

Alexi Myllyniemi

HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA VARASTOINTI

Kandidaatintyö
Informaatioteknologian ja viestinnän tiedekunta
Tarkastaja: Risto Mikkonen
Syyskuu 2021

TIIVISTELMÄ

Alexi Myllyniemi: Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
In English: Carbon Capture and Storage
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tieto- ja sähkötekniikan TkK-tutkinto-ohjelma, Sähkötekniikka
Elokuu 2021

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (engl. Carbon Capture and Storage, CCS) on päästöjen vähentämisen kannalta keskeinen keino. Tässä työssä käydään läpi talteenotto- ja varastointitekniikoita ja niiden nykytilaa ja alan kehitystä. Työ on kirjallisuustutkimus pääasiassa englanninkielisestä kirjallisuudesta.

Työn ensimmäisessä osassa kappaleissa 2 ja 3 käsitellään CCS tekniikoita ja niiden kemiallista ja fysikaalista perustaa. Hiilidioksidi voidaan ottaa talteen savukaasuista, ennen polttoa tai savukaasuista happipoltoa hyödyntäen. Talteenottotekniikoista työssä käsitellään absorptio, adsorptio, happipolto, membraanit ja mineralisaatio. Hiilidioksidia on mahdollista varastoida öljy-, kaasu- ja hiiliesiintymiin, meriin, ja muihin geologisiin muodostelmiin.

Työn toisessa osassa kappaleessa 4 käsitellään teknologioiden valmiutta ja käydään läpi alan esimerkkiprojekteja. Teknologioiden valmiuden arvioinnissa käytetään apuna teknologista valmiusasteikkoa (TLR).

Kehittyneimpiä talteenottotekniikoita ovat kemialliset ja fysikaaliset absorptiotekniikat. Näitä ovat amiiniabsorptio, Selexol, Rectisol ja Fluor-liuotinprosessi. Varastointitekniikoista kehittyneimmät ovat tehostettu öljyn talteenotto ja varastointi syviin pohjavesiesiintymiin.

Osa talteenotto ja varastointitekniikoista on jo kaupallisessa käytössä. CCS-tekniikoiden käyttöönottoa tulisi tukea yhteiskunnan tasolla ja niiden käyttöön asettaa kannustimia. CCS-tekniikoiden avulla voidaan saavuttaa merkittäviä päästövähennyksiä.

Avainsanat: CCS, CO₂, Kasvihuonekaasut

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

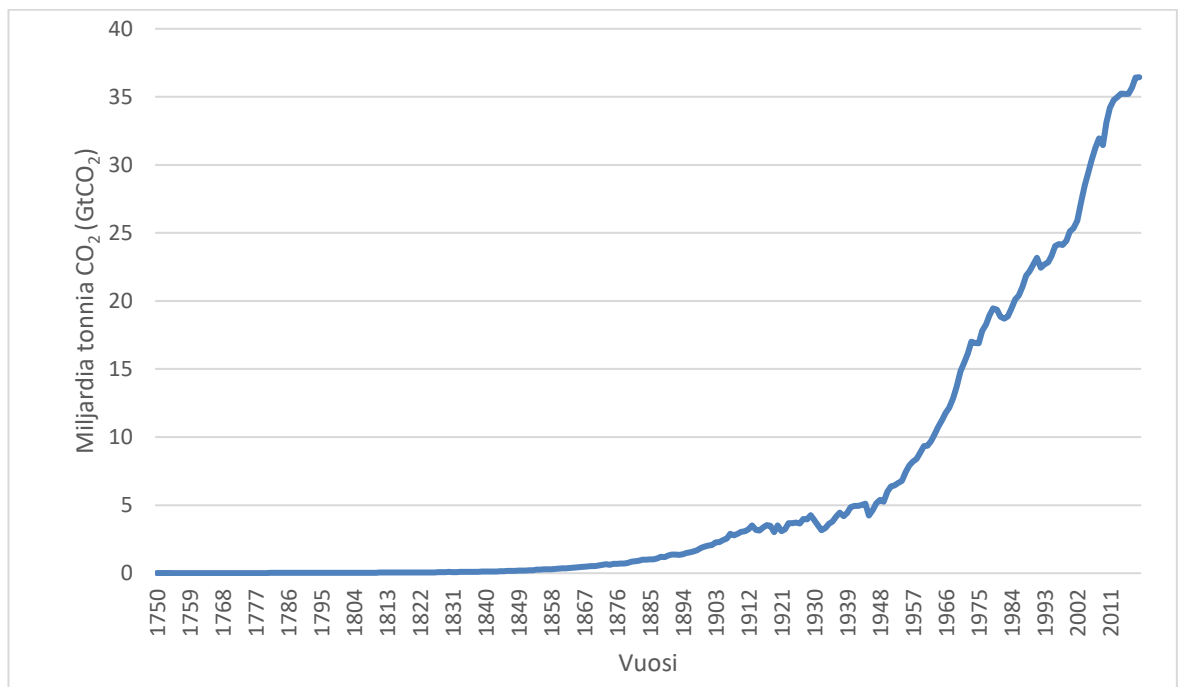
1. JOHDANTO	1
2. HIILIDIOKSIDIN ERI TALTEENOTTOTEKNOLOGIAT JA NIIDEN TOTEUTUKSEN PERUSTEET	3
2.1 Kemiaaliset absorptiomenetelmät.....	3
2.1.1 Amiiniabsorptioteknologia	4
2.1.2 Monoetanoliamiini (MEA)	4
2.1.3 Vesipohjainen ammoniakki	5
2.1.4 Modifioitu Solvayn menetelmä.	5
2.2 Fysikaaliset absorptiomenetelmät	7
2.2.1 Polyetyleeniglykoolien dimetyyli (Selexol™).....	7
2.2.2 Metanoli (Rectisol)	8
2.2.3 Fluor-liuotinprosessi.....	10
2.3 Adsorptio.....	10
2.3.1 Kemiaallinen adsorptio.....	11
2.3.2 Fysikaallinen adsorptio	11
2.4 Happipoltto.....	12
2.5 Membraanierotus	14
2.5.1 Yksinkertaiset membraanit.....	14
2.5.2 Liuosavusteiset membraanit	15
2.5.3 Muita membraanityyppejä	15
2.6 Mineralisaatio.....	16
2.6.1 Suora kaasu-kiinteä karbonointi	16
2.6.2 Suora vesiliuos karbonointi	16
2.6.3 Epäsuora karbonointi	17
3. HIILIDIOKSIDIN VARASTOINTIMENETELMÄT	19
3.1 Geologinen varastointi	19
3.1.1 Tehostettu öljyn tuotanto (EOR).....	20
3.1.2 Tehostettu maakaasun tuotanto (EGR).....	20
3.1.3 Varastointi ehtyneissä öljy ja maakaasuesiintymissä	20
3.1.4 Varastointi hiiliesiintymään sitomalla	20
3.1.5 Varastointi suolavesiesiintymiin.....	21
3.2 Maalämpö ja geologinen varastointi	21
3.3 Varastointi meriin	22
4. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTON JA VARASTOINNIN NYKYTILANNE JA TULEVAISUUS.....	23
4.1 Fortum Oslo Värme pilottiprojekti	27
4.2 Northern Lights projekti	27
4.3 Boundary Dam	28
5. YHTEENVETO.....	29
6. LAINATUT LÄHTEET.....	30

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AC	Aktiivihilli
CCS	Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (engl. Carbon Capture and Storage)
CCUS	Hiilidioksidin talteenotto, hyödyntäminen ja varastointi (engl. Carbon Capture, Utilization, and Storage)
CLC	Kemikaalikiertopoltto
ECBM	Tehostettu metaanintuotanto hiiliesiintymistä (engl. Enhanced Coal Bed Methane recovery)
EGR	Tehostettu kaasuntuotanto (engl. Enhanced Oil Recovery)
EGS	Keinotekoinen kuuma lähde(engl. Engineered Geothermal Systems)
EOR	Tehostettu öljyn tuotanto (engl. Enhanced Oil Recovery)
MEA	Monoetanoliamiini
Me _x	Metallioksidiyhdiste
No _x	Typpioksidiyhdiste
PSA	Paineenvaihteluadsorptio
R	Orgaaninen ryhmä amiiniyhdisteessä
scCO ₂	Ylikriittinen hiilidioksidi (sc sanoista SuperCritical)
So _x	Rikkioksidiyhdiste
TLR	Teknologian valmiusasteikko (engl. Technology Readiness Level)
TSA	Lämmönvaihteluadsorptio

1. JOHDANTO

Pariisin ilmastopimuksen tavoite on ilmaston lämpenemisen rajoittaminen alle 2°C:seen verrattuna esiteolliseen tasoon ja pyrkiä rajoittamaan lämpenemisen 1.5°C:een [1, s. 9-10]. Hiilidioksidipäästöjen vähentäminen on keskeistä ilmastonmuutoksen hillitsemisessä. Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin avulla voidaan vähentää hiilidioksidipäästöjä suoraan niiden lähteestä ja vähentää ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta [2, s. 12]. Kuten alla olevasta kuvasta 1.1 käy ilmi, hiilidioksidipäästöt ilmakehään ovat nousseet esiteollisesta ajasta huomattavasti.



Kuva 1.1 Hiilidioksidipäästöt 1750-2019 vuosittain. Kaavion data lähteestä [3].

Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin hyödyntäminen laskee energiantuotantojärjestelmän muutoksen hintaa. Hiilidioksidin talteenottoa hyödyntäessä bioenergian kanssa voidaan päästä myös nettonegatiivisiin hiilidioksidipäästöihin. [1, s. 9-11]

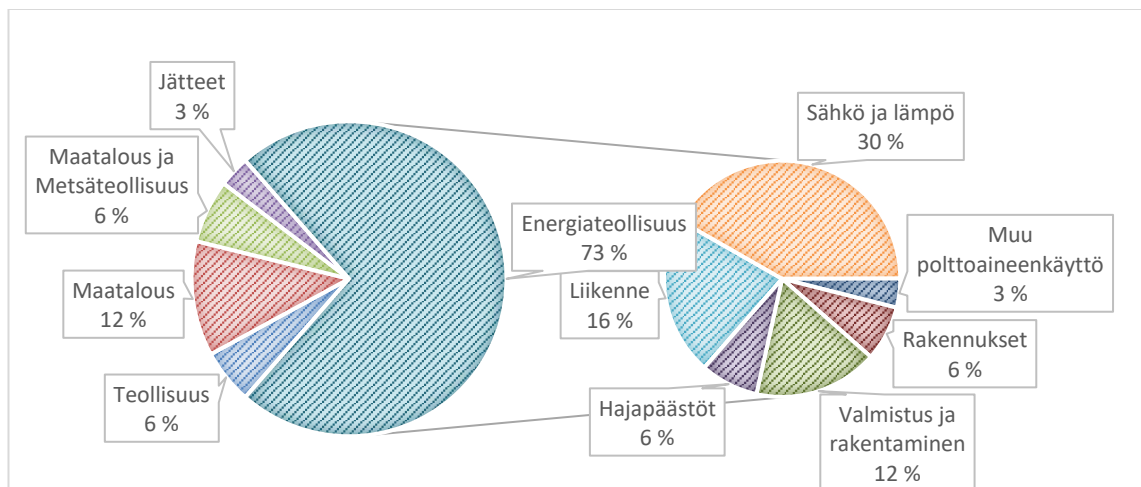
Maailmanlaajuisesti vuonna 2019 fossiiliset polttoaineet käsittivät 84.3 % tuotetusta energiasta. Tästä hiilen osuus oli 27 %, kaasun osuus oli 24.3% ja öljyn osuus oli 33.1%. Matalahiilidioksidipäästöisten energiantuotantomenetelmien osuus oli 15.7%. [4] Kuvassa 1.2 on tarkempi jako kasvihuonepäästöistä lähteittäin.

Hiili- ja kaasuvoimalaitokset käsittävät kaksi kolmasosaa sähköntuotannosta, joista melkein yksi kolmasosa on alle 10 vuotta vanhoja. Hiilidioksidin talteenotto mahdollistaa fossiilisten voimalaitosten käytön jatkumisen päästörajoitusten jälkeenkin. [1, s. 9-11]

Aurinkovoimaa ja tuulivoimaa ei pysty käyttämään säätövoimana, mutta vähäpäästöisenä säätövoimana voidaan hyödyntää voimalaitoksia, jotka hyödyntävät hiilidioksidin talteenottoa. [2, s. 12-13]

Hiilidioksidin talteenottomenetelmät on työssä jaettu kemialliseen absorptioon, fysikaaliseen absorptioon, adsorptioon, happipolttoon, membraaneihin ja mineralisaatioon. Hiilidioksidin varastointimenetelmistä käsitellään varastointi öljy- ja kaasuesiintymiin, hiiliesiintymiin, meriin, syviin pohjavesikerrostumiin ja geologinen varastointi ja maalämmöntuotanto.

