



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Miikka Saranpää

HIILIDIOKSIDIN SUORA TALTEEN-
OTTO, VARASTOINTI JA
JATKOKÄYTTÖ

STH:n LVI-integroitu DAC-yksikkö

Tekniikka
2022

TIIVISTELMÄ

Tekijä	Miikka Saranpää
Opinnäytetyön nimi	Hiilidioksidin suora talteenotto, varastointi ja jatkokäyttö
Vuosi	2022
Kieli	Suomi
Sivumäärä	54
Ohjaaja	Asseri Laitinen

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia hiilidioksidin suoran talteenoton tekniikkaa ja kerätylle hiilidioksidille varastointiin tarvittavia menetelmiä sekä kartoittaa talteen otetulle hiilidioksidille mahdollisia jatkokäytönkohteita. Tehtävänä oli myös mittaamaan varastointijärjestelmän putkisto ja löytää sopiva varastointitankki Wärtsilän Smart Technology Hub rakennukseen asennettavalle DAC-yksikölle, sen kapasiteetti arvojen mukaisesti.

Opinnäytetyön teoreettinen materiaali perustuu pääosin tieteellisiin raportteihin ja tutkimuksiin. Wärtsilän sisällä käydyissä palavereissa jaettiin tietoa ja suunniteltiin osakokonaisuutta sekä hiilidioksidin nesteyttämisprosessia varten pidettiin palaveri ulkopuolisen asiantuntijan kanssa. Hiilidioksidin talteenottolaitteiston toimittajalta tiedusteltiin prosessiarvoja, joita hyödynnetään hiilidioksidin nesteytys- ja puhdistuslaitteiston suunnittelussa. Hiilidioksidin varastointia varten sovittiin suuntaa antavat prosessiarvot nesteytysjärjestelmästä ulostulevalle hiilidioksidille, joiden mukaan pystyi suunnittelemaan varastointijärjestelmää.

Työn sisältö tarjoaa tutkimustietoa ja vertailua hiilidioksidin suoran talteenoton tekniikoista sekä adsorbtiSORBENTtien ominaisuuksien tarkastelua. Hiilidioksidin jatkokäyttöön löytyi merkittävä määrä erilaisia teollisuuden tuotteita, joista voidaan kartoittaa potentiaalisia jatkokäytönkohteita DAC-yksikön keräämälle hiilidioksidille. Hiilidioksidin varastointiin johtavalle putkistolle löytyi standardikaava painestetulle hiilidioksidille sekä hiilidioksidin varastoimista ja kuljetusta varten kolme vartenotettavaa säiliö vaihtoehtoa.

Avainsanat Hiilidioksidi, talteenotto, varastointi, jatkokäyttö

ABSTRACT

Author	Miikka Saranpää
Title	Direct Air Capture, Storage, and Utilization of CO ₂
Year	2022
Language	Finnish
Pages	54
Name of Supervisor	Asseri Laitinen

The aim of this thesis was to study the technology of direct air capture and the methods needed for the storage of the collected carbon dioxide, and to map out possible utilization products of industry for the recovered carbon dioxide. The task was also to measure the piping of the storage system and to find a suitable storage tank for the DAC unit which will be installed in the Wärtsilä Smart Technology Hub building, in accordance with its capacity values.

The theoretical material of the thesis is mainly based on scientific reports and research. During the meetings held within Wärtsilä, information was shared and a sub-assembly was planned, and a meeting was held with an external expert concerning the CO₂ liquefaction process. The supplier of the direct air capture equipment was asked about the process values that will be used in the design of the liquefied carbon purification plant. For CO₂ storage, indicative process values were agreed for the CO₂ from the liquefaction system, which allowed the storage system to be designed.

The content of the work provides research data and a comparison of direct air capture techniques as well as an examination of the properties of adsorption sorbents. For the utilization of carbon dioxide, a significant number of different industrial products were found, from which potential utilization can be identified, for the carbon dioxide collected by the DAC-unit. A standard formula for pressurized carbon dioxide was found for the pipeline leading to the storage of CO₂, as well as two viable options for the procurement of tank for the storage and transport of CO₂.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1	JOHDANTO.....	8
2	SUORA ILMAN TALTEENOTTO - DIRECT AIR CAPTURE (DAC).....	10
	2.1 Korkean lämpötilan suora ilman talteenotto (HT DAC).....	10
	2.2 Matalan lämpötilan suora ilman talteenotto (LT DAC).....	12
	2.2.1 Sorbentit	13
	2.3 Tärkeimpien DAC-tekniikoiden edut ja haasteet.....	16
3	KERÄTYN HIILIDIOKSIDIN JATKOKÄYTTÖ (CCU).....	18
	3.1 Power-to-X (PtX).....	18
	3.2 Epäorgaaniset karbonaatit.....	21
	3.3 Polymeerit.....	23
	3.4 Kemikaalit.....	26
	3.5 Hiilidioksidin suora jatkokäyttö.....	28
	3.5.1 Hiilihapotetut juomat	29
	3.5.2 Hiilidioksidi ruokateollisuudessa	30
	3.5.3 Hiilidioksidi kylmäaineena	31
	3.5.4 Hiilidioksidi hitsauksen suojakaasuna.....	32
	3.5.5 CO ₂ -sammuttimet.....	32
	3.5.6 Hiilidioksidin käyttö lääketieteessä.....	33
	3.5.7 Hiilidioksidin käyttö maataloudessa ja kasvihuoneissa	33
	3.5.8 Parannettu öljyn talteenotto (EOR).....	34
	3.5.9 Muita hiilidioksidin käyttökohteita	35
4	HIILIDIOKSIDIN NESTEYTTÄMIS- JA VARASTOINTIPROSESSI.....	36
	4.1 Kompressointi ja jäädytys.....	36
	4.2 Kuivaus	38
	4.3 Haihtuvien kaasujen poisto	39
	4.4 Putkistomateriaali	41
	4.5 Hiilidioksidin varastointi ja kuljetus.....	42

5	LAITTEISTON SUUNNITTELU DAC-YKSIKÖN HIILIDIOKSIDIN	
	VARASTOIMISEEN.....	43
5.1	LVI-integroitu DAC-yksikkö.....	43
5.2	Prosessikuvaus	43
5.3	Hiilidioksidin varastointi	44
5.3.1	Putkiston valinta.....	44
5.3.2	Hiilidioksidin varastointitankit	45
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	49
	LÄHTEET.....	50

KUVA- JA TAULUKKOLUETTELO

Taulukko 1. DAC-sorbenttien tietoja.	16
Taulukko 2. Air Liquidin tuotespesifikaatio juomien nesteytykseen.....	30
Kuva 1. Esimerkki hiilidioksidin suorasta ilman talteenotosta, joka perustuu vaihtoehtoisesti natriumhydroksidin (NaOH) ja kaliumhydroksidin (KOH) vesiliuokseen.	12
Kuva 2. Esimerkki matalan lämpötilan DAC-järjestelmästä.	13
Kuva 3. Wärtsilän kuvaus Power-to-X-mahdollisuuksista.	21
Kuva 4. Hiilidioksidista tuotettuja polymeerejä.	23
Kuva 5. Ureasta ja formaldehydistä valmistetut polymeerit ja muut kemikaalit.	25
Kuva 6. Tehostettu öljyn talteenotto-prosessi hiilidioksidilla.	35
Kuva 7. Nesteyttäminen perustuen ulkoiseen jäädytykseen.	37
Kuva 8. Kompressointi ja flash-erotus.	38
Kuva 9. Alumiinilevyinen lämmönvaihdin.	40
Kuva 10. DAC-yksikön sijainti Wärtsilä STH-rakennuksessa.	44
Kuva 11. Kannettava Offshore-kontti.	46
Kuva 12. CO2 Storage/Transport Vessel.	47
Kuva 13. Tyhjennyspumpuilla varusteltu säiliö.	48

1 JOHDANTO

Hiilidioksidia voidaan kerätä pistelähteiden lisäksi myös suoraan ilmasta. Suora ilman talteenotto (DAC) on ryhmä hiilidioksidin talteenottotekniikoita, jotka kykenevät erottamaan hiilidioksidin ilmakehästä. Yleisesti ryhmät ovat jaettuna kahteen pääluokkaan, joita ovat matalan ja korkean lämpötilan tekniikat.¹ Ilmasta kerätyllä hiilidioksidilla voidaan myös korvata fossiilinen hiili lähestulkoon kaikissa arkipäivän sekä teollisuuden tuotteissa, aina polttoaineista polymeereihin. Hiilidioksidia voidaan kerätä myös rakennusten sisäilmasta. Sisäilman hiilidioksidia keräävä DAC-yksikkö voidaan yhdistää rakennuksen LVI-järjestelmään keräämään hiilidioksidia rakennuksen ilmanvaihtoon tulevasta ilmasta. LVI-integroidun DAC-yksikön varsinainen lisäarvo asiakkaalle on sisäilman alhaisempi CO₂-pitoisuus, mikä ylläpitää ihmisten kognitiivisia kykyjä lisäten työtehokkuutta.

Talteen otettua hiilidioksidia täytyy myös käsitellä. Hiilidioksidin käsittelyn tarve riippuu siitä, mihin sitä tullaan jatkokäyttämään sekä miten se halutaan varastoida ja kuljettaa. Esimerkiksi elintarviketeollisuuteen menevän hiilidioksidin tulee olla 99,9 % puhdasta. Optimaaliset varastointi ja rahtikuljetusolosuhteet hiilidioksidille on faasin kolmoispisteen lähellä noin 7 baaria ja -55 °C, koska hiilidioksidin tiheys on kaksinkertainen verrattuna, mitä se olisi faasin kriittisessä pisteessä 73 baaria ja 31.4°C.² Faasin kolmoispisteen ja kriittisen pisteen rajojen sisäpuolella pysyttäessä hiilidioksidi on nesteen olomuodossa.

Opinnäytetyön toimeksiantaja on Wärtsilä Finland Oy ja työ tehdään X-Ahead-hankkeelle, joka pitää sisällään monien muiden kehityshakkeiden lisäksi Smart Technology Hub -rakennukseen asennettavan DAC-yksikön tuottaman hiilidioksidin mahdollisen jatkokäytön. Työn tarkoituksena oli selvittää hiilidioksidin keräys-

¹ Hyvärinen J, 2019

² Teir S, 2011

ja hyödyntämistekniikoita sekä mitoittaa ja löytää DAC-yksikön keräämälle hiili-
dioksidille varastointiin ja kuljetukseen soveltuva laitteisto.

2 SUORA ILMAN TALTEENOTTO - DIRECT AIR CAPTURE (DAC)

Suora ilman talteenotto (DAC) on ryhmä hiilidioksidin talteenottotekniikoita, jotka kykenevät erottamaan hiilidioksidin ilmakehästä. Yleisesti ryhmät ovat jaettuna kahteen pääluokkaan, joita ovat matalan ja korkean lämpötilan tekniikat. Matalan lämpötilan tekniikat perustuvat kiinteisiin sorbentti-aineisiin ja lämpöregenerointiin. Korkean lämpötilan tekniikat perustuvat hiilidioksidin imeytymiseen vesiliuoksiin.³ Suorassa ilman talteenotossa CO₂ otetaan talteen ilmakehästä, jonka hiilidioksidipitoisuus on 0,04 % ja tämä asettaa joitakin haasteita tuotteen puhtausvaatimuksille⁴. Etuna kuitenkin on se, että keräysyksikön sijainti ei ole riippuvainen esimerkiksi voimalaitoksen sijainnista, koska raaka-aineilmaa on saatavilla kaikkialla, joten keräysyksikkö voidaan helposti sijoittaa Power-to-X-prosessin yhteyteen. Perinteiset ilman talteenottomallit koostuvat kontaktialueesta, liuottimesta tai sorbentista ja regenerointimallista. Kosketusalue altistaa sorbentin ympäröivään ilmaan ja helpottaa ilmavirran kulkua moduulin läpi lisäämällä CO₂-molekyylien absorptiota tai adsorptiota. Liuotinta tai sorbenttia on oltava helppo käsitellä, sen tulee vastustaa likaantumista eikä se saa kadota prosessin aikana, koska sen ominaisuudet määrittävät prosessin kokonaisuuden.⁵

2.1 Korkean lämpötilan suora ilman talteenotto (HT DAC)

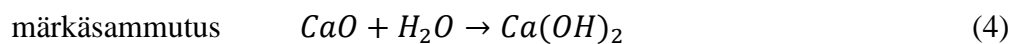
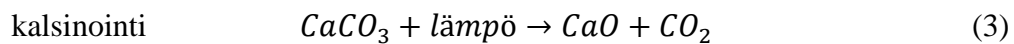
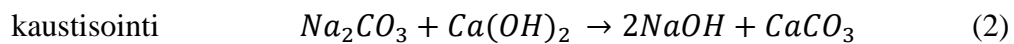
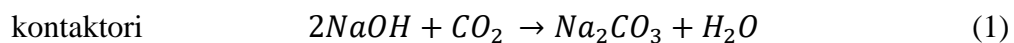
Korkean lämpötilan tekniikassa käytetään vesiliuosratkaisua ja siinä saadaan aikaiseksi kaksi sykliä samanaikaisesti, kuten kuvan 1 esimerkissä. Ensimmäinen sykli on absorptio, jossa ilma on saatettu tuulettimilla tai luonnollisella ilmavirralla kosketukseen ruiskutetun natriumhydroksidin (NaOH) ja absorptiokolonnin sisällä olevan liuoksen kanssa. Tällöin CO₂-molekyylit reagoivat NaOH:n kanssa ja muo-

