

Joni Syrjälä

# HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO SAVUKAASUISTA

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastaja: Teollisuusprofessori Tero Joronen  
Tammikuu 2020

# TIIVISTELMÄ

Joni Syrjälä: Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Ympäristö- ja energiatekniikan tutkinto-ohjelma  
Tammikuu 2020

---

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli tutkia kirjallisuuden avulla hiilidioksidin talteenottoa savukaasuista. Ilmastonmuutoksen pysäyttämiseksi energiakenttään tarvitaan muutosta päästöjen alentamiseen. Fossiililla polttoaineilla on kuitenkin edelleen niin merkittävä osuus maailman energiantuotannossa, että kaiken korvaaminen uusiutuvalla energialla on toistaiseksi lähes mahdotonta. Hiilidioksidin talteenotto voisi olla hyvä vaihtoehto hiilidioksidipäästöjen alentamiseen ilman, että koko energiakenttää tarvitsisi muuttaa fossiilisista uusiutuviin energianlähteisiin.

Tämä tutkimus keskittyi kolmeen tunnetuimpaan polton jälkeiseen talteenottomenetelmään: kemialliseen absorptioon, adsorptioon kiinteillä sorbenteilla ja membraanisuodatuksen. Näistä etenkin kemiallisesta absorptiosta löytyi paljon tutkimustietoa kirjallisuudesta ja sen sovelluksesta amiinipesusta on myös muutamia käytännön kokemuksia teollisuudesta. Adsorptio ja membraanisuodatus sen sijaan ovat vielä kehitysasteella olevia menetelmiä mutta niistäkin löytyi kirjallisuudesta useita tutkimuksia. Työssä tutkittiin näiden menetelmien ominaisuuksia ja sovelluksia, sekä suoritettiin teknistaloudellista vertailua niiden välillä.

Teknisten ominaisuuksien vertailussa huomattiin, että kaikilla vertailtavilla menetelmillä voimalaitoksen hyötysuhde laskee noin 7-11 %-yksikköä ja sähkötehon alenema on välillä 18-26 %-yksikköä. Parhaiten vertailussa pärjäsivät metalliorganisia runkorakenteita käyttävä lämpötilan muutoksessa tapahtuvaan adsorptioon perustuva TSA-prosessi, jolla hyötysuhde laski 7 %-yksikköä ja sähkötehon alenema oli 18 %-yksikköä. Hieman yllättävä tulos oli amiinipesun heikkous vertailussa, kun sen käyttö laski voimalaitoksen hyötysuhdetta 10,9 %-yksikköä ja sähköteho 24 %-yksikköä.

Teknistaloudellista vertailua suoritettaessa amiinipesu nousi selvästi taloudellisesti kannattavimmaksi menetelmäksi. Sillä talteenoton hinnaksi saatiin 33,6 euroa tonnilta hiilidioksidia, kun esimerkiksi membraanisuodatuksella vastaava arvo oli 44,7 euroa tonnilta hiilidioksidia. Vertailtaessa tasoitettuja sähkönhintoja niin sanotulla LCOE-menetelmällä amiinipesu sai arvon 24,8 €/MWh kun taas huonoimman arvon sai metalliorganisia runkorakenteita käyttävä TSA-prosessi arvolla 44,2 €/MWh. Luvuista käy kuitenkin ilmi, että hiilidioksidin talteenotto on nykyisellään melko kaukana taloudellisesti kannattavasta toiminnasta, kun hiilidioksidin nykyinen päästökauppahinta on noin 21 euroa tonnilta hiilidioksidia.

Hiilidioksidin talteenoton tulevaisuus on riippuvainen teknologian kehityksen lisäksi myös poliittisista päätöksistä. Talteenotosta aiheutuu yksistään niin paljon kuluja, että yritysten ei ole järkevää lähteä investoimaan siihen. Lisäksi kuluihin täytyy huomioida kuljetuksesta ja varastoinnista aiheutuvat kustannukset, joihin ei tässä työssä otettu kantaa. Päästökauppahinnan nostamisella talteenotosta olisi mahdollista saada taloudellisesti kannattavaa toimintaa ja yritysten kiinnostus sitä kohtaan voisi nousta. Kokonaisuudessaan teknologia mahdollistaisi jo nyt hiilidioksidin talteenoton teollisen tason toiminnan mutta talouden näkökulmasta sen yleistymisen lähivuosina ei ole kovin todennäköistä. Oikeilla poliittisilla päätöksillä se kuitenkin voisi olla yksi tulevaisuuden ratkaisu hiilidioksidipäästöjen hillitsemiseksi.

Avainsanat: Hiilidioksidin talteenotto, CCS, ilmastonmuutos, hiilidioksidipäästöt, amiinipesu, adsorptio, membraanisuodatus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTOMENETELMÄT .....	4
2.1    Kemiallinen absorptio .....	4
2.1.1 Amiinit .....	5
2.1.2 Amiinipesun toimintaperiaate .....	6
2.2    Adsorptio kiinteillä sorbenteilla .....	8
2.2.1 Adsorption toimintaperiaate .....	8
2.2.2 Adsorptioprosessi .....	10
2.2.3 Adsorptiomekanismit .....	11
2.2.4 Materiaalivalinnat adsorptiossa .....	12
2.3    Membraanisuodataus .....	13
2.3.1 Passiiviset membraanit .....	15
2.3.2 Aktiiviset membraanit .....	16
2.3.3 Membraanimatriisit .....	17
2.3.4 Kaasu-nestemembraanit .....	18
3. MENETELMIEN VERTAILU .....	20
3.1    Tekniset ominaisuudet .....	20
3.2    Investointi- ja käyttökustannukset .....	22
4. TULEVAISUUS .....	25
5. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	27
LÄHTEET .....	29

## LYHENNELUETTELO

BECCS	hiilidioksidin talteenotto ja varastointi bioenergiantuotannossa (bio-energy with carbon capture & storage)
CCS	hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (carbon capture & storage)
CCU	hiilidioksidin talteenotto ja hyödyntäminen (carbon capture & utilization)
IPCC	hallitustenvälinen ilmastonmuutospaneeli (Intergovernmental panel on climate change)
LCOE	tasoitettun sähkönhinnan laskentamenetelmä voimalaitosten investoinneille (levelized cost of electricity)
MEA	amiinipesussa käytettävä liuotin monoetanoliamiini
MOF	metalliorgaaniset runkorakenteet
PSA	paineen muutokseen perustuva adsorptiomenetelmä (pressure swing adsorption)
TSA	lämpötilan muutokseen perustuva adsorptio (temperature swing adsorption)
VSA	tyhjiön avulla toimiva adsorptio (vacuum swing adsorption)

# 1. JOHDANTO

Ilmastonmuutos on yksi tämän hetken isoimmista ja puhutuimmista ongelmista maailmanlaajuisesti. IPCC:n (Intergovernmental panel on climate change) hiljattain tekemän raportin "Global warming of 1.5°C" mukaan maapallon keskilämpötila on noussut noin 0,8 astetta verrattuna esiteolliseen aikaan, eli noin viimeisen sadan vuoden aikana, ja tämän hetkisillä päästöillä se jatkaa lämpenemistä noin 0,2 astetta vuosikymmenessä [1]. Ilmastonmuutoksen kannalta merkittävin kasvihuonekaasu on hiilidioksidi. Hiilidioksidin pitoisuutta ilmassa mitataan yksiköllä ppm (parts per million), joka siis tarkoittaa miljoonaa tutkittavasta aineesta. Vuonna 2015 hiilidioksidin pitoisuus nousi ensimmäistä kertaa 400 ppm:ään kun esiteolliseen aikaan pitoisuus oli noin 280 ppm [2].

Hiilidioksidipäästöjen hillitsemiseksi energiantuotantoon on tehtävä merkittäviä muutoksia siirtymällä fossiilisista polttoaineista kohti uusiutuvia ratkaisuja. Se kuitenkin vaatii todella suuria muutoksia energiantuotantoon, kun esimerkiksi kivihieillä yksistään tuotetaan yli 40 % maailman sähköenergiasta [3]. Yhtenä ratkaisuna voisi olla hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS, carbon capture and storage), jolloin energiakenttää ei tarvitsisi uudistaa täysin, vaan modifioimalla nykyisiä fossiilisia polttoaineita käytettäviä voimalaitoksia saataisiin energiantuotannosta puhtaampaa.

Hiilidioksidin talteenotossa ja varastoinnissa ideana on kerätä poltossa syntyvä hiilidioksidi talteen ja tämän jälkeen varastoida se esimerkiksi merten pohjiin. Talteen otettua hiilidioksidia voitaisiin myös hyödyntää esimerkiksi biopolttoaineiden valmistuksessa tai öljyn tuotannon tehostamisessa. [2] Tällöin puhutaan hiilidioksidin talteenotosta ja hyödyntämisestä (CCU, carbon capture & utilization).

Hiilidioksidin talteenotto voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri kategoriaan: ennen polttoa, polton jälkeen ja happipoltossa tapahtuvaan talteenottoon. Talteenottomenetelmän valinta on riippuvainen siitä, mikä voimalaitostyyppi on kyseessä. Esimerkiksi

kaasuvoimalaitoksiin sopivin menetelmä on ennen polttoa tapahtuva talteenotto, kun taas kivihiililaitoksissa käytetään tyypillisesti polton jälkeistä talteenottoa. [2]

Polton jälkeisessä talteenotossa hiilidioksidi suodatetaan poltossa syntyvästä savukaasusta ja kerätään talteen. Polton jälkeisen talteenoton etuna on sen mukautuvaisuus erilaisiin voimalaitoksiin, eikä sen jälkiasennus vaadi suuria muokkauksia voimalaitosprosessiin. Hiilidioksidin talteenotto asennetaan prosessiin rikinpoiston jälkeen ja talteenoton jälkeen hiilidioksidi voidaan johtaa jatkokäsittelyyn kuljetusta ja varastointia varten. Jatkokäsittelyssä hiilidioksidi tyypillisesti puristetaan korkeaan paineeseen. Puhdistettu savukaasu johdetaan savupiipusta ilmakehään. [4]

Tämän työn tarkoituksena on tutkia kirjallisuuden avulla polton jälkeistä hiilidioksidin talteenottoa. Työn tutkimuskysymykset ovat mitä on hiilidioksidin talteenotto, mitä eri menetelmiä polton jälkeiseen hiilidioksidin talteenottoon on olemassa ja mitkä ovat hiilidioksidin talteenoton tulevaisuudennäkymät. Eri menetelmien välillä pyritään suorittamaan mahdollisimman kattava vertailu niiden teknistaloudellisista vaikutuksista voimalaitoksen toimintaan.

