

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO LUT
School of Energy Systems
Energiatekniikka
BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

YLIKRIITTINEN VESIKAASUTUS
Supercritical Water Gasification

Lappeenrannassa 21.6.2021
Eemeli Koivu

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Energy Systems

Energiatekniikka

Eemeli Koivu

Ylikriittinen vesikaasutus

Kandidaatintyö 2021

Tarkastaja: Kari Myöhänen

Ohjaaja: Kari Myöhänen

38 sivua, 1 taulukko, 9 kuvaa ja 2 liitettä

Hakusanat: ylikriittinen vesikaasutus, kaasutus, jäteveden liete, viemäriete

Keywords: supercritical water gasification, gasification, sewage sludge

Tässä kandidaatintyössä esitellään ylikriittisen vesikaasutus, katsotaan sen potentiaalia jäteveden lietteen kaasutuksessa ja selvitetään sen nykytilanne ja käyttöä tulevaisuudessa. Ylikriittinen vesikaasutus tarkoittaa biomassan muuttamista vedyksi, metaaniksi, muiksi kaasuiksi ja suoloiksi ylikriittisessä vedessä. Teknologian etuina on, että raaka-ainetta ei tarvitse kuivata, jätevirrat ovat hallittuja, reaktiotuotteet eivät vaadi jatkokäsittelyä, kaasut ja suolat ovat helposti kerättävissä, kaasutusreaktio on nopea ja kaasutus tuhoaa vaaralliset jätteet ja bakteerit. Teknologian huonoina puolina on korkea investointihinta, melko suuri lämmityksen tarve ja teknologian alhainen kehitysaste: vain noin 6-8 pilottireaktoria on tehty, eri teknologioilla ja niissä on käytetty eri raaka-aineita. Reaktorit kokevat teknisiä ongelmia kuten putkien tukkeutuminen.

Teknologia on lupaava varsinkin raaka-aineilla missä sillä on etuja ja voi saada kaasunmyynnin lisäksi muita tuloja. Sen menestyminen, sitten kun ongelmat on ratkaistu, riippuu paljon siitä paljonko investointihinta loppujen lopuksi on ja ympäristövaatimusten kehittymisestä. Teknologian käyttö biojalostamon osana on myös lupaava.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO

1	JOHDANTO	5
2	YLIKRIITTISEN VEDEN OMINAISUUDET	6
3	LAITOKSEN RAKENNE, ONGELMIA JA RATKAISUJA.....	9
3.1	Kaasutusreaktio	10
3.2	Ylikriittisen vesikaasutuksen haasteet	12
3.2.1	Putkien tukkeutuminen	12
3.2.2	Korroosio ja eroosio	13
3.2.3	Veden lämmitys	14
3.2.4	Pumpun toiminta	17
4	JÄTEVEDEN LIETE.....	18
5	MUITA PILOTTILUOKAN KOKEITA	26
6	KAUPALLISTUMISEN ONGELMAT JA TULEVAISUUS	28
7	YHTEENVETO	32
	LÄHTEET	34

LIITTEET

Liite 1. Glukoosin hajoamispolut matalalla lämpötilalla

Liite 2. Selluloosan hajoamispolut korkealla lämpötilalla

SYMBOLILUETTELO

Roomalaiset

c_p	ominaislämpökapasiteetti vakioaineessa	kJ/kgK
CO	hiilimonoksidimolekyyli	
CO_2	hiilidioksidimolekyyli	
h	tehollinen lämpöarvo	kJ/kg, MJ/kg
H_2	vety molekyyli	
H_2O	vesimolekyyli	
H^+	vetyioni	
OH^-	hydroksidi-ioni	
\dot{m}	massavirta	kg/h

Kreikkalaiset

ΔT	lämpötilan muutos	°C
η_e	energiatehokkuus	
η_t	lämmönkierrätysaste	

Alaindeksit

CH_4	metaani
H_2	vety
s	syöte
w	vesi

1 JOHDANTO

Ilmastonmuutoksen vaikutusten vähentämiseksi hiilidioksidipäästöjä pitää vähentää rajusti. IPCC antoi ohjeeksi, että hiilidioksidipäästöjä pitäisi vähentää 45 % vuoteen 2030 mennessä ja päästä hiilineutraaliksi vuoteen 2050 mennessä (de Coninck & Revi 2018). Tavoitteeseen pääseminen vaatii suuria muutoksia eri yhteiskunnan osa alueilla. Sitä varten kiinnostus on herännyt vedyn ja metaanin käyttöä varten. Niitä käytetään energianlähteenä ja metaanin osalta energian säilytysmuotona. Kiertotalous on myös lisääntyvä ympäristöarvo, toisaalta päästöjen ja jätteen vähentämiseksi, ja toisaalta resurssien kulutuksen vähentämiseksi.

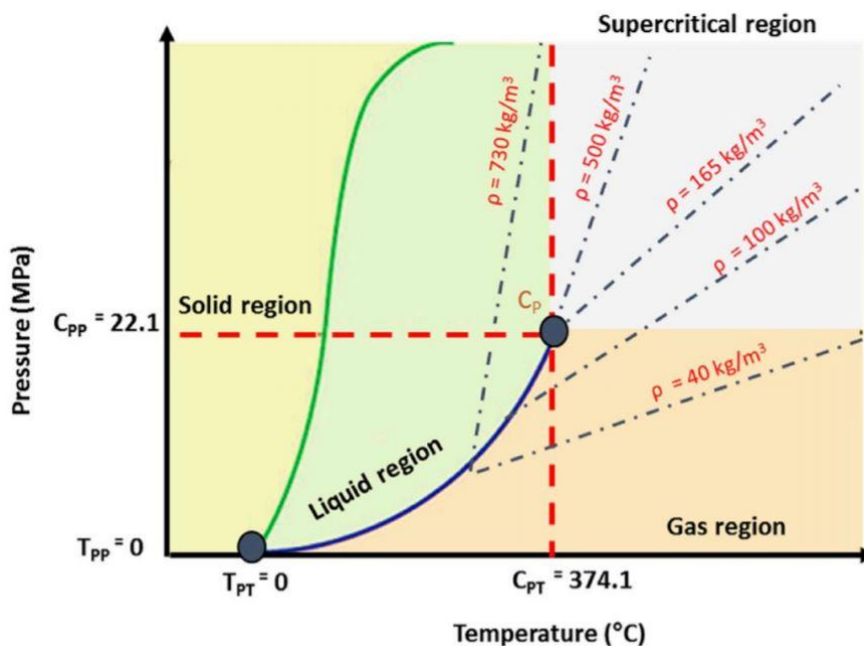
Ylikriittisessä vesikaasutuksessa biomassa muutetaan ylikriittisessä vedessä kaasuksi ja kiinteiksi suoloiksi. Tuotettuja kaasuja ovat vety, metaani ja pienempiä määriä hiilidioksidia, hiilimonoksidia ja muita kaasuja. Tekniikka on erityisen kiinnostava määrän biomassan kaasutukseen, sillä kaasutuksen reaktioympäristön takia raaka-ainetta ei tarvitse kuivattaa. Lisäksi epäorgaaniset yhdisteet muodostavat kiinteitä suoloja, joten epäpuhtaita raaka-aineita voi hyvin käyttää, kuten viemärinliete ja muut jätevirrat. Kiinteät suolat on helppo erottaa, joten ne voidaan uudelleen käyttää. Tekniikkaa on myös tutkittu perinteisten biopolttoaineiden ja fossiilisten polttoaineiden kaasutukseen sekä biojätteen, jätemuovin ja -kumin hyödyntämiseen.

Tämän työn tavoitteena on saada lukijalle kokonaiskuva ylikriittisen vesikaasutus prosessin toimintaperiaatteesta ja rakenteesta, esittää tekniikan ongelmat ja joitain luotuja ratkaisuja, esittää kaasutuskokemuksia pilottilaitoksilla ja katsoa tekniikan käyttömahdollisuuksia jäteveden lietteen kaasutukseen. Lopuksi pohditaan esteitä tekniikan kaupallistumiselle sekä tulevaisuuden muutoksia.

Työssä esitetään ensiksi ylikriittisen veden prosessikemiaan liittyvät ominaisuudet. Tätä seuraa prosessin yleinen rakenne, prosessissa esiintyneet ongelmat ja niihin löydetyt ratkaisut. Sen jälkeen katsotaan jäteveden lietteen käyttöä raaka-aineena, pilottilaitoksista saatuja kokemuksia ja lopuksi mietitään kaupallistumisen esteitä ja tulevaisuuden muutoksia.

2 YLIKRIITTISEN VEDEN OMINAISUUDET

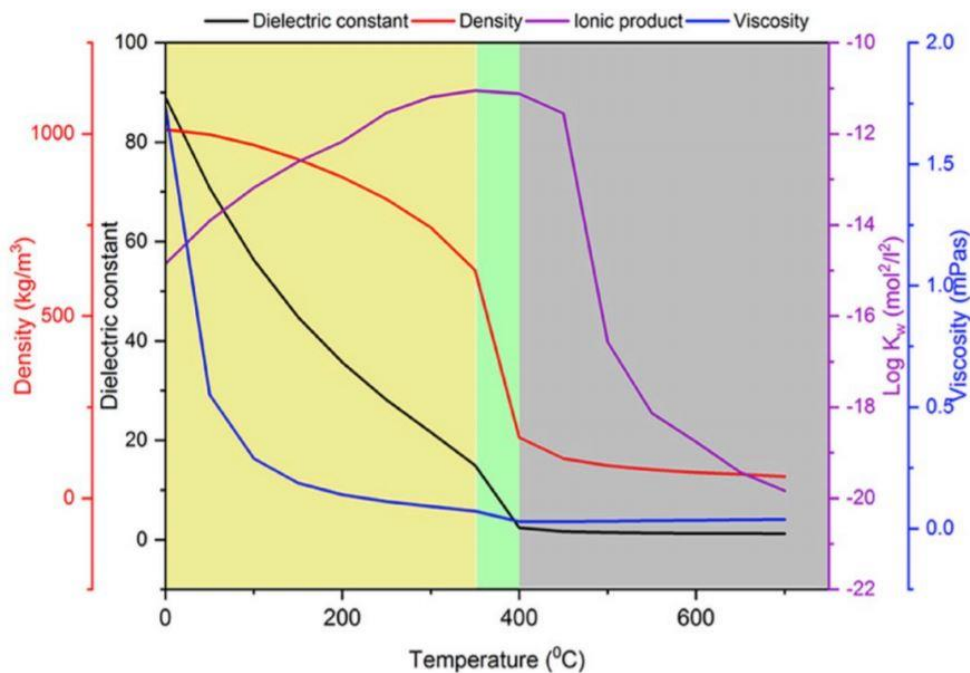
Ylikriittinen vesi tarkoittaa vettä, jonka lämpötila ja paine on suurempi kuin kriittisellä pisteellä, jolloin lämpötila on yli 374,1 °C ja paine yli 22,1 MPa. Ylikriittisestä vesikaasutuksesta puhuttaessa vesi jaetaan ominaisuuksiltaan kahteen eri kategoriaan: alikriittinen vesi ja ylikriittinen. Ylikriittinen tarkoittaa vettä, jonka tila on ylikriittisellä alueella, ja alikriittinen tarkoittaa vettä, jonka tila alle kriittisen tai hiukan sen yli, mutta ainoa merkittävä ero teknologiassa on, että katalyyttiä täytyy käyttää. Tämä työ käsittelee ylikriittisellä alueella olevaa vettä. Veden faasidiagrammi on esitetty kuvassa 1 (Okolie et al. 2020, 3).



Kuva 1. Veden faasidiagrammi (Okolie et al. 2020, 3).

Veden lämpeneminen aiheuttaa suuria muutoksia sen ominaisuuksiin mitkä on esitetty kuvassa 2, kun paine on 25 MPa eli paine on liian suuri höyrystymiseen ja neste menee sen sijaan ylikriittiseen tilaan (Okolie et al. 2020, 3). Veden lämmittäessä vesimolekyylien kineettinen energia kasvaa, mikä rikkoo eri vesimolekyyliä yhdessä pitäviä vetysidoksia. Sen seurauksena veden tiheys pienenee veden lämmittäessä ja kriittisen pisteen kohdalla tiheys laskee rajusti, kun suuri osa molekyyleistä saa riittävän suuren kineettisen energian rikkoakseen niitä toisiin molekyyleihin sitovat vetysidokset. Suuri paine ei kuitenkaan salli molekyylin täysin eroavan toisistaan kuten kaasussa, joten tiheys tasoittuu kriittisen pisteen jälkeen suurin piirtein vakioarvoon. Vesi saa kaasumaisia piirteitä, mutta suuri paine pitää tiheyden

edelleen paljon suurempana kuin kaasulla. Veden dielektrisyysvakio pienenee veden lämmitessä huoneenlämmöstä, jolloin se on 80, ylikriittiseksi, jolloin se on 2. Dielektrisyysvakio ilmaisee aineen kykyä rikkoa ionisidoksia, joten sen pienenemisen seurauksena polaarisia epäorgaanisia yhdisteitä koossa pitävät sidokset eivät hajoa ja niiden liukoisuus pienenee erittäin huonoksi. Pieni dielektrisyysvakio yleensä tarkoittaa, että ei-polaariset orgaaniset yhdisteet, kuten hiilivedyt ja kaasut, sekoittuvat melkein täysin, mikä tapahtuu ylikriittisellä vedellä. (Loppinet-Serani et al. 2010, 583-584; Okolie et al. 2020, 3-4.)



Kuva 2. Veden ominaisuuksien muutos lämpötilan muuttuessa, kun paine on 25 MPa (Okolie et al. 2020, 3).

