



HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA HYÖDYNTÄMINEN BIOKAASUSTA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Energiatekniikan diplomityö

2023

Matti Ojala

Työn tarkastajat: Apulaisprofessori, Jouni Ritvanen

Professori, Tero Tynjälä

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Energy Systems

Energiatekniikka

Matti Ojala

HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA HYÖDYNTÄMINEN BIOKAASUSTA

Energiatekniikan diplomityö

2023

56 sivua, 27 kuvaa, 11 taulukkoa

Työn tarkastajat: Apulaisprofessori, Jouni Ritvanen ja Professori, Tero Tynjälä

Avainsanat: biokaasu, CO₂

Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi kasvihuonepäästöjä tulee vähentää radikaalisti. Hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä suurin potentiaali on fossiilisten polttoaineiden käytön vähentäminen, mutta myös biopolttoaineiden tuotannosta ja käytöstä syntyvä hiilidioksidi tulee huomioida. Biogeenisen hiilidioksidintalteenotto ja jatkojalostaminen vedyn avulla tuo mahdollisuuden uusien puhtaiden synteettisten polttoaineiden käytölle.

Tässä diplomityössä kuvataan biokaasuntuotannossa käytettyjä hiilidioksidintalteenotto teknologioita ja arvioidaan näiden hyötyjä ja haasteita. Työssä esitetään ajantasainen kuva kaupallisesti käytössä olevista teknologioista.

Työn käytännön osuudessa tutkittiin kokeellisen kryogeenisen hiilidioksidintalteenottolaitteiston toimivuutta ja miten se vaikuttaa Centria-ammattikorkeakoululla rakennetun pienen mittakaavan metaanin nesteytyslaitteiston toimintaan. Laitteiston toimivuutta tulee vielä kehittää haluttuun lopputulokseen pääsemiseksi, mutta suoritettut testit antoivat jatkokehittämiselle arvokasta tietoa.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

School of Energy Systems

Energy Technology

Matti Ojala

CARBON DIOXIDE CAPTURE AND UTILISATION FROM BIOGAS

Master's thesis

2023

56 pages, 27 figures, 11 tables

Examiners: Associate Professor (tenure track), Jouni Ritvanen and Professor, Tero Tynjälä

Keywords: Biogas, CO₂

To mitigate climate change, greenhouse gas emissions must be radically reduced. Reducing the use of fossil fuels has the greatest potential for reducing carbon dioxide emissions, but carbon dioxide from the production and use of biofuels must also be considered. The capture and further processing of biogenic carbon dioxide using hydrogen opens the possibility of using new clean synthetic fuels.

This thesis describes the carbon capture technologies used in biogas production and assesses their benefits and challenges. It provides an up-to-date picture of the technologies that are commercially available.

The practical part of the thesis investigated the performance of an experimental cryogenic carbon dioxide capture system and its impact on the operation of a small-scale methane liquefaction plant built at Centria University of Applied Sciences. The functionality of the system still needs to be improved to achieve the desired result, but the tests carried out provided valuable information for further development.

KIITOKSET

Työn ohessa opiskelu on ollut antoisaa, haastavaa ja välillä raskastakin. Nyt tämä polku on käyty ja on aika jatkaa eteenpäin. Tahdon kiittää kaikkia minua työssäni tukeneita tahoja. Kiitokset myös opiskelutovereille ja erityisesti perheelleni tuesta, jota olen saanut jatko-opiskelujeni ajalta.

Matti Ojala

Ylivieskassa 12.6.2023

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset

c_p	ominaislämpökapasiteetti	[J/(kgK)]
E	Energia	[kWh, MWh, GWh]
h	ominaisentalpia	[kJ/kg]
m	massa	[g, kg, t]
p	paine	[bar, bar_g]
T	lämpötila	[°C, K]
\dot{V}	tilavuusvirta	[m ³ /h, Nm ³ /h]

Alaindeksit

G	kaasu
in	sisään virtaus
out	ulosvirtaus
L	neste

Yhdisteet

CO ₂	Hiilidioksidi
CH ₄	Metaani
H ₂ S	Rikkivety
N ₂	Typpi
H ₂ O	Vesi
CO	Hiilimonoksidi

NH ₃	Ammoniakki
CH ₃ OH	Metanoli
CH ₂ O ₂	Muurahaishappo
H ₂	Vety
O ₂	Happi
C	Hiili
SiO ₂	Silikageeli

Lyhenteet

ATEX	Räjähdyksaarallinen tila (Atmospheres Explosive)
CBG	Paineistettu biokaasu (Compressed Bio Gas)
CCS	Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (Carbon Capture and Storage)
CCU	Hiilidioksidin talteenotto ja käyttö (Carbon Capture and Utilization)
CHP	sähkön ja lämmön yhteistuotanto (Combined Heat and Power)
COD	kemiallinen hapenkulutus (Chemical Oxygen Demand)
EOR	Tehostettu öljyn talteenotto (Enhanced Oil Recovery)
HST	Haponkestävä teräs
LBG	Nesteytetty biokaasu (Liquefied Bio Gas)
LCO ₂	Nesteytetty hiilidioksidi (Liquefied Carbon Dioxide)
LHP	Luonnonhoitopelto
LHV	Alempilämpöarvo (Lower Heating Value)
LN ₂	Nestemäinen typpi (Liquefied Nitrogen)
LUT	Lappeenranta–Lahti University of Technology

pH	Happamuus
ppm	Miljoonasosa (parts per million)
PSA	Adsorptioprosessi painetta muuttamalla (Pressure Swing Adsorption)
PTFE	Teflon (Polytetrafluorieteeni)
PtG	Sähkö kaasuksi (Power-to-Gas)
PtX	Sähköllä valmistettuja synteettisiä polttoaineita tai vetyä (Power-to-X)
TS	Kuiva-aine (Total Solids)
VOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Volatile Organic Compounds)
VS	Orgaaninen aine (Volatile Solids)

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Kiitokset

Symboli- ja lyhenneluettelo

1	Johdanto.....	10
2	Biokaasu	11
2.1	Biokaasun tuotanto.....	13
2.2	Raaka-aineet	13
2.3	Biokaasuprosessit	16
2.4	Prosessin lopputuotteet.....	16
3	Hiilidioksidin talteenotto	17
3.1	Polton jälkeinen talteenotto	17
3.2	Happipolttto	18
3.2	Talteenotto ennen polttoa	18
4	Biokaasun puhdistus ja jalostus.....	20
4.1	Vesipesu	21
4.2	Amiinipesu	22
4.3	Membraanierotus.....	22
4.4	Adsorptioprosessi painetta muuttamalla.....	23
4.5	Kryojalostus.....	24
5	Hiilidioksidin hyödyntäminen	31
5.1	Perinteiset hiilidioksidin käyttökohteet	31
5.2	Biokaasusta talteen otetun hiilidioksidin potentiaali	32
5.3	Synteettisen metaanin valmistus.....	32
5.4	Synteettisten polttoaineiden tulevaisuus.....	33
6	Kokeellinen osuus	35
6.1	Hankeen taustatietoja.....	35
6.2	Lähtökohdat	37
6.2	Testilaitteisto	41

7	Koeajot	43
7.1	Testilaitteisto	43
7.2	Suoritetut koeajot.....	43
7.2.1	Koeajo 1.....	44
7.2.1	Koeajo 2.....	45
7.2.1	Koeajo 3.....	45
7.2.1	Koeajo 4.....	47
7.2.1	Koeajo 5.....	47
8.	Koeajojen tarkastelu	49
9	Yhteenveto.....	53
	Lähteet	54

1 Johdanto

Maapallon keskilämpötilan nousemista voidaan rajoittaa vain kasvihuonekaasupäästöjä vähentämällä. Hallitsematon keskilämpötilan nousu vaikuttaa ihmisten elinolosuhteisiin, aiheuttaa sää-ääri ilmiöitä ja merenpinnan tason nousemisen. Kasvihuonekaasuista hiilidioksidi on merkittävin ja hiilidioksidipäästöjä radikaalisti vähentämällä voidaan keskilämpötilan nousu pysäyttää 1.5 °C:een vuoteen 2100 mennessä. (Legg, 2021, p. 54.)

Ihmisen tuottamista hiilidioksidipäästöistä 87 % on peräisin fossiilisista polttoaineista. Fossiilisten polttoaineiden käyttöä tulee vaikeuttamaan tulevaisuudessa myös niiden valmistuksessa käytettävien raaka-aineiden kuten esimerkiksi raakaöljyn väheneminen (Demirbas, 2008, p. 111). Biokaasu on yksi potentiaalisin fossiilisten polttoaineiden korvaaja. Biokaasu voidaan hyödyntää esimerkiksi CHP-laitoksissa lämmön ja sähkön yhteistuotannossa sekä jalostettuna biometaanina ajoneuvojen polttoaineena. Nesteytettyä biometaanina käytetään raskaanliikenteen polttoaineena ja se soveltuu hyvin myös merenkulun polttoaineeksi. Biokaasua syntyy orgaanisen aineen hajotessa, joten sen tuotanto ei lisää ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta. Biokaasu on uusiutuvaa ja hiilidioksidineutraalia polttoainetta.

Tämä diplomityö on osa Centria-ammattikorkeakoulun HABITUS-hanketta (Hajautettu biokaasun tuotanto ja nesteytys Suomessa), jossa tavoitteena on rakentaa biometaanin nesteytyslaitteisto ja siihen liittyvä hiilidioksidin talteenottoyksikkö. Tässä työssä tutkitaan maataloilla tuotetun biokaasun hiilidioksidin kryogeenisen talteenoton kannattavuutta, sekä miten talteen otettua hiilidioksidia voidaan hyödyntää maatalan tuotantoketjussa.

Teoreettisessa osuudessa käsitellään biokaasun tuotantoa ja sen lopputuotteita sekä esitetään nykytilaselvitys biokaasun jalostustekniikoista ja hiilidioksidin talteenottotekniikoista. Kokeellisessa osuudessa rakennetaan hiilidioksidin kryogeeninen talteenottoyksikkö, joka yhdistetään jo aiemmin Centria-ammattikorkeakoululla rakennettuun biokaasun kryogeeniseen nesteytysyksikköön. Työssä selvitetään miten jo olemassa olevaan laitteistoon liitettävä talteenottoyksikkö vaikuttaa nesteytyksen energiatehokkuuteen, sekä mikä on prosessissa syntyvän hiilidioksidijään arvo. Laitteistojen kylmäaineena on nestemäinen typpi.

2 Biokaasu

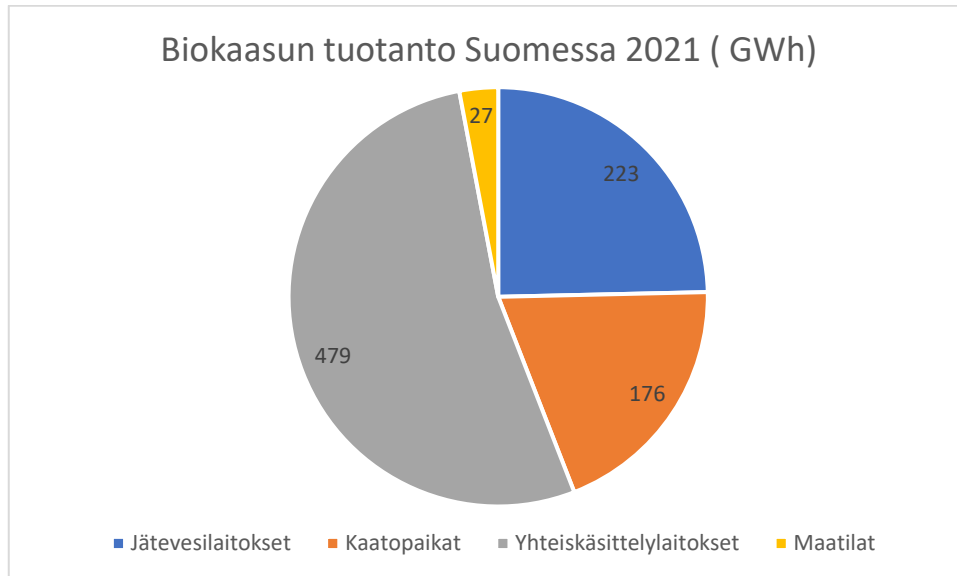
Biokaasu on metaanipitoinen kaasu, jota syntyy biomassoista biologisessa hajoamisessa. Anaerobista mädätysprosessia hyödynnetään orgaanisen jätteen hajoamisesta saatavan metaanin (CH₄) tuottamiseksi, mikä edistää merkittävästi maailmanlaajuisesta uusiutuvan energian tuotantoa ja kulutusta. Biokaasulla on tärkeä rooli maailmanlaajuisessa hiilenkierrossa, ja sitä on perinteisesti käytetty vaihtoehtoisena uusiutuvana energialähteenä. Etenkin kehitysmaissa suuri osa maaseutuväestöstä hyötyisi hajautetuista pienimuotoisista biokaasun mädätyslaitoksista kotitalouksien energiantarpeen tuottajina ja lisäksi näiden laitosten mädätysjäännösten voitaisiin hyödyntää ravinteikkaana maaperän lannoitteena.

Maailmanlaajuisesti hallitsematon kiinteän jätteen tuotanto johtaa kasvihuonekaasupäästöihin hiilidioksidin (CO₂) ja metaanin (CH₄) muodossa, mikä vaikuttaa merkittävästi ilmastomuutokseen. Näin ollen biokaasun kerääminen orgaanisesta jätevirrasta johtaa ympäristön kannalta kestävään uusiutuvan energian lähteeseen ja vähentää samalla kasvihuonekaasupäästöjä.

Maailman biokaasuyhdistyksen (World Biogas Association) mukaan biokaasun vuosituotanto vuonna 2018 oli n. 407 TWh, josta Euroopassa tuotettiin n. 207 TWh. Globaalisti biokaasun kokonaispotentiaaliksi on arvioitu n. 8490 TWh. Suurin potentiaali on maatalousperäisissä syötteissä, lannassa ja vihermassoissa. Maailmanlaajuisen tuotannon ennustetaan kasvavan edelleen maailmanlaajuisesti, mikä osoittaa biokaasun arvon erityisesti skenaariossa, jossa fossiilisten polttoaineiden kulutus vähenee dramaattisesti. (Primmer et al., 2021, p. 36.)

Vuonna 2021 Suomessa tuotettiin biokaasua 905 GWh ja sen tuotanto jakautui kuvan 1. mukaisesti. Suomessa tuotettu kaasu käytetään pääasiallisesti sähkön- ja lämmön yhteistuotantoon, mutta sen käyttö liikennepolttoaineena on myös kasvanut. Vuonna 2021 biokaasua käytettiin liikennepolttoaineena 140 GWh kun se oli vuonna 2017 vain 30 GWh. (Tilastokeskus, 2023a.) Liikennepolttoaineiden hinnankorotukset vuonna 2022 näkyivät myös biokaasun myynnissä. Halvempana vaihtoehtona sen myynti kasvoi ja joitakin tankkauspisteitä jouduttiin ajoittain sulkemaan kaasupulan vuoksi. Esimerkiksi Jyväskylän seudulla toimiva jätehuolto-yhtiö Mustankorkean tankkausasemien myyntihuiput olivat maaliskuussa 2022

4000 kg päivässä, kun vastaavan ajan tuotanto oli 3000 kg päivässä. Kaasuvarastojen tyhjentymisen johti myynnin tilapäiseen keskeytymiseen heidän toisella tankkausasemalla.(Mustankorkea Oy and Peltola, 2022.)



Kuva 1. Biokaasuntuotanto Suomessa 2021 (mukaiillen Tilastokeskus, 2021)

Suomen biokaasupotentiaalin on arvioitu olevan n. 25 TWh ja sen teknistaloudellinen osuus on n. 10 TWh. Suurin potentiaali on maatalousperäisissä syötteissä (Marttinen et al., 2015, p. 11). Syksyllä 2021 Suomen hallitus asetti budjetti- ja ilmastoneuvotteluissa biokaasun tuotantotavoitteeksi vuodelle 2030, 4 TWh(Ympäristöministeriö, 2022). Kasvutavoitteesta 2.5 TWh tulisi kohdistua tieliikenteeseen. Biokaasun tuotannon kasvutavoitteilla pyritään hiilidioksidipäästöjen vähentämisen ohella myös huoltovarmuuden parantamiseen.

2.1 Biokaasun tuotanto

Biokaasu sisältää pääasiassa 45–75 prosenttisesti metaania (CH₄), 20–55 prosenttisesti hiilidioksidia (CO₂) sekä pieniä määriä rikkivetyä (H₂S), ammoniakkaa (NH₃), vetyä (H₂), happea (O₂), typpeä (N₂), siloksaaneja, hiilimonoksidia (CO), hiilivetyjä ja haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Biokaasun koostumus vaihtelee sen tuotantotavan ja syötteen lähteestä riippuen. Biokaasun tuotantoon saadaan syötteitä esimerkiksi maataloilta, jätevedenpuhdistamoilta ja teollisuudesta. Biokaasua voidaan tuottaa myös kaatopaikoilla. Massojen erilaisuudesta johtuen, myös biokaasun koostumus vaihtelee (Taulukko 1.).