Polton jälkeisen hiilidioksidin talteenoton tutkimukset keskittyvät suurimmalta osin kolmeen erilaiseen teknologiaan: kemialliseen absorptioon, adsorptioon kiinteillä sorbenteilla ja membraanisuodatukseen. Sen perusteella tässä työssä tarkastelun kohteena ovat nämä kolme teknologiaa. Näistä kemiallinen absorptio on teollisuudessa käytetyin menetelmä mutta adsorptioon ja membraanisuodatukseen kohdistuneet tutkimukset ovat osoittaneet, että niilläkin voisi olla potentiaalia kaupallisen mittakaavan toimintaan [4].

Työn alussa perehdytään hiilidioksidin talteenottomenetelmiin. Tarkastelun kohteena ovat kemiallinen absorptio, adsorptio kiinteillä sorbenteilla ja membraanisuodatus. Teoriaa menetelmien taustalla käydään läpi ja lisäksi esitellään menetelmien tunnetuimpia sovelluksia ja käytössä olevia materiaaleja. Tämän jälkeen tarkastellaan menetelmien ominaisuuksia ja teknistaloudellisia vaikutuksia voimalaitosprosessiin. Näitä asioita vertaillaan eri menetelmien välillä ja sitä kautta pyritään pohtimaan mikä menetelmä voisi olla tehokkain ratkaisu nykypäivänä. Lopuksi tarkastellaan hiilidioksidin talteenoton tulevaisuutta pohtimalla, miten talteenottomenetelmiä voitaisiin kehittää ja

mikä sen rooli voisi tulevaisuuden energiantuotannossa olla. Viimeisenä tehdään johtopäätökset hiilidioksidin talteenoton nykytilanteesta, sekä sen tulevaisuudennäkymistä.

## 2. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTOMENETELMÄT

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista voidaan toteuttaa monella eri tavalla. Tunnetuimpia näistä ovat kemiallinen absorptio, adsorptio kiinteillä sorbenteilla ja membraanisuodatus. Teollisuudessa käytetyin menetelmä on kemiallinen absorptio mutta myös adsorptiolla ja membraanisuodatuksella on potentiaalia kaupallisen mittakaavan toimintaan.

Hiilidioksidin talteenoton olennaisimmat tarkastelun kohteet ovat sen soveltuvuus voimalaitokseen ja hinta. Materiaaleilla on suuri vaikutus talteenoton hintaan, kun taas prosessisuunnittelulla talteenottoa pystytään kehittämään soveltuvammaksi voimalaitokseen siten, että sen vaikutukset esimerkiksi hyötysuhteeseen olisivat mahdollisimman pienet. Materiaalit ja prosessisuunnittelu ovatkin hiilidioksidin talteenoton tärkeimmät tutkimuskohteet sillä ne määrittävät talteenoton tehokkuuden. [5] Tässä luvussa tarkastellaan kolmen edellä mainitun talteenottomenetelmän taustalla olevaa teoriaa, tutkitaan ja vertaillaan käytössä olevia materiaaleja ja esitellään menetelmien tunnettuja sovelluksia.

### 2.1 Kemiallinen absorptio

Kemiallista absorptiota hiilidioksidin talteenotossa on käytetty teollisessa mittakaavassa jo yli 60 vuotta. Prosessissa hiilidioksidi reagoi eksotermisesti liuottimen kanssa muodostaen yhdisteitä, joista hiilidioksidi voidaan kerätä talteen. Kemiallisessa absorptiossa lämpötila ja hiilidioksidin osapaine ovat tyypillisesti varsin alhaisia. [6]

Kemiallinen absorptio on käytetyin hiilidioksidin talteenottomenetelmä ja sen tunnetuimmasta sovelluksesta amiinipesusta on jo käyttökokemuksia teollisuudesta. Amiineista etenkin monoetanoliamiini (MEA) on selvästi käytetyin liuotin teollisuuden sovelluksissa sen hyvien absorptio-ominaisuuksien, halpojen kustannusten ja laajojen käyttökokemusten ansiosta. [7]



### 2.1.1 Amiinit

Amiinit ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka syntyvät, kun ammoniakista ( $NH_3$ ) korvataan yksi tai useampi vetyatomi orgaanisella komponentilla. Komponenttien lukumäärästä riippuen yhdisteitä kutsutaan primääriseksi, sekundaariseksi tai tertiääriseksi amiiniksi. Komponenttien lukumäärä vaikuttaa merkittävästi esimerkiksi reaktionopeuteen, liuoksen tehokkuuteen, reaktiosta vapautuvaan lämpöön ja liuoksen kuormitettavuuteen. [6]

Yksinkertaisin primäärinen amiini on metyyliamiini ( $CH_5N$ ), jossa yksi vetyatomi on korvattu metyyliryhmällä ( $-CH_3$ ). Reaktioyhtälöiden yksinkertaistamiseksi orgaaninen ryhmä korvataan tyypillisesti kirjaimella R, esimerkiksi  $R^1-NH_2$ ,  $R^1R^2-NH$  ja  $R^1R^2R^3-N$  primääriselle, sekundaariselle ja tertiääriselle amiinille. [6]

Monoetanoliamiinia hiilidioksidin talteenotossa käytettäessä primäärisenä amiinina toimii  $R = CH_2CH_2OH$ . Emäksisenä liuksena se pystyy neutraloimaan happamia molekyylejä, kuten esimerkiksi hiilidioksidin. Hiilidioksidin kanssa reagoiessa siitä syntyy heikosti sitoutunut yhdiste nimeltään karbamaatti [6]



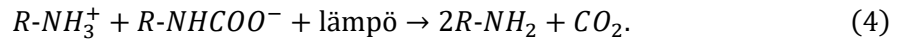
Vapautuva lämpö reaktiossa on noin 2,0 MJ kilogrammaa hiilidioksidia kohti. Lisäksi hiilidioksidin liukenemisessa tapahtuu kaksi muuta reaktiota, jotka ovat emäskatalysoitu veden lisääminen [6]



ja hiilihapon muodostuminen [6]



Näiden kahden reaktion vaikutus hiilidioksidin absorptiokertoeseen on kuitenkin hyvin vähäinen verrattuna ensimmäiseen reaktioon. Karbamaatti-ionin typpi-hiilisidos voidaan hajottaa lämmön avulla takaisin hiilidioksidiksi ja monoetanoliamiiniksi käänteisellä reaktiolla [6]

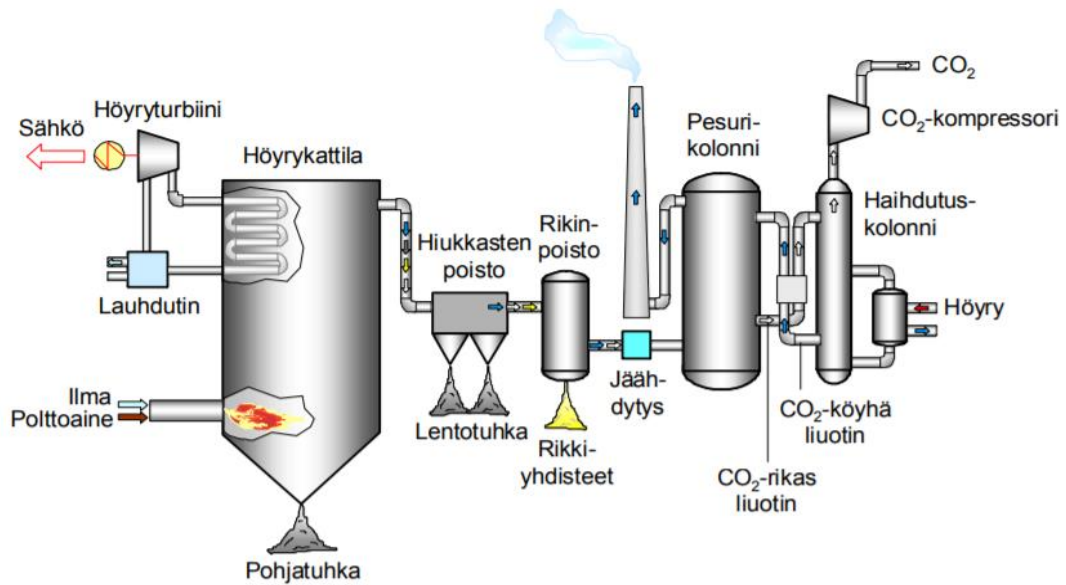


Reaktioon tarvittava lämpö on noin 4,0 MJ kilogrammaa hiilidioksidia kohden [7]. Eli hiilidioksidin irrottaminen liuottimesta vaatii kaksi kertaa enemmän lämpöenergiaa kuin sen sitouttaminen liuottimeen.

Liuottimen kuormitettavuus on olennainen osa amiinien valintaa. Kuormitettavuus kertoo, kuinka paljon liuotinta tarvitaan yhtä moolia hiilidioksidia kohti. Reaktioyhtälön 1 mukaisessa amiinipesuprosessissa kuormitettavuus on teoreettisesti noin 0,5, jolloin liuotinta tarvitaan kaksinkertainen määrä suodatettavaan hiilidioksidiin verrattuna. [6]

### 2.1.2 Amiinipesun toimintaperiaate

Amiinipesulla saadaan kerättyä talteen jopa 90 % savukaasujen sisältämästä hiilidioksidista ja talteen otetun hiilidioksidin puhtaus on tyypillisesti yli 99 p-% [7]. Ennen talteenottoa savukaasusta täytyy puhdistaa hiukkaset ja happamat komponentit eli tyypillisesti rikki- ja typpiyhdisteet, koska ne voivat reagoida liuottimen hajottaen tätä [8]. Amiinipesuprosessi voidaan jakaa kolmeen erilliseen yksikköön: esikäsitely, hiilidioksidin talteenotto ja hiilidioksidin puristus [7]. Prosessin virtauskaavio on esitelty kuvassa 1.