³ Hyvärinen J, 2019

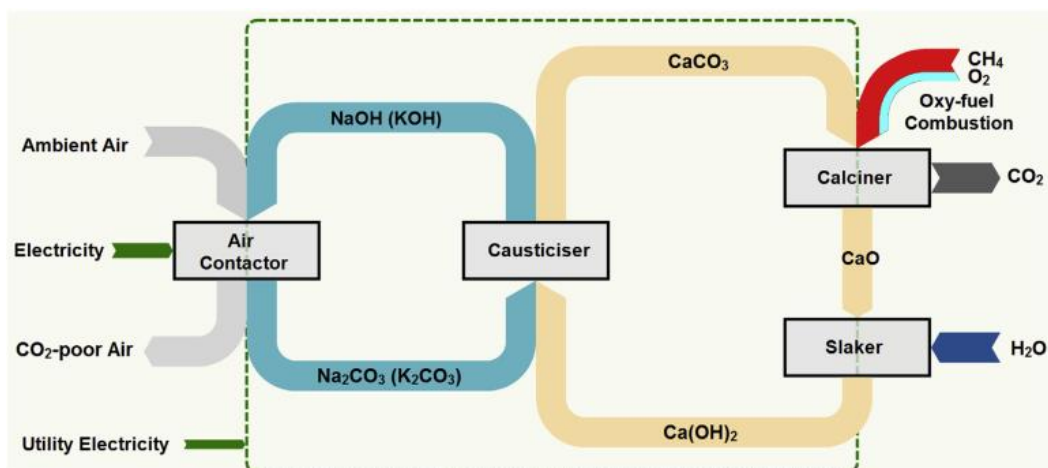
⁴ Wilcox J, 2017

⁵ Fasihi M, 2019

dostavat natriumkarbonaatti- (Na_2CO_3) liuoksen kaavan (1) mukaan. Absorptio tapahtuu huoneenlämmössä ja -ilmanpaineessa. Tämä ratkaisu kuljetetaan regenerointisykliin ja hiilidioksidista tyhjentyneet ilma poistuu kierrosta. Toisessa syklissä, eli regenerointisyklissä Na_2CO_3 sekoittuu kalsiumhydroksidiin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kaustisointisyksikössä, jossa muodostuu kiinteää kalsiumkarbonaattia (CaCO_3) kaavan (2) mukaisesti. Samalla NaOH regeneroidaan kiertämään takaisin kontaktiyksikköön aloittamaan uuden absorptiovaiheen. Samaan aikaan energiaa kuluttavimmassa vaiheessa CaCO_3 kuumennetaan kalsinointiuunissa noin $900\text{ }^\circ\text{C}$:seen, jossa CO_2 vapautuu. Tämän vaiheen reaktiotuotteet ovat kalsiumoksidi (CaO) ja puhdas CO_2 yhtälön (3) mukaan. Hiilidioksidi otetaan talteen ja CaO sekoitetaan veteen märkäsammutusyksikössä kaavan (4) mukaan, josta $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiertää taas regenerointiin.⁶



⁶ Fasihi M, 2019



Kuva 1. Esimerkki hiilidioksidin suorasta ilman talteenotosta, joka perustuu vaihtoehtoisesti natriumhydroksidin (NaOH) ja kaliumhydroksidin (KOH) vesiliuokseen.⁷

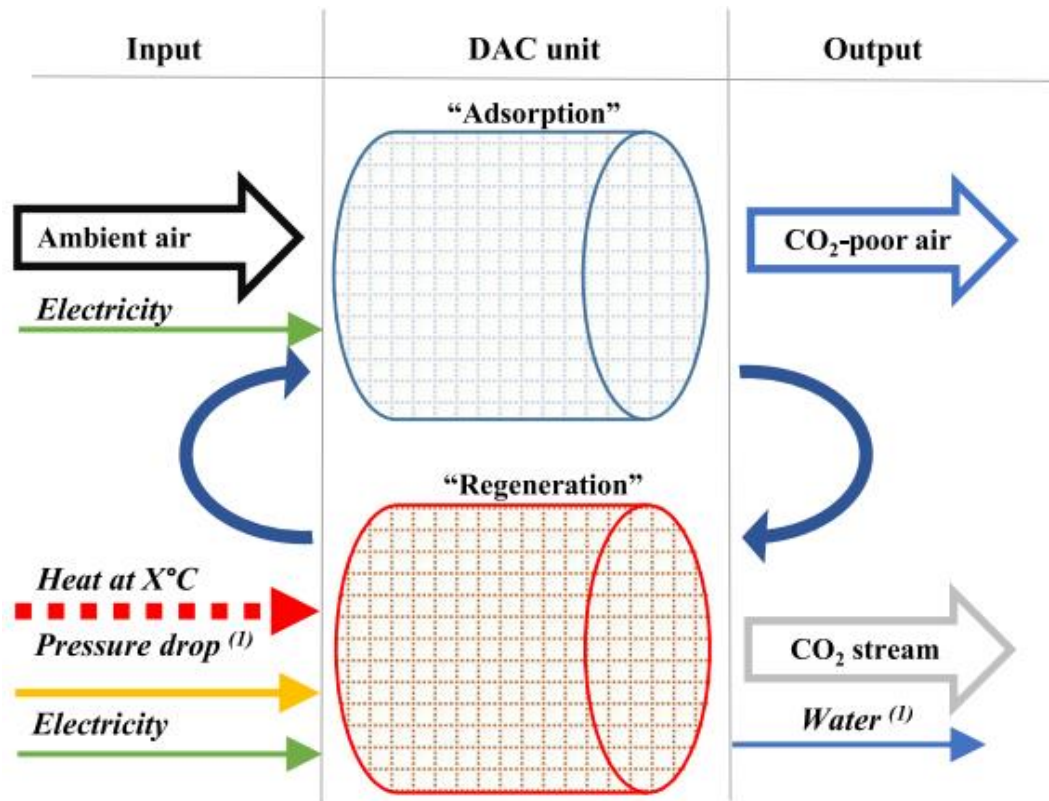
Lämmityksen lisäksi järjestelmä tarvitsee sähköä puhaltamaan ilmaa kontaktorin läpi, suihkuttamaan nesteitä ja liikuttamaan niitä yksiköstä toiseen. Tämän sähkötehon arvioidaan olevan 366–764 kWh_{el} yhtä CO₂ tonnia kohden, sisältäen hiilidioksidin paineistukseen tarvittavan energian kuljetusta tai varastointia varten.⁷

2.2 Matalan lämpötilan suora ilman talteenotto (LT DAC)

Matalan lämpötilan tekniikoissa käytetään pääasiassa yhtä kiinteän sorbentin yksikköä, jossa adsorptio ja desorptio tapahtuvat vuorotellen (Kuva 2). Ensimmäisessä vaiheessa ilma kuljetetaan luonnollisesti tai tuulettimilla avoimeen järjestelmään, missä CO₂ sitoutuu kemiallisesti ympäristön lämpötilassa suodattimeen ja muut ilman komponentit poistuvat järjestelmästä. Sorbentti imeytetään täyteen hiilidioksidia. Seuraavaksi tuulettimet sammutetaan ja tuloventtiilit suljetaan sekä sisään jäänyt ilma poistetaan alipaineella tai lisäämällä höyryä järjestelmään. Seuraavassa vaiheessa järjestelmä lämmitetään tiettyyn lämpötilaan, jolloin CO₂ regeneroituu sorbentista. Irtaantunut CO₂ kerätään ja kuljetetaan järjestelmästä ulos

⁷ Fasihi M, 2019

loppukäsittelyyn ja varastointiin. Uuden syklin alkamiseen järjestelmän täytyy jäähtyä ympäristön lämpötilaan.⁸



Kuva 2. Esimerkki matalan lämpötilan DAC-järjestelmästä.⁸

2.2.1 Sorbentit

Kirjallisuudessa on esitelty useita erilaisia sorbentteja, joita tarkastellaan seuraavaksi. Amiineilla on eksklusiivinen kyky absorboida CO₂-molekyylejä laimennetuista pitoisuuksista. Esimerkiksi Climeworks käyttää selluloosakuidusta valmistettua suodatinta, jossa kiinteässä muodossa olevat amiinit ovat tukena CO₂ molekyylien sitomisessa ilman kosteuden kanssa.^{9,10} Hiilidioksidin vapauttamiseen painetta

⁸ Fasihi M, 2019

⁹ Climeworks, 2018

¹⁰ Vogel, 2017

vähennetään ja järjestelmä lämmitetään 100°C:seen. Järjestelmä vaatii 200–300 kWh_{el}/tCO₂, josta suurin osa menee puhaltimelle ja ohjausjärjestelmille. Lisäksi 1500–2000 kWh_{th}/tCO₂ tarvitaan regenerointiin, joka voidaan ottaa huonolaatuisena tai hukkalämpönä. Yhteen kokonaiseen sykliin menee aikaa 4–6 tuntia ja reaktion tuloksena saadaan 99,9 % puhdasta hiilidioksidia. Climeworks:in mukaan suurten laitosten tavoitekustannukset ovat alle 75 €/tCO₂.¹¹

Global Termostantin omistama aminopolymeeriadsorbentti lupaa yhden kokonaisen syklin ajaksi alle 30 minuuttia, jolloin regenerointi tapahtuu alle 100 sekunnissa 85–95°C lämpötilassa. Saavuttaakseen näin nopean prosessin, kyllästettyä höyryä käytetään alipaineessa suorana lämmönsiirtofluidina ja lakaisukaasuna. Regenerointilämmöstä otetaan talteen 50 % sekä laitoksen kokoluokasta ja sijainnista riippuen pyritään saamaan > 98.5 % puhdasta hiilidioksidia. Tällä menetelmällä sähkön ja lämmön kokonaistarve on noin 150–260 kWh_{el}/tCO₂ ja 1170–1410 kWh_{th}/tCO₂.¹²

Sholl, 2012¹³ ehdottamassa järjestelmässä piidioksidisorbentin (TRI-PE-MCM-41) desorptio tapahtuu lisäämällä 110°C lämpöistä höyryä. Tästä järjestelmästä saadaan ulos 88 % hiilidioksidia sekä typpeä ja vettä yhdessä 12 %.

Anshuman Sinha, 2017¹⁴ on tutkinut samaa lämpötilavaihtelujärjestelmää ja analysoinut kahta amino-modifioitua metalliorganista runkoa (MOF), MIL-101(Cr)-PEI-800 ja mmen-Mg₂ (dobpdc). Tässä järjestelmässä ovat samat syklit, mutta MOF:in suuresta mahdollisuudesta hapettua korkeammassa lämpötilassa, alipai-

¹¹ Climeworks, 2018

¹² Ping E, 2018

¹³ Sholl A, 2012

¹⁴ Sinha A, 2017

neistus on tarpeen ennen lämmittämistä. Jäähdytys saadaan aikaiseksi haihduttamalla pinnalta vettä. Hänen mukaansa magnesiumiin (Mg) perustuva MOF on edullisempaa vähäisemmän sähkön ja lämmön tarpeen vuoksi, joka on 997 kWh/tCO₂.

Antecyn järjestelmässä hiilidioksidi adsorboidaan komposiittisorbentilla, joka perustuu kaliumkarbonaattiin (K₂CO₃) ympäristön olosuhteissa. Ilma on poistettava vedellä ennen regenerointia, painetta lasketaan ja sorbentti lämmitetään 80–100°C lämpötilaan.¹⁵ Verrattuna Climworks:iin, regeneroinnin matalampi lämpötila saavutetaan kosteusavusteisella prosessilla.¹⁶

Vladimir S. Derevschikov, 2014¹⁷ esitteli DAC järjestelmän, joka perustuu K₂CO₃/Y₂CO₃ -sorbenttiin, käyttövoimana tuulienergia ja joka regeneroi 150–250°C lämpötilassa. Sorbentti on herkkä korkealle lämpötilalle ja voi tuhoutua helposti.

Yhteenveto sorbenttien tärkeimmistä ominaisuuksista on esitettyinä taulukossa 1. Taulukosta voidaan todeta, että Global Termostantin omistama aminopolymeeriadsorbentti olisi energiatehokkain ratkaisu ja että sorbentin kemiallisella koostumuksella on suuri merkitys DAC-järjestelmien adsorptiossa.

¹⁵ Roestenberg, 2015

¹⁶ Fasihi M, 2019

¹⁷ Derevschikov, 2014

Taulukko 1. DAC-sorbenttien tietoja.

Sorbentti	adsorptio	desorptio		energian kulutus			jäähdytys		CO ₂ laatu	viitattu
	°C	°C	P (bar)	kWh _{el} /t	kWh _{th} /t lähde		°C		%	
amiini	ymp.	100	0.2	200-300	1500-2000	hukka lämpö	15	ilma/vesi	99.9	(Climeworks, 2018)
aminopoly-meeri	ymp.	85-95	0.5-0.9	150-260	1170-1410	höyry	ymp.	vesi haihdutus	>98.5	(Eric Ping, 2018)
TRI-PE-MCM-41	ymp.	110	1.4	218	1656	höyry	-	-	88	(Sholl, 2012)
MOF (Cr)	ymp.	135-480	1	1420		HT höyry	-	-	-	(Anshuman Sinha, 2017)
MOF (Mg)	ymp.	135-480	1	997		HT höyry	-	-	-	
K₂CO₃/Y₂CO₃	ymp.	150-250	.	-	-	el. heater	-	-	-	(Vladimir S. Derevschikov, 2014)
K₂CO₃	ymp.	80-100	.	694	2083	hukka lämpö	ymp.	ilmavirta	-	(Roestenberg, 2015)

2.3 Tärkeimpien DAC-tekniikoiden edut ja haasteet

Tässä osiossa tarkastellaan DAC-tekniikoiden etuja ja haasteita, perustuen yllä mainittuihin korkean lämpötilan vesiliuosjärjestelmiin sekä matalan lämpötilan kiinteän sorbentin järjestelmiin. Useimmissa korkean lämpötilan DAC-malleissa käytetään fossiilisia polttoaineita tuottamaan siihen tarvittavaa korkean tason lämpöä.