Koska epäorgaaniset yhdisteet liukenevat erittäin huonosti, ne muodostavat kiinteitä suoloja, mitkä on helppo erottaa ja useat niitä voidaan hyödyntää esimerkiksi lannoitteena (Adar et al. 2020, 2). Koska kaasujen sekoittuvuus kasvaa veden lämmitessä, halutut tuotekaasut voidaan myöhemmin erottaa jäädyttämällä ylikriittinen vesi.

Toinen ylikriittisen veden merkittävä ominaisuus on veden ionitulon vaihtelu. Ionitulo esittää seuraavan tasapainoyhtälön arvoa:



missä H_2O on vesimolekyyli, H^+ on vetyioni ja OH^- on hydroksidi-ioni. Ionitulo lasketaan vety- ja hydroksidi-ionien konsentraatioiden tulona.

Veden ionitulo kasvaa veden lämmitessä ja, 25 MPa:n paineessa, saavuttaa suurimman arvonsa 10^{-11} kriittisen pisteen lähellä, tosin lämpötila voi vaihdella noin 50 °C kirjallisuudessa (Yakaboylu et al. 2015, 863; Okolie et al. 2020, 4). Kriittisen pisteen jälkeen ionitulo laskee rajusti, sen arvo on 25 MPa:n paineessa ja 600 °C:een lämpötilassa 10^{-23} (Okolie et al. 2020, 4). Yhtälön 1 esittämän itseionisointireaktion takia vesi toimii ionireaktioissa väliaineena, liuottimena ja katalyyttinä. Suurilla ionitulon arvoilla reaktiot tapahtuvat lähinnä ionireaktioina ja pienillä ionitulon arvoilla vapaiden radikaalien reaktioina. Ionireaktioita alkaa tapahtua enemmän kuin vapaita radikaalireaktioita, kun ionitulo on 10^{-14} . Korkeilla lämpötiloilla ylikriittisellä vedellä tapahtuu lähinnä vapaiden radikaalien reaktioita, mikä johtaa orgaanisten yhdisteiden tehokkaampaan hajoamiseen. (Okolie et al. 2020, 4; Yakaboylu et al. 2015, 836.)

Ylikriittisellä vedellä on kaasun kaltainen pieni viskositeetti, mikä johtaa parempaan massan siirtoon, ja nesteen kaltainen tiheys, mikä tekee siitä paremman liuottimen (Yakaboylu et al. 2015, 861). Kuten kuvasta 1 nähdään, voidaan ylikriittisen veden tiheyttä muuttaa muuttamalla lämpötilaa ja painetta. Veden dielektrisyysvakiota ja ionituloa voidaan myös jonkin verran muuttaa paineen avulla, mutta käytännössä sen vaikutus kaasutukseen on vähäinen pienillä muutoksilla (Kruse 2008, 419; Yakaboylu et al. 2015, 861-862).

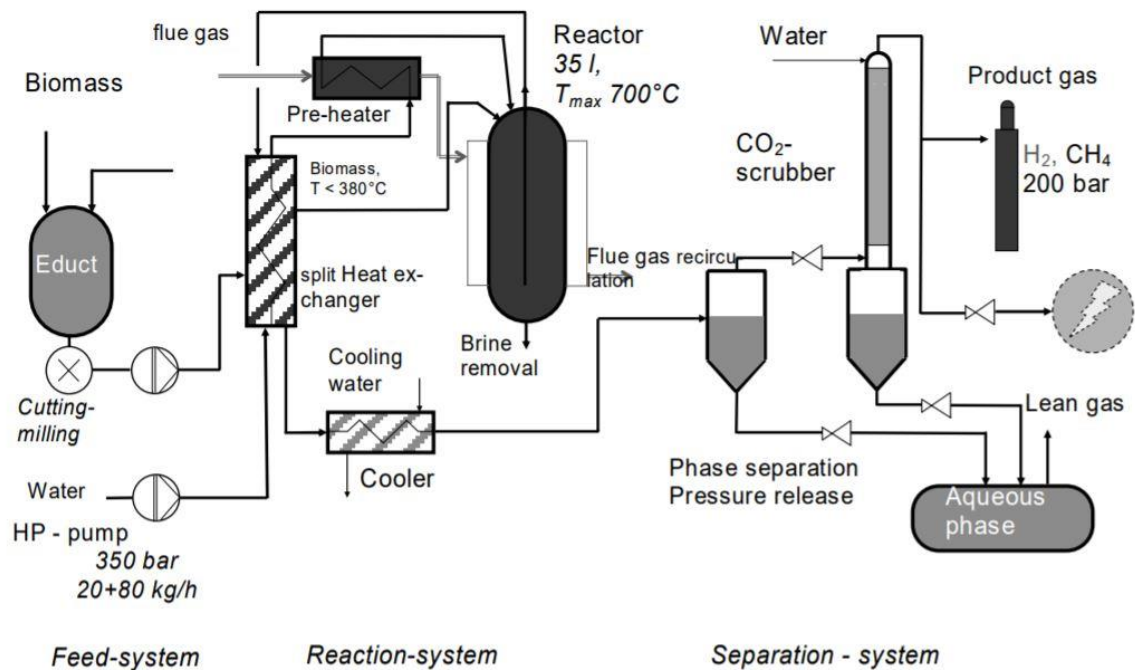
Vesi osallistuu myös reaktiotuotteiden koostumukseen reagenssina vesi-kaasu-siirtoreaktion kautta (Yakaboylu et al. 2015, 872):



missä CO on hiilimonoksidi, CO_2 on hiilidioksidi ja H_2 on vetymolekyyli.

3 LAITOKSEN RAKENNE, ONGELMIA JA RATKAISUJA

Ylikriittisen vesikaasutuksen pilottilaitoksen VERENA:n prosessikaavio on esitetty kuvassa 3 (Boukis et al. 2007, 1013). Muut laitokset noudattavat samankaltaista prosessia.



Kuva 3. Ylikriittisen vesikaasutuslaitoksen VERENA:n prosessikaavio (Boukis et al. 2007, 1013).

Laitokseen menevä raaka-aine, VERENA:n tapauksessa biomassa, menee ensin leikkuriin, missä raaka-aineen raekoko pienennetään tarpeeksi pieneksi pumppausta varten. Raaka-aine menee pumpun jälkeen esilämmittimeen ja sieltä reaktoriin.

Syötevesi pumpataan korkeapainepumpussa haluttuun reaktiopaineeseen, minkä jälkeen vesi menee esilämmitykseen. VERENA:n tapauksessa vesi menee kahden esilämmittimen läpi: ”split Heat exchanger” ja ”Pre-heater”. Lämmityksen jälkeen vesi on ylikriittistä ja menee reaktoriin.

Reaktorissa tapahtuu varsinainen kaasutusreaktio, minkä jälkeen ylikriittinen vesi ja tuotekaasut lähtevät reaktorista homogeenisena seoksena. Suolat sekä osa kiinteistä pyrolyysijäänteistä ja tervoista poistetaan ylikriittisestä vesivirrasta pian reaktorin jälkeen. VERENA:n tapauksessa suolat erotetaan reaktorissa, ohjaamalla ne reaktorin pohjalle

syöteveden ja raaka-aineen virtaussuunnan sekä painovoiman avulla. Kiinteä aine voidaan sitten poistaa reaktorin pohjalta.

Ylikriittisen veden ja kaasujen seoksesta poistetaan lämpöä, ensin raaka-aineen ja syöteveden esilämmittimessä ja lopuksi jäähdyttimessä. Lämpö voidaan toki poistaa muillakin tavoilla, mutta energian kierrätys on tärkeää taloudellisuuden kannalta. Vesi on jäähdytyksen jälkeen alikriittistä, jolloin tuotekaasut eroavat nestemäisestä vedestä ja menevät hiilidioksidin erottimeen. Erottimen jälkeen halutut tuotekaasut, vety ja metaani, menevät painepulloihin säilytykseen tai käyttöön. Koska vesi on jo korkeapaineista, tyypillisesti 20–50 MPa, tuotekaasuja ei tarvitse paineistaa käyttöä varten (Okolie et al. 2020, 4). Muut tuotekaasut, kuten hiilimonoksidi, menevät jatkokäsittelyyn.

Tuotekaasujen ja veden erottimesta tulevaan veteen on liuennut jonkin verran tuotekaasuja, jotka voidaan edelleen erottaa jatkokäsittelyyn. Hiilidioksidi ja muut haitalliset kaasut voidaan säilöä, jolloin laitoksen käyttö biomassalla tuottaa negatiivista hiilidioksidipäästöä.

3.1 Kaasutusreaktio

Ylikriittisen vesikaasutuksen pääasiassa tutkitut raaka-aineet ovat eri biomassatyyppit, tosin myös kivihiiltä, muovia, kumia ja muuta hiiltä sisältävää jätettä on tutkittu. Kaikki biomassat sisältää hiilihydraatteja, joko selluloosana ja hemiselluloosana tai glukoosina ja fruktoosina, sekä biomassan tyyppistä riippuen lisäaineita kuten: ligniini, proteiinit ja epäorgaaniset aineet. Koska glukoosi on selluloosan hajoamistuote kaasutusreaktiossa, voidaan selluloosan hajoamista tutkia käyttämällä glukoosia malliyhdisteenä. Glukoosin tarkat reaktiopolut onkin saatu selvitettyä matalilla lämpötiloilla, alle 600 °C, mutta korkeilla lämpötiloilla tarkkoja reaktiopolkua ei voida tehdä, koska vapaat radikaalireaktiot eivät ole selektiivisiä reaktioissa, jolloin tulee valtava määrä eri molekyyliä. Eri molekyyliyhdistelmien reaktiopolut voidaan kuitenkin määrittää. Matalan ja korkean lämpötilan reaktiopolut on esitetty liitteissä 1 ja 2 (Kruse 2008, 422, 424). (Kruse 2008, 420-424.)

Mitatut reaktiot harvoin kuitenkaan noudattavat termodynaamisen tasapainon mallia, sillä reaktio ei yleensä ehdi mennä loppuun asti järkevällä reaktioajalla ilman katalyyttiä. Varsinkin vesi-kaasu-siirtoreaktiolla kestää pitempään saavuttaa tasapainotila ja joillakin kokeilla

reaktio ei aktivoidu liian pienillä lämpötiloilla. Sen takia reaktiopolut yksistään eivät riitä kuvaamaan reaktiota, vaan tarvitaan kineettiset mallit sitä kuvaamaan. (Kruse 2008, 419, 421, 423-424, 426.)

Tasapainotilamallit kuitenkin riittävät kuvaamaan eri parametrien vaikutukset. Suurilla lämpötiloilla vedyn osuus tuotekaasuista lisääntyy ja metaanin osuus vähenee. Paineen lisääntyessä metaanin osuus kasvaa ja vedyn vähenee, tosin vaikutus on paljon pienempi kuin lämpötilalla. Suuremmilla kuiva-ainekonsentraatioilla metaanin osuus kasvaa ja vedyn vähenee. Suurempi lämpötila lisää hiilen kaasutustehokkuutta eli hiilen määrää tuotekaasuissa jaettuna reaktoriin sisään tulevan hiilen määrällä, jolloin myös kiinteiden ja nestemäisten hiiliyhdisteiden määrä vähenee. Pienempi kuiva-ainekonsentraatio myös lisää kaasutustehokkuutta. Suurempi lämpötila myös tuo reaktiotuotteet lähemmäs tasapainotilalaskelmilla saatuja tuloksia, oletettavasti nopeamman reaktiokinetiikan takia. (Kruse 2008, 418-419, 423.)

On kuitenkin huomattava, että pienempi reaktiolämpötila ei aina lisää metaanin absoluuttista määrää. Pienemmällä lämpötilalla hiilen kaasutustehokkuus pienenee, joten suurempi osa syötteen hiilestä muuttuu tervoiksi ja kiinteiksi pyrolyysijäänteiksi. Vastaavasti pienempi kuiva-ainekonsentraatio ei välttämättä lisää vedyn absoluuttista määrää sillä reaktorissa on vähemmän hiiltä, joka kokee kaasutusreaktion ja muodostaa vetyä.

Hidas syötteen lämmitysnopeus sallii osan kaasutusreaktiosta tapahtua matalammilla lämpötiloilla johtaen tervojen ja kiinteiden aineiden muodostumiseen. Katalyyttiä käytävällä reaktiolla, muodostuneet tervat myös reagoivat katalyyttien kanssa, vähentäen katalyytin tehokkuutta. (Kruse 2008, 418-419, 423, 427-428.)

Pitempi syötteen viipymisaika, eli aika jonka syöte on reaktorissa, antaa reaktion mennä lähemmäs termodynaamista tasapainoa. Syötteen viipymisajan piteneminen on tyypillisesti lisännyt vedyn osuutta tuotekaasussa kirjallisuudessa, mutta poikkeuksiakin on. Syynä voi olla vesi-kaasu-siirtoreaktion hitaus. Se myös lisää hiilen kaasutustehokkuutta, jos lämpötila on tarpeeksi korkea, luultavasti koska kaasuuntuminen ehtii pidemmälle, eikä tervoja ja pyrolyysijäänteitä muodostu niin paljoa kuumemmilla lämpötiloilla (Boukiss & Stoll 2021, 6).

Kaasutusreaktiota voidaan parantaa ja reaktiotuotteita muuttaa katalyyteillä. Jalometalleja voidaan käyttää parantamaan reaktiota alle 500 °C:een lämpötiloilla, mikä parantaa metaanin tuottoa. Vedyn tuottoa voidaan parantaa alkalimetalleilla, mistä kalium on yleisimmin käytetty, ja aktiivihieillä. Epäorgaanisten katalyyttien käyttäminen kuitenkin lisää suolojen määrää reaktorissa, millä on omat seurauksensa. Reaktorin seinillä on myös havaittu katalyyttinen vaikutus, vaikka erillistä katalyyttiä ei laitettaisi. (Kruse 2008, 418-419; Boukis & Stoll 2021, 2, 7.)

Kaasutusreaktiolla on etuja jätteiden käsittelyssä. Myrkylliset reagoivat aineet kuten prionit, antibiootit ja hormonit hajoavat täysin ylikriittisessä vedessä, ja bakteerit ja virukset kuolevat kuumassa lämpötilassa. (Adar et al. 2020, 2.)

3.2 Ylikriittisen vesikaasutuksen haasteet

Ylikriittistä vesikaasutusta on tutkittu 70-luvulta lähtien ja sen haasteet ovat hyvin tunnettuja. Tässä kappaleessa esitellään haasteet ja niihin ehdotettuja ratkaisuja.

3.2.1 Putkien tukkeutuminen

Yksi ylikriittisen vesikaasutuksen ongelmista on putkien tukkeutuminen. Putkien tukkeutuminen tapahtuu yleensä lämmönsiirtimissä, koska pieni halkaisija tarvitaan tehokkaaseen lämmönsiirtoon. Tukkeutuminen yleensä johtuu putkien likaantumisesta tervojen, kiinteiden pyrolyysijäänteiden ja suolojen takia. Suolat ovat erityisen ongelmallisia koska ylikriittinen vesi liuottaa niitä huonosti ja ne aiheuttavat korroosiota. Suolat tulevat pääosin katalyyttistä tai raaka-aineesta. (Kruse 2008, 432; Boukis & Stoll 2021, 10.)

Yksinkertaiset malliyhdisteet kuten glukoosi kaasuuntuvat usein miltei täydellisesti korkeilla lämpötiloilla, jolloin tukkeutumisia ei tapahdu paljoa (Boukis & Stoll 2021, 7). Valittavasti oikeat biomassat sisältävät useita yhdisteitä ja suoloja, mikä tekee kaasutuksesta hankalampaa (Boukis & Stoll 2021, 7). Syötteen koostumusta voidaan muuttaa, mutta se on kallista ja mahdollisesti energiaintensiivistä, ja yksi syy ylikriittisen vesikaasutuksen käyttämiseen on sen kyky kaasuttaa vaihtelevia ja epäpuhtaita yhdisteitä.

Tukkeutumiseen johtavat ominaisuudet tunnetaan, joten niitä voidaan muuttaa. Suuri kaasutuslämpötila ja pieni kuiva-ainepitoisuus parantavat kaasutustehokkuutta, mikä vähentää tervojen ja kiinteiden pyrolyysijäänteiden määrää. Suuri kuiva-aineen lämmitysnopeus estää tervojen ja pyrolyysijäänteiden syntymistä ennen reaktoria. Kaasuttaminen ilman katalyyttiä, sekä korroosion ja eroosion estäminen, vähentävät suolojen ja metallien määrää reaktorin jälkeisessä putkistossa. Suurempi putkikoko estää niiden tukkeutumista. Valitettavasti suuri osa näistä vaatimuksista ovat ristiriitaisia tai epätaloudellisia. Suuri kaasutuslämpötila lisää korroosiota ja lämmityskuluja. Pieni kuiva-ainepitoisuus vähentää tuotekaasujen määrää. Katalyyttien käyttäminen parantaa hiilen kaasutustehokkuutta. Suuri putkikoko johtaa pientehoiseen lämmönsiirtoon.

Yleiseksi ratkaisuksi jää tervojen ja kiinteiden aineiden poisto, likaantumisen estäminen ja putkien puhdistaminen. Suolat halutaan poistaa reaktorista tai mahdollisimman pian sen jälkeen, ja samalla osa tervoista ja pyrolyysijäänteistä poistuu vesivirrasta. Suuri virtausnopeus ja sileät putket estävät likaantumista. Putkien geometrialla voidaan myös estää tervojen ja kiinteäaineiden kasaantumista putken pinnalle. Lopuksi säännöllinen puhdistus poistaa muodostuneen lian. (Boukis & Stoll 2021, 10.)

Putkien tukkeutumista voidaan vähentää reaktorin suunnittelussa. Aiemmin esitetty VERENA laitos käytti ratkaisuna reaktoria, jossa kiinteät aineet kerääntyvät reaktorin pohjalle virtaussuunnan ja painovoiman takia, ja ylikriittinen vesi-kaasuseos nousee reaktorin pintaan. Toinen ratkaisu on leijupedin käyttö. Leijupeti voidaan tehdä sellaiseksi, että suolat tai pyrolyysijäänteet tarttuvat petimateriaaliin, joka voidaan ottaa pois reaktorista. Huonona puolena leijupetimateriaalin siivous voi olla hankalaa ja kallista, ja se lisää reaktorille uusia parametreja. Niistä osa kuten syötteen massavirta ja leijutusvirran nopeus voivat olla riippuvaisia toisistaan, mikä tekee reaktorin suunnittelusta haastavampaa. (Kruse 2008, 432; Boukis et al. 2007, 1013-1014; Lu et al. 2008, 6069-6070; Yakaboylu et al. 2016, 338.)

3.2.2 Korroosio ja eroosio

Ylikriittinen vesikaasutus on mielekäs kaasutusmenetelmä osaksi koska ylikriittinen vesi on aggressiivinen reaktioympäristö, mutta aggressiivinen reaktioympäristö myös lisää reaktorimateriaalin korroosiota (Kruse 2008, 417). Korroosiota tapahtuu, kun reaktorissa olevat

aineet reagoivat reaktorin seinien tai sieltä pois menevän putkiston kanssa, mutta sitä tapahtuu huomattavasti enemmän, kun suoloja kasaantuu seinille. Tähän johtavia asioita käsiteltiin aiemmassa kappaleessa. Korroosiota voidaan myös estää materiaalin valinnoilla. Boukisin ja Stollin (2021, 9) mukaan nikkelipohjaisia metalleja voi käyttää, jos reaktorissa on vain hiiliyhdisteitä. Muussa tapauksessa he antavat yleisenä neuvona, että molybdeenia sisältäviä yhdisteitä ei saa käyttää, sillä alkalimetallit reagoivat voimakkaasti sen kanssa, ja alkalimetallit eivät saa kasaantua reaktorin pinnoille, joissa lämpötila on yli 500 °C. Materiaalin valintoja hankaloittaa reaktorin korkea paine, mikä tekee korroosion estosta vielä tärkeämpää sillä korrosio voi huonontaa materiaalin paineenkestokykyä (Boukis & Stoll 2021, 8-9).

Korroosiota voidaan vähentää aiemmassa kappaleessa esitetyillä menetelmillä: painovoimaa ja virtaussuuntaa hyödyntämällä kiinteät aineet ja terva voidaan ohjata pois reaktorista ja leijupedin käyttäminen kiinteiden aineiden ja tervan kiinniintoon ja poistoon. Kolmas käytetty menetelmä on paineenkestävän reaktorin käyttö, korroosiota kestävällä sisäkuorella (Sawai et al. 2013, 83). Muita ehdotettuja menetelmiä on muun muassa uhrimateriaalin lisääminen reaktoriin, jolloin se reagoi syövyttävien yhdisteiden kanssa ja voidaan poistaa myöhemmin, ja suojaavan fluidin pitäminen reaktorin pinnan ja ylikriittisen veden välissä, laittamalla reaktoriin vettä tiheämpää ja veden kanssa sekoittumatonta nestettä. Neste pysyy reaktorin seinillä pyörivän sisäpinnan avulla (Casademont et al. 2016, 250-251).

Eroosiota tapahtuu, jos reaktiossa on mukana suoloja tai muita hankaavia aineita. Erityisesti jäteveden liete aiheuttaa voimakasta eroosiota. Eroosio tapahtuu suurilla virtausnopeuksilla ja jyrkissä kulmissa. VERENA laitoksella eroosiota tapahtui erityisesti suolojen erotuksessa ylikriittisen veden pienen tiheyden ja paine-erolla toimivan suolanpoiston takia. Eroosiota voidaan estää putkiston geometrialla ja materiaalin valinnalla. (Boukis & Stoll 2021, 19.)

3.2.3 Veden lämmitys

Yksi tärkeimmistä ylikriittisen vesikaasutuksen taloudellisuuteen liittyvistä ongelmista on veden lämmitys. Ylikriittisessä vesikaasutuksessa vesi pitää lämmittää ainakin 370 °C:een lämpötilaan, mutta kaasutus itsessään ei tuota energiaa. Sen takia lämmönsiirrinten

hyötysuhde ja lämmön talteenottoaste ovat erittäin tärkeitä ominaisuuksia. Ongelmaa vielä häiritsee korkea lämpötehon tarve. (Kruse 2008, 432-433.)

Lämpötehon tarve on yksi ongelmista, joka on osittain saatu ratkaistua. Syöttövesi voidaan ensiksi lämmittää ylikriittiseksi, minkä jälkeen syöttövesi ja raaka-aine sekoitetaan reaktorissa. Menetelmää käytettiin VERENA laitoksessa. Kuvassa 3 olevista lämmönsiirtimistä ensimmäinen lämmittää biomassan alle 380 °C:een, mikä ei riitä aloittamaan merkittävää kaasutusreaktiota. Lämmönsiirtimeen jälkeen biomassa menee reaktoriin. Vesi kuumenee lämmönsiirtimessä hiukan suurempaan lämpötilaan, minkä jälkeen se menee toiseen lämmönsiirtimeen, jossa se kuumenee ylikriittiseksi. Lopuksi vesi menee reaktoriin, missä se kuumentaa biomassan ja kaasutusreaktio tapahtuu. Boukis et al. (2007, 1014) kokeessa VERENA:lla maissirehun ja etanolin sekoituksen kaasutuksessa, biomassa kuumennettiin 360 °C:een ja vesi 620 °C:een. Reaktorin lämpötilaksi tuli 540 °C, missä kaasutusreaktio tapahtui. Menetelmällä saatiin ratkaistua aiemmat tukkeutumisongelmat. Sillä on kuitenkin omat ongelmansa. Jotta raaka-aineen lämpötila saadaan nostettua nopeasti, sen kuiva-ainepitoisuus pitää olla verrattain korkea veden lämpökapasiteetin vuoksi (Kruse 2008, 432-433). Se taas aiheuttaa omat ongelmansa pumppaukseen ja kaasutustehokkuuteen.

Vastaavaa tapaa on käytetty leijupetireaktorissa, jossa leijupetimateriaali lämmitetään reaktiolämpötilaan. Biomassa, joka on lämmitetty alle kaasutuslämpötilan, tulee reaktoriin ja kaasutusreaktio alkaa. Leijupetimateriaalilla on usein korkea lämpökapasiteetti, joten se toimii hyvin lämmitykseen. Lisäksi petimateriaali parantaa lämmön- ja massansiirtoa veteen verrattuna, edelleen tehostaen lämmitystehoa ja kaasutusreaktiota. (Lu et al. 2008, 6070.)

Energiatehokkaan laitoksen saamiseksi mahdollisimman suuri määrä lämpöä pitää kierrättää. VERENA laitos saavutti 80 %:n lämmönkierrätysasteen (Boukis & Stoll 2021, 10). Taloudellisuuden kannalta kuiva-aineen osuuden pitäisi olla ainakin niin suuri, että kuiva-aineen energiasisältö on ainakin yhtä suuri kuin laitoksen energiahäviöt (Kruse 2008, 417).

Lämmitystä voi helpottaa käyttämällä hukkalämpöä muusta teollisuuden prosessista tai salimalla osittaisen hapetusreaktion. Käyttämällä hapetusreaktioiden stokiometristä määrää vähemmän happea ja lisäämällä hapettaja kuten vetyperoksidi, saadaan hapetusreaktio

käyntiin. Koska hapetusreaktio on eksoterminen, se voi tuottaa osan vaadittavasta lämmöstä. Lisäksi hapetusreaktio helpottaa kaasutusta joillakin syötteillä kuten ligniinillä. (Casademont et al. 2016, 238; Lu et al. 2008, 6073.)

Kirjallisuudessa esitettyjen laitosten energiatehokkuuden arvioimiseksi voidaan laskea, paljonko hyötyä saadaan käytetystä energiasta. Kuiva-aineen energiasisältö voi olla hankala laskea, mutta koska kaasutusreaktio on lievästi endoterminen, reaktiotuotteiden energiasisältö on suurempi kuin kuiva-aineen (Casademont et al. 2016, 238). Reaktiotuotteita ovat suolat, pyrolyysijäänteet, tervat, vety, metaani ja hukkakaasut kuten hiilidioksidi. Näistä tuotteista vety ja metaani ovat selvästi hyödyllisimmät, tosin joitain suoloja voi myös käyttää, mutta ne eivät ole kirjallisuudessa yhtä haluttu tuote. Hiilidioksidia ja mahdollisesti muitakin hukkakaasuja voi käyttää, mutta siihen liittyvät tuotteet ovat vielä kehitteillä, eikä standardihintaa ole.

Energiatehokkuus voidaan karkeasti arvioida suurimman hyödyllisen energian eli vedystä ja metaanista saadun energian ja suurimman energiankulutuksen, hukkalämmön, suhteella. Koska kuiva-aineen lämpökapasiteetti on luultavasti pieni veteen verrattuna ja kuiva-ainepitoisuus on pieni, sen lämmitys jätetään huomiotta. Laitoksen energiatehokkuus voidaan arvioida seuraavalla yhtälöllä:

$$\eta_e = \frac{\dot{m}_{H_2} h_{H_2} + \dot{m}_{CH_4} h_{CH_4}}{\dot{m}_w c_p \Delta T (1 - \eta_t)} \quad (3)$$

missä η_e on laitoksen energiatehokkuus, \dot{m}_w on veden massavirta [kg/h], c_p on veden ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa [kJ/kgK], ΔT on veden lämpötilan muutos [°C], η_t on laitoksen lämmönkierrätysaste eli paljonko syötteeseen tuodusta lämmöstä saadaan takaisin reaktoriin, \dot{m}_{H_2} on tuotevedyn massavirta [kg/h], \dot{m}_{CH_4} on tuotemetaanin massavirta [kg/h], h_{H_2} on vedyn tehollinen lämpöarvo 119,97 MJ/kg ja h_{CH_4} on metaanin tehollinen lämpöarvo 55,03 MJ/kg (Burgess 2018). Tässä työssä lämpökapasiteettina käytetään arvoa 5,79 kJ/kgK, mikä on veden keskimääräinen lämpökapasiteetti 20-600 °C:een välillä, 28 MPa:n paineessa (Lemmon et al. 2018). Syötteen lämpötilaksi oletetaan 20 °C ja lämmönkierrätysasteeksi 75 %, jos tutkimuksessa ei toisin sanota.

Luonnollisesti ykköstä suurempi energiatehokkuus tarkoittaa, että laitos tuottaa omaa lämmöntarvettaan enemmän kaasua, ja siitä voi tulla taloudellisesti kannattava, jos muut ongelmat saadaan ratkaistua ja kaasua riittää muiden kulujen maksamiseen. Jos energiatehokkuus on paljon pienempi kuin yksi, esimerkiksi alle 0,3, se ei tuota tarpeeksi kaasua maksamaan kuluja, vaan tarvitsee muita tulonlähteitä tai kilpailuetuja kuten tuloja jätteen hävittämisestä, hiilivero, valtion tuki tai hiilidioksidin myynti. Yhtälön 3 antama luku on suuntaa antava, sillä taloudellisuus riippuu myös kaasujen ja polttoaineen hinnasta, korjauskustannuksista, investoinnin määrästä ja vastaavasta. Tehdyt oletukset voivat myös aiheuttaa merkittävän virheen.

3.2.4 Pumpun toiminta

Vesikaasutusprosessissa raaka-aine sekoitetaan veteen ennen sen syöttämistä reaktoriin. Pumput eivät voi pumpata seosta, jolla on liian suuri kuiva-ainepitoisuus. Yleensä raja on korkeintaan 20 m-%, mutta se riippuu paljon kuiva-aineen esikäsitelystä. Jäteveden lietteessä kuiva-aineen osuus voi olla 40 m-%. (Kruse 2008, 417.)

Pumpun toimintaan vaikuttaa myös käytetty katalyytti. Heterogeeniset katalyytit, eli aktiivihiili ja metallit, ovat raskaita pumpulle, mikä pitää ottaa huomioon syötteen kuiva-ainepitoisuutta päätettäessä. Homogeeniset katalyytit eli alkalimetallit sen sijaan liukenevat veteen, eivätkä aiheuta merkittävästi lisää työtä. (Adar et al. 2020, 8.)

Kuiva-ainepitoisuus tulisi saada mahdollisimman suureksi taloudellisuuden kannalta, sillä mitä pienempi kuiva-aineen määrä on sitä suurempi määrä vettä pitää lämmittää. On myös huomattava, että pumppujen energiantarve kasvaa tilavuusvirran mukana ja mitä pienempi syötteen kuiva-aineen osuus on sitä suurempi tilavuusvirta pitää pumpata, jos halutaan sama määrä tuotekaasua reaktorista.

Raaka-aine voidaan, ja yleensä pitää, esikäsitellä esimerkiksi lämmittämällä, liuottamalla, korkeapainehöyrytyksellä, elektroporaatiolla tai mekaanisella pienennyksellä, jolloin pumppaaminen tai kemialliset reaktiot tapahtuvat helpommin. Mitä menetelmiä käytetään, riippuu käytetystä raaka-aineesta ja voimalaitoksen koosta. (Kruse 2008, 433.)

Pumppujen toiminta ei kuitenkaan tällä hetkellä rajoita teknologian käyttöä koska 20 m-%:n kuiva-ainepitoisuus yleensä tukkii putket.

4 JÄTEVEDEN LIETE

Jäteveden liete on yksi mielenkiintoisimmista raaka-aineista ylikriittiselle vesikaasutukselle. Se on veden puhdistamisessa syntyvä jätevirta, jonka vesipitoisuus voi olla jopa 90 % sen massasta. Sen kuivattaminen siis kuluttaa erittäin paljon energiaa, jopa muihin biomassoihin verrattuna. Lisäksi se on erittäin suuri jätevirta, Japanissa se kattoi 20 % teollisuuden päästöistä vuonna 2013. Turkissa noin 50 % jäteveden käsittelykustannuksista kuluu lietteen käsittelyyn ja aiheuttaa noin 40 % jäteveden puhdistuksen hiilidioksidipäästöistä. (Sawai et al. 2013, 82; Adar et al. 2016, 430.)

Jäteveden liete on koostumukseltaan vaihteleva, mutta se koostuu pääosin hiilihydraateista kuten selluloosa ja hemiselluloosa, ligniiniä sisältävistä aromaattisista yhdisteistä ja proteiineista. Se sisältää myös ravintoaineita kuten kalium, typpi, fosfori ja eri metallit. Proteiinit ja ligniini ovat huonosti kaasuuntuvia ja myös haittaavat muiden aineiden kaasuuntumista, mutta jotkin sen sisältämät ravintoaineet kuten kalium vastaavasti voivat katalysoida kaasutusreaktiota. (Adar et al. 2020, 4-6; Kruse 2008, 425-427.)

Boukis et al. (2016, 12, 148) tutkivat jäteveden lietteen kaasutusta laboratoriolaitteistolla ja VERENA pilottilaitoksella. He käyttivät lietettä kahdelta eri vedenpuhdistuslaitokselta. Kaliumkarbonaattia lisättiin kaasutuksen tehostamiseksi. Laboratoriovälineillä stabiili operaatio saatiin aikaiseksi, kun kuiva-ainepitoisuus oli 17 m-% ja hiilen kaasutustehokkuudeksi saatiin parhaimmillaan 80 %. Suoloista noin 50 % saatiin erotettua eikä merkittävää korroosiota havaittu. Tämä johtui reaktorimateriaalista: alloy 602.

Ensimmäisessä pilottikokeessa kaasutus oli tarkoitus tehdä 11,8 m-%:lla kuiva-ainetta, mutta lisäveden syöttämistä ei pystytty lopettamaan, tosin raportti ei kerro syytä. Syötteen viskositeetti oli korkea VERENA:n laitteistolle ja aiheutti jatkuvia painepiikkejä korkeapainepumpussa, mutta koska VERENA:ssa syöte ja lisävesi pumpataan eri pumpuilla, se ei ole syynä lisäveden käyttöön. Kuiva-ainepitoisuudeksi tuli 9,6 m-%. Syötteen ja lisäveden

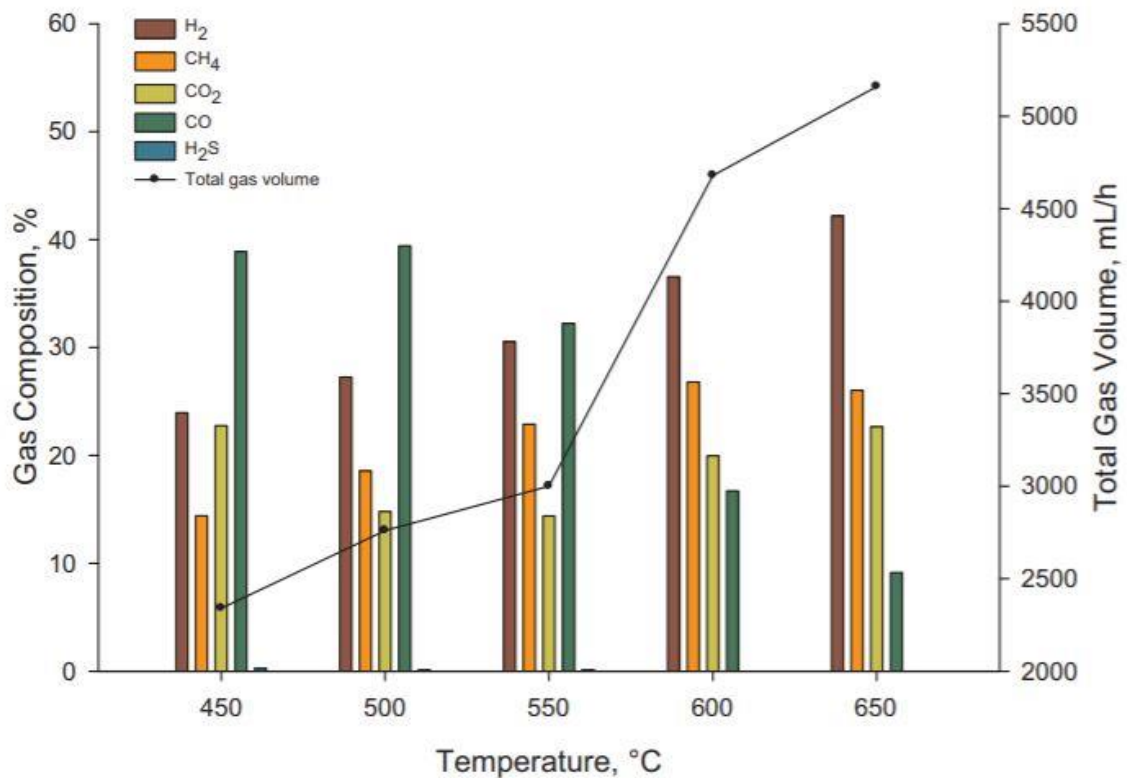
kokonaismassavirta oli 56,6 kg/h, reaktorin lämpötila 660 °C ja paine 28 MPa. Tuotekaasuja tuli 1,8 Nm³/h, mistä vetyä oli 19 vol-% ja metaania 40 vol-%. Yksikkö Nm³/h tarkoittaa tilavuusvirtaa normaalitilassa, mutta tutkimus ei mainitse miten normaalitila määriteltiin. Yksi yleinen määritelmä on 0 °C ja 101 325 Pa. Hiilen kaasutustehokkuudeksi saatiin 53,5 %. Tervan muodostuminen oli ongelma tuotekaasun laadulle, poistoveden laadulle ja prosessin stabiiliudelle. Suolanerotusjärjestelmä koki korkeaa eroosiota. Koe jouduttiin lopuksi lopettamaan koska esilämmitin tukkeutui likaantumisen johdosta 9 tunnin jälkeen. (Boukis et al. 2016, 114-115, 118, 148-149.)

Toisessa pilottikokeessa kuiva-ainepitoisuus vähennettiin arvoon 7,49 m-%, jotta lietteen viskositeetin aiheuttamilta painepiikeiltä vältyttäisiin. Syötteen massavirta oli 50 kg/h, reaktorin lämpötila oli 640 °C ja paine 27 MPa. Tuotekaasuja oli 1,299 Nm³/h, mistä vetyä oli 30 vol-% ja metaania oli 34 vol-%. Reaktori pysyi stabiilina 7,7 tuntia. Korroosiota havaittiin reaktorissa. Suolojen erottaminen parantui. Hiilen kaasutustehokkuus oli 57 %, mikä on pienempi kuin laboratorioskokeissa. Pienenemisen syyt vaativat lisätutkimusta. Tervojen muodostumista havaittiin reaktorissa. Koe jouduttiin keskeyttämään koska korkeapainejärjestelmä alkoi tukkeutua ja lopuksi lopetettiin koska reaktorin paine alkoi tippua esilämmittimessä olevan vuodon takia. (Boukis et al. 2016, 135-136, 139, 149-150.)

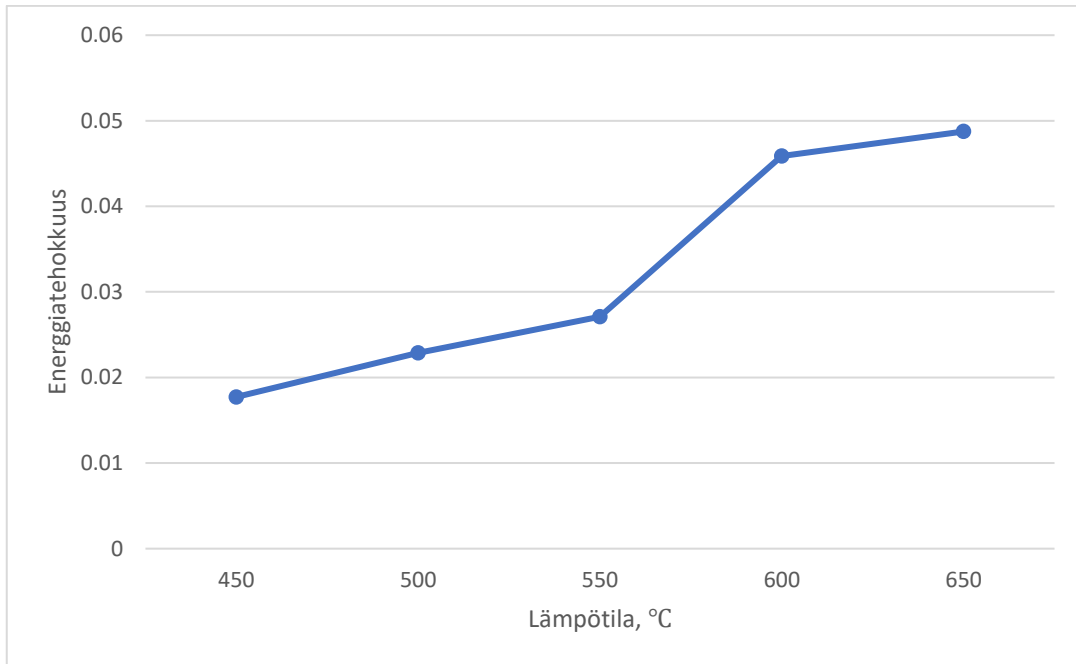
VERENA:n ensimmäisen kokeen energiatehokkuudeksi yhtälöllä 3 saadaan 0,78, kun oletetaan 80 % lämmönkierrätysaste, joka VERENA laitokselle mainittiin Boukisin & Stollin (2021, 10) artikkelissa. Toiselle kokeelle saadaan 0,60 samalla oletuksella. Vaikka toisella kokeella hiilen kaasutustehokkuus oli parempi ja vedyn osuus suurempi, sen energiatehokkuus oli huonompi pienemmän kuiva-ainepitoisuuden takia.