**Kuva 1.** Amiinipesun toimintaperiaate. Savukaasu virtaa hiilidioksidin talteenottoyksikköön rikinpoistosta. Pesurikolonnissa hiilidioksidi absorboituu liuottimeen, ja haihdutuskolonnissa se irrotetaan liuottimesta lämmön avulla. [8]

Esikäsitellyssä savukaasu jäähdytetään noin 40–50 °C:seen, jonka jälkeen se johdetaan pesurikolonnein. Kolonnin yläosasta johdetaan sisään liuotinta, joka reagoi savukaasun sisältämän hiilidioksidin kanssa muodostaen erilaisia yhdisteitä. Puhdistettu savukaasu poistuu kolonnin yläosasta, jossa siitä poistetaan liuottimen jäämät veden avulla. Tämän jälkeen savukaasu johdetaan ilmakehään. Hiilidioksidin kanssa reagoinut liuotin poistuu tornin alaosaan, josta se pumpataan lämmönvaihtimen kautta haihdutuskolonnin yläosaan. [7] Lämmönvaihtimessa liuotin lämmitetään noin 100–140 °C:seen. Lämmön avulla saadaan aikaan käänteinen reaktio, jossa hiilidioksidi irtoaa liuottimesta reaktioyhtälön 4 mukaan. [6] Syntynyt vesihöyry ja hiilidioksidi poistuvat haihdutuskolonnin yläosasta lauhduttimeen, jossa höyry lauhdutetaan erilleen hiilidioksidista ja pumpataan takaisin kolonnein. Puhdas hiilidioksidi johdetaan puristussyksikköön, jossa se paineistetaan korkeaan paineeseen kuljetusta ja varastointia varten. [7] Puhdistettu liuotin johdetaan kolonnin alaosaan esilämmittimeen, jossa käytetään tyypillisesti voimalaitoksen höyryä liuoksen lämmittämiseen, minkä jälkeen se pumpataan lämmönvaihtimen kautta takaisin pesurikolonnein [6].

## 2.2 Adsorptio kiinteillä sorbenteilla

Adsorptiossa atomi tai molekyyli voi kiinnittyä, eli adsorpoitua, sorbenttiin kahdella eri tavalla: kemiallisesti tai fysikaalisesti. Kemiallisessa adsorptiossa atomi muodostaa sorbentin kanssa kemiallisen sidoksen, kun taas fysikaalisessa adsorptiossa atomi kiinnittyy sorbenttiin heikkojen vuorovaikutusten avulla. [6]

Sorbentit voidaan luokitella matalan ja korkean lämpötilan materiaaleihin, joista tyypillisesti matalan lämpötilan sorbentit kiinnittävät hiilidioksidin fysikaalisella adsorptiolla ja korkean lämpötilan sorbentit muodostavat kemiallisia sidoksia hiilidioksidin kanssa. Sorbentin materiaali määrittää tapahtuuko adsorptio fysikaalisesti vai kemiallisesti mutta savukaasuja puhdistettaessa yleisempi kiinnittymistapa on fysikaalinen adsorptio koska savukaasut ovat tyypillisesti melko matalassa, alle sadan asteen lämpötilassa. [9] Tässä luvussa käsitellään adsorption taustalla olevaa teoriaa, sekä eri adsorptiosovelluksia ja tarkastellaan erilaisia sorbentteja ja niiden ominaisuuksia.

### 2.2.1 Adsorption toimintaperiaate

Adsorptio perustuu niin sanottuun Langmuir isotermiin, joka saadaan johdettua adsorption ja desorption tasapainon avulla. Kineettisen kaasuteorian avulla saadaan partikkeleiden törmäystaajuus sorbentin pintaan yhtälöllä

$$v = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}, \quad (5)$$

jossa  $p$  on kiinnittyvän partikkelin paine,  $m$  on partikkelin massa,  $k$  on Boltzmanin vakio ja  $T$  on lämpötila. Tästä saadaan johdettua lausekkeet adsorptionopeudelle  $A$  ja desorptionopeudelle  $B$

$$A = av(1 - \theta), \quad (6)$$

jossa  $\alpha$  on todennäköisyys partikkelin kiinnittymiselle yksittäisessä törmäyksessä ja  $\theta$  on peittoaste, eli osuus pinnan kakista mahdollisista adsorptiopaikoista, jotka ovat jo täyttyneet adsorboituvalla kaasulla. Desorptionopeus  $B$  saadaan yhtälöstä

$$B = \beta\theta e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (7)$$

jossa  $\beta$  on desorption nopeusvakio,  $Q$  on desorption aktivaatioenergia, joka on yhtä suuri kuin reaktion adsorptiolämpö  $-\Delta H_{abs}$  ja  $R$  on yleinen kaasuvakio. [6]

Tasapainotilassa adsorptio- ja desorptionopeudet ovat yhtä suuret

$$\alpha v(1 - \theta) = \beta\theta e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (8)$$

josta saadaan ratkaistua tasapainotilanteen peittoaste  $\theta_{eq}$

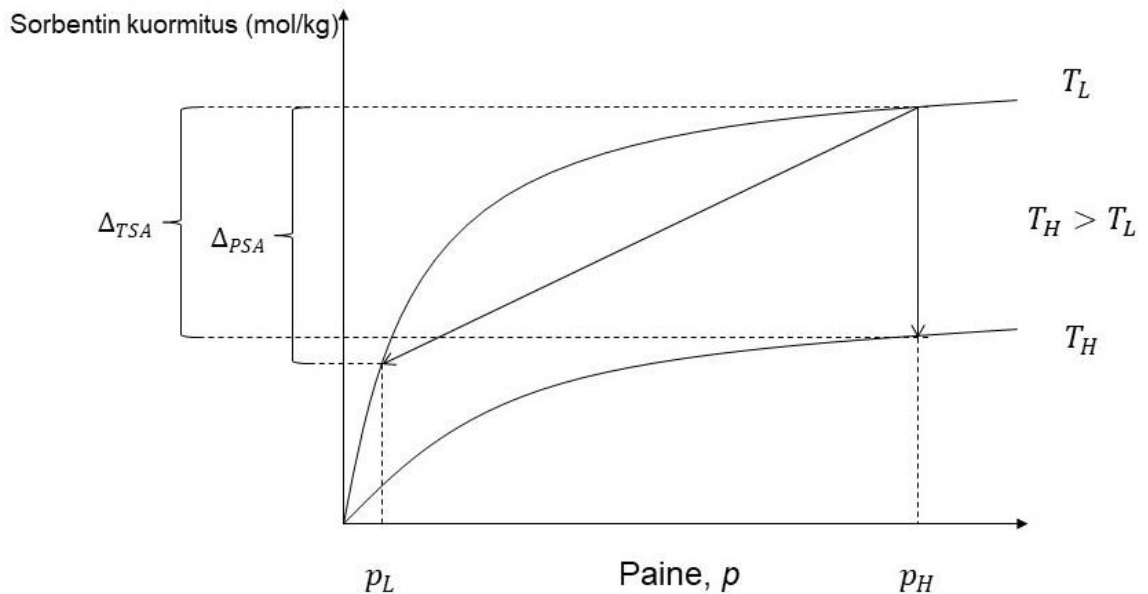
$$\theta_{eq} = \frac{KP}{1 + KP}, \quad (9)$$

jossa  $K$  on niin sanottu Langmuir vakio [6]

$$K = \frac{\alpha e^{\frac{Q}{RT}}}{\beta(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}. \quad (10)$$

Adsorptio on aina eksotermisen reaktio, jolloin aktivaatioenergia yhtälössä on aina positiivinen. Sen seurauksena lämpötilan noustessa Langmuir vakion arvo pienenee. Langmuir vakion muutos vaikuttaa myös peittoasteeseen ja sitä kautta sorbentin adsorptiokykyyn siten, että lämpötilan noustessa peittoaste pienenee ja adsorptiokyky kasvaa. Paineen nousu taas nostaa peittoasteen arvoa. [6]

Sorbentin adsorptiokapasiteettia paineen ja lämpötilan funktiona kutsutaan työkapasiteetiksi ( $\Delta$ ), joka määrittää kuinka monta moolia kaasua voi adsorboitua kilogrammaa sorbenttia kohden. Työkapasiteetti määritellään Langmuir isotermeistä paine- (PSA, pressure swing adsorption) tai lämpötilaeron (TSA, temperature swing adsorption) perusteella kuvan 2 mukaisesti. [9]

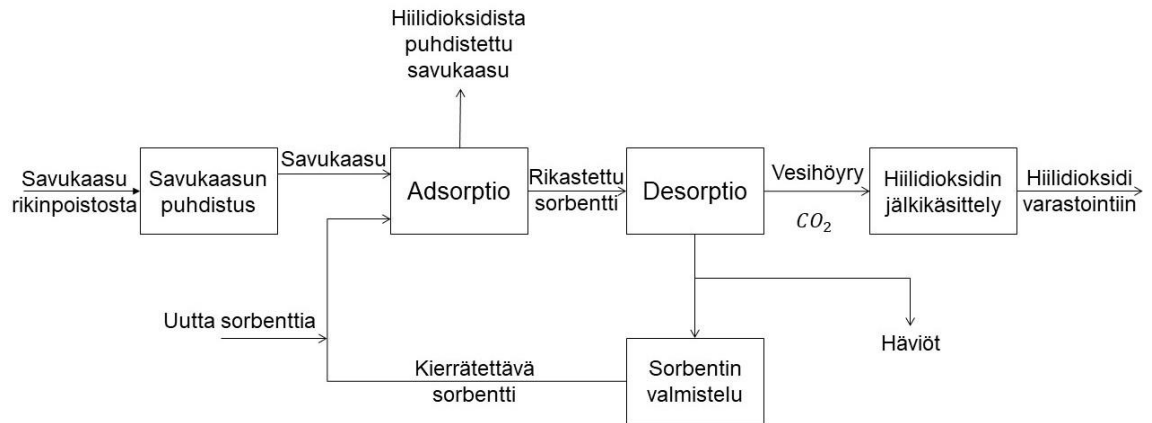


**Kuva 2.** Adsorptiokapasiteetin määrittäminen lämpötilan ja paineen muuttuessa Langmuir isotermien avulla (muokattu lähteestä [6])

Paineen ja lämpötilan muutos vaikuttaa siis sorbentin adsorptiokapasiteettiin kuvan 2 mukaisesti. Tämän seurauksena hiilidioksidin talteenotto adsorptiolla on mahdollista toteuttaa joko painetta tai lämpötilaa muuttamalla [10].

