

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0201 Energiatekniikan kandidaatintyö ja seminaari

Energiantuotannossa talteenotetun hiilidioksidin hyöty-  
käyttö

Utilization of carbon dioxide recovered from energy  
production

Työn tarkastaja: Petteri Peltola

Työn ohjaaja: Petteri Peltola

Lappeenranta 30.10.2014

Valtteri Laine

# TIIVISTELMÄ

Tekijän nimi: Valtteri Laine

Opinnäytteen nimi: Energiantuotannossa talteenotetun hiilidioksidin hyötykäyttö

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö 2014

32 sivua, 10 kuvaa ja 5 taulukkoa

Hakusanat: kandidaatintyö, 2014, hiilidioksidi, CO<sub>2</sub>, talteenotto, hyötykäyttö

Hiilidioksidilla on merkittävä vaikutus ilmastoon ja suurin osa ihmisten käyttämästä energiasta perustuu hiilipohjaisiin polttoaineisiin. Energiantuotannossa talteenotetun hiilidioksidin hyötykäyttö tarjoaa erinomaisen mahdollisuuden ilmastonmuutoksen vaikutusten vähentämiseen vaikuttamatta kuitenkaan merkittävästi käytettyihin energialähteisiin.

CO<sub>2</sub>:n talteenottotekniikat voidaan jakaa neljään periaatteeltaan erilaiseen tyyppiin: polton jälkeiseen talteenottoon, ennen polttoa tapahtuvaan talteenottoon, happipolttoon ja kemialliseen kiertoon perustuvaan palamiseen. Polton jälkeinen ja ennen polttoa tapahtuva talteenotto edustavat eniten tutkittua ja käytettyä tekniikkaa.

Hyötykäyttökohteita CO<sub>2</sub>:lla on useita, joista nykyiset merkittävimmät ovat öljyn tuotannon tehostus ja elintarviketeollisuus. Tulevaisuudessa merkittäviä käyttökohteita tulee todennäköisesti olemaan uusiutuvan energian varastointi synteettiseen metaaniin/metanoliin, kemian-, paperi- ja selluteollisuuden prosessit ja vedenkäsittely.

# SISÄLLYSLUETTELO

## Sisällysluettelo

<b>Symboli- ja lyhenneluettelo</b>	<b>4</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>5</b>
<b>2 Hiilidioksidin talteenotto</b>	<b>8</b>
2.1 Hiilestä hiilidioksidiksi.....	8
2.2 Polton jälkeinen talteenotto .....	10
2.3 Talteenotto ennen polttoa .....	15
2.4 Happipolttu .....	17
2.5 Kemialliseen kiertoon perustuva palaminen .....	18
<b>3 Hiilidioksidin hyötykäyttö</b>	<b>20</b>
3.1 Fossiilisten polttoaineiden tuotannon tehostus.....	23
3.2 Elintarviketeollisuus .....	25
3.3 Kemianteollisuus .....	26
3.4 Energianvarastointi.....	26
3.5 Sellu- ja paperiteollisuus .....	27
3.6 Maatalous .....	27
3.7 Muut käyttökohteet.....	28
<b>4 Talteenoton ja hyötykäytön kustannukset</b>	<b>29</b>
4.1 Talteenoton ja kuljetuksen kustannukset.....	29
4.2 Hyötykäytön tuotto.....	31
<b>5 Yhteenveto</b>	<b>32</b>
<b>Lähdeluettelo</b>	<b>33</b>

## **SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO**

### **Lyhenteet**

CLC Kemiolliseen kiertoon perustuva palaminen

EOR Tehostettu öljyntuotanto

HiPrOx Korkeapaineinen happipoltto

IGCC Integroitu kaasutus-kombilaitos

IRCC Integroitu reformointi-kombilaitos

MEA Monoetanoliamiini

YK Yhdistyneet Kansakunnat

## 1 JOHDANTO

Yhdistyneet kansakunnat (YK) pitää ilmastonmuutosta yhtenä merkittävimmistä maa-ilmanlaajuisista haasteista. YK:n pääsihteeri Ban Ki-moon on helmikuussa 2013 sanonut, että ihmiskunnan tulisi rajoittaa ilmaston lämpeneminen kahteen celsiusasteeseen, kun nykyisellä kehityksellä se lämpenisi jopa kuusi astetta. Sadassa vuodessa ilmasto on lämmennyt vajaan yhden celsiusasteen verran. Ilmastomallit ennustavat noin 0,2 °C nousua vuosikymmentä kohden. Ilmastonmuutoksen seurauksia keskimääräisen lämpötilan nousun lisäksi ovat muutokset sääilmiöissä, jäätiköiden sulaminen, meren pinnan nousu, merien pH-arvon lasku ja myrskyjen voimakkuuden lisääntyminen. (Ilmasto-opas, UNa).



Kuva 1. Kasvihuoneilmion peruseriaate. (HS)

Keskeinen ilmastonmuutoksen aiheuttaja on hiilidioksidi (CO<sub>2</sub>), joka on yksi tärkeimmistä kasvihuonekaasuista. Kuvassa 1 on esitetty kasvihuoneilmion peruseriaate ja hiilidioksidin vaikutus systeemiin. Ihmisen aiheuttama ilmakehän hiilidioksidipitoisuuksien nousua on epäilty yhdeksi suurimmaksi syyksi ilmastonmuutokselle. EIA:n mukaan maailman hiilidioksidipäästöt energiantuotannosta vuonna 2011 olivat noin

32,6 Gt ja Suomen osuus päästöistä oli noin 54 Mt. Hiilidioksidia syntyy palamisreaktiolla yksinkertaistetusti:



josta vapautuu energiaa noin 394 MJ/kmol (Hälvä taulukko 9.3). Lähes kaikki energiantuotannon kannalta keskeisimmät polttoaineet, kuten esimerkiksi kivihiili, maakaasu, öljy ja biomassa (pois lukien ydinvoima), sisältävät hiiltä joten hiilidioksidin muodostumista palamisreaktiossa ei voi välttää. (EIA, Ilmasto-opas).

Tulevaisuuden ratkaisu CO<sub>2</sub>-päästöjen välttämiseksi voisi olla siirtyminen hiilettömiin energiamuotoihin, kuten ydinvoimaan, aurinkoenergiaan, tuulivoimaan ja vesivoimaan. Lähitulevaisuudessa hiilelliset polttoaineet ovat kuitenkin tärkeä osa energiantuotantoa. CO<sub>2</sub>-päästöjen aiheuttama ilmastonmuutos on ongelma jo nyt, joten myös ratkaisuja päästöjen hillitsemiseksi kaivataan heti. Yhdeksi ratkaisuksi ongelmaan on esitetty hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia, joskin se ei vaikuta kaikista tehokkaimmalta ratkaisulta. Hiilidioksidia voidaan myös käyttää hyödyksi erilaisissa sovelluksissa kuten esimerkiksi öljyn tuotannon tehostamisessa, elintarviketeollisuudessa tai kasvihuoneissa.

Hiilidioksidin hyödyntämisen keskeisimpiä periaatteita on sen taloudellisuus, toisinaan kustannukset. Taloudellisuuteen vaikuttaa merkittävästi talteen saatu hiilidioksidin määrä, kaikista pienimpiin laitoksiin ei todennäköisesti teknologioiden kehittymisen vaiheessa voida asentaa taloudellisia talteenottomekanismeja. Myös hyötykäytön kohde on merkittävä osa taloudellisuutta, voidaanko hiilidioksidi myydä eteenpäin hinnalla joka kattaa talteenoton kustannuksen tai voidaanko hyötykäytöstä saada tuotetta, joka voidaan myydä eteenpäin hinnalla jolla katettaisiin talteenoton kustannukset? Muita tärkeitä tekijöitä taloudellisuuteen on hyötykäyttökohteen vaatima hiilidioksidin puhtaus eli kuinka paljon siinä voi olla muita kaasuja. Yksi keskeinen tekijä on talteenotetun hiilidioksidin sijainti, käytännössä etäisyys hyötykäyttökohteen ja talteenottolaitoksen välillä.

Tässä kandidaatintyössä käydään läpi peruseriaatteita ja tekniikoita hiilidioksidin talteenotolle, nykyisiä ja muita mahdollisia hyötykäyttökohteita ja talteenoton ja hyötykäytön kustannuksia. Tavoitteena on muodostaa kokonaiskuva keskeisimmistä talteenottotekniikoista, käydä läpi keskeisimpiä nykyisiä käyttökohteita ja mahdollisia tulevai-

suuden käyttökohteita ja niiden mahdollisia kustannuksia. Luvussa 2 käydään läpi talteenottotekniikoita, luvussa 3 hyötykäyttöä ja luvussa 4 kustannuksia.

## 2 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO

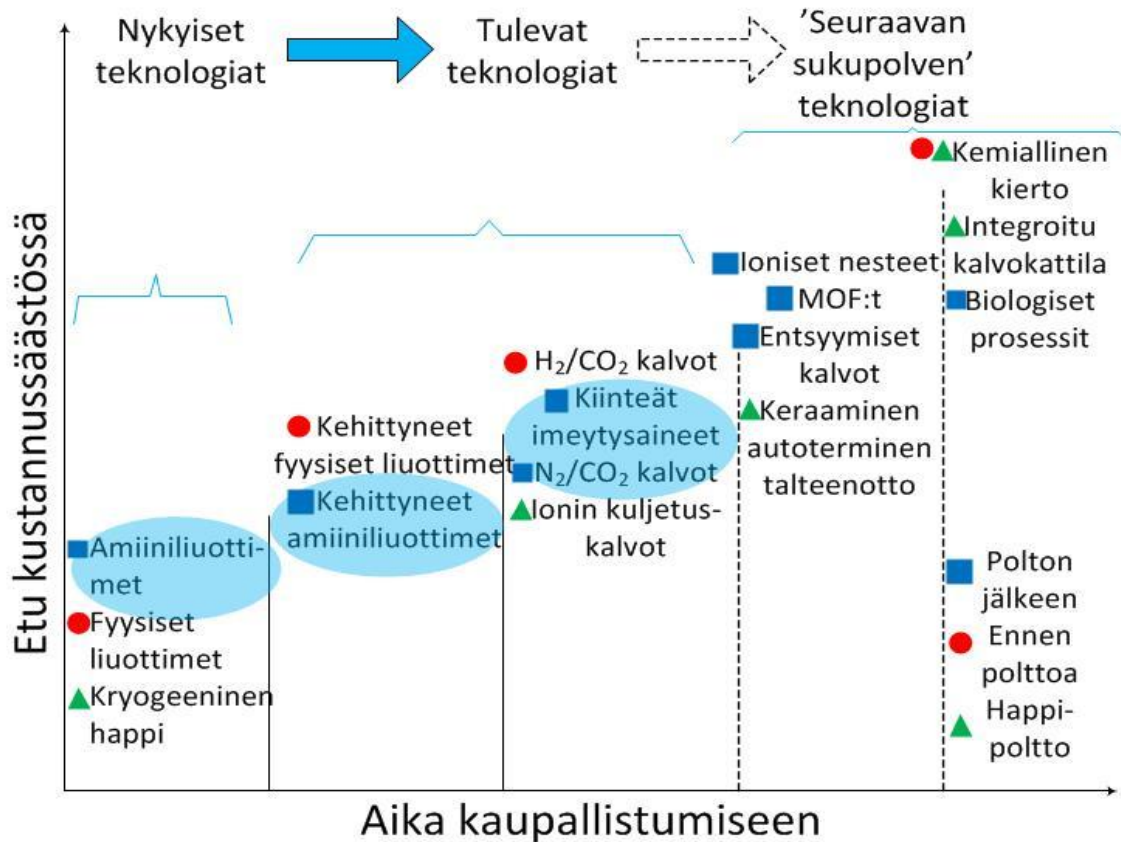
### 2.1 Hiilestä hiilidioksidiksi

Hiili on neljänneksi yleisin alkuaine maailmankaikkeudessa. Maapallolla kaikki elämä perustuu hiilen kykyyn muodostaa monimutkaisia molekyyliä. Hiilikierto on miljoonien vuosien aikana varastoinut ison osan hiilestä Maapallon kuoreen. Fossiiliset polttoaineet, kuten hiili, öljy ja maakaasu ovat alun perin olleet hiilipohjaisia eliöitä. Kun eliöitä on kasaantunut maan pinnalle nopeammin mitä mikrobit ovat ehtineet hajottamaan, ovat elottomat eliöt hautautuneet maan alle, jossa ne ovat altistuneet suurille paineille ja lämpötiloille, muuttuen hiileksi, öljyksi tai maakaasuksi. (Holli 2011).