Työssä käydään ensin läpi hiilidioksidin talteenotto- ja varastointimenetelmiä ja niiden kemiallisia ja fysikaalisia perusteita luvuissa kaksi ja kolme. Luvussa neljä tarkastellaan nykytilaa ja käytössä ja suunnitteilla olevia projekteja. Tekniikoiden valmiutta tarkastellaan teknologioiden valmiusasteikon avulla. Luvussa viisi työssä on käsiteltyjen asioiden ja johtopäätösten yhteenveto.



Kuva 1.2 Kasvihuonepäästöt lähteittäin 2016. Kaavion tiedot [5].

2. HIILIDIOKSIDIN ERI TALTEENOTTOTEKNOLOGIAT JA NIIDEN TOTEUTUKSEN PERUSTEET

Hiilidioksidin talteenottomenetelmät voidaan luokitella fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin menetelmiin. Talteenottomenetelmät voidaan luokitella myös talteenottopisteen perusteella keskittyneiden suuren konsentraation ja liikkuvien/hajautettujen lähteiden ja suoran ilmasta talteenoton välillä. Hiilidioksidin talteenotto on kustannustehokkainta suurista voimalaitoksista. [6, s. 542]

Polton jälkeisessä talteenotossa hiilidioksidi otetaan talteen savukaasuista, jotka syntyvät polttoaineen palamisesta. Haasteena menetelmässä on alhainen CO₂ -konsentraatio savukaasuissa (tyypillisesti 4–14 %). Koska CO₂ täytyy erottaa muista savukaasuista, joudutaan käsittelemään todella suuria volyymeja savukaasua. Hiilidioksidin suodattaminen savukaasuista vaatii suuret laitteistot ja siten myös kustannukset ovat korkeat. [7, s. 2611]

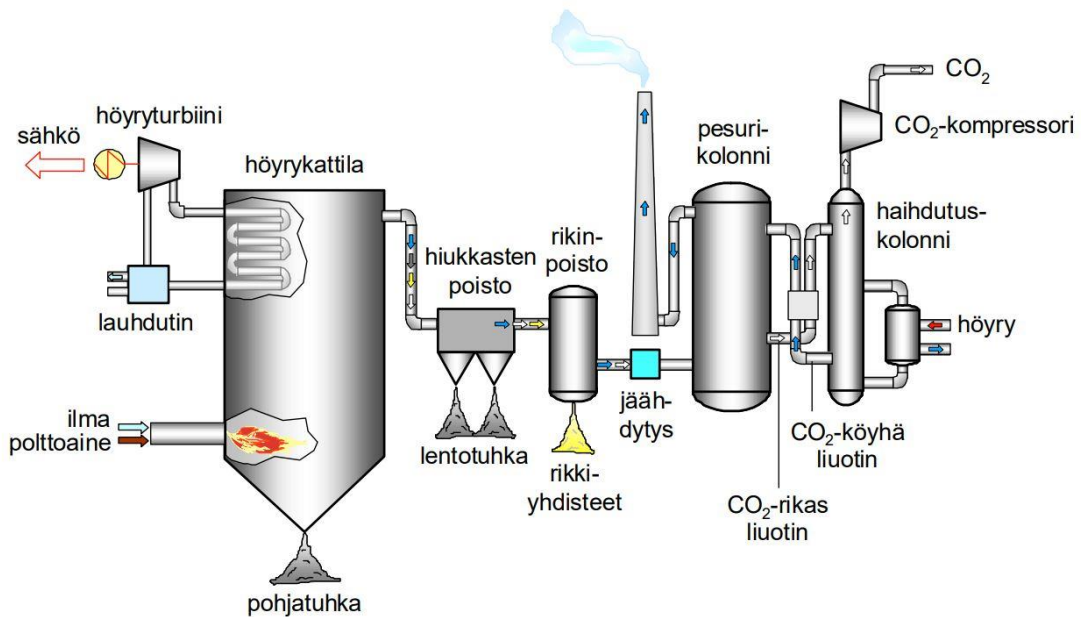
Talteenotossa ennen polttoa polttoaine reagoi hapen, ilman tai vesihöyryn kanssa, josta muodostuu pääasiassa hiilimonoksidia ja vetyä. [7, s. 2611]

Happipolttu on modifioitu polton jälkeinen talteenottomenetelmä. Poltossa käytetään lähes puhdasta happea ilman sijaan, jolloin hiilidioksidin osuus savukaasuissa kasvaa. [7, s. 2612]

2.1 Kemialliset absorptiomenetelmät

Kemiallinen absorptio perustuu sorbentin eksotermiseen reaktioon kaasuvirrassa olevan hiilidioksidin kanssa [8, s. 115]. Kuvassa 2.1 on tyypillinen hiilidioksidin talteenottojärjestelmä kemiallisella liuottimella savukaasuista [9, s. 13-14]. Savukaasuista poistetaan hiukkaset ja happamat NO_x- ja SO_x-komponentit ennen CO₂:n absorptiota [9, s. 13].

Savukaasu jäädytetään ennen pesurikolonia, jossa se reagoi CO₂-köyhän liuottimen kanssa. CO₂-köyhässä liuottimessa siihen sitoutunut CO₂:n määrä on alhainen, ja CO₂-rikkaassa liuottimessa sitoutunut CO₂:n määrä on korkea. CO₂-rikas liuotin johdetaan haihdutuskoloniin, jossa CO₂ erotetaan liuottimesta haihduttamalla. Haihdutuskolonnista ulostuleva CO₂-köyhä liuotin johdetaan takaisin pesurikoloniin. [8, s. 125, 9, s. 13-14]



Kuva 2.1 Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista liuottimen(sorbentin) avulla. [9, s. 14]

2.1.1 Amiiniabsorptioteknologia

Amiiniyhdisteet ovat ammoniakkin (NH_3) kanssa muodostuvia yhdisteitä, joissa yksi tai useampi vetyatomi korvautuu orgaanisilla komponenteilla tai substituenteilla, esimerkiksi CH_3 metyyliamiinissa (CH_3NH_2). Yksinkertaistamisen vuoksi orgaaninen ryhmä usein korvataan kirjaimella R. [8, s. 116]

Alkanoliamiinit voidaan luokitella primääri-, sekundääri- ja tertiääriamiineihin, riippuen siitä montako H -atomi on korvattu NH_3 molekyylissä. Yksinkertaistettu rakennekaava on primääriamiineille R^1NH_2 , sekundääriamiineille R^1R^2NH ja tertiääriamiineille $R^1R^2R^3N$. [8, s. 116, 10, s. 165-166] Yksinkertaisin primääriamiini on metyyliamiini (CH_3NH_2), jossa $R = CH_3$ [8, s. 116].

2.1.2 Monoetanoliamiini (MEA)

Yleisimmin käytössä oleva amiini hiilidioksidin talteenotossa on monoetanoliamiini (MEA). MEA:n kohdalla $R = CH_2CH_2OH$ [8, s. 116]. Monoetanoliamiinia käytetään myös maakaasuteollisuudessa hiilidioksidin poistamiseen maakaasusta.

MEA absorptioprosessia käytetään laajasti poistamaan hiilidioksidia savukaasuista. CO_2 :n poistaminen tapahtuu kaasuneste-ainesierrolla ja siinä muodostuu HCO_3^- -ioneja yhtälön (2.1) mukaan. [11, s. 40-41]



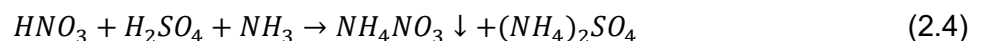
Reaktiotila saavutetaan MEA-reagentin ja CO_2 :ta sisältävien savukaasujen pakotetulla sekoittamisella [11, s. 41].

MEA-reagentti ja savukaasu reagoivat absorptiokolonissa eli absorberissa, jossa savukaasu kupliintuu reagentin pinnalle ja CO_2 sitoutuu reagenttiin. Absorboitu CO_2 otetaan talteen reagentin palauttamiskolonissa eli regeneraattorissa, jossa CO_2 erotetaan reagentista vastavirtaavan vesihöyryn avulla. Tämän jälkeen vesihöyry kondensoidaan pois ja jäljelle jää hyvin puhdasta CO_2 -kaasua, jonka puhtaus on yli 99 %. [7, s. 2614]

2.1.3 Vesipohjainen ammoniakki

Ammoniikkiin pohjautuva märkäpesu on samankaltainen usealla tapaa amiiniabsorptioon, mutta sillä on useita etuja siihen verrattuna [11, s. 41-42]. Vesiammoniakkiprosessia voidaan käyttää SO_2 , NO_x , CO_2 , HCl ja HF talteen ottamiseen savukaasuista. Näiden kaikkien poistaminen yhdellä prosessilla savukaasuista laskee niiden talteenoton hintaa ja talteenottosysteemin kompleksisuutta. [7, s. 2616]

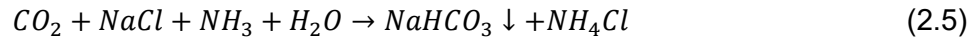
Reaktion yleisimmät reaktiotuotteet ovat ammoniumbikarbonaatti, ammoniumnitraatti ja ammoniumsulfaatti yhtälöiden 2.2–2.4 mukaisesti. Näitä reaktiotuotteita voi hyödyntää lannoitteena. [12, katso 11, s. 41-42]



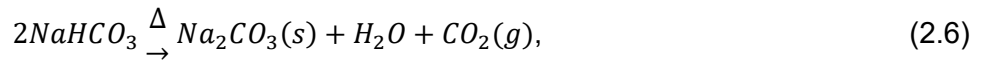
2.1.4 Modifioitu Solvayn menetelmä.

Solvayn prosessi tunnetaan myös kaksinkertaisena alkalimenetelmänä. Menetelmässä CO_2 reagoi natriumkloridin kanssa katalyytin avulla, jolloin reaktiotuotteena muodostuu

natriumkarbonaattia yhtälön (2.5) ja (2.6) mukaisesti. Menetelmässä käytetään katalyyttinä ammoniakkia. [7, s. 2617]

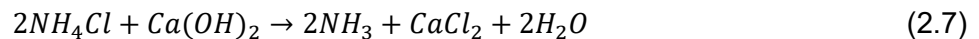


Natriumkarbonaatti saadaan lämmittämällä natriumbikarbonaattia [7, s. 2617].



jossa Δ tarkoittaa, että reaktioon lisätään energiaa lämmön muodossa.

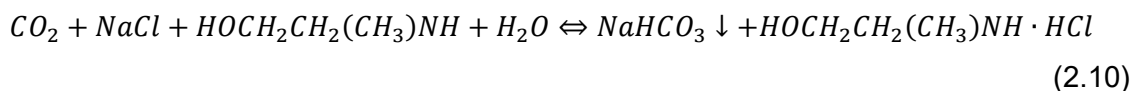
Ammoniakki saadaan takaisin ammoniumkloridin ja kalkin ($Ca(OH)_2$) reaktiosta kaavan (2.7) mukaisesti. Reaktiossa kalkki toimii alkalina. Kalkkikiveä käytetään kalkin lähteenä reaktiossa. [7, s. 2617]



Ammoniakin takaisinsaamiseen käytettävä kalkkikivi laskee kuitenkin tämän prosessin kustannustehokkuutta. Kaksinkertaisen alkalimenetelmän toisessa vaiheessa toissijaisen alkalien avulla saadaan ensisijainen alkali takaisin. Jokaista kahta savukaasusta talteenotettua CO_2 moolia kohden yksi mooli CO_2 vapautuu kalkkikiven kalsinoinnissa, eli lämpökäsittelyssä yhtälöiden (2.8) ja (2.9) mukaisesti. [7, s. 2617]



Tämän prosessin haittapuolien vuoksi on kehitetty toinen kaksinkertainen alkalimenetelmä. Menetelmässä ensimmäinen alkaliammoniakki korvataan monoetanoliamiinilla (MEA). Käyttäessä monoetanoliamiinia saadaan reaktioyhtälö (2.10). [7, s. 2617]



Menetelmän toista osaa voidaan tehostaa korvaamalla kalkkikivi aktiivihieillä (AC). Aktiivihieiden avulla saadaan palautettua ammoniakkia yhtälön (2.11) mukaisesti. [7, s. 2617]



2.2 Fysikaaliset absorptiomenetelmät

Fysikaalisessa absorptiossa hiilidioksidi absorboituu fyysisesti liuottimeen Henryn lain mukaan. Prosesseissa käytetään orgaanisia liuottimia fyysisesti absorboimaan hiilidioksidi kemiallisten reaktioiden sijaan. [7, s. 2618, 8, s. 123-124]

Henryn lain (2.12) mukaan liukenevan kaasun ainemäärä (K_{CO_2}) on verrannollinen kaasun osapaineeseen (P_{CO_2}): [13, s. 57]

$$P_{CO_2} = K \cdot K_{CO_2}, \quad (2.12)$$

jossa K Henryn lain vakio [13, s. 57].