## 2.2.2 Adsorptioprosessi

Adsorptioprosessissa savukaasun sisältämä hiilidioksidi saadaan kerättyä talteen adsorptio-desorptiosykliillä. Ennen sykliä savukaasusta on kuitenkin poistettava rikki, joka on haitallista sorbenteille. Materiaalikustannusten minimoimiseksi sorbentti pyritään kierrättämään prosessissa mahdollisimman tehokkaasti ilman materiaalihäviöitä. [10] Adsorption prosessikaavio on esitelty kuvassa 3.



**Kuva 3.** Prosessikaavio hiilidioksidin talteenotosta adsorptiomenetelmällä (muokattu lähteestä [10])

Tyypillisessä adsorptioprosessissa savukaasu tulee puhdistusyksikköön kuvan 3 mukaisesti rikinpoistosta ja se täytyy jäähdyttää noin 40-70 asteiseksi ennen adsorptio-desorptiosyklin suorittamista. Adsorptiossa savukaasun sisältämä hiilidioksidi kiinnittyy sorbenttiin ja puhdistettu savukaasu voidaan johtaa ilmakehään. Rikas sorbentti johdetaan desorptiovaiheeseen, jossa tapahtuu sorbenttien regenerointi, eli siinä hiilidioksidi irrotetaan sorbentista lämpöä nostamalla tai painetta laskemalla. Tämän jälkeen hiilidioksidi johdetaan jälkikäsittelyyn, jossa sen sisältämä kosteus poistetaan ja se paineistetaan ylikriittiseksi kuljetusta ja varastointia varten. Prosessin tehokkuuden maksimoimiseksi käytetty sorbentti pyritään kierrättämään mahdollisimman hyvin. Käytetty sorbentti valmistellaan uuteen sykliin palauttamalla se alkutilaansa joko jäähdyttämällä tai paineistamalla sitä. Valmistelun jälkeen sorbentti johdetaan takaisin adsorptio-desorptiosykliin ja siihen lisätään uutta sorbenttia mahdollisten häviöiden korvaamiseksi. [10] Tunnettuja prosessissa käytettäviä adsorptiomekanismeja on kolme erilaista [9].

### 2.2.3 Adsorptiomekanismit

Paineen muutoksessa tapahtuva adsorptio (PSA, pressure swing adsorption) perustuu voimakkaaseen paineen laskemiseen. Prosessissa hiilidioksidi adsorboituu sorbenttiin

korkeassa paineessa ja paineen laskeminen saa hiilidioksidin irtoamaan sorbentista. Hiilidioksidin irrottamista painetta alentamalla kutsutaan myös sorbentin regeneraatioksi, jossa sorbentti puhdistetaan hiilidioksidista ja se voidaan kierrättää takaisin prosessiin. [9]

Paineen muutokseen perustuva mekanismi on myös tyhjiön avulla suoritettava adsorptio (VSA, vacuum swing adsorption). Erona PSA:han on se, että hiilidioksidin adsorboituminen tapahtuu ympäristön paineessa ja sorbentin regenerointi matalassa, alle 1 barin paineessa. [9]

Kolmas adsorptiomekanismi on lämpötilan muutoksessa tapahtuva adsorptio (TSA, temperature swing adsorption). Siinä hiilidioksidin adsorptio tapahtuu matalassa lämpötilassa ja sorbentin regenerointi suoritetaan nostamalla lämpötilaa tyypillisesti noin 30-50 astetta [9].

Prosessin tehokkuutta voidaan säädellä muuttamalla adsorptiosyklin kestoa  $t_c$  yhtälön

$$q = \frac{m_{abs}\Delta}{t_c}, \quad (11)$$

mukaan, jossa  $q$  on rikastetun sorbentin muodostumisnopeus,  $m_{abs}$  on sorbentin massa ja  $\Delta$  on sorbentin adsorptiokapasiteetti. Lyhentämällä adsorptiosykliä voidaan sorbentin massaa pienentää, jolloin kustannuksia saadaan minimoitua. Lisäksi nopea sykli ehkäisee sorbenttikerroksen kuumenemista, jonka seurauksena adsorptiokapasiteetti pienenee ja prosessin tehokkuus laskee. [6]

## 2.2.4 Materiaalivalinnat adsorptiossa

Savukaasun puhdistamisessa käytettävät sorbentit ovat tyypillisesti matalan lämpötilan sorbentteja. Materiaalivalinnassa tärkeimpänä ominaisuutena on sorbentin adsorptiokapasiteetti, joka kertoo, kuinka monta moolia hiilidioksidia on mahdollista sitoa



kilogrammaan sorbenttia. [11] Taulukkoon 1 on listattu tunnetuimpia sorbentteja ja niiden ominaisuuksia. Lisäksi on taulukoitu hiilidioksidin adsorptiotapa kyseiseen sorbenttiin.

Taulukko 1. *Fysikaalisessa adsorptiossa käytettävien sorbenttien vertailua [11]*

Sorbentti	Toimintalämpötila (°C)	Toimintapaine (atm)	Adsorptiokapasiteetti (mol/kg)	Adsorptiotapa
Zeoliitit	≤100	1	≤4,9	Fysikaalinen
Aktiivihielet	≤80	1	≤3,5	Fysikaalinen
Metalli-orgaaniset runkorakenteet (MOF)	≤100	1	≤4,5	Fysikaalinen
Alkalimetallikarbonaattit	≤120	1	≤9,4	Kemiallinen
Amiinit	≤60	1	≤5,5	Kemiallinen

Taulukosta 1 huomataan, että alkalimetallikarbonaateilla on suurimmat adsorptiokapasiteetit. Pienimmät adsorptiokapasiteetit ovat aktiivihieillä. Aktiivihieiltä tarvitaan siis yli kaksinkertainen määrä verrattuna alkalimetallikarbonaattiin, jos halutaan erottaa saman verran hiilidioksidia.

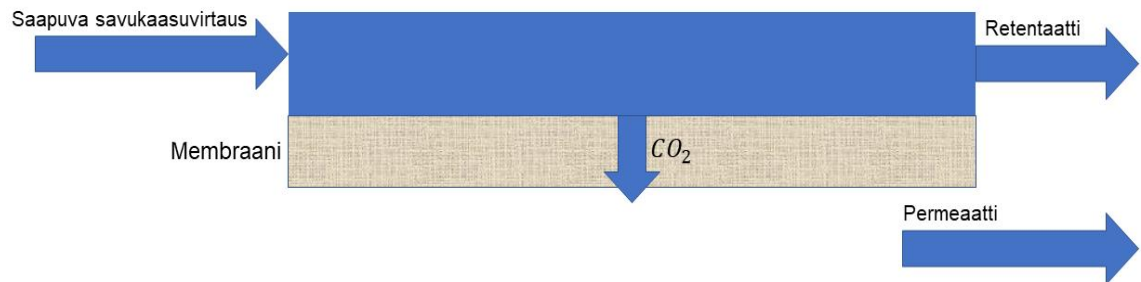
Materiaalivalintaan vaikuttavia ominaisuuksia ovat myös sorbentin adsorptiolämpö, koostumus, sekä huokoskoko ja -tilavuus. Ideaalisella sorbentilla olisi suuri hiilidioksidin adsorptiokapasiteetti, hyvä  $CO_2/N_2$  -selektiivisyys, se pitäisi olla helposti regeneroitavissa, sillä olisi hyvät massansiirto ominaisuudet ja lisäksi se kestäisi hyvin vesihöyryä ja happamia kaasuja. [9]

## 2.3 Membraanisuodatus

Membraanisuodatuksessa suodattimena toimii kalvo, eli membraani. Sen tehtävänä on erottaa kaasuvirtauksesta tietty komponentti fysikaalisten ja kemiallisten prosessien avulla. [6] Suodatus vaatii toimiakseen jonkin ajavan voiman kalvon yli. Tyypillisesti ajavana voimana on paine- tai pitoisuusero. [5] Membraanisuodatus on verrattain uusi kaasujen erotustekniikka. Ensimmäiset sovellukset olivat 1980-luvulla, jolloin hiilidioksidia ja muita happamia kaasuja saatiin erotettua maakaasusta membraanien

avulla mutta savukaasujen puhdistuksessa membraanisuoatusta on hyödynnetty vasta myöhemmin. [6]

Membraanisuoatuksessa savukaasu virtaa moduuliin, jossa hiilidioksidi erotetaan savukaasusta [6]. Moduulissa kaksi erillistä putkea on eroteltu suodatinkalvolla eli membraanilla. Savukaasun sisältämä hiilidioksidi suodattuu kalvon läpi ajavan voiman vaikutuksesta kuvan 4 mukaisesti ja muodostaa hiilidioksidipitoisen virtauksen, jota kutsutaan permeaatiksi. Hiilidioksidista puhdistettua savukaasua kutsutaan retentaatiksi. [5] Suoatuksen teknistaloudellisen kannattavuuden maksimoimiseksi prosessiin voidaan asentaa useampi moduuli peräkkäin, jolloin suoatatus tapahtuu useassa vaiheessa [12]. Kuvassa 4 on esitelty membraanisuoatuksen toimintaperiaate.