Taulukko 1. Biokaasun koostumus lähteittäin (mukailten Chen et al., 2015, p. 2440; Rasi et al., 2007, p. 1337)

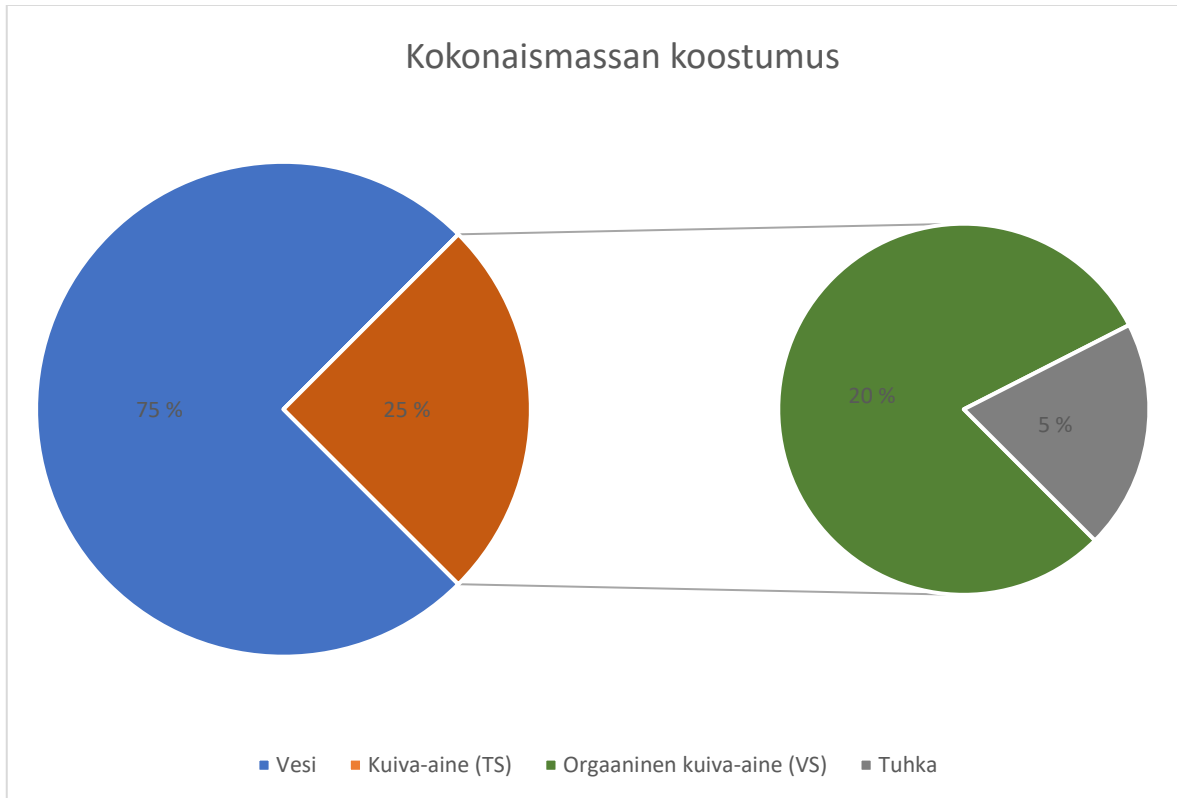
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ (%)	H ₂ S (%)
Maatalous	50–80	30–50	0–1	0–1	0–2	0.7
Jätevedenpuhdistamot	61–65	36–38	0–1	0–2	-	-
Teollisuuden sivuvirrat	50–70	30–50	0–1	0–1	0–2	0.8
Kaatopaikka	50–80	20–50	0–1	0–17	0–5	0.1

Biokaasun hiilidioksidipitoisuus alentaa sen lämpöarvoa maakaasuun verrattuna, ja muut ainesosat voivat aiheuttaa korroosiota ja suolojen kertymistä siihen liittyviin laitteisiin, kuten kattiloihin, polttimiin ja kaasumooottoreihin. Biokaasua on jalostettava, jotta sen kaasun lämpöarvoa ja soveltuvuutta käyttökohteissa voidaan parantaa. (Deublein and Steinhauser, 2008.)

2.2 Raaka-aineet

Biokaasua syntyy orgaanisen aineen hajotessa. Prosessin raaka-aineeksi soveltuu lähes kaikki orgaaninen aines, mutta parhaiten soveltuvia aineita ovat luonnostaankin helposti hajoavat orgaaniset aineet. Aineet, jotka sisältävät paljon kuitua ja ligniiniä eivät sovellu prosessin, kuten puu, johtuen niiden hitaasta hajoamisesta. Raaka-aineen biokaasupotentiaalia voidaan arvioida sen sisältävän orgaanisen aineen määrällä sekä sen kuiva-ainepitoisuuden, hiili/typpisuhteen ja ravinneainekoostumuksen mukaan. Kaasuntuotannon kannalta merkittävin arvioitava asia on raaka-aineen metaanintuottopotentiaali. Metaanintuotto voidaan määrittellä laboratoriotestillä. Raaka-aineesta analysoidaan myös sen kuiva-aine (TS, total solids), orgaaninen aine (VS, volatile solids), COD (kemiallinen hapenkulutus, chemical

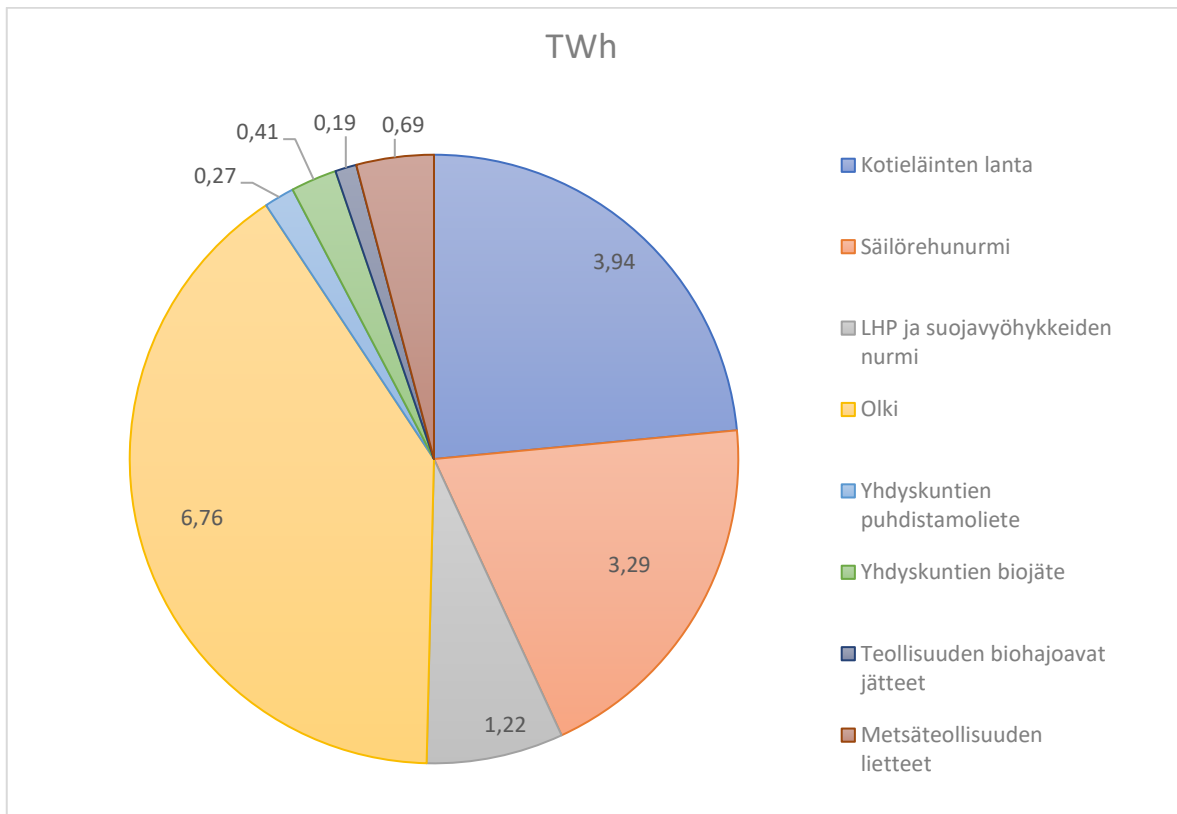
oxygen demand), kokonaistyyppi (N), hiili (C) ja pH arvo. Biokaasun tuotannon raaka-aine sisältää aina vettä ja kuiva-ainesta. Kuiva-aine sisältää orgaanisen osuuden ja epäorgaanisen osuuden, joka on käytännössä tuhkaa. Kuiva-aineen orgaaninen osuus tuottaa biokaasua hajotessaan. Kuvassa 2 on esitetty raaka-aineen kokonaismassan koostumus.



Kuva 2. Kokonaismassan koostumus (mukaiillen Hamk, 2015, p. 8)

Yksittäisillä syötteillä ei saavuteta kaasutusprosessin kannalta optimaalisia olosuhteita, joten kaasuntuotannon optimoimiseksi syötteenä käytetään useampaa eri syötettä. Useampaa syötemateriaalia käyttäviä laitoksia kutsutaan yhteiskäsittelylaitoksiksi.

Suomessa yleisesti biokaasuprosessissa käytettyjä syötteitä ovat maataloudesta saatava kotieläinten lanta ja vihermassat sekä yhdyskuntien puhdistamolietteet ja biojätteet. Suomessa biokaasun soveltuvat biomassat biokaasupotentiaalein (TWh) esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Biokaasuntuotantoon soveltuvat biomassat Suomessa (mukaillen Työ- ja elinkeinoministeriö et al., 2020, p. 14)

Syötteille on asetettu myös erilaisia vaatimuksia. Elintarviketurvallisuusvirasto Evira on määritellyt erilaisia vaatimuksia riippuen biokaasutuotannon lopputuotteen (rejektin) käytösjainnista tai syötteen alkuperästä. Maatilalla itse tuotetun ja itse hyödynnetyn lopputuotteiden osalta ei ole vaatimuksia ja hyväksyntä prosesseja, mutta esimerkiksi usean eri tilan syötteitä hyödyntävältä laitokselta näitä vaaditaan. Lannoitevalmistelaki 539/2006 asettaa vaatimuksia esim. E.coli-pitoisuudelle ja siitä, että valmistusprosesseissa voidaan ehkäistä kasvitautien leviäminen. Vaadittaviin asetuksiin päästään valitsemalla oikeanlainen mädätysprosessi tai jälkihygienisointi.

Eläinperäisille syötteille kuten teurastamo ja elintarviketeollisuuden sivuvirroille sekä yhdyskuntabiojätteelle tulee suorittaa aina hygienisointi tai sterilointi. Hygienisointi suoritetaan ennen biokaasutusprosessia ja se on määritetty sivutuoteasetuksessa (EY asetus 1069/2009 ja 142/2011). Hygienisoinnissa syöte kuumennetaan 70 °C:een yhden tunnin ajaksi. Lämpötilaa nostamalla hygienisointi aikaa voidaan lyhentää. Steriloinnissa syötteen lämpötila tulee nostaa 3 bar:n paineessa 133 °C:een vähintään 20 minuutiksi.

2.3 Biokaasuprosessit

Biokaasulaitoksen syötteen määrittelevät valittavan prosessitekniikan. Biokaasureaktorit voidaan jakaa toimintatapansa mukaan panos- tai jatkuvatoimisiin, märkä- tai kuivatoimisiin ja panos- tai jatkuvatoimisiin reaktoreihin. Valintaa vaikuttaa oleellisesti saatavilla olevan syötteen kuiva-ainepitoisuus (TS). Märkäprosesseissa kuiva-ainepitoisuus on tyypillisesti alle 15 % ja kuivaprosesseissa n. 20–40 %. Valitulla prosessin lämpötilatasoilla voidaan vaikuttaa myös teknisiin ratkaisuihin. Nostamalla reaktorin lämpötila termofiiliselle tasolle (55–60 °C) mesofiilisen (35–40 °C) sijaan ja käyttämällä riittävää viipymää voidaan joissain tapauksissa luopua erillisestä hygienisoinnista.

Yleisimmin käytetty prosessi on jatkuvatoiminen märkäprosessi. Jatkuvatoimisten laitosten viipymääjat ovat n. 20–30 vrk. Paljon viherbiomassaa käsittelevissä laitoksissa viipymät ovat yleensä n. 30 vrk tai jopa pidempiä ja vastaavasti isoissa keskitetyissä laitoksissa, joissa käsitellään helposti hajoavia puhdistamolietteitä ja biojätteitä viipymäaika on n. 20 vrk.

2.4 Prosessin lopputuotteet

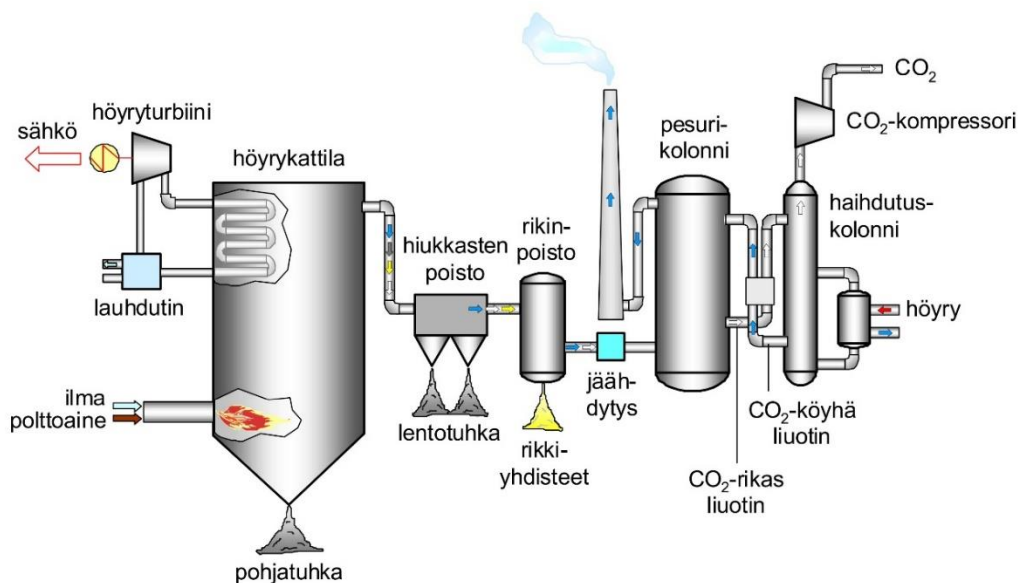
Biokaasu on tyypillisesti hyödynnetty tuotantopaikalla tai sen läheisyydessä lämmöntuotannossa tai sähkön- ja lämmönyhteistuotannossa. Yksinkertaisimmillaan biokaasu poltetaan kaasukattilassa ja syntyvä lämpö hyödynnetään itse biokaasuprosessissa ja sen läheisyydessä oleva rakennuskannan lämmittämiseen. Biokaasutuotannon merkittävä lopputuote on myös liikennekäyttöön jalostettu biometaani. Tärkeä lopputuote on myös mädätysjäännös. Mädätysjäännös hyödynnetään kasviraivinteena maataloudessa ja viherrakentamisessa. Mädätysjäännöksestä voidaan jalostaa myös erilaisia kierrätyslannoitteita ja näin korvata osaltaan fossiilisia lannoitteita. Raakakaasussa on myös runsaasti hiilidioksidia ja sitä voidaan myös ottaa talteen ja hyödyntää.

3 Hiilidioksidin talteenotto

Hiilidioksidin talteenotolla ja varastoinnilla (CCS, Carbon Capture and Storage) vähennetään ilmakehään pääsevän hiilidioksidin määrää. Talteenotossa prosesseissa syntyvä hiilidioksidi otetaan talteen ennen sen hallitsematonta vapautumista ilmakehään. Talteenottoteknologiat voidaan jakaa kolmeen eri menetelmää niiden talteenottovaiheen perustella, talteenotto ennen polttoa (pre-combustion), happipoltto (oxy-combustion) ja polton jälkeinen talteenotto (post-combustion).

