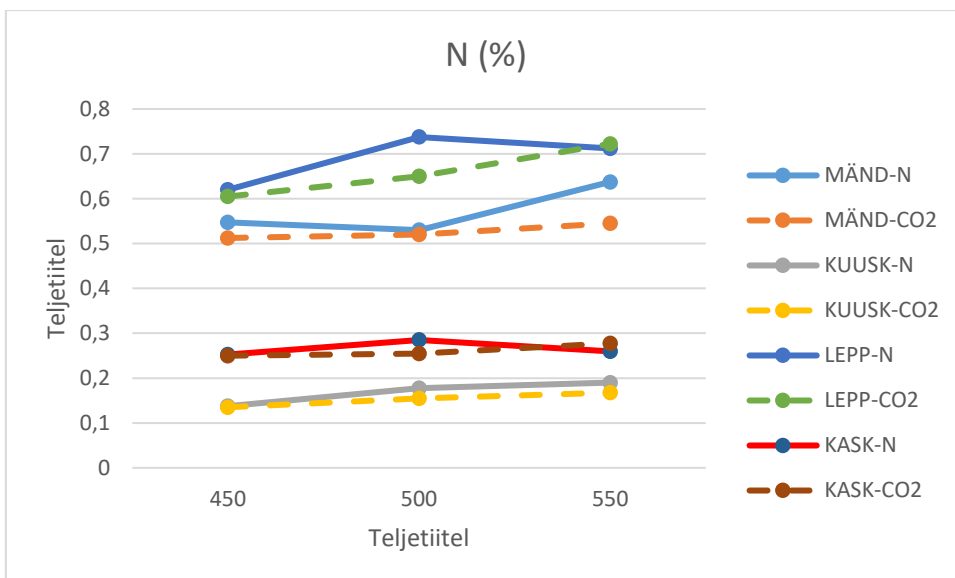
Tabel 12 - Biokoksi eripind ja jääkmass [4]

Toormaterjal	Temperatuur	Jääkmass	BET
Kuusepuit	460	-	14,2

Kuusepuit	525	-	40,4
Männilaastud	400	35,3	28,7
Männilaastud	500	28,4	196
Männilaastud	600	23,9	392
Paplipuit	460	-	8,2
Paplipuit	525	-	55,7
Tammepuit	400-450	-	2,7
Tammekoor	450	-	1,9
Männiokkad	500	26,1	236,4