**Kuva 4.** Membraanisuoatuksen toimintaperiaate. Savukaasun sisältämä hiilidioksidi suodattuu membraanikalvon läpi muodostaen permeaattivirtauksen. Puhdistettu savukaasu eli retentaatti voidaan ohjata savupiipusta ilmakehään. (muokattu lähteestä [6])

Membraanisuoatuksessa käytettävien kalvomateriaalien tärkeimpiä ominaisuuksia ovat niiden läpäisevyys, selektiivisyys ja vakaa rakenne [5]. Kalvomateriaalien valintaan vaikuttavat puhdistettavan kaasun koostumus, prosessin olosuhteet ja halutut talteenoton parametrit. Hiilidioksidin pitoisuus savukaasuissa on tyypillisesti melko pieni, noin 10-15 %. Tästä johtuen savukaasuja puhdistettaessa membraanilla on oltava korkea selektiivisyys ja hyvä hiilidioksidin permeabiliteetti, eli läpäisevyys. Lisäksi kalvon täytyy kestää rikki- ja typpikaasuja sekä oltava kestäviä ja vakaita pitkällä aikavälillä. [12] Savukaasujen puhdistuksessa käytettävät kalvomateriaalit voidaan jakaa neljään eri tyyppiin: passiiviset membraanit, aktiiviset membraanit, membraanimatriisit ja kaasunestemembraanit [5].

### 2.3.1 Passiiviset membraanit

Passiivisessa membraanissa permeaatti kulkeutuu membraanin läpi paine- ja pitoisuuserojen voimasta. Passiivisen kuljetusmekanismin tehokkuutta voidaan arvioida permeaatin kyvyllä absorboitua membraaniin, sekä diffusoitua sen läpi. Liukoisuus ja diffusiviteetti määrittää membraanin läpäisevyyden suhteessa tarkasteltavaan molekyyliin. [6] Passiivisten membraanien etuna on sen helppo selektiivisyyden ja läpäisevyyden muokattavuus säätelämällä polymeerin kemiallista koostumusta. Toisaalta kaasun imeytyminen membraaniin aiheuttaa kalvon turpoamista ja plastisoitumista, mikä ajan mittaan tuhoaa membraanin. [5]

Permeaatin liukoisuutta ohjailee Henryn laki, jossa liuenneen permeaatin määrä väliaineessa on verrannollinen permeaatin osapaineeseen. Konsentraatio voidaan määrittää yhtälöllä

$$C_i = \frac{P_i}{K_{Hi}} = P_i K_i, \quad (12)$$

jossa  $C_i$  on liuenneen permeaatin  $i$  konsentraatio,  $P_i$  on permeaatin osapaine,  $K_{Hi}$  on Henryn lain vakio ja  $K_i$  on permeaatin liukoisuus. Hiilidioksidille liukoisuus voidaan täten kirjoittaa

$$K_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{P_{CO_2}} = \frac{1}{K_{HCO_2}}. \quad (13)$$

Fickin ensimmäisen lain mukaan diffuusiota membraanin läpi voidaan arvioida yhtälöllä

$$J_{CO_2} = \frac{D_{CO_2} \Delta C_{CO_2}}{L}, \quad (14)$$

jossa  $J_{CO_2}$  on hiilidioksidin vuo membraanin läpi,  $D_{CO_2}$  on hiilidioksidin diffusiviteetti membraanissa,  $\Delta C_{CO_2}$  on hiilidioksidin konsentraatioero membraanin ylä- ja alaosassa ja  $L$  on membraanin paksuus. Korvaamalla  $\Delta C_{CO_2}$  yhtälön 13 avulla saadaan vuo kirjoitettua paine-eron ja liukoisuuden avulla

$$J_{CO_2} = \frac{K_{CO_2} D_{CO_2} \Delta P_{CO_2}}{L}, \quad (15)$$

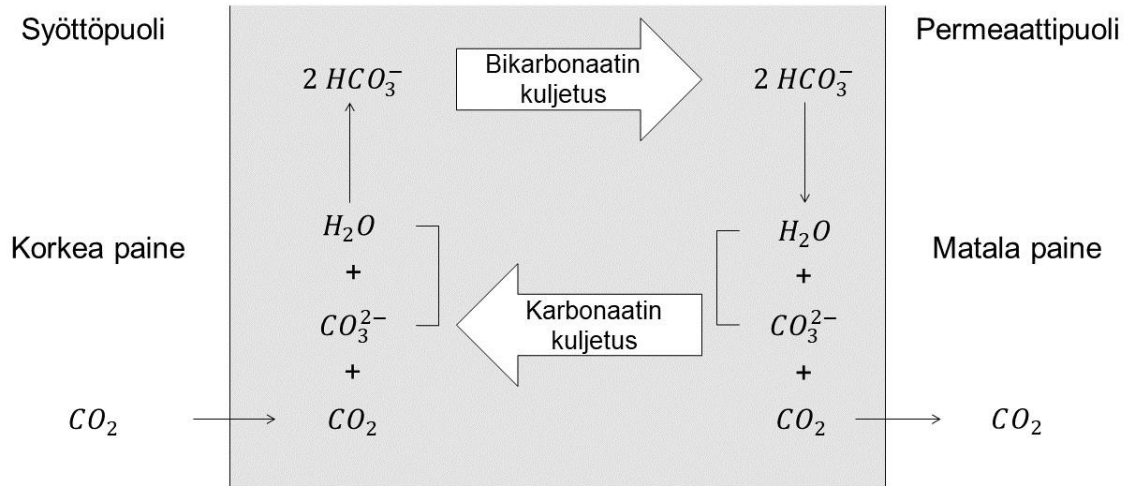
jossa  $\Delta P_{CO_2}$  on hiilidioksidin paine-ero membraanin ylä- ja alapuolella. [6] Passiivisen membraanin selektiivisyyttä voidaan arvioida kahden eri kaasukomponentin vuosuhteella

$$\alpha_{\frac{i}{j}} = \frac{J_i}{J_j}, \quad (16)$$

jossa  $\alpha_{\frac{i}{j}}$  on membraanin selektiivisyys ja  $J_i, J_j$  ovat komponenttien  $i$  ja  $j$  vuot membraanin yli [5].

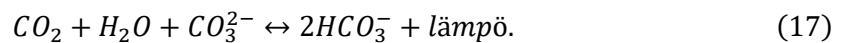
### 2.3.2 Aktiiviset membraanit

Aktiivisessa membraanissa liukenemisen ja diffuusion lisäksi on niin sanottu aktiivinen kuljetusmekanismi, joka parantaa kalvon läpäisevyyttä ja selektiivisyyttä. Tyypillisiä aktiivisia membraaneja ovat esimerkiksi polyvinyylialkoholi tai selluloosa-asetaatti. Membraanin huokosissa on niin sanottuja kantajamolekyylejä nestefaasissa. [5] Kantajamolekyylinä voi olla esimerkiksi puhdas vesi. Kantajamolekyylin kanssa hiilidioksidi muodostaa bikarbonaatti sidoksen membraanin syöttöpuolella. Syntynyt sidos diffusoituu membraanin läpi sidoksen pitoisuuseron ja paine-eron aiheuttamasta voimasta ja permeaattipuolella sidos purkautuu käänteisellä reaktiolla vapauttaen hiilidioksidin permeaattivirtaukseen. [6] Kuvassa 5 on esitetty aktiivisen membraanin toimintaperiaate selluloosa-asetaatti membraanissa, jossa kantajana on vesipitoinen karbonaattiliuos.



**Kuva 5.** Selluloosa-asetaatti membraani on esimerkki aktiivisesta membraanista. Hiilidioksidi muodostaa bikarbonaatin karbonaattiliuoksen kanssa, joka diffusoituu membraanin läpi. Permeaattipuolella hiilidioksidi vapautuu permeaattivirtaukseen käänteisellä reaktiolla (muokattu lähteestä [6])

Kuvassa 5 tapahtuvassa reaktiossa hiilidioksidi liukenee karbonaattiliuokseen, joka toimii tässä tapauksessa kantajana, muodostaen bikarbonaattianioneja seuraavan reaktioyhtälön mukaan [6]



### 2.3.3 Membraanimatriisit

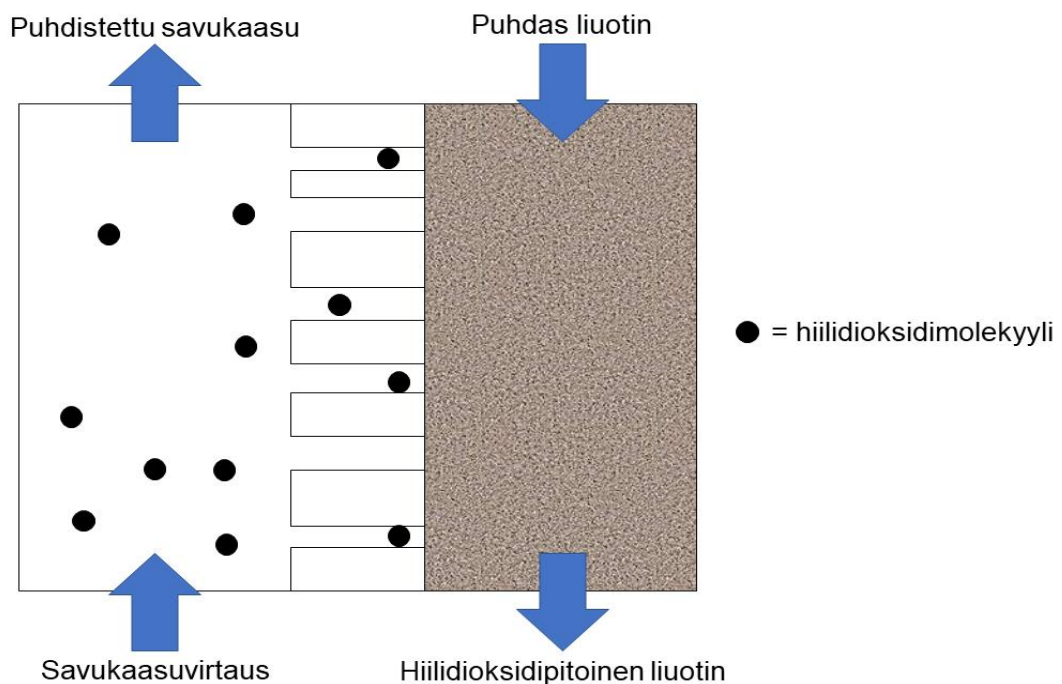
Membraanimatriisit ovat sekoituksia epäorgaanisista ja orgaanisista materiaaleista. Ideana on yhdistää halvat orgaaniset kalvot hyvän selektiivisyyden, läpäisevyyden ja stabiiliuden omaaviin epäorgaanisiin kalvoihin. [2] Epäorgaanisena materiaalina orgaanisen polymeerikalvon seassa voidaan käyttää esimerkiksi zeoliittejä, hiilinanoputkia tai metalliorgaanisia runkorakenteita (MOF, metal organic framework), jotka toimivat molekyyliseuloina kalvon sisällä [5].