3.1 Polton jälkeinen talteenotto

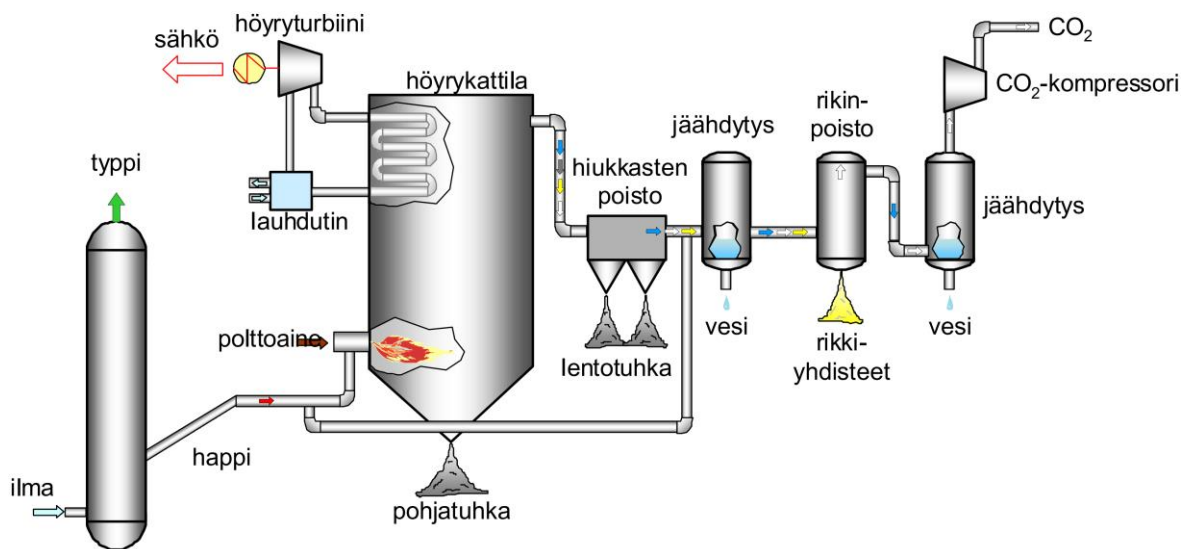
Polton jälkeisessä talteenotossa hiilidioksidi erotetaan poltossa syntyvistä savukaasuista. Varsinaiset polttoteknologiat ja savukaasujen puhdistukset ovat perinteisiä menetelmiä ja niiden lisäksi prosessiin on lisätty hiilidioksidin talteenottolaitteisto. Yleisimpänä teknologiana käytetään kemiallisia absorptioluottimia. Savukaasut altistetaan esim. monoetanoli-amiiniliuokselle johon kaasussa oleva hiilidioksidi absorboituu. Liuoksen lämpötilaa nostamalla tai painetta muuttamalla hiilidioksidi vapautetaan jatkokäsittelyä varten. Prosessin periaate esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Polton jälkeinen talteenotto (Teir et al., 2011, p. 14)

3.2 Happipoltto

Happipoltossa (Oxy-combustion) palamiseen käytetty ilma on korvattu puhtaalla hapella. Palamisilma tuo savukaasuihin myös typpeä, mikä vaikuttaa hiilidioksidin poistoon savukaasuista. Käyttämällä ilman sijasta happea, savukaasut muodostuvat lähes pelkästään hiilidioksidista ja vedestä. Savukaasussa olevat pienhiukkaset ja rikkidioksidi poistetaan perinteisillä menetelmillä, kuten sähkösuodattimilla ja savukaasupesureilla. Happipolton periaatekuvasssa 5. Menetelmällä savukaasuista tulee hiilidioksidi rikasta, n. 80–95 % ja hiilidioksidin talteenotto on yksinkertaisempaa.



Kuva 5. Hiilidioksidin talteenotto happipoltolla (Teir et al., 2011b, s18)

3.2 Talteenotto ennen polttoa

Hiilidioksidin talteenotossa ennen polttoa, polttoaineelle vaaditaan esikäsittelyitä, jotta sen sisältämä hiilidioksidi voidaan ottaa talteen. Kaasumaiset polttoaineet kuten maakaasu käsitellään höyryreformilla, jonka lopputuotteeksi saadaan vetyä ja hiilimonoksidia.

Höyryreformoinnin reaktioyhtälö:



Hiilimonoksidi voidaan edelleen jalostaa hiilidioksidiksi vesikaasun siirtoreaktiolla ja samassa prosessissa saadaan myös lisää vetyä.

Vesikaasun siirtoreaktion reaktio yhtälö:



Lopputuotteeksi saatava kaasuseos sisältää vety ja hiilidioksidia, mistä hiilidioksidi saadaan otettua talteen esim. absorptiotekniikkaa hyödyntämällä. Huolimatta talteenotto prosessin monimutkaisuudesta ja kalleudesta verrattuna polton jälkeiseen teknologiaan on se kokonaisuudessa halvempaa, johtuen hiilidioksidin suuremmasta pitoisuudesta ja paineesta.

Kiinteitä polttoaineita käytettäessä esim. kivihiihtä, polttoaine kaasutetaan synteesikaasuksi, mikä koostuu pääasiassa vedystä ja hiilimonoksidista. Synteesikaasu käsitellään edelleen vesikaasun siirtoreaktiolla vedyn määrän kasvattamiseksi, sekä hiilidioksidin muodostamiseksi talteenottoa varten.

Hiilidioksidin talteenotto biokaasusta voidaan kategorisoida ennen polttoa teknologiaksi. Biokaasu ei tarvitse erillistä käsittelyä puhdistamisen lisäksi, jotta siitä voidaan poistaa hiilidioksidi. Biokaasun koostumuksen ja sen suhteellisen korkea hiilidioksidipitoisuuden (20–50 %) vuoksi, hiilidioksidin talteenotto on suhteellisen helppoa ja siihen voidaan käyttää useita eri talteenotto teknologioita. Hiilidioksidin poistoa / talteenottoa biokaasusta kutsutaan biokaasun jalostamiseksi.

4 Biokaasun puhdistus ja jalostus

Biokaasun puhdistaminen tarkoittaa reaktorista saatavan raakakaasun kuivaamista ja sen sisältämien epäpuhtauksien poistoa. Raakakaasussa olevat epäpuhtaudet ja kosteus voivat aiheuttaa käyttökohteissa toimintahäiriöitä ja korroosiota, joten lähes kaikki tuotettu biokaasu on puhdistettava. Puhdistusprosessissa ei poisteta inerttejä kaasuja kuten hiilidioksidi ja typpi. Biokaasun käyttökohteet määrittelevät sen puhdistusasteen ja sen liiallista puhdistamista ei saada ylimääräistä hyötyä. Kosteudesta ja haitta-aineista puhdistettua biokaasua voidaan hyödyntää sellaisenaan energiantuotantoon paikallisesti käyttämällä biokaasulle tarkoitettuja kattiloita, mikrokaasuturbiineja tai kaasumootoreita. Raakakaasussa haitallisia aineita ja yhdisteitä on mm. vesi, rikkivety, ammoniakki, siloksaanit ja erilaiset hiilivedyt (Ryckebosch et al., 2011).

Raakakaasussa on aina kosteutta, ja se voi tiivistyä kaasuputkissa ja aiheuttaa korroosiota. Vesi voidaan poistaa jäähdyttämällä, paineistamalla, imeytymällä tai adsorptiolla. Lisäämällä painetta tai laskemalla lämpötilaa vesi tiivistyy biokaasusta ja voidaan siten poistaa. Jäähdytys voidaan saavuttaa yksinkertaisesti hautaamalla maahan lauhteenpoistokaivolla varustettu kaasuputki. Vesi voidaan poistaa myös silikageelillä (SiO_2), aktiivihiilellä tai molekyylliseulalla. Nämä kuivausmateriaalit voidaan regeneroida kuumentamalla ja/tai alentamalla painetta. Muita vedenpoistotekniikoita ovat glykoliliuoksiin imeyttäminen tai hygroskoopipisten suolojen käyttö. (Deublein and Steinhauser, 2008, p. 364.)

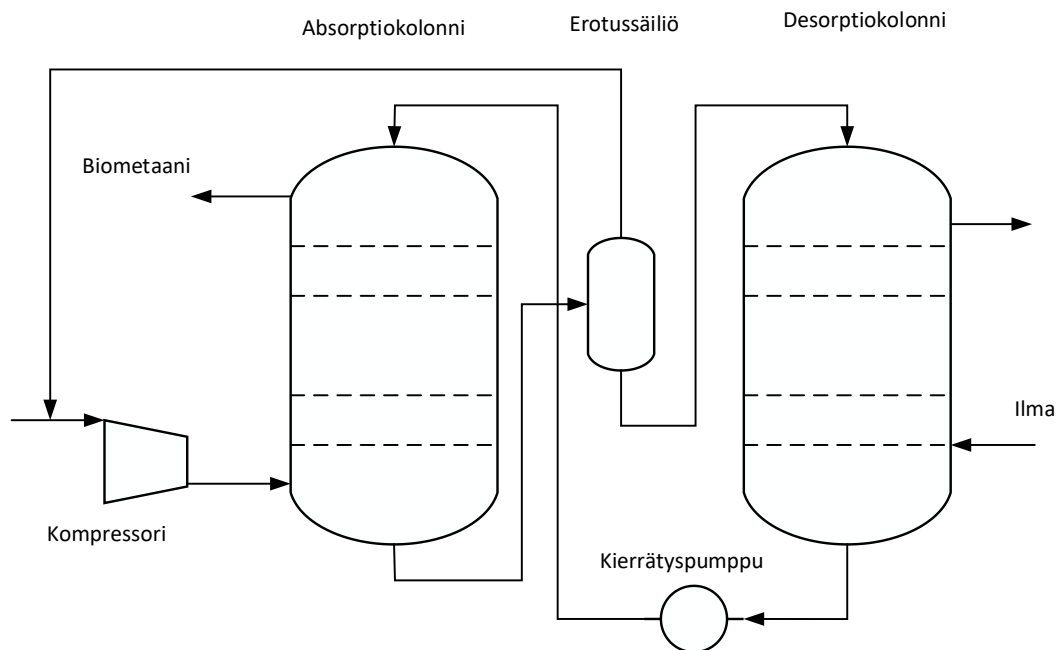
Jalostamisella tarkoitetaan biokaasuntuotannossa biometaanin alemman lämpöarvon (LHV, Lower heating value) kasvattamista. Biokaasuprosessissa tämä tarkoittaa käytännössä hiilidioksidin poistamista raakakaasusta. Mitä enemmän kaasusta on poltettavaa ainesta, sitä korkeampi sen lämpöarvo on. Jalostettua biokaasua, jossa metaanipitoisuus on noin 98 %, voidaan kutsua biometaaniksi. Biometaanin ominaisuudet ovat hyvin lähellä maakaasun ominaisuuksia. Biometaania voidaan yleensä hyödyntää maakaasun tilalla tai sekoitettuna siihen erilaisissa sovelluksissa, joissa käytetään maakaasua polttoaineena. Usein biokaasu-sana viittaa juuri biometaaniksi jalostettuun biokaasuun.

Biokaasu jalostetaan usein vain, jos sitä aiotaan käyttää polttoaineena ajoneuvoille tai syöttää kaasuverkostoon. Jalostus on tarpeen myös, jotta biokaasu voidaan nesteyttää, ja välttää

laitteistojen tukkeutumisongelmat pienentämällä mahdollisia epäpuhtauksia.(Bauer et al., 2019.)

4.1 Vesipesu

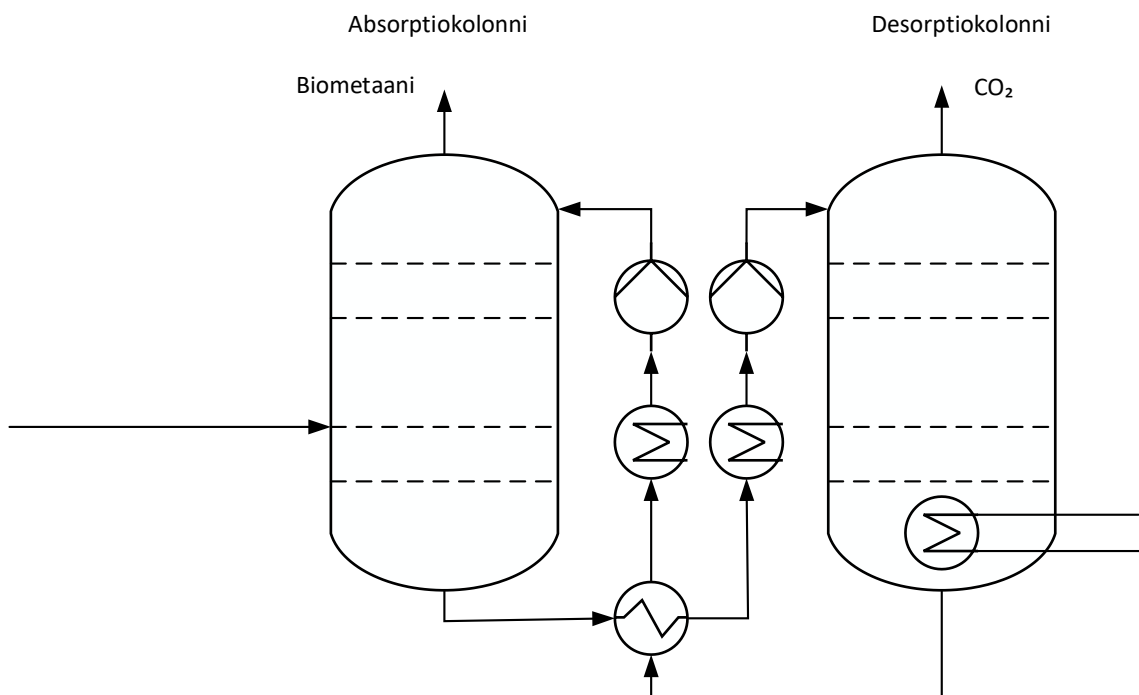
Vesipesu eli fysikaalinen absorptio on fysikaalinen ilmiö, jossa biokaasussa oleva hiilidioksidi sitoutuu veteen. Vesipesu perustuu hiilidioksidin 25-kertaa suurempaan vesiliukoisuuteen verrattuna metaaniin. Liukoisuus ero on verrattain suuri, mutta prosessissa tapahtuu myös metaanin liukenemista ja metaanista menetetään n. 1–2 % (Petersson and Wellinger, 2009, p. 13). Vesipesu poistaa biokaasusta myös muita yhdisteitä. Ammoniakki ja rikkiyhdisteet ovat huomattavasti vesiliukoisempia kuin hiilidioksidi, joten myös ne saadaan poistettua tehokkaasti. Myös osa siloksaaneista voidaan erottaa kaasusta vesipesulla. Haittapuolena muiden yhdisteiden liukenemiselle on saatavan hiilidioksidin likaisuus, joten sen jatko hyödyntäminen on haastavaa. Prosessissa absorptiosäiliöön syötetään paineistettua biokaasua n. 7–10 bar paineessa. Kaasun virratessa säiliöön se kohtaa vastaan virtaavan veden ja osa kaasusta liukenee veteen. Liukenematta jäänyt metaani poistetaan säiliön yläosasta ja kuivataan ennen jatkokäyttöä. Absorptio säiliöstä vesiliuos siirretään erotussäilön kautta desorptiosäiliöön, jossa paine lasketaan ja veteen sitoutunut kaasu vapautuu. Desorptio säiliöstä poistuva vesi voidaan käyttää prosessissa uudelleen. (Bauer et al., 2019, p. 37.)



Kuva 6. Vesipesun prosessikaavio (mukaillen Bauer et al., n.d., p. 36)

4.2 Amiinipesu

Amiinipesussa eli kemiallisessa absorptiossa on sama perusperiaate kuin vesipesussa. Veden sijaan prosessissa käytetään 40–60 °C:ssa olevaa amiiniliuosta. Eksotermisessä reaktiossa kaasut muodostavat kemiallisen sidoksen amiinin kanssa. Orgaanisen liuoksen kyky liuottaa kaasua on huomattavasti parempi kuin pelkällä vedellä ja siksi laitteistoista voidaan tehdä huomattavasti pienempiä vesipesuun verrattuna. Kaasujen absorboitua liuokseen tulee liuos regeneroida desorptiokolonnissa kaasujen poistamiseksi. Regenerointi tapahtuu nostamalla liuoksen lämpötila 100–140 °C:een, jolloin liuoksessa olevan hiilidioksidin ja amiinin välinen sidos rikkoutuu ja hiilidioksidi vapautuu jälleen kaasumaiseen olomuotoon. Amiinipesun hyvänä ominaisuutena voidaan pitää sen erittäin korkeaa puhdistusastetta (> 99 %) ja pientä metaanihukkaa (< 0.1 %) (Petersson and Wellinger, n.d., p. 13).

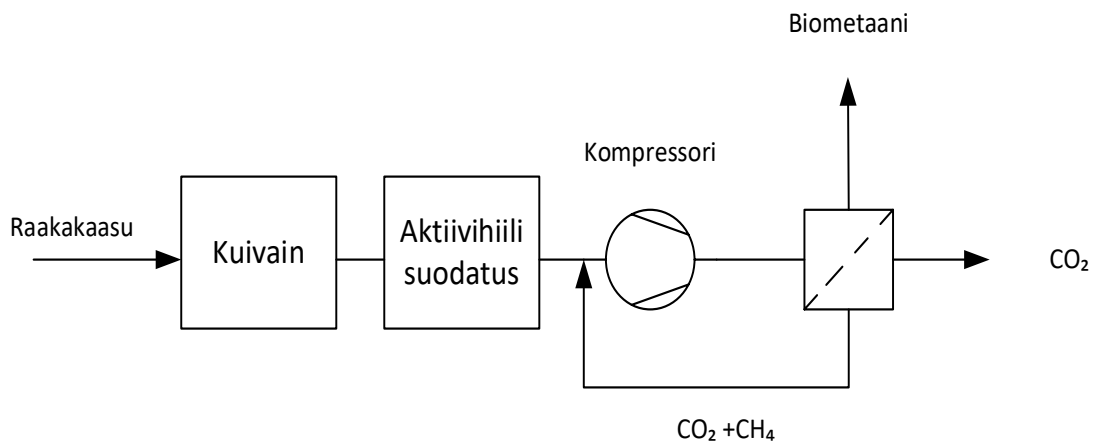


Kuva 7. Amiinipesun prosessikaavio (mukaille Bauer et al., n.d., p. 19)

4.3 Membraanierotus

Membraanierotus on tekniikka, jossa metaanin erottamiseen raakakaasusta käytetään puoliläpäisevää membraania. Kalvotekniikka perustuu molekyylien kokoeroihin. Erikokoisilla

molekyyleillä on erilainen läpäisykyky eli permeabiliteetti suhteessa käytettyyn membraaniin. Kaasu täytyy puhdistaa ja kuivata ennen membraaneja. Rikkivedyt ja muut epäpuhtaudet voivat vahingoittaa ja tukkia käytetyn membraanin. Yleisesti käytetään esipuhdistimena aktiivihiilikäsittelyä. Kosteus voidaan poistaa jäähdyttämällä tai esim. silikageelillä. Laitteiston tehokkuutta voidaan parantaa lämmöntalteenotolla. Puhdistettu ja kuivattu biokaasu syötetään paineistettuna membraanimoduuleihin, joissa kaasuvirta jakautuu matalapaineiseen CO₂ ja korkeapaineiseen CH₄ kaasuvirtaan. Erotustehokkuuden maksimoimiseksi moduuleja on yleensä kytketty useampi yhteen, joko sarjaan- tai rinnankytkettynä. Kaasuvirtaa voidaan myös takaisin kierättä paremman erotusasteen saavuttamiseksi. Membraani erotuksen hyvänä puolena voidaan todeta sen verrattain yksinkertainen periaate, mutta toisaalta huonona ominaisuutena on sen kalleus ja herkkyys epäpuhtauksille. (Deublein and Steinhauer, 2008, p. 352.)

