

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista kalvotekniikalla

Työn tarkastaja: Antti Pitkäoja

Työn ohjaaja: Antti Pitkäoja

Lappeenranta 28.10.2019

Petteri Vainio

TIIVISTELMÄ

Opiskelijan nimi: Petteri Vainio

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: Antti Pitkäoja

Kandidaatintyö 2019

32 sivua, 8 kuvaa, 2 taulukkoa

Hakusanat: kandidaatintyö, hiilidioksidin talteenotto ja varastointi, hiilidioksidi, kalvotekniikka, membraani

Tässä kandidaatintyössä tarkoituksena on tutkia, voidaanko kalvotekniikkaa käyttää tehokkaasti hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista. Energiantuotannosta aiheutuu valtava määrä hiilidioksidipäästöjä, ja päästörajoitusten tiukentuessa hiilidioksidin talteenotto on erittäin tärkeä teknologia, jonka avulla rajoitukseen on mahdollista vastata.

Hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista on olemassa erilaisia menetelmiä, joissa on kuitenkin useita heikkouksia, kuten korkea energiankulutus. Täten uusia innovaatioita hiilidioksidin talteenottoon pyritään tutkimaan ja kehittämään. Kalvotekniikka sisältää useita etuja muihin talteenottotekniikoihin nähden, mistä johtuen se nähdään kiinnostavana teknologiana ja sitä tutkitaan paljon.

Työ on kirjallisuustutkimus, jossa esitellään hiilidioksidin talteenottoa ja kalvotekniikkaa yleisesti sekä tämän jälkeen tarkastellaan ja pyritään arvioimaan kalvotekniikan soveltuvuutta ja tehokkuutta hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista.

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	2
Sisällysluettelo	3
Symboli- ja lyhenneluettelo	4
1 Johdanto	5
2 Hiilidioksidin talteenotto	6
2.1 Ennen polttoa.....	7
2.2 Polton jälkeen.....	7
3 Kalvotekniikka	9
3.1 Erotusmenetelmät.....	9
3.2 Kalvojen rakenne.....	10
3.3 Aineensiirto.....	11
3.3.1 Diffuusio.....	11
3.4 Materiaalit.....	12
3.4.1 Läpäisevyys ja selektiivisyys.....	13
3.5 Moduulit.....	14
3.5.1 Virtaussuunnat.....	15
4 Soveltuvuus hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista	16
4.1 Vertailu tärkeimpiin poltonjälkeisiin talteenottotekniikoihin.....	16
4.1.1 Absorptio.....	18
4.1.2 Adsorptio.....	18
4.2 Suorituskyky.....	19
4.2.1 Painesuhde ja prosessisuunnittelu.....	20
4.2.2 Kalvomateriaalin ominaisuudet.....	22
4.3 Koelaitokset.....	24
4.4 Nykytila, kehityskohteiden analysointi ja tulevaisuudennäkymät.....	27
5 Yhteenveto	31
Lähdeluettelo	33

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset aakkoset

c	konsentraatio	[mol/m ³]
D	diffuusiokerroin	[m/s ²]
J	diffuusiovuo	[mol/(sm ²)]
p	paine	[Pa]
x	etäisyys	[m]

Kreikkalaiset aakkoset

α	selektiivisyys	[-]
---	----------------	-----

Alaindeksit

A	komponentti A
s	sisäänvirtaus
u	ulosvirtaus

Lyhenteet

BECCS	bio-energy with carbon capture and storage
CCS	carbon capture and storage
cm ³ (STP)	standardikuutiosenttimetri
cmHg	elohopeasenttimetri
CO ₂	hiilidioksidi
DOE	Yhdysvaltain energiaministeriö
gpu	gas permeance unit
N ₂	typpi

1 JOHDANTO

Pariisin ilmastopöytäkirjassa esitetään tavoitteena pysäyttää maapallon keskilämpötilan nousu 1,5 celsiusasteeseen esiteolliseen aikaan verrattuna (IPCC 2019, 4). Ilmastonmuutoksen pysäyttäminen vaatii kasvihuonekaasujen vähentämistä, mikä tarkoittaa merkittävimmän kasvihuonekaasun eli hiilidioksidin suhteen huomattavia päästövähennyksiä. Vuonna 2018 energiasektorin aiheuttamat kasvihuonekaasupäästöt olivat 75 % kokonaispäästöistä (Tilastokeskus 2018). Tämä tarkoittaa sitä, että energiasektorin aiheuttamien hiilidioksidipäästöjen vähentäminen on hyvin merkittävässä roolissa keskilämpötilan nousun pysäyttämisessä.

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS) on merkittävä hiilivapaan energiaintensiivisen teollisuuden sekä energiantuotannon mahdollistava teknologia ilman, että muutetaan raaka- ja polttoaineita tai tuotantomenetelmiä. CCS perustuu hiilidioksidin talteenottoon voimalaitoksilta ja suurilta teollisuuslaitoksilta, minkä jälkeen hiilidioksidi puhdistetaan, kompressoidaan ja kuljetetaan säilytykseen. Hiilidioksidin talteenotto on yleistynyt ja kehittyvä teknologia, jonka eteen tehdään jatkuvasti uusia innovaatioita. Tällä hetkellä kaupallisessa käytössä olevissa hiilidioksidin talteenottomenetelmissä on useita haattapuoia, kuten esimerkiksi korkea energiankulutus ja siitä johtuva kokonaishyötysuhteen heikentyminen. (Teir *et al.* 2011, 12.) Muita mahdollisia tekniikoita tutkitaan ja pyritään kehittämään ja yksi näistä on kalvotekniikka. Kalvotekniikka on enimmäkseen teollisuudessa käytetty menetelmä kaasujen erotukseen, jonka soveltaminen myös hiilidioksidin talteenottoon on ainakin teoriassa mahdollista.

Tässä työssä esitellään aluksi hiilidioksidin talteenottoa eli pääasiassa nykyisiä käytössä olevia menetelmiä. Tämän jälkeen käydään läpi kalvotekniikan toimintaperiaatetta, materiaaleja ja aineensirtoa ilmiötasolla. Sitten perehdytään työn tärkeimpään osaan eli kalvotekniikan hyödyntämiseen hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista. Tarkoituksena on kirjallisuuden avulla tutkia, soveltuuko kalvotekniikka tehokkaasti osaksi hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia. Työssä perehdytään tekniikan suorituskykyyn, kehitettyihin koelaitoksiin, energiatehokkuuteen ja kehityskohteisiin.

2 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO

Tässä työn osiossa käsitellään hiilidioksidin talteenottoa energiantuotannossa. Huolimatta varastoinnin tärkeydestä prosessille, jätetään se kuitenkin käsittelemättä, sillä se ei ole oleellista työn tutkimuskysymyksen kannalta. Lisäksi koko hiilidioksidin talteenotto ja varastointi -prosessista yli 70 % kustannuksista aiheutuu pelkästään talteenotosta. (Davison 2007, 1171;1173.)

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi on yksi tärkeimmistä keinoista vähentää ilmakehään vapautuvia hiilidioksidipäästöjä. Tarkoituksena on erottamalla tuottaa mahdollisimman puhdas hiilidioksidivirta, joka soveltuu kuljetukseen ja varastointiin. Menetelmää käytetään suurien teollisuuslaitosten ja energiantuotantolaitosten päästöjen hallintaan. (Teir *et al.* 2011, 13-14.)

Karkeasti ottaen hiilidioksidin talteenottomenetelmät voidaan jakaa ennen polttoa ja polton jälkeen tapahtuvaan talteenottoon. Lisäksi on olemassa poltonaikainen talteenottomenetelmä, happipoltto, jossa polttoaine poltetaan ilman sijaan hapella. Tällöin syntyvä savukaasuvirta on jopa 80 % hiilidioksidia. Happipoltossa kuitenkin korkeita kustannuksia aiheuttaa polttoon käytettävän puhtaan hapen tuottaminen. (Teir *et al.* 2011, 15;18.)

BECCS (Bio-Energy with Carbon Capture and Storage) nähdään lupaavana ja mielenkiintoisena teknologiana, jossa hiilidioksidin talteenotto on yhdistetty päästöneutraaliin biomassan polttoon. Tällöin voidaan saavuttaa negatiiviset hiilidioksidipäästöt ilmakehään, koska poltettava biomassa sitoo kasvaessaan hiilidioksidia ilmakehästä ja polton jälkeen tämä ilmakehästä sidottu hiilidioksidi otetaan talteen (Pachauri *et al.* 2014, 119). Negatiiviset päästöt mahdollistava BECCS on avainteknologia pyrittäessä saavuttamaan päästörajoitusten ja ilmaston lämpenemisen suhteen asetetut tavoitteet, mutta se on vielä kehitysasteella johtuen pääasiassa hiilidioksidin varastointikapasiteetista, kustannuksista, rahoituksesta ja biomassan saatavuudesta (Fridahl ja Lehtveer 2018, 155).

Hiilidioksidin talteenotto on ylipäätään kehitysasteella oleva teknologia, jonka käyttöön liittyy erinäisiä haasteita. Vaikka erilaisia talteenottotekniikoita on onnistuttu

kehittämään, ja talteenottotehokkuus on saatu halutulle (>90 %) tasolle, tällä hetkellä talteenoton liittäminen osaksi voimalaitosta aiheuttaa huomattavat lisäkustannukset energiantuotantoon, jolloin se ei ole kaupallisesti kannattavaa (Budinis *et al.* 2018, 65). Talteenoton aiheuttamat kustannukset on mahdollista kattaa esimerkiksi hiilidioksidin myynnistä saatavilla tuloilla, mutta se vaatii riittävän korkean hiilidioksidin hinnan ja kysynnän. Hiilidioksidin talteenotto toki mahdollistaa voimalaitoksen toiminnan pienemmällä määrällä ostettavia päästöoikeuksia, jolloin näistä aiheutuvat kustannukset pienenevät. Täten siis myös päästöoikeuksien hinta vaikuttaa talteenoton kannattavuuteen hiilidioksidin kysynnän, varastointikapasiteetin ja käytetyn tekniikan kustannusten ohella.

2.1 Ennen polttoa

Hiilidioksidin poistaminen ennen polttoaineen palamista on yksi keino talteenottoon. Menetelmää on mahdollista käyttää kiinteiden ja nestemäisten polttoaineiden kaasutuksen yhteydessä tai maakaasuvoimalaitoksissa. Kaasutuksessa kiinteä polttoaine muutetaan kaasumaiseen muotoon seokseksi, jonka pääkomponentit ovat vety, hiilimonoksidi ja hiilidioksidi. Kaasusta erotetaan haitalliset komponentit, kuten vetysyanidi ja rikkiyhdisteet, jolloin saadaan puhdistettua hyödynnettävää tuotekaasua. (Teir *et al.* 2011, 17.)

Tuotekaasua käsitellään vesikaasun siirtoreaktion (water-gas shift reaction) avulla, ja tämän reagoidessa happi-höyryseoksen kanssa muodostuu pitkälti vedystä ja hiilidioksidista koostuvaa kaasua. Näin muodostuvan kaasuseoksen hiilidioksidin osapaine on korkeampi kuin esimerkiksi savukaasun tapauksessa, joten erottaminen on edullisempaa. Erottaminen tapahtuu joko kemiallista absorptiota, fysikaalista adsorptiota tai molempia hyödyntämällä, jolloin saadaan tuotettua puhdas CO₂-virta. Erotettu hiilidioksidi kuivataan ja paineistetaan kuljetusta sekä varastointia varten. (Teir *et al.* 2011, 18.)

2.2 Polton jälkeen

Poltonjälkeinen hiilidioksidin talteenotto tarkoittaa käytännössä savukaasujen käsittelyä. Fossiilisten hiiltä sisältävien polttoaineiden, kuten kivihiilen, biomassan tai maakaasun

poltossa syntyy savukaasuja, jotka sisältävät polttoaineesta riippuen noin 3-15 tilavuusprosenttia hiilidioksidia. Savukaasuja voidaan esimerkiksi puhdistaa menetelmillä, jotka perustuvat kemialliseen absorptioon tai fysikaaliseen adsorptioon. Käytetyin menetelmä hiilidioksidin talteenottoon on kemialliseen absorptioon perustuva tekniikka, jonka toimintaan perehdytään seuraavaksi enemmän. (Teir *et al.* 2011, 16.)

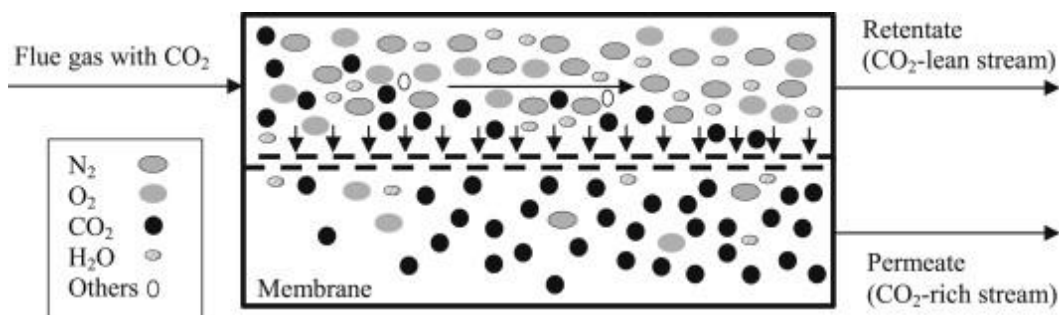
Voimalaitoksella höyrykattilalta tuleva savukaasuvirta sisältää hiilidioksidin lisäksi happamia komponentteja, kuten typen ja rikin oksideja. Nämä hajottaisivat absorptioon käytettävän tyypillisesti amiinipohjaisen liuottimen, joten ennen absorptiokolonnin savukaasuista poistetaan hiukkaset ja happamat komponentit. Sitten savukaasuvirta ohjataan kolonniin, jossa liuotin absorboi savukaasun sisältämän hiilidioksidin. Tämän jälkeen hiilidioksidin ja liuottimen muodostama seos johdetaan haihdutuskolonniin, jossa seosta käsitellään lämpötilan ja paineen muutoksen avulla. Saadaan aikaan puhtas kaasumainen CO₂-virta, joka paineistuksen kautta voidaan varastoida. Liuotin regeneroidaan ja johdetaan takaisin absorptiokolonniin. Tämän tekniikan etuna on sen soveltuvuus nykyisiin fossiilisiin voimaloihin. Haittapuolena voidaan nähdä hyötysuhteen heikentyminen, joka johtuu paljon energiaa vaativasta liuottimen regeneroinnista. Savukaasussa olevan hiilidioksidin matala osapaine asettaa suuret vaatimukset absorboivalle liuottimelle. (Teir *et al.* 2011, 16-17.)

Tällä hetkellä absorptiotekniikan kehityskohteena on sen energiankulutus. Talteenottoprosessi, jossa savukaasuista poistetaan 90 % sen sisältämästä hiilidioksidista vaatii noin 30 % laitoksen tuottamasta energiasta. Energiankulutusta pyritään hillitsemään kehittämällä liuottimia, joiden regenerointi vaatisi mahdollisimman vähän energiaa. Tämä on mahdollista esimerkiksi kasvattamalla liuottimen konsentraatiota, jolloin tarvitaan vähemmän lämpöä saman hiilidioksidimäärän talteenottamiseksi. (Bhown ja Freeman 2011, 8629.)

3 KALVOTEKNIikka

Viime vuosikymmeninä kalvotekniikka on vakiinnuttanut paikkansa tärkeänä osana teollisuuden erotustekniikkaa. Kalvotekniikkaa on mahdollista soveltaa puhdistamiseen, ainepitoisuuksien lisäämiseen ja erotteluun. Eroavaisuutena ja ennen kaikkea etuna moneen muuhun erotustekniikkaan on kalvotekniikan pieni energiankulutus sekä ilman lisättyjä kemikaaleja tapahtuva prosessi. (Halonen 1990, 28.)

Kalvotekniikan peruseriaatteena on käyttää puoliläpäiseviä kalvoja, membraaneja, jolloin vain tietyt aineet seoksesta läpäisevät kalvon. Tällöin saadaan aikaan jonkin aineen suhteen väkevöity sekä köyhydytetty ainevirta. Useimmiten kalvoihin perustuva erotusprosessi on helppo asentaa osaksi jo olemassa olevaa prosessia ja se on mahdollista automatisoida. Alla olevassa kuvassa 3.1 on esitetty kalvotekniikkaa hyödyntävän hiilidioksidin talteenotto-prosessin toimintaperiaate yksinkertaistettuna, jossa syötetty ainevirta eli hiilidioksidia sisältävä savukaasuvirta erotetaan kalvoja sisältävässä moduulissa kahdeksi eri ainevirraksi, joista toinen on hiilidioksidin suhteen köyhydytetty ja toinen rikastettu.



Kuva 3.1. Periaatekuva kalvotekniikan toiminnasta (Khalilpour *et al.* 2015, 287).

3.1 Erotusmenetelmät

Kalvotekniikassa erotusmenetelmiä voidaan jaotella sen mukaan, mikä toimii ajavana voimana aineensiirrolle kalvon lävitse. Voima aiheutuu aineiden kemiallisen tai sähköisen potentiaalierotuksena. Aineensiirto voi siis olla peräisin lämpötilaerosta, paine-erosta, konsentraatioerosta tai sähkövarauksesta. (Mulder 1996, 212.)

Ajava voima kussakin membraanissa riippuu siitä, mitä halutaan kalvoja hyödyntäen erottaa. Esimerkiksi erotettaessa nesteitä toisistaan toimii ajavana voimana todennäköisesti paine-ero. Kaasujen tapauksessa konsentraatioerot kalvon molemmin puolin saavat aineen siirtymään kalvon toiselle puolelle. (Mulder 1996, 261.)

3.2 Kalvojen rakenne

Kalvot voidaan jakaa kahteen pääryhmään, huokoisiin (porous) ja tiheisiin (non-porous). Huokoiset kalvot voidaan edelleen jakaa useampaan ryhmään huokosten kokojen mukaan. Huokoisiin kalvoihin sisältyy laaja kattaus erilaisen keskimääräisen/nimellisen huokoskoon membraaneja, joita voidaan soveltaa erilaisiin tilanteisiin (Guozhao ja Zhao 2017, 61). Alla olevassa taulukossa 1 on esitetty huokoisten membraanien luokittelua huokoskoon mukaan.

Taulukko 1. Huokoisten membraanien luokittelua (Wilcox 2012, 198).

Huokostyyppi	Huokoskoko [nm]	Suodatustyyppi
Makrohuokoinen	>50	Mikrosuodatus
Mesohuokoinen	2 - 50	Ultrasuodatus
Mikrohuokoinen	1 - 2	Nanosuodatus
Nanohuokoinen	<1	Molekyyliseulonta

Tiheiden membraanien erotusprosessi perustuu diffuusioon. Kalvot eivät ole samalla tapaa huokoisia, vaan erotettava aine hajautuu kalvoon ja tämän jälkeen sen lävitse. Diffuusiota on esitelty tarkemmin kappaleessa 3.3.1. Tyypillisesti tiheitä membraaneja käytetään kaasujen ja höyryjen erotukseen sekä pervaporaatioon. Kyseisissä tiheissä kalvoissa erotusprosessin tehokkuus määrittynyt kalvolle luontaisten aineominaisuuksien mukaan. Näitä ovat esimerkiksi läpäisevyys ja selektiivisyys. (Mulder 1996, 326.)

3.3 Aineensiirto

Käsiteltäessä kalvotekniikkaa aineensiirto on merkittävä ilmiö. Aineensiirto tarkoittaa yksinkertaisesti aineen liikettä sijainnista toiseen ja se on analoginen lämmönsiirrolle. Kun lämmönsiirtoon vaaditaan lämpötilaero, aineen siirtyminen edellyttää konsentraatioeroa. Aineensiirto voi olla diffusiivista tai konvektiivista, jotka ovat ilmiöinä verrattavissa lämmönsiirron johtumiseen ja konvektioon. (Incropera *et al.* 2007, 880.)

3.3.1 Diffuusio

Diffuusiolla tarkoitetaan yksittäisen ainekomponentin molekyylien liikettä seoksessa. Komponentti pyrkii liikkumaan siihen suuntaan, joka pienentää aineiden välistä konsentraatioeroa. Ilmiötä voidaan kuvata Fickin ensimmäinen lain mukaisesti. Seoksen komponentille A voidaan esittää diffuusivuon määrittävä yhtälö seuraavasti (Niemi 2010, 11-12):

$$J_a = -D_A \frac{dc_A}{dx}, \quad (1)$$

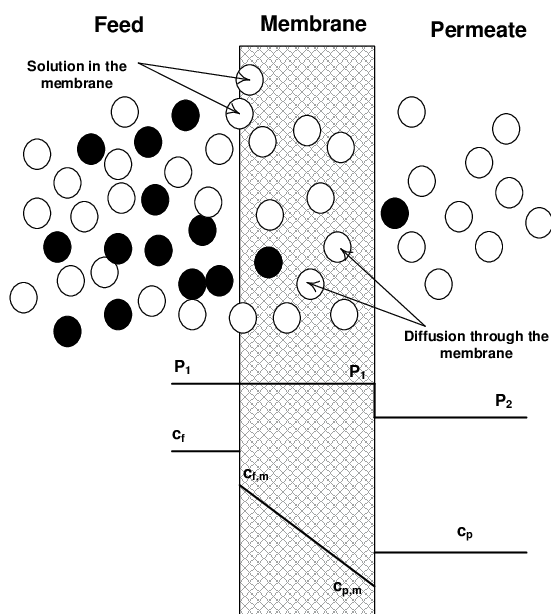
missä

J_A diffuusiovuo [mol/(sm²)]

D_a diffuusiokerroin [m²/s]

dc_A/dx konsentraatiogradientti [mol/(m³m)]

Edellä kirjoitettu yhtälö 1 voidaan vastaavasti kirjoittaa mille tahansa seoksen komponentille ja siitä on havaittavissa analogisuus lämmönsiirron johtumisen yhtälöön eli Fourierin lakiin. Diffuusiioon perustuvaa aineensiirtoa on havainnollistettu alla olevassa kuvassa 3.2 , jossa on esitetty periaatekuva tiheän kalvon läpi tapahtuvasta diffuusiosta. Valkoiset pallot kuvaavat kalvon läpäiseviä komponentteja ja mustat sen sijaan komponentteja, jotka eivät läpäise kalvoa.



Kuva 3.2 Periaatekuva tiheän kalvon läpi tapahtuvasta diffuusiosta (Farsi 2015, 5).

3.4 Materiaalit

Erityyppisiä erotustarpeita varten on olemassa useita materiaaleja, joista kalvoja voidaan valmistaa. Membraanit voidaan yleisesti ottaen jakaa kahteen ryhmään, biologisiin ja synteettisiin. Synteettiset membraanit voidaan edelleen luokitella orgaanisiin (polymeerit) ja epäorgaanisiin. Materiaalien aineominaisuudet vaikuttavat siihen, voidaanko jotain tiettyä materiaalia ylipäätään käyttää prosessissa, jossa erotettavat aineet ovat esimerkiksi tietyssä lämpötilassa tai faasissa. Erotuksen tehokkuuteen vaikuttavia materiaalien ominaisuuksia ovat muun muassa läpäisevyys, liukoisuus, selektiivisyys sekä terminen, kemiallinen ja mekaaninen stabiliteetti. (Mulder 1996, 22.)

Tyypillisesti teollisessa käytössä olevat membraanit ovat orgaanisista materiaaleista valmistettuja, joten erilaiset polymeerit ovat siis yleisimmin käytettyjä materiaaleja kalvojen valmistuksessa. Erotukseen voidaan käyttää myös metallista, keraamista, lasista ja zeoliitista valmistettuja kalvoja riippuen sovelluskohteesta (Mulder 1996, 22;315). Yleisesti ottaen kaasujen erotuksen tapauksessa tietyt polymeerit ovat tehokkain ja toimivin vaihtoehto (Mulder 1996, 324). Savukaasuissa hiilidioksidi on erotettaessa kaasumaisessa muodossa, joten myös hiilidioksidin talteenotossa jokin polymeeri on oletettavasti paras mahdollinen kalvomateriaali.

3.4.1 Lämpäisevyys ja selektiivisyys

Lämpäisevyys on merkittävä erotustehokkuuteen vaikuttava aineominaisuus. Kalvotekniikassa lämpäisevyydellä tarkoitetaan aineen kykyä päästää fluidia lävitseen. Mitä suurempi materiaalin lämpäisevyys jollekin aineelle on, sitä enemmän se päästää ainetta lävitseen suhteessa pinta-alaan, aikaan ja paine- tai konsentraatioeroon. (McKeen 2017, 4.)

Kaasujen tapauksessa membraanin kyky päästää kaasua lävitseen ilmaistaan usein yksikössä Barrer, joka ei ole SI-järjestelmän mukainen yksikkö. Edellä mainittua yksikköä käytetään johtuen siitä, että usein on helpompaa mitata tilavuusvirtaa kuin massavirtaa. Barrer on nimetty pioneerina kaasujen lämpäisevyydessä toimineen Richard Maling Barrerin mukaan ja se määritellään seuraavasti yhtälön 2 mukaisesti. (Wu 2019, 154) Yhtälön 2 jälkimmäisessä osiossa yksikkö on esitetty SI-järjestelmän mukaisessa yksikössä.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} = 3,35 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \quad (2)$$

Selektiivisyys sen sijaan tarkoittaa eri kaasujen lämpäisevyysien suhdetta saman kalvomateriaalin lävitse. Selektiivisyyttä käytetään vertailtaessa membraanin erotuskykyä eri aineiden suhteen. Mitä korkeampi selektiivisyys on jonkin aineen suhteen, sitä tehokkaammin kalvo erottaa aineen muista alkuperäisen seoksen komponenteista. Erilaisten kaasujen selektiivisyyden määrittää eroavaisuudet molekyylikoossa ja -painossa sekä affiniteetissa kalvomateriaalille. Hiilidioksidin ja savukaasun välisen erotusprosessin kannalta merkittävä tekijä on hiilidioksidin ja typen välinen selektiivisyys johtuen savukaasujen korkeasta typpipitoisuudesta. (Mulder 1996, 8-9.)

3.5 Moduulit

Jotta membraaneja voidaan tehokkaasti hyödyntää erilaisissa teollisissa sovelluksissa, tarvitaan kalvoille normaalisti suuri pinta-ala aineensiirtoa varten. Kalvot pakataan erilaisiin niin kutsuttuihin moduuleihin, jotta erotusprosessia varten saavutetaan korkea kalvon pinta-ala suhteessa tilavuuteen. Moduulien muotoiluun ja rakenteeseen vaikuttaa vaaditun kalvojen pinta-alan lisäksi myös moduulisäiliön kustannukset. Ollakseen tehokkaita ja taloudellisia moduulit voivat olla muotoilujensa osalta selvästi toisistaan poikkeavia. Hinnan lisäksi erittäin merkittävä tekijä moduulityypin valinnan kannalta on sen soveltuvuus haluttuun erotusprosessiin. Esimerkiksi useissa prosesseissa kalvojen likaantuminen vaikuttaa erotustehokkuuteen, jolloin kalvoja tulee puhdistaa ja sen toteuttamisen helppous vaihtelee tyyppien välillä huomattavasti. (Mulder 1996, 465-466.)

Yleisimpiä ja tärkeimpiä tyyppejä ovat:

1. Levymäinen (Plate-and-frame)
2. Putkimainen (Tubular)
3. Spiraalimainen (Spiral-wound)
4. Ontto kuitu (Hollow fiber)

Yllä esitellyistä moduulityypeistä numerot kaksi ja neljä kuuluvat putkimaisiin tyyppeihin, joiden voidaan edelleen jaotella dimensioidensa mukaan taulukon 2 mukaisesti.

Taulukko 2. Putkimaisten moduulien luokittelua (Mulder 1996, 465).

Rakennetyyppi	Halkaisija [mm]
Tubular	>10,0
Capillary	0,5-10,0
Hollow fiber	<0,5

3.5.1 Virtaussuunnat

Moduulien määrä ja niiden asettelu vaihtelee eri prosesseissa. Moduuleja voidaan asettaa sarjaan tai rinnan riippuen sovelluskohteesta. Lisäksi aineiden virtaussuunnat vaihtelevat sen mukaan, mikä on kutakin erotusprosessia varten toimivin vaihtoehto. Syöttöpuolen ainevirta voidaan esimerkiksi pakottaa kohtisuorasti kalvon läpi tai vaihtoehtoisesti kalvon pinnan suunnan mukaisesti, jolloin muun muassa usein voidaan vähentää kalvojen likaantumista. (Mulder 1996, 474-475.)

Pitkittäisessä virtauksessa, jota kutsutaan myös rinnakkaiseksi virtaukseksi, molemmat ainevirrat kulkevat rinnakkain toisiinsa nähden kalvon vastakkaisilla puolilla. Aineet voivat virrata toisiinsa nähden joko myötävirtaan tai vastavirtaan. Vastavirtatekniikassa aineensiirtokerroin on tyypillisesti noin 20 % korkeampi. Pitkittäisen virtaustekniikan tapauksessa aineensiirtotehokkuus on suhteellisen alhainen, mutta sen etuja ovat helppo valmistus ja helppo laskennallisuus virtausdynamiikan ja aineensiirron osalta. Ristivirtauksessa ainevirrat kalvon molemmin puolin virtaavat toisiinsa nähden kohtisuorasti. Tällöin aineensiirtokerroin on tavallisesti korkeampi kuin aikaisemmin esitetystä pitkittäisessä virtauksessa. Ristivirtamoduuleja on tutkittu kaikkein eniten, koska ne nähdään kaikkein tehokkaimpana vaihtoehtona erotukseen. (Mulder 1996, 475-476)

4 SOVELTUVUUS HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTOON SAVUKAASUISTA

Kuten työssä on jo tullut ilmi, poltonjälkeinen hiilidioksidin talteenotto on siis mahdollista toteuttaa perustuen täysin kalvotekniikkaan. Sen sijaan kyseisen tekniikan tehokas soveltaminen hiilidioksidin erottamiseen savukaasuista voimalaitosten kokoluokassa on haastavaa ja kehityksen kohteena. Tämän lisäksi kaupallinen hiilidioksidin talteenotto asettaa muun muassa taloudellisuuteen, suorituskykyyn ja energiatehokkuuteen liittyviä vaatimuksia, jotka kalvotekniikkaan perustuvan ratkaisun tulisi toteuttaa, jotta sitä hyödynnettäisiin nykyisten käytössä olevien tekniikoiden joukossa tai jopa tilalla.

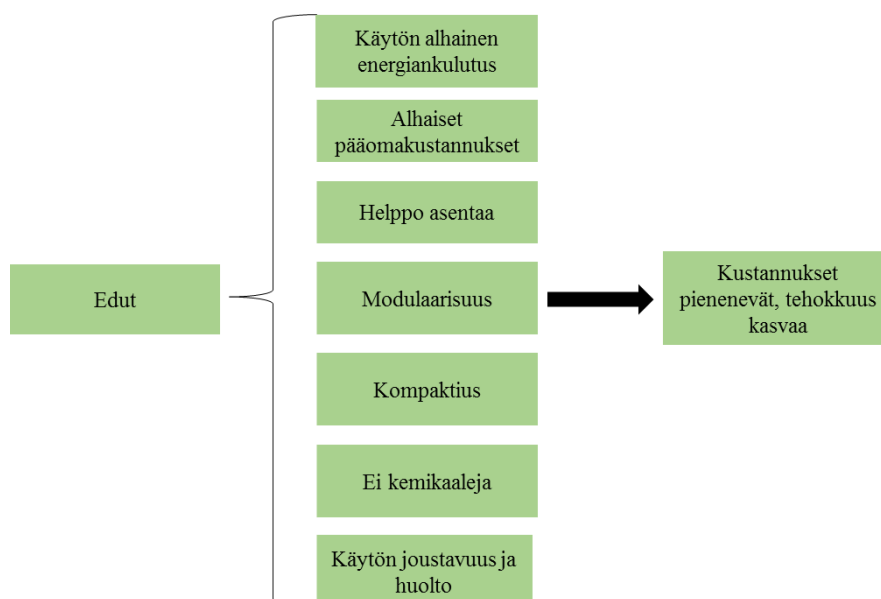
Tässä työn osiossa on tarkoituksena kirjallisuuteen perustuen tutkia, miten kalvotekniikka tällä hetkellä soveltuu hiilidioksidin talteenottoon ja mitkä eri tekijät vaikuttavat merkittävimmin tekniikan kehitykseen ja tutkimukseen. Soveltuvuutta arvioidaan muun muassa vertailemalla tekniikan ominaisuuksia nykyisiin kaupallisiin talteenottomenetelmiin.

4.1 Vertailu tärkeimpiin poltonjälkeisiin talteenottotekniikoihin

Tällä hetkellä hiiltä sisältäviä polttoaineita käyttävien voimalaitosten hiilidioksidin talteenotto on kaiken kaikkiaan ongelmallista ja teknologisesti haastavaa. Pääosin tämä johtuu siitä, että voimalaitosten savukaasuvirta on valtavan suuri, se on likimain ilmanpaineessa, hiilidioksidin prosentuaalinen osuus on alhainen ja kaasumolekyylien kokojen välillä on pienet erot (Zhao *et al.* 2016, 181). Esimerkiksi tyypillisen 600 MW hiiltä polttavan voimalaitoksen savukaasuvirta on $500 \text{ m}^3/\text{s}$ ja savukaasun hiilidioksidipitoisuus 13 %. Tällöin hiilidioksidin osapaine on vain noin 0,13 baaria, jolloin erotus on alhaisen hiilidioksidin mooliosuuden takia hankala toteuttaa. Lisäksi savukaasut sisältävät epäpuhtauksia, happamia komponentteja ja vettä. Nämä edellä mainitut tekijät asettavat kustannustehokkuuteen, suorituskykyyn, ympäristönsuojeluun ja hyötysuhteeseen liittyviä haasteita hiilidioksidin talteenottotekniikasta riippumatta. (Merkel *et al.* 2010, 127.)

Nykyiset laajalti käytössä olevat kemialliseen absorptioon ja osittain kaupallisessa käytössä olevat fysikaaliseen adsorptioon perustuvat talteenottotekniikat sisältävät useita heikkouksia. Ensinnäkin ne kuluttavat paljon energiaa, jolloin energiantuotannon kokonaishyötysuhde huononee ja tuotetun energian hinta kasvaa. Lisäksi prosessit vaativat ympäristölle haitallisia aineita, niissä on tyypillisesti korkeat käyttö- ja pääomakustannukset ja ne vaativat paljon tilaa.

Kalvotekniikka nähdäänkin siksi kiinnostavana teknologiana, koska sen avulla on mahdollista ainakin osittain välttää edellä mainittuja huonoja puolia. Suodatukseen perustuva kalvotekniikka tarjoaa mahdollisuuden halvempaan ja energiatehokkaampaan hiilidioksidin talteenottoon. Kalvotekniikan etuja on esitetty alla olevassa kuvassa 4.1. Tässä työn osiossa käsitellään lähinnä erotusprosessien eroavaisuuksia ja kehitys- sekä ongelmakehoita.



Kuva 4.1. Yhteenveto membraaneihin perustuvan talteenoton eduista (Seader *et al.* 2011; Khalilpour *et al.* 2015).

Kuten ylläolevasta kuvasta käy ilmi, kalvotekniikka sisältää useita vahvuuksia, jotka mahdollistavat talteenottoprosessin kustannusten alenemisen. Modulaarinen talteenottolaitos on helppo asentaa osaksi hiilidioksidilähdettä ja käytön aikana energiankulutus on alhainen, mikä on merkittävä etu muihin kehitteillä oleviin tekniikoihin nähden.

4.1.1 Absorptio

Absorptioon perustuva talteenottotekniikka, jossa hiilidioksidi sidotaan amiinipohjaiseen liuottimeen, on tällä hetkellä kaikkein yleisin talteenottotekniikka voimalaitoksilla kattaaen yli 90 % markkinoista. Tämä johtuu muun muassa siitä, että kyseisellä tekniikalla saadaan poistettua suuri osa savukaasujen sisältämästä hiilidioksidista. Tyypillisesti yli 80 % hiilidioksidista saadaan otettua talteen myös alhaisilla savukaasujen CO₂-pitoisuuksilla. (Zhao *et al.* 2016, 181.)

Absorptioon perustuva talteenottotekniikka eroaa huomattavasti membraaneihin perustuvasta tekniikasta. Absorptioprosessi on monivaiheinen, se vaatii suuria kolonneja sekä absorboivan aineen, jonka käsittely kuluttaa paljon energiaa. Toisaalta absorptioon perustuvaa talteenottoa on tutkittu paljon, ja se on ollut jo pitkään kaupallisessa käytössä. Absorptiotekniikkaa hyödynnetään voimalaitosten lisäksi muun muassa kemianteollisuudessa ja polttoaineteollisuudessa. (Bhown ja Freeman 2011, 8629.)

Merkittävimmät absorptiotekniikan ongelmat ovat sen energiankulutus ja korkeahkot pääomakustannukset. Energiankulutuksen takia voimalaitosten kokonaishyötysuhde heikkenee ja myytävän energian hinta nousee. Energian käytön suhteen kalvotekniikka eroaa absorptiosta merkittävästi, sillä se ei vaadi energiaintensiivistä amiini-CO₂-seoksen käsittelyä. Sen sijaan kalvotekniikassa energiaa kuluu paine-eron aikaansaamiseen, joka toteutetaan kompressorilla tai vaihtoehtoisesti tyhjiöpumpulla. (Bhown ja Freeman 2011, 8629-8630.)

4.1.2 Adsorptio

Adsorptioon perustuvaa talteenottoa käytetään myös kaupallisissa sovelluksissa. Adsorptiomenetelmässä hiilidioksidi sidotaan tyypillisesti johonkin kiinteään huokoiseen materiaaliin, kuten esimerkiksi aktiivihiileen tai zeoliittiin. Yllä esitellyssä absorptioprosessissa on muitakin haittapuolia, kuten alhainen nesteen ja kaasun välinen kontaktipinta ja absorboivan aineen korroosio. Adsorptiota hyödyntämällä nämä haittapuolet on mahdollista välttää. (Yu *et al.* 2012, 751.)

Adsorptioon perustuva kalkkikierto (calcium looping) on yksi mielenkiintoa herättänyt tutkimuksen alainen kehitteillä oleva hiilidioksidin talteenottotekniikka. Tällä tekniikalla

on mahdollista vähentää käytettävän hapen määrää verrattuna perinteiseen happipolttoon (Ylätaalo 2013, 18). Kalkkikiertotekniikan hyödyntämistä poltonjälkeiseen hiilidioksidin talteenottoon on tutkittu ja esitelty ensimmäisen kerran jo viime vuosituhannella (Shimizu *et al.* 1999, 62-68). Julkaisun mukaan kyseinen tekniikka perustuu kahteen leijupetireaktoriin, joiden välillä kalkki kiertää. Ensimmäisessä reaktorissa (carbonator) kaasumainen hiilidioksidi sidotaan savukaasuista kalkkiin noin 650 °C lämpötilassa ja toisessa reaktorissa (calciner) seosta regeneroidaan noin 950 °C lämpötilassa, jolloin hiilidioksidi saadaan erotettua kalkista. Kalkkikiertoprosessi on kalvotekniikan ohella toinen potentiaalia osoittanut menetelmä hiilidioksidin talteenottoon.

Yhtäläisyytenä kalvotekniikkaan, parametrinen tutkimuksen (MacKenzie *et al.* 2007, 924) mukaan kalkkikiertoprosessilla on mahdollista saavuttaa hyvinkin alhaiset käytön aikaiset hiilidioksidin talteenottokustannukset (23.70 \$/t). Toisaalta menetelmä vaatii kalkin reaktiokyvyn alentuessa jatkuvan kalkkikivivirran toimiakseen sekä tämän tekniikan vaatimat pääomakustannukset ovat korkeat (Blamey *et al.* 2010, 271;276).

Kalvotekniikkaan verrattaessa useiden adsorptiomenetelmien eroavaisuudet ovat vastaavia kuin absorptio tapauksessa. Myös adsorptiomenetelmässä merkittävä ero membraaneja hyödyntävään ratkaisuun on juuri energiankulutuksessa, joka johtuu hiilidioksidin sitovan aineen regeneroinnista (Yu *et al.* 2012, 751). Lisäksi adsorptiomenetelmissä tarvitaan jokin hiilidioksidin adsorboiva aine ja useita komponentteja aineen kiertoa varten.

4.2 Suorituskyky

Suorituskyky on ehdottomasti yksi tärkeimmistä tekijöistä tarkasteltaessa kalvotekniikan soveltuvuutta hiilidioksidin talteenottoon. Jotta kalvotekniikkaa olisi kannattavaa hyödyntää hiilidioksidin erottamiseen savukaasuista, tulisi sen suorituskyvyn olla vähintään samalla tasolla kuin muissa menetelmissä. Suorituskyvyllä tarkoitetaan siis sitä, kuinka tehokkaasti tekniikka toimii käyttötarkoituksessaan. Tarkemmin määriteltynä suorituskykyä kuvaa se, kuinka suuri osuus savukaasujen sisältämästä hiilidioksidista saadaan talteen käytettyjä resursseja, kuten energiaa, kohden.

4.2.1 Painesuhde ja prosessisuunnittelu

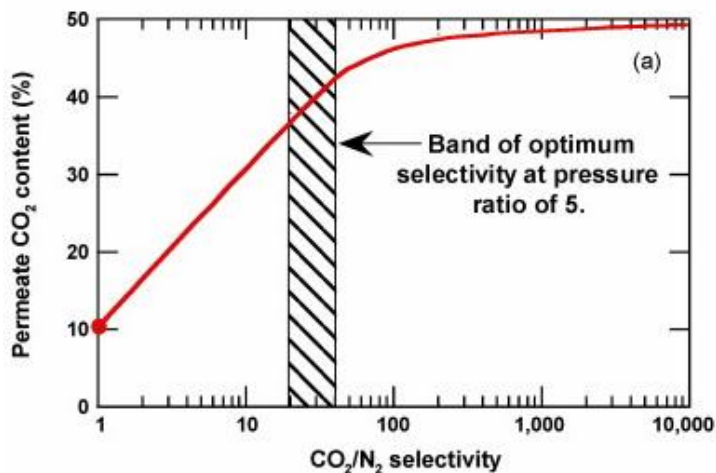
Jotta prosessissa aine saadaan siirtymään tehokkaasti kalvon lävitse, tulee kalvon savukaasun syöttöpuolen ja rikastettavan CO₂-virran välillä vallita paine-ero, koska paine-eron avulla saavutetaan suurempi konsentraatiogradientti kalvon lävitse. Eli hiilidioksidin osapaineen on oltava syöttöpuolella korkeampi, jotta hiilidioksidi siirtyy kalvon toiselle puolelle. Seoksen komponentin osapaine määrittellään mooliosuuden ja kokonaispaineen tulona, joten paras mahdollinen erotustehokkuus voidaan esittää yhtälön 3 mukaisesti painesuhteen avulla. Tämä erotustehokkuutta kuvaava mooliosuuksien suhde on siis aina pienempi kuin painesuhde membraanin selektiivisyydestä huolimatta. (Merkel *et al.* 2010, 128.)

$$\frac{p_s}{p_u} > \frac{c_k}{c_0}, \quad (3)$$

missä

p_s	sisäänvirtauksen osapaine	[Pa]
p_u	ulosvirtauksen osapaine	[Pa]
c_u	ulosvirtauksen konsentraatio	[mol/m ³]
c_s	sisäänvirtauksen konsentraatio	[mol/m ³]

Paine-ero voidaan saada aikaan joko savukaasun syöttöpuolen kompressorilla tai rikastettavan ainevirran puoleisella tyhjiöpumpulla. Käytännön ratkaisuissa paine-eron on oltava 5-15 baarin luokkaa, jotta laitteiden energiakustannukset pysyvät maltillisina ja täten tekniikka mahdollisesti suorituskykyisenä (Merkel *et al.* 2010, 128). Alla olevassa kuvassa 4.2 on esitetty ulosvirtauksen CO₂-osuutta membraanin CO₂/N₂ selektiivisyyden funktiona painesuhteella $\frac{p_o}{p_k} = 5$.



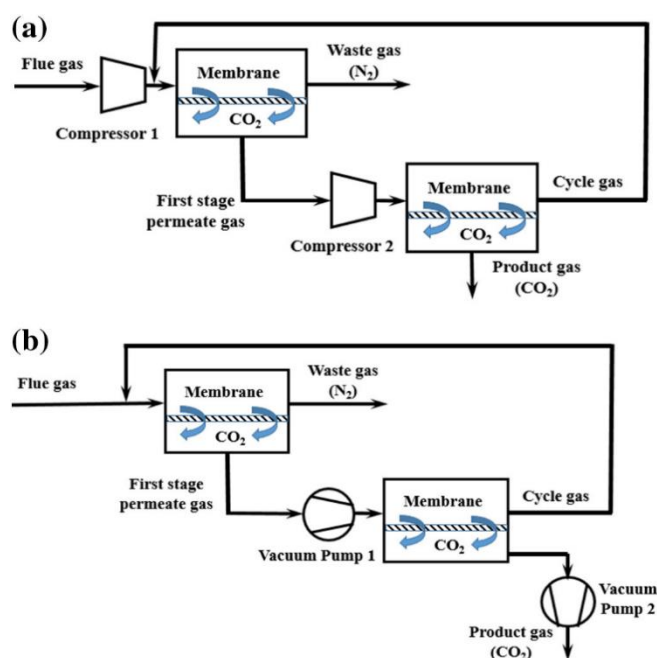
Kuva 4.2. Ulosvirtauksen CO₂-pitoisuus CO₂/N₂ -selektiivisyyden funktiona painesuhteella 5 (Merkel *et al.* 2010, 129).

Kuvasta voidaan havaita, että tyypillisellä viiden painesuhteella rikastetun ainevirran CO₂-osuus on korkeintaan 50 % ulosvirtauksesta kasvoi selektiivisyyden arvo miten korkeaksi tahansa. Rikastetun ainevirran CO₂-osuus halutaan luonnollisesti mahdollisimman korkeaksi, joten painesuhteen optimointi on avainasemassa tekniikan suorituskyvyn kannalta. Erotusprosessi voidaan rakentaa monivaiheiseksi, jolloin systeemi sisältää useiden moduulien lisäksi myös useita kompressoreita tai tyhjiöpumppuja ja ainevirrat kulkevat moduuleilta toisille. Tällöin voidaan siis saavuttaa korkeampia hiilidioksidipitoisuuksia rikastettuun ulosvirtaukseen, mikä on tärkeä vaatimus tekniikan suorituskyvyn osalta. Prosessisuunnittelussa muita suorituskyvyn optimointiin vaikuttavia tekijöitä ovat kalvojen pinta-alat, tyhjiöpumppujen sekä kompressorien tehot, ainevirtojen reitit sekä toimintaolosuhteet. (Arias *et al.* 2016, 371.)

Voimalaitoskokoluokassa prosessisuunnittelu on äärimmäisen tärkeää, mutta myös haastavaa. Suuritehoisissa valtavan savukaasuvirran tuottavissa laitoksissa tarvitaan hyvin suuri kalvojen pinta-ala ja täten useita suuria moduulikokonaisuuksia ja näiden välille paine-eron aiheuttavia pumppuja tai kompressoreita. Muuttamalla monivaiheisen erotusprosessin parametreja voidaan tekniikan suorituskykyä kasvattaa huomattavasti. Voimalaitoskokoluokan prosessisuunnittelua on esitelty lisää työn kappaleessa 4.4.

Viimeisimmät tutkimukset osoittavat, että yksivaiheisella erotusprosessilla ei voida saavuttaa optimaalista ja kilpailukykyistä suorituskykyä. Useiden raportissa (Xu *et al.*

2018, 2281-2284) esitettyjen tutkimusten mukaan optimaalinen ratkaisu on kaksivaiheinen, jossa on kaksi tai kolme moduulia. Tällöin moduulit asetetaan toisiinsa nähden sarjaan, ja rikastettu ainevirta kiertää niiden lävitse. Täten voidaan saavuttaa huomattavasti korkeampi hiilidioksidipitoisuus ulosvirtaukseen sekä savukaasusta saadaan poistettua suurempi prosentuaalinen osuus. Kuvassa 4.3 on esitetty tyypillinen havainnollistava prosessikaavio kaksivaiheisesta talteenotosta.



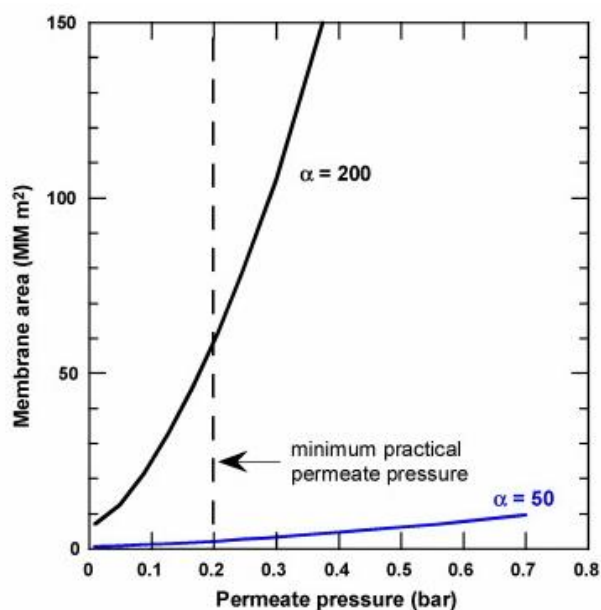
Kuva 4.3. Havainnollistava prosessikaavio kaksivaiheisesta hiilidioksidin talteenotosta (Xu *et al.* 2018, 2282). Ylemmässä kaaviossa painesuhteen kasvattamiseksi käytetään kompressoreita ja alemmassa sen sijaan tyhjiöpumppuja.

4.2.2 Kalvomateriaalin ominaisuudet

Painesuhteen lisäksi erittäin merkittävä suorituskykyyn vaikuttava tekijä on kalvomateriaalin permeanssi, joka määritellään läpäisevyyden ja kalvon paksuuden suhteena. Kalvotekniikassa permeanssi ilmoitetaan yleensä SI-järjestelmään kuulumattomassa yksikössä gpu (gas permeance unit). Kalvomateriaalin permeanssi on vielä selektiivisyyttäkin tärkeämpi tekijä, sillä erotettaessa hiilidioksidia savukaasuista selektiivisyyden merkitys vähenee painesuhteen aiheuttaman rajoituksen takia. Sen sijaan

selektiivisyyden kasvaessa vaadittava kalvojen pinta-ala kasvaa, jolloin erotusmenetelmän tehokkuus ja suorituskky heikkenee. (Roussanaly *et al.* 2016, 257.)

Selektiivisyyden vaikutusta pinta-alaan voidaan havainnollistaa alla olevan kuvan 4.4 avulla, jossa vaadittava pinta-ala on esitetty paineen funktiona ja kuvaan on piirretty kahden toisestaan huomattavasti poikkeavan selektiivisyyden omaavan kalvomateriaalin käyrät.



Kuva 4.4. CO₂-rikastetun ulosvirtauksen paineen vaikutus vaadittuun kalvojen pinta-alaan, jotta 90% hiilidioksidista saadaan otettua talteen (Merkel *et al.* 2010, 132). Vertailu on esitetty kahdella eri selektiivisyyden (50 ja 200) omaavalla membraanilla. Syöttöpuolen paine tilanteessa on 2.0. bar.

Kuvasta 4.4 voidaan selvästi huomata selektiivisyyden kasvun vaikutus vaadittavaan kalvojen pinta-alaan. Kuvan perusteella voidaan todeta ainakin se, että hyvin korkean CO₂/N₂ -selektiivisyyden omaava kalvo ei ole tehokas vaihtoehto hiilidioksidin talteenottoon, koska vaadittava pinta-ala on käytännön ratkaisuihin aivan liian suuri. Kalvojen pinta-alaa kasvatettaessa muun muassa tila- ja pääomakustannukset kasvavat, jolloin kustannustehokkuus heikkenee. Toisaalta käytännön sovelluksia varten halutaan mahdollisimman tehokasta aineensiirtoa varten korkea selektiivisyys, joten mahdolliseen kaupalliseen kalvotekniikan ratkaisuun ideaali selektiivisyyden arvo on jonkinlainen kompromissi aineensiirron tehokkuuden ja kustannusten välillä. Esimerkiksi erään parametrin tutkimuksen mukaan optimaalinen selektiivisyyden arvo kaksivaiheiselle

hiilidioksidin talteenotolle savukaasuista on välillä 70-90 (Zhang *et al.* 2013, 4146). Edellä mainittua tukee tutkimus, jossa osoitettiin, että hiilidioksidin mooliosuuden ollessa alhainen (<15 %) selektiivisyyden korkealla arvolla on negatiivisia vaikutuksia kannattavuuteen (Khalilpour *et al.* 2015, 8).

Jotta membraaneja voitaisiin soveltaa hiilidioksidin erottamiseen savukaasuista, tulisi niiden täyttää seuraavat ominaisuuksiin liittyvät vaatimukset: korkea permeanssi ja selektiivisyys, kemiallinen ja mekaaninen yhteensopivuus prosessiympäristöön, vakaus likaantumisen suhteen, soveltuvuus valmistukseen ja pakkaamiseen sekä resistanssi korkeille paineille (Seader *et al.* 2011, 539;540). Ylivoimaisesti suurin osa viime vuosina suoritetuista tutkimuksista kalvotekniikan soveltamiseen hiilidioksidin talteenotossa keskittyy materiaalien permeanssin ja selektiivisyyden kehittämiseen ja muut osa-alueet ovat jääneet vähemmälle (Khalilpour *et al.* 2015, 7). Tästä voidaan päätellä, että kalvomateriaalien ominaisuuksien kehittäminen on tärkein ylipäätään tekniikan kaupallistumisen mahdollistava tekijä. Seuraavassa koelaitoksia käsittelevässä kappaleessa esitellään hieman jo kehitettyjen membraanien aineominaisuuksia ja näiden suorituskykyä koelaitostesteissä.

4.3 Koelaitokset

Tässä työn osiossa käsitellään tutkimusta varten kehitettyjä merkittävimpiä kalvotekniikkaa hyödyntäviä hiilidioksidin talteenottoa demonstroivia koelaitoksia. Koelaitosten avulla voidaan tarkemmin ja hiukan konkreettisemmin tutustua tekniikan toimivuuteen ja suorituskykyyn. Lisäksi koelaitosten avulla pystytään tutkimaan kalvojen kestävyyttä ja suorituskyvyn mahdollista laskua käyttöiän aikana. Aluksi esitellään kehitettyjä koelaitoksia ja tämän jälkeen niihin perustuvaa analysointia tekniikan toimivuudesta sekä soveltamisesta voimalaitoskokoluokassa.

Ensimmäisten joukossa, vuonna 1992, Norjassa aloitettiin hiiliveron innoittamana ohjelma, jonka tarkoituksena oli kehittää koelaitos hiilidioksidin talteenottoon kalvotekniikan avulla. Mielenkiinnon kohteena oli kaasuturbiinin savukaasujen hiilidioksidin talteenotto, jossa tavanomainen absorptiotekniikka oli liian raskas asennettavaksi. Mittaukset aloitettiin vuonna 1995 ja ne jatkuivat vuoteen 2001 asti. Laitosta koeajettiin yhteensä 7000 tuntia kahdeksalla eri moduulilla, josta 5000 tuntia

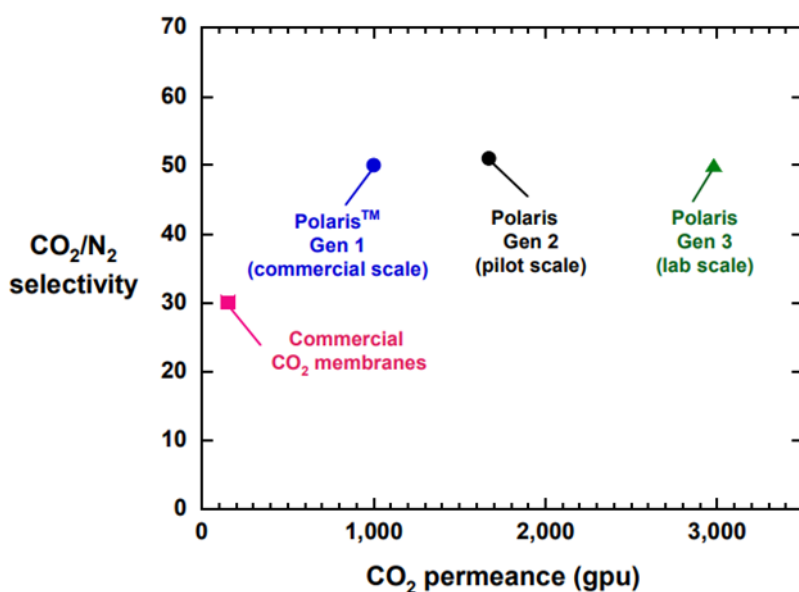
ajettiin yhdellä moduulilla. Savukaasun massavirta oli 2610 kg/h ja membraaneilla saavutettiin 85 % hiilidioksidin talteenottotehokkuus. Projektissa havaittiin, että kalvotekniikka oli paras vaihtoehto korvaamaan tavanomaisen absorptiotekniikan johtuen merkittävästä koon, painon ja kustannusten alenemisesta. Lisää tutkimuksia järjestettiin, mutta lupaavista ja onnistuneista projekteista huolimatta tekniikka ei saavuttanut kaupallista asemaa. Tämä johtui ilmeisesti lopullisista tekniikan kokonaiskustannuksista ja paikallisen sähköntuotannon murroksesta. (Zhao *et al.* 2016, 10.)

1990-luvulla myös Alankomaissa toteutettiin ohjelma, jonka tarkoituksena oli tutkia ja kehittää kalvotekniikkaa. Ohjelma sisälsi useita sovelluskohteita, joista yksi oli hiilidioksidin erotus erilaisista lähdevirroista. Vuonna 1997 käynnistettiin tutkimukset kaasua polttavan voimalan hiilidioksidin talteenottoelaitoksen parissa. Tässä projektissa käytettiin halpoja lääketieteellisyydessä käytettyjä kalvoja, jonka ansiosta saavutettiin alhaisemmat kustannukset kuin perinteisessä absorptiotekniikassa. Lisäksi projektissa kohdistettiin tutkimusta ja kehitystyötä kalvomoduuleihin. (Zhao *et al.* 2016, 12.)

Kalvotekniikkaa on mahdollista hyödyntää myös hybriditekniikkana yhdessä absorptiotekniikan kanssa ja sitä on tutkittu myös koelaitoksen avulla. Yhdysvaltain energiaministeriö (DOE) on vuodesta 2010 lähtien rahoittanut kalvotekniikan tutkimista hiilidioksidin talteenottoon uuden PEEK (polyether ether ketone) materiaalin avulla. Kyseisellä materiaalilla on erinomainen termien ja kemiallinen stabiilitetti, jotka takaavat hyvän pysyvän suorituskyvyn. Tutkimuksia suoritettiin erilaisilla absorboivilla liuottimilla ja hiilidioksidin talteenottotehokkuus oli aina yli 90 %. Lisäksi havaittiin, että membraanin mitattu aineensiirtokerroin oli yli 20-kertainen verrattuna perinteiseen absorptiotekniikan kolonnin aineensiirtokertoimeen. Vielä kuitenkin menetelmän kustannukset talteen otettua hiilidioksiditonnia kohden eivät saavuttaneet energiaministeriön asettamaa tavoitetta (40 \$/t). (Zhao *et al.* 2016, 13-14.)

Vuoden 2018 julkaisussa (Merkel ja Kniep 2018, 1-13) esitellään osittain energiaministeriön rahoittaman Polaris-koelaitoksen tutkimustuloksia, nykytilaa ja tulevaisuuden suunnitelmia. Vuonna 2009 aloitettiin ensimmäisen laitoksen ensimmäiset testit, joissa tarkoituksena oli hiilidioksidin talteenotto matalatehoisen (50 kW) hiiltä

polttavan koelaitoksen savukaasuista. Tämän vuosikymmenen aikana on järjestetty paljon projekteja, joissa on kehitetty koelaitoksen ominaisuuksia aikaisempien tutkimusten perusteella. Projekteissa on saavutettu pysyvä 90 % talteenottotehokkuus. Tällä hetkellä työn alla on 10 MW sähkötehon talteenottokeelaitoksen kehittäminen. Kuvassa 4.5. on esitetty Polaris-koelaitoksissa käytettyjen kalvojen permeanssin ja selektiivisyyden kehitystä. Kuvan avulla saadaan hyvä käsitys membraanien materiaalikehityksen nykytilasta. Laboratorioskaalassa kehitetyn membraanin permeanssi on jo yli 3000 gpu ja selektiivisyys noin 50.



Kuva 4.5. Polaris-koelaitoksen kalvojen ominaisuuksien kehitystä (Merkel ja Kniep 2018, 9).

Edellä käsiteltyjen julkaisujen mukaan tällä hetkellä tekniikan talteenottotehokkuus on koelaitoksiin perustuen hyvin mahdollista saada halutulle tasolle, mutta vielä tekniikan aiheuttamat kustannukset ovat liian korkeita. Lisäksi käytettyjen ja tutkittujen kalvomateriaalien kestävyys pitkällä aikajänteellä on kyseenalaista. Membraanien tulisi mahdollisimman pitkään pysyä aineensiirron kannalta riittävän suorituskykyisinä, jotta muun muassa huoltokustannukset eivät vaikuta liian merkittävästi talteenoton kokonaiskustannuksiin.

4.4 Nykytila, kehityskohteiden analysointi ja tulevaisuudennäkymät

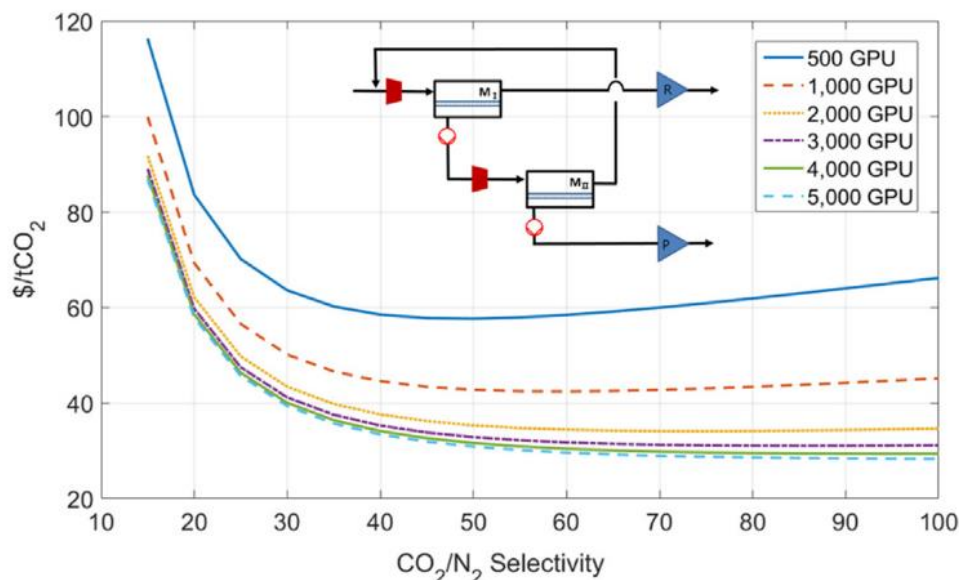
Tässä työn osiossa käsitellään kalvotekniikan ongelmakohtia ja nykytilaa hiilidioksidin talteenoton kannalta sekä näiden perusteella tulevaisuudennäkymiä. Tarkoituksena on käydä läpi merkittävimpiä tekniikan kaupallistumista hidastavia ongelmia ja arvioida niiden merkitystä sekä kehitysmahdollisuuksia.

Vuonna 2013 julkaistun parametrin tutkimuksen (Zhang *et al.* 2013, 4138;4148) mukaan merkittävimmät kalvotekniikan kehityskohteet ovat:

- kalvojen aineominaisuuksien (permeanssi, selektiivisyys, stabiliteetti) kehittäminen,
- prosessisuunnittelun ja moduulien optimointi suorituskyvyn ja tehokkuuden kasvattamiseksi,
- kustannusten sekä tehokkuuden eroavaisuudet paine-eron luomisessa pumpun ja kompressorin välillä ja
- moduulien painehäviöt ja niiden vaikutus erotustehokkuuteen.

Jotta kalvotekniikan olisi realistista kaupallistua poltonjälkeiseen hiilidioksidin talteenottoon, tulisi kustannusten ja energiahäviön olla alhaisemmat kuin amiineja käyttävässä absorptiotekniikassa. Vuonna 2018 julkaistussa tutkimuksessa (Lee *et al.* 2018, 820-834) on esitelty laskennallista prosessisuunnittelua 600 MW sähkötehon tuottaman laitoksen hiilidioksidin talteenotolle. Tutkimuksesta käy hyvin ilmi, kuinka prosessin parametrien muutokset vaikuttavat tekniikan kustannuksiin. Kuvassa 4.6 on esitetty edellä mainitun tutkimuksen mukaiset kalvotekniikan aiheuttamat kustannukset talteenotettua hiilidioksiditonna kohden. Kuvasta voidaan huomata, miten materiaalin permeanssin ja selektiivisyyden kehitys vaikuttaa monivaiheisen talteenoton kustannuksiin. Kuvasta voidaan myös helposti havaita, millä kalvomateriaalien selektiivisyyden ja permeanssin arvoilla saavutetaan aiemmin mainittu Yhdysvaltain energiaministeriön asettama 40 \$/t kustannustavoite. Aikaisemmassa kuvassa 4.5. sen sijaan on esitetty Polaris-koelaitoksen membraanien ominaisuuksien kehitystä ja tähän nojautuen voidaan todeta, että kustannustehokkuuden asettamien vaatimusten mukaisten materiaalien kehitys on jo lähes riittävällä tasolla. Jatkamalla kehitystyötä

kalvomateriaalien parissa voidaan todennäköisesti jo lähitulevaisuudessa tuottaa riittävän suorituskykyisiä membraaneja poltonjälkeiseen hiilidioksidin talteenottoon.



Kuva 4.6. 90% hiilidioksidin talteenoton kustannukset selektiivisyyden ja permeanssin funktiona kaksivaiheiselle prosessille (Lee *et al.* 2018, 829).

Suorituskykyisten membraanien ja moduulien kehittäminen itsessään ei riitä, vaan myös niiden valmistuskustannusten tulee olla riittävän alhaiset, jotta kokonaiskustannukset eivät ylitä kustannustavoitetta. Membraanien kustannustehokkuutta käsittelevässä julkaisussa (Zhai 2019, 440-451) esitetään membraanien valmistuskustannusten vaikutusta tekniikan kannattavuuteen. Julkaisun mukaan edellä mainittu kustannustavoite, sekä jopa absorptiotekniikkaa alhaisemmat kustannukset saavutetaan, kun membraanien (permeanssi > 2250 gpu ja selektiivisyys > 30) valmistuskustannukset ovat alle 50 \$/m². Julkaisusta käy ilmi, että tällä hetkellä kaasujen erotukseen käytettyjen kaupallisten membraanien todelliset valmistuskustannukset ovat tyypillisesti useita satoja dollareita tuotettua neliometriä kohden eli huomattavasti korkeammat kuin tavoitteessa ja useissa laskennallisissa malleissa. Tämä tarkoittaa siis sitä, että myös valmistusprosessin kustannuksien tulee pienentyä.

Kustannusten muodostuminen tai tekniikan tehokkuuden parantaminen ei kuitenkaan ole täysin yksiselitteistä. Mikäli onnistutaan parantamaan erotusprosessin tehokkuutta esimerkiksi kasvattamalla painesuhdetta kompressoreita lisäämällä tai tekemällä muutoksia koko voimalaitosprosessiin, laitoksen kokonaishyötysuhde saattaa heikentyä.

Esimerkiksi kattilahiötysuhde saattaa heikentyä kaksivaiheisessa erotusprosessissa, jossa toisen vaiheen jälkeen rikastettu CO₂-virta ohjataan ensimmäistä vaihetta varten takaisin polttokattilaan kasvattamaan savukaasujen hiilidioksidipitoisuutta. Tällöin siis prosessisuunnittelun merkittävä rooli nousee esille. Tällä hetkellä pilottilaitosten ja laskennallisten tutkimusten perusteella on selvää, että erotusprosessin tehokkuutta voidaan kasvattaa muun muassa useavaiheisella erotuksella sekä ainevirtojen ja painesuhteiden optimoinnilla.

Erotusprosessin kokoonpanon optimointia on kalvomateriaalien ohella tutkittu paljon, joskin aiheesta löytyy kuitenkin vähemmän tutkimuksia kuin membraanien materiaaleista. Vuonna 2016 julkaistussa tutkimuksessa (Arias *et al.* 2016, 371-390) esitetään matemaattisen mallin avulla laskettuja tuloksia erotusprosessin kokoonpanon optimoinnille. Laskennassa on käytetty yli 500 MW:n hiiltä polttavan laitoksen ominaisuuksia. Tulosten mukaan optimaalinen erotusvaiheiden määrä riippuu vahvasti halutusta CO₂-pitoisuudesta. Tyypilliseen 90-93 %:n CO₂-pitoisuuteen pyrittäessä optimaalinen vaiheiden määrä on kaksi, ja systeemi sisältää yhden savukaasun kiertovirran toiselta vaiheelta ensimmäiselle. Lisäksi laskennan avulla esitetään ideaalit paine-erot ja niiden mukaiset optimaaliset kompressorit sekä kalvojen pinta-alat. Prosessisuunnittelun merkitystä voidaan havainnollistaa esittämällä vertailua optimaalisen ja suboptimaalisen ratkaisun välillä. Esimerkiksi saman tutkimuksen eräs laskennallinen tapaus, jossa otetaan talteen 98 % hiilidioksidista ja saavutetaan 95 % CO₂-pitoisuus, optimaalinen vaiheiden määrä on neljä. Verrattaessa tätä vastaavan tilanteen suboptimaaliseen kolmivaiheiseen ratkaisuun vuotuiset kokonaiskustannukset ovat laskennan mukaan noin 8 % alhaisemmat.

Edellä mainitussa tutkimuksessa (Arias *et al.* 2016, 388) esitetään myös vertailua absorptiomenetelmään ja osoitetaan, että laskennan mukaiset optimaaliset ratkaisut ovat kokonaiskustannuksiltaan (40 \$/t) kilpailukykyisiä. Lisäksi näissä optimaalisen prosessin selvittävässä laskennallisissa malleissa on käytetty jo kehitettyjen kalvomateriaalien ominaisuuksien arvoja. Erotusprosessin optimoinnin mahdollistava laskennallinen suunnittelu on täten avainasemassa kalvotekniikan kannattavuuden ja tulevaisuuden mahdollisen kaupallistumisen kannalta.

Prosessin energiankulutukseen eli sitä kautta suorituskykyyn voidaan vaikuttaa myös optimoimalla muita prosessin tekijöitä. Muun muassa eri aineominaisuuksia omaavien membraanien käyttäminen useavaiheisen erotusprosessin eri vaiheissa mahdollistaa pienemmän energiankulutuksen. Käyttämällä ensimmäisessä vaiheessa korkean permeanssin omaavaa materiaalia ja seuraavissa vaiheissa sen sijaan korkeamman selektiivisyyden omaavaa materiaalia, voidaan vähentää energiankulutusta ja kasvattaa rikastettavan virtauksen CO₂-pitoisuutta. Tällöin talteenoton kokonaiskustannukset alenevat. (Lee *et al.* 2018, 832.)

Tekniikan suorituskyvyn ja tehokkuuden kasvattamiseen löytyy siis monia mahdollisia menetelmiä, joita voidaan niihin kohdistuvien tutkimusten, koelaitosten ja laskennallisten mallien perusteella kehittää. Useisiin jo työssä esille tuotuihin tutkimuksiin perustuen voidaan todeta, että kalvotekniikkaa on lähitulevaisuudessa mahdollista hyödyntää tehokkaasti poltonjälkeiseen talteenottoon. Tämä kuitenkin vaatii jatkoa ahkeralle tutkimustyölle eri osa-alueiden parissa. Sen lisäksi, että onnistutaan tuottamaan kustannustehokkaasti nykyisiä laboratorio- ja pilottimittakaavan membraaneja ja moduulikonaisuuksia, tulee koko talteenotto-prosessin optimointimahdollisuuksia kehittää kaikilla mahdollisilla voimalaitoksen kokonaishyötysuhdetta parantavilla keinoilla. Lisäksi yksi kaupallistumisen mahdollistava tekijä on investoinnin pitkä käyttöikä sekä mahdollisimman pitkä huoltoväli, joihin eritoten membraanien kestävyys vaikuttaa. Koelaitoksiin perustuen kestävyystutkimukset ovat kuitenkin olleet lupaavia, mutta kestävyys hyvin pitkällä aika välillä on vielä epäselvää. Kaiken kaikkiaan nykyiset kehitystyön tulokset ovat lupaavia ja osoittavat, että kalvotekniikkaa on mahdollista soveltaa tehokkaasti hiilidioksidin talteenottoon.

5 YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä oli tarkoituksena kirjallisuuteen perustunutta, soveltuuko kalvotekniikka tehokkaasti hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista. Työssä esiteltiin aluksi hiilidioksidin talteenottoa, sitten kalvotekniikkaa yleisesti ja näiden jälkeen kalvotekniikan soveltuvuutta hiilidioksidin talteenottoon voimalaitosten savukaasuista. Soveltuvuutta pyrittiin tutkimaan suorituskyvyn ja kustannusten kannalta sekä tekemällä vertailua muihin talteenottotekniikoihin.

Pariisin ilmastopöytäkirjan mukaan hiilidioksidipäästöjen vähentäminen on ratkaisevassa asemassa maapallon keskilämpötilan nousun pysäyttämiseksi ja ilmastomuutoksen hillitsemiseksi. Poltonjälkeinen hiilidioksidin talteenotto sekä erityisesti negatiiviset päästöt mahdollistava BECCS ovat tärkeitä kehitteillä olevia teknologioita, joiden avulla voidaan vähentää energiantuotannossa aiheutuvia hiilidioksidipäästöjä. Kaiken kaikkiaan poltonjälkeinen hiilidioksidin talteenotto on ongelmallista sekä teknologisesti haastavaa ja se aiheuttaa merkittäviä energiahäviöitä laitoksille. Kalvotekniikka on viime vuosina herättänyt suurta mielenkiintoa hiilidioksidin talteenottoon johtuen useista sen eduista muihin tekniikoihin verrattaessa. Kalvotekniikan avulla on mahdollista saavuttaa ympäristöystävällisempi, energiatehokkaampi ja halvempi talteenotto prosessi.

Tällä hetkellä kalvotekniikkaa tutkitaan paljon hiilidioksidin talteenottoa varten ja ongelmakohtia pyritään kehittämään kaupallistumista varten. Hiilidioksidin talteenotossa halutaan erottaa mahdollisimman suuri osuus (>90 %) savukaasujen sisältämästä hiilidioksidista ja tuottaa mahdollisimman puhdas CO₂-virta. Tutkimustyön seurauksena on onnistuttu kehittämään kyseisten vaatimuksen täyttäviä kalvotekniikkaa hyödyntäviä ratkaisuja. Erilaisia savukaasuille soveltuvia sekä korkean permeanssin hiilidioksidille omaavia membraaneja on onnistuttu kehittämään. Erilaisia kalvomateriaaleja käyttäville pilottilaitoksille on suoritettu lupaavia kokeita, joissa membraanit pysyivät suorituskykyisinä pitkäaikaisesti. Riittävän suorituskykyisten kalvomateriaalien aiheuttamat kustannukset ovat kuitenkin olleet vielä liian korkeita. Soveltuakseen tehokkaasti talteenottoon, tulee kalvomateriaaleja ja niiden valmistusprosessia vielä kehittää nykyisestä.

Talteenottoprosessin kokoonpanon suunnittelu on tärkeä tehokkuuteen vaikuttava tekijä. Talteenottoprosessin suunnittelulla voidaan vaikuttaa huomattavasti erotustehokkuuteen, energiatehokkuuteen ja täten myös kustannuksiin. Prosessin optimointia tutkitaan ja kehitetään niin matemaattisten mallien kuin pilottilaitostenkin avulla.

Viime vuosina suoritettujen tutkimusten mukaan kalvotekniikan hyödyntäminen hiilidioksidin talteenottoon on realistista jo lähitulevaisuudessa. Menetelmän energiankäyttö sekä kustannukset on mahdollista saada riittävän alhaisiksi jatkamalla kehitystyötä avaintekijöiden eli prosessisuunnittelun ja materiaali- sekä moduulikehityksen parissa.

LÄHDELUETTELO

Arias, A. M., Mussati, M. C., Mores, P. L., Scenna, N. J., Caballero, J. A. ja Mussati, S. F., 2016. Optimization of multi-stage membrane systems for CO₂ capture from flue gas, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Elsevier, 53, ss. 371–390. doi: 10.1016/J.IJGGC.2016.08.005.

Bhown, A. S. ja Freeman, B. C., 2011. Analysis and Status of Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Technologies, *Environmental Science & Technology*, 45(20), ss. 8624–8632. doi: 10.1021/es104291d.

Blamey, J., Anthony, E. J., Wang, J. ja Fennell, P. S., 2010. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(2), ss. 260–279. doi: 10.1016/j.pecs.2009.10.001.

Budinis, S., Krevor, S., Dowell, N. Mac, Brandon, N. ja Hawkes, A., 2018. An assessment of CCS costs, barriers and potential, *Energy Strategy Reviews*. doi: 10.1016/j.esr.2018.08.003.

Davison, J., 2007. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂, *Energy*, 32, ss. 1163–1176. doi: 10.1016/j.energy.2006.07.039.

Farsi, A., 2015. Mass transport in inorganic meso- and microporous membranes. Aalborg University. Saatavissa: [http://vbn.aau.dk/en/publications/mass-transport-in-inorganic-meso-and-microporous-membranes\(77af06ad-5d7e-4435-b675-089ceab59795\).html](http://vbn.aau.dk/en/publications/mass-transport-in-inorganic-meso-and-microporous-membranes(77af06ad-5d7e-4435-b675-089ceab59795).html).

Fridahl, M. ja Lehtveer, M., 2018. Bioenergy with carbon capture and storage (BECCS): Global potential, investment preferences, and deployment barriers. Saatavissa: <http://liu.diva-portal.org/smash/get/diva2:1214648/FULLTEXT01.pdf> (Viitattu: 11. syyskuuta 2019).

Guozhao, J. ja Zhao, M., 2017. Membrane Separation Technology in Carbon Capture, *InTech Open*, s. 33. doi: 10.5772/65723.

Halonen, A., 1990. Erotustekniikat, energian käyttö ja sovellusalueet. Helsinki: Imatran voima 1990.

Incropera, F. P., Dewitt, D. P., Bergman, T. L. ja S., L. A., 2007. Fundamentals of heat and mass transfer, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons. doi: 10.1016/0017-9310(70)90063-3.

IPCC, 2019. Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, . Saatavissa: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_High_Res.p

df (Viitattu: 20. syyskuuta 2019).

Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G. ja Rubin, E. S., 2015. Membrane-based carbon capture from flue gas: a review, *Journal of Cleaner Production*, 103, ss. 286–300. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.050.

Lee, S., Binns, M. ja Kim, J.-K., 2018. Automated process design and optimization of membrane-based CO₂ capture for a coal-based power plant. doi: 10.1016/j.memsci.2018.06.057.

MacKenzie, A., Granatstein, D. L., Anthony, E. J. ja Abanades, J. C., 2007. Economics of CO₂ Capture Using the Calcium Cycle with a Pressurized Fluidized Bed Combustor, *Energy & Fuels*, 21(2), ss. 920–926. doi: 10.1021/ef0603378.

McKeen, L. W., 2017. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (4th Edition)* - Knovel. Elsevier. Saatavissa: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPPPEE015/viewerType:toc//root_slug:permeability-properties-of?kpromoter=marc (Viitattu: 23. syyskuuta 2019).

Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X. ja Baker, R., 2010. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *Journal of Membrane Science*, 359, ss. 126–139. doi: 10.1016/j.memsci.2009.10.041.

Merkel, T. ja Kniep, J., 2018. Scale-Up and Testing of Advanced Polaris Membrane CO₂ Capture Technology (DE-FE0031591).

Mulder, M., 1996. *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht: Kluwer 1996.

Niemi, H., 2010. *Aineensiirtotekniikan perusteet -kurssimateriaali*, Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Pachauri, R. K., Meyer, L., Hallegatte France, S., Bank, W., Hegerl, G., Brinkman, S., van Kesteren, L., Leprince-Ringuet, N. ja van Boxmeer, F., 2014. *IPCC, 2014 Climate Change 2014: Synthesis Report*, Kristin Seyboth (USA). Gian-Kasper Plattner. Saatavissa: <http://www.ipcc.ch>. (Viitattu: 5. syyskuuta 2019).

Roussanaly, S., Anantharaman, R., Lindqvist, K., Zhai, H. ja Rubin, E., 2016. Membrane properties required for post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants. doi: 10.1016/j.memsci.2016.03.035.

Seader, J. D., Roper, D. K. ja Henley, E. J., 2011. *Separation process principles: chemical and biochemical operations*. Hoboken, NJ: Wiley cop. 2011.

Shimizu, T., Hiramata, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M. ja Teijima, K., 1999. A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes, *Chemical Engineering Research and Design*, 77(1), ss. 62–68. doi: 10.1205/026387699525882.

Teir, S., Tsupari, E., Koljonen, T., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Arasto, A., Tourunen, A., Kärki, J., Nieminen, M. ja Aatos, S., 2011. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointin (CCS), teoksessa. VTT, s. 103. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2009/T2503.pdf> (Viitattu: 15. tammikuuta 2019).

Tilastokeskus, 2018. Suomen kasvihuonekaasupäästöt 2018, Helsinki, Tilastokeskus. Saatavissa: https://www.stat.fi/til/khki/2018/khki_2018_2019-05-23_kat_001_fi.html.

Wilcox, J., 2012. Membrane Technology, Carbon Capture. New York, NY: Springer New York. doi: 10.1007/978-1-4614-2215-0_5.

Wu, Z., 2019. Inorganic Membranes for Gas Separations, teoksessa Membrane Separation Principles and Applications. Elsevier Inc., ss. 147–179. doi: 10.1016/b978-0-12-812815-2.00005-3.

Xu, J., Wu, H., Wang, Z., Qiao, Z., Zhao, S. ja Wang, J., 2018. Recent advances on the membrane processes for CO₂ separation, Chinese Journal of Chemical Engineering. Elsevier B.V., 26(11), ss. 2280–2291. doi: 10.1016/j.cjche.2018.08.020.

Ylätalo, J., 2013. Model Based analysis of the postcombustion calcium looping process for carbon dioxide capture, Acta Universitatis Lappeenrantaensis 552. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Saatavissa: <https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/93929/isbn9789522655219.pdf?sequence=2&isAllowed=y>.

Yu, C.-H., Huang, C.-H. ja Tan, C.-S., 2012. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption, Aerosol and Air Quality Research, 12, ss. 745–769. doi: 10.4209/aaqr.2012.05.0132.

Zhai, H., 2019. Advanced Membranes and Learning Scale Required for Cost-Effective Post-combustion Carbon Capture, iScience, 13, ss. 440–451. doi: 10.1016/j.isci.2019.03.006.

Zhang, X., He, X. ja Gundersen, T., 2013. Post-combustion Carbon Capture with a Gas Separation Membrane: Parametric Study, Capture Cost, and Exergy Analysis. doi: 10.1021/ef3021798.

Zhao, S., Feron, P. H. M., Deng, L., Favre, E., Chabanon, E., Yan, S., Hou, J., Chen, V. ja Qi, H., 2016. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments, Journal of Membrane Science. Elsevier, 511, ss. 180–206. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2016.03.051.