



Matti Ojala

TOTEUTETTAVUUSSELVITYS BIOKAASUN JALOSTAMISESTA NESTEMÄISELLÄ TYPELLÄ

Centria-ammattikorkeakoulu
HABITUS-hanke, raportti

2023

Centria. Raportteja ja selvityksiä, 77.

Matti Ojala

**TOTEUTETTAVUUSSELVITYS BIOKAASUN
JALOSTAMISESTA NESTEMÄISELLÄ TYPELLÄ**

Centria-ammattikorkeakoulu
HABITUS-hanke, raportti

2023



JULKAISIJA:

Centria-ammattikorkeakoulu
Talonpojankatu 2, 67100 Kokkola

TAITTO: Centria-ammattikorkeakoulun viestintäpalvelut

KANNEN KUVA: Adobe Stock
Centria. Raportteja ja selvityksiä, 77.
ISSN 2342-933X
ISBN 978-952-7173-93-0

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	5
2	BIOMETAANIN NESTEYTYSYKSIKKÖ.....	6
2.1	NESTEYTYSYKSIKÖN KOEAJOT.....	7
2.1.1	KOEAJO 1.....	7
2.1.2	KOEAJO 2.....	7
2.1.3	KOEAJO 3.....	7
2.2	KOEAJOJEN TULOKSET.....	8
2.3	NESTEYTYSYKSIKÖN KEHITYSTARPEET.....	9
3	HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO.....	10
3.1	KOEAJOT.....	11
3.2	TESTILAITTEISTO.....	11
3.3	SUORITETUT KOEAJOT.....	11
3.3.1	KOEAJO 1.....	12
3.3.2	KOEAJO 2.....	13
3.3.3	KOEAJO 3.....	14
3.3.4	KOEAJO 4.....	15
3.3.5	KOEAJO 5.....	15
3.4	KOEAJOJEN TARKASTELU.....	16
4	YHTEENVETO.....	19
	LÄHTEET.....	20

1 JOHDANTO

Selvitys on tehty Euroopan aluekehitysrahaston Keski-Pohjanmaanliiton rahoittaman HABITUS-hankkeen (Hajautettu biokaasun tuotanto ja nesteytys Suomessa, kehitys ja investointihanke 1.1.2020–31.6.2023) puitteissa osana hanketoteutusta. Hankkeen päämääränä on kehittää suomalaiseseen maatilakokoluokkaan soveltuvia teknologioita ja menetelmiä biokaasutuotannon lopputuotteiden jalostamiseen. Hankkeessa kehitetyssä toimintamallissa lietalannan energia- ja ravinnepaineet hyödynnetään siten, että tuottaja saa biokaasutuotannon lopputuotteista parhaan mahdollisen hyödyn. Toimintamallissa biokaasun tuotanto, nesteytys ja mädätysjäätännöksen käsittely tapahtuu maatilalla. Kehitysosuudessa luodaan Keski-Pohjanmaan maatalousyrittäjiltä kerättyjen tietojen perusteella virtuaalienergiaosuuskunta. Osuuskuntamallissa selvitetään optimaalista toimintamallia hajautetun biokaasutuotannon ja jalostuksen pohjalta.

Hankkeessa tutkitaan ja kehitetään uutta teknologiaa hiilidioksidin erotteluun pudistetusta biokaasusta sekä biometaanin nesteytykseen. Tavoitteena on suunnitella ja valmistaa yksikkö, joka soveltuu suomalaiseseen maatilakokoluokkaan. Suunnittelun lähtökohtana on noin 10–25 Nm³/h tuottavat biokaasulaitokset. Markkinoilla ei ole tarjolla suomalaiseseen maatilakokoluokkaan soveltuvia nesteytysratkaisuja. Maatilakokoluokalla viitataan tässä asiayhteydessä mädättämöön, jonka bioreaktori tuottaa tuntitasolla noin 10–25 Nm³ raakakaasua. Markkinoilta löytyy erilaisia pääosin paineistamiseen perustuvia nesteytysratkaisuja, mutta niiden minimituotantoraja on yleisesti ottaen noin 70 Nm³/h, mikä on liian suuri tyyppiselle maatilanyhteydessä olevalle biokaasulaitokselle Suomessa.

Hankkeessa suunniteltiin ja toteutettiin kryogeeniseen jalostusmenetelmään perustuvat metaanin nesteytysyksikkö ja hiilidioksiditalteenottoyksikkö. Maatilakokoluokkaan saatavia nesteytysyksiköitä ei ole saatavilla, joten kehitystyö alkoi metaanin jalostusyksikön suunnittelulla ja rakentamisella. Nesteytysyksikön testeillä varmennettiin nesteytyslaitteiston toimivuus ja nesteytyksen hyötysuhde.