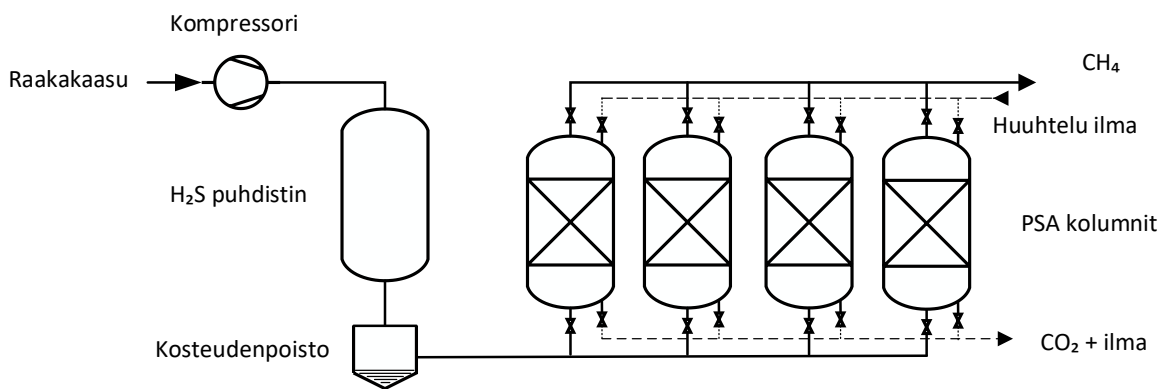


Kuva 8. Membraanierotuksen prosessikaavio (mukailen Bauer et al., 2019, p. 30)

4.4 Adsorptioprosessi painetta muuttamalla

Pressure swing adsorption (PSA) perustuu kaasuseoksen puhdistamiseen huokoisen väliaineen, adsorbentin avulla. Prosessissa puhdistettu raakakaasu syötetään paineistettuna adsorptio materiaalilla täytettyyn kolonniin, jossa hiilidioksidi ja muut epäpuhtaudet sitoutuvat

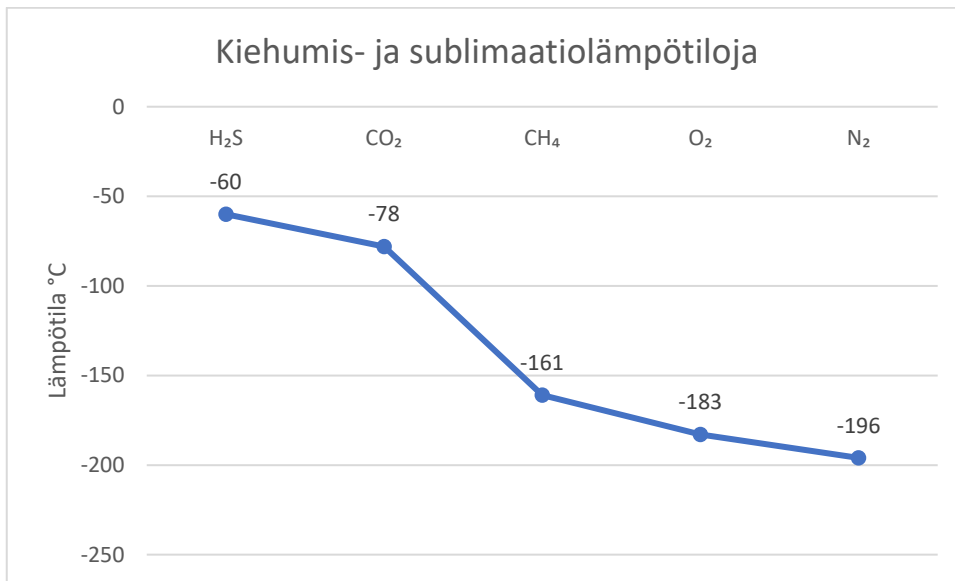
adsorptiomateriaaliin. Adsorptio materiaalin kyllästyttyä se ei enää sido itseensä hiilidioksidia ja se tulee regeneroida. Regenerointi tapahtuu laskemalla kolonnin painetta, jolloin sitoutunut hiilidioksidi desorptoituu ja se poistetaan kolonnista. Lopussa kolonni huuhdellaan ilmalla (Deublein and Steinhauser, 2008, p. 350). Rikkivedyt eivät regeneroidu adsorbenteista joten ne tulee puhdistaa raakakaasusta aina ennen varsinaista prosessia. Vesi ei välttämättä aiheuta ongelmia prosessissa, mutta tämä tulee ottaa huomioon väliaineen valinnassa. Jatkuvatoimiseen prosessiin tarvitaan useampia kolonneja, joita avataan ja suljetaan peräkkäin. (Grande, 2011, p. 68.) Metaanihävikin minimoimiseksi kaasu kierrätetään uudelleen järjestelmään ensimmäisen regenerointivaiheen jälkeen. Yleisin biokaasun jalostuksessa käytetty adsorbentti on aktiivihiili. Muina adsorbentteina voidaan käyttää zeoliitteja, silikaageja ja molekyyliuseuloja. (Bauer et al., 2019, pp. 24–25.)



Kuva 9. PSA prosessikaavio (mukaillen Bauer et al., 2019, p. 23)

4.5 Kryojalostus

Kryojalostus perustuu aineen eri olomuotojen (kaasu, neste ja kiinteä) erotteluun jalostusprosessissa. Eri yhdisteiden erilaisia sulamis- ja kiehumispisteitä hyödyntävässä tekniikassa sisään syötettävän kaasuvirran lämpötilaa lasketaan ja tarvittaessa paineistetaan, jotta saavutetaan tarvittavat olosuhteet yhdisteiden erottumiselle biometaanista. Kuva 10 esittää yleisimpien biokaasussa olevien komponenttien kiehumis- ja sublimaatiolämpötiloja.



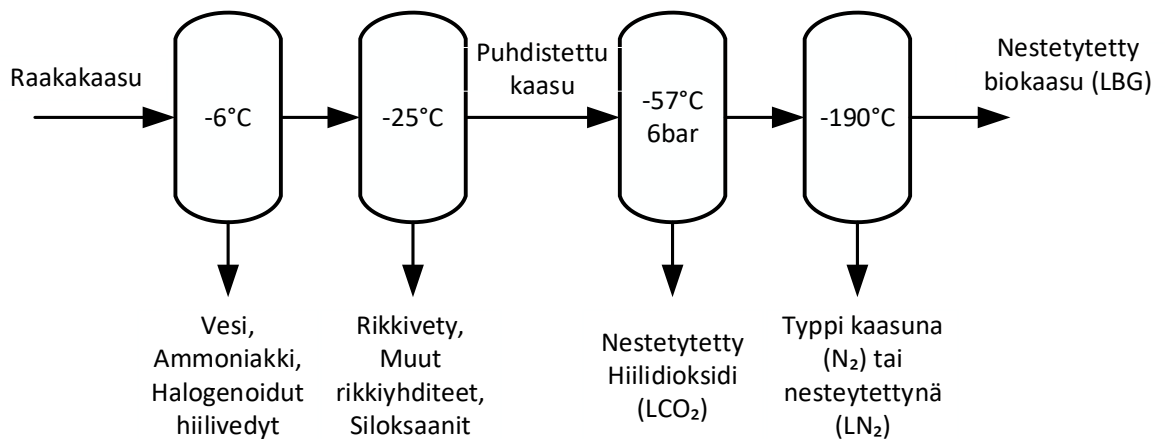
Kuva 10. Biokaasun komponenttien kiehumis- ja sublimaatiolämpötiloja

Yleisesti prosessin viimeisenä vaiheena on biometaanin nesteytys, jotta biometaanin saadaan kustannustehokkaimpaan muotoon kuljetusta ajatellen. (Petersson and Wellinger, 2009, pp. 12–13.) Kryogeenisellä jalostuksella on useita hyötyjä verrattaessa perinteisiin jalostukseen kuten. vesipesuun, amiinipesuun tai membraani erotukseen (Bauer et al., 2013, p. 58):

- mahdollistaa eri kaasukomponenttien erottelun
- ei suoraa kontaktia kaasun ja kemikaalien välillä
- puhtaan hiilidioksidin tuotanto
- mahdollistaa typen poiston kaasusta
- mahdollistaa nesteytetyn biometaanin (LBG) tuotannon

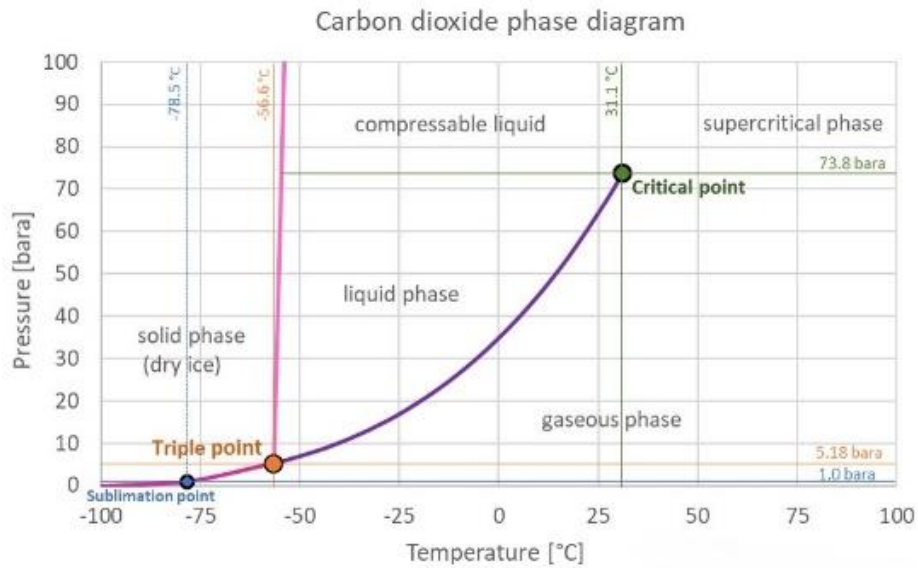
Kryojalostuksen suurin haaste on sen korkea energian tarve, toisaalta prosessissa ei tarvita kemikaaleja vaan koko prosessi voidaan toteuttaa pelkästään lämpötiloja laskemalla. Käsitellessä suuria kaasumääriä, joiden hiilidioksidipitoisuus on suuri, kryoprosessit ovat energiatehokkaampia verrattaessa perinteisiin jalostusmenetelmiin. Yhdistettäessä hiilidioksidintalteenoton samaan prosessiin teknologiasta tulee erittäin varteenotettava vaihtoehto (Yousef et al., 2018, p. 331).

Pelkästään kryojalostusta hyödyntäviä tekniikoita on kryotislauks ja kryogeeniseen täytekappale-tekniikkaan perustuva menetelmä (Francisco Manuel Baena-Moreno et al., 2021, p. 351). Kryotislauksessa sisään tulevan kaasun lämpötilaa lasketaan portaittain, jotta saavutetaan kaasun sisältämien komponenttien mahdollisimman tarkka erottuminen kaasuvirrasta. Kuvassa 11 on esitetty yksinkertaistettu malli kryotislauksesta. Huomioitavaa on, että prosessi voi vaatia välipaineistuksia, riippuen siitä missä muodossa prosessin lopputuotteet halutaan ulos.



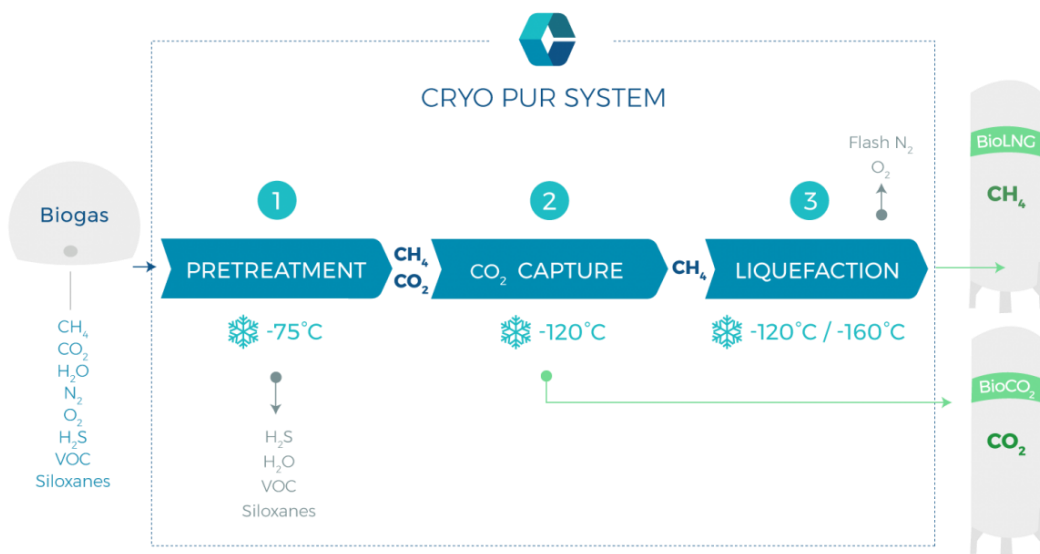
Kuva 11. Yksinkertaistettu kryotislauks (mukaillen Hamk, 2015, p. 148)

Hiilidioksidin talteenotossa tulee huomioida sen faasidiagrammi ja sen olennaisin tilapiste talteenoton kannalta, kolmoispiste. Hiilidioksidin faasikuvaajassa, kuva 12, kolmoispiste kuvaa olosuhteita, jossa kaikki hiilidioksidin olomuodot, kiinteä, nestemäinen ja kaasumainen voivat esiintyä. Nesteytetyn hiilidioksidin kannalta kolmoispiste (-56,6 °C, 5,18bar) asettaa alarajan toimintaolosuhteille. Kolmoispisteen alapuolella hiilidioksidi sublimoituu suoraan kaasusta jääksi, mutta nostamalla painetta ja lämpötilaa hiilidioksidi voidaan poistaa nestemäisenä prosessista.



Kuva 12. Hiilidioksidin faasidiagrammi (“Carbon Dioxide - Thermophysical Properties,” 2023a)

Kaupallisia toimijoita on vielä suhteellisen vähän. Ranskalainen Cryo Pur toimittaa biometaanin nesteytykseen tarkoitettuja laitteistoja. Teknologia perustuu kryotislaukseen ja heidän viimeisin laitteisto on toimitettu Norjaan Renevo AS:lle vuonna 2022 (“Our solutions | Valorizing biogas through upgrading and liquefaction,” 2018; “Technology | Integrated cryogenic process with high efficiency,” 2018). Cryo Pur:n prosessi esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Cryo Pur prosessi (“Technology | Integrated cryogenic process with high efficiency,” 2018)

Ennen prosessiin syöttämistä raakakaasu käsitellään aktiivihiilisuodattimella rikkivetyjen poistamiseksi. Lämpötila lasketaan -40 °C :een ensimmäiseen kosteudenpoistovaiheeseen. Tässä vaiheessa käytetään kahta eri lämmönvaihdinta, joiden välillä lämpötilaa nostetaan ja lasketaan kosteuden poistamiseksi. Tässä vaiheessa kaasusta poistuu haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) ja siloksaanit. Biokaasu jäädytetään edelleen -75 °C :een vastaavissa lämmönvaihtimissa loppukosteuden poistamiseksi.

Kuiva, esikäsitelty biokaasu jäädytetään -120 °C :een, missä hiilidioksidi talteenotetaan jäädyttämällä ja sulattamalla kahden lämmönvaihtimen avulla. Hiilidioksidi poistetaan prosessista nestemäisessä muodossa valmiina jatkokäyttöä varten.

Viimeisessä vaiheessa biometaanin paine nostetaan 15 bar:iin, missä kaasu nesteytyy -120 °C :een lämpötilassa. Tarvittaessa nesteytettyä biometaanina voidaan tuottaa 2 bar:n paineessa ja -160 °C lämpötilassa erillisen kiehutus- nesteytyskierron avulla.