Hiilidioksidin liukoisuuden yhtälö on seuraavanlainen: [8, s. 123-124]

$$K_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{P_{CO_2}} = \frac{1}{K_{HCO_2}}, \quad (2.13)$$

jossa C_{CO_2} on CO_2 :n liuenut konsentraatio, P_{CO_2} on CO_2 :n osapaine ja K_{HCO_2} on Henryn lain vakio CO_2 :lle. [8, s. 124]

Fysikaaliset liuottimet soveltuvat paremmin korkean paineen sovelluksiin, esimerkiksi CO_2 :n-talteenottoon tuotettavasta maakaasusta. Kemialliset liuottimet soveltuvat paremmin matalan paineen sovelluksiin, esimerkiksi CO_2 :n talteenottoon savukaasuista. [8, s. 133-134]

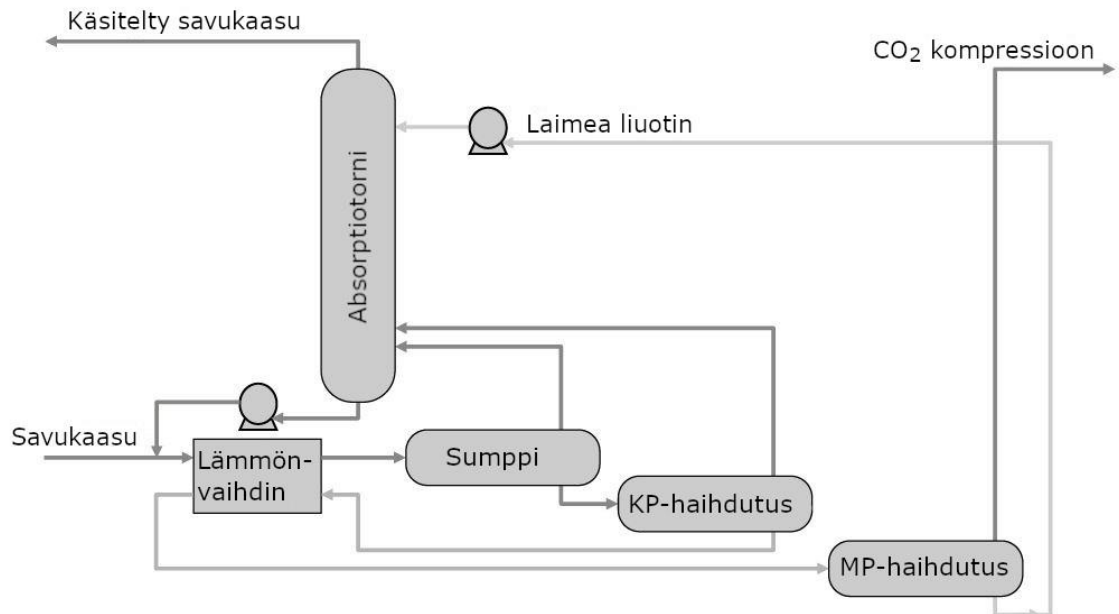
2.2.1 Polyetyleeniglykoolien dimetyyli (Selexol™)

Selexol™-prosessissa käytetään nestemäistä liuosta poistamaan happamia kaasuja. Prosessia käytetään synteettisten kaasujen ja maakaasun puhdistukseen. Prosessi on ollut kaupallisessa käytössä 1970-luvun alkupuolelta saakka. Selexol prosessi käyttää polyetyleeniglykoli dimetyylieetterien seosta $CH_3(CH_2CH_2O)_nCH_3$, jossa n on 3 ja 9 välillä. [8, s. 134-136]

Kuva 2.2 kuvaa Selexol-prosessia CO_2 :n poistamiseen savukaasuista. Sisääntuleva savukaasu sekoitetaan reagentin kanssa, jonka jälkeen se jäähdytetään ja erotetaan. Sumpissa erotettu reagentti regeneroidaan kahdessa tai useammassa vaiheessa. Reagentin regeneroinnissa hyödynnetään painehaihdutussäiliöitä, joita tässä prosessikaaviossa on korkeapaine- ja matalapainehaihdutussäiliö. [8, s. 135]

Kokeapainehaihdutussäiliön poistokaasun mukana on metaani- (CH_4) ja etaani (C_2H_6) -molekyylejä jotka ohjataan absorptiotorniin. Lisäämällä painehaihdutussäiliöiden

määrää saadaan ulostulevan CO₂:n puhtautta lisättyä. [8, s. 135] Prosessilla saadaan poistettua CO₂:n lisäksi H₂S ja COS-molekyylejä savukaasusta [8, s. 135, 14, s. 1203].



Kuva 2.2 Selexol-prosessin prosessikaavio CO₂:n talteenottoon savukaasusta. KP-haihdutus tarkoittaa korkeapainepaisunta-haihdutussäiliötä ja MP-haihdutus matalapainehaihdutussäiliötä. Lähteestä [8, s. 135] mukailen.

2.2.2 Metanoli (Rectisol)

Rectisol-prosessissa käytetään jäädytettyä metanolia fyysisenä absorbenttina. Rectisol-prosessin ensimmäisen kaupallinen käyttökohde oli jo 1955. Nykyisin sillä puhdistetaan maailmanlaajuisesti 75 % hiilestä tuotetusta synteetisikaasusta. [8, s. 136]

Rectisol-prosessin avulla pystytään poistamaan ongelmallisia epäpuhtauksia joita syntyy hiilen tai raskasöljyn kaasutuksessa. Prosessilla saadaan poistettua syaanivetyjä, aromaatteja, orgaanisia rikkiyhdisteitä ja kumiutuneita hiilivetyjä. [14, s. 1215] Kumiutuneet hiilivedyt syntyvät polttoaineen hapettuessa ja voivat aiheuttaa ylimääräistä moottorin kulumista ja lisätä päästöjä, sekä laskea moottorin tehokkuutta [15].

Rectisol-prosessia käytettäessä CO₂:n talteenottoon prosessikaavio on kuvan 2.3 mukainen. Vesikaasuprosessin ulostulokaasusta tyypillisesti 33 % on CO₂:ta. Tämä ulostulokaasu jäädytetään, josta se siirtyy CO₂-absorberiin. [8, s. 136]

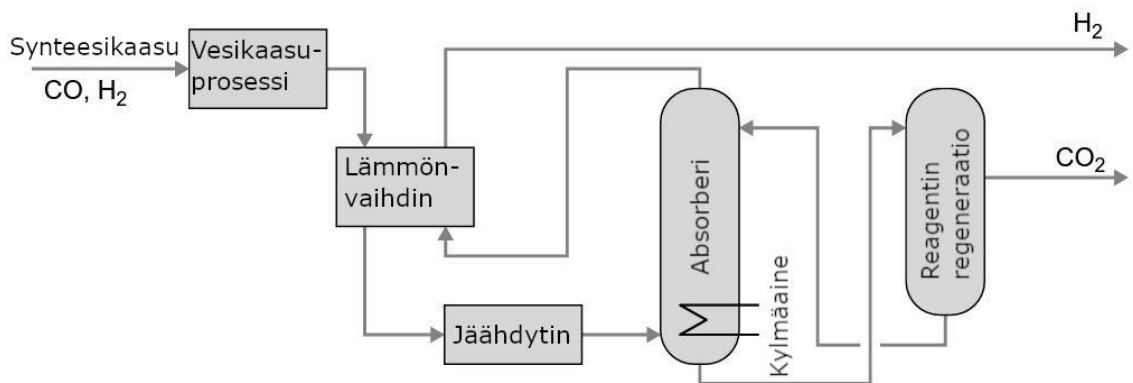
Vesikaasuprosessilla saadaan muunnettua savukaasujen hiilimonoksidi veden avulla hiilidioksidiksi ja vedyksi [8, s. 40]:



Absorberi on jaettu kolmeen päävaiheeseen pohjalla olevaan esipesuun, keskellä olevaan pääabsorptioon ja ylhäällä oleviin absorptio-osiin. Pohjalla olevassa kylmämetanoli esipesussa saadaan poistettua teollisuusbensiiniä ja muita raskaampia epäpuhtauksia. Keskimmaisessä pääabsorptiovaiheessa saadaan poistettua H₂S ja CO₂-komponentteja ja muita kevyempiä epäpuhtauksia. [14, s. 1220]

Pääabsorptiovaiheessa käytetään paisuntahaihdutuksella regeneroitua metanolia ja saadaan laskettua synteetikaasun CO₂:n osuus ~5 % [8, s. 136]. Viimeistelevässä ylhäällä olevassa absorptiovaiheessa poistetaan H₂S ja CO₂-jäännöksiä kaasusta [14, s. 1220]. Viimeistelyvaiheessa käytetään jäähdytettyä kuumaregeneroitua metanolia ja saadaan laskettua synteetikaasun CO₂ -osuus ~3 % [8, s. 136].

H₂S-rikas reagentti regeneroidaan kahdessa erillisessä vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa keskipaineisella paisuntahaihdutuksella saadaan talteen H₂ ja CO komponentit, jotka palautetaan sisääntuloon. Toinen on korkealämpötilaregeneraatio, jossa regeneroidaan H₂S-komponentit käyttäen metanolikaasua erottelupuhdistuskaasuna. H₂S komponentit otetaan talteen jatkokäsittelyä varten, jossa rikki voidaan ottaa talteen. [8, s. 136]

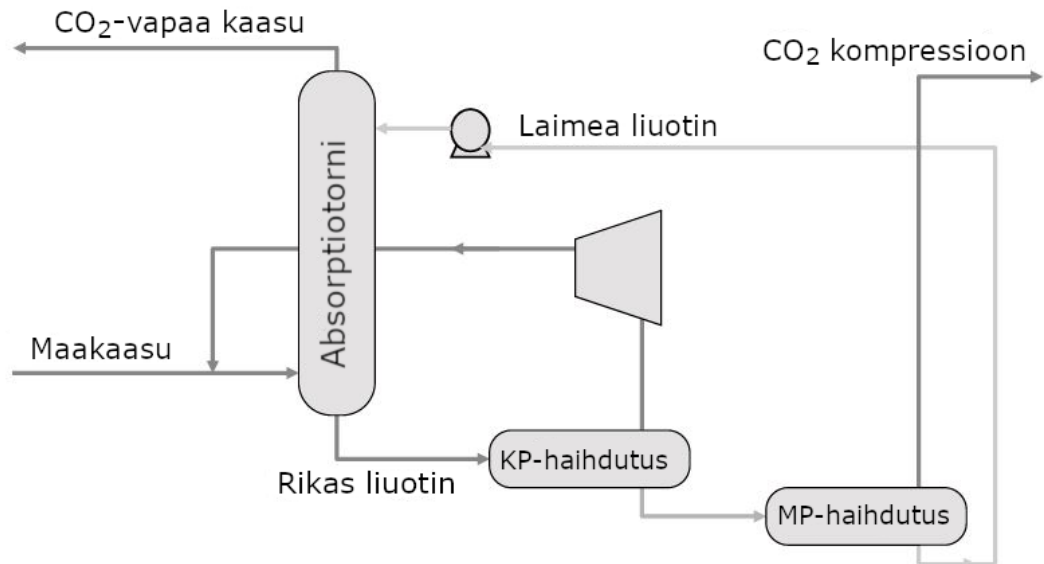


Kuva 2.3 Rectisol-prosessin prosessikaavio CO₂:n talteenottamiseen synteetikaasuista. Kuva lähdettä [8, s. 136] mukailten.

2.2.3 Fluor-liuotinprosessi

Fluor-liuotinprosessin kehitti Fluor ja El Paso Natural Gas Company 1950-luvun jälkipuolella. Prosessissa käytetään liuottimena propyleenikarbonaattia ($C_4H_6O_3$). Propyleenikarbonaatilla on korkea liukoisuus CO_2 :n kanssa verrattuna sen liukoisuuteen metaanin kanssa. [8, s. 137]

Alla olevassa kuvassa 2.4 on Fluor-liuotinprosessin virtausprosessikaavio. CO_2 erotetaan maakaasusta absorptiotornissa, korkeapaineisessa kontaktorissa, joka on ympäristön lämpötilan alapuolella. Reagentti saadaan palautettua painemuutosten avulla paisuntahaihdutussäiliöissä. Maakaasuhäviön pienentämiseksi ensimmäisestä painehaihdutussäiliöstä tuleva ulostulokaasu kierrätetään systeemin sisääntuloon. [8, s. 137]



Kuva 2.4: Fluor-liuotinprosessin prosessikaavio CO_2 :n talteenottoon maakaasusta. KP-haihdutus tarkoittaa korkeapainepaisuntahaihdutussäiliötä ja MP-haihdutus matalapainehaihdutussäiliötä. Lähteestä [8, s. 137] mukailleen.

