

Uusi konsepti biokaasun jalostukseen

Hanna Kyllönen et al. VTT



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Esitelmän sisältö

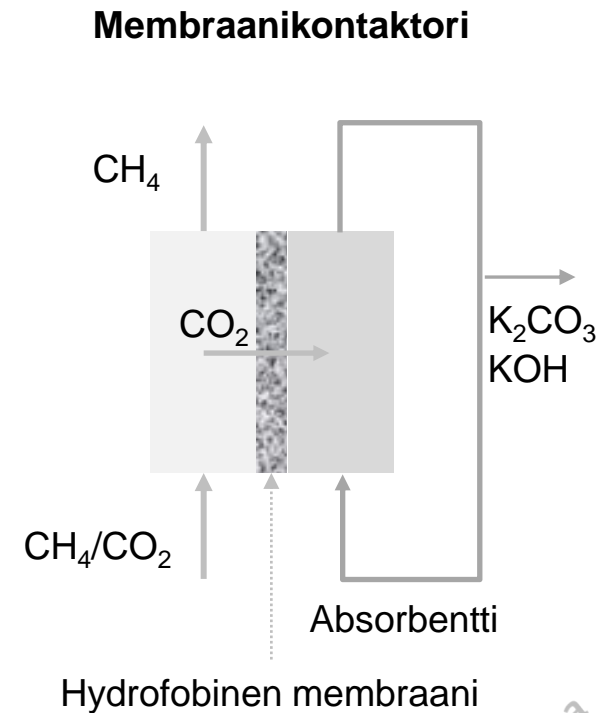
- Taustaa hiilidioksidin poistosta biokaasusta membraanikontaktoriteknikalla (MC)
- MC-konsepti
- Kaliumkarbonaatti tuotteena
- Konseptikehitystä labrasta pilottiin
- Millaiset tuotteet saatiin
- Absorbentin kierrätys
- Kustannusmietintää
- Johtopäätökset