Toinen pelkästään kryojalostusta hyödyntävä hiilidioksidintalteenotto menetelmä on täytekappale-tekniikkaan perustuva menetelmä. Menetelmää on kehitetty erityisesti hiilidioksidintalteenottoon savukaasuista, mutta tekniikkaa on tutkittu laajalti myös muiden kaasujen puhdistamisessa. Menetelmässä täytekappaleilla täytettyä kolonnia ajetaan useammassa prosessi vaiheissa, kuten jäädytyksessä, talteenotossa ja regeneroinnissa. (Francisco Manuel Baena-Moreno et al., 2021, p. 361.) Jäädytysvaiheessa kolonnia jäädytetään alle -100 °C :een ennen sen altistamista prosessoitavalle kaasulle. Talteenottovaiheessa kolonniin johdetaan käsiteltävä kaasuseos, jolloin siinä olevat epäpuhtaudet ja hiilidioksidi jäätyvät täytekappaleiden pinnalle. Täytekappaleiden pinnan kyllästyttyä kolonnin hiilidioksidin sidontakyky heikkenee ja se siirtyy regenerointivaiheeseen. Prosessia voi löyhästi verrata PSA tekniikkaan, mutta tässä käytetään adsorbetin sijaan kemiallisesti reagoimattomia täytekappaleita. Molemmissa tekniikoissa hiilidioksidi sitoutuu pintaan, joten pinta-aloilla on suuri merkitys. Tekniikan hyvänä puolena voidaan todeta, ettei hiilidioksidin jäätyminen ole siinä ongelma kuten muissa kryogeenisissä prosesseissa. Talteenoton tehokkuus on kohtalaisen hyvä ja jo yhdellä syklillä voidaan saavuttaa biometaanille 94 % puhtausaste. (Francisco Manuel Baena-Moreno et al., 2021, p. 364.) Kuvassa 14 laboratoriomittakaavassa suosittelussa testissä täytekappaleiden pintaan jäädyntynyttä hiilidioksidia (Tuinier et al., 2010).



Kuva 14. Täytekappaleiden pintaan muodostunutta hiilidioksidijäätä(Tuinier et al., 2010, p. 117)

Kryojalostuksen viimeaikaisessa tutkimuksessa on keskitytty jalostuskustannusten pienentämiseen. Perinteisesti jalostusmenetelmät ovat ns. yhdentekniikan menetelmiä, mutta hiilidioksidintalteenotossa on tutkittu myös hybridijärjestelmiä, joilla voitaisiin mahdollistaa kustannustehokkaampi ja puhdistustehokkaampi lopputulos(Song et al., 2018, p. 215). Hiilidioksidintalteenottoon biokaasusta lupaavampina hybridimenetelminä pidetään absorptioon, adsorbttioon, membraaneihin ja hydraatioon perustuvia menetelmiä.(Song et al., 2018.)

4.6 Jalostusmenetelmien vertailu

Valittaessa biokaasuntuotantoon jalostusmenetelmää on otettava huomioon useita tekijöitä. Jalostusaste vaatimus, käytetty syötepohja, laitoksen koko ja investointikustannukset, vaikuttavat merkittävästi jalostustekniikan valintaan. Taulukossa 2 on käsitelty eri jalostustekniikoiden teknisiä tunnusarvoja.

Taulukko 2. Jalostustekniikoiden vertailu (mukaiillen Sun et al., 2015 p. 523)

	Vesipesu	Amiinipesu	Membraani	PSA	Kryojalostus
H ₂ S esipuhdistus	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä
Metaanihävikki [%]	< 2 %	< 4 %	2 %	2-4 %	< 1 %
Metaanipitoisuus [%]	95 - 99 %	99%	98%	96 - 98%	98%
Lämpötilataso [°C]	1-20	120 - 160	-	-	< - 80
N ₂ erotuskyky	Ei	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä
Kapasiteetti [Nm ³ /h]	>5	>100	>5	>5	>100

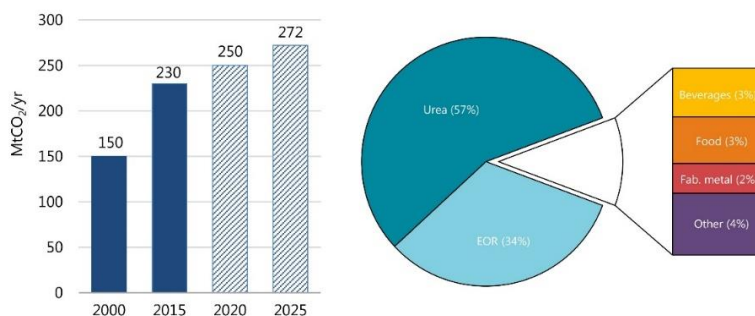
Taulukosta voidaan havaita nykyteknologialla toteutettujen ratkaisujen olevan puhdistus tasoltaan hyvin lähellä toisiaan. Biokaasun jalostamista on tutkittu paljon, mutta metaanihävikin ja puhtauden osalta lähteissä on paljon eroja. Taulukossa olevat arvot on valikoitu laitoimittajien antamista tiedoista (Sun et al., 2015, p. 523). Teknologia kehittyy nopeasti ja osa saatavilla olevasta tiedosta on jo vanhentunutta tai teknologiatoimittajat antavat omasta tuotteestaan yli positiivisen kuvan.

5 Hiilidioksidin hyödyntäminen

Carbon Capture and Utilization (CCU) tavoitteena on hiilidioksidintalteenotto savukaasuista, erilaisista prosessilähteistä kuten biokaasuntuotannosta tai suoraan ilmasta. Talteen otettu hiilidioksidi jalostetaan erilaisiksi tuotteiksi, kuten uusiutuviksi polttoaineiksi, kemikaaleiksi ja materiaaleiksi, joiden valmistamiseen on käytetty aiemmin fossiilisia luonnonvaroja. Hiilidioksidia käytetään erilaisissa teollisuusprosesseissa esimerkiksi juomien ja lannoitteiden tuottamiseen. Nykyään on olemassa lukuisia uusia CCU-teknologioita, jotka ovat eri kehitys- ja kaupallistamisvaiheissa ja joiden tavoitteena on ilmastonmuutoksen hillitseminen.

5.1 Perinteiset hiilidioksidin käyttökohteet

Vaikka hiilidioksidin kiinnitetäänkin eniten huomiota sen ilmastonmuutosta edistävästä vaikutuksesta, sitä käytetään edelleen useissa tuotteissa ja palveluissa. Globaalisti hiilidioksidia käytettiin vuonna 2015 noin 230 miljoonaa tonnia (Mt) CO₂. Kuvassa 15 hiilidioksidin käytön kasvu, sekä käytön jakauma toimialoittain. Suurin kuluttaja on lannoiteteollisuus, jossa urean valmistuksessa hiilidioksidia käytetään noin 130 MtCO₂ vuodessa, ja seuraavaksi suurin on öljysektori, jossa hiilidioksidia käytetään tehostettuun öljyn talteenottoon 70–80 MtCO₂ (Enhanced Oil Recovery, EOR). Hiilidioksidia käytetään myös elintarvikkeiden ja juomien tuotannossa, metallin valmistuksessa, jäähdytyksessä, palontorjunnassa ja kasvihuoneissa kasvien kasvun edistämiseksi. (Iea, 2019, pp. 21–22.) Suomen hiilidioksidin teolliseksi käytöksi on arvioitu noin 200kt vuodessa (VTT et al., 2022, p. 9).



Kuva 15. Hiilidioksidin globaali käyttö ja kohteet (Iea, 2019, p. 22)

5.2 Biokaasusta talteen otetun hiilidioksidin potentiaali

Suomen biokaasun tuotannon ollessa n. 1 TWh ja tuotetun raakakaasun keskimääräisen hiilidioksidi pitoisuuden ollessa 35 %, voidaan laskea biokaasun tuotannosta syntyvän n. 110 000 tonnia hiilidioksidia vuodessa. Suomessa biokaasun tuotannosta syntyvää hiilidioksidia on hyödynnetty suoraan erittäin vähän. Potentiaalinen käyttökohde on hyödyntää talteen otettu hiilidioksidi paikallisesti esim. kasvihuoneiden lannoitteena. (Hamk, 2015, p. 17.)

Biokaasun tuotannosta sivuvirtana saatavan hiilidioksidin hyödyntämiseen liittyy myös uusiutuvalla energialla tuotetun vihreän vedyn hyödyntäminen. On nähtävissä, että biogeenisten hiilidioksidi lähteiden hyödyntäminen puhtaiden, synteettisten polttoaineiden valmistuksessa, tulee kasvamaan tulevaisuudessa merkittävästi.

Suomen tämänhetkisestä biokaasun tuotannosta syntyvästä hiilidioksidista voidaan 80 % hyötysuhteella laskien tuottaa n. 500 GWh lisää metaania. Ottamalla käyttöön koko teknistaloudellisen biokaasupotentiaalin (10 TWh) voitaisiin siitä saatavan hiilidioksidin metaanoinnilla korvata kokonaisuudessaan energiamäärällisesti Suomen nykyinen (344 466 t/a) 98E moottoribensiinin käyttö.

5.3 Synteettisen metaanin valmistus

Power-to-Gas (PtG) teknologialla tuotetaan sähköstä elektrolyysin avulla vetyä. Metanaatio-prosessissa vedystä ja hiilidioksidista tuotetaan joko biologisella tai kemiallisella prosessilla metaania. Prosessissa lämpötilaa ja painetta nostamalla hiilidioksidi pelkistyy katalyytin avulla ja reaktiotuotteeksi saadaan metaania ja vettä. (Lehner et al., 2014, pp. 41–42.)

Metanoinnin Sabatier reaktioyhtälö:



Kemiallinen metanointi on eksoterminen (250–400°C) reaktio, jossa käytetään katalyyttina yleisimmin nikkeliä sen korkean selektiivisyyden ja aktiivisuuden, sekä alhaisen hinnan vuoksi. Kemiallisen metanoinnin hyötysuhdetta pyritään parantamaan kehittämällä paremmin haitallisia yhdisteitä kestäviä katalyyttejä sekä hyödyntämällä prosessissa syntyvää lämpöä esimerkiksi kaukolämmöntuotannossa.

Biologisessa metanoinnissa metaania syntyy bakteeri toiminnan seurauksena. Biologisen prosessin etuina on sen huomattavasti matalampi lämpötila (30–60°C), sekä prosessin parempi sietokyky syötekaasujen epäpuhtauksia kohtaan. Tällaisten biologisten järjestelmien ja itse mikrobien pitkäaikainen stabiilisuus, biologisten reaktioiden selektiivisyys sekä suorituskyky ajoittaisissa käyttöolosuhteissa ovat edelleen tutkimuksen kohteena.

Biologisesta konseptista on hyvänä esimerkkinä Suomalainen Q Power. Yrityksen patentoimalla bioreaktorilla tuotetaan metaania suosta eristettyjen bakteerien avulla. Teknologian etuna on sen hyvä hyötysuhde ja laaja skaalautuvuus.(Q Power, 2019.)

5.4 Synteettisten polttoaineiden tulevaisuus

Euroopassa oli vuonna 2020 käynnissä 220 erilaista Power-to-X (PtX) hanketta, jotka tähtäsivät hiilidioksidipäästöjen vähentämiseen ja uusiutuvilla energiamuodoilla tuotetun vedyn hyödyntämiseen. Kolmannes hankkeista hyödynsi hiilidioksidinlähteitä tuottaakseen uusia kaasuja, nestemäisiä polttoaineita tai muita kemikaaleja. Lähes puolet näistä hankkeista puolestaan hyödynsivät hiilidioksidin lähteenä biokaasua tai muita biomassaan pohjautuvia lähteitä. Alan odotetaan kehittyvän erittäin nopeasti. Hankkeisiin liittyväksi elektrolyyseri kapasiteetin arvioitiin vuonna 2020 olevan n. 100 MW. Vuodelle 2030 projektoiduille hankkeille tarve on jo 1800 MW.(Romeo et al., 2020.)

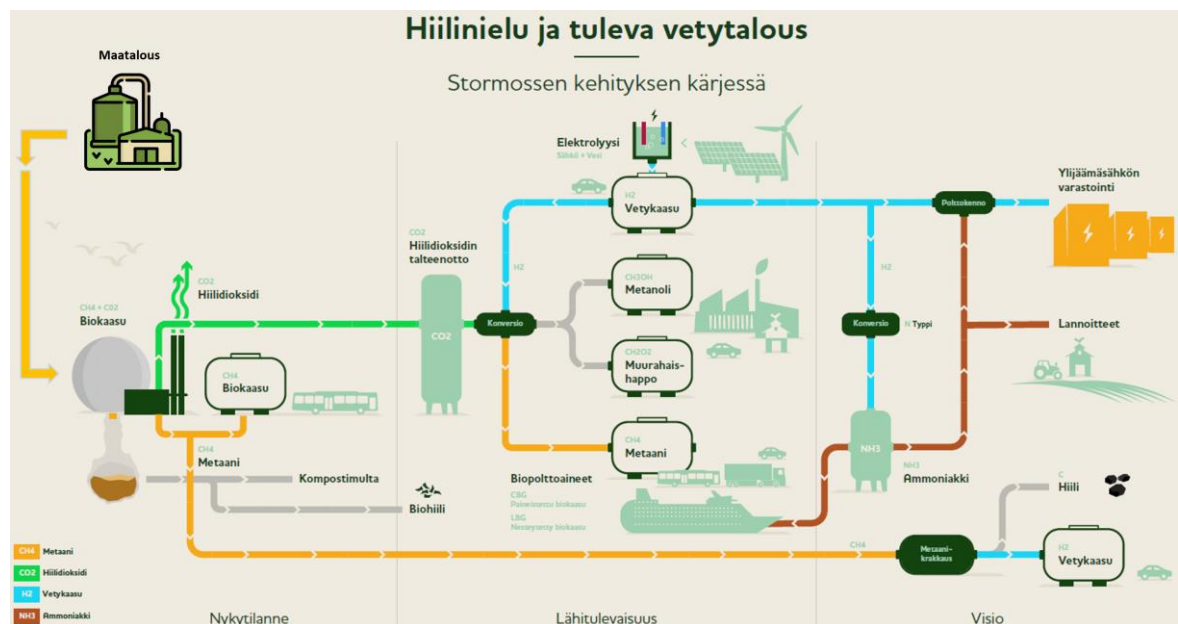
LUT-yliopisto selvitti ST1:n ja Fortumin toimeksiantona Perämeren alueen vedyntuotantopotentiaalia. Selvityksessä arvioitiin potentiaalit sekä Suomen, että Ruotsin osalta. Raportissa arvioitiin Suomen osalta pitkänaikavälin tuulivoimakapasiteetiksi Perämeren alueella 87 TWh. Alueen tämänhetkinen tuulivoima tuotanto on n. 5.5 TWh. Lisääntyvän tuulisähkön tuotanto vaati uusia siirtolinjoja joko sähkölle tai tuotantoalueella elektrolyyssillä valmistetulle vedylle.(Karjunen et al., 2021.)

Perämeren alueen teollisuuskeskittymät aiheuttavat pohjoismaiden suurimmat hiilidioksidipäästöt. Käyttämällä hiilidioksidia synteettisten polttoaineiden raaka-aineena voidaan päästöjen aiheuttamaa kuormitusta vähentää oleellisesti. Talteen otettavan hiilidioksidin siirtäminen varsinaisille synteettisten polttoaineiden tuotantopaikoille vaatii putkilinjastojen rakentamista.

Keskitettyillä isoilla synteettisten polttoaineiden valmistuspaikoilla on haasteena raaka-aineiden kuljettaminen tuotantopaikoille. Rakennettavien putkistojen kustannukset ovat

kokonaiskustannuksista n. 20–40 %. Tärkeä huomioitava asia on myös, ettei hiilidioksidin päästölähteissä ole vielä valmiita talteenottojärjestelmiä. LUT-yliopiston selvityksessä energiasektori oli rajattu päästölähteistä pois, syynä pienemmät vuotuiset käyttötunnit ja korkeammat talteenottokustannukset. Energiasektorin ulosrajaaminen poisti myös biokaasulaitokset tarkastelusta. Biokaasulaitokset sisältävät yleensä aina hiilidioksidin talteenottojärjestelmät ja olisivat olleet sen vuoksi erittäin potentiaalinen hiilidioksidin hyödyntämislähde. Yksittäiset biokaasulaitokset ovat verrattain pieniä hiilidioksidin tuottajia, mutta niiden merkitys hajautettuna energiantuotanto muotona on otettava huomioon tarkasteluissa. Tuottamalla synteettisiä polttoaineita lähellä raaka-aineiden lähteitä vältetään kalliilta siirtoverkkojen rakentamisilta ja huoltovarmuuden kannalta hajautettutuotanto on keskitettyä riskittämpi vaihtoehto.

Vaasan alueella toimiva jätehuolto-yhtiö Stormossen tuottaa biokaasua liikennepolttoaineeksi. Stormossen on esittänyt havainnollisesti miten tuleva vetytalous ja hiilidioksidi tulevat kytkeytymään yhteen uusien puhtaiden, synteettisten polttoaineiden valmistuksessa (Kuva 16).



Kuva 16. Hiilinielu ja tuleva vetytalous (Latvala Aimo and Ab Stormossen Oy, 2023)

Kuvassa esitetään useita erilaisia synteettisten polttoaineiden valmistus mahdollisuuksia hiilidioksidia hyödyntäen, sekä miten se kytkeytyy laajempaan energiatalouteen.