Tämä olisi kuitenkin kestävä ratkaisu kerätyn hiilidioksidin jatkokäytön (CCU) ketjulle, koska fossiilinen hiilidioksidi päättyy lopulta ilmakehään. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS) -ketjussa tämä järjestelmä mahdollistaisi vain osittain negatiivisia päästöjä, mikä kuitenkin nostaa vältetyn hiilidioksidin nettomääräistä LCOD-arvoa (eng. levelized cost of CO₂ direct air capture). Synteettisten polttoaineiden käyttö lisää merkittävästi primäärienergian tarvetta polttoaineelle sekä HT DAC -järjestelmän kustannuksia. Kuitenkin, jos korkean lämpötilan DAC-teknologia olisi täysin sähköistetty, tarjoaisi se mahdollisuuden käyttää pelkästään uusiutuvaa energiaa. Jos LCOD-arvoa haluttaisiin pienentää merkittävästi, ilmaisen tai halvan energian lähteenä voitaisiin käyttää teollisuuden hukkalämpöä, johon matalan lämpötilan DAC-järjestelmä on sopiva. Erityisesti synteettisten polttoaineiden CCU-valmistusprosesseissa syntyvä hukkalämpö voidaan kierrättää ja käyttää matalan lämpötilan DAC-yksiköissä, mikä vähentää tuotannon lopullista kustannusta. LT DAC -järjestelmissä on myös useita erilaisia vaihtoehtoja lämmöntuottamiseen, kuten lämpöpumput, jotka ovat energiatehokkaita ja voivat ottaa sähkön uusiutuvasta energiasta. Edellä mainittujen LT DAC -tekniikoiden etuna voidaan pitää myös kykyä kerätä kosteutta ilmakehästä sivutuotteena ja käyttää sitä vedyn valmistuksessa, joka on synteettisten polttoaineiden ja kemikaalien tuotannossa yksi vaihe. Näin voidaan välttää riippuvuus kokonaan tai ainakin osittain ulkoisesta vesijärjestelmästä.¹⁸

¹⁸ Fasihi M, 2019

3 KERÄTYN HIILIDIOKSIDIN JATKOKÄYTTÖ (CCU)

Lyhenne CCU viittaa hiilidioksidin käyttöön ilmakehästä suoraan talteen otettuna, raaka-aineeksi teollisiin tai kemiallisiin prosesseihin tuottamaan arvokkaita hiiltä sisältäviä tuotteita. Tiedeyhteisön kiinnostus hiilidioksidin jatkokäyttöä kohtaan kasvaa jatkuvasti. Tämä johtuu osittain ilmastonmuutoksen luomasta paineesta ja osittain siitä, että hiilidioksidin käyttö raaka-aineena voi johtaa halvempiin tai puhtaampiin tuotantoprosesseihin hiilivetyjen käytössä. Hiilidioksidin käyttöä edistetään usein, koska halutaan alentaa nettokustannuksia sekä lisätä voittoja päästöjä vähentämällä tai poistamalla hiilidioksidia ilmakehästä ja siten auttaa vaikutuksia lievenemään tai poistumaan. Hiilidioksidin jatkokäyttö nähdään myös monella tapaa ponnahduslautana kohti onnistunutta hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin (CCS) laajamittaista toteuttamista.¹⁹ Tässä luvussa tarkastellaan hiilidioksidin jatkokäytön keskeisintä Power-to-X-teknologiaa sekä muita CO₂ jatkokäytön menetelmiä ja tuotteita, joita on olemassa laaja valikoima. Hiilidioksidin käyttövaihtoehdot voidaan luokitella joko tuotantotekniikan tai lopputuotteen mukaan, ottaen kuitenkin huomioon sen, että arvokkaan tuotteen luominen on hiilidioksidin käytön päätarkoitus²⁰. Tässä työssä käyttövaihtoehdot ovat luokiteltu polttoaineiden osalta Power-to-X-tuotantotekniikan mukaan ja muut tuotteet loppukäyttömahdollisuuksien mukaan, joita ovat karbonaatit, polymeerit, kemikaalit ja suoran CO₂ käytön tuotteet.

3.1 Power-to-X (PtX)

Power-to-X-konseptit ovat erilaisten teknologioiden synergia ratkaisuja, jotka perustuvat uusiutuvasta energiasta peräisin olevan energian varastointiin ja hiili-neutraalien polttoaineiden tuottamiseen CO₂-päästöistä. Monia näistä tekniikoista voidaan soveltaa tuottamaan hiilidioksidista ja vedystä polttoaineita ja kemikaaleja,

¹⁹ Hepburn C, 2019

²⁰ Zhaurova M, 2018

kuten synteettisiä kaasuja, Fisher-Tropsch (FT) -tuotteita, metanolia sekä polymeerejä ja erikoiskemikaaleja.²¹

Tällä konseptilla tuotettu vety on saanut erityistä huomiota tulevaisuuden energiaskenaarioissa, koska sillä on suuri potentiaali vähentää hiilidioksidipäästöjä ja se on kuljetettavana polttoaineena joustava. On kuitenkin olemassa lukuisia esteitä vedyn käytölle, kuten kustannukset ja infrastruktuurin saatavuus.²² Vaihtoehto vedylle on PtX-prosessin välituotteena jalostaa se synteettiseksi kaasuksi, metanoliksi tai metaaniksi. Vaikka nämä eivät ole yhtä vähähiilisiä kuin vety, on niillä kuitenkin vähemmän teknisiä haasteita, koska ne ovat yhteensopivia olemassa olevien laitteiden, kuten moottoreiden sekä jakeluinfrastruktuurin kanssa ja siksi mielenkiintoisia monille toimijoille.²³ Vety on kuitenkin avaintekijä lisäarvotuotteiden valmistuksessa, joita ovat esimerkiksi metanoli, muurahaishappo, formaldehydi sekä neste-mäiset polttoaineet²⁴. Vety on myös tärkeä ja monipuolinen energialähde korkean tehollisen lämpöarvonsa (LHV) 119,9 MJ/kg ansiosta, mikä on yli kaksi kertaa suurempi kuin metaanin LHV.²⁵

Vedyn valmistukseen käytetään sähkökemiallista prosessia, elektrolyysiä, jossa vettä hajotetaan sähköenergian avulla. Kuljettamalla sähkövirtaa veden elektrodien anodin ja katodin kautta, voidaan vesi hajottaa pelkistämällä vety katodilla ja hapettamalla anodilla hapeksi.²⁶

Power-to-X-prosessissa yksi oleellinen raaka-aine on hiilidioksidi ja sen syöttö prosessiin. Useissa nykypäivän sovelluksissa hiilidioksidi otetaan teollisten prosessien päästöistä, biomassasta tai suoraan ilmasta. Esimerkkinä Soletair Powerin DAC-

²¹ Vázquez F, 2018

²² Hanley E, 2018

²³ Quarton C, 2018

²⁴ Kondratenko E, 2013

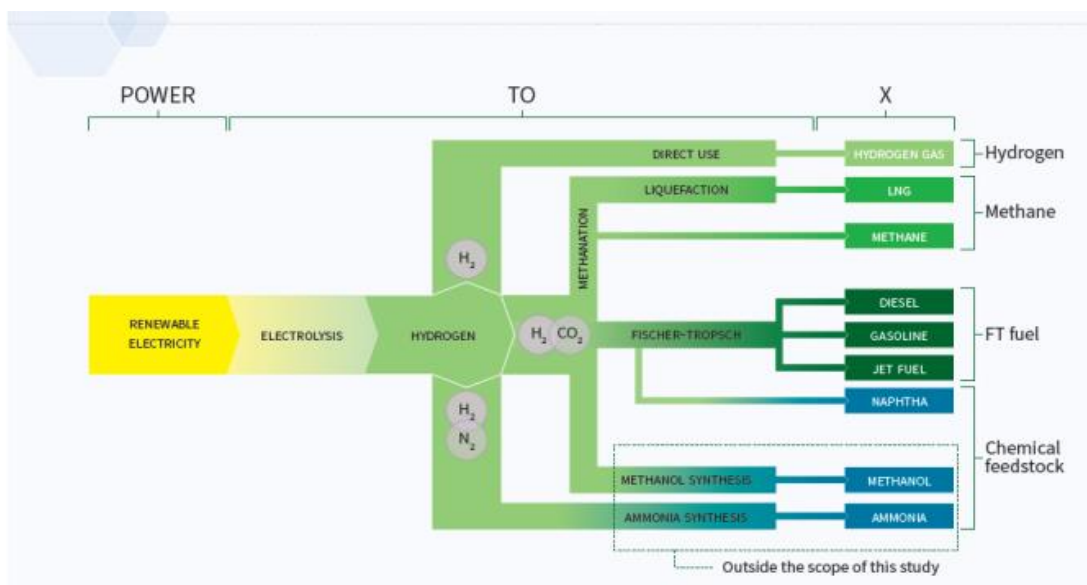
²⁵ Baykara S, 2018

²⁶ Jumppanen P, 2009

yksikkö, mikä ottaa hiilidioksidin talteen suoraa ilmakehästä. DAC-yksikköä käsitellään tarkemmin luvuissa 3 ja 6.

Power-to-X-konseptin toteuttaminen vaatii eri yritysten ja yliopistojen välistä tiivistä yhteistyötä, mukaan lukien startup-yritysten rahoitusta. Esimerkiksi Wärtsilä, Lappeenrannan teknillinen yliopisto (LUT) ja Nebraska Public Power District (NPPD) ovat allekirjoittaneet yhteisymmärryspöytäkirjan liiketoiminnan kehittämiseen käyttää vaihtoehtoisia polttoaineita Wärtsilän moottoreilla. Tavoitteena on saada teknillisesti sekä kaupallisesti kannattava ratkaisu, joka mahdollistaa teollisen mittakaavan toiminnan pilottihankkeella NPPD:lle. Määriteltyjä vaihtoehtoisia polttoaineita ovat mm. metanoli, dimetyylieetteri (DME) ja Haber–Bosch-menetelmällä tuotettu ammoniakki.²⁷ Wärtsilän näkemys Power-to-X-mahdollisuuksista on esitetty kuvassa 3.

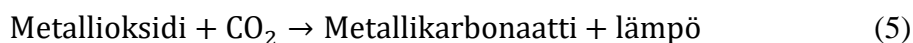
²⁷ Rautkivi M, 2021



Kuva 3. Wärtsilän kuvaus Power-to-X-mahdollisuuksista.²⁷

3.2 Epäorgaaniset karbonaattit

Mineraalin karbonointi tai hiilidioksidin mineralisaatio on luonnon silikaattikivissä esiintyvä prosessi. Luonnossa hiilidioksidi reagoi maa-alkalioksidien kanssa kivien sisällä (kaava 5).²⁸



Luonnossa karbonoituminen tapahtuu todella hitaasti. Prosessia voidaan kuitenkin nopeuttaa muuttamalla reaktio-olosuhteita ja lisäämällä katalyyttejä. Tällä tavalla voidaan varastoida hiilidioksidia pitkäksi aikaa stabiiliksi mineraaliksi, minkä vuoksi karbonointi on hyvä vaihtoehto CCS-teknikassa. Tämän lisäksi hiilidioksidin varastointi karbonoimalla mahdollistaa arvokkaiden materiaalien, joita ovat

²⁸ Sanna A, 2014

kalsiumkarbonaatti, erilaiset rakennusmateriaalit ja karbonoitu betoni, tuottamisen ja kaupallistamisen.²⁹

Kalsiumkarbonaattia käytetään pääasiassa täyteaineena, tiivistysaineena tai liima-aineena. Sen suurin kuluttaja maailmanmarkkinoilla on paperiteollisuus (noin 40 %).³⁰ Kuluttajia ovat myös muovi- (23%), tiiviste-aine- (17%) ja maaliteollisuus (7%)³¹.

Karbonoidut aggregaatit, eli mineraalimateriaalit omaavat yleensä suhteellisen pienen tiheyden, jolloin ne luokitellaan kevyinä aggregaateina (LWA). Näiden käyttö on rajoitettua, mutta silti erittäin laajaa, esimerkkinä kevytrakenteinen betoni, pienen tiheyden omaavat rakennuspalikat, tekninen täyttö tai puutarhatalouden kasvatusvälineet.³² Karbonoitujen aggregaattien tärkeä rajoitus on se, että niitä ei suositella käytettäväksi vahvistamattomina³³.