Epäorgaanisten materiaalien yhdistämisen polymeerikalvoon on havaittu parantavan membraanin läpäisevyyttä ja selektiivisyyttä, sekä estävän hiilidioksidin aiheuttamaa polymeerin plastisoitumista. Membraanimatriisin suorituskyvyn kannalta tärkeää on

epäorgaanisten komponenttien kiinnittyminen polymeeriin siten, että membraanin sisään ei jää tyhjiöitä, jotka heikentävät membraanin selektiivisyyttä. [5]

### 2.3.4 Kaasu-nestemembraanit

Kaasu-nestemembraanissa tarkoituksena on yhdistää onttokuitukalvo ja absorboiva liuotin, kuten esimerkiksi monoetanoliamiini (MEA) [5]. Kalvon huokoskoko on tyypillisesti luokkaa 10-200 nm [6] ja materiaalina voidaan käyttää esimerkiksi polypropyleeniä [5]. Kaasu-nestemembraanissa kalvolla itsessään ei ole selektiivisyyttä, vaan kaasun erotus tapahtuu absorptiolla kalvon permeaattipuolella virtaavaan liuokseen. Suodatuksen jälkeen hiilidioksidi voidaan erottaa liuoksesta haihduttamalla se haihdutuskolonissa, kuten perinteisessä amiinipesussakin [6]. Kuvassa 6 on esitetty kaasu-nestemembraanin toimintaperiaate.



**Kuva 6.** Kaasu-nestemembraanin toimintaperiaate. Prosessissa hiilidioksidi absorboituu kalvon permeaattipuolella virtaavaan liuottimeen huokosten läpi. (muokattu lähteestä [6])

Kaasu-nestemembraanien haasteena on kalvon vettäminen, jolloin kaasun tilavuus huokosissa pienenee ja massan siirto kalvon yli heikkenee [5]. Vettäminen estämiseksi on pyritty löytämään uusia kalvomateriaaleja ja esimerkiksi teflonin on havaittu toimivan perinteistä polypropyleeniä paremmin. Se on kuitenkin huomattavasti perinteisiä

onttokuitukalvoja kalliimpaa ja näin ollen viimeaikaiset tutkimukset ovat keskittyneet enemmän vaihtoehtoisten liuosten löytämiseen. [6]

### 3. MENETELMIEN VERTAILU

Hiilidioksidin talteenottoon on olemassa jo useita vaihtoehtoja. Talteenoton asentaminen voimalaitokseen on kuitenkin yrityksille iso investointi ja sen energiantensiivisyys vaikuttaa merkittävästi voimalaitoksen toimintaan esimerkiksi heikentämällä energiantuotantoa ja kasvattamalla käyttökustannuksia [4].

Tässä luvussa tarkoituksena on vertailla menetelmien teknisiä ominaisuuksia ja niiden vaikutuksia voimalaitoksen toimintaan. Huomio kiinnittyy etenkin talteenoton tehonkulutukseen, hyötysuhteen alenemaan, sekä investointi- ja käyttökustannuksiin, jotka pitävät sisällään myös huoltokustannukset. Lisäksi pohditaan, kuinka tekniikoita olisi mahdollista kehittää niin, että hiilidioksidin talteenotosta tulisi taloudellisesti kannattavaa toimintaa.

#### 3.1 Tekniset ominaisuudet

Hiilidioksidin talteenottomenetelmien tärkeimpiin parametreihin lukeutuvat menetelmän selektiivisyys, prosessin kuluttama teho ja sen seurauksena prosessin vaikutus voimalaitoksen hyötysuhteeseen. Teoreettisia laskelmia tehtäessä hiilidioksidin talteenottoaste ja puhtaus asetetaan tyypillisesti haluttuun arvoon ja sen perusteella lasketaan, kuinka paljon energiaa vaaditaan, että kyseiset arvot olisivat saavutettavissa. Yleiset tavoitearvot ovat talteenottoasteelle 90 % ja puhtaudelle 95%. [13]

Teknisiä ominaisuuksia vertailtaessa on tärkeä ottaa huomioon minkälainen ja kuinka tehokas voimalaitos on ollut tutkimuksen kohteena. Vertailussa on pyritty etsimään samaa polttoainetta käyttäviä ja teholtaan saman suuruisia laitoksia. Vertailua yhtä tehokkaista laitoksista oli hankala löytää ja tämän takia vertailu on tehty suhteellisilla arvoilla. Kaikissa vertailtavissa menetelmissä polttoaineena on kivihiili ja kattilatyyppit ovat hiilipölykattiloita. Taulukossa 2 on esitettyä eri hiilidioksidin talteenottomenetelmien vertailu.



Taulukko 2. *Hiilidioksidin talteenottomenetelmien vertailu. Menetelmän perään on laitettu sulkuihin prosessissa käytetty materiaali (tiedot lähteistä [10,13,14,15])*

Menetelmä	Tutkimuksessa käytetyn voimalaitoksen nettosähköteho (MW)	Hiilidioksidin talteenotto (%)	Hiilidioksidin puhtaus (%)	Hyötysuhteen alenema (%)	Absoluuttinen ja suhteellinen sähkötehon alenema (MW/%)
Amiinipesu (MEA) [13]	750,7	90,0	100	10,9	177/24
PSA (zeoliitti 5A) [13]	750,7	90,2	95,1	10,3	171/23
TSA (MOF) [10]	608	90	-	7	110/18
TSA (amiini) [10]	608	90	-	10	157/26
Membraanisudatus (polyvinyyliamiini) [15]	754	90	95	10	166,4/22

Taulukkoon 2 kerätyt tiedot osoittavat, että hiilidioksidin talteenotolla on todella suuri vaikutus voimalaitoksen tuottamaan energiaan. Sähkötehon alenema vaihtelee välillä 110-177 MW, mikä tarkoittaa prosentuaalisesti noin 18-26 %: a. Prosentuaalisesti suurin sähkötehon alenema, lähes 26 %, on lämpötilan muutoksessa tapahtuvalla adsorptiolla (TSA, Temperature swing adsorption) käytettäessä amiinia sorbenttina. Pienin suhteellinen sähkötehon alenema, noin 18 %, on metalliorganisia runkorakenteita (MOF) käytävällä TSA-prosessilla. Suuren eron TSA-prosesseille tekee eri sorbenttien reaktiolämmöt. Sorbentin regenerointi vaatii lämpötilan muutoksen ja mitä pienempi sorbentin reaktiolämpö on, sitä pienempi lämpötilan muutos vaaditaan. Amiinilla reaktiolämpö on  $64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CO}_2}$  kun metalliorganilla se on  $39 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CO}_2}$ . Tämän seurauksena amiini vaatii regenerointiin 50 asteen lämpötilan muutoksen, kun metalliorgaani tarvitsee vain 30 asteen muutoksen. [10]

Taulukon 2 hyötysuhteella tarkoitetaan saadun nettosähkötehon ja kattilaan syötetyn polttoaineen sisältämän lämpötehon suhdetta. Pienin hyötysuhteen alenema 7 % saavutetaan TSA-prosessilla sorbenttina metalliorganit. Amiinipesu näyttäisi vaikuttavan eniten nettohyötysuhteeseen alentamalla sitä jopa 10,9 %.

Talteenoton tutkimisen ja kehittämisen kannalta kiinnostava tieto on, mikä on suurin tehonkuluttaja talteenotto-prosessissa. Absorptio- ja adsorptiomenetelmissä suurimmat tehohäviöt tulevat talteenotossa käytettävän materiaalin regeneroinnista koska hiilidioksidin irrottaminen materiaalista vaatii suuren lämpötilan- tai paineenmuutoksen saadakseen aikaan reaktion, jolla hiilidioksidin ja materiaalin välinen sidos purkautuu [10,13]. Esimerkiksi amiinipesussa selvästi yli puolet, eli 113,5 MW, tulee prosessihöyryn hyödyntämistä liuottimen regeneroinnissa, kun taas paineen muutos adsorptiossa (pressure swing adsorption, PSA) hiilidioksidin erotukseen vaadittava paineenmuutos vie 102,8 MW tehoa ollen suurin tehohäviö prosessissa [13]. Membraanisuuodatus vaatii toimiakseen paine-eron kalvon yli ja paine-ero saadaan aikaiseksi kaasukompressorilla ja tyhjiöpumpulla. Ne ovatkin membraanisuuodatuksen suurimmat energiankuluttajat lähes 60 % osuudella kokonaiskulutuksesta. [15]

Hiilidioksidin talteenoton optimoinnissa on tärkeää ottaa huomioon materiaalin ominaisuudet ja sen mukaan säätää tarvittavat paineen ja lämpötilan muutokset optimaaliseksi niin, että haluttu talteenottoaste ja hiilidioksidin puhtaus voidaan saavuttaa. Talteenottoaste ja hiilidioksidin puhtaus kytkeytyvät toisiinsa tyypillisesti siten, että mitä suurempi talteenottoaste halutaan, sitä enemmän tuotteessa on epäpuhtauksia, jos energiankulutus halutaan pitää vakiona. [13]

### **3.2 Investointi- ja käyttökustannukset**

Menetelmien vertailussa on teknisten ominaisuuksien lisäksi syytä ottaa huomioon myös taloudelliset haasteet. Hiilidioksidin talteenoton asentaminen voimalaitokseen on suuri investointi ja voi jopa kaksinkertaistaa voimalaitoksen rakennuskustannukset [4]. Tyypillinen vertailutapa menetelmille on niin sanottu LCOE-laskentamenetelmä (levelized cost of electricity), jonka avulla voidaan vertailla eri menetelmien sähköntuotantohintoja. Se ottaa huomioon laitteiston asennus-, ylläpito- ja polttoainekustannukset sekä tuotetun energian määrän. Rahoituksesta aiheutuvat kustannukset jäävät LCOE-laskennassa huomiotta. [3] Tällä tavalla saadaan tasapuolinen vertailu, joka keskittyy nimenomaan laitteiston asentamisesta ja käytöstä aiheutuviin kustannuksiin. Taulukossa 5 on suoritettu teknistaloudellista vertailua eri menetelmien välillä.