Edellisessä luvussa esitelty hiilen palamisreaktio (1) on nyky-yhteiskunnan keskeisimpien energialähteiden toimintaperiaate, ja maaperästä löytyvä kivihiili (esim. antrasiitti) vapauttaa energiaa noin 31,4 MJ/kg palamisreaktiossa ja lisäksi hiilidioksidia. Hiilipohjaisten polttoaineiden käyttö vaikuttaa Maapallon hiilikiertoon, hiilidioksidia vapautuu ilmakehään enemmän kuin sitoutuu takaisin meriin ja maaperään. Noin kolmasosa ihmisen hiilidioksidipäästöistä aiheutuu fossiilisten polttoaineiden käytöstä sähköntuotantoon (NCR). Yksi ratkaisu ongelmaan on hiilidioksidin talteenotto, kun poltetaan hiilipohjaisia polttoaineita. Helpoimmat (koko tai paino ei rajoittavia tekijöitä) ja taloudellimmat (€/t-CO<sub>2</sub>) kohteet tekniikoiden kokeilulle ovat suuret sähkön- ja lämmöntuotantolaitokset, jotka ovat myös suurimpia yksittäisiä päästönlähteitä. (Elert 2014, Holli 2011).

Kuvassa 2 on esitetty yleisimpiä tämän hetkisiä teknologioita CO<sub>2</sub>-talteenottoon, sekä tutkimuksessa olevia ja mahdollisia tulevia teknologioita. Siniset neliöt kuvaavat polton jälkeisen talteenoton tekniikoita, punaiset ympyrät talteenottoa ennen polttoa ja vihreät kolmiot happipolttoa. Teknologiat voidaan jakaa talteenotto-tyypin lisäksi viiteen eri kategoriaan: kalvoihin, liuottimiin, kryogeenisiin, kiinteisiin imeytysaineisiin ja bioteknologiaan. (IEA 2008).





Kuva 2 Nykyiset tekniikat talteenottoon, ajan ja mahdollisen kustannussäästön funktiona. (Zhao *et al* 2013)

Taulukossa 1 on esitelty teollisuudessa käytettyjä kaupallisia CO<sub>2</sub>-liuottimia. Taulukosta voidaan havaita että lähes kaikki tämän hetken kaupalliset kemialliset liuottimet ovat amiinipohjaisia. Korkean lämpötilan vaativat liuottimet, esimerkiksi Econamine, lisäävät talteenoton kustannuksia lämmön kulutuksen lisääntymisenä. Matalan lämpötilan vaativat liuottimet, esimerkiksi Rectisol ja Selexol, taas aiheuttavat kustannuksia kylmäntuotannon kautta, johon käytetystä tekniikasta riippuen kuluu sähköä tai lämpöä melko huonolla hyötysuhteella verrattuna lämmön hyödyntämiseen.

Taulukko 1 Kaupalliset CO<sub>2</sub>-liuottimet. (IEA 2008)

	Liuottimen nimi	Tyyppi	Prosessiolosuhteet
Fyysiset liuottimet	Rectisol	Metanoli	-10/-70°C, >2 MPa
	Purisol	n-2-metyyli-2-pyrrolidoni	-20/+40°C, >2 MPa
	Selexol	Polyetyleeniglykolin dimetyyli-eetterit	-40°C, 2-3 MPa
	Fluor solvent	Propyleenikarbonaatti	<20°C, 3.1-6.9 MPa
Kemialliset liuottimet	MEA	2,5n-monoetanoliamiini ja estäjät	40°C, >0,1 MPa
	Amine guard	5n-monoetanoliamiini ja estäjät	40°C, >0,1 MPa
	Econamine	6n-diglykoliamiini	80-120°C, 6.3 MPa
	ADIP	2-4n di-isopropanoliamiini 2n-metyylidietanoliamiini	35-40°C, 2.2-6 MPa
	MDEA	2n-metyylidietanoliamiini	
	Flexsorb, KS-1, KS-2, KS-3	Estetty amiini	
	Benfield ja versiot	Kaliumkarbonaatit ja katalyytit. Lurgi&Catacarb prosessit arseenitrioksidilla	70-120°C, 2.2-7 MPa
Fyysiset/kemialliset liuottimet	Sulfinol-D, Sulfinol-M	DIPA tai MDEA, veden ja DIPAM tai dietyyliamiinin sekoitus	>0.5 MPa
	Amisol	Metanolin ja MEA, DEA, di-isopropyliamiinin tai dietyyliamiinin sekoitus	5/40°C, >1 MPa

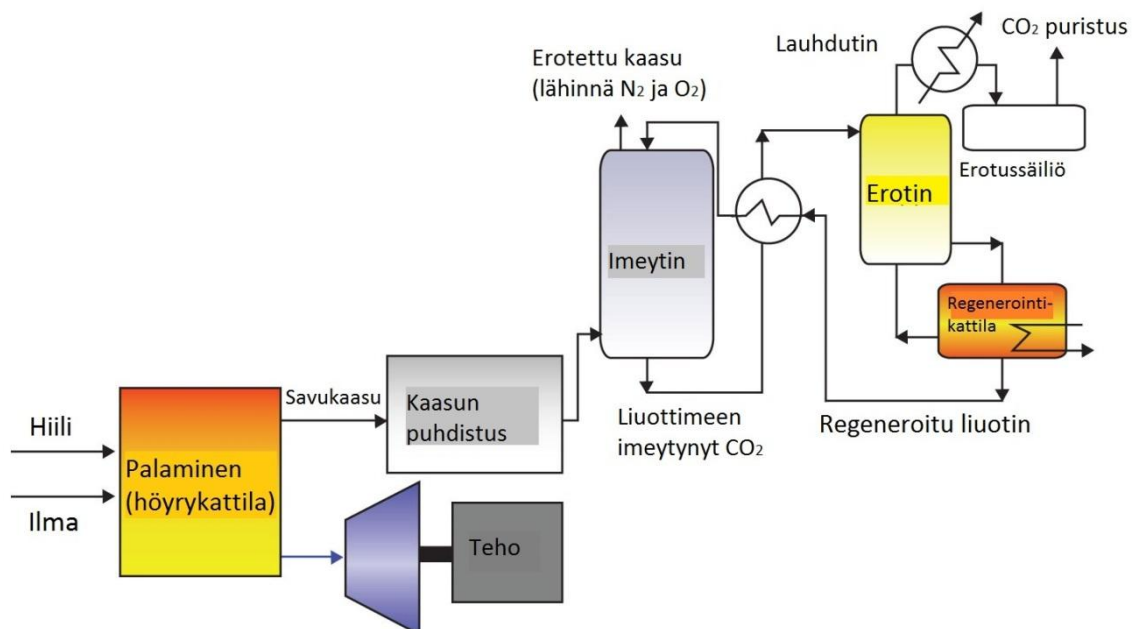
## 2.2 Polton jälkeinen talteenotto

Tämän hetkisiä teknologioita polton jälkeisessä talteenotossa on polymeeriset kalvot, kemialliset liuottimet (kaupalliset liuottimet taulukko 1), kryogeeninen nesteytys ja kiinteät imeytysaineet kuten zeoliitti ja aktiivihiili. Tulevaisuuden teknologioita ovat kalvotekniikan osalta keraami-avusteinen kuljetus ja hiilimolekyylliseulat; liuottimien osalta parempi prosessisuunnittelu ja parannellut liuottimet; kryogeenisille hybridiprosessit ja anti-sublimaatio; kiinteille imeytysaineille karbonaatit ja muut hiilipohjaiset liuottimet ja bioteknologian osalta levätuotanto. (IEA 2008).

Nykyaikaisesta hiilivoimasta syntyvän savukaasun CO<sub>2</sub>-pitoisuus on noin 10–15 vol% ja maakaasulaitoksilla noin 5–8 vol% (NCR). Kemialliset liuottimet ovat hyvä ratkaisu alhaisille CO<sub>2</sub>-pitoisuuksille, alle 15 vol%, koska vaadittu energia ei muutu merkittä-

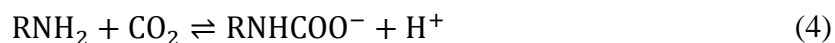
västi alhaisillakaan pitoisuuksilla. Fyysiset liuottimet ovat taas parempi ratkaisu yli 15 vol%. (IEA 2008).

Kuvassa 3 on esitetty kemialliseen liuottimeen perustuva, esimerkiksi ammoniakki tai MEA, polton jälkeinen talteenotto prosessi. Prosessi eroaa tavallisesta hiilipoltosta ilman talteenottoa vasta savukaasujen puhdistuksen yhteydessä, tyypilliset amiinit eivät kestä savukaasujen rikkidioksidia tai typenoksideja joten savukaasut pitää puhdistaa hyvin ennen CO<sub>2</sub>:n imeyttämistä liuottimeen. Liuotuksen yhteydessä ylimääräinen kaasu, lähinnä N<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub>, poistetaan prosessista ilmakehään. Liuotettu CO<sub>2</sub> johdetaan erottimeen, jossa liuotin ja CO<sub>2</sub> erotetaan toisistaan. Kaasumainen CO<sub>2</sub> johdetaan lauhduttimen kautta erotussäiliöön, jossa otetaan talteen lauhtunut vesihöyry ja mahdolliset liuotinhuurut. Saatu puhtaus on hyvin korkea, jopa yli 99 % CO<sub>2</sub>. Viimeinen vaihe on CO<sub>2</sub>:n puristus kuljetusta tai varastointia varten, tyypillisesti 110 bar paineeseen, jotta se voidaan säilöä tai kuljettaa nesteenä. Liuotin, josta on erotettu CO<sub>2</sub>, regeneroidaan ja johdetaan takaisin imeyttimeen. Jos liuottimena toimii MEA, imeytimessä on noin 1 bar paine ja 30–40 °C ja erotimessa 100–120 °C ja noin 2 bar paine. (NCR, Zhao *et al* 2013).



Kuva 3 Polton jälkeinen talteenotto kemiallisella liuottimella. (NCR)

MEA on tällä hetkellä käytetyin liuotin polton jälkeisessä talteenotossa. Sen käyttö perustuu seuraaviin palautuviin reaktioyhtälöihin (2–4) (RNH<sub>2</sub>, R = HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-):



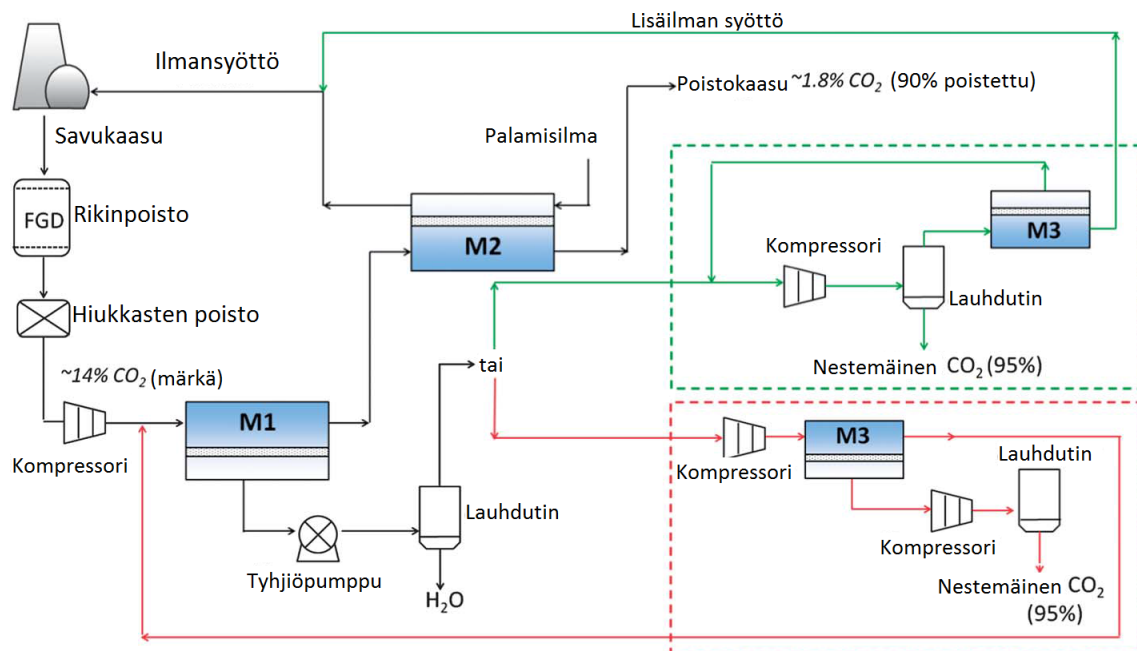
Happamat kaasut reagoivat emäksisen liuottimen kanssa, liuotin on usein vesiliuoksessa. MEA on syövyttävää ja hyvin herkkä reagoimaan rikkidioksidin kanssa, joten vaihtoehtoja on etsitty. (Zhao *et al* 2013).