2.3 Adsorptio

Adsorptiossa kaasu konsentroituu kiinteän tai nestemäisen aineen pinnalle, poiketen absorptiosta, jossa absorptoitu kaasu sekoittuu liuksen kanssa [8, s. 151, 16]. Molekyyleihin vaikuttaa kemiallisessa adsorptiossa kovalenttiset sidokset, ja fysikaalisessa adsorptiossa heikot molekyylien väliset voimat [8, s. 151, 13].

2.3.1 Kemiallinen adsorptio

Alkalimetallikarbonaatteja, metallioksidea ja amiineja on mahdollista käyttää kemiallisessa adsorptiossa. [8, s. 156-160]

Amiiniadsorptioprosessissa on kaksi identtistä kolumnia, joista toisessa CO₂ adsorptoidaan ja toisessa regeneroidaan adsorbentti, eli sitova aine. Prosessi voidaan toteuttaa paineenvaihteluadsorptiolla (PSA) tai lämpötilanvaihteluadsorptiolla (TSA) jatkuvana. [17, s. 38] Adsorptiosyklien lyhyys on tärkeää kustannustehokkuuden kannalta [18, s. 38].

Lämmönvaihteluadsorptiossa adsorbentti regeneroidaan kuumen kaasun tai nestevirran avulla. Adsorboituneet molekyylit poistuvat fluidivirtauksen mukana. Paineenvaihteluadsorptiossa lämpötila pysyy vakiona ja adsorbenttien regenerointi suoritetaan alentamalla säiliön paine alhaiseksi ja huuhtelemalla kaasulla. [19, s. 336-338] TSA prosessin sykli on hitaampi kuin PSA-prosessissa lämpötilan nostamiseen kuluva ajasta johtuen [18, s. 38].

Lämmönvaihteluadsorptio kuluttaa paineenvaihteluadsorptiota enemmän energiaa, mutta toimii paremmin vahvempiin sidoksiin. Kemiallisessa adsorptiossa adsorbenttien ja adsorboitavan aineen sidokset voivat olla vahvempia, ja näissä tapauksissa täytyy käyttää lämmönvaihteluadsorptiota. [18, s. 38]

2.3.2 Fysikaalinen adsorptio

Fysikaalisessa adsorptiossa keskeisiä ilmiöitä ovat van der Waalsin voimat ja elektrostaattiset voimat. [13, s. 117] Fysikaalisessa adsorptiossa adsorboitava kaasu kulkee adsorptiosäiliön läpi, jossa CO₂ adsorboituu käytettävän adsorbenttien pinnalle [11, s. 44-45]. Adsorbenttien regenerointiin voidaan käyttää lämpötilanvaihtelua, paineenvaihtelua, sähkövirtaa tai pesua [11, s. 45].

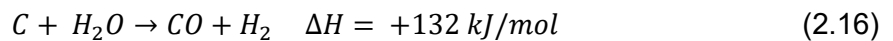
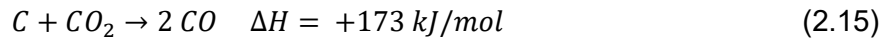
Pesemällä regeneroidessa adsorbentti hyödynnetään liuosta, jolla on korkea sitoutumistaipumus, eli affiniteetti CO₂:teen [11, s. 45]. Regenerointi on mahdollista myös sähkövirralla, jolloin lämpötilan nostaminen tehdään sen avulla [18, s. 38, 20].

Aktiivihielet

Aktiivihielet ovat hiilipitoisia mikrohuokoisia rakenteita [21, s. 8]. Aktiivihiehiä saadaan syntetisoitua hiilipitoisista raakamateriaaleista pyrolyysin avulla kohotetussa

lämpötilassa inertissä ympäristössä [22, s. 4]. Pyrolyysin tuote aktivoidaan hapettavan kaasun, CO₂:n tai höyryn kanssa 900–1000°C lämpötilassa [23, s. 899].

Aktiivihiiilen aktivointiin on kaksi pääkeinoa, fysikaalinen ja kemiallinen. Fysikaalisessa metodissa hiili aktivoidaan ensin pyrolyysin avulla inertissä ympäristössä. Aktiivihiihimateriaalin ja hiilidioksidin endoterminen reaktio on: [22, s. 4]



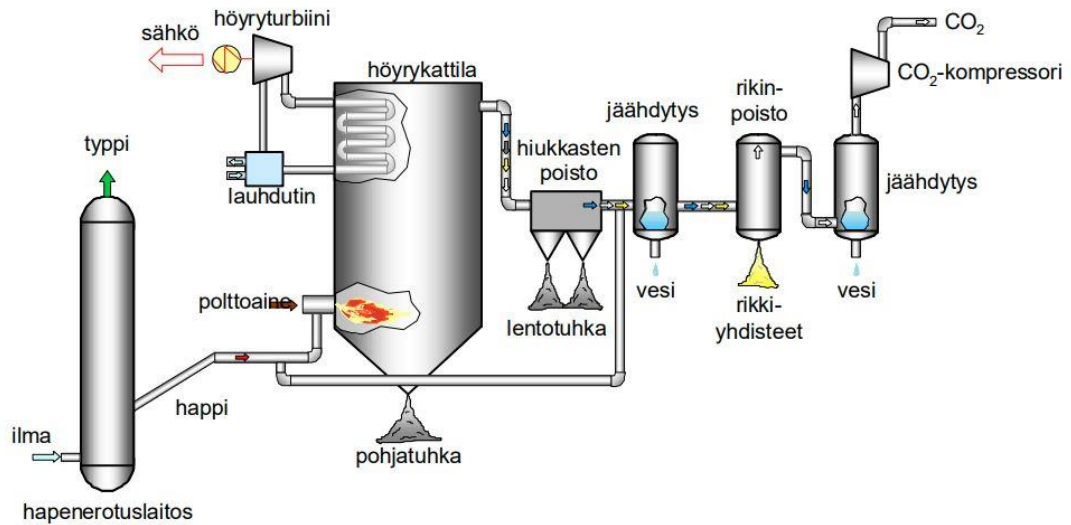
Hiilen aktivointimenetelmällä on vaikutus aktiivihiiilen huokosrakenteen huokosten kokoon. Aktivoinnissa CO₂:lla syntyy mikrohuokosia ja aktivoitessa vesihöyryllä syntyy mesohuokosia. [24] Tämän vuoksi, A.A. Abd, et al. mukaan, CO₂:n muodostamat mikrohuokokset sopivat pienten CO₂ molekyylien adsorptioon, ja täten CO₂:lla aktivoitu hiili sopii kaasun adsorptioon paremmin [22, s. 4].

Kemiallisessa aktivointimetodissa hiilipitoinen raakamateriaali kyllästetään kemiallisella veden poistavalla yhdisteellä, ennen sen aktivointia. Kemiallinen aktivaatioprosessi vaatii vähemmän energiaa, sillä aktivaatiolämpötila on 400–800°C. [22, s. 4]

2.4 Happipoltto

Kuten aiemmin luvun 2 alussa mainittiin, happipoltto on polton jälkeinen talteenottomenetelmä, jossa ilman sijaan polttoon käytetään lähes puhdasta happea. Hiilidioksidin osuus savukaasuissa nousee tällöin huomattavasti. [7, s. 2612]

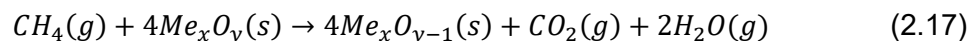
Savukaasuissa happipolton avulla CO₂-osuus on korkea (80-95 vol%, kuiva), jolloin sen erottaminen on helpompaa ja kuluttaa vähemmän energiaa. Savukaasussa on CO₂:n H₂O:n ja jäännöshapen lisäksi SO₂, NO, N₂O ja HCl komponentteja. Epäpuhtaudet, sekä vesihöyry ja happi saadaan poistettua CO₂:n käsittely-yksikössä pääasiassa kompressoinnin ja jäähdytyksen avulla. [9, s. 17] Suuri hapentarve polttoprosessiin kuitenkin tulee kalliiksi sekä tarvitsee paljon energiaa [7, s. 2612].



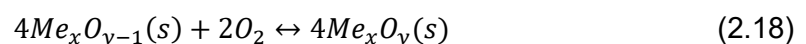
Kuva 2.3: Hiilidioksidin talteenotto happipolton avulla. Happi erotetaan ilmasta hapenerotuslaitoksessa. Savukaasuista puhtaan CO₂:n saavuttamiseksi siitä erotetaan hiukkaset ja rikki, sekä jäähdyttämällä saadaan vesi kondensoitua pois. [9, s. 18]

Kemikaalikiertopoltto (CLC)

Kemikaalikiertopoltto on happipolttomenetelmä, jossa happi tuodaan polttokammioon metallioksidin sitoutuneena. Käytettäessä metaania polttoaineena kemikaalikiertopoltto etenee seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti. [8, s. 86-87]



Kaavassa Me_x symboloi yhdisteen metallioksidiosuutta. Tätä metodia voidaan hyödyntää sekä korkea- että matalapaineisissa polttomenetelmissä. Kun savukaasuista on otettu lämpö talteen, vesihöyry saadaan kondensoitua niistä pois. Vesihöyryn kondensoiduttua pois savukaasuista jää jäljelle erittäin puhdasta hiilidioksidia. Poltossa käytetty hapenkantaja ohjataan uudelleenhapetusreaktoriin, jossa se regeneroidaan seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti. [8, s. 89]



Uudelleenhapetuksessa voidaan käyttää ilmaa, jolloin happea ei tarvitse erottaa erikseen ilmasta reaktiota varten. Yleisten siirtymämetallien oksidit ovat mahdollisia happikantajia. [8, s. 89-90]

2.5 Membraanierotus

Membraanierotuksessa käytetään kaasujen erottelemiseen suodatuskalvoja, jotka ovat suunniteltu siten, että tietty tai tietyt kaasut läpäisevät sen [11, s. 47]. Erotukseen käytettävät membraanit voivat olla joko huokoisia tai hyödyntävät liukenemis-diffuusiota (eng. solution diffusion). [13, s. 179]

Membraanit voivat olla polymeerisiä tai epäorgaanisia, on myös membraaneja kuten hajamatriisimembraanit, jotka ovat näiden yhdistelmä. Epäorgaanisia membraanimateriaaleja ovat piidioksidi, zeoliitti, hiilimolekyyli-seula, sekä metallit ja keraamiset materiaalit. Epäorgaaniset membraanit erottuvat edukseen niiden hyvin määritellyn vakaan huokosrakenteen, liuosten vastustuskyvyn ja lämpötilastabiilisuuden vuoksi. [25, s. 154-155]

Läpäisevyys ja selektiivisyys ovat membraanin määrittäviä ominaisuuksia. Läpäisevyys määrittää tietyn kaasuvirran membraanin läpi, ja selektiivisyys membraanin tiettyjen kaasujen suosimista, eli helpompaa läpäisyä toisiin kaasutyyppeihin verrattuna. Membraaneja voidaan käyttää pelkkään erotukseen tai yhdessä reagentin kanssa. [7, s. 2620-2621]

Membraaneilla voidaan erottaa muita kaasukomponentteja kaasuvirrasta lisäten CO₂-pitoisuutta virrassa. Vaihtoehtoisesti membraaneilla voidaan erottaa suoraan CO₂ kaasuvirrasta. [25, s. 154]

2.5.1 Yksinkertaiset membraanit

Yksinkertaiset membraanit käyttävät kuljetusprosessina liukenemis-diffuusiota. Membraanin läpi kulkeva aine eli permeaatti liikenee ensin membraanikalvon pinnalle ja diffusoituu sen läpi. [26, s. 287]

Permeaatin imeytyminen seuraa Henryn lakia [8, s. 196, 26, s. 287-288]:

$$C_i = \frac{P_i}{K_{Hi}} = P_i K_i, \quad (2.19)$$

jossa C_i on imeytynyt konsentraatio, K_{Hi} on Henryn lain vakio, K_i komponentin i liukoisuus ja P_i osapaine. Fickin ensimmäinen diffuusiolaki: [8, s. 196, 26, s. 288]

$$J_i = \frac{D_i \Delta C_i}{L}, \quad (2.20)$$

jossa J_i on virta leveysyksikköä kohden D_i on diffuusiokerroin membraanissa, ΔC_i on konsentraatioero membraanin yli ja L membraanin leveys. [26, s. 288]

Sijoittamalla yhtälö 2.19 yhtälöön 2.20 saadaan [26, s. 288]:

$$J_i = \frac{K_i D_i \Delta P_i}{L} \quad (2.21)$$

ΔP_i on osapaineen muutos membraanin läpi mentäessä [26, s. 288].

Membraanin selektiivisyys saadaan komponenttien i ja j virtauksien suhteenä [8, s. 196, 26, s. 288]:

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} \quad (2.22)$$

Tärkeä liukeamis-diffuusiota hyödyntävä membraanityyppi on polymeeriset membraanit [8, s. 196].