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

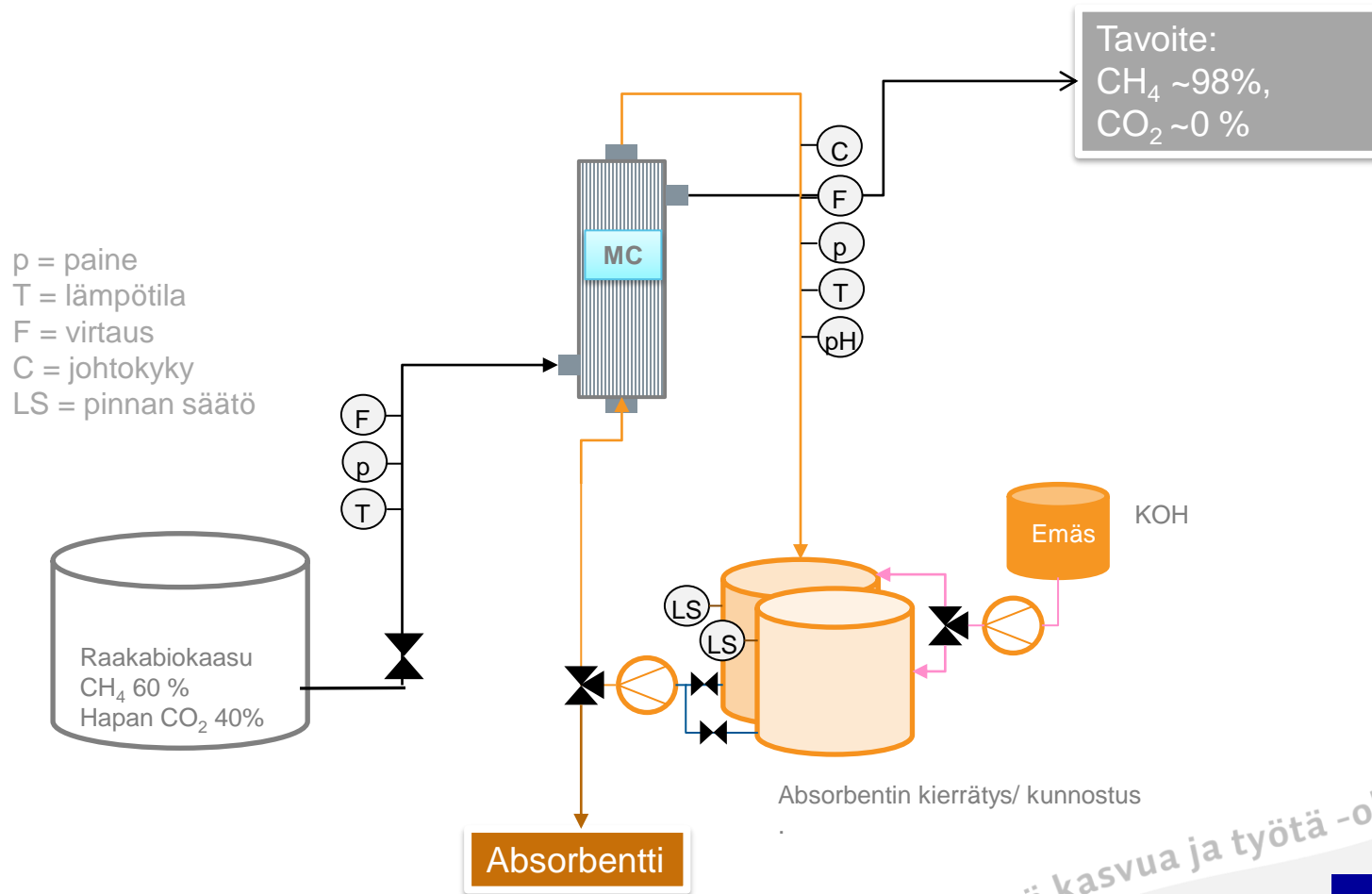
Johdanto, CO₂:n poisto biokaasusta

- Adsorptio / absorptiotekniikat
 - Pressure swing adsorption (PSA)
- Membraanitekniikat:
 - Kaasu/kaasu-erotus tiukoilla membraaneilla
 - **Kaasu/neste-erotus membraanikotaktorilla (MC), odotetut hyödyt**
 - Modulaarisuus
 - Kompaktius
 - Alhainen energian kulutus
 - Tehokas CO₂-poistuma
 - Vähäinen likaantuminen (MC)
 - Hyötykäyttöön sopiva absorbentti (MC)



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

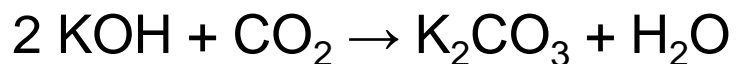
MC, prosessikaavio



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Tuotteena kaliumkarbonaatti K_2CO_3