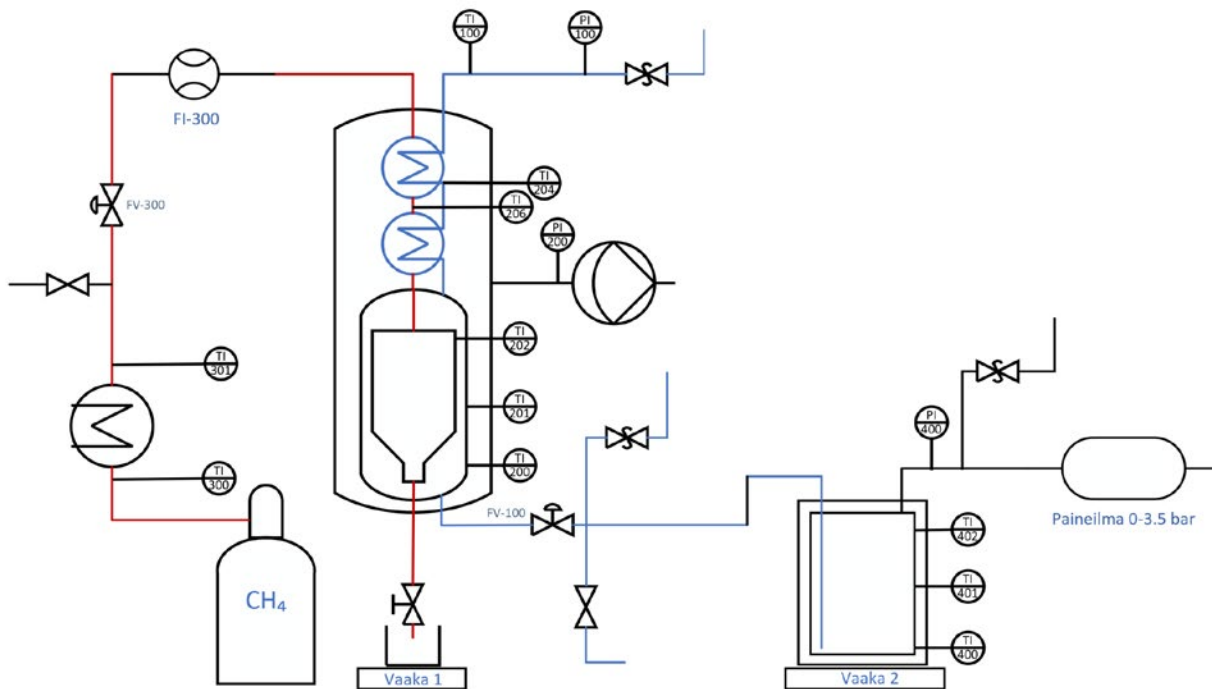
Kehitystyön jälkimmäisessä osuudessa rakennettiin hiilidioksidin kryogeeninen talteenottoyksikkö, joka kytkeytyy biometaanin nesteytysyksikköön. Talteenottoyksikön testien tarkoituksena on selvittää hiilidioksidin talteenoton tehokkuus ja miten se vaikuttaa koko prosessin hyötysuhteeseen. Jalostuslaitteistojen kylmäaineena hyödynnetään nestemäistä typpeä.

2 BIOMETAANIN NESTEYTYSYKSIKKÖ

Biometaanin nesteytysyksikkö toimii yksinkertaistettuna lämmönvaihtimena, missä nestemäisen tyypen lämpöenergialla jäähdytetään sisään tulevaa kaasumaisen metaanin lämpötilaa alle sen kiehumispisteen. Laitteiston sisään virtaava nestemäinen tyyppi jäähdyttää lauhduttimen n. -182 °C . Lämpötila pidetään lauhduttimen osalta koko prosessin ajan välillä $-175\text{ °C} - 182\text{ °C}$. Nestemäinen tyyppi on paineistettu noin 5 bar_g , jotta tyyppi pysyy nestefaasin puolella lauhdutinta ympäröivässä vaipassa ja lämpötila edellä mainitussa välissä, metaanin jäätymisen ehkäisemiseksi. Metaani jäätyy normaalissa ilmanpaineessa n. $-182,5\text{ °C}$:ssa. Höyrystynyt tyyppi virtaa ulos levylämmönvaihtimien kautta, missä sisään tuleva metaani kaasu jäätyy hyvin lähelle kiehumispistettä, $-161,6\text{ °C}$, normaali-ilmanpaineessa. Nesteytysyksikkö kuvassa 1 ja yksinkertaistettu prosessikaavio kuviossa 1.



Kuva 1. Nesteytyslaitteisto



Kuvio 1. Nesteytyslaitteiston prosessikaavio.

2.1 NESTEYTYSYKSIKÖN KOEAJOT

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

2.1.1 Koeajo 1

Ensimmäisessä koeajossa keskityttiin automaation toiminnan varmentamiseen ja laitteiston putkiliitosten tiiveyden varmistamiseen. Ennen varsinaisia testejä laitteiston toiminta ja tiiveys testattiin paineilmalla. Koeajossa käytettiin metaanin sijaan argonia, sen inertin ominaisuuden vuoksi. Argonin ominaisuudet soveltuivat testeihin hyvin sen matalan kiehumispiteen $-185,9\text{ }^\circ\text{C}$ ja matalan jäätymispiteen $-189,3\text{ }^\circ\text{C}$ vuoksi. Suoritetut testit onnistuivat hyvin ja antoivat hyvän perustan tulevia metaanitestejä varten.

2.1.2 Koeajo 2

Metaanilla suoritetussa ensimmäisessä testissä keskityttiin virtaus- ja lämpötilaparametrien optimointiin. Koeajoissa havaittiin metaanin jäätymistä lämmönvaihtimissa, mutta jäätyminen loppui nostamalla nestemäisen tyypin painetta järjestelmässä. Koeajossa 2 ja sitä seuraavissa koeajoissa oli ongelmana metaanin paineenalentimien rikkoutumiset, mutta niillä ei ollut vaikutusta varsinaiseen nesteytysprosessiin.

2.1.3 Koeajo 3

Koeajo 3:n ja sitä seuraavien koeajojen tarkoituksena oli nesteytysprosessin toiminnan varmentaminen useammalla koeajolla ja niiden mittaustietojen kerääminen. Koeajoissa metaanin virtausnopeutena oli $8\text{ m}^3/\text{h}$. Ennen kaasun syöttämistä prosessin laitteistoon ajettiin kylmäaineena käytetty nestemäinen tyyppi. Laitteiston oman massan jäädyttäminen toimintalämpötila-alueelle kulutti nestetyyppeä, mutta sen kulutusta ei huomioitu varsinaisissa mittaustuloksissa. Laitteiston lämpötilan stabilointiin kului nestetyyppeä noin 10–20 kg.