2.5.2 Liuosavusteiset membraanit

Liuosavusteiset membraanit käyttävät apunaan aktiivista kuljettajaliuosta lisäämään liukenevuutta ja selektiivisyyttä. [26, s. 289] Sisääntulopuolella permeaatti reagoi kantajan kanssa muodostaen sen kanssa kompleksiyhdisteen tai reversiibelin kemiallisen reaktion avulla kemiallisen sidoksen [8, s. 199]. Ulostulopuolella kantaja regeneroituu käänteisen reaktion avulla ja permeaatti vapautuu kantajasta [13, s. 195].

Avustetun kuljetuksen membraaneja voi hyödyntää esimerkiksi hiilivoimalaitoksissa, joissa CO₂:n osuus savukaasuista on vain 14 vol.%. Avustetun kuljetuksen membraanit erottuvat edukseen näissä matalan CO₂:n paineen sovelluksissa. [27, s. 157]

2.5.3 Muita membraanityyppejä

Muita membraanityyppejä on hajamatriisimembraanit ja kaasumembraanikontaktorit. Hajamatriisimembraaneissa saadaan polymeeristen membraanien suodatuskykyä parannettua yhdistämällä niihin epäorgaanisia membraaneja. [26, s. 290]

Kaasumembraanikontaktorit tarjoavat rajapinnan kaasulle ja CO₂:n absorboivalle liuokselle [8, s. 222]. Toisin kun muissa membraaneissa itse membraanikalvo ei suodata kaasuja, vaan kaasujen läpäisevyyden määrittää käytettävä liuos. Amiiniliuokset ovat yleisiä kaasumembraanikontaktoreissa käytettäviä liuoksia. [26, s. 290]

2.6 Mineralisaatio

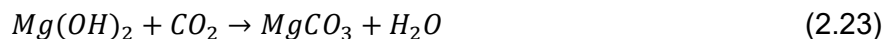
Hiilidioksidi voidaan varastoida karbonaattimineraaleina, jotka ovat pysyviä ja ympäristölle haitattomia [9, s. 58]. Varastointi karbonaattimineraaleina on inertti ja siten helpompi seurata, kuin CO₂:n varastointi huokostilaan nestemäisenä. [11, s. 283]

Alkali- ja maa-alkali -metallit pystyvät sitomaan hiilidioksidia karbonoinnin avulla. Maa-alkalimetalleista yleisimpiä ovat kalsium ja magnesium, saatavuussyistä kuitenkin magnesium-mineraaleja käytetään yleisemmin. [11, s. 284-285] Vaihtoehtoinen lähde metallioksideille ovat silikaattimineraalit, jotka muodostavat enemmistön maan vaipasta [8, s. 257].

2.6.1 Suora kaasu-kiinteä karbonointi

Kiinteän mineraalin suora karbonointi CO₂-kaasulla on yksinkertaisin karbonointimenetelmä. Silikaattimineraaleja käyttämällä ei kuitenkaan päästä tarpeeksi suuriin reaktionopeuksiin, kun mitä teollisuuskäyttö vaatisi. [8, s. 263-264]

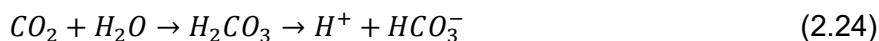
Maa-alkalimetallin esikäsittelyllä saadaan reaktionopeutta nopeutettua huomattavasti. Tällöin maa-alkalimetalli ekstrahoidaan silikaattimineraalista oksidina tai hydroksina. Esimerkkinä allaoleva magnesiumhydroksidin ja CO₂:n karbonointireaktio (2.23). [8, s. 263-264]



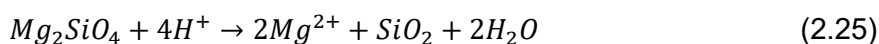
2.6.2 Suora vesiliuos karbonointi

Vesiliuos nopeuttaa karbonointiprosessia, prosessi etenee kolmessa vaiheessa, esimerkkinä fosteriitin (Mg_2SiO_4) reaktio, yhtälöt 2.24–2.26. [8, s. 264]

1. CO₂:n hajoaa vedessä muodostaen hiilihappoa, joka sisältää H⁺-protoneita ja bikarbonaatti ioneja (HCO₃⁻) [8, s. 264].



2. Vapaat protonit (H⁺) mahdollistavat Ca:n ja Mg:n vapautumisen mineraalista [8, s. 264].



3. Metall- ja bikarbonaatti-ionit yhdistyvät muodostaen karbonaattiyhdisteen, tässä tapauksessa magnesiumkarbonaatti (MgCO₃) [8, s. 264].



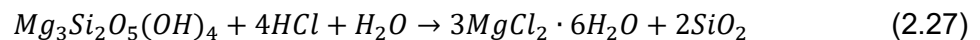
2.6.3 Epäsuora karbonointi

Epäsuorat karbonointiprosessit muodostuvat kahdesta vaiheesta. Ensin reaktiivinen komponentti (yleensä Mg tai Ca) ekstraktoidaan sen lähteestä, tyypillisesti oksidina tai hydroksidina. Toisessa vaiheessa ekstraktoitu komponentti reagoi CO₂:n kanssa muodostaen karbonaattiyhdisteitä. [11, s. 290-292] Vaihtoehtoisesti esimerkiksi käytettäessä happoliuosta ei tarvita varsinaisesti erillistä toista vaihetta, vaan karbonointi voi tapahtua suoraan liuoksessa [8, s. 266-267]. Maa-alkalimetallin ekstraktointiin on kehitetty useita happoja hyödyntäviä menetelmiä [8, s. 266].

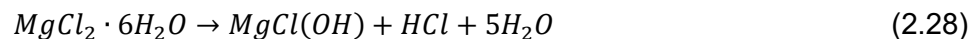
Epäsuora karbonointi happoerotuksella

Suolahappoa (HCl) voidaan käyttää happoerotukseen serpentiiniä ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) käyttäen magnesiuminlähteenä. [8, s. 266]

Ekstaktoidaan magnesium magnesiumkloridina HCl:n avulla [8, s. 266, 28].



HCl saadaan palautettua lämmittämällä liuos ~250°C [8, s. 266]



Veden avulla saadaan $Mg(OH)_2$, joka on kiinteää [8, s. 266, 28].

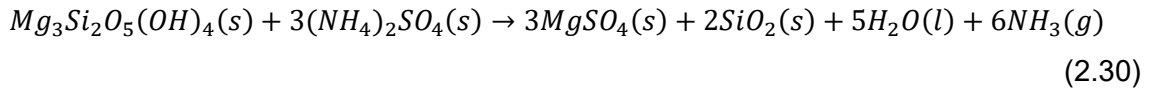


Tämän jälkeen kiinteytynyt hydroksidi karbonoidaan yhtälön 2.23 mukaisesti [8, s. 266]. Prosessin vedenhaihdutus ja kiteyttäminen tarvitsevat yli nelinkertaisesti energiaa kuin voimalaitos, josta talteenotettava CO₂ tulee, tuottaa [29, s. iii]. Menetelmän arvioitu hinta on erittäin suuri ja vaatisi moninkertaisen pienenemisen ollakseen taloudellisesti kannattava [29, s. 130].

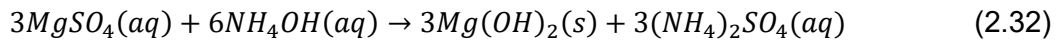
Epäsuora karbonointi ammoniumsulfaatti erotuksella

Åbo Akademi Yliopisto on kehittänyt lupaavan epäsuoran karbonointimenetelmän [8, s. 267]. Menetelmä käyttää ammoniumsulfaattia ($(NH_4)_2SO_4$) magnesiumhydroksidin ($Mg(OH)_2$) ekstraktoimiseen serpentiinistä [30, s. 5946]. Serpentiinin ja

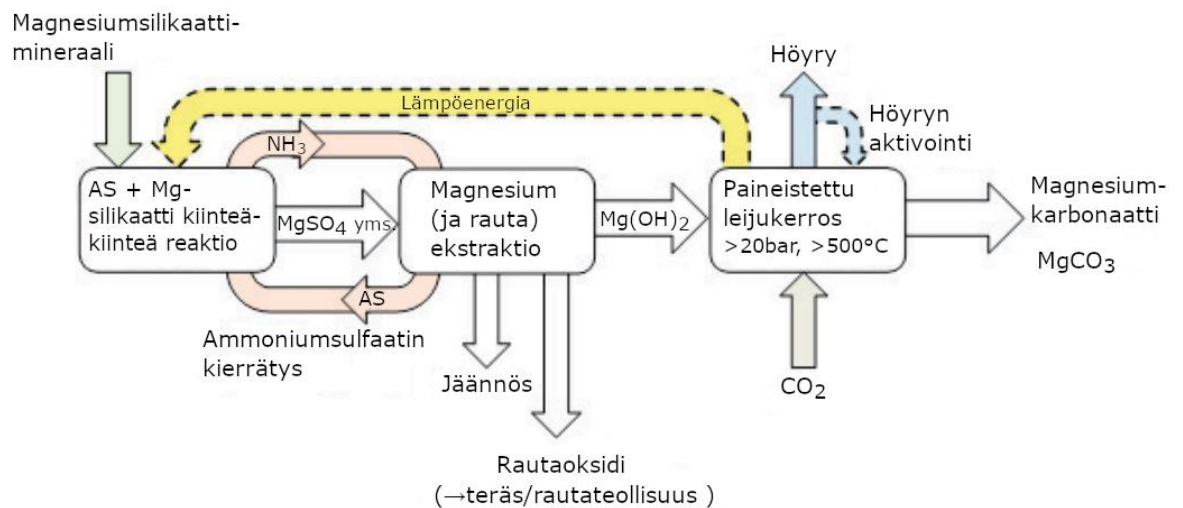
ammoniumsulfaatin kiinteä-kiinteä reaktiosta 400-500°C lämpötilassa saadaan reaktiotuotteena magnesiumsulfaattia [28, s. 371]:



Nestemäinen magnesiumsulfaatti reagoi magnesiumhydroksidiliuoksen kanssa, jolloin saadaan lopputuloksena magnesiumhydroksidia [28, s. 371]:



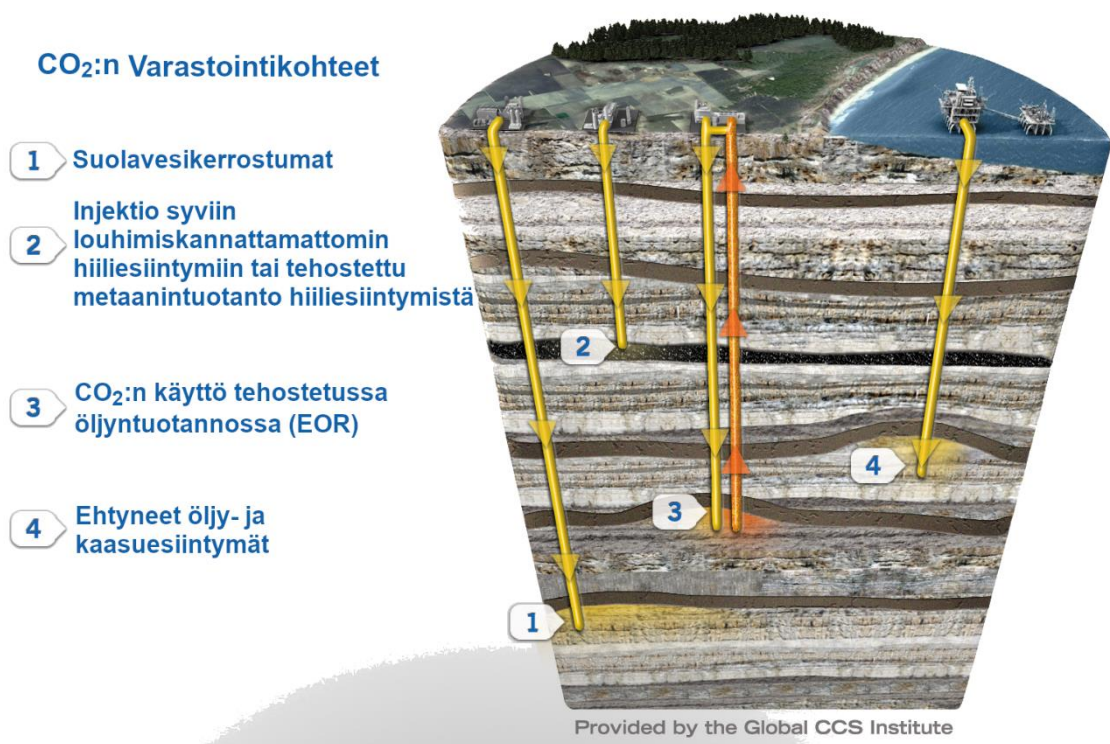
Ammoniumsulfaatti saadaan kierrätettyä evaporoinnin avulla [8, s. 267]. Magnesiumhydroksidi karbonoidaan paineistetulla leijualustalla ~500°C, jossa CO₂:n osapaine on 20-30bar [30, s. 5946].