Yhdeksi vaihtoehdoksi on tutkittu ammoniakkin käyttöä liuottimena, sen etuja ovat muun muassa: ammoniakkin huomattavasti halvempi hinta, parempi CO<sub>2</sub>-liukoisuus (1,20 CO<sub>2</sub>-t / NH<sub>3</sub>-t verrattuna 0,4 CO<sub>2</sub>-t / MEA-t), kestävyys rikkidioksidia ja typenoksideja vastaan ja lisäksi regeneraatio vaatii 50 % vähemmän energiaa. Regenerointi tapahtuu 60 °C lämpötilassa ja imeytys huoneen lämpötilassa. (NCR, Zhao *et al* 2013).

Maakaasun tuotannossa ja kemianteollisuudessa on käytetty kalvotekniikkaa pitkään, mutta lähinnä H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> ja N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> erotuksiin. Niissä käytetyt kalvot eivät ole yhtä tehokkaita polton jälkeisessä talteenotossa, jossa halutaan erottaa lähinnä N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, joilla on hyvin samankaltaiset diffusiviteetin arvot ja molekyylien halkaisijat ovat hyvin lähellä toisiaan, 0,33 nm CO<sub>2</sub> ja 0,36 nm N<sub>2</sub>. Kalvot voidaan jakaa neljään eri luokkaan, kaupallisiin lasimaisiin ja kumimaisiin kalvoihin ja uutta tekniikkaa edustaviin polymeerisiin ja epäorgaanisiin kalvoihin. Kalvotekniikalla on huomattavasti vaikeampaa saada lopputuotteena yli 95 % CO<sub>2</sub>, ja 90 % talteenotto vaatii usein monivaiheisen kalvoprosessin, joka on taas kallis rakentaa ja laitteisto (kompressorit, tyhjiöpumput, puhaltimet) vaativat ison osan tuotetusta sähköstä, jopa 20 %. (Zhao *et al* 2013).

Kuvassa 4 on esitetty prosessikaavio kalvotekniikkaa hyödyntävästä talteenotosta. Prosessi eroaa merkittävästi kemiallisten liuottimien prosessista, sillä kalvot vaativat toimiaukseen ajavaksi voimaksi paine-eroa, jota tuotetaan kompressoreilla. Hiukkasten poisto on tärkeässä roolissa, sillä hiukkaset voivat tukkia kalvot. Paineistuksen jälkeen savukaasut johdetaan ensimmäiseen kalvoyksikköön M1. Kuvassa 4 on kyseessä monivaiheinen kalvoprosessi, jolla saadaan lopputulokseksi puhtaampaa lopputuotetta pienemmällä pinta-alalla yksikköä kohden ja pienemmällä paineella. Kalvoyksiköt toimivat

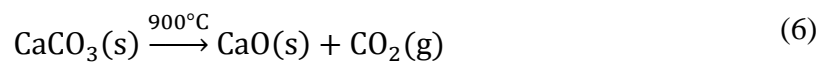
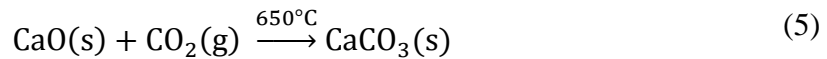
ristivirtausperiaatteella ja kaasu joka ei läpäissyt M1-yksikön kalvoja, johdetaan M2-kalvoyksikköön. M2-yksikössä ajavana voimana toimii palamisilma, johon kalvon läpäissyt CO<sub>2</sub> sekoittuu ja palaa takaisin kattilaan, poistokaasu joka ei läpäise kalvoa sisältää yksikön jälkeen noin 1,8 % CO<sub>2</sub> eli 90 % CO<sub>2</sub>:sta on poistettu ja se päästetään ilmakehään. M1-yksikön kalvon läpäissyt kaasu johdetaan tyhjiöpumppuun ja lauhduttimeen, jossa vesi poistetaan. Lauhduttimen jälkeinen rakenne riippuu M1-yksikön läpäisystä, jota kuvataan kalvon läpäisseen kaasun massavirta jaettuna syöttöilman massavirralla. Jos suhde on 50 % (kuvan 4 vihreä osuus), saatu CO<sub>2</sub>-puhtaus lauhduttimen jälkeen on noin 85 % ja se voidaan nesteyttää suoraan kompressorilla ja johtaa lauhduttimen jälkeen talteenotettavaksi. Jäljelle jääneet kaasut johdetaan pienen M3-yksikön läpi, jossa kalvon läpäissyt kaasu palautetaan nesteytettäväksi ja loput johdetaan palamisilmaksi. Jos taas M1-yksikön suhde on 70 % (kuvan 4 punainen osuus), täytyy lauhduttimen jälkeinen kaasu paineistuksen jälkeen puhdistaa yksikössä M3 ja kalvon läpäissyt CO<sub>2</sub> nesteytetään ja otetaan talteen. Kaasu joka ei läpäise kalvoa johdetaan takaisin M1-yksikön syöttövirtaan. (Zhao *et al* 2013).



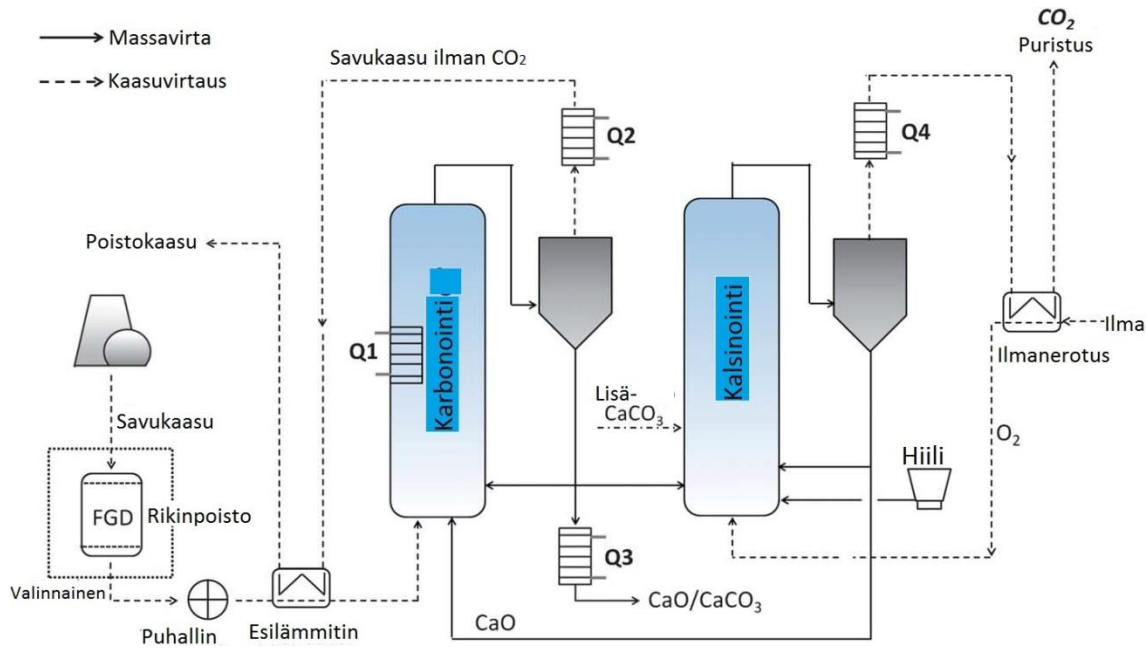
Kuva 4 Monivaiheinen kalvoprosessi. (Zhao *et al* 2013)

Yksi ehdotus polton jälkeisen talteenoton tekniikaksi on karbonointi-kalsinointi sykli. Etuja ovat muun muassa kalkkikiven (CaCO<sub>3</sub>) halpa hinta ja saatavuus, hyvä CO<sub>2</sub>-imeytyskyky (noin 0,8 CO<sub>2</sub>-t / CaO-t), rikinpoistoa ei tarvita ja sivutuotteena syntyy

hienojakoista kalsiumoksidia, jota voidaan hyödyntää sementin tuotannossa. Tekniikka yhdistää happipolton, polton jälkeisen talteenoton ja hyötykäytön yhdeksi laitokseksi. Siinä kalkki toimii kiinteänä imeytysaineena ja reagoi hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia reaktioyhtälön (5) mukaan ja kalsiumkarbonaatti palautetaan kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi, joka otetaan talteen, reaktioyhtälön (6) mukaan:



Kuvassa 5 on esitetty karbonointi-kalsinointi syklin toimintaperiaate CO<sub>2</sub>-talteenottoa varten. Prosessissa savukaasujen rikinpoisto ei ole pakollista, koska rikkioksidi reagoi hyvin kalkin kanssa (kalkkia käytetään rikinpoistoon voimalaitoksilla). Savukaasut esilämmitetään ja karbonointi-yksikössä CO<sub>2</sub> ja kalkki reagoivat muodostaen kalsiumkarbonaattia eksotermisessä reaktiossa. Jäljelle jäänyt kaasu (lähinnä N<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub>) ja hienot CaO/CaCO<sub>3</sub>-hiukkaset erotellaan syklonissa, kaasua voidaan käyttää karbonointiin syötetyn kaasun esilämmitykseen ennen päästämistä ilmakehään. Syklonin erottelema kiinteä aines voidaan hyödyntää sementin valmistuksessa. Kalsinointi-yksikköön syötetään lisäkalkkikiveä korvaamaan menetettyä materiaalia karbonoinnissa sekä mahdollisesti SO<sub>2</sub>:n kanssa reagoinutta kalkkia. Kalsinointi-yksikköön syötetään puhdasta happea ja hiiltä, joka poltetaan kiertoleijutekniikalla kalkkikiven seassa. Lopputuotteena syntyy hiilidioksidia ja kalkkia, joka voidaan johtaa karbonointi-yksikköön. Kuvassa 5 Q1–4 kuvaavat mahdollisuuksia lämmöntalteenotolle, joilla on suuri merkitys koko prosessin energiatehokkuuteen, jopa 50 % pudotus sähkön hinnassa ja 82 % pienempi energiankulutus CO<sub>2</sub>-talteenotossa verrattuna ilman lämmöntalteenottoa. (Zhao *et al* 2013).

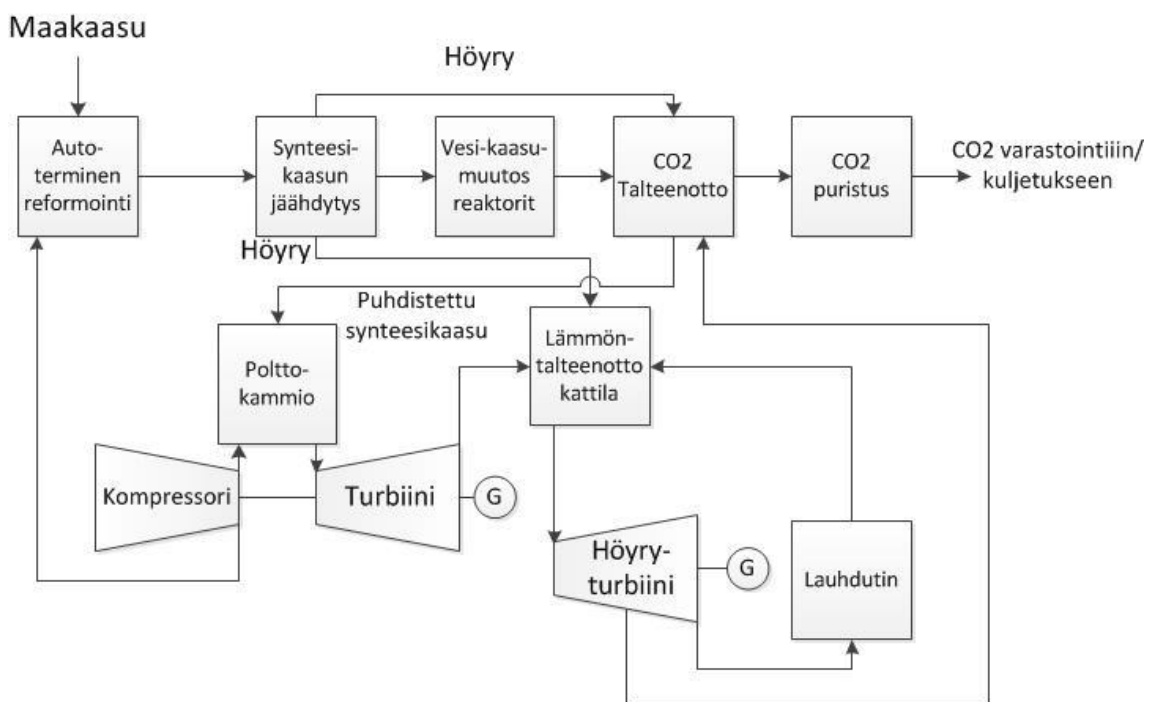


Kuva 5 Karbonointi-kalsinointi sykli CO<sub>2</sub>:n talteenotossa. (Zhao *et al* 2013)