2.2 KOEJOJEN TULOKSET

Mittausten perusteella nesteytysprosessille laskettiin teoreettinen adiabaattinen hyötysuhde ja varsinainen toteutunut hyötysuhde. Hyötysuhteen laskemiseen käytettiin nestemäisen typen ja metaanin sisään- ja ulostulolämpötiloja. Koeajojen mittaustuloksista muodostettiin 10 minuutin keskiarvot, joita käytettiin hyötysuhdemittauksissa. Saatujen lämpötila- ja painetietojen perusteella selvitettiin tilapisteiden entalpiat (h) REFPROP-ohjelmistolla ja laskettiin hyötysuhteet.

Taulukko 1. Metaanin ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

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

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

Nesteytykseen entalpiamuutokseksi muodostuu siten:

$$\Delta h_{CH_4} = h_{CH_4,in} - h_{CH_4,out} = (871,16 - (-5,27)) \frac{kJ}{kg} = 876,43 \frac{kJ}{kg} \quad (1)$$

Taulukko 2. Typen ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

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

Typen lämpenemisestä johtuva entalpiamuutoksen itseisarvo:

$$\Delta h_{N_2} = h_{N_2,in} - h_{N_2,out} = (-122,14 - 239,28) \frac{kJ}{kg} = 361,28 \frac{kJ}{kg} \quad (2)$$

Teoreettinen typen tarve yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta h_{CH_4}}{\Delta h_{N_2}} = \frac{871,16 \frac{kJ}{kg}}{361,28 \frac{kJ}{kg}} = \mathbf{2,41} \quad (3)$$

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

Taulukko 3. Typen ja metaanin vaakaustiedot automaatiosta

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

Mittauksesta saatu metaanin massamuutos:

$$\Delta m_{CH_4} = 992\text{ g} - 39\text{ g} = 953\text{ g} = 0,956\text{ kg} \quad (4)$$

Mittauksesta saatu typen massamuutos:

$$\Delta m_{N_2} = 7411\text{ g} - 4210\text{ g} = 3201\text{ g} = 3,201\text{ kg} \quad (5)$$

Testiajossa kulutettu typpi yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta kg_{CH_4}}{\Delta kg_{N_2}} = \frac{3,201 kg_{CH_4}}{0,953 kg_{N_2}} = 3,36 \quad (6)$$

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

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

2.3 NESTEYTYSYKSIKÖN KEHITYSTARPEET

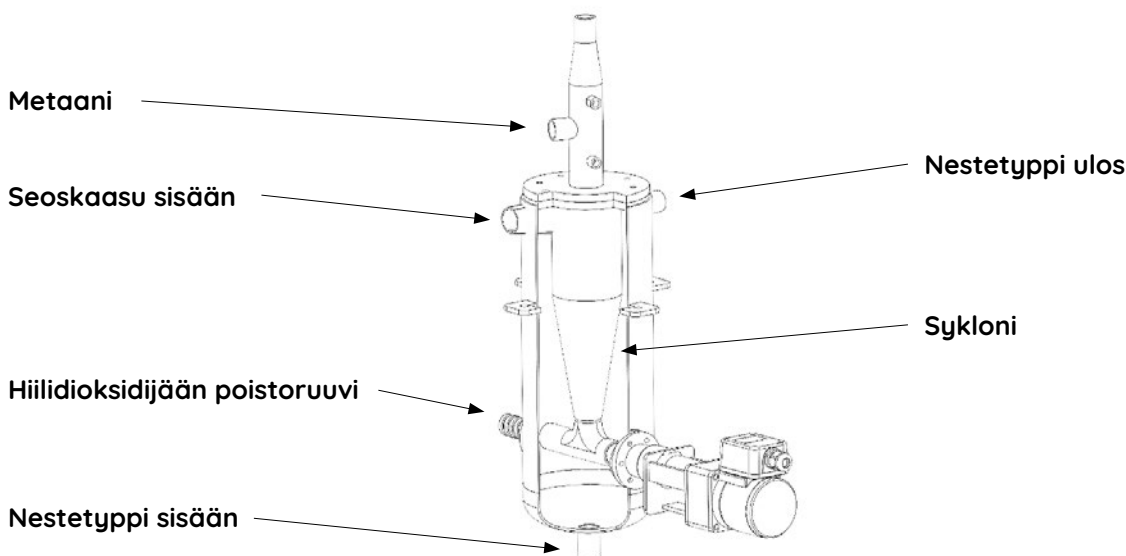
Nesteytysyksikkö toimi suunnitellulla tavalla, eikä sen peruseriaatteeseen tarvitse tehdä muutoksia. Toiminnan kannalta muutama kohta vaatii lisäpanostuksia. Nestemäisen typen pinnan seurantaan laitteistossa käytettiin lämpötila-antureita. Antureiden lämpötilaviive varsinkin lämpötilan noustessa on liian suuri, jotta pinnan korkeuden seuraaminen olisi tarpeeksi luotettavaa. Vaihtamalla lämpötila-antureiden tilalle pinnankorkeusanturin säädöstä tulisi tasaisempi ja vakaampi. Anturiviiveistä johtuen nestetyypen venttiilin liikkeet olivat välillä varsin suuria, mistä johtuivat ajoittaiset paineen nousut ja nestetyypen takaisinvirtaus syöttösäiliöön. Ominaisuus korjautuu edellä mainitulla anturimuutoksella ja linjastoon lisättävällä takaiskuventtiilillä.

Laitteiston hyötysuhteen parantamiseksi tarkoitettu vakuumeristetty kaksoisvaippa osoittautui haasteelliseksi. Suuret lämpötilamuutokset aiheuttivat useita alipainevuotoja.