Kuva 2.2 Magnesiumsilikaattimineraalin karbonoinnin prosessikaavio käyttäen ammoniumsulfaattia. Lähteestä [30, s. 5946] mukailten.

3. HIILIDIOKSIDIN VARASTOINTIMENETELMÄT

Hiilidioksidin pysyvään varastointiin on useita mahdollisia vaihtoehtoja. Alla olevassa kuvassa 3.1 esitellään geologisen varastoinnin vaihtoehtoja [31]. Hiilidioksidin varastointi on mahdollista geologisiin muodostelmiin, kuten huokoisiin suolavesikerrostumiin, ehtyneisiin öljy- ja kaasuesiintymiin, tai kivihiilikkerrostumiin [9, s. 41]. Hiilidioksidin avulla on myös mahdollista tehostaa öljyntuotantoa ja samalla varastoida hiilidioksidia pysyvästi [32, s. 6].



Kuva 3.1 Hiilidioksidin geologisia varastointimenetelmiä. Kuva lähteestä [31] muokaten.

3.1 Geologinen varastointi

Hiilidioksidi injektoidaan öljyä, kaasua ja vettä sisältäviin geologisiin muodostumiin [8, s. 29]. Hiilidioksidi injektoidaan ylikriittisessä paineessa, sillä silloin sen tiheys on nesteen kaltainen. Injektiosyvyydessä täytyy paineen ylittää hiilidioksidin kriittinen paine, joka on 7.38 MPa. Tämä paine yleensä saavutetaan noin 800 m syvyydessä. [8, s. 285-286]

3.1.1 Tehostettu öljyn tuotanto (EOR)

Öljy ja kaasuesiintymistä talteen saatavan öljyn tai kaasun määrä vaihtelee lukuisista, juuri sille esiintymälle ominaisista tekijöistä. Öljyesiintymien talteenoton ensisijaisella menetelmällä saadaan otettua talteen 10–20 % öljyesiintymän öljystä. [8, s. 471] Ensisijaisessa menetelmässä öljy virtaa luonnollisesti, esiintymän sisäisistä paineroista johtuen [32, s. 9]. Toissijaisella menetelmällä, jossa injektoidaan esiintymään nestettä tai kaasua, saadaan otettua talteen 30–50 % öljyesiintymän öljystä [8, s. 471].

Kun ensisijainen ja toissijainen menetelmä on käytetty, niin siirrytään tertiäärisiin öljyntalteenottomenetelmiin, joista yleisin on höyryn injektio. Sen sijasta voidaan käyttää CO₂:n injektiota, jolloin saadaan samalla varastoitua hiilidioksidi esiintymään. Hiilidioksidin injektiota voidaan hyödyntää esiintymissä, jotka ovat syvemmillä kuin n. 800 m, jolloin saavutetaan CO₂:n kriittinen paine. Raakaöljyn tiheys täytyy myös olla pienempi kuin 0.9 t/m³ (tonnia/kuutiometri) 15°C lämpötilassa. [8, s. 471-473]

3.1.2 Tehostettu maakaasun tuotanto (EGR)

Toisin kuin öljyesiintymien kanssa, paineen ylläpitäminen lisäämällä fluidia esiintymään ei paranna talteenotettavan maakaasun määrää. Kuitenkin kaasuesiintymän ehtyessä, CO₂-injektiolla voidaan tehostaa tuotantoa paineistamalla ja työntämällä jäännöskaasu kohti tuotantokaivoja. Tiheys ja viskositeettierojen ansiosta metaani ja ylikriittinen hiilidioksidi pysyvät sekoittumattomina suuriin CO₂ määriin saakka. Riippuen käytettävästä laitteistosta on mahdollista täyttää yli puolet esiintymän tilavuudesta hiilidioksidilla ennen CO₂:n tunkeutumista tuotantokaivoihin. [8, s. 479-480]

3.1.3 Varastointi ehtyneissä öljy ja maakaasuesiintymissä

Ehtyneet öljy- ja maakaasuesiintymät ovat hyvä varastointikohde hiilidioksidille. Esiintymistä ja niiden ominaisuuksista on hyvin tietoa öljy- ja kaasuteollisuuden ansiosta. Niissä aiemmin ollut öljy ja kaasu, sekä laaja tieto niiden ominaisuuksista todistaa esiintymien vuotamattomuuden ja turvallisuuden. [11, s. 129]

3.1.4 Varastointi hiiliesiintymään sitomalla

Hiili on hyvä sorbentti metaanille, hiilidioksidille ja muille kaasuille. Metaania saadaan otettua talteen laskemalla esiintymän painetta pumppaamalla siitä pois vettä.

Injektoimalla hiilidioksidia esiintymään saadaan tehostettua metaanin talteenottoa, sillä CO₂ pyrkii absorboitumaan myös hiileen metaanin lisäksi. CO₂:lla on korkeampi absorboitumislämpötila, jolloin se absorboituu metaania helpommin hiilen pintaan. Kun hiilidioksidi absorboituu hiilen pintaan, vapautuu puolestaan metaania. Yhtä vapautuvaa metaanimolekyyliä CH₄ kohti absorboituu tyypillisesti kaksi hiilidioksidimolekyyliä. [8, s. 482-484]

3.1.5 Varastointi suolavesiesiintymiin

Akviferi määritellään pohjavettä johtavana kerroksena, josta kyllästynyttä vettä pystyy kaivojen avulla poistamaan. Vesi syvissä akvifereissä ei ole juomakelpoista [11]. Näitä syviä akviferejä on käytössä happamien savukaasujen (esimerkiksi CO₂ ja H₂S sekoitukset), jäteveden ja kausittaiseen maakaasun varastointiin. [33, s. 367-368]

Suolavesiesiintymillä on suuri varastointipotentiaali. Suolavesiesiintymistä ei tiedetä yhtä paljon kuin hiilivetyjä sisältävistä esiintymistä, sillä niistä ei saada tuotettua hiilivetyjä. [34, s. 329]

3.2 Maalämpö ja geologinen varastointi

Maalämmön talteenoton ohella on mahdollista varastoida hiilidioksidia. Hiilidioksidia voidaan käyttää työfluidina veden sijaan keinotekoisissa kuumissa lähteissä (EGS). [8, s. 484-486]

EGS-järjestelmää rakentaessa mahdollisimman kuumaan kiveen, 4-5 km syvyydessä luodaan keinotekoisesti halkeamia, joiden läpi työfluidi tulee virtaamaan. Työfluidi sitoo itseensä lämpöenergiaa virratessaan kuumen kiven halkeamien läpi. Lämpö siirretään maan alta injektiokaivon ja tuotantokaivon avulla. Maan päällä sijaitsee generaattorilaitos, jonka avulla kuumasta työfluidista saadaan tuotettua sähköenergiaa. [35, s. 136]

Vesihäviöt maanalaiseen esiintymään ovat taloudellisesti kalliita [36, s. 236]. Hiilidioksidin tapauksessa häviöt maanalaiseen esiintymään voidaan nähdä kuitenkin hyötynä, sillä se johtaa CO₂:n varastoitumiseen [35, s. 138].

Hiilidioksidin varastoinnin lisäksi ylikriittisen hiilidioksidin käytöstä on hyötyä prosessissa sen edusta fluidin kierrossa. Tämän hyödyn taustalla on ylikriittisen hiilidioksidin, eli scCO₂:n tiheyden ero kylmän ja kuumen lämpötilan välillä, sekä vettä pienempi viskositeetti. [8, s. 484-486]

Kylmän alaspäin pumpattavan scCO₂:n paine on suurempi kuin ylöspäin pumpattavan kuumen scCO₂:n paine, jonka ansiosta tarvittavan pumpun teho on pienempi kuin vettä käytettäessä. [37]

3.3 Varastointi meriin

Hiilidioksidin varastoimiseksi mereen täytyy sen olla nestemäistä ja sen tiheyden olla suurempi kuin veden tiheyden. Hiilidioksidi muuttuu nesteeksi 0—10°C lämpötilassa 4—5MPa paineessa, joka vastaa 400—500 m syvyyttä. Tiheyden vuoksi CO₂ täytyy kuitenkin saada syvemmälle kuin 3 km, jolloin se vajoaa merenpohjaan. [8, s. 517]

Varastoinnin pitkäkestoisuuden kannalta paras ratkaisu on hiilidioksidin injektointi 3000 m syvyyteen. Meriveteen 3000 metrin syvyyteen injektoidusta CO₂:sta 48—86 % pysyy meressä 500 vuoden ajan. Lähempänä pintaa injektoidulle CO₂:lle tehokkuus on pienempi. [38, s. i-vii]

Antropogeenisen eli ihmisperäisen hiilidioksidin varastoiminen meriin ei tällä hetkellä ole mahdollista vahvan julkisen ja poliittisen vastustuksen vuoksi. Lontoon dumpaussopimus ja YK:n merioikeusyleissopimus ovat laillisia rajoitteita, jotka estävät antropogeenisen hiilidioksidin varastoinnin meriin. [39, s. 304]

4. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTON JA VARASTOINNIN NYKYTILANNE JA TULEVAISUUS

IEA:n raportin [40, s. 25] mukaan maailmassa vuonna 2020 oli 21 aktiivista CCUS-laitosta ja maailmanlaajuinen CO₂:n talteenottokapasiteetti 40 MtCO₂/a. CCUS-lyhenne käsittää hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin lisäksi hiilidioksidin uudelleenkäytön [1, s. 4].

Tehostetun öljyntuotannon (EOR) järjestelmiä oli vuonna 2018 kaupallisessa käytössä 13 [41, s. 1064]. Vanhin käytössä oleva tehostetun öljyntuotannon avulla hiilidioksidin varastoiva voimalaitos valmistui 1972, joka ottaa talteen 0.4 MtCO₂/a [42, s. 1-2].

Energia-alalla on kaksi suurta CO₂:n talteenottovoimalaitosta, jotka ovat Petra Nova - ja Boundary Dam hiilidioksidin talteenottoprojekti. Molemmat ovat hiilivoimalaitoksiin jälkikäteen asennettuja talteenottojärjestelmiä. Vuodesta 2017 toiminnassa ollut Petra Nova on suurin hiilivoimala, joka hyödyntää polton jälkeistä talteenottoa. Petra Nova voimalaitoksen teho on 240 MW ja sen talteenottokapasiteetti on 1.4 MtCO₂/a. [1, s. 28]

IEA:n Kestävän kehityksen skenariossa vuonna 2030 täytyisi olla pelkässä energiantuotannossa 310 MtCO₂/a CO₂:n talteenottokapasiteettia. Kuitenkin 20 suunnitteilla olevan projektin ja kahden suuren tällähetkellä käytössä olevan voimalaitoksen yhteinen kapasiteetti olisi 50 MtCO₂/a. Energiantuotannon hiilidioksidin talteenoton kasvu ei ole riittävää IEA:n tavoitteisiin nähden. [1, s. 29]

Teknologian valmiuden avun arvioinnissa käytetään IEA Greenhouse Gas R&D ohjelman teknologian valmiusasteikkoa (TLR) hiilidioksidin talteenottoteknologioille, jonka skaala on 1–9, asteikko taulukossa 4.1. [43, s. 2]

Taulukko 4.1 IEAGHG Teknologian valmiusasteikko (TLR), Taulukko suomennettu lähteestä [43, s. 2].

Tutkimusvaihe	1	Peruseriaatteet
	2	Menetelmän formulaatio
	3	Konseptitodistus komponenttitasolla
Kehitysvaihe	4	Validointivaihe laboratorioympäristössä
	5	Osajärjestelmävalidointi toimintaympäristössä
	6	Täysin integroitu pilottijärjestelmä toimintaympäristössä
Demonstraatio	7	Täysin toimiva prototyyppi pienemmällä mittakaavalla
	8	Kaupallinen demonstraatio, täyden mittakaavan järjestelmä
	9	Normaalissa kaupallisessa käytössä

Alla olevassa taulukossa on kuvattu työssä esitellyt talteenottomenetelmät ja niiden teknologian valmiuden arviot.

Taulukko 4.2 Työssä käsitellyjen hiilidioksidin talteenottomenetelmien teknologian valmiusasteikko (TLR). TLR luokitukset lähteestä [44, s. 11-12] paitsi mineralisaatio, joka lähteestä [45, s. 10] ja Fluor liuotinprosessin luokitus lähteestä [46, s. 64].