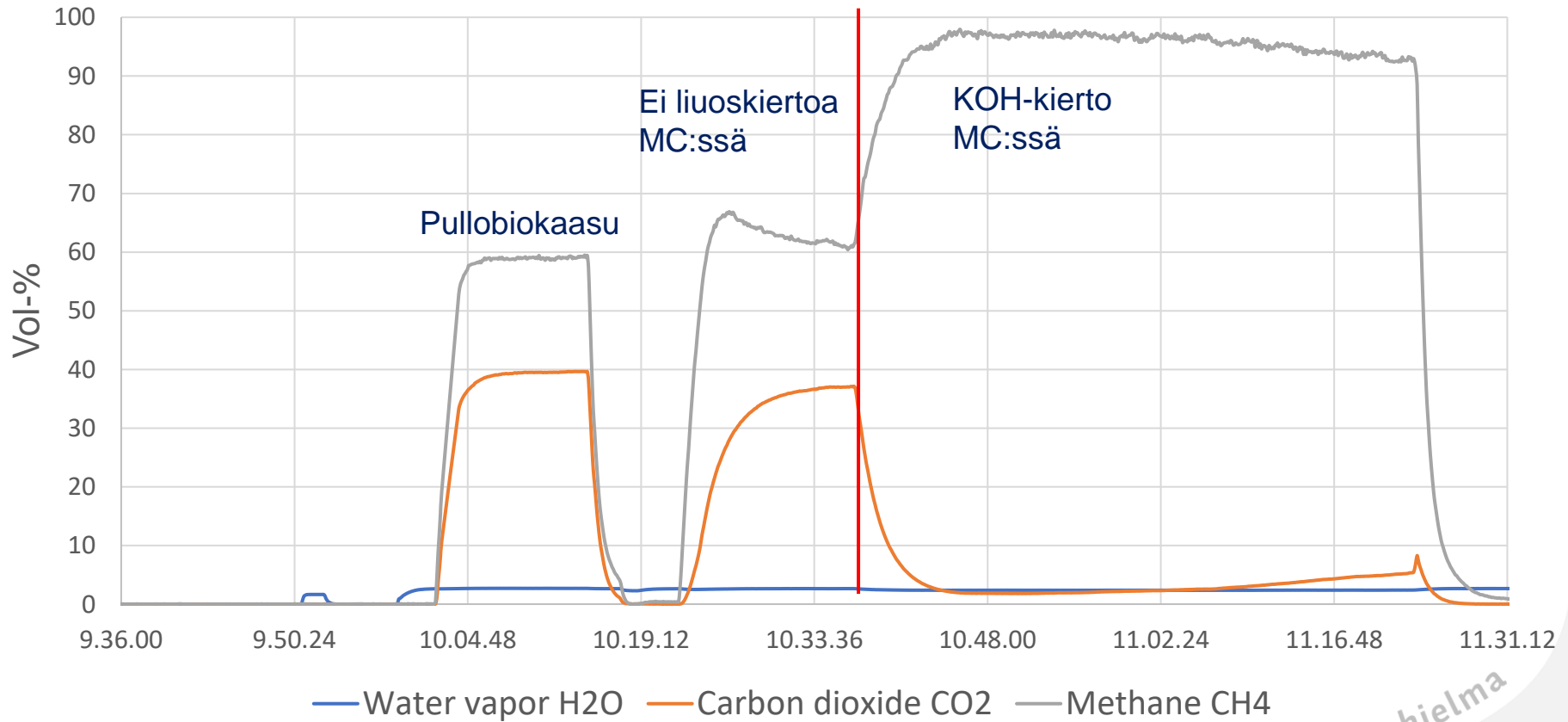
- Kaliumkarbonaatti, käyttö
 - Kaliumlannoite
 - Ruuan/rehun lisäaine (E501)
 - Pesuaineet
 - Palonestoaine
 - Kuivaaminen lääkesovellutuksissa
 - Lasin valmistuksessa
 - Veden pehmentäminen
- Valmistetaan kaupallisesti kaliumhydroksidista ja hiilidioksidista:



Kemikaali	Hinta USD/mton	Kirjallisuusviite
KOH	760	https://www.echemi.com
KCl	220	https://www.echemi.com
K_2SO_4	501	Price Market Analysis - Echemi
KNO_3	714	Price Market Analysis - Echemi
K_2CO_3	1056	Price Market Analysis - Echemi