3 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO

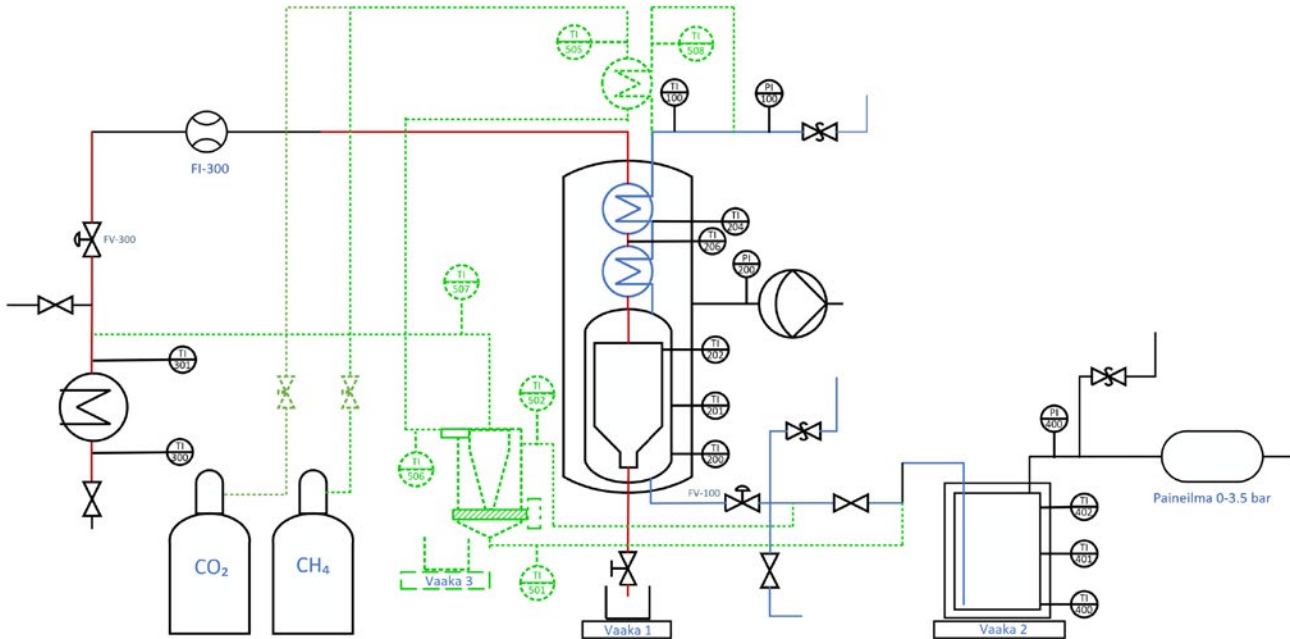
Hiilidioksidin talteenottoa kiinteässä muodossa on tutkittu hyvin vähän. Hiilidioksidin jäätymistä on hyödynnetty, mutta varsinaisessa talteenottovaiheessa syntyneen jään on annettu sublimoitua ja hiilidioksidi on otettu talteen kaasumaisessa muodossa. Talteenotto prosessit toimivat yleensä vaiheittain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

Talteenottolaitteistoa kehitettäessä prosessi suunniteltiin jatkuvatoimiseksi ja hiilidioksidi talteenotetaan jäämuodossa. Erotettavien kaasujen tiheydet poikkeavat toisistaan verrattain paljon (metaani $0,657 \text{ kg/m}^3$, hiilidioksidi $1,98 \text{ kg/m}^3$) ja tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää kaasujen erottamisessa toisistaan. Teollisuusprosesseissa sykklonia käytetään kaasujen ja erilaisten partikkeleiden erottamiseen toisistakaan. Sykloneissa hyödynnetään pyörivää liikettä erotusprosesseissa. Testilaitteistosta rakennettiin vastavirtasykloniperiaatteella toimiva erotinlaitteisto. Syklonin yläosaan tangentialisesti johdettu kaasuseos ohjautuu pyörivään liikkeeseen syklonin kapenevaa alaosaa kohden. Pyörivän liikkeen aiheuttaman keskipakoisvoiman johdosta suuremman tiheyden omaava kaasu (hiilidioksidi) ohjautuu syklonin ulkokehää vasten. Sykloni itsessään on vaipparakenteen sisällä, mihin johdetaan nestemäistä typpeä. Nestemäisen typen jäähdyttämään ulkokehään kostutukseen joutuva hiilidioksidi jäätyy ja se voidaan siten johtaa syklonin pohjalla olevan siirtoruuvun avulla talteenottosäiliöön. Syklonin poikkileikkaus kuviossa 2.



Kuvio 2. Syklonin poikkileikkaus

Nesteytyslaitteistoon lisättiin levylämmönvaihdin laitteistosta poistuvan typpikaasun lämpöenergian hyödyntämiseksi. Lämmönvaihdin sijoitettiin mahdollisimman lähelle poistopistettä lämpöhukan minimoimiseksi. Talteenottolaitteiston ja nesteytysyksikön yhdistetty prosessikaavio kuviossa 3. Hiilidioksidintalteenottoon liittyvä osuus kuvattu vihreällä.



Kuvio 3. Yhdistetty prosessikaavio

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

3.1 KOEAJOT

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

3.2 TESTILAITTEISTO

Koeajojen testilaitteisto muodostui kahdesta pääelementistä, nesteytyslaitteistosta ja siihen liitetystä hiilidioksidin talteenottoyksiköstä. Käytettävänä prosessikaasuina käytettiin Oy Linde Gas Ab:n toimittamaa hiilidioksidia, Woikoski Oy:n toimittamaa metaania ja kiinteistön paineilmaverkosta saatavaa paineilmaa. Nesteytysyksikön mittaukset taltioitiin sen oman automaatiojärjestelmän kautta. Hiilidioksidin talteenottoyksikön mittaukset taltioitiin HIOKI LR8450-tiedonkeruulaitteella. Talteen otetun hiilidioksidijään määrä mitattiin laboratoriovaalla.