Tekniikka		TRL 2020
Kemiallinen absorptio	MEA	9
	Perinteiset amiiniliuokset	9
Fysikaalinen absorptio	Selexol	9
	Rectisol	9
	Fluor liuotinprosessi	9
Adsorptio	Paineenvaihteluadsorptio	9
	Lämpötilanvaihteluadsorptio	5–7
Happipoltto	Kemikaalikiertopoltto (CLC)	5–6
Membraanit	Erotusmembraanit maa-kaasun käsittelyyn	9
	Polymeeriset membraanit	7
	Liuosavusteiset polymeeriset membraanit	4
	Membraanit savukaasujen käsittelyyn	5–6 (2019) [18]
Mineralisaatio		5–6

Savukaasun talteenottoon amiiniabsorptio on kehittynein prosessi, ja siihen perustuvia kaupallisia teknologioita on tarjolla useita. Amiiniabsorption korkeaan TRL luokitukseen vaikuttaa sen laaja käyttö muilla teollisuuden alueilla, esimerkiksi maakaasun käsittelyssä. [18, s. 4]

Kaupallisessa käytössä on useita fysikaalisia liuottimia hyödyntäviä maakaasun puhdistamiseen käytettäviä talteenottomenetelmiä [18, s. 91]. Työssä käsitellyt Selexol, Rectisol ja Fluor liuotinprosessit ovat kaikki kaupallisessa käytössä [47, s. 1641-1642]. Lisäksi kaupallisessa käytössä olevia fysikaalisia absorptioprosesseja ovat Purisol- ja Morphysorb- prosessit [47, s. 1642]. Alueella uutta tutkimusta suunnataan näiden prosessien edelleen kehittämiseen hyödynnettäväksi CCS-voimalaitoksissa ja uusien fysikaalisten liuottimien löytämiseen [18, s. 91].

Polymeeriset membraanit ovat tyypillisesti helpompia ja halvempia valmistaa, kuin epäorgaaniset membraanit [18, s. 28]. Membraanien käytöllä on mahdollisuus laskea talteenoton hintaa polton jälkeisessä talteenotossa ja sen tutkimukseen ja tuotekehitykseen keskitytään huomattavasti [18, s. 29-30]. Membraanien hyödyntäminen polttoa edeltävässä talteenotossa on potentiaalisesti helpompaa synteesikaasujen korkeammasta CO₂-osapaineesta johtuen [18, s. 96]. Membraanitekniikoita ei kuitenkaan ole tutkittu pitkäaikaisessa käytössä polttoa edeltävissä tai -jälkeisissä toteutuksissa, joten niiden elinkaaresta tarvitaan tutkimustietoa [18, s. 36-37, 103].

TDA Research, MTR ja Kalifornia-Irvinen yliopisto ovat kehittäneet yhdistetyn liuosavusteisen hybridimembraaniprosessin. Prosessi yhdistää MTR:n kehittämän membraanin ja TDA:n kehittämän liuoksen. Testauksissa prosessin arvioiduksi CO₂:n talteenottohinnaksi saatiin vastaavaa amiinitalteenottoa 33 % alempi hinta. [18, s. 35-36]

PSA ja TSA tekniikat ovat olleet käytössä muilla teollisuuden aloilla, kuten vedyn puhdistuksessa ja kaasujen vedenpoistossa jo useita vuosia [46, s. 62]. Adsorptiotekniikat on houkutteleva vaihtoehto nestemäisille absorptiotekniikalle keskikokoisissa CO₂:n talteenotto-sovelluksissa [41, s. 1087-1088]. Yksi potentiaalinen käyttökohde tulevaisuudessa adsorptiotekniikoille on käyttökohteet, joissa liuosprosessien käyttäminen ei ole mahdollista, esimerkiksi ruoka ja juomateollisuuden yhteydessä [41, s. 1087].

Adsorptiotekniikkojen kehitys on pilottivaiheessa polton jälkeisessä talteenotossa ja polttoa edeltävässä talteenotossa, joten tekniikka vaatii vielä kehitystä ennen sen käyttöä kaupallisesti CO₂:n talteenottoon [18, s. 45, 105].

CLC:n käyttäminen polttoa edeltävässä talteenotossa on termodynaamisesti paljon tehokkaampaa verrattuna perinteisiin CO₂:n talteenottotekniikoihin. Termodynaaminen tehokkuus johtaa voimalaitoksen pienempiin energiahäviöihin. CLC:n investoimiskulut on kuitenkin paljon suuremmat ja kokonaiskustannus on suurempi tai samaa tasoa perinteisten CO₂ talteenottotekniikoiden kanssa. [48, s. 6410]

Taulukko 4.3 Hiilidioksidin varastoinnin teknologianvalmius. Taulukon tiedot lähteestä [44, s. 22-24].

Tekniikka	TRL
Tehostettu öljyn tuotanto (EOR)	9
Varastointi suolaesiintymiin	9
Varastointi ehtyneissä öljy ja kaasuesiintymissä	5-8
Mineralisaatio (Basalti ja Ultramafisiin kiviin)	2-6
Varastointi hiiliesiintymiin	2-3

Varastointi syviin suolavesiesiintymiin on ollut käytössä Sleipner CCS laitoksella vuodesta 1996. Sleipner CCS laitoksella on toiminnan aikana varastoitu yhteensä 20 MtCO₂ ja varastointikapasiteetti on 1 MtCO₂/a. [44, s. 23]

Varastointi ehtyneissä öljy ja kaasuesiintymissä ei ole vielä kaupallisessa käytössä [41, s. 1064]. Menetelmää on kuitenkin hyödyntänyt 12 pilotti- ja demonstraatiohanketta [44, s. 23].

Mineralisaatio tarjoaa vaihtoehdon maanalaiseen varastointiin ja on vartenotettava ja kasvava CCS-tekniikka. Suuria mineralisaatioprojekteja ei ole vielä toteutettu. [28, s. 387]

Hiiliesiintymiin varastoinnista on toteutettu neljä pilottioperaatiota [44, s. 24]. CO₂:ta hyödyntävistä ECBM tekniikoista ei ole vielä tarpeeksi tietoa, mutta EOR prosessin käytöstä saatu tieto voi auttaa nopeuttamaan tekniikan kehittymistä [49, s. 1393].

4.1 Fortum Oslo Värme pilottiprojekti

Pilottihankkeessa käytettiin Shellin kehittämää DC-103 amiinipohjaista liuotinta CO₂:n talteenottamiseen jätteenpolttolaitoksen savukaasuista. Voimalaitos sijaitsee Klemetsrudissa Oslolla, Norjassa. Pilottilaitos suunniteltiin kuvaamaan mahdollisimman tarkasti Klementsruudiin suunniteltua täyden mittakaavan laitosta. [50, s. 1-2] Pilottilaitos oli toiminnassa maaliskuusta joulukuuhun vuonna 2019 [50, s. 13]. Täyden kokoluokan talteenottolaitos valmistuu 2024 ja 2027 välillä riippuen rahoituksen saatavuudesta [51].

Pilottilaitokseen ei asennettu liuottimen puhdistusjärjestelmää, jotta samalla saadaan seurattua epäpuhtauksien kertymistä liuottimeen [50, s. 3]. Pilottilaitos oli toiminnassa 5100 operaatiotuntia ja sen toimintaa jatkettiin suunniteltua 2000 tuntia pidemmälle, jotta saatiin kerättyä paremmin tietoa epäpuhtauksien kertymisestä liuottimeen ja erilaisista vikatilanteista [50, s. 13].

Pilottilaitoksen CO₂:n talteenottotehokkuus oli 90—95 % [50, s. 5-6] Pilottilaitoksen amiinipäästöjen rajaksi asetettiin ennen hanketta 0.4ppmv (tilavuuden miljoonasosa), ja amiinipäästöt pysyivät hyvin tämän alapuolella virhetilanteita lukuunottamatta. [50, s. 13]

Täyden kokoluokan laitos tulee käsittelemään kolmen eri polttoyksikön tuottamat savukaasut, K1, K2 ja K3. Näiden eri polttoyksiköiden savukaasujen koostumukset poikkeavat toisistaan. Tämä huomioitiin pilotissa ja talteenottolaitoksen sisään tulevaa savukaasu koostui näiden kolmen polttokammion savukaasuista suhteessa 23/23/54 tilavuus-%. [50, s. 3]

Valmistuvan CO₂:n talteenottolaitoksen CO₂:n talteenottokapasiteetti on 0.4Mt CO₂/a. Jätteistä muodostuvat CO₂-päästöt vähenevät jo 75 % siirryttäessä kaatopaikoista jätteenpolttolaitoksiin. CO₂-talteenottojärjestelmän avulla jätteenpolttolaitoksessa päästään eroon viimeisistäkin CO₂-päästöistä ja on mahdollista saavuttaa jopa negatiiviset CO₂-päästöt. [52]

4.2 Northern Lights projekti

Northern Lights projekti on vuonna 2024 valmistuva kansainvälinen hiilidioksidin kuljetus- ja varastointi-infrastruktuuriverkko. Northern Lights on Equinorin, Shellin ja Totalin yhteistyöprojekti. [53, 54]

Hiilidioksidin kuljetusta varten rakennetaan kaksi kuljetuslaivaa, jotka kuljettavat hiilidioksidin Norjan länsirannikolle. Rannikolta CO₂ kuljetetaan varastointipaikalle putkistoa pitkin. [54] Hiilidioksidi varastoidaan pysyvästi 2600 m merenpohjan alle [55].

Vuonna 2024 valmistuvan ensimmäisen vaiheen kapasiteetti on 1.5 Mt CO₂/a, lisäksi tavoitteena on lisätä kapasiteettia 3.5–5 Mt CO₂/a. [54, 55]

Projekti on osa norjan Longship hanketta, johon kuuluu myös Fortum Oslo Värme-hanke, sekä Brevikin sementtitehdas, joista suunnitellaan otettavan talteen ja varastoimaan 0.8 Mt CO₂/a [53]. Eurooppalaisille yrityksille tarjotaan mahdollisuutta varastoida hiilidioksidia kohteeseen molemmissa vaiheissa [54].

4.3 Boundary Dam

Boundary Dam CCS talteenottolaitos sijaitsee Estevanissa, Saskatchewanissa, Kanadassa. Laitos on maailman ensimmäinen täysin integroitu ja koko ketjun CCS-laitos hiilivoimalaitoksessa. Kuten aiemmin mainittu hiilidioksidin talteenottolaitos on jälkeinpäin asennettu voimalaitosyksikköön. [56] Boundary Dam CCS-talteenottolaitos aloitti toimintansa lokakuussa 2014 [57].

Voimalaitoksesta talteenotettu hiilidioksidi pyritään myymään, mikä auttaa kustannusten kattamisessa. Boundary Dam voimalaitokselta talteenotettu hiilidioksidi myydään EOR-käyttöön 50 km etäisyydellä sijaitsevaan Weyburnin öljykenttäalueelle. Hiilidioksidi kuljetetaan kohteeseen putkiston avulla. [58]

Voimalaitoksen lähetyvillä on myös 2 km päässä mahdollisuus varastoida talteenotettu CO₂ 3.4 km syviin suolavesikerrostumiin. Tämä toimii toissijaisena varastointikohteena, sille hiilidioksidille, jota ei saada myytyä. [58]

Voimalaitoksen teho on 115 MW. CO₂:n talteenottojärjestelmällä saadaan talteenotettua 90% CO₂:sta ja 100% SO₂:sta. [56]

Voimalaitoksessa käytetään Shellin CANSOLV amiiniliuosta ja tekniikkaa hiilidioksidin talteenottoon. Ennen Boundary Dam projektia CANSOLV tekniikkaa ei ollut käytetty kaupallisessa käytössä. [59, s. v,48-49]

Boundary Dam CCS-laitoksen operoijat arvioivat, että vastaavan laitoksen rakentamisen kustannuksissa voitaisiin säästää 30 %. Vastaavasti myöhempi Shand CCS soveltuvuustutkimus arvioi, että toisen sukupolven talteenottolaitoksen investointikustannuksissa voitaisiin säästää 67 %. Shand CCS soveltuvuustutkimus oli myös Boundary Dam CCS-projektin operoijien suorittama. [1, s. 30]

5. YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä käsiteltiin hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia. Työssä käsiteltiin ensin talteenotto- ja varastointitekniikoita, jonka jälkeen arvioitiin tekniikoiden nykytilaa ja niiden valmiutta.

CO₂:n talteenotto on mahdollista ennen polttoa, polton jälkeen tai happipolton avulla. Talteenotto on mahdollista myös suoraan ilmasta, mutta sitä ei tässä työssä käsitelty.

CO₂:n talteenottotekniikoista kehittyneimmät ovat kemialliset- ja fysikaaliset absorptiotekniikat. Näitä ovat amiiniabsorptiotekniikat, Selexol, Rectisol ja Fluor-liuotinprosessi.

CO₂:n varastointitekniikoista kehittyneimmät ovat tehostettu öljyn ja kaasun talteenotto ja varastointi syviin suolavesikerrostumiin. CO₂:n talteenottoon ja varastointiin on kehitetty useita tekniikoita, joilla osalla on jo kaupallista käyttöä.