CO₂ poisto MC:llä laboratoriomitassa

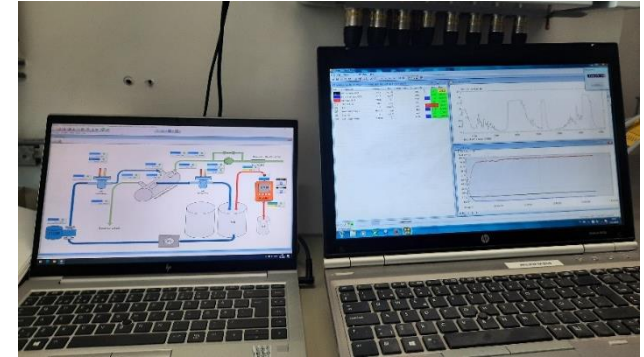


Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



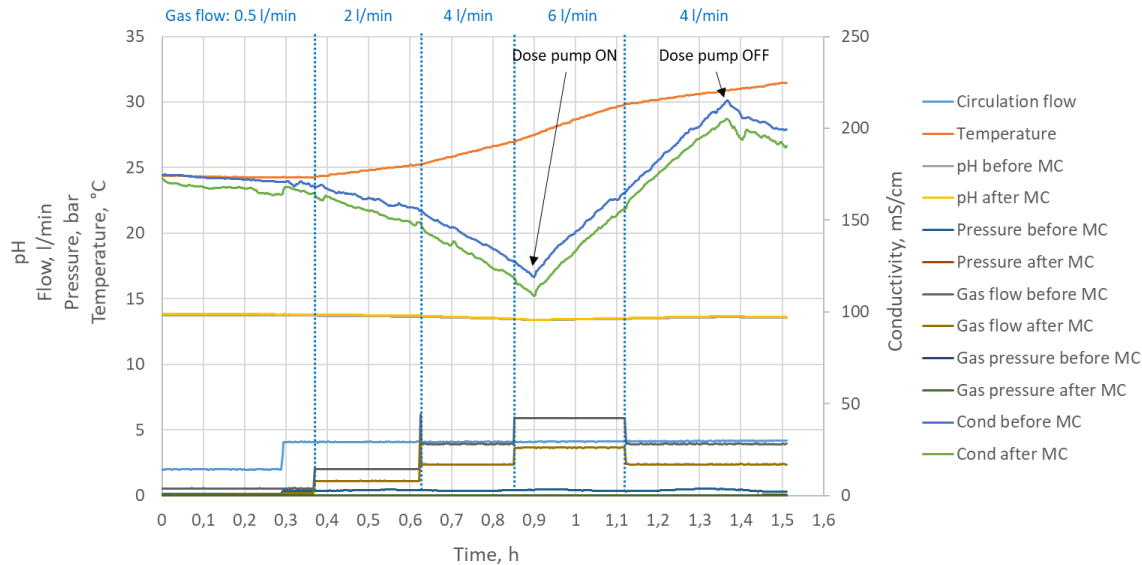
Pilot-laitteisto: MC Resurssikontissa



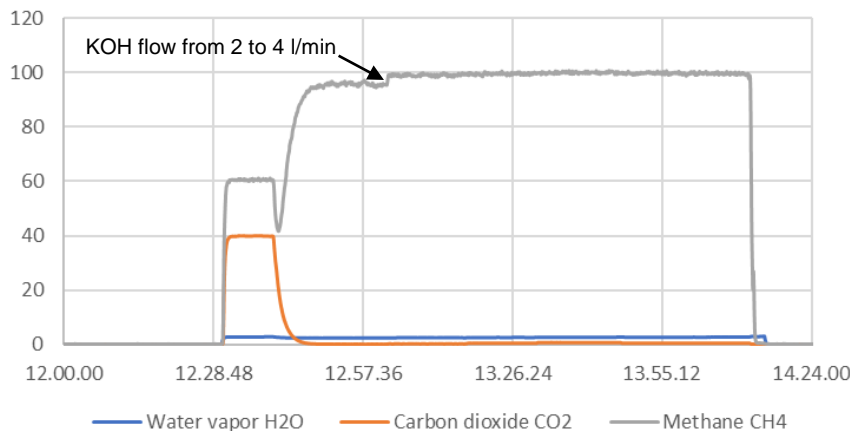
Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Pilot: pullobiokaasu, absorbenttina KOH

Gas CH₄/CO₂ from bottle, absorbent 1 M KOH



Gas analysis, vol-%



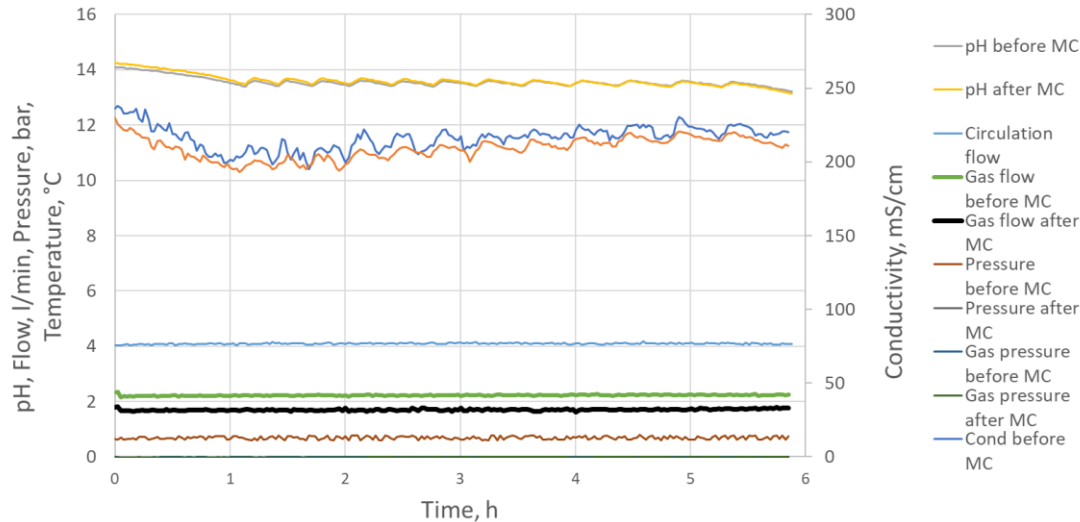
- 1 M KOH virtaus 2 ja 4 l/min
- CH₄/CO₂:n virtausta nostettiin askeleittain 0,5 -> 6 l/min
- Absorptioliuoksen säätö vahvalla (8 M) KOH:lla toimi
- CO₂ absorptio parani, kun nestevirtausta nostettiin
- Kaasusta ainoastaan CO₂ siirtyi absorptioliuokseen, kaasun virtaus 40 % pienempi MC jälkeen
- CH₄ ~100 %