Taulukko 3. *Hiilipölykattiloihin asennettujen hiilidioksidin talteenottomenetelmien teknistaloudellinen vertailu. Taulukossa menetelmän perään on sulkuihin merkitty tutkimuksessa käytetty materiaali. Voimalaitosten kokoerojen takia taulukossa on kerrottu nettoteho, ilman hiilidioksidin talteenottoa ja talteenoton kanssa. LCOE-hinta kertoo LCOE-laskentamenetelmällä (levelised cost of electricity) saadun tuotetun energian hinnan. (tiedot lähteistä [3,10,14])*

Menetelmä	Voimalaitoksen nettoteho (MW) ei CCS/CCS	Investointikustannukset (milj. €)	LCOE-hinta (€/MWh)	Hiilidioksidin talteenoton kustannukset (€/t <sub>CO2</sub> )
Amiinipesu (monoetanoliamiini) [3]	450,8/341,8	829,7	24,8	33,6
Membraanisuodatusta (polymeeri) [14]	555,5/439,1	277,5	28,2	44,7
TSA (MOF) [10]	608/498	–	35,2	–
TSA (Amiini) [10]	608/451	–	44,2	–

Taulukossa 5 esitetyn vertailun perusteella tunnetuin talteenottomenetelmä amiinipesu on teknistaloudellisesti edelleenärkevin valinta hiilidioksidin talteenottoon, vaikka investointikustannukset näyttäisivätkin olevan huomattavasti esimerkiksi membraanisuodatusta isommat. Vertailussa olleet menetelmät ovat hieman eri kokoihin voimalaitoksiin asennettuja mutta tulokset ovat silti hyvin suuntaa antavia eri menetelmien asennus- ja käyttökustannuksista.

Hiilidioksidille on määritelty päästökauppahinta, jolla yritykset voi tehdä kauppaa talteen otetusta hiilidioksidista. Tämän hetkinen hinta on noin 21 €/t<sub>CO2</sub> ja ennusteiden mukaan hinta tulee nousemaan noin 2 % vuosittain. [3] Päästökauppahinta onkin yksi merkittävimmistä tekijöistä hiilidioksidin talteenoton taloudelliseen kannattavuuteen. Taulukossa 3 esitetyt hiilidioksidin talteenoton kustannukset ottavat huomioon talteenoton asennuksesta ja käytöstä aiheutuvat kustannukset ja lisäksi huomioivat talteenotosta aiheutuvat menetykset energiantuotannossa [3]. Päästökauppahintaa ja taulukossa 3 esitettyjä hiilidioksidin talteenoton hintoja vertailtaessa huomataan, että nykyaikaisilla sovelluksilla ja kauppahinnoilla hiilidioksidin talteenottoon investointi ei näyttäisi olevan kannattavaa ainakaan ennen kuin päästökauppahinta ylittäisi taulukossa 3 esitetyn kustannusarvion 33,6 €/t<sub>CO2</sub> amiinipesulle. Edellä esitetyn arvion mukaan päästökauppahinnan vuosittaisesta 2 %:n korotuksesta hiilidioksidin talteenotosta tulisi kannattavaa vasta noin 24 vuoden päästä olettaen, että talteenoton kustannukset pysyisivät vakioina. Todellisuudessa luvut ovat kuitenkin vielä huomattavasti suurempia,

koska tässä tutkimuksessa ei huomioida ollenkaan hiilidioksidin kuljetuksesta ja varastoinnista aiheutuvia kustannuksia. Joidenkin laskelmien mukaan päästökauppahinnan tulisi nousta jopa 110 €/t<sub>CO2</sub>, että polton jälkeisestä hiilidioksidin talteenotosta tulisi taloudellisesti kannattavaa [3].

Talteenoton kustannusten pienentämiseksi talteenoton energiatehokkuutta olisi parannettava optimoimalla painetta, lämpötilaa, sekä materiaalikustannuksia. Materiaalien kestävyys ja niiden mahdollisimman tehokas kierrätys on tärkeässä roolissa prosessin optimoinnin kannalta. Esimerkiksi amiinipesussa liuotinta kiertää prosessissa 13 kilotonnia tunnissa ja häviöitä aiheutuu 1,5 kg/t<sub>CO2</sub> [15]. Materiaalivirrat ovat siis varsin suuria mutta ainakin yleisimmässä menetelmässä amiinipesussa ollaan jo hyvällä tasolla liuottimen kierrättämisessä.

Membraanisuodatuksessa käytettävien kalvojen elinikä on yleensä noin 5-10 vuotta ja esimerkiksi taulukossa 5 olevan membraanisuodatuksen materiaalikustannusten arvo on yksistään 39,1 miljoonaa euroa, joka on koko hiilidioksidin talteenoton aiheuttamista kustannuksista 14 %, kun tutkimuksessa käytetty hinta-arvio membraanille on 80 €/m<sup>2</sup> [14]. Materiaalikustannusten lisäksi membraanisuodatuksen kuluja lisää paljon energiaa vievät kompressorit ja tyhjiöpumput. Suodatusprosessia on mahdollista säädellä muuttamalla membraanin pinta-alaa tai paine-eroa membraanin yli. Suuremmalla paine-erolla pystytään membraanin pinta-alaa pienentämään ja toisinpäin pinta-alaa kasvattamalla voi paine-ero olla pienempi. [15] Tärkeää onkin optimoida paine-eron ja pinta-alan suhde huomioimalla paine-eron tuottamisesta aiheutuva energiankulutus ja kalvon elinikä sekä hinta siten, että talteenotosta tulisi taloudellisesti mahdollisimman kannattavaa.

## 4. TULEVAISUUS

Hiilidioksidin talteenottoa on tutkittu paljon mutta teollisuudessa siitä löytyy vain yksittäisiä kokemuksia. Lukuisia simulointeja eri talteenottomenetelmistä on suoritettu ja ne ovat osoittaneet, että hiilidioksidin talteenotolla voisi olla potentiaalia teollisen mittakaavan toimintaan. Talteenotosta aiheutuu kuitenkin niin suuret kustannukset yrityksille, että sen yleistyminen teollisuudessa vaatii toimia myös poliittisilta päättäjiltä. Fossiilisten polttoaineiden osuus maailman energiantuotannosta on tällä hetkellä noin 85 %, eikä sen osuus ole merkittävästi laskemassa, kun esimerkiksi Kiinaan ja Intiaan rakennetaan jatkuvasti lisää hiilivoimalaitoksia [16].

Fossiilisilla polttoaineilla tuotetun energian korvaaminen uusiutuvilla energianlähteillä tulevaisuudessa tulee olemaan haastavaa. Hyvänä esimerkkinä on Kiina, jossa käytetään globaalisti eniten aurinkoenergiaa, mutta silti optimistisissakin skenaarioissa aurinkoenergian osuus verrattuna hiilellä tuotettuun energiaan olisi vain noin 2 % vuonna 2050 [16]. Uusiutuvien energianlähteiden hyödyntäminen hiilidioksidin talteenoton kanssa voisi olla yksi tulevaisuuden ratkaisu. Tutkimusta on tehty esimerkiksi aurinkoenergian hyödyntämisessä amiinipesuprosessissa. Aurinkoenergian avulla on mahdollista vähentää liuottimen regenerointiin kuluva energia ja näin ollen pienentää prosessin tehohäviöitä jopa 38 MW. [17]

Hiilidioksidin kehitysnäkymät liittyvät voimakkaasti uusien liuottimien, sorbenttien ja membraanien kehittämiseen. Materiaalikustannusten ja talteenoton energiankäytön pienentyminen alentaisi kokonaiskustannuksia, jolloin yritysten halukkuus investoida hiilidioksidin talteenottoon voisi kasvaa. Tärkeimpiä talteenotto-prosessin tehokkuuteen, sekä materiaalikustannuksiin vaikuttavia ominaisuuksia ovat selektiivisyys, lämmönkestävyys ja regeneraatiokyky [6].

Vaikka talteenoton kehitysnäkymät perustuvat pääasiassa nykyisten menetelmien ja materiaalien kehittämiseen, on joitain uusiakin menetelmiä kehitetty. Yksi potentiaalinen menetelmä on kryogeeninen talteenotto etenkin yhdistettynä membraanisuodatukseen. Se perustuu niin sanottuun Joule-Thomsonin vaikutukseen, jossa korkea paineisen kaasun adiabaattinen laajeneminen aiheuttaa kaasun voimakkaan jäähtymisen. Kaasun jäähtyessä tarpeeksi hiilidioksidi muuttuu nestemäiseksi ja se saadaan kerättyä talteen.

Membraani-kryogeeni talteenottoprosessilla on saavutettu tutkimuksissa pienempiä energiankulutuksen arvoja ja parempia talteenottoasteita kuin normaalilla membraanisuodatuksella tai amiinipesulla. Toistaiseksi yhtään kaupallista sovellusta ei kryogeenisellä membraanisuodatuksella ole mutta potentiaalia kaupallistumiseen sillä on. [15]

Hiilidioksidin talteenotolla itsessään ei saada vähennettyä nykyistä hiilidioksidipitoisuutta ilmakehässä, vaan hillitään pitoisuuden kasvamista. Sen sijaan, jos talteenottoa hyödynnetään bioenergiantuotannossa (BECCS, bio-energy with carbon capture and storage), saadaan hiilidioksidin pitoisuutta ilmakehässä pienennettyä. [16] Hiilidioksidipitoisuuden aleneminen on riippuvainen voimalaitoksen käyttöasteesta mutta esimerkiksi 500 MW pölypolttolaitoksella, jossa polttoaineena on biomassa, voitaisiin 100 % käyttöasteella vähentää hiilidioksidipitoisuutta jopa 1100 kilotonnia vuodessa [18]. Bioenergiantuotannon lisääntymisen myötä BECCS voisi olla potentiaalinen tulevaisuuden ratkaisu uudistuvassa ja vähäpäästöisemmässä energiakentässä.