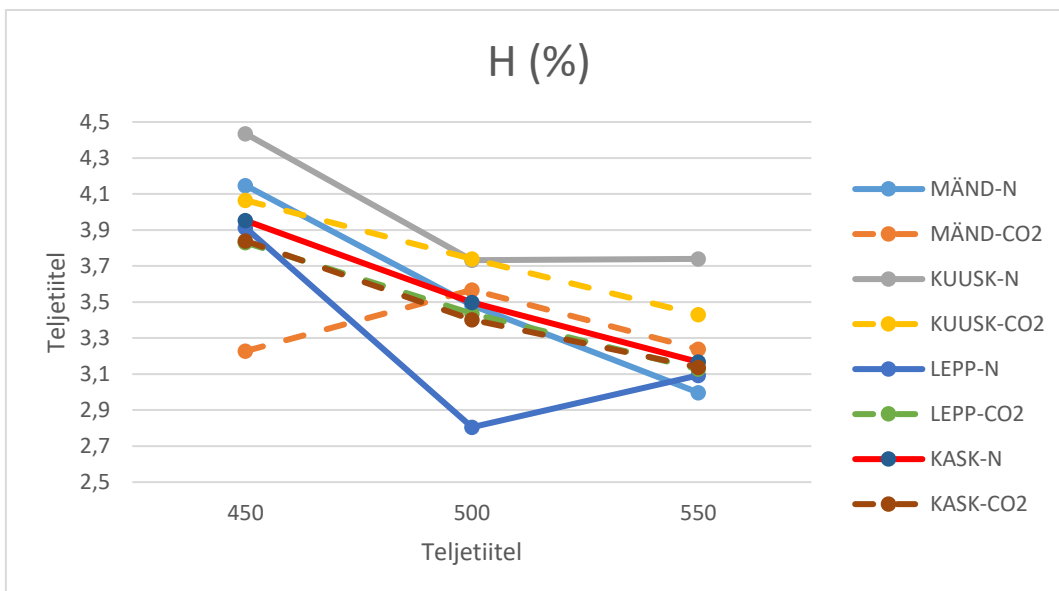
7.2. Elementaarkoostis

Biokoksi elementaaranalüüsi eesmärgiks oli teada saada biokoksi süsiniku, vesiniku, lämmastiku ning väävlisaldus. Need väärtused on välja toodud Tabel 13. Väävlisaldus biokoksis oli peaaegu olematu ja seega ei ole mõistlik nendest tulemustest järeldusi teha. Ka lämmastiku kogus oli väga madal, kuid piisavalt kõrge, et juba teha järeldusi erinevate mõjutavate tegurite kohta. Keskmise lämmastiku kogus jäi nii süsihappegaasis kui ka lämmastikus toodetud biokoksis ainult 0,4% juurde. Tulemustest ei saa järeldada, et lämmastiku keskkonnas läbi viidud pürolüüs märgatavalt muudaks biokoksi lämmastiku sisaldust. Joonis 26 ei paista olevat korrelatsiooni ka pürolüüsi temperatuuri ja lämmastiku koguse vahel. Biokoksi lämmastiku sisaldus sõltub peamiselt ikkagi toormaterjali enda keemilisest koostisest.



Joonis 26 - Biokoksi lämmastikusisaldus sõltuvalt pürolüüsi temperatuurist

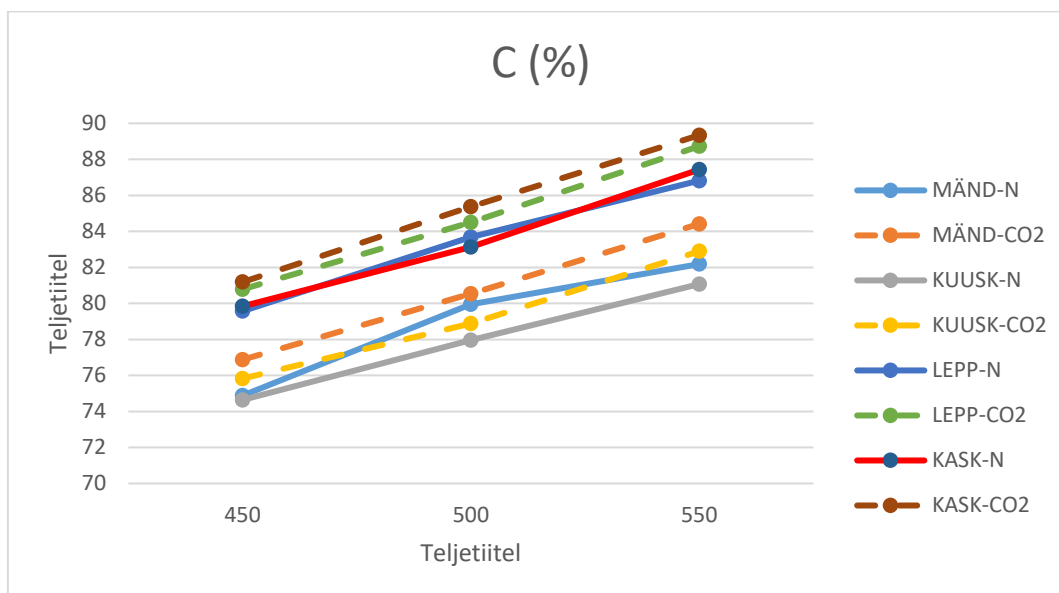
Vähesel määral sisaldab biokoks ka vesinikku. Antud magistritöös jäid sisaldus vahemikku (2,7-4,5%). Gaasikeskkona mõju vesinikusisaldusele on tagasihoidlik. Samas on märgata Joonis 27 pürolüüsi temperatuuri negatiivset mõju vesinikusisaldusele, sest keskmine vesiniku sisaldus 450 °C juures on 3,9%. 550 °C juures langeb see 3,3 %-le. Vesiniku sisalduse vähenemine võib tuleneda suurte süsivesinike kiiremast lagunemisest väiksemateks osadeks kõrgematel temperatuuridel.