6 Kokeellinen osuus

Kokeellisessa osuudessa rakennettiin hiilidioksidin kryogeeninen talteenottoyksikkö, joka kytkeytyy kryo-tekniikalla toteutettuun pienen mittakaavan biometaanin nesteytysyksikköön. Nesteytyslaitteiston kylmäaineena hyödynnetään nestemäistä typpeä ja talteenottoyksikkö kytkettiin samaan kylmäainepiiriin. Testien tarkoituksena on selvittää hiilidioksidin talteenoton tehokkuus ja miten se vaikuttaa koko prosessin hyötysuhteeseen.

Opinnäytetyö on osa Centria-ammattikorkeakoulun Habitus-hanketta, jossa yhden työpaketin päämääränä on kehittää maatilakokoluokan biometaanin nesteytysyksikkö ja siihen liittyvä hiilidioksidintalteenottoyksikkö. Hankeen tulosten odotetaan tuottavan hankkeessa mukana oleville yrityksille lisätietoa tuotekehitysprosesseihin ja mahdollistavan uudenlaisen yritystoiminnan syntymisen.

6.1 Hankeen taustatietoja

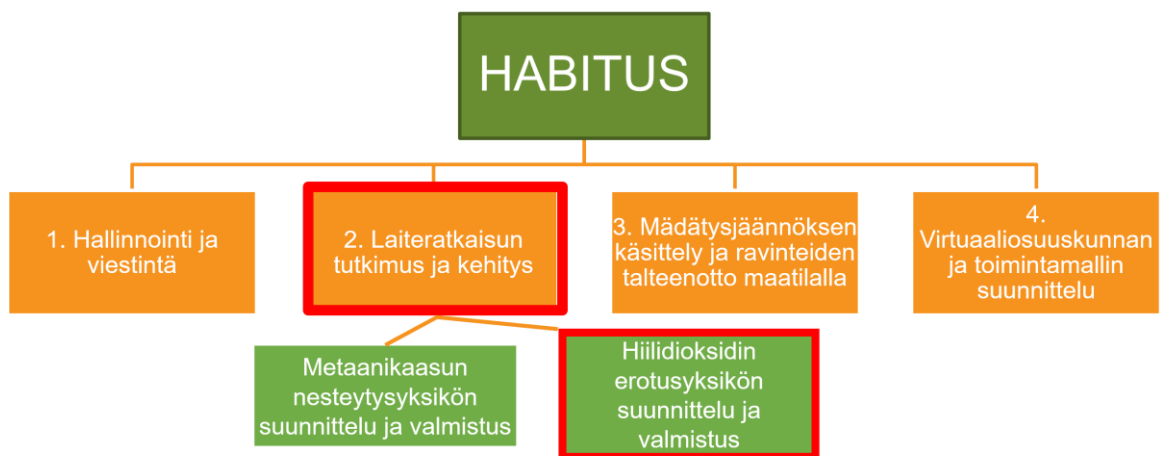
Habitus-hankkeen tavoitteena on kehittää toimintamalli, joka soveltuu Suomalaiseen maatilakokoluokkaan. Toimintamallissa lietelannan energia- ja ravinnepääjätteet hyödynnetään siten, että tuottaja saa biokaasuntuotannon lopputuotteista parhaan mahdollisen hyödyn. Toimintamallissa biokaasun tuotanto, nesteytys ja mädätysjäännöksen käsittely tapahtuu maatilalla. Mädätysjäännöksen käsittelyssä keskitytään, miten ravinteita konsentroidaan ja jälleen käytetään, keskittyen käsittelyprosessien kannattavuuteen. Hankkeessa on kehitetty investointiosuus. Kehitysosuudessa rakennetaan maatilakokoluokkaan soveltuva biometaanin nesteytysyksikkö sekä hiilidioksidintalteenottojärjestelmä.

Maatilalle biomädättämön yhteyteen sijoitettavan yksikön avulla maatilalla tuotetusta biokaasusta voidaan erotella hiilidioksidi sekä nesteyttää biometaani. Nesteytetty biometaani voidaan näin kustannustehokkaasti kuljettaa loppukäyttäjälle ja hiilidioksidin myynnistä syntyisi uusi tulonlähde maatilalle. Kehitysosuudessa luodaan Keski-Pohjanmaan maatalousyrittäjiltä kerättyjen tietojen perusteella virtuaalienergiaosuuskunta. Osuuskuntamallissa selvitetään optimaalista toimintamallia hajautetun biokaasuntuotannon ja jalostuksen

pohjalta. Selvityksessä tarkastellaan lopputuotteiden keräilyä tuotantopaikoilta ja jakelua hyödyntämispaikoille kuten tankkauspaikoille.

Hanke on jaettu neljään eri työpakettiin:

1. Hallinnointi ja viestintä
2. Laiteratkaisun tutkimus ja kehitys
 - 2.1 Metaanikaasun nesteytysyksikön suunnittelu ja valmistus
 - 2.2 Hiilidioksidin erotusyksikön suunnittelu ja valmistus
3. Määtysjäätöksen käsittely ja ravinteiden talteenotto maatilalla
4. Virtuaaliosuuskunnan ja toimintamallin suunnittelu



Kuva 17. Habitus-hankeen työpaketit

Työpaketissa 2 tutkitaan ja kehitetään uutta teknologiaa hiilidioksidin erotteluun pudistetusta biokaasusta sekä biometaanin nesteytykseen. Työpaketin tavoitteena on suunnitella ja valmistaa yksikkö, joka soveltuu Suomalaiseen maatilakokoluokkaan. Suunnittelun lähtökohtana on noin 10–25 Nm³/h tuottavat biokaasulaitokset. Markkinoilla ei ole tarjolla Suomalaiseen maatilakokoluokkaan soveltuvia nesteytysratkaisuja. Maatilakokoluokalla viitataan tässä asianyhteydessä määtämöön, jonka bioreaktori tuottaa tuntitasolla noin 10–25 Nm³ raakakaasua. Markkinoilta löytyy erilaisia pääosin paineistamiseen perustuvia

nesteytysratkaisuja, mutta niiden minimituotantoraja on yleisesti ottaen noin 70 Nm³/h, mikä on liian suuri tyypilliselle maatilanyhteydessä olevalle biokaasulaitokselle Suomessa.

Nesteytysratkaisu perustuu kryojalostus-periaatteeseen, jossa hyödynnetään korkeiden paineiden sijasta hyvin matalaa lämpötilaa kaasun tiivistämiseksi energiatehokkaampaan muotoon. Nesteytysprosessia raaka-aineena käytetään nestemäistä typpeä, joka on ihanteellinen jäähdytysaine. Nestemäistä typpeä on Keski-Pohjanmaan alueella runsaasti tarjolla, ja raaka-aineen hinta on kohtuullinen.

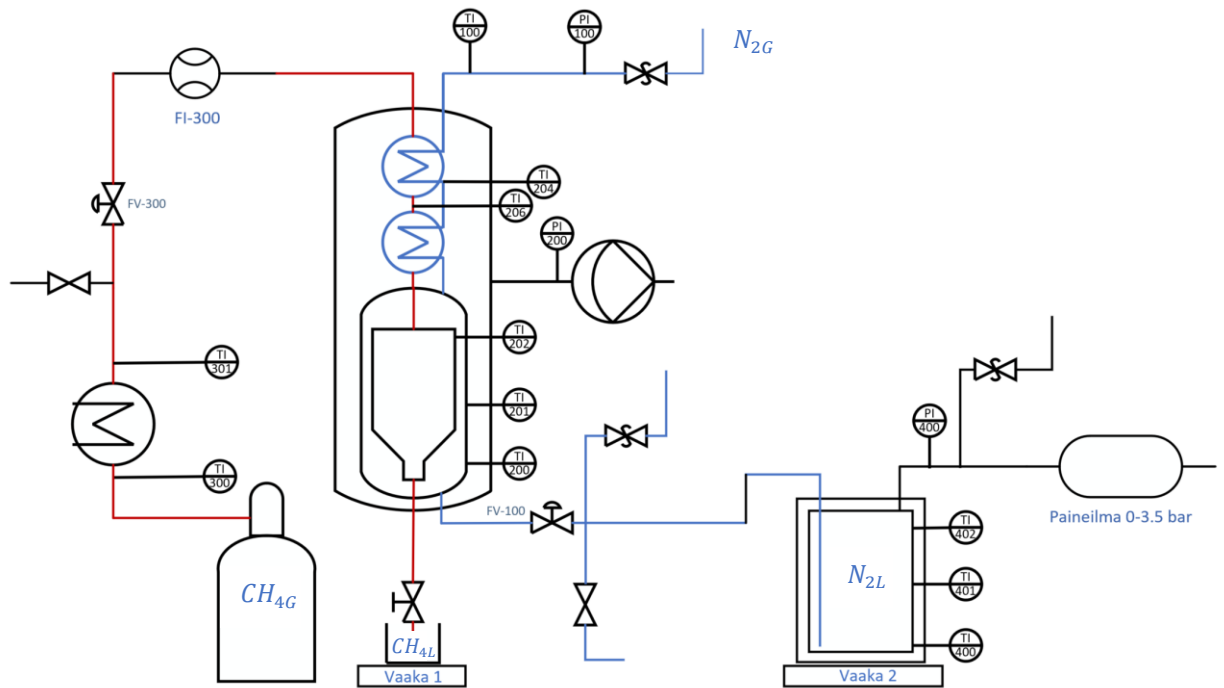
Hiilidioksidin talteenotto perustuu osakaasujen (CH₄, CO₂) toisista poikkeaviin kiehumis- ja sulamispisteisiin. Erotusmenetelmässä hyödynnettäisiin muun muassa nesteytysyksiköstä poistuva kylmä typpikaasu. Tämän avulla voidaan nostaa kokonaisprosessin hyötysuhdetta.

6.2 Lähtökohdat

Hiilidioksidintalteenottolaitteisto kytkeytyy Habitus-hankkeessa aiemmin rakennettuun biometaanin nesteytysyksikköön. Nesteytysyksikkö kuvassa 18 ja yksinkertaistettu prosessikaavio kuvassa 19.



Kuva 18. Nesteytyslaitteisto



Kuva 19. Nesteytyslaitteiston prosessikaavio.

Biometaanin nesteytyslaitteisto toimii yksinkertaistettuna lämmönvaihtimena, missä nestemäisen tyypin lämpöenergialla jäähdytetään sisään tulevaa kaasumaisen metaanin lämpötilaa alle sen kiehumispisteen. Laitteiston sisään virtaava nestemäinen tyyppi jäähdyttää lauhduttimen n. -182 °C . Lämpötila pidetään lauhduttimen osalta koko prosessin ajan välillä -175 °C – 182 °C . Nestemäinen tyyppi on paineistettu n. 4.5 bar_g , jotta tyyppi pysyy nestefaasin puolella lauhdutinta ympäröivässä vaipassa ja lämpötila edellä mainitussa välissä, metaanin jäätyksen ehkäisemiseksi. Höyrystynyt tyyppi virtaa ulos levylämmönvaihtimien kautta, missä sisään tuleva metaani kaasu jäähtyy hyvin lähelle kiehumispistettä, $-161,6\text{ °C}$, normaali-ilmanpaineessa.

Nesteytysyksikön testeissä käytettiin puhdasta metaania ja testit keskittyivät laitteiston toiminnan varmentamiseen ja prosessihyötysuhteen selvittämiseen. Hyötysuhdemittauksissa käytetyt arvot saatiin laitteiston ohjauksena toimivasta Siemens S7-1200 automaatiojärjestelmästä. Prosessin tilaa ja sen muutoksia mitattiin lämpötila-, paine-, virtaus- ja vaakaustittauksilla. Antureiden tuottama mittaustieto tallennettiin Siemensin omaa tiedonkeruuta hyödyntäen ja mittaus intervallin ollessa yksi sekunti.

Mittausten perusteella nesteytysprosessille laskettiin teoreettinen adiabaattinen hyötysuhde ja varsinainen toteutunut hyötysuhde. Hyötysuhteen laskemiseen käytettiin nestemäisen

typen ja metaanin sisään- ja ulostulolämpötiloja. Koeajojen mittaus tuloksista muodostettiin 10 min keskiarvot, joita käytettiin hyötysuhde mittauksissa. Saatujen lämpötila- ja painetietojen perusteella selvitettiin tilapisteiden entalpiat (h) REFPROP-ohjelmistolla ja laskettiin hyötysuhteet.

Taulukko 3. Metaanin ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

	Lämpötila (°C)	Paine (bar_g)	Entalpia (kJ/kg)	Laatu
CH ₄ , in	8,7	2,5	871,16	kaasu
CH ₄ , out	-163	0	-5,27	neste

Puhdas metaani nesteytyy normaali ilmanpaineessa n. -162 °C ja ulos tullut nestemäinen metaani oli mitattaessa hieman tuon pisteen alapuolella.

Nesteytykseen entalpia muutokseksi muodostuu siten:

$$\Delta h_{CH_4} = h_{CH_4,in} - h_{CH_4,out} = (871,16 - (-5,27)) \frac{kJ}{kg} = 876,43 \frac{kJ}{kg} \quad (4)$$

Taulukko 4. Typen ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

	Lämpötila (°C)	Paine (bar_g)	Entalpia (kJ/kg)	Laatu
N ₂ , in	-196	4,3	-122,14	neste
N ₂ , out	-41	3,35	239,28	kaasu

Typen lämpenemisestä johtuva entalpia muutoksen itseisarvo:

$$\Delta h_{N_2} = h_{N_2,in} - h_{N_2,out} = (-122,14 - 239,28) \frac{kJ}{kg} = 361,28 \frac{kJ}{kg} \quad (5)$$

Teoreettinen typen tarve yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta h_{CH_4}}{\Delta h_{N_2}} = \frac{871,16 \frac{kJ}{kg}}{361,28 \frac{kJ}{kg}} = \mathbf{2,41} \quad (6)$$

Seuraavassa laskelmassa on automaatiosta saatujen punnitustietojen perusteella laskettu laitteiston todellinen hyötysuhde.

Taulukko 5. Typen ja metaanin vaakaustiedot automaatiosta

	Paino alussa (g)	Paino lopussa (g)
CH ₄	39	992
N ₂	7411	4210

Mittauksesta saatu metaanin massamuutos:

$$\Delta m_{CH_4} = 992\text{ g} - 39\text{ g} = 953\text{ g} = 0,956\text{ kg} \quad (7)$$

Mittauksesta saatu typen massamuutos:

$$\Delta m_{N_2} = 7411\text{ g} - 4210\text{ g} = 3201\text{ g} = 3,201\text{ kg} \quad (8)$$

Testiajossa kulutettu typpi yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta k_{g_{CH_4}}}{\Delta k_{g_{N_2}}} = \frac{3,201\text{ kg}_{CH_4}}{0,953\text{ kg}_{N_2}} = \mathbf{3,36} \quad (9)$$

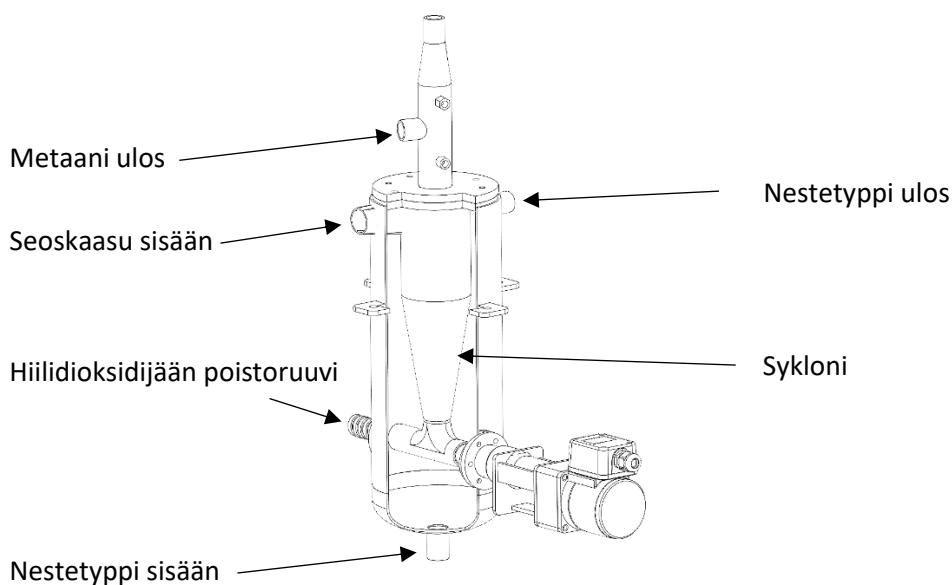
Laitteiston toiminnan kannalta sisään tulevan kaasun hiilidioksidi pitoisuus tulee olla hyvin matala. Liiallinen hiilidioksidi muodostaa laitteiston putkistoon ja lämmönvaihtimiin jäätä ja siten estää kaasun vapaan virtauksen. Pahimmillaan syntyvät tukkeumat voivat aiheuttaa hallitsemattoman paineen nousun ja laitteiston rikkoutumisen. Biometaanin sisältämän hiilidioksidin siedättävyyden raja-arvona nesteytyksessä pidetään yleisesti 50 ppm (Capra et al., 2019, p. 6).