Adar et al. (2020, 6) tutkivat jäteveden lietteen kaasutusta tubulaarisessa reaktorissa, kun syötteen tilavuusvirta on 1,5 m³/h. Heidän tutkimustaan arvioidessa on huomattava, että he ilmaisivat kuiva-aine- ja katalyyttipitoisuudet epäselvästi. He selvittivät tuotekaasun koostumusta lämpötilan noustessa yhden massaprosentin kuiva-ainepitoisuudella ja 25 MPa:n paineella, mikä on esitetty kuvassa 4 (Adar et al. 2020, 6). Tutkimus ei kerro tuotekaasun tilaa mittauksessa, joten oletettavasti se mitattiin 25 °C:een lämpötilassa ja 1 atm:n paineessa, sillä se ei voinut olla 25 MPa:n paineessa koska silloin hiiltä olisi enemmän

tuotekaasussa kuin syötteessä. Vedyn osuus nousee miltei lineaarisesti lämpötilan kanssa välillä 450-650 °C. 450 °C:een lämpötilassa vedyn osuus on 24 vol-% ja 650 °C:een lämpötilassa se on 42 vol-%. Metaanin osuus nousee 600 °C:seen saakka, missä se jää paikalleen. Metaanin osuus 450 °C:een lämpötilassa on 14 vol-% ja 650 °C:een lämpötilassa 26 vol-%. Tuotekaasujen määrä nousee tasaisesti 450-550 °C:een välillä, mutta nousee paljon jyrkemmin 550-650 °C:een välillä. Tuotekaasujen määrä 450 °C:een lämpötilassa on 2,35 l/h ja 650 °C:een lämpötilassa 5,2 l/h. Vastaavat energiatehokkuudet on esitetty kuvassa 5, joissa on oletettu 75 % lämmönkierrätysaste. Energiatehokkuuden arvot ovat pieniä pienen kuiva-aineosuuden takia. Energiatehokkuus kasvaa lämpötilan mukana 600 °C:een saakka, missä se jää paikoilleen. Energiatehokkuuden arvo on parhaimmillaan 0,05. Tutkimuksessa ei sanota tuliko korroosiota tai muita haittavaikutuksia.

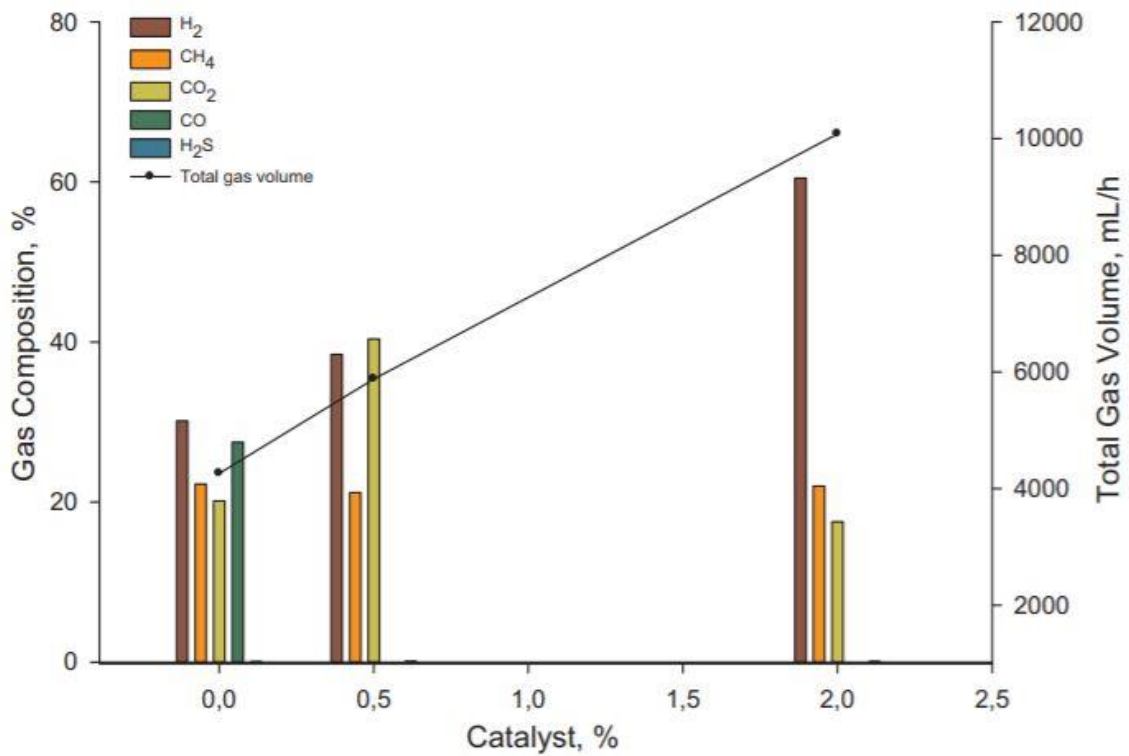


Kuva 4. Jäteveden lietteen tuotekaasukoostumuksen riippuvuus lämpötilasta (Adar et al. 2020, 6).

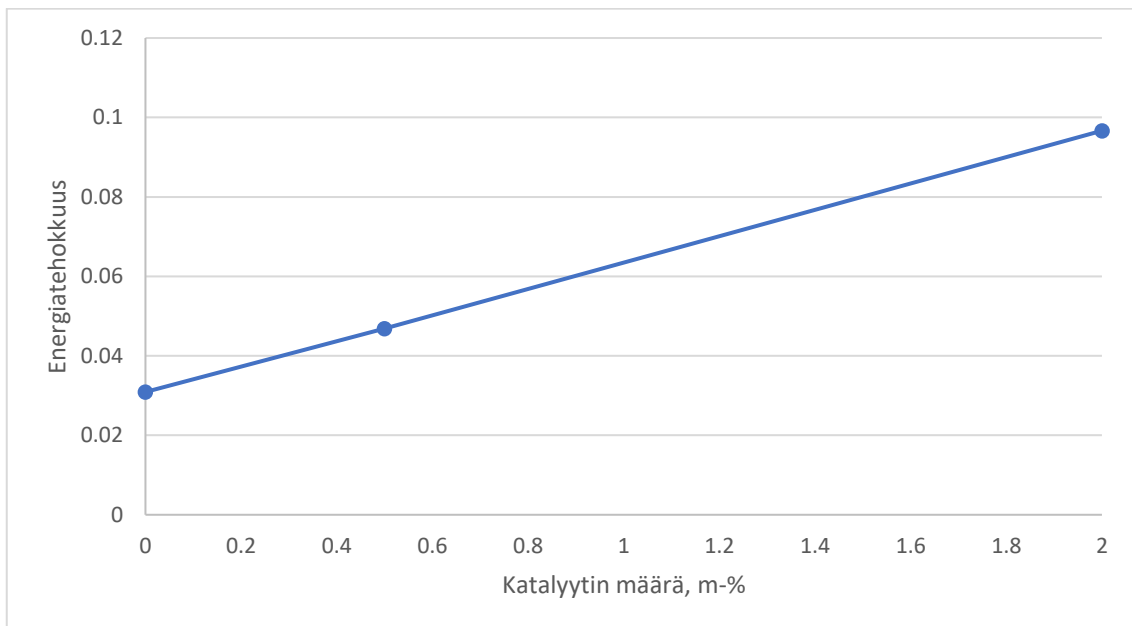


Kuva 5. Jäteveden lietteen energiatehokkuuden riippuvuus lämpötilasta.

Adar et al. (2020, 6-7) koittivat myös kuiva-ainepitoisuuden ja katalyyttien vaikutusta kaasuntuotantoon. Kuiva-ainepitoisuuden testaus ei kuitenkaan ole käyttökelpoinen sillä reaktori oli liian pieni kaasutusreaktion loppuun viemiseen. Tuotekaasun määrä sekä vety ja metaaniosuudet laskivat sen johdosta. Katalysoinnin vaikutusta testattiin kaliumhydraatin kanssa 2 m-%:n kuiva-aineosuudella ja 650 °C:een lämpötilassa. Katalyyttiä laitettiin 0,5 % ja 2 % syötteen määrästä. Tulokset nähdään kuvassa 6. Tuotekaasujen määrä nousee lineaarisesti, 4200 ml/h kun katalyyttiä ei ole, 10 100 ml/h kun katalyyttiä on 2 %. Metaanin osuus pysyy samana, 21 vol-%, mutta vedyn osuus kasvaa miltei lineaarisesti. Se on 30 vol-% ilman katalyyttiä, 60 vol-% kun katalyyttiä on 2 %. Katalyytin vaikutus energiatehokkuuteen esitetään kuvassa 7. Energiätehokkuus nousee lineaarisesti katalyytin määrän kanssa ja on taas pieni. Suurin energiatehokkuus tulee, kun katalyyttiä on 2 %, jolloin se on 0,1 mikä on kaksinkertainen, kun verrataan energiatehokkuuteen ilman katalyyttiä. Syynä on luultavasti kaksinkertainen kuiva-aineen massaosuus. Kun katalyyttiä on 0,5 %, energiatehokkuus on pienempi kuin yhden prosentin kuiva-ainepitoisuudella ilman katalyyttiä. Adar et al. mukaan kaasutus ei ehtinyt loppuun asti reaktorissa, mikä on luultavasti syynä pienempään energiatehokkuuteen.



Kuva 6. Jäteveden lietteen tuotekaasun riippuvuus katalyytin määrästä (Adar et al. 2020, 7).



Kuva 7. Jäteveden lietteen energiatehokkuuden riippuvuus katalyytin määrästä

Sawai et al. (2013, 83-84) tutkivat panosreaktorin käyttöä jäteveden lietteen kaasutukseen. He perustelivat valintaa sillä, että panosreaktori ei kärsi tukkeutumisongelmista kuten jatkuvasyöttöiset reaktorit ja siten se voisi olla houkutteleva valinta jäteveden lietteen käsittelyyn.

Reaktori oli tehty teräksestä ja siihen laitettiin titaanisus korroosion estämiseksi. Tutkimus suoritettiin laittamalla reaktoriin 225 g ionitonta vettä ja 2 m-% veden määrästä jäteveden lietettä standardioloissa. Reaktoriolosuhteet nostettiin 600 °C:een lämpötilaan ja 23 MPa:n paineeseen, missä reaktiota pidettiin viipymisajan verran.

Ilman katalyyttiä saatiin 9.8 mol/kg_{kuiva-aine} tuotekaasuja, mistä 60 mol-% oli vetyä ja 14,4 mol-% oli metaania. Hiilen kaasutustehokkuus oli 13 %. Kaasujen määrä kasvoi viipymisajan kanssa 60 minuuttiin asti, jolloin se ei enää muuttunut. Käyttämällä pelkistettyä nikkelikatalyyttiä kaliumkarbonaatin kanssa, molempia 10 % lietteen massasta, saatiin 19,5 mol/kg_{kuiva-aine} tuotekaasua, mistä 51 mol-% oli vetyä ja 10 mol-% metaania. Hiilen kaasutushyötysuhde oli 27 %. Käyttämällä pelkästään nikkeliä, 200 % lietteen massasta, saatiin 26 mol/kg_{kuiva-aine} tuotekaasua, mistä 58 mol-% oli vetyä ja 15 mol-% oli metaania. Hiilen kaasutustehokkuus oli noin 30 %. (Sawai et al. 2013, 85, 87-88.)

Vastaavat energiatehokkuudet ovat: 0,06; 0,09 ja 0,16. Laskuissa oletettiin 75 % lämmönkierrätysaste, vaikka varsinaisessa tutkimuksessa lämmön talteenottoa ei ollut. Selvästi täydellisesti katalysoidun reaktion takaaminen parantaa tuottoa, mutta hiilen kaasutustehokkuus on edelleen pieni VERENA:an verrattuna ja energiatehokkuudet ovat edelleen hyvin pieniä.

Sawai et al. (2013, 88) saama hiilen kaasutustehokkuus on paljon pienempi kuin osalla jatkuvasyötteisistä reaktoreista, mikä voi olla 50-60 % luokkaa. Etuna toki on, että jatkuvasyötteisillä reaktoreilla 30 % hiilen kaasutustehokkuudella laitos tukkeutuisi paljon useammin, mutta panosreaktorilla se vain huonontaa energiatehokkuutta ja lisää poistoveden puhdistuskustannuksia. Sen sijaan Sawai et al. saama vedyn kaasutustehokkuus, eli vedyn määrä tuotekaasussa jaettuna vedyn määrällä raaka-aineessa, on parhaimmillaan 80 %, joten suuri osa raaka-aineen vedystä saatiin hyödynnettyä, tosin vesi-kaasu-siirtoreaktion takia osa vedestä voi myös muodostaa vetyä.

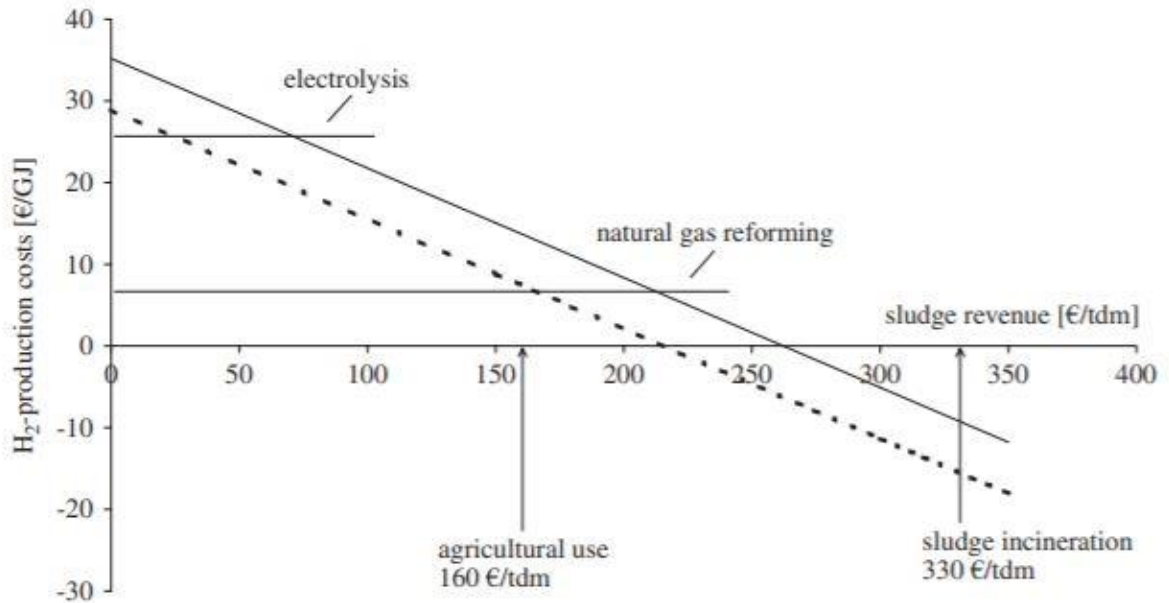
Reaktorissa tapahtui korroosiota. Titaania löytyi reaktiotuoteneiteistä, mikä oletettavasti tuli reaktorin seinistä. Myös molybdeeniä löytyi, mitä ei ollut reaktoriin laitettussa lietteessä. Koska ylikriittinen vesi on pelkistävä, korroosio ei luultavasti tapahtunut happojen muodostumisella, vaan kaasutuksesta muodostuneen hiilidioksidin liukenemisella. Katalyyttien

käyttö lisäsi reaktiotuotosten metallimääriä, nikkelin noin kahdeksankertaiseksi ja molybdeenin noin 1240-kertaiseksi. Nikkeli tulee luultavasti katalyytistä, mutta molybdeeni tulee reaktorivälineiden korroosiosta. (Sawai et al. 2013, 85, 85-89, 91.)

Gasafi et al. (2008, 1088-1089, 1091-1092) arvioivat jäteveden lietteen ylikriittisen vesi-kaasutuksen kustannuksia ja vertasivat tuotetun vedyn hintaa kilpailevien vedyn tuottotekniikoiden, elektrolyysin ja maakaasun reformoinnin, kanssa. Laitoksen syötteen massavirta on 5 t/h, kaasutustehokkuus on 100 %, kuiva-ainepitoisuus on 20 %, paine on 28 MPa, reaktorin lämpötila on 600 °C ja lämmönsiirtimen hyötysuhde on 75 %. Laitoksen vesi lämmitetään tuotetulla metaanilla ja maakaasulla. Lietteiden kaasutusreaktio mallinnettiin glukoosina. Laitoksen kustannuskategoriat olivat minimivoittotavoite, velan lyhennys, polttoainekustannukset, korjaus- ja käyttökulut. Jäteveden liete lasketaan negatiivisena kustannuksena eli laitokselle maksetaan sen hävittämisestä. Investointikustannukset arvioitiin kirjallisuudesta. Arvoksi saatiin 14,1 M€. Muuttuvat käyttökustannukset ovat 8 % kiinteistä kustannuksista ja käyttöaste on 91 %. Kun laitoksen elinaika oli 10 vuotta, voittotavoitteen ja velan lyhennyksen osuudeksi tuli 67 % tuottovaatimuksista, polttoaineen 20 % ja käyttökulujen 13 %. 20 vuoden elinajalla voittotavoitteen ja velan lyhennyksen osuudeksi tulee 62 %, polttoaineen 23 % ja käyttökulujen 15 %. Investointikustannukset ovat selvästi suurin kustannus laitoksen käytössä. Polttoaine on toisena, mutta paljon pienempi.

Vedyn tuottohintaa riippuu voimakkaasti siitä, paljonko lietteiden hävittämisestä maksetaan. Vedyn tuottohintaa lietteiden hävityshinnan funktiona on esitetty kuvassa 8 (Gasafi et al. 2008, 1093). Laitoksen elinajaksi on oletettu 10 vuotta. Kuvassa on esitetty myös vedyn tuottohintaa elektrolyysillä ja maakaasun reformoinnilla sekä lietteiden hävityshinta poltossa ja maanviljelykäytössä. Katkoviiva on vedyn tuottohintaa olettaen, että laitosta varten kehitettävien osien hinta pienenee kokemuksen kasvaessa. Kokonaisvähennys on 6,3 €/GJ. Jos lietteiden hävityshinta on suurempi kuin 62 €/t_{kuiva-aine} kaasutuksessa tuotettu vety on kilpailukykyinen elektrolyysillä tuotetun kanssa. Jos lietteiden hävityshinta on suurempi kuin 211 €/t_{kuiva-aine}, tuotettu vety kilpailukykyinen maakaasun reformoinnilla tuotetun kanssa. Maanviljelykäyttöön menevän lietteiden hävityshinta on 160 €/t_{kuiva-aine} ja polton 330 €/t_{kuiva-aine}, joten tuotettu vety on kilpailukykyistä, vaikka lietteiden hävityksestä maksettaisiin vähemmän kuin maanviljelykäytössä. Keskimääräisellä lietteiden hävityshinnalla, 245 €/t_{kuiva-aine}, vedyn tuottohinnaksi tulee

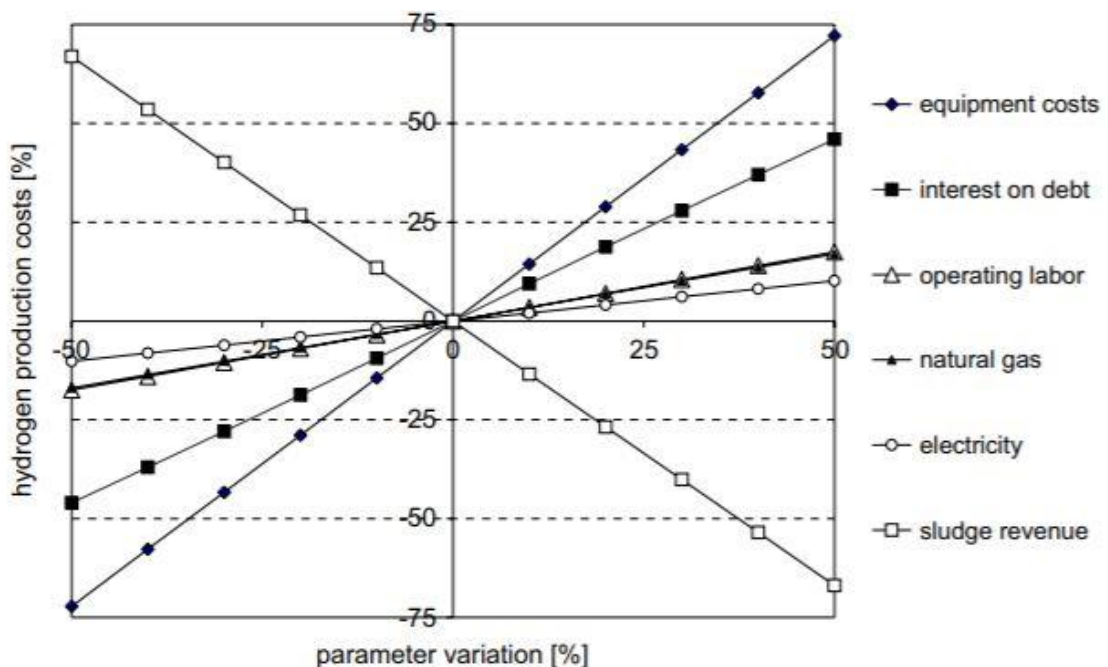
2,3 €/GJ, mikä on noin kolmannes maakaasun reformoinnilla tuotetun vedyn hinnasta: 6,82 €/GJ. (Gasafi et al. 2008, 1093.)



Kuva 8. Vedyn tuottohinta lietteen hävityshinnan [€/t_{kuiva-aine}] funktiona (Gasafi et al. 2008, 1093).

Osa Gasafi et al. tekemistä oletuksista on verrattain optimistisia. 20 % kuiva-ainepitoisuus on aika korkea jäteveden lietteelle, joten se voi vaatia kuivaamista ennen kaasutusta. Hiilen kaasutustehokkuus on 100 %, mikä on korkea näin monimutkaiselle raaka-aineelle. Tyypilliset kaasutustehokkuudet ovat 30-60 %. Syötteen määrä 5 t/h on myös paljon suurempi kuin suurimmassa osassa pilottikokeista ja Boukis et al. (2016) tutkimuksen tuloksissa hiilen kaasutustehokkuus oli pienempi pilottireaktorilla kuin laboratorioskoon reaktorilla, joten suuremmalla massavirralla kaasutustehokkuus voi olla pilottireaktoreita huonompi. Käyttöaste on luultavasti realistinen siinä määrin, että tukkeutumisten, korroosion ja eroosion aiheuttamat keskeytykset pitää saada harvinaisemmiksi, jos ylikriittistä vesikaasutuksen pääasiallinen tuotto halutaan saada vedyn myynnistä eikä jätteen hävittämisestä. Tosin pitää sen olla korkea jätteen hävittämistäkin varten. Joka tapauksessa tulokset ovat lupaavia ja osoittavat selvästi, että jos tekniset ongelmat saadaan ratkaistua, teknologia voi olla taloudellisesti kannattava. On kuitenkin huomattava vedyn hinnan herkkyyys syötteen kuiva-ainepitoisuudelle. Jos kuiva-aineen määrä puolittuisi, eli kuiva-ainepitoisuus olisi 10 %, niin voittotavoitteen pääsemiseksi lietteestä saadun hävityshinnan pitäisi kaksinkertaistua. Vedyn määrä myös vähenisi, mikä johtaisi tuottohinnan nousuun.

Gasafi et al. tekivät vedyn hinnalle herkkyyssanalyysin käyttäen lietteen hävityshintana 150 €/t_{kuiva-aine} ja muuttamalla parametreja 50 %. Herkkyyssanalyysin tulos on esitetty kuvassa 9 (Gasafi et al. 2008, 1094). Suurin vaikutus on laitoksen laitteiden hinnalla, missä 10 % muutos nostaa vedyn hintaa 14 %. Seuraavaksi tulevat lietteen hävityshinta ja velan korko, missä 10 % muutokset muuttavat vedyn hintaa 13 % ja 10 %. Pienin vaikutus on henkilöstökuluilla, maakaasun hinnalla ja sähkön hinnalla: 10 % muutos muuttaa vedyn hintaa 4 %. Gasafi et al. mukaan laitteiston hinta on hyvin epävarma. Kirjallisuudessa eri lähteiden antamat hinnat laitteistolle voivat poiketa 50 % ja kokemuksen kertyminen uusista teknologioista voi pienentää hintaa. (Gasafi et al. 2008, 1094.)



Kuva 9. Ylikriittisen vesikaasutuksen vedyn hinnan herkkyyssanalyysi (Gasafi et al. 2008, 1094).

5 MUITA PILOTTILUOKAN KOKEITA

Boukis et al. (2007) kaasuttivat myös puhdasta etanolia sekä etanolin ja maissirehun sekoitusta VERENA laitoksella. Kaliumia lisättiin syötteeseen. Kun pelkkää etanolia käytettiin, etanolin massaosuus oli 52,2 %. Reaktorin lämpötila oli 545 °C ja paine 28 MPa. Syötteen massavirta oli 20 kg/h ja lisäksi vettä syötettiin reaktoriin 80 kg/h. Kaasutustehokkuus oli 58 % ja kaasun virtausnopeus oli 14,12 Nm³/h. Hiilidioksidin erotus ei ollut riittävän tehokas

erottamaan hiilidioksidia kokonaan, joten tuotekaasu sisältää myös hiilidioksidia. Jos hiilidioksidin määrän poistaa tuotekaasusta, vedyn osuudeksi saadaan 69,4 vol-% ja metaanin osuudeksi 27 vol-%. Kaasutuksen energiatehokkuus on 3,9, jos oletetaan 80 % lämmönkierrätysaste. Puhtaan etanolin kaasutuksella saavutettiin 99 %:n hiilen kaasutustehokkuus, kun reaktorin lämpötila oli 594 °C ja keskimääräinen viipymisaika 1,6–2 min. (Boukis et al. 2007, 1014.)

Maissirehua käytettäessä siitä syntyvän lietteen viskositeetti oli liian suuri pumpulle, joten sitä piti laimentaa. Etanoli lisättiin, jotta syötteen orgaanisten aineiden pitoisuus olisi tarpeeksi suuri. Reaktorin lämpötila oli 540 °C ja paine 28 MPa. Lopullisessa syötteessä maissirehun kuiva-aineen massaosuus oli 11 % ja etanolin 11 %. Hiilen kaasutustehokkuus oli 46 % ja tuotekaasun virtausnopeus oli 3,86 Nm³/h. Vedyn osuus tuotekaasusta oli 76 vol-% ja metaanin 15 vol-%. Reaktorin energiatehokkuus oli 0,9, kun lämmönkierrätysasteeksi oletettiin 80 %. Reaktori pysyi toiminnassa 10 tuntia kuten oli suunniteltu. (Boukis et al. 2007, 1014-1015.)

Yakaboylu et al. (2018, 331, 334, 336) tutkivat vehnätärkkelyksen kaasutusta leijupetireaktorissa. He tutkivat ensiksi lämpötilan vaikutusta 4,4 m-%:n kuiva-aine pitoisuudella, 24 MPa:n paineessa ja kun syötteen massavirtana oli 35 kg/h. Lopuksi syötteen massavirran vaikutusta tutkittiin kaasuttamalla, kun massavirta oli 25 kg/h ja lämpötila oli 600 °C. Lämmönkierrätysaste on 66 %. Tulokset ja niiden energiatehokkuudet on esitetty taulukossa 1. Kun syötteen massavirta \dot{m}_s on 35 kg/h, vedyn ja metaanin osuudet sekä hiilen kaasutustehokkuus ovat pieniä, tosin kasvavat lämpötilan kanssa. Energiatehokkuudet ovat sen vuoksi pieniä: 0,02-0,07. Kun massavirta on 25 kg/h, kaikki arvot paranevat, mikä viittaa siihen, että kaasutusreaktio ei ehtinyt mennä loppuun asti (Yakaboylu et al. 2018, 330-342). Tosin koska vedyn osuus on edelleen pieni, kaasutus ei välttämättä edelleenkaan ehtinyt loppuun asti. Energiatehokkuudeksi tulee 0,18.

Taulukko 1. Yakaboylu et al. (2018, 334, 336) tuotekaasun riippuvuus lämpötilasta massavirrasta ja vastaavat energiatehokkuudet.

	T [°C], $\dot{m}_s = 35$ kg/h			$\dot{m}_s = 25$ kg/h, T = 600 °C
	500	550	600	
H ₂ [mol-%]	8	7	7	15
CH ₄ [mol-%]	4	5	11	17
Tuotekaasu [mol/kg _{kuiva-aine}]	9	10	16	26
Hiilen kaasutustehokkuus [%]	28	31	48	74
η_e	0,02	0,03	0,07	0,18

Yakaboylu et al. (2018, 338-340) tekemä koe kohtasi myös joitakin teknisiä ongelmia. Pienellä massavirralla kaasuntuotanto ja reaktorin lämpötila vaihtelivat paljon. Syyksi epäillään, että virtausnopeus oli liian pieni petiaineen leijuttamiseen. He koittivat seuraavaksi kaasutusta, kun syötteen massavirta on 45 kg/h, mutta kaasua tuli liian paljon, jolloin neste-kaasuerottimen paine nousi ja osa tuotekaasusta lähti poistoveden mukana. He koittivat myös katalyyttien käyttämistä natriumkloridin ja kaliumkarbonaatin seoksella. Reaktori toimi ongelmitta kaksi tuntia, minkä jälkeen paine nousi jyrkästi. Syyksi paljastui lämmönsiirtimen vastapaineventtiilin tukkeutuminen reaktorin poistovedessä tulleiden suolojen ja syötteen esilämmityksessä muodostuneiden pyrolyysijäänteiden jäätyä sinne.

Leijupetireaktoreissa massavirran ja leijutusnopeuden kytkös rajoittaa reaktorin käyttöä suunnittelupisteestä poikkeavilla massavirroilla, tosin pienemmän määrän raaka-ainetta voi edelleen kaasuttaa käyttämällä pienempää kuiva-aine pitoisuutta. Se vain ei ole taloudellista.

6 KAUPALLISTUMISEN ONGELMAT JA TULEVAISUUS

Ylikriittisen vesikaasutuksen kaupallistumisen tiellä on kolme merkittävää ongelmaa:

1. Ristiriitaiset vaatimukset prosessin optimoinnissa
2. Suurten investointikustannusten ja monimutkaisten kemiallisten reaktioiden johdosta kallis ja aikaa vievä tuotekehitys

3. Suuri investointikustannus ja kohtalainen lämmöntarve kehottaa käyttämään vaihtoehtoisia teknologioita helpommin hyödynnettävillä raaka-aineilla, ellei ulkoista painostusta ole

Kuten tässä työssä on jo monessa kohtaa tullut ilmi kaasutusprosessin vaatimukset ovat hyvin ristiriitaisia keskenään, joten optimaalisen prosessin löytäminen tulee olemaan pitkän kehitystyön takana.

Ristiriitaiset prosessivaatimukset tekevät prosessin suunnittelusta haastavaa, mutta se ei ole ainoa suurta kehitystyötä vaativa asia. Monimutkaisten reaktioiden johdosta eri raaka-aineet toimivat eri tavalla ja luovat eri reaktioympäristön. Tämä vaatii eri raaka-aineille ja kokoluokille räätälöityjä ratkaisuja (Boukis & Stoll 2021, 13). Laboratoriokokeet pitää tehdä eri raaka-aineilla ja teknologioilla, ja pilottilaitokset pitää tehdä oikeilla kokoluokilla ja selvittää niiden toiminta eri raaka-aineilla, jotta löydetään kaupalliseen tarkoitukseen sopiva teknologia. Suurten investointikustannusten takia teknologian kehitys on kallista ja aikaa vievää, ja pilottilaitoksia on tehty vähän teknologian monimutkaisuuteen verrattuna. Lisäksi ne ovat eri kokoluokissa.

Tehtyjä laitoksia on esimerkiksi: VERENA laitos, jossa syötteen määrä on 100 kg/h; Elliot et al. tekivät kiinteää katalyyttipetiä käyttävän laitoksen, jonka syötteen määrä on 35,7 kg/h; General Atomics on tehnyt kaasutus- ja hapetusjärjestelmän, jonka syötteen määrä on 200 kg/h; Yakaboylu et al. käyttivät leijupetireaktoria, jonka syötteen määrä on 50 kg/h, ja SKLMF teki aurinkovoimalla toimivan leijupetireaktorin, jonka syötteen määrä on 1000 kg/h (Boukis et al. 2007; Elliott et al. 1999; Hong & Spritzer 2002, 18; Yakaboylu et al. 2018; Chen et al. 2019). Kaikki mainituista laitoksista, jotka raportoivat kohdatuista teknisistä ongelmista, tai niiden puutteesta, kokivat ongelmia joillain parametreilla, tyypillisesti kuiva-ainekonsentraatiota lisätessä tai katalyyttiä laittaessa. Laitosten teknologiat poikkeavat toisistaan samoin kuin tutkimuksissa käytetyt raaka-aineet. Teknologian jatkokehitys vaatii uusien laitosten tekoa, jotta olemassa olevista laitoksista löytyneet ongelmat saadaan korjattua. Uusista laitoksista voi tietenkin löytyä muita ongelmia. Koska vesi on ylikriittistä, laitosten investointikustannukset ovat suuret ja laitosten lämmöntarve on melko suuri, mikä tarkoittaa, että pilottireaktorit ovat kalliita tehdä ja käyttää. Laboratoriokokeita onkin tehty

paljon, osaksi kaasutuksen tutkimiseksi, osaksi koska ne ovat vain halvempia. Teknologian kehitys tulee olemaan kallista ja aikaa vievää. Toisaalta sen tutkiminen on lisääntymässä (Boukis & Stoll 2021, 2).

Ylikriittisen vesikaasutuksen suuret investointikustannukset tulevat mahdollisesti olemaan este tutkimisen lisäksi niiden käytölle. Gasafi et al. (2008, 1092) arvioivat laitoksen investointikustannusten ja minimivoittotavoitteen muodostavan 60-70 % tuotetun kaasun tuotto-vaatimuksista. Veden lämmitys maakaasulla muodostaa 20 %. Se on merkittävä este teknologian käytölle, jos muita vaihtoehtoja on olemassa. Lisäksi investointikustannukset ovat vielä hyvin epävarmoja.

Ylikriittisellä vesikaasutuksella on myös merkittäviä etuja. Raaka-ainetta ei tarvitse prosessin toimimiseksi kuivata. Sen kaikki päästöt ovat hallittuja: kaikki päästöt ovat joko nesteessä tai tuotekaasupulloissa, mikä tarkoittaa, että joistain päästörajoitteiden muutoksista ei tarvitse huolehtia. Tosin jätevirrat pitää silti puhdistaa. Ylikriittinen vesikaasutus erottaa suolat ja kaasut, mitkä ovat edelleen hyödyllisiä, poistovedestä. Se tekee synteettisen kaasun yhdessä prosessissa. Muuta prosessia ei tarvita, ellei kaasun koostumusta haluta muuttaa. Jätteiden hävityksessä sillä on myös etuja. Ylikriittinen vesi voi hajottaa suuren osan orgaanisia aineita, jopa joitakin mitä ei tällä hetkellä muuten hajoteta. Özdenkçi et al. (2019, 11) mukaan sillä voisi hajottaa muusta kuin puusta tulevan mustan lipeän, jolloin musta lipeä saataisiin kokonaan hajotettua. Ylikriittinen vesi tappaa bakteerit ja virukset, ja hajottaa myrkylliset aineet kuten prionit, antibiootit ja hormonit. Sen käsittelynopeus on korkea verrattuna anaerobiseen mädätykseen, jolloin sen käsittelymäärää voi lisätä helpommin ja käsitte-lyn tehdä paikallisesti (Adar et al. 2016, 432). Ylikriittinen vesikaasutuksen tapahtuu pienemmässä lämpötilassa kuin perinteinen kaasutusprosessi, jolloin siinä on mahdollista käyttää toisen prosessin hukkalämpöä (Adar et al. 2016, 432).

Vähäarvoisen raaka-aineen ja reaktiotuotteen takia prosessista oletetaan tulevan keskikokoisia, paikallisen raaka-aineen kuten jätteen käsittelyyn tarkoitettuja, laitoksia (Boukis & Stoll 2021, 1, 13). Ylikriittistä vesikaasutusta on ehdotettu käytettäväksi biojalostamon osana, joko pyrolyysi- tai nesteytysprosessin jätevirran tai kemian tuotantolaitoksen jätevirran kaasutukseen (Özdenkçi et al. 2019, 11; Elliott et al. 1999, 879; Rodriguez Correa & Kruse

2018, 586; Okolie et al. 2020, 11-12). Koska ylikriittisen vesikaasutuksen lämpötila on tarpeeksi pieni teollisuuden hukkalämmön käyttämiseen veden lämmitykseen, laitos tarvitsee vähemmän tai ei yhtään muuta lämmitystä. Silläkin on omat ongelmansa. Elliott et al. (1999, 881) tutkivat kemiallisen tuotantolaitoksen jätevirran puhdistamista alikriittisellä katalysoidulla vesikaasutuksella, kun heidän reaktorinsa kaasutustehokkuus pieneni. Syyksi paljastui tehtaan jäteveden sulfaattipitoisuuden nouseminen, mikä reagoi katalyytin kanssa. Biojalostamossa pitää varmistua, että vesikaasutuksen syöte ei muutu liikaa tai muutoksiin pitää varautua.

Tämänhetkinen tutkimuksen tila on, että ongelmat ja niiden syyt tunnetaan, mutta ratkaisut miltei kaikkiin ongelmiin ovat vielä työn alla. Leijupetireaktori ratkaisee osan ongelmista, mutta ei kaikkia. Pienillä kuiva-ainekonsentraatioilla kaasutus on sujunut ongelmitta, mutta suurilla konsentraatioilla kaasutustehokkuus pienenee ja usein putket tukkeutuvat, mikä on kaupallisen hyödyntämisen kannalta luultavasti suurin ongelma. Energiatehokkuudet ovat suurimmalla osalla laitoksista pieniä. Ainoastaan VERENA:lla etanolin kaasutuksella tuli yli yhden: 3,9. Monimutkaisempien raaka-aineiden kaasutuksella paras tuli VERENA:lla jäteveden lietteen kanssa: 0,78. VERENA:n tuloksia lukuun ottamatta paras energiategokkuus oli leijupetireaktorilla: 0,2. Kaupallista hyödyntämistä varten energiategokkuudet pitää saada paljon korkeammiksi.

Tämänhetkiselä tiedolla voitaisiin mahdollisesti tehdä pientä kuiva-ainepitoisuutta käytävä, jätteen hävittämiseen tarkoitettu reaktori, missä tuotekaasut ovat sivutuote. Se tuskin kuitenkaan olisi kilpailukykyinen nykyisten käsittelymenetelmien kanssa, mutta se voisi täydellisemmin hävittää jätteen. Jos kaasutustehokkuus on korkea, tervaa ja pyrolyysijäänteitä tulee vähän, jolloin tukkeutumista ei tapahdu. Teollisuuden hukkalämmön käyttäminen pienentäisi lämmityskustannuksia, mikä tulisi tarpeeseen sillä mikään tässä työssä esitetyistä laitoksista ei tuottanut omaa lämmitys tarvettaan vastaavaa määrää kaasua jäteveden lietteellä tai muulla monimutkaisemmalla raaka-aineella. Pieni syötteen kuiva-aineisuus vähentäisi energiategokkuutta entisestään. Lisäksi investointikustannukset ovat vielä suuret. Laitos voi kuitenkin olla ympäristöystävällisempi kuin muut tekniikat hallittujen jätevirtojen ja täydellisemmän hävittämisen takia.

Chen et al. (2019, 67-69) tutkivat aurinkolämmityksen käyttöä ylikriittisen vesikaasutuksen veden lämmitykseen. Tutkimuksen perusteella sähkön käyttäminen veden esilämmitykseen tuplaa hiilidioksidipäästöt, jos tuotekaasun hiilidioksidia ei varastoida. Varastoiminen tuottaa negatiivisia päästöjä, mutta sähkölämmityksen käyttö aiheuttaa enemmän päästöjä kuin varastoiminen poistaa. Vaikutus varmasti lisääntyisi, jos koko lämmitysenergia tuotettaisiin saastuttavalla fossiilisella polttoaineella, kuten maakaasu, aurinkovoiman sijaan. Lämmitystavan voi kuitenkin valita vapaasti, joten teknologia voi olla hyvin ympäristöystävällinen.

Ylikriittisen vesikaasutuksen tulevaisuuden tilanne riippuu teknologian kehityksen lisäksi ennen kaikkea siitä mitkä lopulliset investointikustannukset tulevat olemaan ja miten ympäristövaatimukset muuttuvat, tosin tarpeeksi suuri teknologian kehitys yksinään voi tehdä siitä kaupallisesti kannattavan joihinkin tarkoituksiin. Teknologia luultavasti toimii parhaiten hankalasti hyödynnettävien raaka-aineiden hyödyntämisessä ja aloilla missä se saa sivutuottoja tai etuja. Yksi ala on jätteiden hävitys, missä laitokselle maksetaan raaka-aineen hävittämisessä, ja tehtaiden jätevirran siivous, missä vastaavaa teknologiaa joudutaan käyttämään ympäristövaatimusten noudattamiseksi. Toinen merkittävä etu on raaka-aineen kiertäminen, sillä toimivassa ylikriittisessä vesikaasutuksessa raaka-aine hajoaa helposti hyödynnettäviin tuotevirtoihin. Ympäristövaatimukset luultavasti kehittyvät enemmän kiertotalouden suuntaan, jolloin tästä tulee kilpailuetu. Negatiivisten hiilipäästöjen tuotosta voi tulla etu, joko valtion tuen kautta tai hiilidioksidimarkkinoiden syntymisellä. Helpommin hyödynnettävillä raaka-aineilla kilpailu tulee olemaan hankalaa korkeiden investointikustannusten takia. Varsinkin jos minkäänlainen valtion tuki tai ympäristöpaine ei ole painostamassa puhtaampien prosessien käyttöön. Yksi mahdollinen tulevaisuuden raaka-aine on fossiiliset polttoaineet, sillä jätevirrat ovat hallittuja ja, jos hiilipäästöt halutaan kokonaan poistaa tuotekaasusta, tuotettu metaani voidaan muuttaa vedyksi metaanin reformoinnilla. Varsinkin kun uusiutuviin energialähteisiin pohjautuva energiajärjestelmä vaatii paljon säätövoimaa, mihin kaasuturbiinit ovat yleisesti käytettyjä.

7 YHTEENVETO

Ylikriittisessä vesikaasutuksessa orgaaninen raaka-aine kaasutetaan ylikriittisessä vedessä, jolloin siitä tulee suoloja, vetyä, metaania ja jonkin verran muita kaasuja. Teknologian etuina on laaja raaka-aineiden kirjo, hallitut jätevirrat, vaarallisten aineiden neutralisointi,

kiertotalouden ajaminen, suuri käsittelynopeus, vain yhden prosessin tarve raaka-aineen käsittelyyn ja mahdollinen käyttö biojalostamon osana. Suuren investointikustannuksen ja lämmöntarpeen vuoksi teknologia ei ole yhtä kilpailukykyinen, jos sen edut eivät painosta valintaa. Tästä syystä investointi kustannuksen lopullinen määrä ja ympäristöarvojen kehittyminen ovat tärkeitä prosessin lopullisen käytön määräämisessä. Siitä huolimatta teknologian kehitys voi itsestään tehdä siitä kannattavaa aloilla, joissa sillä on etuja kuten jätteiden hävittämisessä.

Teknologia on tällä hetkellä kehitysasteella, ensimmäiset pilottilaitokset on tehty ja pienillä kuiva-aine pitoisuuksilla prosessi on saatu toimimaan. Suuremmilla pitoisuuksilla prosessin toiminta on demonstroitu, mutta putkien tukkeutuminen nousee suureksi ongelmaksi ja on luultavasti suurin este kaupalliseen käyttöön. Muita ongelmia ovat korrosio, eroosio, pumpujen pumppauskyky, lämmönsiirron hyötysuhde ja lämmönkierrätysaste. Korrosio ja eroosio voidaan minimoida materiaalivalinnoilla ja reaktorin suunnittelulla. Lisäksi likaantumisen estäminen, mikä estää putkien tukkeutumista estää myös korroosiota. Pumppaustehon rajoitus tulee varmasti joillakin raaka-aineilla vastaan, mutta toistaiseksi putket yleensä tukkeutuvat ennen pumppejen maksimipumppauskykyä, joten se ei rajoita tekniikan käyttöä tällä hetkellä. Lämmönsiirron hyötysuhde ja lämmönkierrätysaste vaikuttavat voimakkaasti laitoksen taloudellisuuteen, mutta investointikustannukset muodostavat silti suurimman osan kustannuksista.

Teknologialla on lupausta, mutta se vaatii vielä mittavaa kehitystä vedyn ja metaanin kaupallista tuottoa varten, ja on vielä liian aikaista sanoa kuinka monilla raaka-aineilla ja tarkoituksilla siitä tulee kannattavaa.

LÄHTEET

Adar, E., Ince, M., Bilgili, M.S. 2020. Supercritical water gasification of sewage sludge by continuous flow tubular reactor: A pilot scale study. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123499.

Adar, E., Karatop, B., Ince, M., Bilgili, M.S. 2016. Comparison of methods for sustainable energy management with sewage sludge in Turkey based on SWOT-FAHP analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 429-440.

Boukis, N., Galla, U., Müller, H., Dinjus, E. 2007. BIOMASS GASIFICATION IN SUPERCRITICAL WATER. EXPERIMENTAL PROGRESS ACHIEVED WITH THE VERENA PILOT PLANT. Teoksessa: 15th European Biomass Conference & Exhibition.

Boukis, N., Herbig, S. & Hauer, E. 2016. Gasification of Dutch sewage sludge in supercritical water : commissioned by STOWA / NL STOWA Project number DQL 432.601 ; Final Report, Karlsruhe.

Boukis, N. & Stoll, I.K. 2021. Gasification of biomass in supercritical water, challenges for the process design—lessons learned from the operation experience of the first dedicated pilot plant. *Processes*, 9(3), 1-17.

Burgess, D.R., Jr. 2018. "Thermochemical Data" teoksessa: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard References Number 69, National Institute of Standards and Technology. [Verkkoaineisto]. [Viitattu: 7.6.2021]. [Saatavilla: <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>].

Casademont, P., García-Jarana, M.B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R., Ossa, Enrique J. Martínez de la. 2016. Supercritical water gasification: a patents review. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(3), 237-261.

Chen, J., Xu, W., Zuo, H., Wu, X., E, J., Wang, T., Zhang, F., Lu, N. 2019. System development and environmental performance analysis of a solar-driven supercritical water

gasification pilot plant for hydrogen production using life cycle assessment approach. *Energy Conversion and Management*, 184, 60-73.

de Coninck, H.C. & Revi, A. 2018. "IPCC SR15: Strengthening and Implementing the Global Response" teoksessa: IPCC Special Report Global Warming of 1.5 °C Intergovernmental Panel on Climate Change.

Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G., Phelps, M.R., Hart, T.R., Zacher, A.H., Silva, L.J. 1999. Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 6. Demonstration of Catalytic Gasification for Chemical Manufacturing Wastewater Cleanup in Industrial Plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(3), 879-883.

Gasafi, E., Reinecke, M., Kruse, A., Schebek, L. 2008. Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production. *Biomass & Bioenergy*, 32(12), 1085-1096.

Hong, G.T. & Spritzer, M.H. 2002. Supercritical water partial oxidation.

Kruse, A. 2008. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(5), 415-437.

Lemmon, E.W., McLinden, M.O. & Friend, D.G. 2018. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" teoksessa: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard References Number 69, National Institute of Standards and Technology. [Verkkoaineisto]. [Viitattu: 3.6.2021]. [Saatavilla: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>].

Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., Cansell, F. 2010. Supercritical water for environmental technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5), 583-589.

Lu, Y.J., Jin, H., Guo, L.J., Zhang, X.M., Cao, C.Q., Guo, X. 2008. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6066-6075.

Okolie, J.A., Nanda, S., Dalai, A.K., Berruti, F., Kozinski, J.A. 2020. A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109546.

Rodriguez Correa, C. & Kruse, A. 2018. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 133, 573-590.

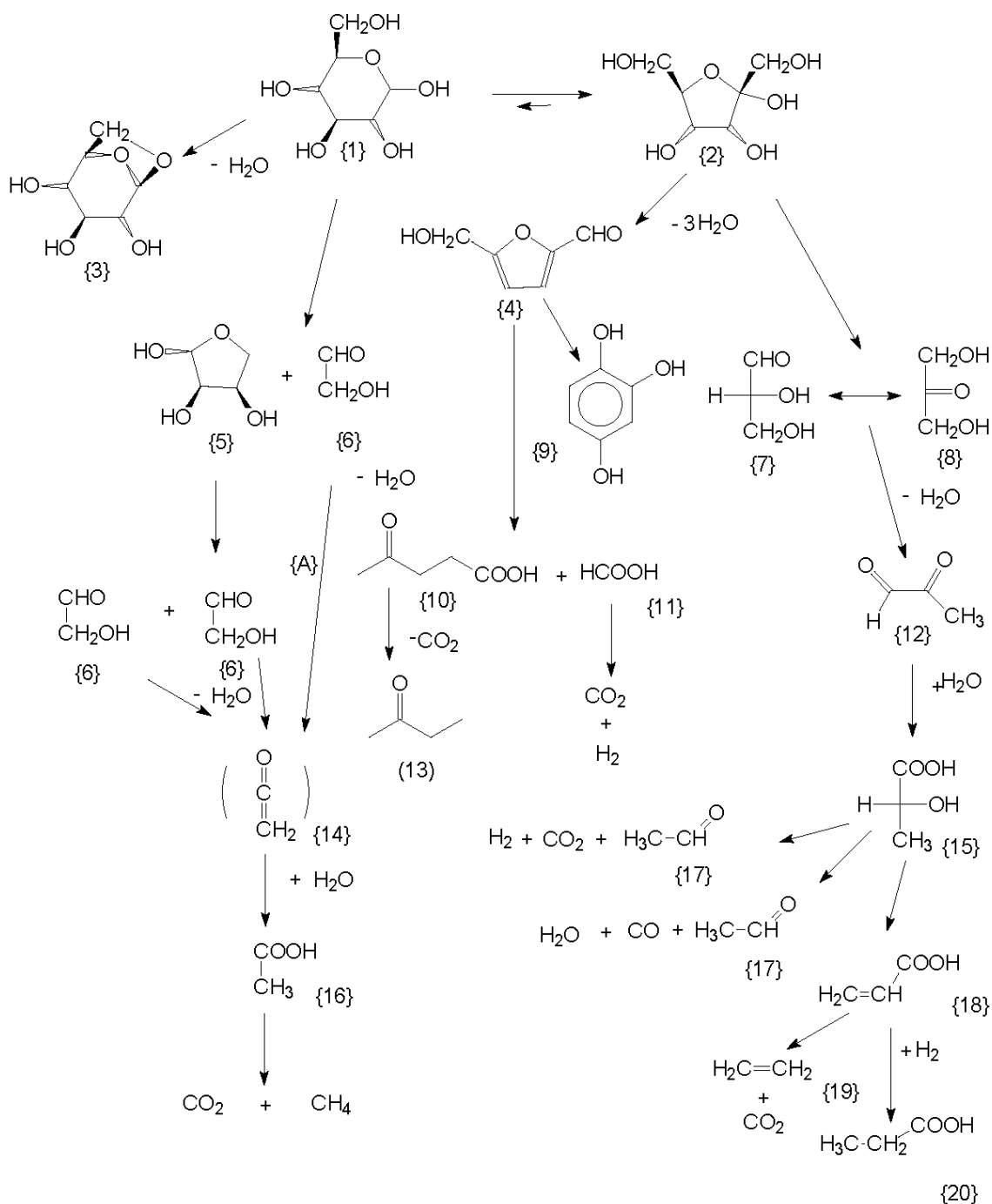
Sawai, O., Nunoura, T., Yamamoto, K. 2013. Supercritical water gasification of sewage sludge using bench-scale batch reactor: advantages and drawbacks. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16, 82-92.

Yakaboylu, O., Albrecht, I., Harinck, J., Smit, K.G., Tsalidis, G., Di Marcello, M., Anastasakis, K., de Jong, W. 2018. Supercritical water gasification of biomass in fluidized bed: First results and experiences obtained from TU Delft/Gensos semi-pilot scale setup. *Biomass & Bioenergy*, 111, 330-342.

Yakaboylu, O., Albrecht, I., Smit, K.G., Tsalidis, G., Di Marcello, M., Anastasakis, K., de Jong, W. 2016. Supercritical water gasification of biomass in fluidized bed: First results and experiences obtained from TU Delft/Gensos semi-pilot scale setup. *Biomass and Bioenergy*, 111, 330-342.

Yakaboylu, O., Harinck, J., Smit, K.G., de Jong, W. 2015. Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview. *Energies*, 8(2), 859-894.

Özdenkçi, K., De Blasio, C., Sarwar, G., Melin, K., Koskinen, J., Alopaeus, V. 2019. Techno-economic feasibility of supercritical water gasification of black liquor. *Energy*, 189, 116284.

Glukoosin ja fruktoosin reaktiopolut matalalla lämpötilalla (Kruse 2008, 422)


Compounds:

{1}	glucose	{12}	pyruvaldehyde
{2}	fructose	{13}	butanone
{3}	1,6-anhydroglucose	{14}	"ketene", ethenone
{4}	5-hydroxymethylfurfural (HMF)	{15}	lactic acid
{5}	erythrose	{16}	acetic acid
{6}	glycolaldehyde	{17}	acetic aldehyde
{7}	glyceraldehydes	{18}	acylic acid
{8}	dihydroxyacetone	{19}	ethene
{9}	trihydroxybenzene	{20}	propanoic acid
{10}	levulinic acid		
{11}	formic acid		

Selluloosan reaktiopolut korkealla lämpötilalla (Kruse 2008, 424)