### 2.3 Talteenotto ennen polttoa

Talteenotto ennen polttoa perustuu pitkälti synteesikaasun (CO+H<sub>2</sub>) valmistukseen fossiilisesta polttoaineesta, synteesikaasun käsittelyyn ja CO<sub>2</sub>:n talteenottoon ennen varsinaista palamista. Maakaasun tapauksessa prosessia kutsutaan integroiduksi reformointi-kombilaitokseksi (IRCC) ja kivihieillä integroiduksi kaasutus-kombilaitokseksi (IGCC). Fossiilisesta polttoaineesta tuotettua synteesikaasua ei välttämättä tarvitse käsitellä, vaan sitä voidaan maakaasun tavoin hyödyntää suoraan eri prosesseissa. CO<sub>2</sub>:n talteenoton jälkeen syntyneitä vetyä voidaan myös käyttää muihin prosesseihin kuin energiantuotantoon integroidussa kombilaitoksessa, mutta hyötykäyttö muualla voi asettaa korkeampia laatuvaatimuksia tuotteelle. Etuja verrattuna polton jälkeiseen talteenottoon on muun muassa hiilidioksidin suurempi osapaine ja suurempi osuus kaasuseoksessa, jotka tehostavat etenkin fyysisten liuottimien (kuten Rectisol) käyttöä. Lisäksi kaasuseoksesta puuttuu kokonaan typpi, joka on vaikea erottaa hiilidioksidista kalvo-tekniikan avulla johtuen molekyylien pienestä kokoerosta. (Kanniche *et al* 2010, Lorenzo *et al* 2013).

Kuvassa 6 on esitetty yksi mahdollinen tapa toteuttaa IRCC-prosessi. Prosessissa hiilivedyt muutetaan autotermisessä reformoinnissa höyryn avulla hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi. Syntynyt synteetikaasu jäähdytetään ja jäähdytyksessä tuotettua höyryä voidaan hyödyntää CO<sub>2</sub>:n talteenottovaiheessa tai lämmöntalteenottokattilassa. Vesi-kaasu-muutos reaktoreissa hiilimonoksidi reagoi veden kanssa muodostaen hiilidioksidia ja vetyä. CO<sub>2</sub>:n talteenottovaiheessa jäljellä on lähinnä hiilidioksidista ja vedystä koostuvaa kaasua. Talteenottotekniikoiksi suurelle CO<sub>2</sub> osapaineelle ja CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-erotukselle sopivat parhaiten fyysiset liuottimet, kuten Rectisol ja Selexol, sekä kalvot. Kalvojen käytössä haastavaa on riittävä kaasun puhtaus, hiukkaset ja muut kaasut voivat häiritä kalvojen toimintaa. CO<sub>2</sub>-talteenoton jälkeen jäljelle jäänyt vety voidaan polttaa polttokammiossa sähköntuotantoa varten kuvan 6 mukaisesti tai hyödyntää muissa prosesseissa. (Kanniche *et al* 2010, Lorenzo *et al* 2013).

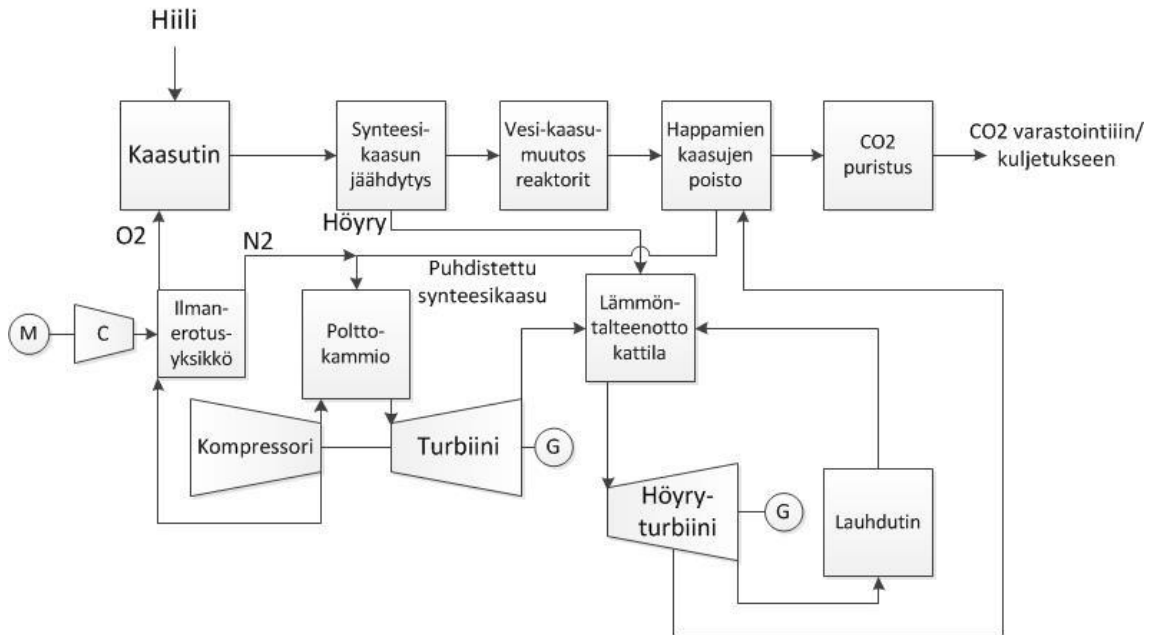


Kuva 6 Integroitu reformointi-kombilaitos CO<sub>2</sub>-talteenottoon ja sähköntuotantoon. (Lorenzo *et al* 2013)

Kuvassa 7 on esitetty IGCC-prosessi. IRCC:ssä lähtöaineena on maakaasu, jota reformoidaan synteetikaasun tuottamiseksi, IGCC:ssä lähtöaineena on kivihiili, jota kaasutetaan hapella synteetikaasun tuottamiseksi. IGCC-prosessissa kaasutukseen tarvitaan happea, joka usein tuotetaan erillisellä ilmanerotusyksiköllä. Ilman käyttö kaasutuksessa johtaisi typen esiintymiseen synteetikaasussa, jonka erottaminen hiilidioksidista aiheut-



taisi lisäkustannuksia. Muuten IGCC-prosessi on hyvin vastaava IRCC-prosessin kanssa, ja suurimmat kustannuserot aiheutuvat lähinnä lähtöaineista ja ilmanerotusyksiköstä. (Kanniche *et al* 2010, Lorenzo *et al* 2013).



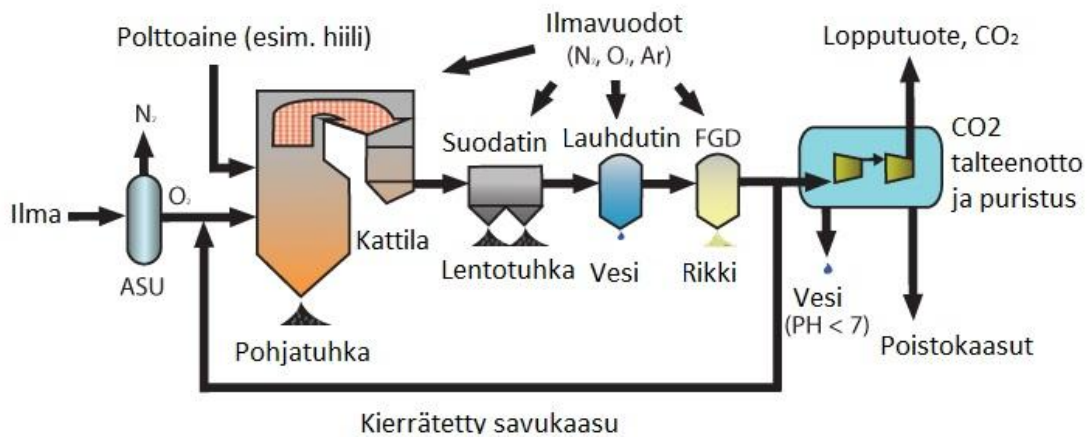
Kuva 7 Integroitu kaasutus-kombilaitos CO<sub>2</sub>-talteenottoon ja sähköntuotantoon. (Lorenzo *et al* 2013)

## 2.4 Happipoltto

Happipoltossa polttoaine poltetaan ilman sijasta hapella. Tyypillinen polttoaine on hiili tai biomassa ja poltto tapahtuu kattilassa. Maakaasun ja happipolton yhdistäminen ei nykytekniikalla ole mahdollista, sillä nykyisiä turbiineita ei ole suunniteltu hyödyntämään hiilidioksidia pääasiallisena työaineena. Happipolton suurin etu onkin savukaasujen koostumus, sillä ne sisältävät yli 80 vol% hiilidioksidia ja typpeä on seassa vain hyvin pieniä määriä ilmapuotojen ja ilmanerotusyksikön takia. CO<sub>2</sub>:n talteenoton kannalta suurin etu on, että savukaasujen käsittelyn jälkeen CO<sub>2</sub> voidaan suoraan nesteyttää ilman kalliita kemiallisia tai fyysisiä liuottimia, kalvotekniikkaa tai muita polton jälkeisen tai poltto edeltävän talteenoton tekniikoita. (Kanniche *et al* 2010, NCR).

Kuvassa 8 on esitetty happipolton periaate CO<sub>2</sub>:n talteenottoa varten. Prosessissa ensin tuotetaan happea noin 97 %:n puhtaus ilmanerotusyksiköllä, jonka jälkeen happi johdetaan kattilaan, jossa palaminen tapahtuu. Syntyneistä savukaasuista erotetaan kiinteät

partikkelit (lentotuhka), lauhdutetaan vesihöyry ja poistetaan rikki, jonka jälkeen saatu kaasu puristetaan ja mahdolliset ylimääräiset kaasut erotetaan. Osa CO<sub>2</sub>:sta ennen puristusta kierrätetään kattilaan säätämään liekin lämpötilaa. (Kanniche *et al* 2010, NCR).



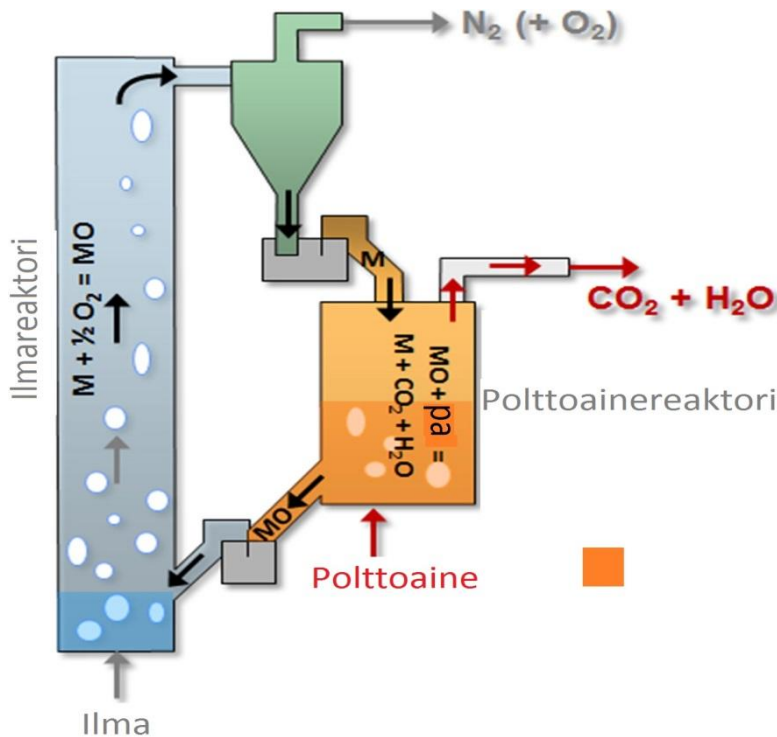
Kuva 8 Happipolton päävaiheet CO<sub>2</sub>-talteenottoa varten. (NCR)

Uudet tekniikat happipolton osalta käsittelevät lähinnä erilaisten kattiloiden hyödyntämistä prosessissa ja paineistettua happipolttoa. Paineistetussa happipoltossa etuja on muun muassa tehostunut lämmönsiirto, mahdollisuus kerätä CO<sub>2</sub> ja epäpuhtaudet talteen kondensaation kautta, energiasäästö savukaasujen puhdistuksessa ja CO<sub>2</sub>:n puristuksessa, tulipesän ja lämmönvaihtimien huomattavasti pienempi koko ja lisäksi huomattavasti halvemmat investointi- ja käyttökustannukset verrattuna nykyisiin talteenototekniikoihin. Yhdeksi uudeksi kattilatyypiksi happipoltolle on ehdotettu kiertoleijukattilaa. Sen etuja olisi muun muassa vähentynyt kierrätetyn savukaasun tarve säätämään liekin lämpötilaa, huomattavasti pienempi kattilan koko (mahdollistaa yhä isompien kiertoleijukattiloiden valmistuksen) ja mahdollisuus hiilen ja biomassan yhteispolttoon, johtaen talteenotolla jopa ilmakehästä hiiltä poistavaksi ratkaisuksi. (NCR).

## 2.5 Kemialliseen kiertoon perustuva palaminen

Kemialliseen kiertoon perustuvassa palamisessa (CLC) savukaasujen erottelun ongelma poistuu, koska polttoaine ja ilma eivät ole suorassa kontaktissa. Ideana on jakaa prosessi kahteen eri vaiheeseen, toisessa vaiheessa hapenkantajaa (yleensä jokin metalli) hapetetaan ilman kanssa ja syntynyt metallioksidi siirretään toiseen vaiheeseen pelkistymään polttoaineen kanssa. Metallin kanssa reagoi ilma johdetaan takaisin ilmakehään ja se

ei pääse missään vaiheessa sekoittumaan polttoaineen palamisessa syntyvän kaasuvirran kanssa. Kuvassa 9 on esitetty prosessi yksinkertaisuudessaan, hapenkantajalla ”M”. Etuna on syntyvän savukaasun puhtaus, se sisältää käytännössä ainoastaan vesihöyryä ja hiilidioksidia, vesihöyry voidaan lauhduttaa seoksesta jolloin jäljelle jää ainoastaan hiilidioksidi. (Bhavsar *et al* 2014).



Kuva 9 CLC-tekniikan peruseriaate. (Bhavsar *et al* 2014)

CLC-tekniikan haasteet liittyvät pitkälti hapenkantajana toimivaan aineeseen. Vaatimuksia hyvällä hapenkantajalle on useita: korkea reaktiivisuus hapetus- ja pelkistysreaktioissa, hyvä selektiivisyys halutulle polttoaineen hapetuksen asteelle, hyvä korkean lämpötilan stabiilisuus tuhansille kiertosykleille, hyvä kestävyys polttoaineen epäpuhtauksille (esimerkiksi rikki) ja erinomainen hankaantumislujuus jos toimii liikkuvana osana. Yksinkertaisempien oksidien, kuten nikkelioksidin ja kuparioksidin, rinnalle on kehitytty uudempia ja tehokkaampia hapenkantajia paremmilla ominaisuuksilla, kuten nikkeli-barium hexa-aluminaatti ja nikkeli alumiini-silikaatti tukirakenteessa. (Bhavsar *et al* 2014, Törmänen 2005).

### 3 HIILIDIOKSIDIN HYÖTYKÄYTTÖ

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista tai jo ennen palamista lisää investointi- ja käyttökustannuksia verrattuna tilanteeseen ilman talteenottoa. Sen sijaan että CO<sub>2</sub> varastoitaisiin maaperään, mikä myös aiheuttaa kustannuksia, on järkevämpää käyttää talteen saatu CO<sub>2</sub> jossain prosessissa tai kohteessa, missä siitä on hyötyä ja siitä voidaan jopa saada tuottoa.

Taulukkoon 2 on koottu hiilidioksidin ominaisuuksia hyötykäyttöä varten ja ominaisuuksien vaikutuksesta hyötykäyttöön. CO<sub>2</sub>:lla on useita hyviä ominaisuuksia ja sitä voidaankin hyödyntää esimerkiksi jäähdytyksessä, puhdistuksessa, pakkauskasuna tai veden pH:n säätelyyn. Taulukkoon 3 on koottu hiilidioksidin hyötykäytön kaupallisia sovelluksia. Taulukkoon 4 on koottu CO<sub>2</sub>:n mahdollisia hyötykäyttökohteita, joita tutkitaan ja kaupallisia sovelluksia ei vielä ole. Taulukoiden 3 ja 4 perusteella CO<sub>2</sub>:n hyötykäyttö voidaan jakaa kahteen kategoriaan: tilapäisesti CO<sub>2</sub>:ta ilmakehästä poistavat prosessit (esimerkiksi elintarviketeollisuus tai jäähdytysjärjestelmät) ja pysyvästi poistavat (esimerkiksi tehostettu öljyntuotanto tai vedenkäsittely). (Aresta 2003, Turunen 2011).

Taulukko 2 Hiilidioksidin ominaisuuksia hyötykäyttöä varten. (Turunen 2011)

CO <sub>2</sub> ominaisuus	Ominaisuuden merkitys	Saavutettu hyöty
Sisältää hiiltä ja happea Hyvä saatavuus Alhainen hinta	Lisää halpojen ja hyvän saatavuuden raaka-aineiden määrää	Materiaalin kierrätys ja CO <sub>2</sub> kierron sulkeutuminen
Suuri tiheys, alhainen viskositeetti ja pintajännitys (ylikriittinen)	Hyvä massansiirto ja tunkeutuminen huokoiseen materiaaliin Puhdistus, ei tuota käsiteltävää jätevettä Pinnoitus ja kyllästys	Vähentää ympäristöongelmia, raaka-ainesäästö, parempi lopputuotteen laatu, ei jätevettä
Ylikriittisen CO <sub>2</sub> :n tiheys lämpötilasta ja paineesta	CO <sub>2</sub> :n liuotusteho säädettävä, verrannollinen tiheyteen	Yksinkertaistaa tuotantoa, joustavuutta raaka-aineiden valintaan
Lämmönsiirto-ominaisuudet	Hyvä lämmönsiirto ja jäähdysteho luo mahdollisuuden vähentää jäähdystysjärjestelmän osia	Materiaalisäästöt, parantunut hyötysuhde
Alhainen kriittinen piste	Ylikriittisyys helposti saavutettavissa Ylikr. tilassa yksifaasisuus: -aineensiirron rajoitukset faasien yllä vältetään -lisää reaktionopeutta, konversiota ja selektiivisyyttä -parantaa lämmönsiirtoa Alhainen lämpötila mahdollistaa lämpöherkkien materiaalien käytön	Kohtuullinen energiantarve Materiaalisäästöt, parantunut hyötysuhde ja yksinkertaistaa prosessia  Säilyttää tuotteen laadun ja laajentaa materiaalilähteitä
Suuri laajeneminen	Vähentää tarvetta mekaaniselle käsittelylle esim. puhdistuksessa Parantaa sumutusta sumuttimissa	Materiaalisäästöt ja parantaa hyötysuhdetta
Alhainen höyrystymislämpötila	Turvallinen liuotin, ei haitallisia jäämiä tuotteeseen -> ei tarvitse puhdistaa	Vähentää ympäristö-, terveys- ja turvallisuusongelmia, säilyttää tuotteen laadun ja yksinkertaistaa tuotantoa
Kiinteä CO <sub>2</sub> (kuivajää) sublimoi tuu ilmanpaineessa	Ei jäännöskosteutta tuotteeseen Ei tarvetta puhdistaa nestettä tai käyttää puhdistusaineita	Materiaalisäästöt, yksinkertaistaa tuotantoa ja työmenetelmiä
Alhainen jään lämpötila	Tehokas jäähditys	Parantaa hyötysuhdetta
Inertti	Ei hapeta eikä hapetu	Materiaalisäästöt, parantaa turvallisuutta, yksinkertaistaa tuotantoa ja säästää tuotteen laatua
Inertti (palamaton)	Parantaa turvallisuutta	Vähentää ympäristö-, terveys- ja turvallisuusongelmia
Hapan vesiliuoksessa	Korvaa muita happoja	Vähentää ympäristö-, terveys- ja turvallisuusongelmia, vähentää happojen tuotantoa
Alhainen myrkyllisyys Hajuton Ei VOC-päästöjä	Parantaa turvallisuutta Parempi ilmanlaatu Laajentaa ympäristöystävällisiä materiaalilähteitä	Vähentää ympäristö-, terveys- ja turvallisuusongelmia
Matala kasvihuonekerroin	Laajentaa ympäristöystävällisiä materiaalilähteitä	Ei yllätyksiä biosfäärin reaktioissa
Ei aiheuta otsonikatoa	Parempi ilmanlaatu	
Ei ympäristölle haitallinen ja haitaton entsyymeille	CO <sub>2</sub> :n reaktiot luonnossa hyvin tunnettuja	

Taulukko 3 CO<sub>2</sub>:n kaupallisen hyötykäytön sovellukset. (Turunen 2011)

CO <sub>2</sub> :n tarkoitus	Tavoite	CO <sub>2</sub> :n ominaisuus
Raaka-aine	Urean synteesi Salisyylihapon synteesi Metanolin synteesi (CO+H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ) Puutarhatuotanto Hapetusprosessit (esim. C + CO <sub>2</sub> <-> 2 CO)	Sisältää hiiltä  Sisältää hiiltä ja happea  Sisältää hiiltä ja happea Hapenkantaja ja heikko hapetin
Raaka-aine (kopolymeeri) ja liuotin	Polykarbonaattisynteesi polyetyleeni- ja polypropyleenikarbonaa-teiksi (syklinen oksidi + CO <sub>2</sub> )	Sisältää hiiltä, alhainen kriittinen piste ja ylikriittisenä tiheyden riippuvuus lämpötilasta ja paineesta
Liuotin ylikriittisessä tai nestemäisessä tilassa	Uuttoprosessit, kahvi, tee, humala yms.	Alhainen kriittinen piste, ylikriittisenä tiheyden riippuvuus lämpötilasta ja paineesta, hyvä aineensiirto ja tunkeutuminen huokosiin, alhainen haihtumislämpötila, alhainen myrkyllisyys ja ei hapeta
Puhdistusaine	Kuivapesu ylikriittisenä  Kuivajääpuhdistus jäisenä	Alhainen kriittinen piste, hyvä tunkeutuminen huokosiin, alhainen haihtumislämpötila ja alhainen myrkyllisyys  Alhainen lämpötila, suuri laajeneminen sublimoitumisessa ja sublimoituminen ilmanpaineessa
Suojakaasu	Elintarvikkeiden pakkaus  Hitsaus Palosammuttimet	Inertti, ei hapetu, ei bakteerien kasvua, ei kosteusjämiä  Ei johda sähköä, alhainen hinta ja ei aiheuta otsonikatoa
Jäähdytysaine	Jäähdytysjärjestelmät  Suora jäähdytys kuivajäänä	Höyry-nestetasapaino-ominaisuudet, korkea tiheys ja alhainen viskositeetti ylikr., alhainen myrkyllisyys, inertti (palamaton), halpa hinta, ei otsonikatoa ja alhainen kasvihuonekerroin Tehokas lämmönsiirto sublimoitumisen takia ilmanpaineessa ja ei kosteusjämiä
Tuotteen koostumus / lisäaine	Panimo- ja virvoitusjuomateollisuus	Helppo liukeneminen ja kaasunpoisto
pH:n säätö	Sellu- ja paperiteollisuus ja vedenkäsittely (korvaa rikin)  Neutraloituminen (uima-altaat, vedenkäsittely)	Hapan vesiliuoksessa ja ei ympäristölle haitallinen  Vaaraton entsyymeille
Täytekaasu	Öljiyntuotannon lisäys (EOR)	Hyvä saatavuus, alhainen hinta ja inertti