Joonis 27 - Biokoksi vesiniku sisaldus sõltuvalt pürolüüsi temperatuurist

Biokoksi peamine koostisosa on süsinik. Selle osatähtsus biokoksis on olenevalt peamiselt temperatuurist 78-85%. Joonis 28 on näha, et biokoksi süsiniku sisaldus tõuseb koos teiste

elementide langusega. Ka süsihappegaasi kasutamisel paistab olevat kerge positiivne mõju süsiniku sisaldusele, aga see jääb tagasihoidlikuks, sest võrreldes lämmastiku keskkonnas toodetud 81% süsiniku sisaldusega on süsihappegaasiga toodetud biokoksis 82,4% süsinikku, mis ei ole eriti märkimisväärne erinevus. Samas on süsiniku sisalduse suur mõju tooraine valikul. Valitud lehtpuude biokoksi süsinikusisaldus on okaspuude biokoksi süsiniku sisaldusest 4-5% kõrgem.



Joonis 28 - Biokoksi süsiniku sisaldus sõltuvalt pürolüüsi temperatuurist

Tabel 13 - Biokoksi koostis

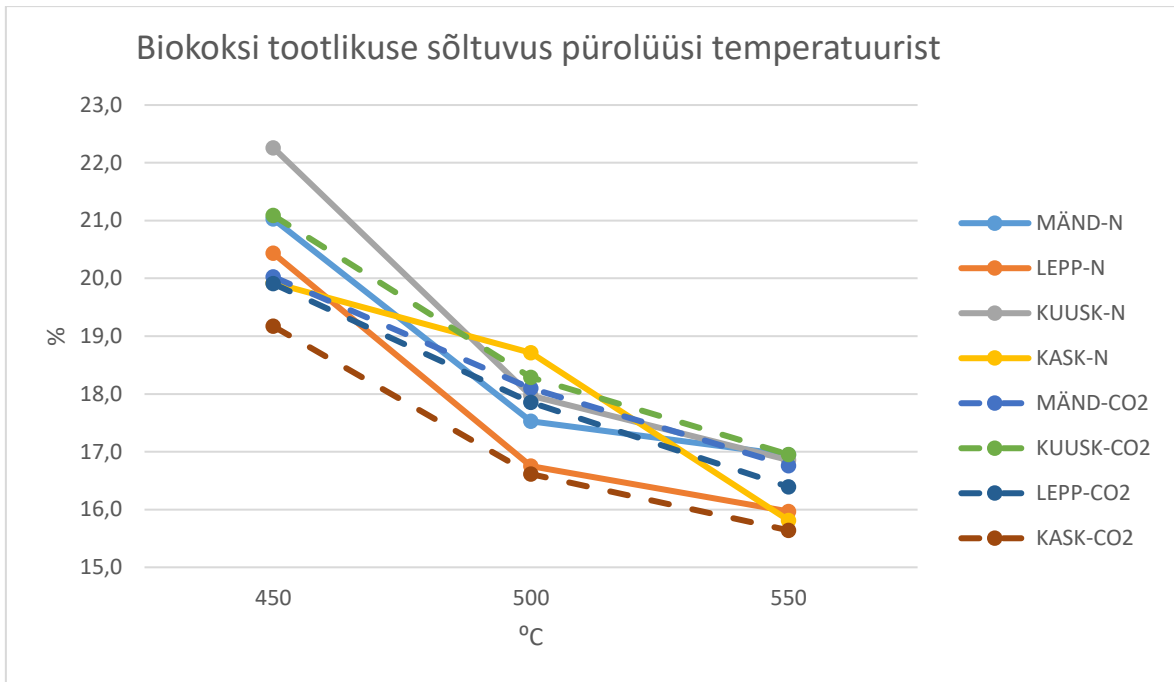
Liik ja gaas	Temperatuur (°C)	C [%]	H [%]	N [%]
MÄND-N	450	74,9	4,1	0,5
MÄND-CO2	450	76,9	3,2	0,5
KUUSK-CO2	450	75,8	4,1	0,1
KUUSK-N	450	74,6	4,4	0,1
LEPP-N	450	79,6	3,9	0,6
LEPP-CO2	450	80,8	3,8	0,6
KASK-N	450	79,8	4,0	0,3
KASK-CO2	450	81,2	3,8	0,3
MÄND-CO2	500	80,5	3,6	0,5
MÄND-N	500	80,0	3,5	0,5
KUUSK-CO2	500	78,9	3,7	0,2
KUUSK-N	500	78,0	3,7	0,2
LEPP-N	500	83,7	2,8	0,7
LEPP-CO2	500	84,5	3,4	0,7
KASK-N	500	83,1	3,5	0,3
KASK-CO2	500	85,4	3,4	0,3
MÄND-CO2	550	84,4	3,2	0,5
MÄND-N	550	82,2	3,0	0,6

MÄND-N	550	81,4	3,4	0,2
KUUSK-CO2	550	82,9	3,4	0,2
KUUSK-N	550	81,1	3,7	0,2
LEPP-N	550	86,8	3,1	0,7
LEPP-CO2	550	88,7	3,1	0,7
ARUKASK-N	550	87,4	3,2	0,3
ARUKASK-CO2	550	89,3	3,1	0,3

7.3. Biokoksi tootlikus

Pürolüüsi biokoksi tootlikus korreleerub pürolüüsi temperatuuriga. Vahemikus 450-500 °C toimub biokoksi keskmise tootlikuse langus 20,5% pealt 17,7 %-ni. 550 °C juures on keskmine tootlikus 16,4 %. Biokoksi märgatav massikadu vahemikus 450-500 °C kattub osaliselt ligniini lagunemistemperatuuri vahemikuga, mis on 250-500 °C. Ligniini tuleb valdav osa pürolüüsi tahkest jäägist.

Tootlikuse ja gaasikeskkonna vahel selles magistritöös korrelatsiooni ei leitud. 450 °C juures oli lämmastikuga läbi viidud katsed keskmiselt tootlikumad, aga teistel temperatuuridel erinevus puudus. Tõenäoliselt mõjutab tootlikust küll toormaterjalise leiduva ligniini hulk. Võrreldes Tabel 3 leiduvaid ligniini väärtuseid Joonis 29-ga, on näha, et ligniini hulga ja massikao vahel on seos. Kõige tootlikuma liigi, hariliku männi, tüvepuidus on 28% ligniini. Samas arukase tüvepuidus on ligniinisaldus vaid 20%. Antud töös ei uuritud toorme granulomeetria mõju biokoksi pürolüüsile, sest seadmetes oli võimalik kasutada vaid väga väikeseid osakesi. On tõenäoline, et suuremate osakeste kasutamisega oleks kaasnenud ka väiksem massikadu. Tabel 12 on näha, et kasutades 500 °C juures männilaaste, on võimalik saavutada 28,4% jääkmassi. Aga antud töös saadi männipuidust 500 °C juures 17-18 % biokoksi.



Joonis 29 - Biokoksi tootlikuse sõltuvus pürolüüsi temperatuurist

KOKKUVÕTE

Antud magistritöö eesmärk oli uurida täpsemalt puitbiomassi pürolüüsi jääksaaduste koostist ja eripinda ning hinnata nende jääksaaduste erinevaid kasutusvõimalusi. Süngaasi ja bioõli omadusi antud töös ei käsitletud. Pürolüüsi toormena kasutati nelja Eestis laialt levinud puuliiki jahvatatud kujul, mida kuumutati lämmastiku või süsihappegaasi keskkonnas kolmel erineval temperatuuril vahemikus 450-550 °C. Pürolüüs kestis 5 minutit ning toimus konstantsel temperatuuril.

Valdav osa tulemustest olid ootuspärased. Eripinna tulemuste analüüsist jäeti välja halli lepa pürolüüs lämmastiku keskkonnas ning hariliku männi pürolüüs süsihappegaasis. Nende katsete tulemused olid väga erinevad samadel tingimustel sooritatud katsetest teiste puuliikidega ja ei allunud seaduspärasusele, et temperatuuri tõustes eripind suureneb. Peamiselt mõjutas biokoksi omadusi ning tootlikust pürolüüsi temperatuur ja kütuse enda omadused. Temperatuuri tõusuga vähenes keskmine biokoksi tootlikus (20,5 ja 16,4%), suurenes keskmine eripind (5,4 ja 47,7 m²/g) ning ka keskmine süsiniku sisaldus (77,9 ja 84,9%). Lämmastiku sisaldus temperatuuri tõusuga oluliselt ei muutunud. Samas vesiniku sisaldus vähenes 3,9-lt kuni 3,3 %-ni.

Süsihappegaasil olulist mõju biokoksi omadustele või tootlikusele antud töö tulemuste põhjal ei paistnud olevat. Kahjuks ei ole võimalik võrrelda lämmastikus toodetud lepa ja süsihappegaasis toodetud männi biokoksi, sest on alust arvata, et need katsed ei õnnestunud, kuna nende tulemused ei olnud loogilised. Peamine erinevus oli natukene kõrgem keskmine süsinikusisaldus (82,4 ja 81%) süsihappegaasis toodetud biokoksil võrreldes lämmastikus toodetud biokoksiga. Siiski on see erinevus üsna väike ja antud tulemuste põhjal ei saa öelda, et süsihappegaasil olulist mõju oleks olnud.

Suuremat mõju biokoksi omadustele ja kogusele avaldas toorme valik. Okaspuude pürolüüsi tagajärjel tekkis rohkem biokoksi kui lehtpuude biokoksi tagajärjel. Tõenäoliselt on põhjuseks kõrgem ligniini sisaldus okaspuudes. Samas süsinikusisaldus oli okaspuude biokoksis keskmiselt 4-5% madalam. Vesiniku- ja lämmastikusisaldus oli erinevate liikide biokoksidel üsna sarnane. Väävlisisaldus erinevate liikide biokoksidel oli nullilähedane. Kõige kõrgema eripinnaga biokoksi saab harilikust männist lämmastiku keskkonnas 550 °C juures (125,9 m²/g). Kõige madalam eripind oli kuuse koksil, mis oli samal temperatuuril lämmastiku keskkonnas vaid 21,8 m²/g. Süsihappegaasi kasutades oli see 20,8 m²/g. Hall lepp ja arukask jäid eripinna mõttes vastavalt teisele ja kolmandale kohale.

Eripinna tulemuste põhjal saab järeldada, et tööstuslikuks kasutamiseks või vee puhastamiseks peaks seda biokoksi veel aktiveerima, sest selle eripind ei ole veel piisavalt suur. Võimalikult suure eripinnaga biokoksi valmistamiseks tuleks valida toormaterjaliks kas mänd või lepp. Eripinda aitab suurendada ka kõrgem pürolüüsi temperatuur, aga sellisel juhul tuleb arvestada suuremate kadudega ja aluselise biokoksiga. Põllumajanduslik kasutusviis sellele biokoksile oleks võimalik ka ilma biokoksi aktiveerimata, aga see tähendaks madala adsorbeerimisvõimekusega biokoksi. Üks variant on seda biokoksi kasutada mulla süsinikusisalduse tõstmiseks, mis võib tõsta vähese süsinikusisaldusega mulla viljakust ning ajutiselt salvestada pinnasesse süsinikku. Süsinikurikast biokoksi on eelistatav toota lehtpuudest nagu näiteks hall lepp, millel on võrreldes okaspuudega kõrgem süsinikusisaldus.

Tulevikus võiks uurida näiteks puukoorest või põllumajandusjääkidest toodetud biokoksi omadusi. Võimalik oleks veel katsetada erinevaid temperatuure, kestvusi ning proovida ka erineva granulomeetriaga kütuseid. Veel võiks uurida biokoksi pH sõltuvust pürolüüsi parameetritest ning kütusest ja hinnata selle kasutusvõimalusi happelises või aluselises pinnases.

CONCLUSIONS

The aim of this master's thesis was study the composition and the specific surface of wooden biomass pyrolysis residues and to evaluate the different uses of these residues. The properties of syngas and bio-oil were not considered in this work. As a raw material for pyrolysis, four wood species widely used in Estonia were used in ground form, which were heated in the environment of nitrogen or carbon dioxide at three different temperatures between 450-550 °C. The pyrolysis process lasted for 5 minutes and took place at a constant temperature.

Most of the results were as expected. As the temperature increased, the average biochar productivity decreased (20.5 to 16.4%), the average specific surface area increased (5.4 to 47.7 m² / g) and the average carbon content also increased (77.9 and 84.9%). The nitrogen content did not change significantly with increasing temperature. At the same time, the hydrogen content decreased from 3.9 to 3.3%.

Based on the results of this work, carbon dioxide did not appear to have a significant effect on the properties or productivity of the biochar. Unfortunately, it is not possible to compare alder pyrolysed in nitrogen and pine pyrolysed in carbon dioxide, as there is reason to believe that these experiments failed because their results were not logical. The main difference was the slightly higher average carbon content (82.4 and 81%) of carbon dioxide-produced biochar compared to nitrogen-produced biochar. However, this difference is quite small and it cannot be said from these results that carbon dioxide would have had a significant effect.