## 5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä tarkoituksena oli tutkia kirjallisuutta hyödyntäen hiilidioksidin polton jälkeisiä talteenottomenetelmiä ja suorittaa teknistaloudellista vertailua niiden välillä. Tutkimuksen kohteina olivat kolme tunnetuinta menetelmää: kemiallinen absorptio, adsorptio kiinteillä sorbenteilla ja membraanisuodatus. Työssä tutkittiin niihin liittyvää teoriaa, materiaaleja ja sovelluksia. Lisäksi tehtiin suppea katsaus hiilidioksidin tulevaisuudennäkymiin pohtimalla sen roolia tulevaisuuden energiantuotannossa ja tutkimalla talteenoton kehitysnäkymiä. Tavoitteena oli selvittää talteenottomenetelmien eroavaisuuksia ja soveltuvuuksia voimalaitosprosesseihin.

Polton jälkeisessä hiilidioksidin talteenotossa tarkoituksena on kerätä poltossa syntyvä hiilidioksidi talteen savukaasuista. Se mahdollistaisi fossiilisten polttoaineiden puhtaamman käytön ja tämän myötä ehkäisisi ilmastonmuutosta. Uusia menetelmiä talteenottoon on yritetty kehitellä, mutta potentiaalisia kaupallisia teknologioita ovat toistaiseksi vain kemiallinen absorptio, adsorptio kiinteillä sorbenteilla ja membraanisuodatus. Nämäkin teknologiat vaativat kuitenkin vielä paljon kehitystä, etenkin kustannusten osalta, että ne voisivat kasvaa kaupallisiksi sovelluksiksi. Toistaiseksi hiilidioksidin talteenotosta on vain yksittäisiä teollisuuden käyttökokeuksia ja nekin ovat pääosin vain kemiallisen absorption sovelluksesta amiinipesusta.

Menetelmien teknisten ominaisuuksien vertailussa metalliorgaanisia runkorakenteita hyödyntävä TSA-prosessi nousi selvästi yli muiden 7 %:n hyötysuhteen alenemalla ja 18 %:n sähkötehon alenemalla. Vastaavat luvut esimerkiksi amiinipesulle olivat 10,9 %:a ja 24 %. Taloudellisesti amiinipesu oli kuitenkin selvästi muita edellä, kun sen LCOE-hinta oli 24,8 €/MWh kun toiseksi parhaan eli membraanisuodatuksen LCOE-hinta oli 28,2 €/MWh. Amiinipesulle hiilidioksidin talteenoton hinnaksi saatiin 33,6 €/t<sub>CO2</sub>.

Tulevaisuudessa tutkimus olisikin hyvä keskittää etenkin materiaalien kehittämiseen ja prosessisuunnitteluun, joita kehittämällä talteenoton kustannukset voisi laskea. Investointikustannukset ainakin membraanisuodatuksella vaikuttaisivat olevan huomattavasti amiinipesua pienemmät, joten käyttökustannusten alentaminen nostaisi membraanisuodatuksen haastamaan amiinipesua taloudellisessa kannattavuudessaan.

Pelkällä teknologian kehityksellä hiilidioksidin talteenotosta on kuitenkin haastavaa tehdä taloudellisesti kannattavaa, vaan se vaatii myös päästökauppahinnan nostamista.

Nykyisellä päästökauppahinnalla hiilidioksidin talteenotosta on vaikeaa saada taloudellisesti kannattavaa toimintaa. Kannattavuuden nostamiseksi olisi hiilidioksidin päästökauppahintaa nostettava ainakin 15 eurolla tonnia hiilidioksidia kohti. Tämäkin hinnan nosto kattaisi vain pelkästä talteenotosta aiheutuvat kulut, mutta sen lisäksi kuluja aiheutuu myös kuljetuksesta ja varastoinnista. Kuljetus ja varastointi huomioiden päästökauppahintaa olisi joidenkin laskelmien mukaan nostettava jopa 90 euroa, että se voisi olla taloudellisesti kannattavaa. Hiilidioksidin talteenoton tulevaisuus ei siis ole täysin riippuvainen vain prosessien kehityksestä, vaan myös ylemmiltä päättäjiltä vaaditaan toimia.

Vaikka hiilidioksidin talteenotto saataisiin taloudellisesti kannattavaksi, olisi syytä pohtia, onko se pitkällä aikavälillä kestävä ratkaisu. Fossiilisia polttoaineita olisi hyvä pyrkiä vähentämään mutta jos hiilidioksidin talteenotto yleistyisi, kannustaisiko se yrityksiä enää panostamaan uusiutuvaan energiantuotantoon? Vaikka talteenoton avulla saataisiin hiilidioksidipäästöt alhaisiksi myös fossiililla polttoaineilla, ei se poistaisi esimerkiksi ehtyvien polttoainevarantojen ongelmaa. Lisäksi tulevaisuuden ongelmaksi voisi muodostua talteen otetun hiilidioksidin varastointi.

Hiilidioksidin talteenoton hyödyntäminen bioenergiantuotannossa voisi kuitenkin olla tulevaisuudessakin kestävä ratkaisu. Hiilidioksidipitoisuutta ilmakehässä on välttämätöntä saada pienennettyä, jos maapallon lämpenemistä halutaan hillitä ja BECCS:n avulla tämä onnistuisi. Tulevaisuudessa tutkimus voisikin kohdistua pääasiassa talteenoton ja bioenergian yhdistämiseen siten, että sitä olisi kannattavaa hyödyntää tulevaisuuden energiakentässä.

Nykyisillä teknologioilla hiilidioksidin talteenottoa olisi jo mahdollista hyödyntää laajemminkin teollisuudessa, mutta sen kallis hinta laskee yritysten kiinnostusta sitä kohtaan. Oikeilla poliittisilla päätöksillä talteenotosta olisi mahdollista tehdä kannattavaa toimintaa, joka varmasti lisäisi yritysten kiinnostusta sitä kohtaan. Tällöin hiilidioksidin talteenotto voisi olla yksi tulevaisuuden ratkaisu ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi.



# LÄHTEET

- [1] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. Pörtner, D.C. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufoma-Okia, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, C. Pean, X. Zhou, M.I. Gomis, T. Lonnoy, M. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield, Summary for policymakers. In *Global Warming of 1.5 °C, An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, IPCC, Oct 2018, pp.32.
- [2] I. Sreedhar, R. Vaidhiswaran, B.M. Kamani, A. Venugopal, Process and engineering trends in membrane based carbon capture, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.68, Feb 2017, pp.659-684.
- [3] A. Pettinau, F. Ferrara, V. Tola, G. Cau, Techno-economic comparison between different technologies for CO<sub>2</sub>-free power generation from coal, *Applied Energy*, Vol.193, May 2017, pp.426-439.
- [4] T. Wilberforce, A. Baroutaji, B. Soudan, A.H. Al-Alami, A.G. Olabi, Outlook of carbon capture technology and challenges, *Science of the Total Environment*, Vol.657, Mar 2019, pp.56-72.
- [5] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, E.S. Rubin, Membrane-based carbon capture from flue gas: a review, *Journal of Cleaner Production*, Vol.103, Sep 2015, pp.286-300.
- [6] S.A. Rackley, *Carbon Capture and Storage*, Elsevier, Jan 2010.
- [7] K. Li, W. Leigh, P. Feron, H. Yu, M. Tade, Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO<sub>2</sub> capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements, *Applied Energy*, Vol.165, Mar 2016, pp.648-659.
- [8] S. Teir, A. Arasto, T. Pikkarainen, L. Kujanpää, E. Tsupari, J. Kärki, S. Aatos, Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS), VTT, Nov 2011.
- [9] N. Hedin, L. Andersson, L. Bergström, J. Yan, Adsorbents for the post-combustion capture of CO<sub>2</sub> using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption, *Applied Energy*, Vol.104, Apr 2013, pp.418-433.
- [10] J.C. Glier, E.S. Rubin, Assessment of solid sorbents as a competitive post-combustion CO<sub>2</sub> capture technology, *Energy Procedia*, Vol.37, 2013, pp.65-72.
- [11] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy & Environmental Science*, Vol.4, Oct 2010, pp.42-55.
- [12] X. He, C. Fu, M. Hägg, Membrane system design and process feasibility analysis for CO<sub>2</sub> capture from flue gas with a fixed-site-carrier membrane, *Chemical Engineering Journal*, Vol.268, May 2015, pp.1-9.
- [13] L. Riboldi, O. Bolland, Evaluating Pressure Swing Adsorption as a CO<sub>2</sub> separation technique in coal-fired power plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol.39, Aug 2015, pp.1-16.

- [14] P. Maas, N. Nauels, L. Zhao, P. Markewitz, V. Scherer, M. Modigell, D. Stolten, J.-. Hake, Energetic and economic evaluation of membrane-based carbon capture routes for power plant processes, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol.44, Jan 2016, pp.124-139.
- [15] X. Zhang, B. Singh, X. He, T. Gundersen, L. Deng, S. Zhang, Post-combustion carbon capture technologies: Energetic analysis and life cycle assessment, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol.27, Aug 2014, pp.289-298.
- [16] R. Wennersten, Q. Sun, H. Li, The future potential for Carbon Capture and Storage in climate change mitigation – an overview from perspectives of technology, economy and risk, *Journal of Cleaner Production*, Vol.103, Sep 2015, pp.724-736.
- [17] M. Mokhtar, M.T. Ali, R. Khalilpour, A. Abbas, N. Shah, A.A. Hajaj, P. Armstrong, M. Chiesa, S. Sgouridis, Solar-assisted Post-combustion Carbon Capture feasibility study, *Applied Energy*, Vol.92, 2012, pp.668-676.
- [18] M. Bui, M. Fajardy, N. Mac Dowell, Bio-energy with carbon capture and storage (BECCS): Opportunities for performance improvement, *Fuel*, Vol.213, Feb 2018, pp.164-175.