3.3 SUORITETUT KOEAJOT

Seuraavassa käydään läpi suoritettavat koeajot ja niissä käytetyt ajoparametrit. Ensimmäisissä testeissä testattiin talteenottoyksikön periaatteellinen toiminta inerteilla kaasuilla ja myöhemmissä testeissä kaasuna käytettiin myös metaania. Yksittäisten koeajojen pituudet vaihtelivat 15–30 minuutin välillä. Kaikissa koeajoissa käytettiin hiilidioksidin tilavuussuhteena 50 % ja kaasuseoksen paineena 2.5 bar.

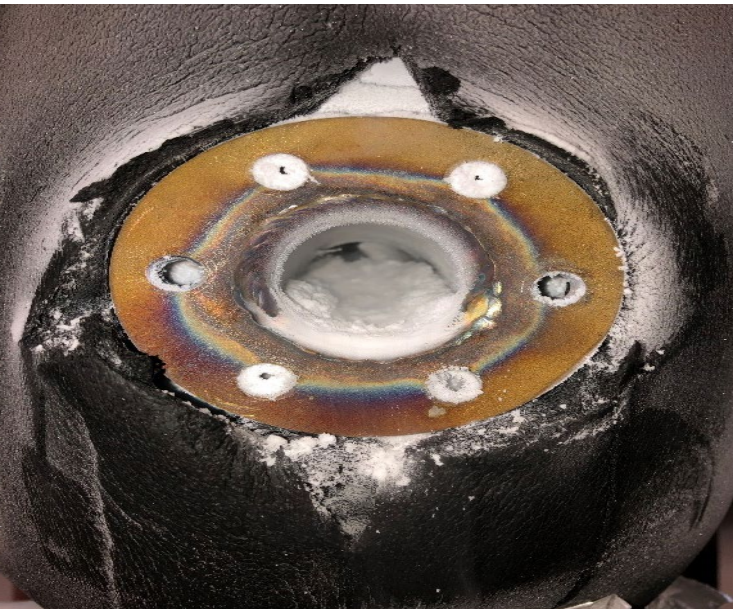
3.3.1 Koeajo 1

Ensimmäisen koeajon tarkoituksena oli laitteiston toiminnan testaaminen ja eri liitosten tiiveyden varmistaminen. Ennen varsinaisia testejä laitteiston toiminta ja tiiveys varmistettiin paineilmatesteillä. Kylmäaineena käytetty nestemäinen typpi aiheuttaa putkiliitoksissa matalasta lämpötilasta johtuvia kutistumia, ja liitosten pitävyyksien osalta prosessin käynnistämiset aiheuttivat alkuvaiheessa haasteita. Ensimmäisessä koeajossa kaasun virtausnopeus oli $7,9 \text{ m}^3/\text{h}$. Kuvassa 2 ensimmäisen koeajon koejärjestely.



Kuva 2. Ensimmäisen koeajon koejärjestely

Ensimmäisessä testissä todettiin laitteiston jäähdytyskyvyn olevan riittävä, mutta muodostuva jää pysyy syklonin sisäpinnassa heikentäen laitteen lämmönjohtokykyä. Muodostuva hiilidioksidijää on toisaalta pehmeää ja puuterimaista ja on poistettavissa laitteiston sisältä. Kuvassa 3 sisään muodostunutta hiilidioksidijää.



Kuva 3. Muodostunutta hiilidioksidijää

3.3.2 Koeajo 2

Toista koeajoa varten jään kiinnittymistä syklonin sisäpintaan pyrittiin ehkäisemään laitteistoon lisätyillä ultraäänilähettimillä. Hankkeen aikatauluista johtuen ultraäänilähettimet purettiin ultraäänipesurista ja käytettiin saman laitteen ohjauselektronikkaa. Käytetty taajuus oli 40 kHz ja yksittäisen lähettimen teho 60W. Lähettimä asennettiin laitteeseen kaksi kappaletta. Ultraäänilähettimillä tuotettiin syklonin rakenteeseen korkeataajuisia värähtelyä, millä pyrittiin ehkäisemään syntyvän jään kiinnittymistä syklonin sisäpintaa. Laitteistoon lisätyt ultraäänilähettimet kuvassa 4.

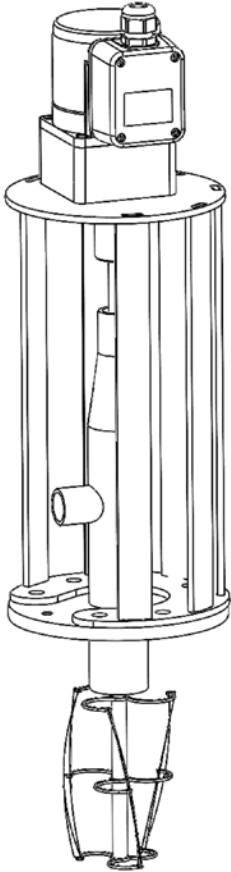


Kuva 4. Ultraäänilähetin

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

3.3.3 Koeajo 3

Seuraavia koeajoja varten laitteistoon rakennettiin mekaaninen kaapija. Kaapijalla pyritään pitämään syklonin sisäpinta puhtaana, jotta saavutettaisiin mahdollisimman suuri lämmönsiirtymä. Laitteen vaipparakenteesta johtuen kaapijan mekaniikka rakennettiin laitteiston päälle. Kaapijan käyttöakselin akselitiiviteen toimivuudessa oli alkuun ongelmia, mutta vaihtamalla se pneumaattikiivisteeseen ongelma ratkesi. Tiivistemateriaalin lämpötila alue ulottuu vain - 35 °C:n, joten sen pitempiä aikoista soveltuvuutta tulisi tutkia enemmän tai vaihtaa tiiviste PTFE-materiaalista valmistettuun versioon. Kaapijan kokoonpano kuviossa 4.