Betonirakenteet käyvät samanlaisen prosessin kuin mineraalikivet silloin, kun betonirakenteissa oleva kalsiumkarbonaatti reagoi ilmassa olevan hiilidioksidin kanssa. Passiivisen betonin karbonoituminen on hyödyllinen vahvistetulle betonille, koska se vähentää betonin huokoisuutta ja lisää sen lujuutta. Karbonointi ei kuitenkaan ole hyväksi teräsbetonille, koska hiilidioksidisuus laskee pH-arvoa. Alhaisen pH-arvon omaavalla betonilla ei ole enää suojaa teräksen hapettumista vastaan, mikä johtaa teräksen korroosioon. Sementin karbonointi on monimutkainen prosessi, jota tutkitaan jatkuvasti lisää. Karbonointi on lupaava tapa varastoida hiilidioksidia pitkiksi ajoksi.³⁴

²⁹ Olajire A, 2013

³⁰ Monteiro J. G., 2018

³¹ Jimoh O, 208

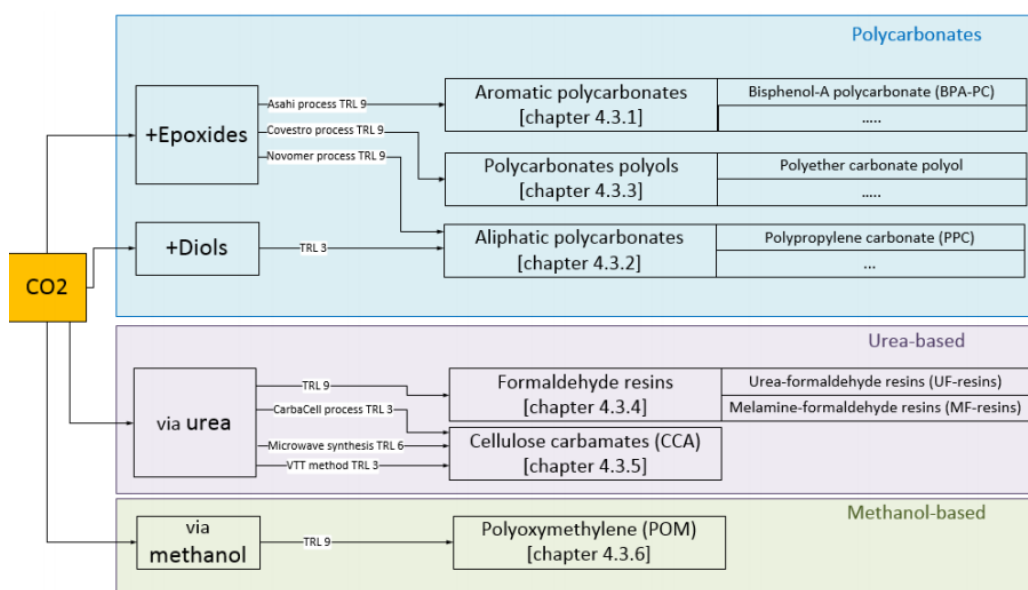
³² Gunning P, 2009

³³ Jang J.G, 2016

³⁴ Šavija B, 2016

3.3 Polymeerit

Polymeerien ominaisuudet ovat ainutlaatuisia ja halvan hinnan vuoksi niiden käyttö on erittäin laajalle levinnyttä. Polymeerejä käytetään kodinkoneista lääketieteeseen ja avaruusteollisuuteen. Näiden tuottamiseen normaalisti käytetään fossiilisia hiilivetyjä, mutta niitä on mahdollista tuottaa myös uusiutuvista materiaaleista, joten tämä on maailmanlaajuisesti hyvin tärkeä asia toteuttaa. Yhdistämällä hiilidioksidin muihin raaka-aineisiin, saadaan monenlaisia polymeerejä, kuten kuva 4 osoittaa.



Kuva 4. Hiilidioksidista tuotettuja polymeerejä.³⁵

Polymeerit voidaan jakaa kolmeen pääluokkaan, joita ovat polykarbonaatit (PC), ureapohjaiset ja metanolipohjaiset polymeerit. Polykarbonaatit voidaan taas jakaa kahteen pääryhmään, aromaattiset ja alifaattiset. Aromaattisten karbonaattien rakenteessa on aromaattinen rengas ja tämän ryhmän tärkein ja laajassa käytössä oleva tuote on bisfenoli-A-polykarbonaatti. Alifaattiset polykarbonaatit eivät sisällä aromaattista rengasta. Tämä ryhmä pitää sisällään lineaariset polymeerit, kuten polypropeenikarbonaatin (PPC) ja polykarbonaattipolyolit. Hiilidioksidi voi olla myös urea-formaldehydi (UF) -hartsien ja melamiini-formaldehydi (MF) -hartsien

raaka-aineena. Yksi vaihtoehto on tuottaa hiilidioksidista, metanolista ja formaldehydistä polyoksimetyleenä (POM).³⁵

Bisfenoli-A-polykarbonaatti (BPA-PC), joka tunnetaan myös nimellä polykarbonaatti (PC) on kevyt ja läpinäkyvä polymeeri, joka kestää hyvin lämpöä ja iskuja ja on hyvä mekaanisilta ominaisuuksiltaan³⁶ BPA-PC on kestonuovi, jota voidaan muotoilla eri muotoihin. Ainutlaatuisten ominaisuuksien vuoksi BPA-PC on yksi tärkeimmistä teknisistä muoveista ja sitä käytetään moneen eri tarkoitukseen. Näitä ovat esimerkiksi kodinkoneet, sähkötyökalut, autonosat, lääkinnälliset laitteet, elektroniset laitteet, suojalasit, rakenteet ja pakkaukset.³⁷

Polypropeenikarbonaatti (PPC) on hiilidioksidin ja propyleenidioksidin vuorotteleva kopolymeeri, jolla on korkea molekyylipaino ja korkea 50 % CO₂-pitoisuus³⁸. PPC on biohajoava ja sillä on alhainen hapen läpäisevyys sekä huono käsiteltävyys ja mekaaninen suorituskyky. Tällaiset ominaisuudet vähentävät mahdollisia soveltamismahdollisuuksia. Aikaisemmin PPC:tä käytettiin enimmäkseen sideaineena keramiikassa, liimoissa ja pyrotekniikassa, nykyään sitä käytetään paljon elintarvikkeiden pakkaamiseen hyvän biohajoavuuden johdosta.³⁹

Polykarbonaattipolyolit ovat polymeerejä, jotka sisältävät useita hydroksyyliiryhmiä. Yleensä niitä käytetään monomeereina polyuretaanin valmistuksessa. Polyuretaania käytetään esimerkiksi huonekaluissa, autoteollisuudessa, jalkineissa, eristeenä, pinnoitteena ja vaahtopatjojen valmistuksessa. PC-polyolien tuotanto tapahtuu alkoholien ja epoksien reagoidessa keskenään, kuten esimerkiksi etyleeniglykolin ja etyleenioksidin välillä. Yleensä komponentit otetaan öljypohjaisista hiilivedyistä, esimerkiksi eteenistä. Vaihtoehtona on kuitenkin tuottaa polyoleja hiilidioksidin ja epoksien välisellä reaktiolla. Prosessi on samanlainen kuin PPC-synteesi,

³⁵ Müller T, 2015

³⁶ Monteiro J. G, 2018

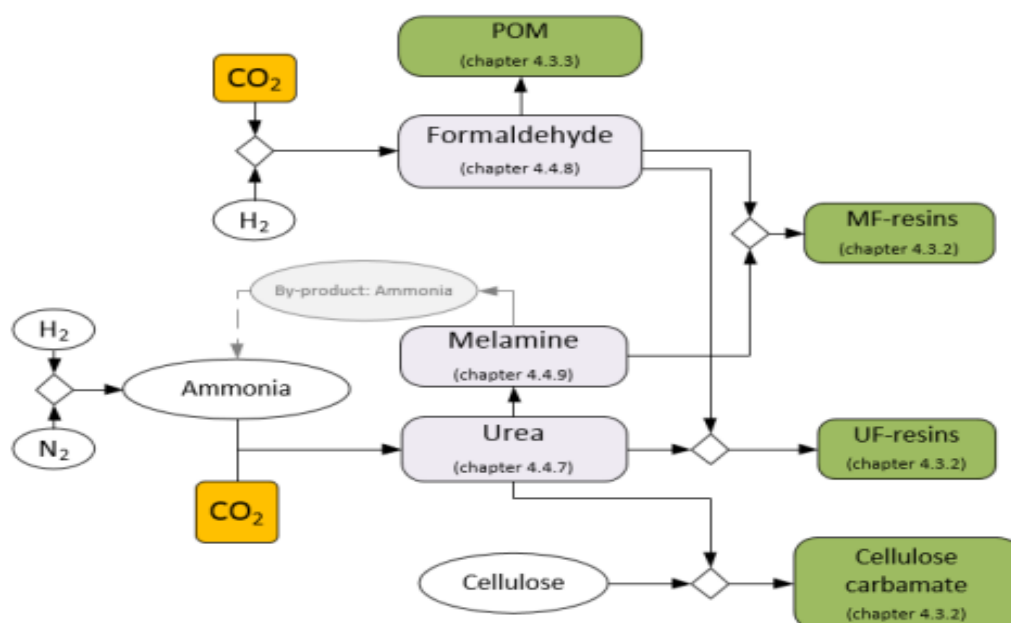
³⁷ Zhaurova, 2018

³⁸ Monteiro J. G, 2018

³⁹ Luinstra G, 2011

mutta polymeerin rakenne on erilainen johtuen eri katalyyteistä. Covesto on kehittänyt kaupallisen CO₂-polyolin, CardyoniaTM:n, joka sisältää 20 % hiilidioksidia.⁴⁰

Ureaa voidaan käyttää raaka-aineena hartsi- ja selluloosapohjaisten materiaalien valmistuksessa (kuva 5). Hiilidioksidin käyttö ureapohjaisissa hartseissa riippuu mahdollisuudesta tuottaa ureaa tai formaldehydiä kiinteästä hiilidioksidista. Nämä tuotteet ovat arvokkaita ja tärkeitä vaihtoehtoja laajan soveltamismahdollisuuden vuoksi.



Kuva 5. Ureasta ja formaldehydistä valmistetut polymeerit ja muut kemikaalit.⁴¹

Urea-formaldehydi (UF) ja melamiiniformaldehydi (MF) -hartsit valmistetaan formaldehydistä sekä ureasta ja ne ovat aminomuoveja. UF-hartsien käyttökohde on pääasiassa vanerin ja puulevyjen sideaineena, liimana, lakkana tai vaahtona. MF-hartsit ovat kalliimpia, mutta ominaisuuksiltaan ainutlaatuisia, jonka vuoksi niitä

⁴⁰ Monteiro J. G., 2018

käytetään paneelien-, pintapäälysteiden- ja keittiökalusteiden valmistamisessa. Tärkeimmät ominaisuudet ovat läpinäkyvyys ja vedenkestävyys.⁴¹

3.4 Kemikaalit

Hiilidioksidia käytetään useiden kemikaalien sekä hienokemikaalien valmistukseen, joita kaikkia ei tässä työssä tarkastella. Alla kuitenkin tärkeimmät lueteltuina.

Muurahaishappo (HCOOH) on väritön ja nestemäinen happo, jota käytetään pääasiassa säilöntäaineena ja antibakteerisena aineena, joten se on myös arvokas tuote. Muurahaishappoa käytettiin vuonna 2013 maailmassa 34 % eläinten ruokinnassa, 32 % nahan parkitukseen ja 13 % tekstiilien värjäykseen.⁴² Muurahaishappo on tehokas vedyn kantaja, joten sitä voidaan käyttää myös polttoaineena. Hiilidioksidin muuntaminen muurahaishapoksi tarvitsee vain yhden vetymolekyylin, joten se on termodynaamisesti edullinen muihin polttoaineisiin verrattuna. Muurahaishapolla on myös mutageenisia ominaisuuksia ja se on erittäin myrkyllistä, joten sen laajamittainen tuotanto voidaan kyseenalaistaa.⁴³

Sykliset karbonaatit ovat orgaanisten kemikaalien ryhmä, sisältäen kolme kaupallista tuotetta, joita ovat glyserolikarbonaatti, etyleenikarbonaatti sekä propyleenikarbonaatti. Glyserolikarbonaatti on kehittyvä kemikaali, jota käytetään liuottimena, välituotteena sekä komponenttina polykarbonaattien valmistuksessa. Glyseroli on myös tärkeä tuote kosmetiikka- ja lääketeollisuudessa. Eteeni- ja propeenikarbonaatit ovat yleensä käytössä liuottimina ja komponentteina muiden syklisten yhdisteiden synteesissä sekä elektrolyytteinä litiumioniakuissa. Eteeni- ja propeenikarbonaatit toimivat myös pehmittimenä materiaaleille.⁴⁴

⁴¹ Muller T, 2015

⁴² Pérez-Fortes M, 2016

⁴³ Montero J. G., 2018

⁴⁴ CarbonNext, 2017

Dimetyylikarbonaatti (DMC) on alkyylkarbonaatti, joka on myrkytön ja helposti biohajoava ja se sekoittuu hyvin veteen. DMC:tä voidaan käyttää myrkyllisten aineiden, kuten fosgeenin korvikkeena. Pääasiassa sitä kuitenkin käytetään polykarbonaatin tuotantoon ja liottimena.⁴⁵

Isopropanoli eli isopropyylialkoholi, on voimakkaan hajuinen, väritön neste, jota käytetään liottimena eri teollisuuden aloilla. Esimerkiksi kosmetiikassa, hygienia tuotteissa, maaleissa, lääkkeissä sekä elektroniikkateollisuudessa kuiva- ja puhdistusaineena.⁴⁶

Synteetikaasu on vedyn (H_2) ja hiilimonoksidin (CO) seos. Sitä voidaan käyttää polttoaineena tai rakenteen komponenttina vedystä saataviin kemikaaleihin, kuten ammoniakkiin, metanoliin ja etanoliin. On myös tärkeää huomioida, että Fischer-Tropsch-prosessilla tuotettava synteettinen öljy tarvitsee välituotteeksi synteetikaasua.^{47, 48}.

Oksaalihappo ($C_2H_2O_4$) on yksinkertaisin dikarboksyylihappo ja muurahaishapon sekundääri tuote^{49, 50}. Happoa käytetään harvinaisten maametallien erotusprosessissa, kankaiden värjäyksessä kiinnitysaineena ja valkaisuaineena, hienokemikaalien tuotannossa sekä lääketeollisuudessa antibioottien valmistuksessa.⁵¹

Karbamidi eli urea on orgaaninen yhdiste, jonka pääasiallinen käyttö kohdistuu maatalouslannoitteisiin. Tämän lisäksi ureaa käytetään melamiinin ja urea pohjais-

⁴⁵ Pyro S-H, 2017

⁴⁶ Montero, 2018

⁴⁷ Saidina A. N. 2013

⁴⁸ CarbonNext, 2017

⁴⁹ Müller T, 2015

⁵⁰ CarbonNext, 2017

⁵¹ CarbonNext, 2017

ten hartsien valmistuksessa (luku 4.3). Ureaa käytetään myös kosteusvoiteissa lääketeollisuudessa ja tupakan lisääineena sekä hienokemikaalien, kuten ureavetyperoksidikompleksin valmistuksessa.⁵²

Formaldehydi (CH_2O) on kaasu ja sitä tuotetaan metaanista, joko dehydraamalla tai osittaisella hapetuksella⁵³. Sitä käytetään pääasiassa maalien ja polymeerien, kuten aminohartsin ja polyoksimetyleenin (POM) tuotantoon, josta isoin osa kohdistuu hartsiteollisuuteen 55 %-osuudella⁵⁴.

Melamiini on urean tärkein lopputuote sekä tärkeä ainesosa MF-hartsien tuotannossa. Melamiinin alkutuotteet ovat perinteisesti ammoniakki ja CO_2 , joista valmistetaan ureaa, kuten kuva 5 osoittaa. On myös yleistä, että melamiinin tuotanto tapahtuu lähellä urean tuotantoa. Samoin kuin formaldehydin kohdalla, melamiinin pääasiallinen käyttö on raaka-aineena hartsituotannossa, joista valmistetaan vaah-toja, liimoja, muovausyhdisteitä sekä palonestoaineita.⁵⁵

3.5 Hiilidioksidin suora jatkokäyttö

Hiilidioksidia käytetään sellaisenaan sen eri olomuodoissa useilla teollisuuden aloilla, joista tunnetuin on hiilihapotetut juomat. Tässä osiossa käydään läpi yleisempiä hiilidioksidin suoran jatkokäytön tuotteita ja menetelmiä, joita ovat mm. ruokateollisuus, käyttö kylmäaineena, suojakaasuna ja sammutuskaasuna, lääketiede, maatalous, kasvihuoneet ja tehostettu öljyn talteenotto (EOR). On myös tärkeä mainita, että hiilidioksidia voidaan käyttää sellaisenaan, moneen muuhunkin tuotteeseen ja prosessiin, joita tässä työssä ei esitellä.

⁵² Müller T, 2015

⁵³ Bahmanpour A, 2014

⁵⁴ Franz A, 2016

⁵⁵ Müller T, 2015

3.5.1 Hiilihapotetut juomat

Tunnetuin ja vanhin hiilidioksidin hyödyntämismenetelmä on veden kyllästäminen ilmalla, jolla saatiin virkistävää juomaa. Nykyään kuitenkin on useita hiilihapotettuja juomia, kuten seltzer-vettä, maustettua vettä, hiilihapotettuja alkoholeja ja useita muita juomia. Hiilihapotetut juomat sisältävät 2,5–4,5 tilavuusprosenttia hiilidioksidia.⁵⁶ Hiilidioksidia käytetään kuohuviinien ja muiden hiilihapotettujen juomien valmistukseen, mutta suurin osa käytöstä kohdistuu virvoitusjuomiin. Hiilihapotetut juomat, kuten hiilihapotetut mehut ja keinotekoisesti hiilihapotetut kuohuviinit kasvattavat hiilidioksidin markkinoita, kuitenkin markkinoiden kasvu pohjautuu virvoitusjuomien kulutukseen. Tuotetun nestemäisen hiilidioksidin on oltava korkealaatuista juomien valmistajille, koska hiilidioksidin täytyy olla hajutonta ja mahdollisimman puhdasta, ettei se vaikuta juomien makuun. Hiilihapotetuissa juomissa kuohuvuuden ja suussa tunnetun purennan lisäksi hiilidioksidi toimii säilöntäaineena, joka estää käymisen sekä homeen ja bakteerien kasvua. Bakteerit eivät selviä muutamaa tuntia kauempana happamissa hiilihapotetuissa tuotteissa silloin, kun mukaan lisätään fosforihappoa tai sitruunahappoa hiilidioksidin lisäksi.⁵⁷ Taulukossa 2 on kuvattu Air Liquidin markkinoima, juomien nesteytykseen tarkoitettun hiilidioksidin tuotespesifikaatio.

⁵⁶ Gulzar A, 2020

⁵⁷ Koljonen T, 2002

Taulukko 2. Air Liquididen tuotespesifikaatio juomien nesteytykseen.⁵⁸

CO ₂	ppm	Toimitusmuoto
≥ 99,9 %	H ₂ O ≤ 20	Neste
	O ₂ ≤ 30	
	CO ≤ 10	
	NH ₃ ≤ 2.5	
	NO/NO ₂ ≤ 2.5	

3.5.2 Hiilidioksidi ruokateollisuudessa

Hiilidioksidia käytetään ruokateollisuudessa suojakaasuna pakkauksissa. Tätä menetelmää kutsutaan nimellä modifioitu ilmakehäpakkkaus (MAP). CO₂-kaasu on inertti ja sillä on antimikrobiset ominaisuudet. Se säilyttää tuoreuden ja värin lihassa ja kalassa kontrolloimalla niiden biokemiallista aineenvaihduntaa, minkä vuoksi se on suosittu suojakaasu ruokapakkauksissa. Lisäksi se pidentää merkittävästi elintarviketuotteiden säilyvyyttä ja joissakin tapauksissa ruoka ei tarvitse muuta lisäkäsittelyä tai erityistä huolellisuutta jakelun aikana.⁵⁹

Hiilidioksidista voidaan valmistaa myös proteiinia ruoka-aineeksi. Suomalainen Solar Foods Oy:n teknologiassa mikrobit tuottavat hiilidioksidista ja vedestä ravinteikasta proteiinia. Kauppanimeltään tunnetun Solein-proteiinin aminohapporakenne on saman tyyppinen kuin soija- ja leväpohjaisissa ruoka-aineissa. Tuotteen

⁵⁸ Air Liquide, 2021

⁵⁹ Gulzar A, 2020

asiakkaita ovat elintarviketeollisuuden yritykset, jotka valmistavat kuluttajatuotteita.⁶⁰ Solar Foods kerää mikrobit Suomen luonnosta ja kasvattaa niitä lähes samanlaisilla fermentointilaitteilla, mitä käytetään panimoissa ja viinitiloilla. Mikrobit laitetaan nesteeseen fermentointilaitteessa. Kasvualustan neste pitää sisällään pieniä vety- ja hiilidioksidikuplia sekä samoja ravinteita, mitä kasvit imevät juuriensa kautta maaperästä, kuten typpeä, kalsiumia, fosforia, ja kaliumia. Mikrobit syövät näitä ainesosia kasvaakseen ja lisääntyäkseen. Kasvualustan täytyttyä osa mikrobeista poistetaan siitä kuivaamalla. Kuivatun mikrobijauheen proteiinipitoisuus on jopa 65 %.⁶¹

3.5.3 Hiilidioksidi kylmäaineena

Hiilidioksidia käytetään jäähdytykseen kuivajäänä sekä kiertoprosesseissa kylmäaineena. Jäähdytysprosessien yhteydessä hiilidioksidista käytetään sen kylmäainenumeroa (R744). Hiilidioksidia voidaan käyttää kylmäkoneistoissa samoin kuin muita kylmäaineita alikriittisissä prosesseissa. Nykyisin kuitenkin kovaa kasvua tekevät jäähdytyslaitteet, jotka toimivat ylikriittisellä prosessilla, mikä on myös lisännyt hiilidioksidin käytön kannattavuutta ilmastoltaan lämpimissä maissa. Suomessa kauppojen hiilidioksidin käyttö kylmäaineena lisääntyi merkittävästi 2010-luvulla ja vuoteen 2019 mennessä Suomen kauppojen kylmälaitteistoista kymmenesosa toimi hiilidioksidilla. Nopean muutoksen merkittävimpana tekijänä pidetään EU:n F-kaasusetusta. Tänä päivänä suositellaan hiilidioksidijärjestelmiä kylmätarkaisujen hankintaa tehdessä ja uusien kauppojen kylmälaiteratkaisut toteutetaan yleensä ylikriittisillä hiilidioksidijärjestelmillä.⁶²

⁶⁰ VTT, 2020

⁶¹ Solar Foods, 2019

⁶² Reinikainen T, 2019

Hiilidioksidin käyttö ilmastointilaitteissa mahdollistaa pienemmän kokoluokan järjestelmien valmistuksen, mikä on johtanut hiilidioksidilla toimivien ilmastointilaitteiden yleistymiseen autoissa⁶³. Hiilidioksidilla toimiva ilmastointilaitte on energia- tehokkaampi, kuin tavallinen sähkölämmitin, mikä on sähköautoissa tärkeää huomioida moottorin tarvitseman energian kannalta. Sähköautojen yleistyminen lisää hiilidioksidilla toimivien ilmastointilaitteiden tarvetta merkittävästi.⁶⁴ Hiilidioksidia käytetään nykyään myös hiihtoputkien jäähdytyslaitteissa väliaineena epäsuorassa jäähdytyksessä sekä jäähallien ja jääratojen rataputkistoissa kylmäaineliuoksena⁶⁵.

3.5.4 Hiilidioksidi hitsauksen suojakaasuna

Hiilidioksidia voidaan käyttää suojakaasuna lyhytkaarella MAG-hitsauksessa. Hiilidioksidi suojakaasuna on inertti ja tukahduttava sekä sillä on hyvä lämmönjohtokyky ja se on aktiivinen ja hyvin reagoiva. Verrattuna argon/hiilidioksidiseoksiin, sen liittyminen perusaineeseen on jyrkempi, johtuen korkeahkosta kuvusta. Myös pintaan kiinni palavia roiskeita on merkittävästi enemmän. Hiilidioksidi alkaa hajoamaan käytettäessä suuria tehoja, jonka vuoksi sillä ei yleensä päästä kuumakääräalueelle. Kylmästi hitsaavan ominaisuuden ja edullisen hinnan vuoksi hiilidioksidia käytetään varsinkin ohuiden levyjen hitsauksessa, kuten autojen koritöihin.⁶⁶

3.5.5 CO₂-sammuttimet

Hiilidioksidisammuttimet ovat tehokkaita, varsinkin alkusammutuksessa. Ne tukahduttavat palavan kohteen puhtaasti, joten jälkisiivous on helppoa. CO₂-sammuttimet soveltuvat hyvin suurkeittiöihin, sähkö- ja serverikeskuksiin, laboratorioihin sekä julkisen sektorin toimipisteisiin, joita ovat esimerkiksi sairaalat ja koulut.

⁶³ Sawalha S, 2008

⁶⁴ Ciconkov R, 2018

⁶⁵ Huila J, 2020

⁶⁶ Woikoski, 2020

Sammuttimet säilyttävät tehon myös pakkasessa. Hiilidioksidisammutinta on turvallista käyttää sähkölaitteiden yhteydessä 1000 V:in asti, koska se ei johda sähköä. Nestemäinen CO₂ toimii sammutusaineena sekä sammutinpullon ponnekaasuna. Sammutusaineena CO₂ eristää tulen sen ympärillä olevalta hapelta, tukahduttaen palavan kohteen.⁶⁷

3.5.6 Hiilidioksidin käyttö lääketieteessä

Hiilidioksidia käytetään monilla eri sairaanhoidon sektoreilla. Lisäämällä hiilidioksidia hapen sekaan hengityslaitteessa, sillä voidaan stimuloida potilaan hengitystä ja avustaa hengittämään syvemmin sekä auttaa yskimistä atelektaasin estämiseksi. Tähystyskirurgiassa, kuten laparoskopiassa, endoskopiassa ja artroskopiassa. Sillä voidaan laajentaa ja vakauttaa ruumiin onteloita, mikä helpottaa kirurgia näkemään operointialueelle. Nestemäisenä sillä voidaan alentaa lämpötilaa -76 °C analgesiaa ja kryoterapiaa varten.⁶⁸ Karboksiterapiassa (CDT) hiilidioksidia käytetään esteettisiin hoitoihin, kuten selluliitin ja rasvan vähentämiseen paikallisesti sekä aknearpien, löysän ihon ja ryppyjen vähentämiseen. Hiilidioksidin käyttö lisääntyy jatkuvasti lääketieteessä ja uusimpia raportoituja kohteita ovat mm. rintojen kudoslajennuksissa, varjoaineena munuaisten kuvauksissa sekä CO₂-laserin käyttö dermatologisissa ja esteettisissä toimenpiteissä.⁶⁹

3.5.7 Hiilidioksidin käyttö maataloudessa ja kasvihuoneissa

Hiilidioksidia käytetään torjunta-aineena viljasiiloissa fumiganttina tai hyönteismyrkkynä, jolloin se tappaa hyönteiset adsorptiokuivauksella. Hiilidioksidin käyttö torjunta-aineena on eduiltaan merkittävästi parempi vaihtoehto, kuin esimerkiksi fosfiini tai metyylibromidi. Tässä käytössä hiilidioksidi toimitetaan nestemäisenä

⁶⁷ Suomen Sammutinpalvelut, 2021

⁶⁸ Linde, 2021

⁶⁹ Gulzar, 2020

ja se muutetaan paikan päällä kaasuksi, joka ruiskutetaan siiloon syrjäyttämään ympäröivän ilman.

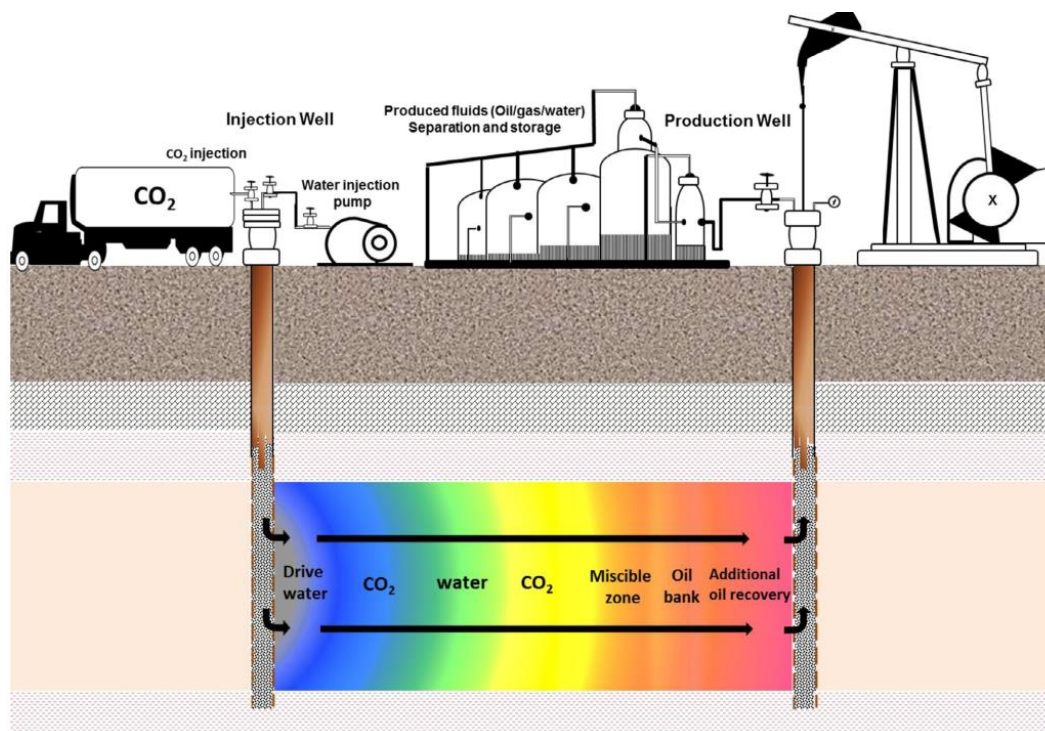
Hiilidioksidia voidaan lisätä kasvien kasteluveteen parantamaan ravinteiden imeytymistä. Hiilidioksidin käyttö on tehokasta, koska sen ravinto-ominaisuudet ovat heikot sekä se toimii muiden ravinteiden lisäaineena muutamalla maaperän pH-arvoa, mikä parantaa ravinteiden imeytymistä. Joidenkin kasvien kasvua voidaan myös stimuloida lisäämällä hiilidioksidipitoisuutta kasvihuoneilmassa. Nostamalla ilman normaalia hiilidioksidipitoisuutta, joka on 400 ppm, 600 ppm:ään, voi tuotto kasvaa jopa 20 % esimerkiksi tomaatin, kurkun ja mansikan kasvussa.⁷⁰

3.5.8 Parannettu öljyn talteenotto (EOR)

EOR (*eng. Enhanced oil recovery*) on yleinen termi tekniikoille, jonka tarkoitus on lisätä öljykentältä otettavan raakaöljyn määrää. Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin (CCS) kannalta ainut kaupallisesti kannattava EOR menetelmä on CO₂-kaasun ruiskutus tyhjenevään öljykaivoon. Arvioiden mukaan CO₂-ruiskutus voisi lisätä öljyn määrää kaivossa 10–20 % alkuperäisestä. Ruiskutettu hiilidioksidi tulee olemaan ylikriittisessä tilassa, kun säiliössä ylitetään 610 metrin syvyys. Tätä kutsutaan myös korkeapainesäiliöksi. Ylikriittinen hiilidioksidi sekoittuu erittäin hyvin öljyyn, mikä johtaa öljyn turpoamiseen ja viskositeetin pienenemiseen. Matalapainesäiliöissä tai raskaissa öljyissä hiilidioksidi edistää osittaista sekoittumista tai muodostaa sekoittumatonta nestettä, mutta silti se edistää öljyn turpoamista sekä

⁷⁰ Koljonen T, 2002

vähentää öljyn viskositeettia merkittävästi. Hiilidioksidilla tehostettu öljyn talteenotto-prosessi on kuvattuna alhaalla (kuva 5).⁷¹



Kuva 6. Tehostettu öljyn talteenotto-prosessi hiilidioksidilla.⁷¹

3.5.9 Muita hiilidioksidin käyttökohteita

Hiilidioksidia on jo pitkään käytetty ponnekaasuna monissa aerosolisovelluksissa, korvaamaan muita otsonikerrosta vahingoittavia aineita. Spray-maalauksessa käytetään hiilidioksidia, koska se sekoittuu hyvin useisiin maalipolymeereihin ja se on hyvä vaihtoehto muihin VOC-kaasuihin verrattuna. Ylikriittistä hiilidioksidia käytetään elektronisten komponenttien puhdistamiseen sekä kuivapesussa, varsinkin vaateteollisuudessa.⁷²

⁷¹ Gulzar A, 2020

⁷² Koljonen T, 2002

4 HIILIDIOKSIDIN NESTEYTTÄMIS- JA VARASTOINTI-PROSESSI

Hiilidioksidikaasun nesteyttämiseen on olemassa useita erilaisia kompressointitekniikoita, joita on oleellista tarkastella tämän projektin suunnittelun ja toteutuksen kannalta. Alla käydään läpi suositeltuja ja maailmalla käytössä olevia hiilidioksidin käsittelyyn soveltuvia tekniikoita.

4.1 Kompressointi ja jäähdytys

Kompressoreiden valinta ja järjestelmän suunnittelu määräytyy olosuhteiden sekä hiilidioksidin talteenoton ja kuljetuksen laajuuden mukaan. Hiilidioksidin kompressointiin soveltuu useita monivaiheisia kompressointitekniikoita. Korkealaatuisen hiilidioksidin kompressointiin suositellaan keskipakoiskompressoreita.⁷³ Ottaen huomioon sen, että yksivaiheisen keskipakoiskompressorin painesuhde on rajoitettu arvoon 1,7–2:1⁷⁴, noin 150 baarin paineen saavuttaminen edellyttää joko integroituja keskipakoiskompressoreita, keskipakoiskompressoreita tai yksivaiheisten kompressoreiden sarjaan kytkentää, yhdistettynä välivaiheiden jäähdyttiin. Välijäähdytys parantaa kompressointi- ja energiatehokkuutta. Paineen noustessa poistettavan lämmön määrä kasvaa, minkä vuoksi viimeisen kompressointivaiheen jälkeen tarvitaan merkittävä määrä energiaa kaasun jäähdytykseen.⁷⁵

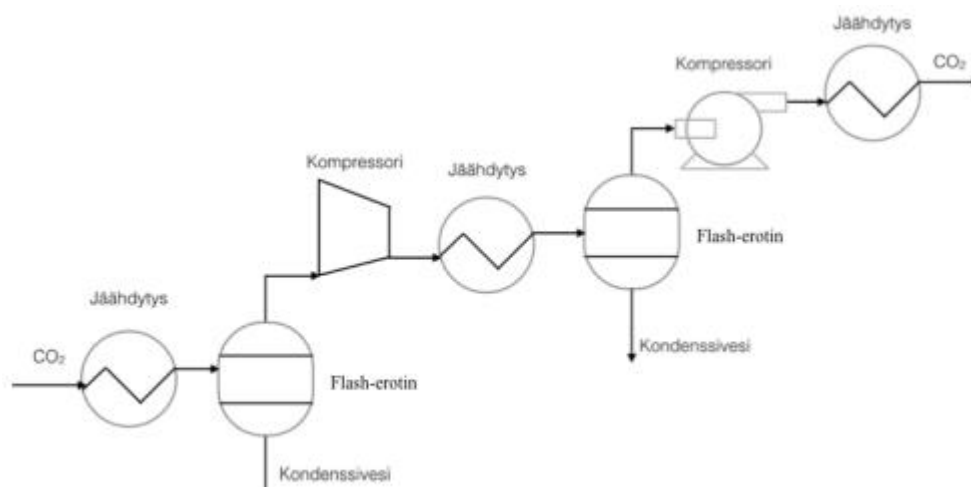
⁷³ Witkowski A, 2013

⁷⁴ Pei P, 2014

⁷⁵ Vermaulen T, 2011

4.2 Kuivaus

Hiilidioksidin on oltava kuivaa, ettei vesi aiheuta ongelmia kompressorissa ja vältytään veden jääytymiseltä, hydraattien muodostumiselta ja korroosiolta. Hiilidioksidin vesipitoisuuden laskemiseen on monia keinoja. Flash-erottimilla voidaan poistaa vettä hiilidioksidista jäähdyttämällä ja puristamisella kovempaan paineeseen. Paineen noustessa ja lämpötilan laskiessa, veden liukoisuus hiilidioksiidiin heikkenee. Aineet, mitkä liukenevat veteen hyvin, poistuvat flash-erottimien poistoveden mukana. Flash-erotuksen periaate on esitettyä kuvassa 10, missä vesihöyry kondensoituu ja erotetaan kaasusta kompressoimalla painetta ja jäähdyttämällä lämmönsiirtimillä. Flash-erotin käsittelyllä saadaan hiilidioksidin vesipitoisuus laskettua tasolle 400–500 ppm. Alhaisempaan, jopa 10 ppm vesipitoisuuksiin päästään adsorptiolla.⁷⁷



Kuva 8. Kompressointi ja flash-erotus.⁷⁷

⁷⁷ Aspelund A, 2007

Adsorbtiokuivaustekniikoita ovat TEG (trietyleeniglykoli) ja molekyyliseula. Molekyyliseulan kuivaustekniikalla saavutetaan hyvin alhainen 1 ppm vesipitoisuus⁷⁸. Normaleissa TEG-prosesseissa saavutetaan noin 150 ppmv (parts per million volume) ja alempiin pitoisuuksiin päästää erikoisilla TEG-prosesseilla, joita ovat esimerkiksi Drigas, DRIZO, Coldfinger prosessit⁷⁹.

4.3 Haihtuvien kaasujen poisto

Hiilidioksidista on syytä poistaa helposti haihtuvat kaasut kuten typpi, argon ja vety, koska ne aiheuttavat ongelmia kuljetuksessa ja varastoinnissa. Nämä kaasut vaikuttavat varastointipaineeseen, kustannusten nousuun sekä lisäävät jään muodostumisen riskiä.⁸⁰ Nämä kaasut, joilla on alhaisempi kiehumispiste kuin hiilidioksidilla, voidaan poistaa, joko tislamalla tai kaksiosaisella flash-erottimella. Poistovirran mukana hiilidioksidia menee vähemmän hukkaan tislauskolonnissa, kuin Flash-erottimessa.⁸¹

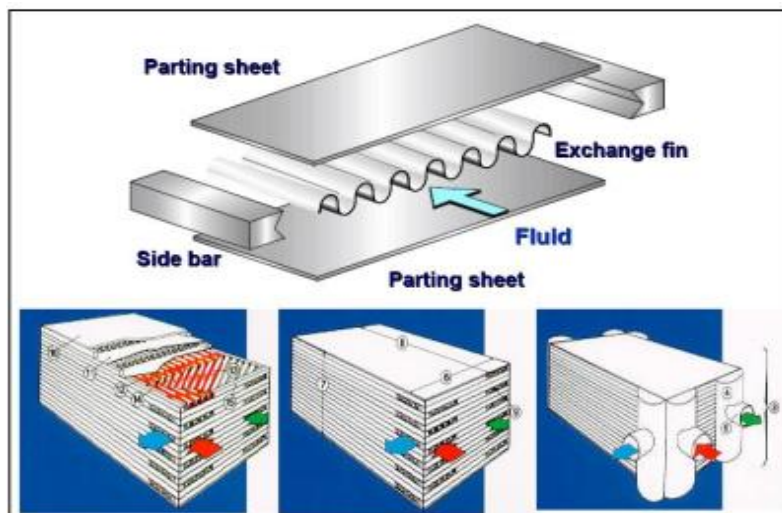
⁷⁸ Vermaulen T, 2011

⁷⁹ Kempera J, 2014

⁸⁰ Vermaulen T, 2011

⁸¹ Aspenlund A, 2007

Jäähdytyksen yhteydessä kuiva hiilidioksidi voidaan puhdistaa kaasusta, jotka eivät kondensoidu. Näitä kaasuja ovat typpi, argon, vety, metaani sekä typenoksidit ja hiilimonoksidi. Kondensoimattomien aineiden kertyminen kierrossa estetään ilmanvaihtovirralla. Riippuen epäpuhtauksien määrästä hiilidioksidissa ja lopputuotteen laatuvaatimuksista, voidaan käyttää myös tislaukskolonneja. Kuvassa 8 esitelty jäähdytystekniikka pitää sisällään pienikokoisia moninesteisiä lämmönvaihtimia, erotuspaineastioita, venttiileitä ja muita instrumentteja, mitkä ovat pakattuna niin sanottuun kylmälaatikkoon (eng. ”cold box”). BAHX-lämmönvaihtimet ovat juotettu alumiinista ja kehitetty erityisesti kyrogeeniseen ilmanerotukseen tai synteettisten kaasujen hiilimonoksidin puhdistukseen kemikaaliteollisuudessa. Tämä tekniikka sopii hyvin myös hiilidioksidin puhdistamiseen. Lämmönsiirtimestä ulostuleva hiilidioksidi on puhdistettu ja nesteen olomuodossa 7 baarin paineessa ja -50°C lämpötilassa.⁸²



Kuva 9. Alumiinilevyinen lämmönvaihdin.⁸²

⁸² Vermaulen T, 2011

4.4 Putkistomateriaali

Hiilidioksidi voi olla putkissa kaasuna, nesteenä tai molempien sekoituksena. Tämän vuoksi putkiston suunnittelussa on huomioitava virtaavan aineen ominaisuudet. Kuljetusputkiston materiaalia valittaessa on huomioitava myös paine, ympäröivät olosuhteet ja lämpötila. Suunnittelussa on otettava huomioon myös mahdolliset kapasiteettimuutokset sekä huoltotoimenpiteet.⁸³

Putkiston seinämän paksuus on oltava riittävä kestämään virtauspainetta. Putket, joiden paksuus ja lujuus ei ole riittävä, voivat murtua joutuessaan alttiiksi korkeille sisäisille paineille. Suurin käyttöpaine määrittää putken lujuuden suhteessa putken paksuuteen. Putket, joiden seinämä on paksumpi, kestävät paremmin painetta hajoamatta. Paksumman seinämän putket ovat kuitenkin kalliimpia, kuin ohuen seinämän putket. Odotettu murtumispiste voidaan laskea kaavalla 6 niin, että voidaan valita putkelle riittävä seinämän paksuus ja lujuus.

$$\text{seinämän paksuus} \quad t = \frac{P_{\max} \cdot D_0}{2 \cdot S \cdot E \cdot F} \quad (6)$$

, missä t = putken paksuus (m), D_0 = putken ulkoinen halkaisija (m), P_{\max} = suurin käyttöpaine (MPa), S = putkimateriaalin myötölujuus N/mm^2 , E = liitoksen pituuskerroin (1.0) ja F = suunnittelukerroin (0,30).⁸⁴

Putkilinjan vikatilojen tutkimus on osoittanut, että jos suunnittelukerroin on 0,3 tai vähemmän, repeämisen todennäköisyys on pieni. Putkilinjan suunnittelukerroin taso 1 on rajoitettu arvoon 0,72 alueilla, jossa väestön tiheys on vähemmän kuin 2.5 ihmistä hehtaaria kohden, kuten maaseudulla. Putkilinjan suunnittelukerroin taso 2 on rajoitettu arvoon 0,3 esikaupunkialueilla, jossa väestön tiheys on enemmän kuin 2.5 hlö/ha sen varmistamiseksi, että tiheään asutuilla alueilla putkilinjan vikaantuminen tapahtuu todennäköisesti vuotona.

⁸³ PSK 2402, 2021

⁸⁴ Peletiri S, 2018

Nämä IGEM/TD/1 ja PD 8010-1 mukaiset suunnitteluvaatimukset ovat peräisin Yhdistyneiden kuningaskuntien putkistostandardeista. Putkilinjan suunnitteluvaatimukset korkeapaineteräksisille putkilinjoille on määritelty standardissa IGEM/TD/1 maakaasuputkille ja hyväksytty toimintaohje PD 8010-1 kaikille muille korkean paineen putkille.⁸⁵

4.5 Hiilidioksidin varastointi ja kuljetus

Hiilidioksidia täytyy välivarastoida ja kuljettaa, mikä on osa hiilidioksidin käytön ketjua. Hiilidioksidia voidaan kuljettaa, joko paineistettuna putkilinjoja pitkin tai laivoilla, junilla tai kuorma-autoilla lämpöeristetyissä tankeissa nesteen olomuodossa.⁸⁶ Taloudellisesti sopiva paine ja lämpötila hiilidioksidin rahtikuljetuksessa on faasin kolmoispisteen lähellä noin 7 baaria ja -55°C, koska hiilidioksidin tiheys on kaksinkertainen verrattuna, mitä se olisi faasin kriittisessä pisteessä 73 baaria ja 31.4°C. Hiilidioksidi ei voi olla nestemäisenä normaalissa ilmanpaineessa tai tätä alemmassa paineessa, tämän vuoksi käytettävän säiliön rakenteella on eri vaatimuksia. CCS-toimintaan soveltuvien säiliöiden rakenteellisia vaatimuksia ovat paineenkesto, lämmöneristys sekä suuri kapasiteetti. Teknisesti tähän soveltuvat lieriömäiset terästankit ja kallioperään louhitut luolat. Varastointi näissä välivarastoissa tapahtuisi samassa tilassa kuin laivakuljetuksessa, eli noin 7 baarin paineessa ja -55°C.⁸⁷

⁸⁵ Russel C, 2014

⁸⁶ Aspenlund A, 2007

⁸⁷ Teir S, 2011

5 LAITTEISTON SUUNNITTELU DAC-YKSIKÖN HIILIDIOKSIDIN VARASTOIMISEEN.

Tässä luvussa käsitellään Soletair Powerin valmistamaa LVI-integroitua sisäilman talteenottoyksikköä, mikä tulee olemaan käytössä Wärtsilä Smart Technology Hub -rakennuksessa. Lisäksi tässä luvussa suunnitellaan varastointijärjestelmä DAC-yksikön keräämälle hiilidioksidille.

5.1 LVI-integroitu DAC-yksikkö

Sisäilman hiilidioksidia keräävä DAC-yksikkö voidaan yhdistää rakennuksen LVI-järjestelmään keräämään hiilidioksidia rakennuksen ilmanvaihtoon tulevasta ilmasta. LVI-integroidun DAC-yksikön varsinainen lisäarvo asiakkaalle on sisäilma alhaisempi CO₂-pitoisuus, mikä ylläpitää ihmisten kognitiivisia kykyjä lisäten työtehokkuutta.

5.2 Prosessikuvaus

LVI-integroitu DAC-yksikkö asennettiin Wärtsilän STH-rakennuksen LVI-huoneeseen, mikä sijaitsee rakennuksen keskellä ylimmässä kerroksessa kuvan 7 esittämällä sijainnilla. LVI-huoneesta hiilidioksidi kuljetetaan rakennuksen ulkopuolella olevalla putkella maan pinnalla olevalle prosessointi- ja varastointialueelle. DAC-yksiköstä saatava hiilidioksidi on kaasun olomuodossa ja se täytyy paineistaa ja jäähdyttää nestemäiseksi hiilidioksidiksi varastointia, kuljetusta ja jatkokäyttöä varten.⁸⁸ Nesteytysjärjestelmän suunnittelusta vastaa ulkopuolinen insinööritoimisto.

⁸⁸ X-Ahead, 2021



Kuva 10. DAC-yksikön sijainti Wärtsilä STH-rakennuksessa.⁸⁸

5.3 Hiilidioksidin varastointi

Hiilidioksidin käsittely DAC-yksiköstä eteenpäin sisältää tislaukskolonneja ja kompressoreita sekä elintarvikelaadun takaavan puhdistusjärjestelmän, mistä ulostuleva hiilidioksidi on kaasun olomuodossa, 50 baarin paineessa sekä laadultaan 99.8 % hiilidioksidia. Seuraavassa vaiheessa hiilidioksidi muutetaan nesteen olomuotoon, mistä se siirtyy välivarastointi tankkiin. Tämän opinnäytetyön tehtävänä on mitoittaa varastointitankille johtava putkisto, joka soveltuu paineistetulle sekä nesteen olomuodossa olevalle hiilidioksidille sekä löytää tähän projektiin soveltuva varastointitankki.

5.3.1 Putkiston valinta

Putkistomateriaalin valinnassa täytyi huomioida korroosion sekä ruosteen kesto. Nämä kriteerit täyttävä sekä tähän tarkoitukseen soveltuva materiaali on (EN

1.4404/AISI 316L) austeniittinen ruostumaton teräs, mikä on yleisessä käytössä myös kemian ja petrokemian tuotantolaitoksissa.⁸⁹

Putkiston mitoituksessa huomioidaan siinä vallitseva suurin mahdollinen käyttöpainne, mikä on 50 baaria. Paineen vuoksi putkiston seinämän paksuus on oltava riittävä kestäämään virtauspainetta. Riittävän seinämäpaksuuden valintaan käytin luvussa 4.4 olevaa kaavaa (6), mitä käytetään odotetun murtumispisteen laskemissa paineistetun hiilidioksidin putkistolinjoissa. Putkiston seinämän paksuutta laskiessa on oleellista tietää myös putkistomateriaalin myötölujuus sekä ulkohalkaisija. Myötölujuus täytyy varmistaa putkimateriaalin toimittajalta, mikä on 250 N/mm², (EN 1.4404/AISI 316L) ruostumattomalle teräkselle. Putkiston ulkohalkaisija ei ole vielä tässä vaiheessa tiedossa insinööritoimiston suunnittelevalle nesteytyslaitteiston ulostulolle, joten tein esimerkkilaskun putken odotetulle murtumispisteelle: Putkimateriaalin ollessa 316L ruostumaton teräs, myötölujuus 250 N/mm², ulkohalkaisija 16 mm sekä suurin käyttöpaine 50 baaria. Tällöin putken odotettu murtumispiste on seinämäpaksuudella 0.533 mm, kaavan (6) mukaan. Hyviä insinöörikäytäntöjä noudattaen voidaan siis valita 1 mm paksua putkea ja siitä paksumpaa turvallisuuden takaamiseksi.

$$\text{seinämän paksuus} \quad t = \frac{5 \text{ MPa} * 0,016 \text{ m}}{2 * 250 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} * 1 * 0,3} = 0,000533 \text{ m} \quad (6)$$

5.3.2 Hiilidioksidin varastointitankit

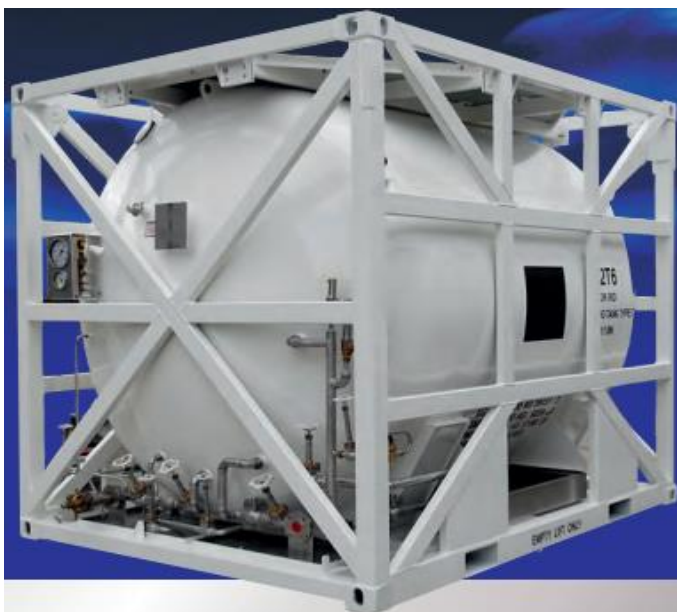
Yhden hiilidioksidivaraston kapasiteetti tulisi olla noin 1500 kg ja näitä tulisi olla mahdollisesti kaksi, toinen täytössä ja toinen maailmalla tyhjennyksessä. Tankin tulisi kattaa seuraavat mitoituslukemat, mitkä on sovittu nesteytysjärjestelmästä vastaavan insinööritoimiston kanssa: Max 20 kg/h CO₂ (50 kg/day), Nimellinen ulostulo noin. -20°C / 20 baaria.

⁸⁹ Nissinen J, 2021

Varastointitankeista tein tarjouspyyntöjä seuraaville yrityksille: Linde, Pentair, IGC Engineering, Aritas Cryogenics, M1 Engineering sekä Cryocan. Varastointitankin hankintaa hankaloittaa sen pieni koko, joita on saatavilla niukasti. Maaliskuussa 2022 mennessä sain kahteen tarjouspyyntöön vastauksen. Tarjouksia antoivat Aritas sekä M1 Engineering. Aritas ehdotti varastointisäiliötä, joka on hieman ylimitoitettu tämän mittaluokan tarpeeseen, mutta hintansa vuoksi kiinnostava vaihtoehto. M1 Engineering tarjosi kahta varastointitankkia, jotka ovat kapasiteetiltaan sopivia sekä kuljetukseen soveltuvia, mutta kalliita.