Mittaustuloksista voitiin havaita nesteytyslaitteistosta poistuvan typpikaasun olevan vielä suhteellisen kylmää (-41 °C). Poistuvan typpikaasun lämpöenergiaa voidaan hyödyntää prosessin alkupäässä. Nesteytyslaitteiston yhteyteen rakennettiin kryogeeninen hiilidioksidintalteenottoyksikkö, jossa hiilidioksidi poistetaan kaasuvirrasta kiinteässä muodossa, eli hiilidioksidijäänä.

6.2 Testilaitteisto

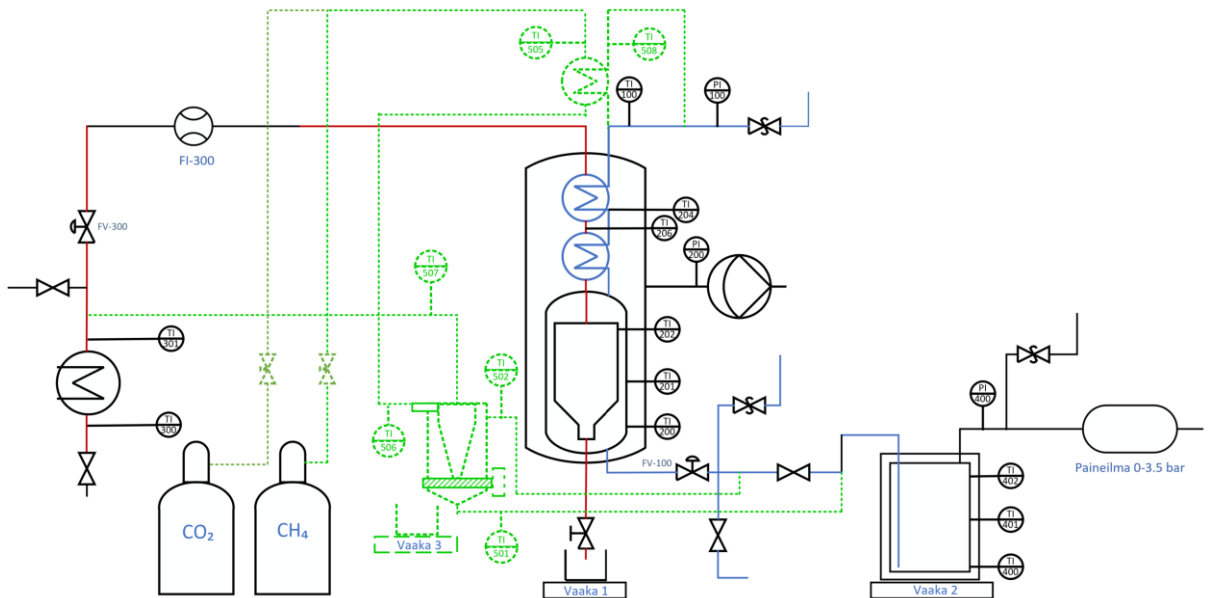
Hiilidioksidintalteenottoa kiinteässä muodossa on tutkittu hyvin vähän. Hiilidioksidin jäätymistä on hyödynnetty, mutta varsinaisessa talteenottovaiheessa syntyneen jään on annettu sublimoitua ja hiilidioksidi on otettu talteen kaasumaisessa muodossa. Talteenotto prosessit toimivat yleensä vaiheittain kahdella tai useammalla yksiköllä, jotta prosessin jatkuvatoimisuus saavutetaan. Prosesseissa hukataan hiilidioksidijäähän sitoutunutta energiaa, eikä sitä pyritä hyödyntämään lainkaan.

Talteenottolaitteistoa suunniteltaessa prosessi suunniteltiin jatkuvatoimiseksi ja hiilidioksidi pyritään ottamaan talteen jäämuodossa. Erotettavien kaasujen tiheydet poikkeavat toisistaan verrattain paljon (metaani $0,657 \text{ kg/m}^3$, hiilidioksidi $1,98 \text{ kg/m}^3$) ja tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää kaasujen erottamisessa toisistaan. Testilaitteistosta rakennettiin vastavirta-sykloni periaatteella toimiva erotinlaitteisto. Sykloniin yläosaan tangentiaalisesti johdettu kaasuseos ohjautuu pyörivään liikkeeseen syklonin kapenevaa alaosaa kohden. Pyörivän liikkeen aiheuttaman keskipakoisvoiman johdosta suuremman tiheyden omaava kaasu, hiilidioksidi, ohjautuu syklonin ulkokehää vasten. Sykloni itsessään on vaipparakenteen sisällä, mihin johdetaan nestemäistä typpeä. Nestemäisen typen jäähdyttämään ulkokehään kosteukseen joutuva hiilidioksidi jäätyy ja se voidaan siten johtaa syklonin pohjalla olevan siirtoruuvilla talteenottosäiliöön. Syklonin poikkileikkaus kuvassa 20.



Kuva 20. Syklonin poikkileikkaus

Nesteytyslaitteistoon lisättiin levylämmönvaihdin laitteistosta poistuvan typpikaasun lämpöenergian hyödyntämiseksi. Lämmönvaihdin sijoitettiin mahdollisimman lähelle poistopistettä lämpöhukan minimoimiseksi. Talteenottolaitteiston ja nesteytysyksikön yhdistetty prosessikaavio kuvassa 21. Hiilidioksidintalteenottoon liittyvä osuus kuvattu vihreällä.



Kuva 21. Yhdistetty prosessikaavio

Laitteistoon tehtiin koeajojen edetessä useita muutoksia. Syy muutoksille oli syklonin sisäpintaan kertyvä jää. Hiilidioksidi erottui sisään virtaavasta seoskaasusta ja jäättyi syklonin sisäseinämiin. Syntynyt jää ei irronnut kaasuvirtauksen voimasta kokonaan, vaan alkoi kertyä seinämiin.

7 Koeajot

Laitteiston testijakson aikana ajettiin yhteensä viisi koeajoa. Koeajoissa pyrittiin selvittämään hiilidioksidintalteenoton tehokkuutta ja sitä, miten se vaikuttaa koko prosessihyötysuhteeseen. Liiallinen hiilidioksidi nesteytysyksikössä tukkii lämmönvaihtimet ja estää metaanin virtauksen lauhduttimeen. Saavutettavan puhdistusasteen mittarina pidettiin metaanin nesteytyksen toimivuutta.

7.1 Testilaitteisto

Koeajojen testilaitteisto muodostui kahdesta pääelementistä, nesteytyslaitteistosta ja siihen liitetystä hiilidioksidintalteenottoyksiköstä. Koeajot suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa. Käytettäessä metaania koeajoissa, koeajopaikkana oli ammattikorkeakoulun prosessitekniikan laboratorion ATEX-alue. Käytettävänä prosessikaasuna käytettiin Oy Linde Gas Ab:n toimittamaa hiilidioksidia, Woikoski Oy:n toimittamaa metaania ja kiinteistön paineilmaverkosta saatavaa paineilmaa. Nesteytysyksikön mittaukset taltioidtiin sen oman automaatiojärjestelmän kautta. Hiilidioksidin talteenotto yksikön mittaukset taltioidtiin HIOKI LR8450 tiedonkeruulaitteella. Talteen otetun hiilidioksidijään määrää mitattiin laboratorio vaa`alla.

7.2 Suoritetut koeajot

Seuraavassa käydään läpi suoritetut koeajot ja niissä käytetyt ajoparametrit. Ensimmäisissä testeissä testattiin talteenottoyksikön periaatteellinen toiminta inerteillä kaasuilla ja myöhemmissä testeissä kaasuna käytettiin myös metaania. Yksittäisten koeajojen pituudet vaihtelivat 15–30 min. välillä. Ennen kaasun syöttämistä prosessin laitteistoon ajettiin kylmäaineena käytetty nestemäinen tyyppi. Laitteiston oman massan jäähdyttämisen toimintalämpötila-alueelle kulutti nestetyypeä, mutta sen kulutusta ei huomioitu varsinaisissa mittaustuloksissa. Laitteiston lämpötilan stabilointiin kului nestetyypeä n. 10–20 kg. Kaikissa koeajoissa käytettiin hiilidioksidin tilavuussuhteena 50 % ja kaasuseoksen paineena 2.5 bar.

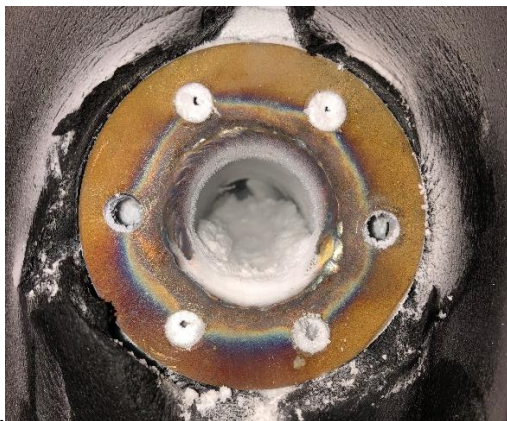
7.2.1 Koeajo 1.

Ensimmäisen koeajon tarkoituksena oli laitteiston toiminnan testaaminen ja eri liitosten tiiveyden varmistaminen. Ennen varsinaisia testejä laitteiston toiminta ja tiiveys varmistettiin paineilmatesteillä. Kylmäaineena käytetty nestemäinen typpi aiheuttaa putkiliitoksissa matalasta lämpötilasta johtuvia kutistumia, ja liitosten pitävyyksien osalta prosessin käynnistämiset aiheuttivat alkuvaiheessa haasteita. Ensimmäisessä koeajossa kaasunvirtaus nopeus oli $7,9 \text{ m}^3/\text{h}$. Kuvassa 22 ensimmäisen koeajon koejärjestely.



Kuva 22. Ensimmäisen koeajon koejärjestely

Ensimmäisessä testissä todettiin laitteiston jäähtöskyvyn olevan riittävä, mutta muodostuva jää pysyy syklonin sisäpinnassa heikentäen laitteen lämmönjohtokykyä. Muodostuva hiilidioksidijää on toisaalta pehmeää ja puuterimaista ja on poistettavissa laitteiston sisältä. Kuvassa 23 sisään muodostunutta hiilidioksidijää.



Kuva 3. Muodostunutta hiilidioksidijää

7.2.1 Koeajo 2.

Toista koeajoa varten jään kiinnittymistä syklonin sisäpintaan pyrittiin ehkäisemään laitteistoon lisätyillä ultraäänilähettimillä. Hankkeen aikatauluista johtuen ultraäänilähettimet purettiin ultraäänipesurista ja käytettiin saman laitteen ohjauselektronikkaa. Käytetty taajuus oli 40 kHz ja yksittäisen lähtetimen teho 60W. Lähettimiä asennettiin laitteeseen kaksi kappaletta. Ultraäänilähettimillä tuotettiin syklonin rakenteeseen korkeataajuista värähtelyä, millä pyrittiin ehkäisemään syntyvän jään kiinnittymistä syklonin sisäpintaa. Laitteistoon lisätyt ultraäänilähettimet kuvassa 24.



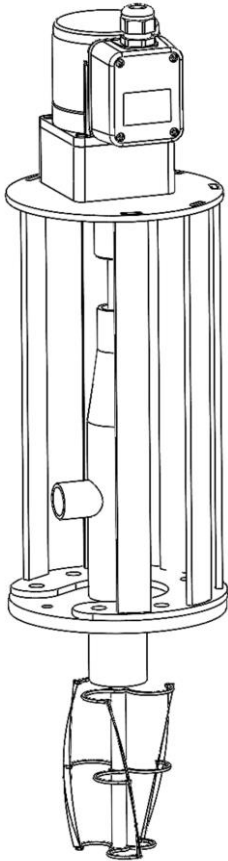
Kuva 24. Ultraäänilähetin

Muutos hidasti jään kiinnittymistä alkutilanteessa, mutta ei poistanut ongelmaa. Ultraääni irrottaa muodostuvaa jäätä, mutta sen teho on riittämätön hiilidioksidin massavirtaan nähden. Laitteistoon päätettiin tehdä mekaanisia muutoksia hiilidioksidijään poistamiseksi. Samassa yhteydessä lämmönvaihdin, jolla sisään tulevaa kaasuseosta jäähdytettiin, siirrettiin lähemmäksi typpikaasun poistopistettä nesteytyslaitteistossa.

7.2.1 Koeajo 3.

Seuraavia koeajoja varten laitteistoon rakennettiin mekaaninen kaapija. Kaapijalla pyritään pitämään syklonin sisäpinta puhtaana, jotta saavutettaisiin mahdollisimman suuri lämmönsiirtymä. Laitteen vaipparakenteesta johtuen kaapijan mekaniikka rakennettiin laitteiston

päälle. Kaapian käyttöakselin akselitiivisteiden toimivuudessa oli alkuun ongelmia, mutta vaihtamalla se pneumatiikka tiivisteeseen ongelma ratkesi. Tiivistemateriaalin lämpötila-alue ulottuu vain -35 °C :n, joten sen pitempiä aikaista soveltuvuutta tulisi tutkia enemmän tai vaihtaa tiiviste PTFE materiaalista valmistettuun versioon. Kaapija kokoonpano kuvassa 25.



Kuva 25. Talteenottoyksikön kaapija

Kaapijan materiaalina käytettiin 1 mm vahvuista PTFE muovia sen pienen kitkan ja sen hyvän, matalanlämpötilan keston vuoksi. Testeissä havaittiin muodostuvan jään kiinnittyvän syklonin sisäpintaan erittäin tiukkaan ja PTFE:n olevan soveltumaton materiaali tähän käyttökohteeseen. Valitun moottorin kierrosnopeus on verrattain matala, 25 kierrosta minuutissa, mistä johtuen jäätä ehti muodostua pintaa. Huolimatta PTFE:n matalanlämpötilan ominaisuuksista se rikkoutui muodostuvan jään epätasaiseen pintaan.

7.2.1 Koeajo 4.

Kaapijan materiaaliksi vaihdettiin HST-levystä leikatut kappaleet ja jää irtosi syklonin sisäpinnasta. Jää irtosi pitkinä kappaleina ja muodosti syklonin kapenevaa alaosaan kohden tukoksen, eikä siten poistunut laitteen sisältä pois. Kuvassa 26 keskellä havaittavissa sulamattomia pitkänomaisia hiilidioksidijää kappaleita.



Kuva 4. Hiilidioksidijää kappaleita syklonin sisällä

Aikataulullisista syistä kaapijaan ei ehditty tehdä muutoksi. Loppu päätelmäksi kaapijan osalta voidaan sen sanoa toimivan, mutta vaativan vielä useamman iteraatio kierroksen. Todennäköisesti segmentoimalla kaapijan terän, jää irtoaisi pienempinä kappaleina eikä aiheuttaisi holvaantumista.

7.2.1 Koeajo 5.

Viidennessä koeajossa talteenottolaitteisto sijoitettiin vaa'an päälle ja hiilidioksidin kertymää pyrittiin mittaamaan kertyvän massan perusteella. Laitteisto valmisteltiin testiin saattamalla laitteisto stabiiliin lämpötilaan syöttämällä järjestelmään nestemäistä tyypeä. Testin tarkoituksena oli aloittaa prosessi puhtaalla metaanilla ja lisätä kaasuvirtaan hiilidioksidia portaittain ja seurata sen kertymistä talteenottolaitteeseen mittaamalla talteenottoyksikön massamuutosta. Koeajossa huomattiin jo metaanin syöttövaiheessa talteenottoyksikön olevan liian tehokas puhtaalle metaanille. Hiilidioksidi komponentin puuttuessa metaani jäähtyi

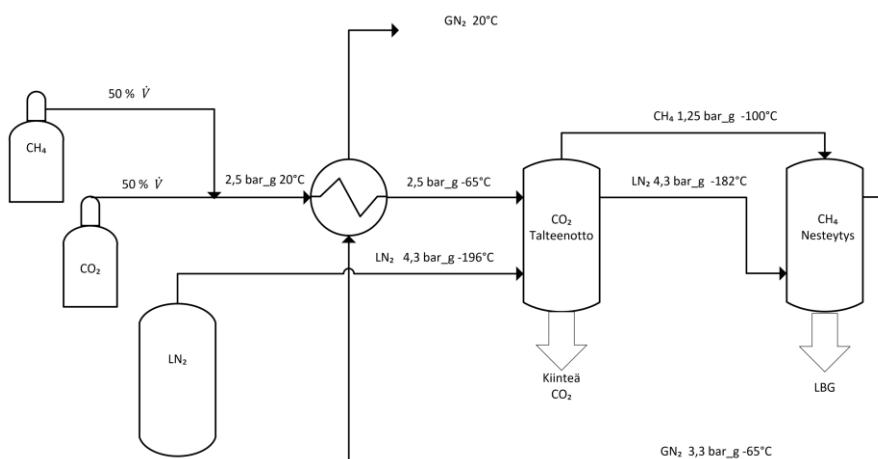
oletettua nopeammin ja alkoi nesteytyä jo talteenottoyksikössä. Nesteytyminen havaittiin nestemäisen metaanin ulos vuotamisena talteenottoyksiköstä ja siitä ettei itse nesteytysyksikössä tapahtunut nesteytymistä.