Kuvio 4. Talteenottoyksikön kaapija

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

3.3.4 Koeajo 4

Kaapijan materiaaliksi vaihdettiin HST-levystä leikatut kappaleet, ja jää irtosi syklonin sisäpinnasta. Jää irtosi pitkinä kappaleina ja muodosti syklonin kapenevaa alaosaan tukoksen, eikä siten poistunut laitteen sisältä pois. Kuvassa 5 keskellä havaittavissa sulamattomia pitkänomaisia hiilidioksidijään kappaleita.



Kuva 5. Hiilidioksidijään kappaleita syklonin sisällä

Aikataulullisista syistä kaapijaan ei ehditty tehdä muutoksi. Loppupäätelmäksi kaapijan osalta voidaan sen sanoa toimivan, mutta vaativan vielä useamman iteraatiokierroksen. Todennäköisesti segmentoimalla kaapijan terän, jää irtaisi pienempinä kappaleina eikä aiheuttaisi holvaantumista.

3.3.5 Koeajo 5

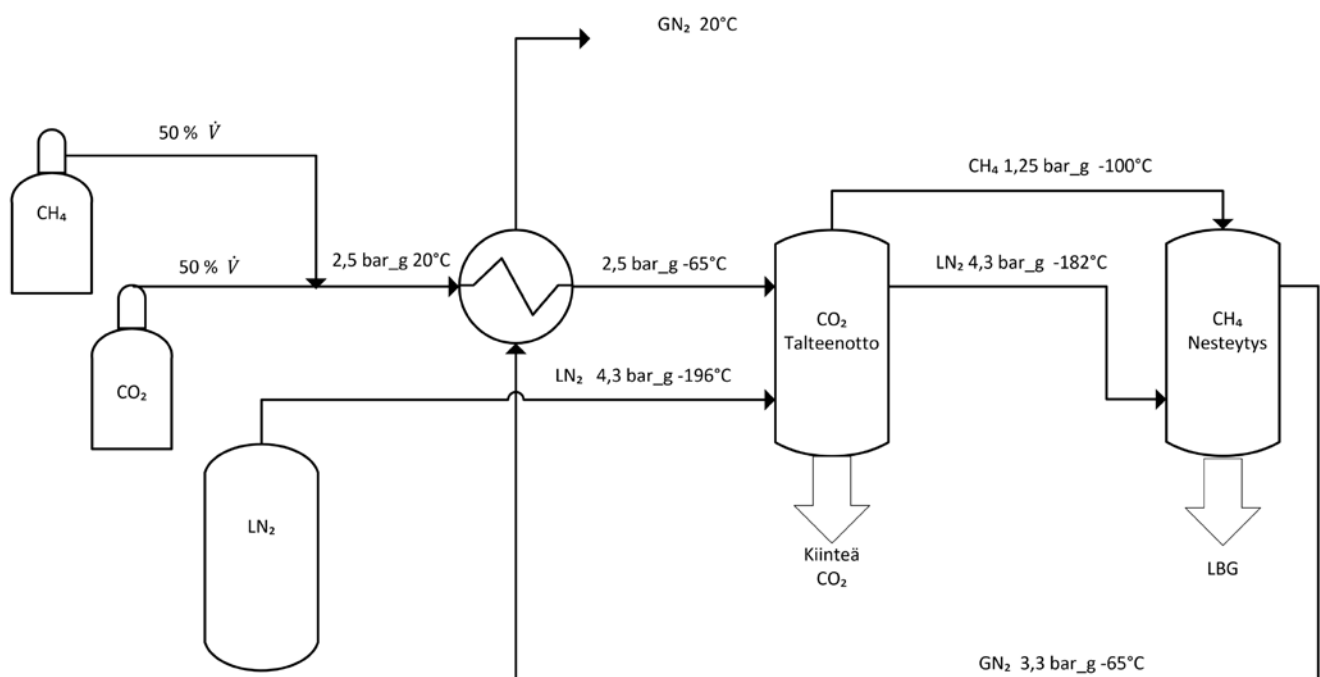
Viidennessä koeajossa talteenottolaitteisto sijoitettiin vaakana päälle ja hiilidioksidin kertymää pyrittiin mittaamaan kertyvän massan perusteella. Laitteisto valmisteltiin testiin saattamalla laitteisto stabiiliin lämpötilaan syöttämällä järjestelmään nestemäistä tyyppiä. Testin tarkoituksena oli aloittaa prosessi puhtaalla metaanilla ja lisätä kaasuvirtaan hiilidioksidia portaittain, ja seurata sen kertymistä talteenottolaitteeseen mittaamalla talteenottoyksikön massamuutosta. Koeajossa huomattiin jo metaanin syöttövaiheessa talteenottoyksikön olevan liian tehokas puhtaalle metaanille. Hiilidioksidikomponentin puuttuessa metaani jäähdytti oletettua nopeammin ja alkoi nesteytyä jo talteenottoyksikössä. Nesteytyminen havaittiin nestemäisen metaanin ulosvuotamisena talteenottoyksiköstä ja siitä, ettei itse nesteytysyksikössä tapahtunut nesteytymistä.

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

3.4 KOEAJOJEN TARKASTELU

Kaikki testit suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun prosessiteknikanlaboratoriossa. Vaikka varsinaisia mittaustuloksia ei hiilidioksidin talteenotosta saatu, antoivat testit arvokasta tietoa sekä nesteytysyksikön että talteenottoyksikön jatkokehittämiselle. Testit myös osoittivat hiilidioksidin talteenoton sen kiinteässä olomuodossa olevan mahdollista, jäätä syntyi ja sitä voidaan talteen ottaa testilaitteistolla muutosten jälkeen.