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

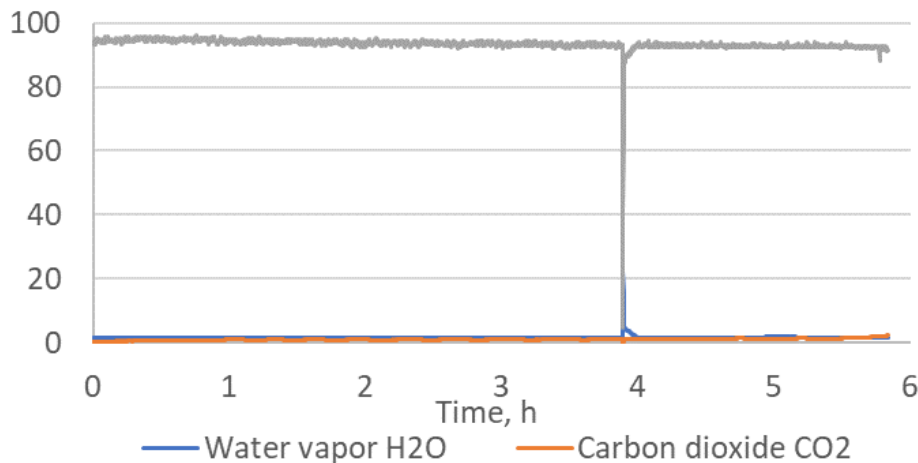
Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Pilot: raakabiokaasu, absorbenttina KOH



Gas analysis, vol-%



- 0.4 M KOH, virtaus 4 l/min
- CH₄/CO₂, virtaus 2 l/min
- Absorptioliuoksen säätö 7 M KOH:lla
- CH₄-pitoisuus 92-94% → KOH:n konsentraatiota voisi nostaa, jos tavoite 98%
- Likaantumista ei havaittu lyhyen ajon aikana

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

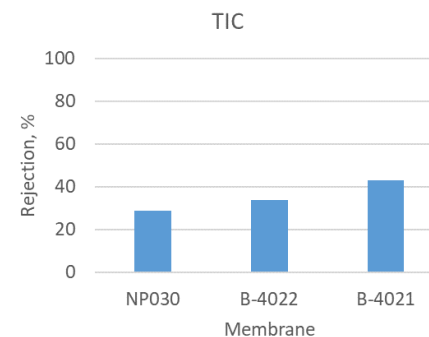
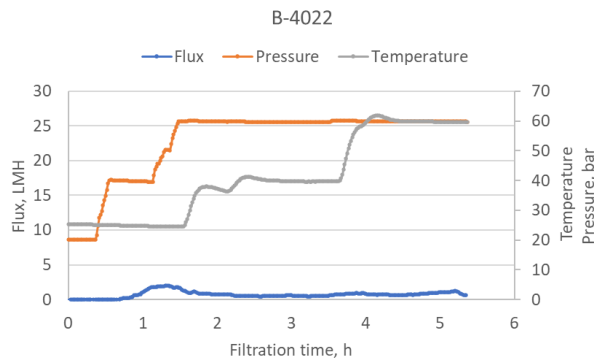
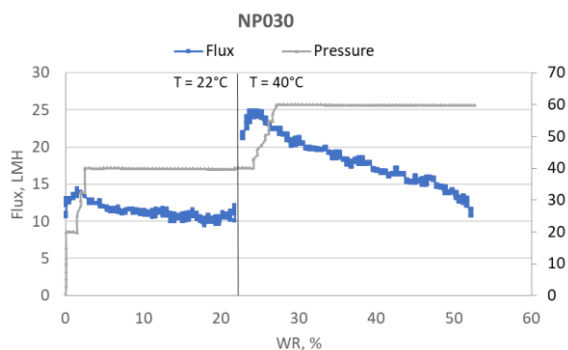