The choice of raw material had a greater impact on the properties and quantity of biochar. Pyrolysis of conifers produced more biochar than the pyrolysis of deciduous wood. This is probably due to the higher lignin content in conifers. At the same time, the carbon content in conifer biochar was on average 4-5% lower. The hydrogen and nitrogen content of the different types of biochar was quite similar. The sulfur content of different types of biochar was close to zero. Biochar with the highest specific surface area is obtained from ordinary pine under nitrogen at 550 °C (125.9 m²/g). The lowest specific surface area was of spruce char, which was only 21.8 m²/g at the same temperature under nitrogen. Using carbon dioxide, it was 20.8 m²/g. Gray alder and birch were second and third in terms of special surface area, respectively.

Based on the results of the specific surface analysis, it can be concluded that this biochar should be activated for industrial use or water treatment, as its specific surface area is not yet large enough. Pine or alder should be preferred as the raw material for the production of biochar with the largest possible specific surface area. Higher pyrolysis temperatures also help to increase the specific surface area, but in this case higher losses and more alkaline biochar must be taken into account. An agricultural application for this biochar would be possible without activating the biochar, but it would mean a lower adsorption capacity. One option is to use this biochar to increase the carbon content of the soil, which can increase the fertility of low-carbon soils and temporarily store carbon in the soil. Carbon-rich biochar is preferably produced from hardwoods such as gray alder, which have a higher carbon content than conifers.

In the future, for example, the properties of biochar produced from bark or agricultural residues could be studied. It would also be possible to test different temperatures, durations and also try fuels with different particle sizes. The pH dependence of biochar on pyrolysis parameters and fuel could also be studied and its use in acidic or alkaline soils evaluated.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. 2013.
- [2] D. Nhuchhen, P. Basu, and B. Acharya, "A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction," *Int. J. Renew. Energy Biofuels*, vol. 2014, pp. 1–56, 2014.
- [3] E. Dahlquist, *Technologies for converting biomass to useful energy*. CRC Press, 2013.
- [4] M. Ahmad *et al.*, "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review," *Chemosphere*, vol. 99. Elsevier Ltd, pp. 19–33, 01-Mar-2014.
- [5] E. Dahlquist, *Biomass as Energy Source: Resources, Systems and Applications, Sustainabl.* CRC Press, 2013.
- [6] D. W. Green, J. E. Winandy, and D. E. Kretschmann, "Mechanical Properties of Wood."
- [7] U.V.E.Saarman, *Puiduteadus*. Tartu: Eesti Metsaselts, 2006.
- [8] E. C. Hnollog, "Properties of indigenous fuels in Finland."
- [9] P. Abhijeet, G. Swagathnath, S. Rangabhashiyam, M. Asok Rajkumar, and P. Balasubramanian, "Prediction of pyrolytic product composition and yield for various grass biomass feedstocks," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 10, no. 3, pp. 663–674, Sep. 2020.
- [10] K. Jaan, *Eesti biomajanduse ressurside hetkeseisu analüüs 6 väärtusahela põhjal*. 2019.
- [11] "2. PUIT."
- [12] "METSAVARU RIIKLIKU METSAINVENTEERIMISE (SMI) HINNANGUL." [Online]. Available: http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KK51&ti=METSAVARU+RIIKLIKU+METSAINVENTEERIMISE+%28SMI%29+HINNANGUL&path=../Database/Keskkond/06Loodusvarad_ja_nende_kasutamine/08Metsavaru/&lang=2. [Accessed: 29-Nov-2018].
- [13] W. E. Hillis, "Distribution, properties and formation of some wood extractives," *Wood Sci. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 272–289, 1971.
- [14] J.-P. Badeau and A. Levi, "Biomass gasification: Chemistry, processes and applications." p. 474, 2009.
- [15] A. Ots, *Oil Shale Fuel Combustion*. Tallinn: Tallinn University of Technology, 2006.
- [16] mpytsepp, "Puiduenergia - väljaanne metsaomanikele.indd."
- [17] P. A. Paist Aadu, "Kütus," p. 146, 2008.
- [18] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass," *Fuel*, vol. 89, no. 5. Elsevier, pp. 913–933, 01-May-2010.
- [19] A. Ots, *Soojustehnika aluskursus : termodünaamika. Põlemine. Soojusülekanne : õpik kõrgkoolidele - TTÜR DIGIKOGU*. TTÜ Kirjastus , 2011.
- [20] E. Alakangas, "Properties of wood fuels used in Finland," *Proj. Relatório*, p. 104, 2005.
- [21] "KÜTUSE TARBIMINE KÜTUSE LIIGI JÄRGI*." [Online]. Available: http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KE06&ti=K%DCTUSE+TARBIMINE+K%DCTUSE+LIIGI+J%C4RGI%2A&path=../Database/Majandus/02Energeetika/02Energia_tarbimine_ja_tootmine/01Aastastatistika/&lang=2. [Accessed: 29-Nov-2018].

- [22] “KÜTUSE TARBIMINE MAJANDUSHARU JA KÜTUSE LIIGI JÄRGI.” [Online]. Available: http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KE061&ti=K%DCTUSE+TARBIMINE+MAJANDUSHARU+JA+K%DCTUSE+LIIGI+J%C4RGI&path=../Database/Majandus/02Energeetika/02Energia_tarbimine_ja_tootmine/01Aastastatistika/&lang=2. [Accessed: 29-Nov-2018].
- [23] “ENERGIABILANSS KÜTUSE VÕI ENERGIA LIIGI JÄRGI.” [Online]. Available: http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KE023&ti=ENERGIABILANSS+K%DCTUSE+V%D5I+ENERGIA+LIIGI+J%C4RGI&path=../Database/Majandus/02Energeetika/02Energia_tarbimine_ja_tootmine/01Aastastatistika/&lang=2. [Accessed: 29-Nov-2018].
- [24] “Renewable energy statistics - Statistics Explained.” [Online]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics. [Accessed: 29-Nov-2018].
- [25] F. L. Braghiroli, H. Bouafif, C. M. Neculita, and A. Koubaa, “Activated Biochar as an Effective Sorbent for Organic and Inorganic Contaminants in Water,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 229, no. 7, pp. 1–22, Jul. 2018.
- [26] R. S and B. P, “The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review,” *Industrial Crops and Products*, vol. 128. Elsevier B.V., pp. 405–423, 01-Feb-2019.
- [27] D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, and C. U. Pittman, “Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 191–202, May 2014.
- [28] T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, and R. C. Brown, “Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 53–59, Dec. 2004.
- [29] F. C. Wu, R. L. Tseng, C. C. Hu, and C. C. Wang, “Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 138, no. 1–2, pp. 351–359, Nov. 2004.
- [30] T. Huggins, H. Wang, J. Kearns, P. Jenkins, and Z. J. Ren, “Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells,” *Bioresour. Technol.*, vol. 157, pp. 114–119, Apr. 2014.
- [31] J. Lehmann, J. Gaunt, and M. Rondon, “Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review,” *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, vol. 11, no. 2. Springer, pp. 403–427, 16-Mar-2006.
- [32] N. A. Qambrani, M. M. Rahman, S. Won, S. Shim, and C. Ra, “Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79. Elsevier Ltd, pp. 255–273, 01-Nov-2017.
- [33] H. Ye, B. Zhao, Y. Zhou, J. Du, and M. Huang, “Recent advances in adsorbents for the removal of phthalate esters from water: Material, modification, and application,” *Chem. Eng. J.*, vol. 409, p. 128127, Apr. 2021.
- [34] J. Raudsepp, “EESTI PÖLLUMAJANDUSSEKTORI MÕJU AMMONIAAGI HEITKOGUSTELE AASTATEL 1991–2016,” EESTI MAAÜLIKOOL, 2019.
- [35] D. Kołodzyńska, R. Wnetrzak, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, W. Kwapiński, and Z. Hubicki, “Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal,” *Chem. Eng. J.*, vol. 197, pp. 295–305, Jul. 2012.
- [36] A. L. Cerón, “COMPOSITION OF THE PRODUCER GAS OBTAINED FROM

- THE GASIFICATION OF WOOD SPECIES,” Tallinn University of Technology, 2020.
- [37] P. C. Cirici, “BIOMASS AND OIL SHALE CO-PYROLYSIS,” Tallinn University of Technology, 2019.