Prosessin alasajon ja johtopäätelmien jälkeen prosessi käynnistettiin uudelleen edellä kuvulla tavalla, mutta nyt laiteeseen ajettiin seoskaasua tilavuussuhteella 50 % metaania ja 50 % hiilidioksidia. Odotetun massan kasvun sijaan havaittiin massan pienenevän. Tämän havaittiin johtuvan nestemäisen tyypin kiehumisesta talteenottoyksikön sisällä. Nesteytysyksikön ja talteenottoyksikön välisessä PTFE-putkesta tehdyssä väliputkessa havaittiin kaasukuplia mikä tuki havaintoa. Talteenottoyksikköön kertyi hiilidioksidijäätä, mutta toisaalta nestetyypin määrä väheni ja teki näin kertyvän hiilidioksidijään havainnoinnista mahdotonta.

8. Koeajojen tarkastelu

Koeajot olivat haastavat ja aikaa vievät. Laboratoriotila on myös opetuskäytössä ja tilan varaaminen pitempiaikaisia testauksia varten oli mahdotonta. Kaikki testit suoritettiin ammattikorkeakoulun syys- ja Joululoman aikana, jolloin tilat olivat vapaassa käytössä. Vaikka varsinaisia mittaustuloksia ei hiilidioksidintalteenotosta saatu, antoivat testit arvokasta tietoa sekä nesteytysyksikön että talteenottoyksikön jatkokehittämiselle. Testit myös osoittivat hiilidioksidintalteenoton sen kiinteässä olomuodossa olevan mahdollista, jäätä syntyi ja sitä voidaan talteen ottaa testilaitteistolla muutosten jälkeen.

Talteenoton vaikutusta kokonaisprosessiin voidaan tarkastella teoreettisesti. Tarkastelua varten voidaan tehdä koeajoissa tehtyjen havaintoihin perustuvia olettamuksia ja käyttää niitä tarkastelun lähtöarvoina. Lämmönvaihdin, joka hyödyntää nesteytysyksiköstä tulevaa typen ulosvirtausta oletetaan ideaalilämmönvaihtimeksi, jolla voidaan siirtää koko typen lämpövirta sisään tulevaan seoskaasuun. Seoskaasun sisääntulo lämpötilaksi arvioidaan 20 °C. Talteenottoyksikön sisällä jäätyvä hiilidioksidi aiheuttaa seoskaasun komponenttien osapaineisiin muutoksia, yksinkertaistettaessa paine pysyy 2.5 bar_g siihen saakka, kunnes kaikki hiilidioksidi on jäähtynyt. Seoskaasun (50 % CH₄ ja 50 % CO₂), sen komponenttien ja typen entalpiat on laskettu Refprop ohjelmistolla. Talteenottoyksiköstä tuleva metaani on jäähtynyt alle hiilidioksidin härmistymislämpötilan -88 °C. Talteenotto yksikön toiminnan varmistamiseksi metaanin ulostulolämpötilan tulee olla n. -100 °C. Tarkastelussa käytetyt paineet ja lämpötilat esitetty yksinkertaistetussa prosessikaaviossa, kuva 27.



Kuva 5. Yksinkertaistettu prosessikaavio

Taulukko 7. Seoskaasun ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

	Lämpötila (°C)	Paine (bar_g)	Entalpia (kJ/kg)	Laatu
CH ₄ + CO ₂ , in	-65	2,5	454,63	kaasu
CH ₄ + CO ₂ , out	-88	2,5	121,19	kaasu

Seoskaasun entalpia muutos on laskettu pisteeseen missä hiilidioksidi jäätyy. Talteenottoyksikössä tapahtuvaan muutokseen tulee vielä huomioida härmistymiseen kuuluva entalpia muutos, joka hiilidioksidille on 591 kJ/kg (“Carbon Dioxide - Thermophysical Properties,” 2023b). Metaanin ja hiilidioksidijään jäähtyminen huomioidaan laskelmissa, vaikka hiilidioksidijään jäähtymismuutos on häviävän pieni.

Taulukko 8. Metaanin jäähtyminen talteenottoyksikössä

	Lämpötila (°C)	Paine (bar_g)	Entalpia (kJ/kg)	Laatu
CH ₄ , in	-88	1,25	664,61	kaasu
CH ₄ , out	-100	1,25	638,98	kaasu

Hiilidioksidijään jäähtymiseen entalpia muutos lasketaan käyttämällä hiilidioksidijään ominaislämpökapasiteettia ($c_{p,CO_2,jää}$) 54,55 J/(kgK) (Giauque and Egan, 1937) ja lämpötilan muutoksena 12°C.

Talteenotossa tapahtuva entalpia muutos:

$$\Delta h_{Seos} = h_{Seos,in} - h_{Seos,out} = (454,63 - 121,19) \frac{kJ}{kg} = 333,44 \frac{kJ}{kg} \quad (10)$$

$$\Delta h_{CH_4} = h_{CH_4,in} - h_{CH_4} = (664,61 - 638,98) \frac{kJ}{kg} = 25,63 \frac{kJ}{kg} \quad (11)$$

$$\Delta h_{CO_2} = 54,55 \frac{J}{kg} 12 = 654,6 \frac{J}{kg} \quad (12)$$

$$\Delta h_{Talteenotto} = \Delta h_{Seos} + \Delta h_{CH_4} + \Delta h_{CO_2} + h_{CO_2(härmistys)} = (333,44 + 25,63 + 0,6546 + 591) \frac{kJ}{kg} = 950,725 \frac{kJ}{kg} \quad (13)$$

Seuraavaksi tarkastellaan talteenotossa kulunutta typen määrää.

Taulukko 9. Typen ominaisuudet talteenoton sisään- ja ulostulossa

	Lämpötila (°C)	Paine (bar_g)	Entalpia (kJ/kg)	Laatu
N ₂ , in	-196	4,3	-122,14	neste
N ₂ , out	-182	4,3	-92,969	neste

Typhen lämpenemisestä johtuva entalpia muutoksen itseisarvo:

$$\Delta h_{N_2} = h_{N_2,in} - h_{N_2,out} = (-122,12 - 92,969) \frac{kJ}{kg} = 215,089 \frac{kJ}{kg} \quad (14)$$

Teoreettinen typhen tarve yhden kilogramman seoskaasun hiilidioksidintalteenotolle:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta h_{CH_4}}{\Delta h_{N_2}} = \frac{950,725 \frac{kJ}{kg}}{215,089 \frac{kJ}{kg}} = \mathbf{4,42 \text{ kg}} \quad (15)$$

Tarkastellaan nesteytysyksikön entalpia muutoksia:

Taulukko 10. Metaanin ominaisuudet sisään- ja ulostulossa:

	Lämpötila (°C)	Paine (bar_g)	Entalpia (kJ/kg)	Laatu
CH ₄ , in	-100	1,25	638,98	kaasu
CH ₄ , out	-163	0	-5,27	neste

$$\Delta h_{CH_4} = h_{CH_4,in} - h_{CH_4,out} = (638,98 - (-5,27)) \frac{kJ}{kg} = 644,25 \frac{kJ}{kg} \quad (16)$$

Taulukko 11. Typhen ominaisuudet sisään- ja ulostulossa:

	Lämpötila (°C)	Paine (bar_g)	Entalpia (kJ/kg)	Laatu
N ₂ , in	-182	4,3	-92,97	neste
N ₂ , out	-65	3,35	214,00	kaasu

Typhen lämpenemisestä johtuva entalpia muutoksen itseisarvo:

$$\Delta h_{N_2} = h_{N_2,in} - h_{N_2,out} = (-92,97 - 214,00) \frac{kJ}{kg} = 306,97 \frac{kJ}{kg} \quad (17)$$

Teoreettinen typhen tarve yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta h_{CH_4}}{\Delta h_{N_2}} = \frac{644,25 \frac{kJ}{kg}}{306,97 \frac{kJ}{kg}} = \mathbf{2,1 \text{ kg}} \quad (18)$$

Tarkastelussa ei ole huomioitu häviöitä eli tarkastelu on adiabaattinen. Tarkastelusta voidaan huomata, että typhen tarve ei ole sama talteenotossa ja nesteytyksessä. Ero todennäköisesti kasvaa, koska esimerkiksi typhen ulospuhalluksen lämmönvaihdinta voi olla haastava saada toimimaan täysin ideaalisesti, mutta ylimitoittamalla lämmönvaihdin lämpötilasiirtymä

voidaan saada lähelle teoreettista maksimia. Laitteistojen yhteensovittaminen samaan kylmäainepiiriin on haastava, mutta se voi olla mahdollista esimerkiksi lisäämällä laitteiden väliseen typpilinjaan ohivuotoventtiili. Venttiilillä ohjataan osa nestetypestä lämmönvaihtimeen ja jäädytetään sisään tulevaa seoskaasua, kulutusten tasaamiseksi. Toisena vaihtoehtona on kytkemällä laitteiden nestetypensyöttö rinnankytkentään sarjaan kytkennän sijaan. Testausvaiheessa tämä ei ollut mahdollista tarvittavien venttiileiden pitkän toimitusajan vuoksi.

9 Yhteenveto

Hiilidioksidi päästöjen vähentäminen siirtymällä uusiutuviin energialähteisiin ja vähäpäästöisempiin teknologioihin ovat avainasemassa kasvihuonekaasujen vähentämisessä ja ilmastomuutoksen hillinnässä. Hiilidioksidintalteenotolla on myös merkittävä vaikutus ilmastomuutoksen hillinnällä. Olemassa olevien hiilidioksidilähteiden osalta talteenotolla voidaan vähentää päästöjä merkittävästi. Uusiutuvan energian tuotannossa syntyy myös hiilidioksidia. Vaikka syntyvä biogeeninenhiilidioksidi on ilmastoneutraalia, sitä kannatta talteen ottaa. Yhdistettynä esim. vihreään vedyn tuotantoon voidaan tuottaa uusia synteettisiä polttoaineita korvaamaan fossiilisia polttoaineita.

Työn tavoitteena oli selvittää biokaasun jalostamisessa käytettyjä hiilidioksidintalteenotto-tekniikoita sekä tutkia kokeellisesti kryogeenisen hiilidioksidintalteenoton toimivuutta koelaitteistolla. Kaupallisen asteen saavuttaneissa biokaasun jalostustekniikoissa hiilidioksidia ei kerätä talteen, vaan se päästetään ilmakehään. Rakennettu koelaitteisto kytkeytyi Centria-ammattikorkeakoululla aiemmin rakennettuun biometaanin nesteytysyksikköön ja kokeellisessa osuudessa pyrittiin selvittämään laitteiston toimintaa nesteytyslaitteiston yhteydessä. Rakennettu talteenottoyksikkö sitoi hiilidioksidia kaasuvirrasta, mutta sitä ei saatu poistettua laitteiston sisältä. Laitteistoon tehtiin testiajojen kuluessa useita muutoksia, mitkä paransivat sen toimintaa ja suorituskykyä. Laite vaatii kuitenkin suurempia rakenteellisia muutoksia, jotta talteen otettu hiilidioksidijää, saadaan siirrettyä jatkokäyttöön.

Centria-ammattikorkeakoulun Habitus-hankkeessa tutkituilla ratkaisuilla voidaan toteuttaa maatilakokoluokkaan soveltuvaa biokaasunjalostus teknologiaa. Sekä hiilidioksidintalteenotto että metaanin nesteytysyksikkö vaativat vielä jatkokehittämistä ja pitempiaikaisia testiajoja, mutta potentiaali nestemäisen tyypin käytölle kylmäaineena on osoitettu toimivaksi.

Lähteet

- Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., Tamm, D., 2013.
- Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., Tamm, D., 2019. Biogas upgrading-Review of commercial technologies (Biogassuppgradering-Granskning av kommersiella tekniker) SGC Rapport 2013:270 “Catalyzing energygas development for sustainable solutions.”
- Capra, F., Magli, F., Gatti, M., 2019. *Appl Therm Eng* 158, 113815.
- Carbon Dioxide - Thermophysical Properties [WWW Document], 2023a. URL https://www.engineeringtoolbox.com/CO2-carbon-dioxide-properties-d_2017.html (accessed 2.19.23).
- Carbon Dioxide - Thermophysical Properties [WWW Document], 2023b. URL https://www.engineeringtoolbox.com/CO2-carbon-dioxide-properties-d_2017.html (accessed 6.2.23).
- Chen, X.Y., Vinh-Thang, H., Ramirez, A.A., Rodrigue, D., Kaliaguine, S., 2015. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Adv*.
- Demirbas, A., 2008. *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer, London.
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Francisco Manuel Baena-Moreno, Luz M. Gallego, Fernando Vega, Benito Navarrete, 2021. *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading* [WWW Document]. URL <https://www.scribd.com/read/501585324/Emerging-Technologies-and-Biological-Systems-for-Biogas-Upgrading#> (accessed 2.19.23).
- Giauque, W.F., Egan, C.J., 1937. *J Chem Phys* 5, 45–54.
- Grande, C., 2011. Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption, in: *Biofuel’s Engineering Process Technology*.
- Hamk, 2015. *BIOKAASUTEKNOLOGIA Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen HAMK BIOKAASUTEKNOLOGIA Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen Maritta Kymäläinen ja Outi Pakarinen (toim.) Suomen Biokaasuyhdistys ry Kymäläinen ja Pakarinen (toim.)*.
- Iea, 2019. *Putting CO 2 to Use Creating value from emissions*.
- Karjunen, H., Lassila, J., Tynjälä, T., Laaksonen, P., Tuomaala, M., Vilppo, J., Taulasto, K., Karpunen, J., Laari, A., Kosonen, A., Ahola, J., Teknillinen, L.-L., Lut, Y., 2021.
- Latvala Aimo, Ab Stormossen Oy, 2023. *Jätehuolto ja Biokaasu & Vetytalous*.
- Legg, S., 2021. *Interaction* 49, 44–45.
- Lehner, M., Tichler, R., Steinmüller, H., Koppe, M., 2014. *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. Springer International Publishing, Cham.
- Marttinen, S., Luostarinen, S., Winqvist, E., Timonen, K., 2015.

- Mustankorkea Oy, Peltola, P., 2022. Biokaasun myynnissä ennätyksiä – tuotanto ei riitä kysynnän tarpeisiin - Mustankorkea [WWW Document]. URL <https://mustankorkea.fi/2022/04/biokaasun-myyntissa-ennatyksia/> (accessed 3.8.23).
- Our solutions | Valorizing biogas through upgrading and liquefaction [WWW Document], 2018. URL <http://www.cryopur.com/en/our-solutions/> (accessed 2.19.23).
- Pettersson, A., Wellinger, A., 2009. Biogas upgrading technologies-developments and innovations Task 37-Energy from biogas and landfill gas.
- Primmer, N., Arias-Garcia, A., Conboy, G., Dorigo, E., Friedman, L., Grauwin, O., Lee, D., Simmons, K., Svendsen, J., Hughes, J., Morton, C., Newman, D., Thompson, R., 2021. Biogas: Pathways to 2030.
- Q Power, 2019. Teknologia - Q Power [WWW Document]. URL <https://qpower.fi/fi/teknologia/> (accessed 5.6.23).
- Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J., 2007. *Energy* 32, 1375–1380.
- Romeo, L.M., Wang, L., Polytechnique Fédérale de Lausanne, É., Xiao-Yu Wu, S., Bailera, M., Wulf, C., Zapp, P., Schreiber, A., 2020.
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H., 2011. *Biomass Bioenergy* 35, 1633–1645.
- Song, C., Liu, Q., Ji, N., Deng, S., Zhao, J., Li, Y., Song, Y., Li, H., 2018. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 215–231.
- Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., Yu, X., 2015. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, 521–532.
- Technology | Integrated cryogenic process with high efficiency [WWW Document], 2018. URL <http://www.cryopur.com/en/technology/> (accessed 2.19.23).
- Teir, S., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Tsupari, E., Kärki, J., Arasto, A., Aatos, S., 2011. VTT WORKING PAPERS 161 VTT LUO TEKNOLOGIASTA LIIKETOIMINTAA Teknologia ja liiketoimintaennakointi • Strateginen tutkimus • Tuote- ja palvelukehitys • IPR ja lisensointi • Asiantuntijaselvitykset, testaus, sertifiointi • Innovaatio- ja teknologiajohtaminen • Teknologia-kumppanuus Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS).
- Tilastokeskus, 2023a. Liikenteen energiankulutus muuttujina Vuosi, Liikenteen energialähde, Liikenteen sektori ja Tiedot. PxWeb [WWW Document]. URL https://pxdata.stat.fi/PxWeb/pxweb/fi/StatFin/StatFin__ehk/statfin_ehk_pxt_12sz.px/ (accessed 3.8.23).
- Tilastokeskus, 2023b. Biokaasun tuotanto ja kulutus laitostyypeittäin muuttujina Vuosi, Tuotanto/kulutus, Laitostyyppi ja Tiedot. PxWeb [WWW Document]. URL https://pxdata.stat.fi/PxWeb/pxweb/fi/StatFin/StatFin__ehk/statfin_ehk_pxt_127t.px/table/tableViewLayout1/ (accessed 3.8.23).
- Tuinier, M.J., van Sint Annaland, M., Kramer, G.J., Kuipers, J.A.M., 2010. *Chem Eng Sci* 65, 114–119.
- Ympäristöministeriö, 2022. Hallitus sopi ilmastotoimien vahvistamisesta [WWW Document]. URL <https://valtioneuvosto.fi/-/1410903/hallitus-sopi-ilmastotoimien-vahvistamisesta> (accessed 3.8.23).

Yousef, A.M., El-Maghlany, W.M., Eldrainy, Y.A., Attia, A., 2018. *Energy* 156, 328–351.