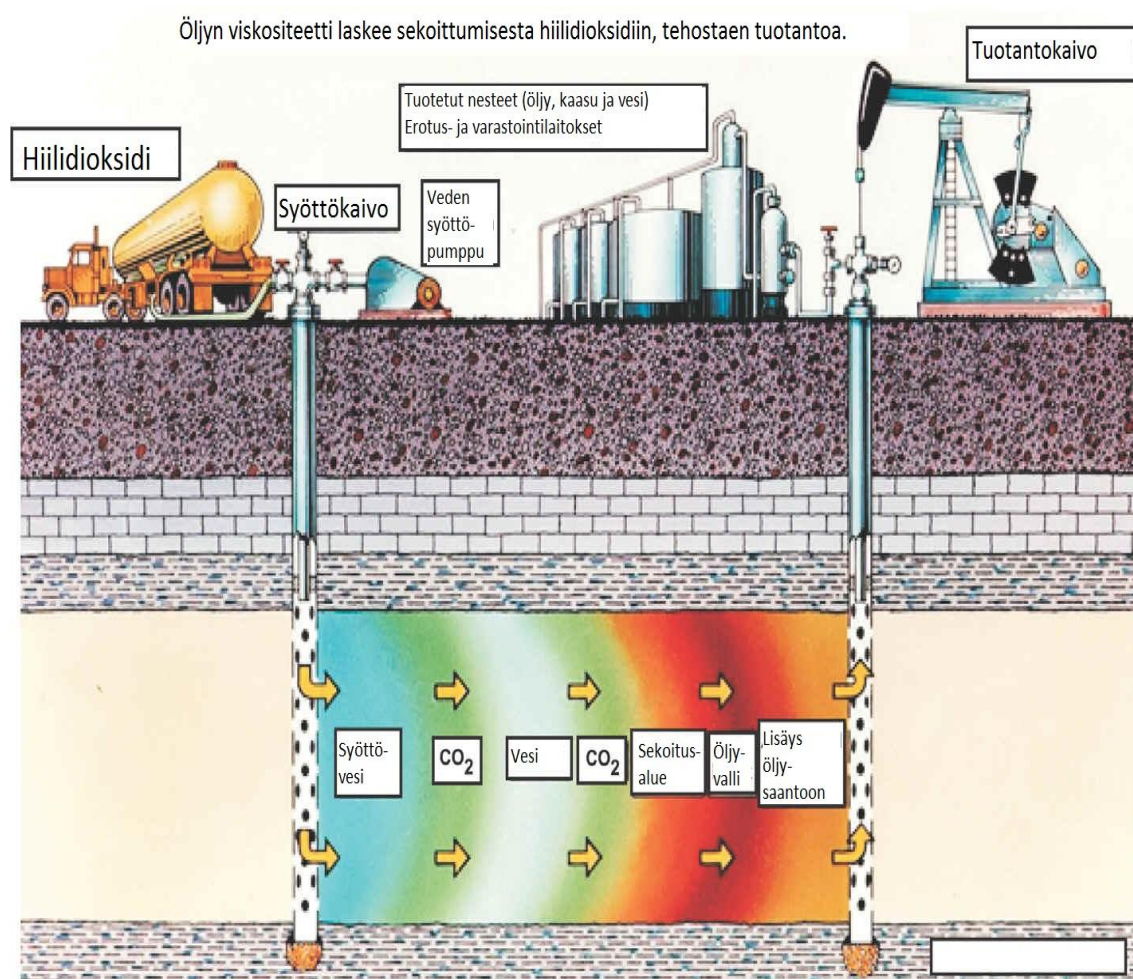
Taulukko 4 CO<sub>2</sub>:n tutkimuksen alla olevia käyttökohteita. (Turunen 2011)

CO <sub>2</sub> :n tarkoitus	Tavoite	CO <sub>2</sub> :n ominaisuus
Raaka-aine	Tri-reformointi Muurahaishapon synteesi Metanolin synteesi (CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ) Karbonaattiesterit, ROH + CO <sub>2</sub> <-> ROCOOH Ureajohdannaiset, 2RNH <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> <-> RNH-CO-NRH + H <sub>2</sub> O Katalyyttien muuntelu/valmistelu katalyyttisten ominaisuuksien parantamiseksi	Sisältää hiiltä ja happea
Raaka-aine ja liuotin	Dialkyyli karbonaatti synteesi 2ROH + CO <sub>2</sub> <-> (RO) <sub>2</sub> CO+H <sub>2</sub> O Polykarbonaatti synteesi uusille polymeereille (syklinen oksidi + CO <sub>2</sub> ) Vapaaradikaalipolymerointi	Sisältää hiiltä ja happea, alhainen kriittinen piste mahdollistaa toiminnan yhdessä faasissa ja alhainen myrkyllisyys Inertti
Liuotin, laimentaminen	Hapetusreaktiot	Inertti hapetusta kohtaan -> laajentaa räjähtämätöntä aluetta
Liuotin ylikriittisenä	Kemialliset reaktiot (katalyyysi) Katalyyttien kyllästys	Alhainen kriittinen piste, hyvä aineensiirto ja alhainen myrkyllisyys Alhainen pintajännitys
Vaahdotusaine	Vaahdotetut polymeerit	Inertti (palamaton), ei otsonikatoa ja matala kasvihuonekerroin

### 3.1 Fossiilisten polttoaineiden tuotannon tehostus

Hiilidioksidia voidaan hyödyntää kolmessa erilaisessa fossiilisen polttoaineen tuotannon tehostusprosessissa: tehostettu öljyntuotanto (EOR), tehostettu maakaasun tuotanto ja tehostettu kivihiihesiintymän metaanin tuotanto. Kaikissa peruseriaatteena on hiilidioksidin syöttö esiintymään maan alle lisäämään tuotantoa. CO<sub>2</sub> korvaa ylös pumpattua ainetta ja ylläpitää painetta, parantaen saantoja ja suurempi osa esiintymän varoista saadaan talteen. Tekniikan käyttö riippuu monesta tekijästä, joista yksi merkittävimpiä on hiilidioksidin saatavuus ja hinta, yleensä CO<sub>2</sub> tuotetaan/erotetaan itse lähellä käyttöpaikkaa. (IEA 2008).

Öljyntuotantoa on tehostettu CO<sub>2</sub>:lla jo vuosikymmenien ajan. Kokemusten perusteella CO<sub>2</sub> sopii öljyille joiden tiheys on 850–910 kg/m<sup>3</sup> yli 600 m syvyyksille ja esiintymille missä vähintään 20–30 % alkuperäisestä öljystä on jäljellä. CO<sub>2</sub> liukenee öljyyn ja pienentää öljyn viskositeettia, helpottaen sen pumppaamista ylös. Suuri kaasutasku esiintymässä myös rajoittaa CO<sub>2</sub>:n tuotantoa tehostavaa vaikutusta. Tyypillisesti saavutettu lisätuotanto on noin 5–20 % esiintymän alkuperäisen öljyn määrästä ja noin 2,4–3 tonnia CO<sub>2</sub>:ta varastoituu esiintymään yhtä tuotettua öljytonnia kohden. Tekniikka kehitettiin Yhdysvalloissa ja siellä myös sen käyttö on yleisintä, 2012 käynnissä oli 113 projektia. Vuoteen 2020 mennessä CO<sub>2</sub>:n käyttö EOR-projekteissa arvioidaan olevan noin 58 Mt/a Yhdysvalloissa. Pohjanmeren potentiaaliksi on arvioitu noin 30 Mt/a. Kuvassa 10 on esitetty EOR-tekniikan periaate. (IEA 2008, Wallace *et al* 2014).



Kuva 10 EOR-tekniikan peruseriaate. (ReservoirEngineers 2008)

Tehostetussa maakaasun tuotannossa hiilidioksidia käytetään paineistamaan esiintymä uudelleen, tyypillisesti sen jälkeen kun 80 % alkuperäisestä kaasusta on saatu talteen.



CO<sub>2</sub> on huomattavasti painavampaa kuin maakaasu, jolloin se ajautuu esiintymän pohjalle ja maakaasu virtaa ylöspäin. Tekniikalla saadaan noin kaikki paitsi noin 10–20 % alkuperäisestä kaasusta talteen. Kaasun tuotannon tehostus ei ole yhtä kannattavaa kuin öljyntuotannon tehostus, koska CO<sub>2</sub>:a täytyy syöttää noin 20–33 tonnia yhtä tuotettua maakaasutonnia kohden. Tekniikkaa on kokeiltu esimerkiksi Alankomaissa K12B-kaivolla, jossa esiintymä sisältää jopa 13 % hiilidioksidia. (IEA 2008).

Tehostetussa kivihiihiesiintymän metaanin tuotannossa CO<sub>2</sub> syötetään kivihiihiesiintymään, jolloin huokosten sisältämän metaanin osapaine laskee ja metaani syrjäytyy CO<sub>2</sub>:lla, joka jää vangiksi huokoseen. Tekniikkaa käytetään jos esiintymää ei voida kaivaa, jos se on esimerkiksi liian syvällä tai liian ohut muuhun kaupalliseen tarkoitukseen. CO<sub>2</sub>:a tarvitaan esiintymästä riippuen noin 2–10 kertaa tuotetun metaanin verran. Kaupallista tuotantoa on ainakin Yhdysvalloissa, Kanadassa ja Australiassa. Potentiaalia on noin 146–228 Gt CO<sub>2</sub>:n käyttöön. (Aresta 2003, IEA 2008).

### 3.2 Elintarviketeollisuus

Elintarviketeollisuudessa hiilidioksidia hyödynnetään lähinnä jäähdytykseen, suojakaasuna, ylikriittisenä nesteiden uuttoihin, juomien hiilihapotukseen, lihantuotannossa teurastamiseen ja elintarvikkeiden dekontaminaatioon. Ylikriittisenä hiilidioksidilla on sekä nesteen että kaasun ominaisuuksia, minkä takia se soveltuu hyvin esimerkiksi kofeiinin poistoon kahvista. Lisäksi se on halpaa, ei myrkyllistä, ei jätä jäämiä lopputuotteeseen (ei vaikutuksia makuun) ja on hyvin saatavilla. Sikojen teurastuksessa CO<sub>2</sub>:lla on etuja perinteiseen sähkötaimnutukseen: se vähentää eläinten stressiä, vähemmän vammoja ja parempi lihan laatu ja saanto lopputuloksena. Elintarvikkeiden dekontaminaatiossa nestemäinen hiilidioksidi tuhoaa bakteereita yhtä tehokkaasti kuin lämpöpastörointi vaikuttamatta kuitenkaan ravintoarvoihin. (Aresta 2003).

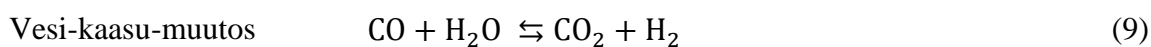
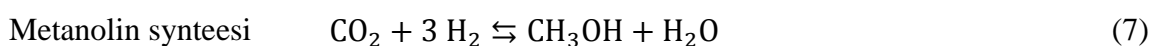
Merkittävin CO<sub>2</sub>:n hyötykäyttökohde elintarviketeollisuudessa on hiilihapotetut juomat, kuten kivennäisvedet ja virvoitusjuomat. Lisäksi myös oluiden ja muiden tynnyreissä myytävien tuotteiden hiilihapotukseen kuluu hiilidioksidia. Hiilidioksidia kuluu noin 2,5–4,5 vol% juoman tilavuudesta. Elintarviketeollisuudessa käytetyn hiilidioksidin tulee olla erityisen puhdasta, etenkin jos sitä käytetään juomiin, sillä epäpuhtaudet voivat aiheuttaa makuhaittoja. (Aresta 2003).

### 3.3 Kemianteollisuus

Kemianteollisuudessa hiilidioksidia käytetään raaka-aineena ainakin seuraavien aineiden valmistukseen: urea, salisyylihappo, metanoli, natrium, kalium, ammoniakki, vetykarbonaatit, polykarbonaatit, sekä polyetylenei- ja polypropyleenikarbonaatit. Tulevaisuudessa CO<sub>2</sub>:a voidaan mahdollisesti käyttää karbonaattiestereiden, ureajohdannaisten, muurahaishapon ja dialkyyli karbonaattien valmistukseen. Lisäksi sitä käytetään ylikriittisenä nesteuuttoihin, etuna erityisesti alhainen lämpötila ja ei jäämiä lopputuotteen. Muita käyttökohteita on syöttö suoraan kemiallisiin reaktioihin lämpötilan kontrollointiin, säiliöiden puhdistus ja täyttö estämään räjähtävien kaasuseosten muodostuminen ja estämään helposti hapettuvien kemikaalien kontakti ilman kanssa. (Aresta 2003, Turunen 2011).

### 3.4 Energianvarastointi

Metanoli on tärkeä raaka-aine kemianteollisuudessa, muun muassa etikkahapon ja formaldehydin valmistukseen, mutta se myös soveltuu hyvin energian varastointiin, käytettäväksi esimerkiksi polttomoottoreissa fossiilisten polttoaineiden tilalla. Metanolin valmistuksen hiilidioksidista (synteesikaasu) kannalta tärkeät reaktiot (7–9):



Erityisesti reaktiossa (7) on pitkään ollut ongelmana CO<sub>2</sub>:n heikko reaktiivisuus ilman korkeaa lämpötilaa. Teollisuudessa pitkään kaupallisesti käytetty Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytti on auttanut reaktiossa, mutta uudemmat katalyytit, kuten esimerkiksi Cu/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> lupaa jopa 90 kertaa tehokkaamman reaktion kuin aiemmin käytetyt katalyytit. (Arena *et al* 2014, Graciani *et al* 2014).

Synteettisen metaanin valmistus toimii melko samankaltaisella reaktiolla (10):



Metanolin ja metaanin synteisiin vaaditaan molempiin energiaa ja vetyä. Jos energianlähteenä vedyntuotantoon ja prosessin vaatimaan energiaan käytetään fossiilisia lähteitä,

prosessi aiheuttaa enemmän CO<sub>2</sub>-päästöjä mitä se vähentäisi CO<sub>2</sub>:n hyödyntämisellä. Sen sijaan prosesseja on ajateltu ratkaisuksi epäsäännöllisen uusiutuvan energian ”yli-jäämä-sähkön” varastointiin ja hyödyntämiseen. Metaanin ja metanolin on ajateltu olevan parempi ratkaisu varastointiin ja hyötykäyttöön kuin puhtaan vedyn, johtuen vedyn herkästä räjähtävyydestä ja huonohkosta energiatiheydestä. Lisäksi metaania ja metanolia voidaan sellaisenaan hyödyntää useissa eri prosesseissa, kuten voimalaitoksissa tai polttomoottoreissa. (Arena *et al* 2014, Sastre *et al* 2014).

### 3.5 Sellu- ja paperiteollisuus

Sellu- ja paperiteollisuudessa käyttökohteita on monia. Kaustisen soodan (NaOH) ja hiilidioksidin yhdistämisellä muodostuu natrium-bikarbonaatti-pohjainen seos (NaHCO<sub>3</sub>), jolla voidaan säätää pH:ta ja puskuroida prosessia pH:n muutoksia vastaan. Paperinvalmistuksessa kalsiumkarbonaattia (CaCO<sub>3</sub>) käytetään täyteaineena esimerkiksi sanomalehtipapereissa ja CaCO<sub>3</sub>:n liukeneminen voi olla ongelma, hiilidioksidilla voidaan estää tai vähentää liukenemistä ja tasoittaa pH-tasoja parantaen ajettavuutta ja vähentäen kalsium-tasoja. Hiilidioksidia voidaan käyttää sellun pesuun vähentämään höyryn, veden ja vaahtoutumisenestoaineiden kulutusta ja parantamaan ajettavuutta. Valkaisuprosessissa käytetään entsyymeitä saavuttamaan parempi kirkkaus vähemmällä kemikaaleilla ja hiilidioksidia voidaan käyttää tasoittamaan pH:n arvoja vahingoittamatta entsyymeitä. Raa’an mäntyöljyn valmistuksessa hiilidioksidin käyttö voi vähentää rikkihapon käyttöä 30–50 %. Myös emäksisen jäteveden neutralointiin voidaan hyödyntää hiilidioksidia. (Linde 2012).

### 3.6 Maatalous

Hiilidioksidi ei ole myrkyllistä, mutta se voi syrjäyttää hapen ja aiheuttaa ihmisissä, hyönteisissä ja eläimissä tukehtumisen. Tästä syystä se on erityisen hyvä hyönteisten ja muiden tuholaisien torjunta-aine viljasiiloissa. Tuholaiset eivät voi kehittää sille immuniteettia, CO<sub>2</sub> ei jätä jälkiä lopputuotteeseen ja ei ole myrkyllistä. Hiilidioksidia voidaan lisätä kasteluveteen parantamaan ravinteiden imeytymistä ja säätämään maaperän pH:ta. Kasvihuoneissa hiilidioksidia käytetään korvaamaan yhteyttämisessä kulunutta CO<sub>2</sub>:a ja

kasvattamaan kasvihuoneen CO<sub>2</sub>-pitoisuutta yli ilmakehän pitoisuuden, parantaen saantoja jopa 20 %. (Aresta 2003).

### 3.7 Muut käyttökohteet

Metallituoteteollisuudessa CO<sub>2</sub> toimii hyvin suojakaasuna hitsauksessa. Hitsauskohdassa CO<sub>2</sub> estää hapen, typen ja vedyn haitalliset vaikutukset, ollen huomattavasti halvempaa kuin vaihtoehtoiset kaasut, kuten helium ja argon. Hiekkamuottien valmistuksessa metallien valua varten hiilidioksidia käytetään muiden aineiden kanssa muodostamaan sidosainetta hiekanjyvien väliin. Metallien työstössä syntyvää lietettä, voiteluöljyn ja metallin sekoitusta, voidaan käsitellä CO<sub>2</sub>:lla, jolloin öljy purkautuu ylikriittiseksi kaasuksi ja jälkeen jää puhtaita metallihiukkasia. Molempia voidaan hyödyntää uudestaan ja CO<sub>2</sub> voidaan ottaa talteen. (Aresta 2003).

Ultrapuhdasta CO<sub>2</sub>:sta käytetään puhdistamaan elektronisia komponentteja, hyvin pieniä osia ja poistamaan hiilivety-pohjaisia jäähdytysaineita. Etuna on erityisesti halpa hinta, ei jäämiä puhdistettuun osaan, ei otsonikatoa, ei haitallisin ilmastolle (verrattuna CFC-yhdisteisiin), nopea käsittely, mahdollisuus liuottaa lisäaineita ylikriittiseen seokseen ja ei myrkyllinen käyttäjälle. Kuivapesussa CO<sub>2</sub> on erityisen tärkeässä asemassa vähentämään työntekijöiden altistumista haitallisille kemikaaleille. (Aresta 2003).

Hiilidioksidia voidaan hyödyntää myös sen optisten ominaisuuksien vuoksi, esimerkiksi lasereissa. CO<sub>2</sub>-lasarit säteilevät tyypillisesti 10,6 µm aallonpituudella ja hyötysuhde on kohtuullinen, yli 10 %. Tyypillisesti tehot ovat kymmenistä wateista useisiin kilowatteihin. Käyttökohteita ovat muun muassa muovin, puun ja vanerin leikkaukseen, metallien leikkaukseen ja hitsaukseen, lasermerkkaukseen, laserleikkauksiin (lääketiede) ja etäisyyden mittaukseen. (RP Photonics).

## 4 TALTEENOTON JA HYÖTYKÄYTÖN KUSTANNUKSET

Hyötykäytön kustannukset voidaan jakaa kolmeen osaan: talteenoton, kuljetuksen ja hyötykäytön (käsittely) kustannuksiin. Hiilidioksidin talteenotto, kuljetus ja käsittely aiheuttavat kustannuksia, kun taas hyötykäyttö voi tuoda tuloja. Kustannuksiin vaikuttavia tekijöitä on talteenotettavan CO<sub>2</sub>:n määrä, käytetty tekniikka, talteenottolaitoksen sijainti, hyötykäyttökohteiden sijainti, olemassa oleva infrastruktuuri, kuljetuksen tyyppi (putki, rekka tai laiva), käsittely (talteenoton puhtaus verrattuna hyötykäyttökohteen puhtausvaatimukseen) ja investointikustannukset.

### 4.1 Talteenoton ja kuljetuksen kustannukset

Talteenotossa merkittävimmät vaikutukset kustannuksiin aiheutuu investointikustannuksista, talteenottolaitoksen vaatimasta energiasta (kokonaishyötysuhteen lasku ja lisäpolttoaine) ja laitoksen koosta, eli talteenotettavan CO<sub>2</sub>:n määrästä. (IEA 2008).

Taulukossa 5 on esitetty polton jälkeisen talteenoton kustannuksia eri tekniikoilla. Esitetyt luvut ovat useiden laitosten keskiarvoja kustannusanalyseista teoreettisista laitoksista. Ref kuvaa laitosta ilman talteenottoa ja cap kuvaa laitosta talteenotolla. Alhaisimmillaan sähkön tuotantokustannuksien nousu ovat alkali-metalli-karbonaatti ja kaltsinointi-karbonointi tekniikoilla. Korkeimmat tuotantokustannuksien nousut aiheutuvat taas MEA- ja kalvotekniikoista. Tekniikoiden kehittyessä on todennäköistä että kustannukset laskevat merkittävästi. Taulukosta 5 voidaan havaita että pääomakustannukset kasvavat merkittävästi jokaisella tekniikalla. (Zhao *et al* 2013).

Taulukko 5 Polton jälkeisen talteenottotekniikoiden kustannuksia. (Zhao *et al* 2013)

		MEA	Ammoniakki	Alkali- metalli- karbonaatti	Kalvot	CaO (ligniitti)	CaO (bituminen kivihiili)
Laitoksen nettoteho [MW <sub>e</sub> ]	ref.	569	619	462	528	509	1052
	cap.	455	539	381	430	738	1558
Suhteellinen muutos [%]		-20,0	-12,9	-17,5	-18,6	+44,5	+48,1
CO <sub>2</sub> talteen [%]		86,1	86,2	89,1	88,2	84,2	-
Laitoksen hyötysuhde [%]	ref.	42,1	42,7	42,6	42,2	42,9	45,6
	cap.	30,6	32	32,2	31,5	36,5	41
Muutos [%-yksikköä]		11,5	10,7	10,4	10,7	6,4	4,6
Pääomakustannukset [USD/kW <sub>e</sub> ]	ref.	1688	1745	1418	1640	1722	-
	cap.	3054	2893	2150	2510	2627	-
Sähkön hinta [USD/MWh]	ref.	57	64	65	63	52	-
	cap.	100	99	88	106	71	-
Suhteellinen muutos [%]		75,1	55,5	36,2	69,6	36,3	-

Talteenotolle ennen polttoa IGCC-prosessille sähkön tuotantokustannuksen suhteelliseksi kasvuksi on arvioitu olevan noin 50 % kemiallista liuotinta käytettäessä (NCR) ja IRCC-prosessille noin 57 % (Lorenzo *et al* 2013). Happipoltolle on arvioitu sähkön tuotantokustannuksien nousevan 110 % normaalissa paineessa ja HiPrOx-tekniikalla (korkeapaineinen happipoltto) 20 % (NCR). Korkeapaineista happipolttoa ei ole kokeiltu, joten kustannusarvion voi ottaa melko suurella varauksella. (NCR).

Hiilidioksidin kuljetus putkella on taloudellisin siirtokeino pitkällä aikavälillä suurille määrille kaasua. Kustannuksiin vaikuttaa sijainti (maalla/vedessä), maaston tyyppi, putken koko, käytetty paine, paineenlisäysasemat ja työvoimakustannukset. Kustannukset painoyksikköä kohden ovat huomattavasti halvemmat kuin maakaasulla tai vedyllä, koska CO<sub>2</sub> kuljetetaan nestemäisenä tai ylikriittisenä, tiheys jopa 10–100 kertaa suurempi kuin maakaasulla. Arviot kustannuksiksi vaihtelevat 10–60 USD/t-CO<sub>2</sub> tuhatta kilometriä kohden. Kustannukset laivoilla on arvioitu olevan noin 15 USD/t-CO<sub>2</sub>, joten välttämättä siirtoputkiston rakentaminen rannikolle ei ole kannattavin vaihtoehto. Laivoilla etuna ovat lisäksi huomattavasti pienemmät investointikustannukset ja joustavuus määrien, ajan ja tuotantolähteiden suhteen. (IEA 2008).

## 4.2 Hyötykäytön tuotto

Vuonna 2011 Yhdysvalloissa sai elintarvike-laadun hiilidioksidista maksaa 20–25 USD/t. Hintojen arvellaan tippuvan huomattavasti seuraavan vuosikymmenen aikana, kun talteenotto yleistyy ja saattaa jopa muodostua pakolliseksi, jolloin tarjonta räjähtää. Hiilidioksidin hinnalla on suuria alueellisia eroja, johtuen joidenkin alueiden vähäisestä kilpailusta ja syrjäisestä sijainnista hiilidioksidi voi maksaa jopa 300 USD/t. Lisäksi vaadittu laatu vaikuttaa hintaan, puhtaammasta elintarvike- tai laser-laadusta voi joutua maksamaan kovempaa hintaa kuin hitsaukseen tai tehostettuun öljyntuotantoon käytystä vähemmän puhtaasta kaasusta. Kuluttajakäyttöön myydyn pienien kapselien tai pullojen hinnat ovat taas huomattavasti korkeampia. (Doty Energy 2011, Rushing 2011).

Tehostetussa öljyntuotannossa yhdellä CO<sub>2</sub>-tonnilla voidaan saada jopa 150 USD:n tuotto, tehden pitkien ja isojen putkistojen rakentamisen ja CO<sub>2</sub>:n ostamisen markkinoilta kannattavaksi. Oma CO<sub>2</sub>:n tuotanto maakaasuesiintymästä tai öljyn polttamisesta sähköä varten on vielä kannattavampaa. Tehostetussa maakaasun tuotannossa yhdellä CO<sub>2</sub>-tonnilla saadaan noin 1–8 USD:n tuotto, mikä ei kannusta markkinoilta ostetun CO<sub>2</sub>:n käyttöön. Muissa hyötykäyttökohteissa saavutettu tuotto riippuu hyvin pitkälle vaaditusta CO<sub>2</sub>:n laadusta, lopputuotteen arvosta, prosessista, sijainnista ja määrästä. (IEA 2008).

## 5 YHTEENVETO

Hiilidioksidin hyötykäyttö voi olla yksi ratkaisu ilmastonmuutokseen, pakottamatta yhteiskuntaa luopumaan hiilipitoisista polttoaineista. Hiilidioksidin talteenottotekniikoita on useita ja tekniikoiden kustannukset tulevat laskemaan tulevaisuudessa niiden kehityessä, tehden talteenotosta kustannustehokasta. Isoon osaan nykyisistä voimalaitoksista voidaan asentaa jälkikäteen polton jälkeisen talteenotontekniikoita. CO<sub>2</sub>:n hyötykäytön yleistyessä ennen polttoa tapahtuva talteenotto yleistyy, koska se tarjoaa merkittäviä synergia-etuja hyötykäyttölaitosten ja voimalaitoksen välille. Happipolton osalta lupaava tekniikka on korkeapaineinen happipoltto, johtuen normaalipaineisen happipolton korkeista kustannuksista. Kemialliseen kiertoon perustuva palaminen voi nousta kilpailijaksi muiden talteenottotekniikoiden rinnalle, mutta vaatii vielä pitkän kehityksen ja uusien materiaalien kehitystä.

Nykyisistä hyötykäyttökohteista merkittävimpiä ovat tehostettu öljyntuotanto ja elintarviketeollisuus, etenkin hiilihapotetut juomat. Tulevaisuudessa merkittäviksi hyötykäyttökohteiksi nousee todennäköisesti uusiutuvan energian varastointi synteettiseen metaaniin/metanoliin, eri kemian-, paperi- ja selluteollisuuden prosessit ja vedenkäsittely.

CO<sub>2</sub>:n hyödyntäminen prosesseissa voi tuoda merkittäviä kustannussäästöjä tai tuottoja, johtuen sen halvasta hinnasta. Yksi saavutettu hyöty on ympäristöystävällisyys. Kun esimerkiksi CFC-yhdisteet korvataan hiilidioksidilla, vaikutukset ilmastoon pienenevät. Tai kun rikkihappo korvataan CO<sub>2</sub>:lla vedenkäsittelyssä, vaikutukset luontoon pääsemisellä tai kontaktissa ihmiseen vähenevät. CO<sub>2</sub>:n hyödyntäminen voi olla myös turvallisuuskysymys, esimerkiksi vaarallisten kemikaalien korvaaminen CO<sub>2</sub>:lla kuivapesussa vähentää työntekijöiden altistumista tai palonsammutus CO<sub>2</sub>:lla sähköä johtavan veden sijaan.



## LÄHDELUETTELO

Arena, Mezzatesta, Spadaro ja Trunfio, 2014, Transformation and Utilization of Carbon Dioxide, Chapter 5, Latest Advances in the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol/Dimethylether, s.103–125 (Arena *et al* 2014) (saatavilla [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-44988-8\\_5#page-2](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-44988-8_5#page-2) , viitattu 5.8.2014)

Aresta Michele, 2003, Carbon Dioxide Recovery and Utilization, s.27–44 (Aresta 2003) ISBN: 978-94-017-0245-4 (saatavilla [http://books.google.fi/books?id=fjqjPWnwTO4C&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.fi/books?id=fjqjPWnwTO4C&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) , viitattu 30.7.2014)

Bhavsar, Najera, Solunke ja Vesper, 1.6.2014, Catalysis Today, vol 228, Chemical looping: To combustion and beyond, s.96–105 (Bhavsar *et al* 2014) (saatavilla <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113006913> , viitattu 25.7.2014)

Doty Energy, 5.16.2011, Commercial CO<sub>2</sub> Market Today (Doty Energy 2011) (saatavilla [http://dotyenergy.com/Economics/Econ\\_Physical\\_CO2\\_Market.htm](http://dotyenergy.com/Economics/Econ_Physical_CO2_Market.htm) , viitattu 5.8.2014)

EIA – International Energy Statistics (EIA) (saatavilla <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=90&pid=44&aid=8> , viitattu 13.03.2014)

Elert Glenn, 1998-2014, The Physics Hypertextbook – Chemical Potential Energy (Elert 2014) (saatavilla <http://physics.info/energy-chemical/> , viitattu 17.7.2014)

Graciani, Mudiyansele, Xu, Baber, Evans, Senanayake, Stacchiola, Liu, Hrbek, Sanz ja Rodriguez, 2014, Science 1 vol 345, Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>, s. 546–550 (Graciani *et al* 2014) (saatavilla <http://www.sciencemag.org/content/345/6196/546.full> , viitattu 5.8.2014)

Hälvä Henna, 1996, Termodynamiikan taulukot

Holli Riebeek, 16.6.2011 – The Carbon Cycle, NASA Earth Observatory (Holli 2011) (saatavilla <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/> , viitattu 17.7.2014)

IEA, 2008, CO<sub>2</sub> capture and storage: A key abatement option, s.48–103 (IEA 2008) ISBN: 978-92-64-04140-0

Ilmasto-opas.fi – Ilmastonmuutos ilmiönä (Ilmasto-opas) (saatavilla <http://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/ilmio/-/artikkeli/962d9aa2-e7e3-4df5-89a2-9f1f653e0d4e/ilmastonmuutos-ilmiona.html> , viitattu 13.03.2014)

Kanniche, Gros-Bonnivard, Jaud, Valle-Marcos, Amann ja Bouallou, 2010, Applied Thermal Engineering vol 30, Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture, s.53–62 (Kanniche *et al* 2010) (saatavilla <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431109001471> , viitattu 24.7.2014)

Lorenzo, Barbera, Ruggieri, Witton, Pilidis ja Probert, 2013, Int. J. Energy Res. vol 37, Pre-combustion carbon-capture technologies for power generation: an engineering-economic assessment, s.389–402 (Lorenzo *et al* 2013) (saatavilla <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.3029/pdf> , viitattu 24.7.2014)

Natural Resources Canada, 7.3.2014, Carbon Capture & Storage (NCR) (saatavilla <http://www.nrcan.gc.ca/energy/coal/carbon-capture-storage/4295> , viitattu 24.7.2014)

RP Photonics Encyclopedia – CO<sub>2</sub> Lasers (RP Photonics) (saatavilla [http://www.rp-photonics.com/co2\\_lasers.html](http://www.rp-photonics.com/co2_lasers.html) , viitattu 5.8.2014)

Rushing Sam A., 23.11.2011, BiofuelsDigest, Carbon dioxide applications – A key to ethanol project developments (Rushing 2011) (saatavilla <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/11/23/carbon-dioxide-applications-%E2%80%93-a-key-to-ethanol-project-developments/> , viitattu 5.8.2014)

Sastre, Puga, Liu, Corma ja García, J., 2014, Am. Chem. Soc. vol 136, 6798–6801, Complete Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Methane by H<sub>2</sub> under Solar Light Irradiation (Sastre *et al* 2014) (saatavilla <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja500924t> , viitattu 5.8.2014)

The Linde Group, 2012, Gas applications for the pulp and paper industry. , (Linde 2012) (saatavilla [http://www.lindeus.com/internet.lg.lg.usa/en/images/gas\\_applications\\_pulp\\_paper\\_industry138\\_82243.pdf](http://www.lindeus.com/internet.lg.lg.usa/en/images/gas_applications_pulp_paper_industry138_82243.pdf) , viitattu 31.7.2014)

Törmänen Eeva, 13.10.2005, Tekniikka&Talous, Metalli kuljettaa hapen reaktoriin (Törmänen 2005) (saatavilla <http://www.tekniikkatalous.fi/energia/metalli+kuljettaa+hapen+reaktoriin/a26326> , viitattu 25.7.2014)

Turunen Helka, 2011, CO<sub>2</sub>-balance in the atmosphere and CO<sub>2</sub>-utilisation: an engineering approach, s.47–52, (Turunen 2011) ISBN: 978-951-42-9486-0

UN – Global Issues – Climate Change (UNa) (saatavilla <https://www.un.org/en/globalissues/climatechange/index.shtml> , viitattu 13.03.2014)

Wallace Matt, Kuuskraa Vello ja DiPietro Phil, 7.5.2014, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Near-Term Projections of CO<sub>2</sub> Utilization for Enhanced Oil Recovery, s.6–9 (Wallace *et al* 2014) (saatavilla [http://netl.doe.gov/File%20Library/Research/Energy%20Analysis/Publications/Near-Term-Projections-CO2-EOR\\_april\\_10\\_2014.pdf](http://netl.doe.gov/File%20Library/Research/Energy%20Analysis/Publications/Near-Term-Projections-CO2-EOR_april_10_2014.pdf) , viitattu 31.7.2014)

Zhao Ming, Minett Andrew I. ja Harris Andrew T., 2013, Energy Environ. Sci. vol 6, A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO<sub>2</sub>, s. 25–40 (Zhao *et al* 2013) (saatavilla <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/ee/c2ee22890d> , viitattu 22.7.2014)

## Kuvat

Kuva 1: Hakkarainen Kaisa, Helsingin Sanomat, erikoissivut - Elämää kasvihuoneessa -  
> kasvihuone lämpenee (HS) (saatavilla <http://www2.hs.fi/extrat/ulkomaat/kioto/02.html> , viitattu 17.4.2014)

Kuva 2: Zhao Ming, Minett Andrew I. ja Harris Andrew T., 2013, Energy Environ. Sci. vol 6, A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO<sub>2</sub>, s. 27 (Zhao *et al* 2013) (saatavilla <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/ee/c2ee22890d> , viitattu 22.7.2014)

Kuva 3: Natural Resources Canada, 10.3.2014, CO<sub>2</sub> Capture Pathways (NRC) (saatavilla [http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/images/energy-sources/coal/Postcombustion\\_en.jpg](http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/images/energy-sources/coal/Postcombustion_en.jpg) , viitattu 17.7.2014)

Kuva 4: Zhao Ming, Minett Andrew I. ja Harris Andrew T., 2013, Energy Environ. Sci. vol 6, A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO<sub>2</sub>, s. 33 (Zhao *et al* 2013) (saatavilla <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/ee/c2ee22890d> , viitattu 22.7.2014)

Kuva 5: Zhao Ming, Minett Andrew I. ja Harris Andrew T., 2013, Energy Environ. Sci. vol 6, A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO<sub>2</sub>, s. 35 (Zhao *et al* 2013) (saatavilla <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/ee/c2ee22890d> , viitattu 22.7.2014)

Kuva 6: Lorenzo, Barbera, Ruggieri, Witton, Pilidis ja Probert, 2013, Int. J. Energy Res. vol 37, Pre-combustion carbon-capture technologies for power generation: an engineering-economic assessment, s.391 (Lorenzo *et al* 2013) (saatavilla <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.3029/pdf> , viitattu 24.7.2014)

Kuva 7: Lorenzo, Barbera, Ruggieri, Witton, Pilidis ja Probert, 2013, Int. J. Energy Res. vol 37, Pre-combustion carbon-capture technologies for power generation: an engineering-economic assessment, s.392 (Lorenzo *et al* 2013) (saatavilla <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.3029/pdf> , viitattu 24.7.2014)

Kuva 8: Natural Resources Canada, 10.3.2014, CO2 Capture Pathways (NRC) (saatavilla [http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/images/energy-sources/coal/Oxy-fuel-Combustion1\\_en.jpg](http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/images/energy-sources/coal/Oxy-fuel-Combustion1_en.jpg) , viitattu 17.7.2014)

Kuva 9: Bhavsar, Najera, Solunke ja Vesper, 1.6.2014, Catalysis Today, vol 228, Chemical looping: To combustion and beyond, s.97 (Bhavsar *et al* 2014) (saatavilla <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113006913> , viitattu 25.7.2014)

Kuva 10: ReservoirEngineers.com, 2008, CO2 Injection Offers Considerable Potential Benefits (ReservoirEngineers 2008) (saatavilla <http://www.reservoirengineers.com/> , viitattu 31.7.2014)