Vaihtoehto 1: Hieman ylimitoitettu, mutta vaihtoehtoista edullisinta säiliötankkia tarjosi Aritas Cryogenics. Tankki on tilavuudeltaan 3000 litraa ja tankin kapasiteetti täytettynä nestemäistä hiilidioksidia on 2660 kiloa. Tankki on tarkoitettu nesteytetyn hiilidioksidin varastointiin ja kuljetukseen ja sen nimellinen käyttöpaine on 22 baaria.⁹⁰

Vaihtoehto 2: Tämän mittakaavan hiilidioksidin varastointiin sekä säiliötankin helppoon kuljetukseen soveltuu M1 Engineering kauppaama kannettava offshore-



Kuva 11. Kannettava Offshore-kontti.⁹¹

⁹⁰ Tutkun, T, 2022

kontti, mikä esitettynä kuvassa 11. Kannettavat offshore-kontit ovat tilavuudeltaan 2000–19000 litraa ja käyttöpaineet näissä ovat 2–22 baaria. Konttiyksiköt ovat optimoitu typpikäyttöön ja niillä on myös hyväksyntä hapen, argonin, hiilidioksidin, nestemäisen ilman, eteenin ja LNG:n kuljetukseen. Suunnittelulämpötilat näissä tankeissa on -196°C asteesta $+50^{\circ}\text{C}$ asteeseen. Varastointitankit ovat EN 12079 sekä EN13530 hyväksytyjä. Sisä- ja ulkorakenne on austeniittinen ruostumaton teräs 304.⁹¹

Vaihtoehto 3: CO₂ Storage/Transport Vessel kuvassa 12, sen kapasiteetti on 1600 litraa sekä käyttöpaine säiliössä on 22 baaria. Säiliö voidaan myös varustaa kuvan 13 mukaisilla tyhjennyspumpuilla.⁹²



Kuva 12. CO₂ Storage/Transport Vessel.⁹²

⁹¹ M1 Engineering, 2019

⁹² Gill J, 2022



Kuva 13. Tyhjennyspumputilla varusteltu säiliö.⁹²

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Yhteenvetona opinnäytetyö tarjoaa perusteet hiilidioksidin suoralle talteenotolle ilmasta (DAC-tekniikalle) sekä hiilidioksidin käsittelyn periaatteet. Työn lähteet perustuvat pääosin tieteellisiin raportteihin ja tutkimuksiin, koska käytössä olevista DAC-laitoksista ei löytynyt juuri lainkaan tietoa. Tämä johtuu osaksi tuotesalaisuuksien pitämisestä ja samasta syystä myös Soletair Powerin valmistamasta DAC-yksiköstä ei tässä työssä tämän enempää teknisiä yksityiskohtia kerrottu.

Hiilidioksidin jatkokäytölle löytyi merkittävä määrä erilaisia tuotteita, jotka tarjoavat Smart Technology Hub -rakennuksen DAC-yksikön keräämälle hiilidioksidille jatkokäytön kohteita.

Hiilidioksidin putkikuljetuksista löytyi mitoitus Yhdistyneiden kansakuntien standardeista ja samat standardit tulivat vastaan myös muiden maiden raporteissa. Hiilidioksidin varastointiin soveltuvaa tankkia oli vaikea löytää, koska tankin kapasiteettitarve ei ole suuri ja sitä on pystyttävä myös kuljettamaan sekä sen täytyy olla lämpöeristetty ja jäähdytettävissä. Kolme vartenotettavaa vaihtoehtoa kuitenkin löytyi.

LÄHTEET

- Air Liquide. Viitattu 10. 12 2021. Noudettu osoitteesta airliquide.com
- Aspelund, A. & Jordal, K. 2007. Gas conditioning—The interface between CO₂ capture and transport. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 1, 343–354.
- Bahmanpour, A. M. Hoadley, A. & Tanksale, A. 2014. Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes. *Reviews in Chemical Engineering* 30, 6, 583–604.
- Baykara, S. Z. 2018. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 10605–10614.
- Bilbakk, V. 2009. Conditioning of CO₂ coming from a CO₂ capture process for transport and storage purposes. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology.
- CarbonNext. 2017. The next Generation of Carbon for the Process Industry. Report on fully integrated and intensified value chain concepts for process selection. Sheffield: CarbonNext.
- Ciconkov, R. 2018. Refrigerants: There is still no vision for sustainable solutions. *International Journal of Refrigeration*, 441–448.
- Climeworks. 2018. About us. Viitattu 19. 9 2021 osoitteesta <http://www.climeworks.com/co2-removal>
- Cooper, R. & Barnett, J. 2014. Pipelines for transporting CO₂ in the UK. *Energy Procedia*, 63, 2412–2431.
- Derevshchikov, V. S. Veselovskaya, J. V. Kardash, T. Y. Trubitsyn, D. A. & Okunev A. G. 2014. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Y₂O₃ composite sorbent. *Fuel* 127, 212–218.
- Fasihi, M. Efimova, O. & Breyer, C. 2019. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants. *Journal of Cleaner Production* 224, 957–980.
- Gill J, M1 Engineering. 9. 2 2022. henkilökohtainen keskustelu CO₂ säiliöistä.
- Gulzar, A. Gulzar, A. Ansari, M. B. He, F. Gai, S. & Yang, P 2020. Carbon dioxide utilization: A paradigm shift with CO₂ economy. *Chemical Engineering Journal Advances* 3, 100013.
- Gunning P.J, C. D. 2009. Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste Management* 29, 10, 2722–2728.

- Hanley, E. S. Deane, J. P. & Ó Gallachóir, B. P. 2018. The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82,3, 3027–3045.
- Hepburn, C. Adlen, E. Beddington, J. Carter, E. A. Fuss, S. Mac Dowell, N. C. Minx, J. C. Smith, P. & Williams, C. K. 2019. The technological and economic prospects. *Nature* 575, 87–97.
- Huila, J. 2020. Hiilidioksidin käyttö kylmäaineena jäähdytysprosesseissa. Tampere: Tampereen yliopisto.
- Hyvärinen, J. 2019. Techno-economic evaluation of carbon capture technologies integrated to flexible renewable energy system. Lappeenranta: Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT.
- Jang, J.G. Kim, G.M. Kim, H.J. & Lee H.K. 2016. Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials. *Construction and Building Materials* 127, 762–773.
- Jumppanen, P. 2009. Vety energiantuotannossa. *Rakenteiden Mekaniikka* 42, 218–234.
- Kempera, J. Sutherland, L. Watt, J. & Santos, S. 2014. Evaluation and analysis of the performance of dehydration units for CO₂ capture. *Energy Procedia*, 63, 7568–7584.
- Koljonen, T. Siikavirta, H. & Zevenhoven, R. 2002. CO₂ capture, storage and utilisation in finland. VTT.
- Kondratenko, E. V. Mul, G. Baltrusaitis, J. Larrazábal, G. O. & Pérez-Ramírez, J. 2013. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy & Environmental Science* 6, 3112–3135.
- Linde. 2021. Healthcare Suomi. Viitattu 10.12.2021 osoitteesta Hiilidioksidi (lääkinnällinen laite): https://www.linde-healthcare.fi/fi/products_services_ren/products_services_category/gases_used_healthcare/carbon_dioxide/index.html
- Luinstra, G. A. & Borchardt, E 2011. *Material Properties of Poly(Propylene Carbonates)*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- M1 Engineering. 2019. Viitattu 9.2.2022 osoitteesta <https://m1engineering.com/products/>
- Monteiro, J.G. Jordal, K. Abanades, C. Cinti, G. Berstad, D. Hoenig, V. Hornberger, M. Gardarsdottir, S. Ruppert, J. Størset, S. Sutter, D. van der Meer, R. & Voldsund, M. 2019, CEMCAP Deliverable D2.11
- Müller, T. E. Leitner, W. Markewitz, P. & Kuckshinrichs W. 2015. *Opportunities for Utilizing and Recycling CO₂*. Switzerland: Springer, Cham.

- Nissinen, J. 2021. Uusiutuvalle sähköenergialla tuotettujen hiilidioksidivirtojen pilotkokoluokan liikutettavan paineistus- ja puhdistuslaitteen suunnittelu ja toteutus. Jyväskylä: Jyväskylän ammattikorkeakoulu.
- Olajire, A. A. 2013. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109, 364–392.
- Onimisi A. & Jimoh, K. S. 2018. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. *Carbonates and Evaporites* volume 33, 331–346.
- Peletiri, S. Nejat, R. & Iqbal, M. 2018. CO₂ Pipeline design: A review. *Energies*, 11, 2184.
- Peng Pei, Barse, K. Gil, A. J. & Nasah J. 2014. Waste heat recovery in CO₂ compression. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Pages 86–96.
- Pérez-Fortes, M. Schöneberger, J. C. Boulamanti, A. Harrison, G. & Tzimas, E. 2016. Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16444–16462.
- Ping, E. Sakwa-Nowak, M. & Peter Eisenberger, P. (Esiintyjä). 22–24. 3 2018. GlobalThermostat Low Cost Direct Air Capture. International Conference on Negative CO₂ Emissions, Gothenburg.
- PSK 2402. 2021. Teollisuuden putkistot: Putkistosuunnittelun perusteet. Viitattu 22. 10 2021 osoitteesta <https://psk-standardisointi.fi/standardit/>
- Pyo, S-H. Park, J. H. Chang, T-S. & Hatti-Kaul, R. 2017. Dimethyl carbonate as a green chemical. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 5, 61–66.
- Quarton, C. J. & Samsatli, S. 2018. Power-to-gas for injection into the gas grid: What can we learn from real-life projects, economic assessments and systems modelling? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 302–316.
- Rautkivi, M. 19. 5 2021. 100 % Renewables Insights with Focus on Power-to-X and Flexibility. Viitattu 14.10 2021 Noudettu osoitteesta Path to 100 %: https://www.wartsila.com/docs/default-source/path-to-100/100-renewables-insights-with-focus-on-power-to-x-and-flexibility.pdf?sfvrsn=a29ab644_8
- Reinikainen T, & Johansson, A. 2019. Kestävät julkiset hankinnat F-kaasujen käytön ja päästöjen vähentämisessä. Helsinki: Suomen ympäristökeskus (SYKE).
- Roestenberg, T. 2015. Design Study Report - ANTECY solar fuels development. Hoevelaken: Antecy. Viitattu 19. 9 2021 osoitteesta <https://www.antecy.com/Images/Design%20study%20report%20FINAL.pdf>
- Saidina, A. N. & Tahir, M. 2013. Syngas production and applications for greenhouse gas mitigation. Nova Science Publishers.

Sanna A, Sanna, A. Uibu, M Caramanna, G. Kuusik, R. & Maroto-Valer, M. M. 2014. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews* 43(23), 8049–8080.

Šavija, B, & Luković, M. 2016. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials* 117, 285–301.

Sawalha, S. 2008. *Carbon Dioxide in Supermarket Refrigeration*. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology.

Sholl, A. Kulkarni, R & David S. 2012. Analysis of Equilibrium-Based TSA Processes for Direct Capture of CO₂ from Air. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 25, 8631–8645.

Sinha, A. Darunte, L. A. Jones, C. W. Realff, M. J. & Kawajiri, Y 2017. Systems Design and Economic Analysis of Direct Air Capture of CO₂ through Temperature Vacuum Swing Adsorption Using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg₂(dobpdc) MOF Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56, 3, 750–764

Solar Foods. 18. 11 2019. Solar Foods. Viitattu 14. 10 2021 osoitteesta Solein Q&A: https://solarfoods.fi/wp-content/uploads/2019/11/Solein-Q_and-A_FULL.pdf

Suomen Sammutinpalvelut. 2021. Viitattu 13. 10 2021 osoitteesta Hiilidioksidisammuttimet: <https://www.sammutinpalvelu.fi/tuotteet/hiilidioksidisammuttimet/>

Teir S, T. P. 2011. *Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS)*. Espoo: VTT.

Tutkun T, Aritas Cryogenic. 9. 2 2022. henkilökohtainen keskustelu CO₂ säiliöistä.

Vázquez, F. V. Koponen, J. Ruuskanen, V. Bajamundi, C. Kosonen, A. Simell, P. Ahola, J. Frilund, C. Elfving, J. Reinikainen, M. Heikkinen, N. Kauppinen, J. & Piermartini, P. 2018. Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from. *Journal of CO₂ Utilization* 28, 235–246.

Vermeulen, T. 2011. *Knowledge Sharing Report 4: Overall Supply Chain Optimization*. The Hague: Tebodin Netherlands B.V.

Vogel, B. 2017. *CO₂ - the Raw Material that Comes from AIR*. (the Swiss Federal Office of Energy) Viitattu 19. 9 2021 osoitteesta <https://www.aramis.admin.ch/Default?DocumentID=66263&Load=true>

VTT. 3. 2 2020. *Kemia-lehti*. Viitattu 14. 10 2021 osoitteesta Uusi hiilidioksidi: <https://www.kemia-lehti.fi/wp-content/uploads/2020/03/2-2020-Hiilidioksiditeollisuus-nousee.pdf>

Wilcox, J. Psarras. P. C. & Liquori, S. 2017. Assessment of reasonable opportunities for direct air capture. *Environmental Research Letters* 12(6).

Will, A. & Helmut Kronemayer, F. 2016. Formaldehyde. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Witkowski, A. Rusin, A. Majkut, M. Rulik, S. & Stolecka. K. 2013. Comprehensive analysis of pipeline transportation systems for CO₂ sequestration. Thermodynamics and safety problems. *Energy Conversion and Management*, Pages 665–673.

Woikoski. 15. 9 2020. Tuoteluettelo. Viitattu 12. 10 2021 osoitteesta Hitsauksen suojakaasut: <https://www.woikoski.fi/media/woikoski/ladattavat-materiaalit/suojakaasut/hitsauksen-suojakaasut.pdf>

X-Ahead, W. 2021. X-Ahead hankkeen powerpoint materiaali.

Xiang, C. Papadantonakisa, K. M. & Lewis, N. S. 2016. Principles and implementations of electrolysis. *Materials Horizons* 3, 169–173.

Zhaurova, M. 2018. Utilization possibilities of CO₂ from cement industry in different products. Lappeenranta: LUT UNIVERSITY.

Øi, L. E. Eldrup, N. Adhikari, U. Bentsen, M. H. Badalge, J. L. & Yang, S. 2016. Simulation and Cost Comparison of CO₂ Liquefaction. *Energy Procedia*, 86, 500–510.