CCS-tekniikoiden käyttöönottoa tulisi tukea yhteiskunnan tasolla ja luoda yrityksille niiden käyttöön kannustimia. CCS-tekniikoiden avulla voidaan saavuttaa merkittäviä CO₂-päästövähennyksiä.

Adsorptiomenetelmien, membraanien, happipolton ja mineralisaation täytyy kuitenkin vielä kehittyä ennen kaupallista CCS-käyttöä. Samoin varastointi ehtyneisiin öljy- ja kaasuesiintymiin ja hiiliesiintymiin vaatii laajempaa tutkimusta.

Tässä työssä ei käsitelty biologisia talteenottomenetelmiä ja suoraa talteenottoa ilmasta, niiden valmiuden selvittäminen olisi tärkeää. Työssä ei myöskään tutkittu eri menetelmien kustannustehokkuutta ja kustannuksia, jonka tutkiminen olisi myös tärkeää.

6. LAINATUT LÄHTEET

- [1] IEA, "The role of CCUS in low-carbon power systems," 2020. Saatavilla: <https://www.iea.org/reports/the-role-of-ccus-in-low-carbon-power-systems>. [Haettu Elokuu 2021].
- [2] Global CCS Institute, "Global Status Of CCS," 2020. Saatavilla: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/global-status-report/>. [Haettu Elokuu 2021].
- [3] Hannah Ritchie, Max Roser, "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions," OurWorldInData.org, 2020. Saatavilla: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. [Haettu 25 Syyskuu 2021].
- [4] H. Ritchie ja M. Roser, "Energy," OurWorldInData.org, 2020. Saatavilla: <https://ourworldindata.org/energy-mix>. [Haettu 26 Syyskuu 2021].
- [5] World Resources Institute, "World Greenhouse Gas Emissions 2016," 3 Helmikuu 2020. Saatavilla: <https://www.wri.org/data/world-greenhouse-gas-emissions-2016>. [Haettu 25 Syyskuu 2021].
- [6] R. Surampalli, T. Zhang, R. Tyagi, B. Gurjar, C. Kao ja C. Ojha, Climate Change Modeling, Mitigation, and Adaptation. American Society of Civil Engineers., Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2013.
- [7] A. A. Olajire, "CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review," *Energy*, osa/vuosik. 35, nro 6, pp. 2610-2628, 2010.
- [8] S. A. Rackley, Carbon Capture and Storage (Second Edition), Butterworth-Heinemann, 2017.
- [9] S. Teir, T. Pikkarainen, L. Kujanpää, E. Tsupari, J. Kärki, A. Arasto ja S. Aato, "Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS) Teknologia katsaus," 2011. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2011/W161.pdf>. [Haettu Maaliskuu 2021].
- [10] F. C. Whitmore, Organic Chemistry, Volume 1 (2nd Edition), Osa 8. Amines, Alkyl Derivatives of Ammonia. , Dover Publications Inc, 1937; 1951.

- [11] R. Y. Surampalli, S. K. Brar, B. R. Gurjar, C. M. Kao, R. Naidu, A. Ramakrishnan, R. D. Tyagi, S. Yan ja T. C. Zhang, Carbon capture and storage : physical, chemical, and biological methods, Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers, 2014.
- [12] Z. Xi, X. Shi, M. Liu, Y. Cao, X. Wu ja G. Ru, "Agrochemical properties of ammonium bicarbonate.," *Turang Xuebao*, osa/vuosik. 22, nro 3, pp. 31-47, 1985.
- [13] J. Wilcox, Carbon Capture, Ensimmäinen painos toim., Springer, 2012.
- [14] A. L. Kohl ja R. B. Nielsen, Gas Purification (Fifth Edition), Gulf Professional Publishing, 1997.
- [15] F. Pradelle, S. L. Braga, A. R. F. A. Martins, F. Turkovics ja R. N. C. Pradelle, "Gum Formation in Gasoline and Its Blends: A Review.," *Energy & fuels*. 2015;29(12), pp. 7753-7770, 2015.
- [16] J. G. Speight, Synthesis Gas - Production and Properties, John Wiley & Sons., 2020.
- [17] E. E. Ünveren, B. Ö. Monkul, Ş. Sarıođlan, N. Karademir ja E. Alper, Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review, *Petroleum*, Volume 3, Issue 1, 2017, pp. 37-50.
- [18] IEAGHG, "Further Assessment of Emerging CO₂ Capture Technologies for the Power Sector and their Potential to Reduce Costs,2019-09," 2019. Saatavilla: <http://documents.ieaghg.org/index.php/s/YKm6B7zikUpPgGA?path=%2F2019%2FTechnical%20Reports>. [Haettu Elokuu 2021].
- [19] D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, 1984.
- [20] C. A. Grande, R. P. L. Ribeiro, E. L. G. Oliveira ja A. E. Rodrigues, "Electric swing adsorption as emerging CO₂ capture technique," tekijä: *Energy Procedia* 1, no 1, 2009, pp. 1219-1225.
- [21] M. Suzuki, Adsorption Engineering, KODANSHA LTD., Tokyo ja ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B. V., Amsterdam, 1989.
- [22] A. A. Abd, S. Z. Naji, A. S. Hashim ja M. R. Othman, *Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous*

adsorbents: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 8, Issue 5,, 2020.

- [23] T. Budinova, E. Ekinci, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbom, V. Minkova ja M. Goranova, Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*, Volume 87, Issue 10, 2006, pp. 899-905.
- [24] J. F. González, S. Román, C. M. González-García, J. M. Valente Nabais ja A. L. Ortiz, "Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation.," tekijä: *Industrial & engineering chemistry research* 48, no. 16, 2009, pp. 7474-7481.
- [25] J. C. Abanades, B. Arias, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. E. Wiley, H. Li, M. T. Ho, E. Mangano ja S. Brandani, "Emerging CO₂ capture systems, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 40," 2015.
- [26] Rajab Khalilpour, Kathryn Mumford, Haibo Zhai, Ali Abbas, Geoff Stevens, Edward S. Rubin, Membrane-based carbon capture from flue gas: a review, *Journal of Cleaner Production*, Volume 103, 2015, pp. 286-300.
- [27] Z. Tong ja W. S. Winston Ho, Facilitated transport membranes for CO₂ separation and capture, *Separation Science and Technology*, 52:2, pp. 156-167.
- [28] A. A. Olajire, A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂, *Journal of Petroleum Science and Engineering*,, 2013, pp. 364-392.
- [29] IEAGHG, prepared by CSMA Consultants Ltd, CO₂ Storage as carbonate minerals, osa/vuosik. PH3/17, 2000.
- [30] R. Zevenhoven, J. Fagerlund, E. Nduagu, I. Romão, B. Jie ja J. Highfield, *Energy Procedia*, Volume 37, Carbon Storage by Mineralisation (CSM): Serpentine Rock Carbonation via Mg(OH)₂ Reaction Intermediate Without CO₂ Pre-separation, 2013, pp. 5945-5954.
- [31] Global CCS Institute, "Carbon capture and storage images," Saatavilla: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/ccs-image-library/>. [Haettu 27 2021 Elokuu].
- [32] IEA, "Storing CO₂ through Enhanced Oil Recovery," IEA, Pariisi, 2015.

- [33] B. Smit, J. A. Reimer, C. Oldenburg ja I. C. Bourg, Introduction to carbon capture and sequestration, 2003.
- [34] A. Goodman, G. Bromhal, B. Strazisar, T. Rodosta, W. F. Guthrie, D. Allen ja G. Guthrie, "Comparison of methods for geologic storage of carbon dioxide in saline formations," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, volume 18, s. 329-342, 2013.
- [35] P. Olasolo, M. C. Juárez, M. P. Morales, S. D'Amico ja I. A. Liarte, "Enhanced geothermal systems (EGS): A review,," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 56,, pp. 133-144, 2016.
- [36] F.-Z. Zhang, P.-X. Jiang ja R.-N. Xu, "System thermodynamic performance comparison of CO₂-EGS and water-EGS systems.,," *Applied thermal engineering*. Volume 61, Issue 2, s. 236-244, 2013.
- [37] D. W. Brown, "A hot dry rock geothermal energy concept utilizing supercritical CO₂ instead of water. Proceedings of the Twenty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering," Stanford University, Stanford, California, 2000.
- [38] IEAGHG, "Modelling of ocean storage of CO₂," 2004.
- [39] M. Mercedes Maroto-Valer, Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology, Volume 2 - Carbon Dioxide (CO₂) Storage and Utilisation, Woodhead Publishing, 2010.
- [40] International Energy Agency, "Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage: CCUS in clean energy transitions," OECD Publishing, Paris, 2020.
- [41] M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper ja S. Krevor, "Carbon capture and storage (CCS): the way forward," *Energy & environmental science*., nro 11(5), pp. 1062-1176, 2018.
- [42] P. Loria ja M. B. H. Bright, "Lessons captured from 50 years of CCS projects," *The Electricity Journal*, Volume 34, Issue 7, nro 106998, 2021.
- [43] IEAGHG, "Assessment of emerging CO₂ capture technologies and their potential to reduce costs, 2014/TR4," 2014. Saatavilla:

- https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2014-TR4.pdf. [Haettu Elokuu 2021].
- [44] Global CCS Institute, "Technology readiness and costs of CCS," 2021.
- [45] M. Junlin, W. Liao ja G. Zhang, "Emerging CO₂-Mineralization Technologies for Co-Utilization of Industrial Solid Waste and Carbon Resources in China," *Minerals* 11, nro 3:274, 2021.
- [46] Concaawe, "Technology Scouting - Carbon Capture From Today's to Novel Technologies," Bryssel, 2020.
- [47] W. L. Theo, J. S. Lim, H. Hashim, A. A. Mustaffa ja W. S. Ho, "Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage," tekijä: *Applied Energy, Volume 183*, 2016, pp. 1633-1663.
- [48] E. S. R. Hari C. Mantripragada, "Chemical Looping for Pre-combustion and Post-combustion CO₂ Capture," tekijä: *Energy Procedia volume 114*, 2017, pp. 6403-6410.
- [49] M. D. Aminu, S. A. Nabavi, C. A. Rochelle ja V. Manovic, "A review of developments in carbon dioxide storage," *Applied Energy, Volume 208*, pp. 1389-1419, 2017.
- [50] J. Fagerlund, R. Zevenhoven, J. Thomassen, M. Tednes, F. Abdollahi, L. Thomas, C. J. Nielsen, T. Mikoviny, A. Wisthaler, L. Zhu, C. Biliyok ja A. Zhurkin, Performance of an amine-based CO₂ capture pilot plant at the Fortum Oslo Varme Waste to Energy plant in Oslo, Norway, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 106, Elsevier, 2021.
- [51] Fortum, "Fortum Oslo Varme and our Carbon Capture Project," Saatavilla: <https://www.fortum.com/about-us/newsroom/press-kits/carbon-removal/fortum-oslo-varme-and-our-carbon-capture-project>. [Haettu 22 Syyskuu 2021].
- [52] Fortum, "Fortum Oslo Varme ja hiilidioksidin talteenottohankeen tietopaketti (englanniksi) (pdf)," Saatavilla: <https://www.fortum.fi/media/21343/download>; <https://www.fortum.fi/tietoa-meista/uutishuone/tietopaketit-medialle/hiilidioksidin-poistaminen-ilmakehasta/oslo-varme-hanke>. [Haettu Elokuu 2021].

- [53] Northern lights CSS, "About the Longship Project," Saatavilla: <https://northernlightscs.com/about-the-longship-project/>. [Haettu 21 Syyskuu 2021].
- [54] IEA, "CCUS around the world," 2021. Saatavilla: <https://www.iea.org/reports/ccus-around-the-world>. [Haettu Elokuu 2021].
- [55] Northern Lights CCS, "What we do?," Saatavilla: <https://northernlightscs.com/what-we-do/>. [Haettu 21 Syyskuu 2021].
- [56] International CCS knowledge centre, "Boundary Dam 3 Carbon Capture and Storage (CCS) Facility," Saatavilla: <https://ccsknowledge.com/bd3-ccs-facility>. [Haettu 18 Syyskuu 2021].
- [57] Dominika Janowczyk, Stavroula Giannaris, Keith Hill, et al., "15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies GHGT-15," tekijä: *Derates and Outages Analysis - A Diagnostic Tool for Performance Monitoring of SaskPower's Boundary Dam Unit 3 Carbon Capture Facility*, Abu Dhabi, 2021.
- [58] International CCS Knowledge Centre, "BD3 CCS facility - Full Chain," Saatavilla: <https://ccsknowledge.com/bd3-ccs-facility/full-chain>. [Haettu 24 Syyskuu 2021].
- [59] IEAGHG, "Integrated Carbon Capture and Storage Project at SaskPower's Boundary Dam Power Station 2015/06," 8 2015. Saatavilla: https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2015-06.pdf. [Haettu 18 Syyskuu 2021].