Talteenoton vaikutusta kokonaisprosessiin voidaan tarkastella teoreettisesti. Tarkastelua varten voidaan tehdä koeajoissa tehtyjen havaintoihin perustuvia olettamuksia ja käyttää niitä tarkastelun lähtöarvoina. Lämmönvaihdin, joka hyödyntää nesteytysyksiköstä tulevaa typen ulosvirtausta, oletetaan ideaalilämmönvaihtimeksi, jolla voidaan siirtää koko typen lämpövirta sisään tulevaan seoskaasuun. Seoskaasun sisäntulo lämpötilaksi arvioidaan 20 °C. Talteenottoyksikön sisällä jäätyvä hiilidioksidi aiheuttaa seoskaasun komponenttien osapaineisiin muutoksia, yksinkertaistettaessa paine pysyy 2,5 bar_g siihen saakka, kunnes kaikki hiilidioksidi on jäätynyt. Seoskaasun (50 % CH₄ ja 50 % CO₂), sen komponenttien ja typen entalpiat on laskettu Refprop-ohjelmistolla. Talteenottoyksiköstä tuleva metaani on jäähtynyt alle hiilidioksidin härmistymislämpötilan -88 °C. Talteenottoyksikön toiminnan varmistamiseksi metaanin ulostulolämpötilan tulee olla n. -100 °C. Tarkastelussa käytetyt paineet ja lämpötilat on esitetty yksinkertaistetussa prosessikaaviossa, kuvio 5.



Kuvio 5. Yksinkertaistettu prosessikaavio

Taulukko 4. Seoskaasun ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

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

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

Taulukko 5. Metaanin jäähtyminen talteenottoyksikössä

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

Hiilidioksidijään jäähtymiseen entalpiamuutos lasketaan käyttämällä hiilidioksidijään ominaislämpökapasiteettia 54,55 J/(kgK)(Giauque & Egan 1937) ja lämpötilan muutoksena 12°C.

Talteenotossa tapahtuva entalpiamuutos:

$$\Delta h_{Seos} = h_{Seos,in} - h_{Seos,out} = (454,63 - 121,19) \frac{kJ}{kg} = 333,44 \frac{kJ}{kg} \quad (7)$$

$$\Delta h_{CH_4} = h_{CH_4,in} - h_{CH_4} = (664,61 - 638,98) \frac{kJ}{kg} = 25,63 \frac{kJ}{kg} \quad (8)$$

$$\Delta h_{CO_2} = 54,55 \frac{J}{kg} 12 = 654,6 \frac{J}{kg} \quad (9)$$

$$\Delta h_{Talteenotto} = \Delta h_{Seos} + \Delta h_{CH_4} + \Delta h_{CO_2} + h_{CO_2(härmistys)} = (333,44 + 25,63 + 0,6546 + 591) \frac{kJ}{kg} = 950,725 \frac{kJ}{kg} \quad (10)$$

Seuraavaksi tarkastellaan talteenotossa kulunutta typen määrää.

Taulukko 6. Typen ominaisuudet talteenoton sisään- ja ulostulossa

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

Typen lämpenemisestä johtuva entalpiamuutoksen itseisarvo:

$$\Delta h_{N_2} = h_{N_2,in} - h_{N_2,out} = (-122,12 - 92,969) \frac{kJ}{kg} = 215,089 \frac{kJ}{kg} \quad (11)$$

Teoreettinen typen tarve yhden kilogramman seoskaasun hiilidioksidintalteenotolle:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta h_{CH_4}}{\Delta h_{N_2}} = \frac{950,725 \frac{kJ}{kg}}{215,089 \frac{kJ}{kg}} = 4,42 \text{ kg} \quad (12)$$

Tarkastellaan nesteytysyksikön entalpiamuutoksia:

Taulukko 7. Metaanin ominaisuudet sisään- ja ulostulossa:

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

$$\Delta h_{CH_4} = h_{CH_4,in} - h_{CH_4,out} = (638,98 - (-5,27)) \frac{kJ}{kg} = 644,25 \frac{kJ}{kg} \quad (13)$$

Taulukko 8. Typen ominaisuudet sisään- ja ulostulossa:

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

Typen lämpenemisestä johtuva entalpiamuutoksen itseisarvo:

$$\Delta h_{N_2} = h_{N_2,in} - h_{N_2,out} = (-92,97 - 214,00) \frac{kJ}{kg} = 306,97 \frac{kJ}{kg} \quad (14)$$

Teoreettinen typen tarve yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

$$m_{N_2} = \frac{\Delta h_{CH_4}}{\Delta h_{N_2}} = \frac{644,25 \frac{kJ}{kg}}{306,97 \frac{kJ}{kg}} = 2,1 \text{ kg} \quad (15)$$

Tarkastelussa ei ole huomioitu häviöitä eli tarkastelu on adiabaattinen. Tarkastelusta voidaan huomata, että typen tarve ei ole sama talteenotossa ja nesteytyksessä. Ero todennäköisesti kasvaa, koska esimerkiksi typen ulospuhalluksen lämmönvaihdinta voi olla haastava saada toimimaan täysin ideaalisesti, mutta lämmönvaihtimen ylirajoittamisen avulla voidaan saavuttaa lämpötilasiirtymä, joka on lähellä sen teoreettista maksimiarvoa. Laitteistojen yhteensovittaminen samaan kylmäainepiiriin on haastava, mutta se voi olla mahdollista esimerkiksi lisäämällä laitteiden väliseen tyypilinjaan ohivuotoventtiili. Venttiilillä ohjataan osa nesteytystä lämmönvaihtimeen ja jäähdytetään sisään tulevaa seoskaasua kulutusten tasaamiseksi. Toisena vaihtoehtona on muuttaa laitteiden nesteytyspöytä rinnankytkentään sarjaan kytkennän sijaan. Testausvaiheessa tämä ei ollut mahdollista tarvittavien venttiilien pitkän toimitusajan vuoksi.

4 YHTEENVETO

Hankkeen tavoitteena oli kehittää ja testata biokaasun jalostamisessa käytettäviä tekniikoita. Kehitetyt menetelmät perustuivat kryoteknikkaan ja kylmäaineena käytettiin nestemäistä typpeä. Maatiloilla tuotetun biometaanin määrä on pieni suhteutettuna kaupallisesti saatavilla oleviin nesteytyslaitteistojen käsittelykapasiteetteihin, ja tästä johtuen maatilakokoluokan biokaasun tuotannossa biometaania ei normaalisti nesteytetä. Rakennetulla laitteistolla pyrittiin luomaan uudenlainen nesteytysmenetelmä pienen mittakaavan biokaasuntuotannolle. Hankkeessa kehitetty ja rakennettu biometaanin nesteytyslaitteisto toimi odotetulla tavalla ja siihen tehtävät muutokset ovat suhteellisen pieniä. Nesteytyslaitteiston testit osoittivat sen toiminnallisen hyötysuhteen olevan riittävä laitteiston kannattavalle toiminnalle.

Hiilidioksidin talteenottoa tutkittiin hankkeessa kehitetyllä ja rakennetulla kryotekniikkaan perustuvalla hiilidioksidin talteenottolaitteistolla. Kaupallisen asteen saavuttaneissa biokaasun jalostusteknologioissa hiilidioksidia ei kerätä talteen, vaan se päästetään ilmakehään. Hankkeessa kehitetyllä tekniikalla biokaasusta pyrittiin erottamaan hiilidioksidi sen kiinteässä muodossa, eli hiilidioksidijäänä. Rakennettu koelaitteisto kytkeytyi biometaanin nesteytysyksikköön ja testeillä pyrittiin selvittämään laitteiston toimintaa nesteytyslaitteiston yhteydessä. Rakennettu talteenottoyksikkö sitoi hiilidioksidia kaasuvirrasta, mutta sitä ei saatu poistettua laitteiston sisältä. Laitteistoon tehtiin testiajojen kuluessa useita muutoksia, mitkä paransivat sen toimintaa ja suorituskykyä. Laite vaatii kuitenkin suurempia rakenteellisia muutoksia, jotta talteen otettu hiilidioksidijää saadaan siirrettyä jatkokäyttöön.

Habitus-hankkeessa tutkituilla ratkaisuilla voidaan toteuttaa maatilakokoluokkaan soveltuvaa biokaasun jalostusteknologioita. Sekä hiilidioksidin talteenotto että metaanin nesteytysyksikkö vaativat vielä jatkokehittämistä ja pitempiaikaisia testiajoja, mutta potentiaali nestemäisen typen käytölle kylmäaineena on osoitettu toimivaksi.

LÄHTEET

Capra, Federico, Magli, Francesco & Gatti, Manuele 2019. Biomethane liquefaction: A systematic comparative analysis of refrigeration technologies. Applied Thermal Engineering, 158, 113815. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113815> . Viitattu 15.4.2023

Giauque, W. F. & Egan, C. J. 1937. Carbon Dioxide. The Heat Capacity and Vapor Pressure of the Solid. The Heat of Sublimation. Thermodynamic and Spectroscopic Values of the Entropy. The Journal of Chemical Physic, 5(1), 45-54.

Saatavilla: <https://doi.org/10.1063/1.1749929> . Viitattu 15.4.2023

Carbon Dioxide - Thermophysical Properties. 2023. Saatavissa: https://www.engineeringtoolbox.com/CO2-carbon-dioxide-properties-d_2017.html Viitattu 2.6.2023.

TOTEUTETTAVUUSSELVITYS BIOKAASUN JALOSTAMISESTA NESTEMÄISELLÄ TYPELLÄ

Tämä toteutettavuusselvitys käsittelee biokaasun jalostamista nestemäisellä tyypellä, ja se on laadittu osana Euroopan aluekehitysrahaston ja Keski-Pohjanmaan liiton rahoittamaa HABITUS-hanketta, joka toteutettiin vuosina 2020–2023. Hankkeen tavoitteena oli kehittää teknologioita ja menetelmiä biokaasun jalostamiseksi suomalaisille maataloille soveltuviksi.

Erityistä huomiota kiinnitettiin lietalannan energian ja ravinteiden hyödyntämiseen niin, että tuottaja saisi biokaasun tuotannon lopputuotteista parhaan mahdollisen hyödyn. Selvityksessä suunniteltiin ja rakennettiin kryogeenistä jalostusmenetelmää hyödyntävä biometaanin nesteytysyksikkö sekä hiilidioksidin talteenottoyksikkö. Näiden yksiköiden toimivuutta ja hyötysuhdetta testattiin useilla koeajoilla.

Hiilidioksidin talteenottoyksikkö talteenottaa hiilidioksidin jäämuodossa sykloniperiaatteella, mikä mahdollistaa kaasuseoksen tehokkaan erottamisen. Tulokset osoittivat, että biokaasun nesteytys ja hiilidioksidin talteenotto ovat toteutettavissa tehokkaasti, mutta laitteistot vaativat vielä kehitystyötä erityisesti hyötysuhteen parantamiseksi ja jään kertymisen hallitsemiseksi. Kaikki testit suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun prosessitekniikan laboratoriossa, ja ne antoivat arvokasta tietoa yksiköiden jatkokehittämiseksi.

Centria. Raportteja ja selvityksiä, 77.
ISSN 2342-933X
ISBN 978-952-7173-93-0