Absorbenttien laatu

- Liuos K_2CO_3 :n ja KOH:n seos, pH 13,5
 - K_2CO_3 -pitoisuus 23 %
 - Epäorgaaninen hiili (TIC) 2 % ja K 13%
 - EU-lannoitevalmiste asetuksen (2019/1009) mukaan
 - Yksiravinteinen nestemäinen epäorgaaninen lannoite: pääravinnetta 3 %
 - Moniravinteinen nestemäinen epäorgaaninen lannoite: pääravinnetta 1.5 %, kokonaisravinnepitoisuus 7 %
 - Kaupallisesti myydään nestemäisiä lannoitteita, joissa K_2CO_3 -pitoisuus on 37 %
 - Absorbentissa on hyvin vähäisiä määriä muita ravinteita tai epäpuhtauksia
- **Absorbentti yksiravinteinen nestemäinen lannoitevalmiste, jossa pH hyvin korkea**

	Absorbentti mg/kg	Raja-arvo MMA 24/11 mg/kg ka
Arseeni	DL	25
Elohopea	DL	1.0
Kadmium	DL	1.5
Kromi	0,04	300
Kupari	0,03	600
Nikkeli	0,12	100
Lyijy	DL	100
Sinkki	0,13	1500

Absorbentien kierrätys kalvotekniikalla



- Ei vielä hyvää suodatuskapasiteettia riittävällä karbonaatin rejektiolla
 - B-kalvoilla hyvin alhainen vuo max paineella, rejektio max 40 %
 - Korkeampi paine NP030-kalvolla ok vuo, rejektio 27 %

→ Emästä (pH ~14) ei saada helposti uudelleen kiertoon
Tarvitaanko kierrätystä?!

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Kaasun puhdistuksen alustavaa TEA-mietintää

- Hyödyt:
 - Kaasun arvon nousu, kun metaani 60% → 98%
 - KOH-seoksen myyntihinta lannoitteena
 - $\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$ massa nousee 19 %
 - KOH hinta 750 \$/m³ vs. K_2CO_3 1300 \$/m³
- Kustannuksia maatilakokoluokkaan, 980 m³/d, perustuen VTT:n tutkimukseen, alustava vertailu PSA:han

- Investointi

- $p < 1 \text{ bar}$, $\text{pH} > 13$
- Virtausnopeus alhainen
- Kallein komponentti MC

- Käyttökulut:

- Kemikaalit (KOH) isoin kulu
- Energian kulutus alhainen
- Membraanien elinikä?

Parametri	Suuri maatila/ MC	Suuri maatila / PSA
	Naudanlietelanta 10 000 säilörehu 1 000	Naudanlietelanta 10 000 säilörehu 1 000
Raak-aine (t/v)		
Raakabiokaasun tuotanto (m ³ /d)	980	980
Lähtö CH ₄ -vol%	60	60
Puhdistettu CH ₄ -vol%	95 - 98	95 - 98
Investointikustannukset (alv 24%)	50 000 €	325 000 €
Käyttökustannukset (energia)	-	4 700 €/a
Käyttökustannukset (kemikaalit)	0.33€/m ³ puhdistettua biokaasua	-

→ Arvio: Investointikulut pienemmät, käyttökulut isommat kuin PSA:lla

Johtopäätöksiä ja jatkomietintöjä

- Tekniikka toimii hyvin jalostusarvon lisäämisessä, jos erotustekniikan parametrit ovat kohdallaan
 - Parhaimmillaan CO₂-pitoisuus biokaasussa laski 40% → 0%, kun kaasun virtaus oli pieni ja KOH-pitoisuus suuri
 - Raakabiokaasusta liikennepolttoaineeksi
- Metaanihäviöt ovat hyvin pieniä, jos niitä on ollenkaan
- Kemikaalikulu on iso, mutta absorbentin hyödyntäminen lannoitteena ok
 - Kemikaalikulun pienentäminen jatkotutkimusaiheita
- Hiilidioksidi on mahdollista vapauttaa hapolla absorbentista, jolloin tuote muuttuu moniravinteiseksi lannoitteeksi
 - Kemikaalikulut lisääntyvät
- Tuotekehitystä jatketaan 😊
 - ERA-HUB-hanke Veronan yliopiston kanssa

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Tämän osatehtävän pakertajat:

VTT: Eliisa Järvelä, Juha Heikkinen, Juho Kauppinen, Antti Juvonen, Teemu Ruuska, Joni Lehto, Antti Grönroos, Kirsikka Kiviranta

Luke: Niina Honkala, Saija Rasi



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma