

Juha Silvennoinen

Absorption tehostaminen hiilidioksidin talteenotto-prosessissa

Opinnäytetyö
Prosessitekniikka

2018



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tekijä/Tekijät	Tutkinto	Aika
Juha Silvennoinen	Insinööri (AMK)	Tammikuu 2018
Opinnäytetyön nimi Absorption tehostaminen hiilidioksidin talteenotto-prosessissa		90 sivua 3 liitesivua
Toimeksiantaja Carbon ReUse Finland Oy		
Ohjaaja Jarkko Männynsalo		
Tiivistelmä Opinnäytetyössä tutkittiin Mikkelin ammattikorkeakoulussa patentoidun hiilidioksidin talteenotto-prosessin absorptiovaiheen tehostamista. Absorptio toteutetaan kuplakolonnissa, jossa kuplakoko määrää aineensiirtopinta-alan. Vesiprosessissa kaasun liukoisuuden teoreettisen maksimin määrää Henryn laki, jonka perusteella prosessista tehtiin Excel-mallinnus. Mallinnuksen avulla huomattiin, että absorption tehostuminen voidaan erottaa savukaasun hiilidioksidipitoisuuden noususta, jonka muutoksille prosessi on herkkä. Absorption tehostamiskeinoja etsittiin mallinnuksen avulla ja kirjallisuudesta. Myötävirtaan toimivalla jälkiabsorptiolaitteella olisi mahdollista ottaa talteen kuplakolonnista poistuvan kaasun hiilidioksidia. Tällöin prosessin talteenottoastetta voidaan parantaa ilman kuplakolonnin korkeuden kasvattamista. Kirjallisuudesta löytyneet lisäaineet silika-nanofluidi ja etanoli paransivat tutkimusten mukaan hiilidioksidin vesiabsorptiota jo pienessä pitoisuudessa. Kokeissa silika-nanofluidia ei ollut saatavilla, ja se korvattiin kolloidisella silikalla. Etanolikoikeissa käytettiin denaturoitua etanolia. Tärkeimmät kokeet tehtiin Savonlinnan Pääskylahden voimalaitoksen savukaasulla Carbon ReUse Finland Oy:n omistamalla pilot-kokoluokan hiilidioksidin talteenotto-prosessilla. Kokeita tehtiin kahdella tavalla siten, että ensimmäisessä prosessista ei otettu ulos tuotekaasua ja toisessa otettiin. Ensimmäistä ajotapaa kutsuttiin kyllästyskokeeksi ja toista tuotekaasukokeeksi. Kokeet tehtiin niin, että kyllästyskokeesta siirryttiin tuotekaasukokeeseen muutaman tunnin viiveellä, joka syntyi prosessin siirtyessä vakiotilaan. Etanoli paransi tuloksia verrattuna tasoon ilman lisäaineita. Poistokaasun hiilidioksidivirtaus laski tuotekaasukokeessa n. 22 %, kun etanolipitoisuus kiertovedessä oli n. 47 m-ppm. Silikakokeita tehtiin käyttäen kahta kolloidista silikaa, Levasil CC301 ja KemSil 517. Näistä KemSil ei vaikuttanut kokeiden tuloksiin havaittavasti. Levasil paransi tuloksia siten, että tuotekaasukokeessa poistokaasun hiilidioksidivirtaus laski n. 14 %. Tällöin silikapitoisuus kiertovedessä oli n. 0,025 m-%. Toisaalta, Levasil sisälsi hieman etanolia, kun taas KemSil ei sisältänyt. Poistokaasun mittaaminen oli suuremman mittaustarkkuuden takia parempi mittari absorption tehostumiselle, kuin tuotekaasun mittaaminen. Jälkiabsorptiolaitteen ja silika-nanofluidin testaaminen prosessissa ovat jatkotutkimuksen arvoisia aiheita.		
Asiasanat absorptio, aineensiirto, CCS, etanoli, hiilidioksidi, kuplakolonne, lisäaineet		

Author (authors)	Degree	Time
Juha Silvennoinen	Bachelor of Engineering	January 2018
Thesis Title Intensifying of the absorption in carbon dioxide recovery process		90 pages 3 pages of appendices
Commissioned by Carbon ReUse Finland Ltd		
Supervisor Jarkko Männynsalu		
<p>Abstract</p> <p>The objective of the thesis was to study ways to intensify the absorption phase of the water-based recovery process of carbon dioxide patented in the Mikkeli University of Applied Sciences. The absorption is carried out in a bubble column in which the bubble size determines the mass transfer area. Excel modelling was made from the process and the modelling was based on Henry's law of maximum gas solubility in water. With the help of the modelling it was noticed that the intensifying of the absorption can be distinguished from the rise of the carbon dioxide content in the flue gas.</p> <p>According to modelling it is possible to recover the carbon dioxide of the exit gas which leaves the bubble column with a novel post absorption device. Then the recovery degree of the process could be improved without the expanding of the height of the bubble column. According to literature the additives silica nanofluid and ethanol improved the absorption of carbon dioxide at a low concentration in water. Denatured ethanol was used in the tests and silica nanofluid was replaced with colloidal silica.</p> <p>The most important tests were performed with the flue gas of the CHP plant in Pääskylahti, Savonlinna by a pilot-sized recovery process of carbon dioxide which is owned by Carbon ReUse Finland Ltd. The tests were performed in two ways so that in the first the product gas line was closed and in the second the product gas line was opened. The first was called a saturation test and the second as a product gas test. The tests were performed so that from the saturation test the process was switched to the product gas test.</p> <p>Ethanol improved results compared with the level without additives. The carbon dioxide flow of the exit gas was lowered about 22 % in the product gas test when the ethanol content in circulation water was about 47 ppm by mass. Silica tests were performed using two colloidal silicas Levasil CC301 and KemSil 517. KemSil did not affect the test results noticeably. Levasil improved results so that in the product gas test the carbon dioxide flow of the exit gas was lowered about 14 %. In that case, the silica content in circulation water was about 0.025 % by mass. On the other hand, Levasil contained some ethanol whereas KemSil did not. The measurement of the exit gas was a better indicator for the intensifying of the absorption than the measurement of product gas because of better accuracy of measurement in the exit gas. The testing of a post absorption device and silica nanofluid in the process are subjects worth a further study.</p>		
<p>Keywords</p> <p>absorption, mass transfer, CCS, ethanol, carbon dioxide, bubble column, additives</p>		

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	TEOREETTINEN OSUUS	7
2.1	Prosessikuvaus	7
2.1.1	Yksikköprosessit ja laitteisto	8
2.1.2	Kuplakolonne	10
2.2	Kaasun liukoisuus nesteeseen	10
2.2.1	Kaksoisfilmiteoria.....	10
2.2.2	Henryn laki	11
2.2.3	Vastavirtakytkentä absorptiossa	14
2.2.4	Myötävirtakytkentä absorptiossa.....	17
2.3	Virtausolosuhteet kuplakolonnissa.....	18
2.3.1	Kaasun pidätyskyky ja pintavirtausnopeus.....	19
2.3.2	Kaasun keskimääräinen nousunopeus	20
2.3.3	Kuplakoko ja kuplan nousunopeus	21
2.3.4	Kaasun ominaispinta-ala	23
2.4	Aineensiirtokertoimen laskenta	23
2.4.1	Rajapintailmiöiden vaikutus aineensiirtoon	24
2.4.2	Suunnitteluyltälö ja logaritminen pitoisuusero	24
2.4.3	Laskuesimerkki: Aineensiirtokerroin kuplakolonnissa.....	26
2.4.4	Dimensiottomat luvut aineensierrossa	28
2.5	Prosessin mallintaminen.....	29
2.5.1	Kaupalliset mallinnusohjelmat.....	30
2.5.2	Excel-mallinnus	30
2.6	Absorption tehostaminen	30
2.6.1	Poistokaasun vaikutus	31
2.6.2	Jälkiabsorptio.....	32
2.6.3	Nanofluidit	33

2.6.4	Silika-nanofluidin valmistus sooli-geeli-menetelmällä	34
2.6.5	Kolloidinen silika	36
2.6.6	Alkoholi	36
3	KOKEELLINEN OSUUS	38
3.1	Koeajojärjestelyt ja -menetelmät	38
3.1.1	Koeajojärjestelyt Kuitulaboratoriossa	38
3.1.2	Koeajojärjestelyt Pääskylahden voimalaitoksella	39
3.1.3	Tutkimuksen vertailuolosuhteet	44
3.1.4	Kyllästyskoe	45
3.1.5	Tuotekaasukoe	46
3.2	Mallinnetut vaikutukset prosessiin	46
3.2.1	Absorptiotehokkuuden vaikutus Excel-mallinnuksessa	47
3.2.2	Prosessin herkkyys syöttökaasun pitoisuudelle	48
3.2.3	Muiden parametrien vaikutus	49
3.3	Suoritettut kokeet	50
3.3.1	Kaasuhajottimien testaaminen	50
3.3.2	Lisäaineiden testaaminen Kuitulaboratoriossa	55
3.3.3	Suolakokeet voimalaitoksella	55
3.3.4	Silikakokeet voimalaitoksella	55
3.3.5	Etanolikokeet voimalaitoksella	57
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	58
4.1	Kyllästyskokeet ilman lisäaineita	58
4.1.1	Kyllästyskoe 1: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	58
4.1.2	Kyllästyskoe 2: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	60
4.1.3	Kyllästyskoe 3: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	61
4.1.4	Yhteenveto kyllästyskokeista: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	62
4.2	Kyllästyskokeet Levasil CC301-silikalla	63
4.2.1	Kyllästyskoe 4: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,012 m-%	63
4.2.2	Kyllästyskoe 5: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,025 m-%	65

4.2.3	Kyllästyskoe 6: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,050 m-%	66
4.2.4	Yhteenveto kyllästyskokeista: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301	68
4.3	Kyllästyskokeet Sinol 100-etanoliliuoksella	69
4.3.1	Kyllästyskoe 7: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 22 m-ppm.....	69
4.3.2	Kyllästyskoe 8: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 47 m-ppm.....	70
4.3.3	Kyllästyskoe 9: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 69 m-ppm.....	72
4.3.4	Yhteenveto kyllästyskokeista: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100.....	73
4.4	Tuotekaasukokeet ilman lisäaineita	74
4.4.1	Tuotekaasukoe 1: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	74
4.4.2	Tuotekaasukoe 2: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	75
4.4.3	Tuotekaasukoe 3: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	76
4.4.4	Yhteenveto tuotekaasukokeista: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita	76
4.5	Tuotekaasukokeet Levasil CC301-silikalla.....	77
4.5.1	Tuotekaasukoe 4: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,012 m-%.....	77
4.5.2	Tuotekaasukoe 5: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,025 m-%.....	78
4.5.3	Tuotekaasukoe 6: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,050 m-%.....	78
4.5.4	Yhteenveto tuotekaasukokeista: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301.....	79
4.6	Tuotekaasukokeet Sinol 100 -etanoliliuoksella	80
4.6.1	Tuotekaasukoe 7: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 22 m-ppm	80
4.6.2	Tuotekaasukoe 8: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 47 m-ppm	81
4.6.3	Tuotekaasukoe 9: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 69 m-ppm	81
4.6.4	Yhteenveto tuotekaasukokeista: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100	82
4.7	Tulosten tarkastelu	83
5	JOHTOPÄÄTÖKSET	86
	LÄHTEET	88
	LIITTEET	

Liite 1. Kuitulaboratoriossa suoritettujen lisäainekokeiden tulokset

Liite 2. Kyllästys- ja tuotekaasukokeiden tulokset käyttäen KemSil 517-silikaa

1 JOHDANTO

Hiilidioksidi on eräs merkittävimmistä kasvihuonekaasuista ilmakehässä, jossa sen pitoisuus nousee jatkuvasti ihmiskunnan toiminnasta johtuen. Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin (CCS) merkitys kasvaa tulevaisuudessa, kun monet valtiot ovat sitoutuneet Pariisin ilmastopöytäkirjaan, jossa ilmakehän lämpeneminen on rajoitettu tasolle +1,5 °C verrattuna esi-teolliseen aikaan. Tämän tavoitteen saavuttaminen edellyttää kasvihuonekaasupäästöjen nopeaa vähentämistä maailmanlaajuisesti.

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulussa (entinen Mikkelin ammattikorkeakoulu) kehitetty hiilidioksidin talteenotto prosessi prosessikaasuista on ympäristöystävällinen ja perustuu vesiabsorptioon ilman haitallisia kemikaaleja. Kehitystyön tuloksena Carbon ReUse Finland Oy valmisti pilot-kokoluokan koe-laitoksen, jolla testataan patentoidun talteenotto prosessin toimivuutta teollisessa ympäristössä. Haasteena prosessille on voimalaitoksen savukaasu, jossa hiilidioksidipitoisuus on tavallisesti 12–14 mol-% CO₂. Lähtökohtana opinnäytetyölle oli talteenotto prosessin absorptio tehostaminen. Tapoja absorptio tehostamiseen etsittiin mallinnuksen avulla, sekä erilaisilla lisäaineko-keilla.

2 TEOREETTINEN OSUUS

Tässä luvussa käsitellään hiilidioksidin vesiabsorptioon liittyviä fysikaalisia ilmiöitä, talteenotto prosessin laitteistoa, sekä keinoja arvioida kuplakolonnin aineensiirtoa laskennallisesti. Lopuksi käsitellään prosessin mallintamista ja keinoja absorptio tehostamiseen. Luku 2.4 ei ole välttämätön opinnäytetyön ko-keellisen osuuden kannalta, mutta se on mukana täydentävässä teoreettisessa osuudessa.

2.1 Prosessikuvaus

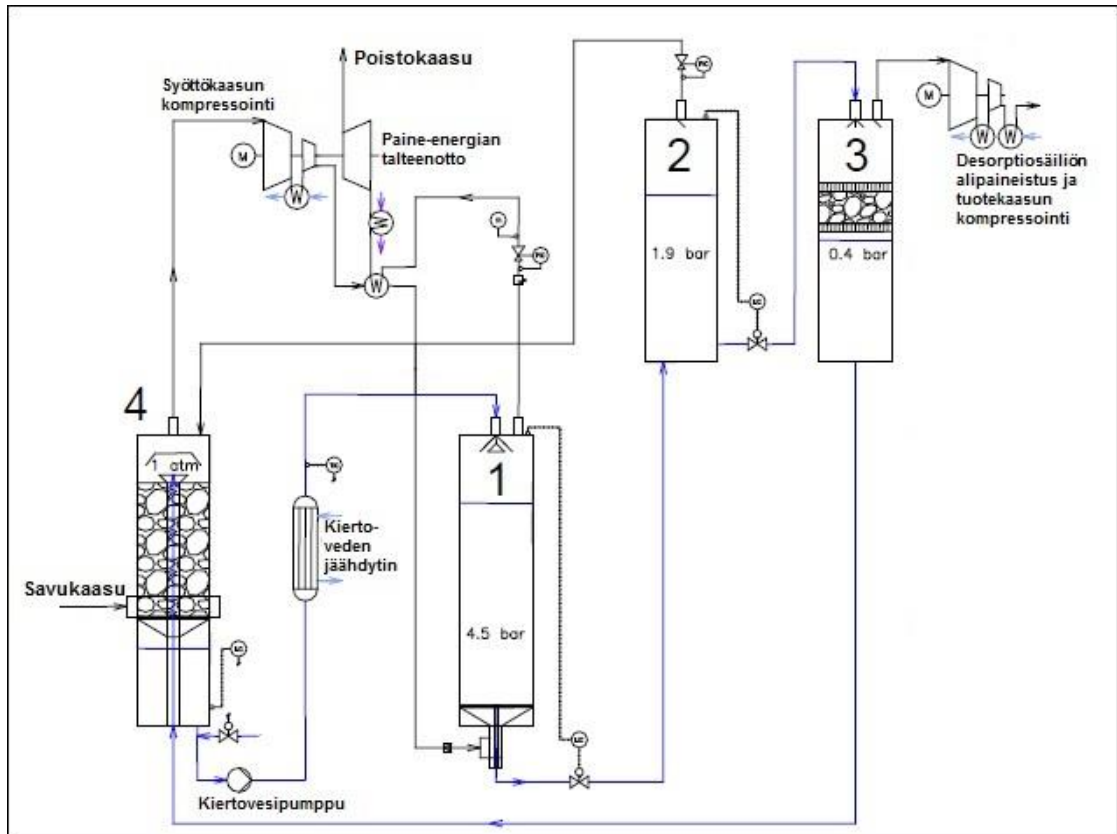
Vesiabsorptioon perustuvan hiilidioksidin talteenottomenetelmän kehitys alkoi Mikkelin ammattikorkeakoulun omistamassa Kuitulaboratoriossa vuonna 2010

ja vuonna 2011 löydettiin laskennallisesti menetelmä, jolla näytti olevan mahdollista erottaa hiilidioksidi prosessikaasuista taloudellisesti. Ensimmäisten voimalaitoksella suoritettujen pilot-kokeiden jälkeen menetelmä patentoitiin vuonna 2014 (Linnanen s.a., 2-3).

2.1.1 Yksikköprosessit ja laitteisto

Prosessin kaasu- ja vesikierto jakaantuvat absorptio- ja desorptiovaiheisiin. Pilot-prosessissa absorptio suoritetaan yhdessä vaiheessa, mutta desorptio on kolmivaiheinen: esidesorptio, desorptio ja jälkidesorptio. Absorptiovaiheessa on tarkoitus saada liukene-maan veteen mahdollisimman paljon hiilidioksidia $N_2-O_2-CO_2$ kaasuseoksesta. Tämä onnistuu, koska hiilidioksidilla on noin sata-kertainen liukoisuus veteen typpikaasuun verrattuna, joka on savukaasun suurin komponentti noin 80 mol-% osuudellaan. Hapteen nähden hiilidioksidin liukoisuus on noin 50-kertainen. Muissa prosessikaasuissa komponenttien suhteet voivat vaihdella. Desorptiovaiheissa veteen liennut hiilidioksidi vapautetaan takaisin kaasufaasiin mahdollisimman täydellisesti siten, että takaisin absorptioon kiertävä vesi sisältää enää mahdollisimman vähän hiilidioksidia.

Prosessikaavio nähdään kuvassa 1, jossa nähdään myös prosessin laitteistoa. Tärkeimpiä laitteita ovat kiertovesipumppu, prosessikaasukompressori, tuotekaasulinjan alipainepumppu sekä kiertoveden jäähdytin. Säättöpiirit sisältävät erilaisia venttiilejä ja antureita esimerkiksi paineen, pinnankorkeuden, virtauksen ja lämpötilan säätöön. Absorptiosta poistuvan paineellisen kaasun energiaa on mahdollista ottaa talteen, jolloin prosessin energiatehokkuus kasvaa (Linnanen s.a., 5).



Kuva 1. Kaavio hiilidioksidin talteenotto-prosessista (Linnanen s.a., 5)

Kuvassa 1 eri prosessivaiheet ovat numeroitu seuraavasti: 1 = absorptio, 2 = esidesorptio, 3 = desorptio ja 4 = jälkidesorptio, lisäksi sininen viiva kuvaa vesivirtausta ja musta viiva kaasuvirtausta. Vesikierto alkaa kiertovesipumpulta, jossa veden hiilidioksidipitoisuus on matalin. Kiertoveden jäähdyttimen jälkeen vesi kulkee absorptioon, jossa vesi kohtaa hiilidioksidipitoisen prosessikaasun vastavirtaan ja kaasu liukenee veteen. Pilot-prosessissa absorptio toteutetaan kuplakolonissa. Kaasu absorptiosta johdetaan pois prosessista. Absorptiovaiheesta vesi kulkee esidesorptioon, jonka tarkoituksena on poistaa tuotekaasusta epäpuhtauksia, joista suurin osa on typpeä. Kaasu esidesorptiosta johdetaan takaisin absorptioon. Vesi esidesorptiosta kulkee varsinaiseen desorptioon, josta poistuva kaasu on lähes 100 % hiilidioksidia. Loput veden hiilidioksidista poistetaan jälkidesorptiossa, joka tapahtuu täyttekappalekolonissa kiertoveden ja savukaasun kohdatessa toisensa vastavirtaan. Kaasu jälkidesorptiosta johdetaan absorptioon. Jälkidesorption jälkeen vesi saapuu kiertovesipumpulle ja aloittaa uuden kierroksen.

2.1.2 Kuplakolonne

Kuplakolonne on säiliö, jonka pohjalla on kaasuhajotin, jolla kaasuvirta jaetaan nesteeseen pieninä kuplina. Jos säiliön läpimitta on pieni, kaasuhajotin voi olla yksinkertaisesti avoin putki. Läpimitaltaan suuremmissa säiliöissä on parempi käyttää useita aukkoja, joista kaasu virtaa nesteeseen paremman kaasun jakautumisen saavuttamiseksi. Tällöin kaasuhajotin voi olla esimerkiksi vaakasuora putki, johon on porattu pieniä reikiä tai huokoinen keraamilevy. Haittapuolena huokoisissa rakenteissa on, että ne tukkeutuvat helposti, jos kaasussa tai nesteessä on mukana kiintoainetta. Vesipinnan korkeudella kuplakolonnissa ei ole mitään ylärajaa, sillä joskus voi olla tarpeen käyttää jopa yli 15 metrin pinnankorkeutta. Tällöin kaasun kompressointiin kuluva energia voi kasvaa suureksi (Treybal 1981, 140).

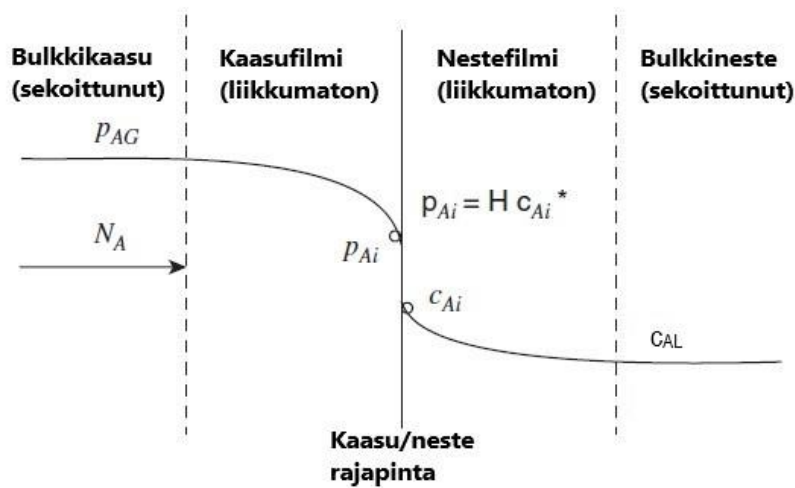
2.2 Kaasun liukoisuus nesteeseen

Tässä luvussa käsitellään fysikaalisen absorption teoriaa ja siitä ainetaseiden avulla johdettuja yhtälöitä, joita hyödynnetään myöhemmin esiteltävässä Excel-mallinnuksessa.

2.2.1 Kaksoisfilmitheoria

Aineensiirto kaasun ja nesteen välillä vaatii nollasta poikkeavan konsentraatiogradientin aineiden rajapinnalla. Tasapaino on saavutettu, kun konsentraatiogradientti rajapinnalta häviää. Aineensiirto rajapinnalla (kaasusta nesteeseen) voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen, jotka ovat (1) aineensiirto bulkkikaasusta rajapinnalle, (2) aineensiirto rajapinnan läpi nestefaasiin ja (3) aineensiirto bulkinesteeseen. Tämän ns. kaksoisfilmitheorian esitti Whitman (1923) ja teoriassa on kaksi pääoletusta: (1) kaasun ja nesteen välisen aineen-siirtonopeuden määrää diffuusion nopeus faasien läpi molemmin puolin rajapintaa ja (2) rajapinta ei vastusta aineensiirtoa (Welty et al 2008, 551-555).

Kuvassa 2 nähdään graafinen esitys kahden faasin välisestä konsentraatiogradientista, kun aine siirtyy kaasusta nesteeseen.



Kuva 2. Kaksoisfilmiteorian mukainen konsentraatiogradientti kaasun ja nesteen välillä (Welty et al 2008, 555)

Kuvassa 2 $p_{A,G}$ merkitsee komponentin A osapainetta bulkkikaasussa ja $p_{A,i}$ vastaavaa osapainetta rajapinnalla. Vastaavasti komponentin A konsentraatio bulkinesteessä on $c_{A,L}$ ja sitä vastaava konsentraatio rajapinnalla on $c_{A,i}$. Henryn lain mukainen rajapinnan osapainetta $p_{A,i}$ vastaava tasapainokonsentraatio $c_{A,i}^*$ määrää niukkaliukoisten kaasujen tapauksessa aineen A maksimikonsentraation nesteessä.

2.2.2 Henryn laki

Henryn lain avulla voidaan ilmaista tasapainotiedot monille kaasu-neste -systemeille, kun liuenneen aineen konsentraatio on pieni. Eräs muoto Henryn laista on seuraava (Dutta 2007, 125).

$$p_A^* = H_{A,x} x_A \quad (1)$$

missä

p_A^* = aineen A osapaine tasapainotilassa

$H_{A,x}$ = aineen A Henryn lain vakio

x_A = aineen A mooliosuus nesteessä

Kaava 1 kertoo aineen A mooliosuutta nesteessä vastaavan tasapainopitoisuuden kaasussa (tarkemmin kaasu-neste -rajapinnalla). Kaavaa voidaan käyttää toisin päin, jolloin lasketaan tiettyä kaasun pitoisuutta vastaava tasapainokonsentraatio nesteessä.

Henryn lain vakio on lämpötilan funktio ja käytännössä riippumaton paineesta 5 atm paineeseen saakka. Taulukossa 1 nähdään Henryn vakion arvoja eri lämpötiloissa valituille kaasuille kohtuullisissa paineissa (Cengel & Ghajar 2015, 847).

Taulukko 1. Henryn vakio H [bar] vedessä eri kaasuille lämpötilan funktiona ($H_x = p_A/x_A$)

Liuotettava aine	290 K	300 K	310 K	320 K	330 K	340 K
H ₂ S	440	560	700	830	980	1140
CO ₂	1280	1710	2170	2720	3220	—
O ₂	38,000	45,000	52,000	57,000	61,000	65,000
H ₂	67,000	72,000	75,000	76,000	77,000	76,000
CO	51,000	60,000	67,000	74,000	80,000	84,000
Ilma	62,000	74,000	84,000	92,000	99,000	104,000
N ₂	76,000	89,000	101,000	110,000	118,000	124,000

Taulukosta 1 nähdään, että Henryn vakio kasvaa lämpötilan funktiona. Kaavan 1 avulla voidaan päätellä, että mitä suurempi Henryn vakio, sitä pienempi on liuenneen kaasun konsentraatio nesteessä. Lisäksi voidaan päätellä, että liuenneen kaasun määrää nesteessä voidaan lisätä nostamalla kaasun osapainetta (Cengel & Ghajar 2015, 847).

Henryn vakiota eri lämpötiloissa voidaan arvioida yksinkertaisesti kaavalla (Sander 1999, 3).

$$H(T) = H(T^*) \cdot e^{-C\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)} \quad (2)$$

missä

$H(T^*)$ = Henryn vakio referenssilämpötilassa

T^* = referenssilämpötila (298,15 K)

C = lämpötilariippuvuusvakio

Taulukosta 2 nähdään Henryn referenssivakion arvojen lisäksi vakion C arvoja, joita molempia tarvitaan Henryn vakion laskentaan eri lämpötiloissa kaavalla 2.

Taulukko 2. Lämpötilariippuvuusvakion C sekä Henryn referenssivakion $H(T^*)$ arvoja (Sander, 1999, 6-57)

Aine	C [K]	$H_c(T^*)$ [$l_{H_2O} \cdot atm_A / mol_A$]
CO ₂	2400	28,57
O ₂	1500	769,23
N ₂	1300	1538,46

Henryn vakion arvoja laskiessa täytyy huomioida käytetyt yksiköt. Niukka-liukoisten kaasujen tapauksessa likimääräisen moolikonsentraation $c_{A,n}$ [mol_A / l_{H_2O}] ja -mooliosuuden x_A [mol_A / mol_{H_2O}] avulla voidaan kirjoittaa seuraava yhtälö.

$$x_A \approx \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} c_{A,n} \quad (3)$$

missä

$$M_{H_2O} = \text{veden moolimassa} = 18,016 \frac{g}{mol}$$

$$\rho_{H_2O} = \text{veden tiheys} = 997 \frac{g}{l} \quad (298,15 \text{ K})$$

Kaavan 3 avulla Henryn vakion yksikköä voi muuttaa tarpeen mukaan seuraavasti (Sander 1999, 3).

$$H_{A,x} \left[\frac{mol_{H_2O} \cdot atm_A}{mol_A} \right] = \frac{p_A}{x_A} = \frac{p_A}{\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} c_{A,n}} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot H_{A,c} \left[\frac{l_{H_2O} \cdot atm_A}{mol_A} \right] \quad (4)$$

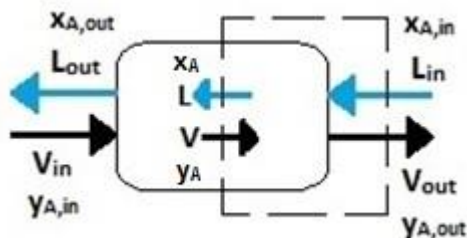
missä

$$H_{A,c} \left[\frac{l_{H_2O} \cdot atm_A}{mol_A} \right] = \frac{p_A}{c_{A,n}} \quad (5)$$

Nyt esimerkiksi Taulukon 1 ja 2 Henryn vakion arvot voidaan muuntaa keskenään vertailukelpoisiksi (1 atm = 1,01325 bar). Toisinaan on edullista suorittaa laskenta moolipohjaisena.

2.2.3 Vastavirtakytkentä absorptiossa

Hiilidioksidin talteenotto-prosessissa absorptio tapahtuu kuplakolonnissa nesteen ja kaasun kulkiessa toisiaan vastaan siten, että kaasu johdetaan kuplakolonnin alaosasta kaasu-hajottimen läpi ja neste johdetaan sisään kuplakolonnin yläosasta. Vastavirtakytkennällä saavutetaan suurempi keskimääräinen ajava voima (pitoisuusgradientti) aineensiirtoon kuin myötävirtakytkennällä. Ajavalla voimalla tarkoitetaan eroa kaasun CO₂-pitoisuutta vastaavan nesteen kyllästy-misliukoisuuden ja nesteen CO₂-liukoisuuden välillä, kuplakolonnissa vallitsevassa lämpötilassa ja paineessa. Tämä johtaa joko lyhyempään kolonniin tiettyissä virtausolosuhteissa, tai pienempiin virtauksiin tietyn pituisessa kolonnissa (Treybal 1981, 123).



Kuva 3. Ainetase vastavirtaan toimivan aineensiirtolaitteen sisällä ja sen ympäri

Vakiotilassa toimivan aineensiirtolaitteen, esimerkiksi kuplakolonnin, sisällä voidaan kirjoittaa ainetase kuvan 3 mukaisin merkinnöin seuraavasti (Treybal 1981, 121).

$$y_A V + x_{A,in} L_{in} = y_{A,out} V_{out} + x_A L \quad (6)$$

missä

y_A = aineen A mooliosuus kaasufaasissa

V = kaasufaasin kokonaismoolivirtaus $\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$

x_A = aineen A mooliosuus nestefaasissa

$$L = \text{nestefaasin kokonaismoolivirtaus} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

Virtaus V ei ole vakio, koska komponenttia A absorboituu kohtalaisesti. Käytetään kuplakolonin sisällä kaasufaasin keskimääräistä moolivirtausta (Treybal 1981, 291).

$$V \approx V_{ka} = \frac{V_{in} + V_{out}}{2} \quad (7)$$

Virtaus L voidaan arvioida likimain vakioksi, koska pitoisuudet nesteessä ovat niukkaliukoisten kaasujen tapauksessa pieniä, sillä virtausten suhde L / V on suuri (pilot-prosessissa luokkaa $n. 200$). Tällöin nestefaasin moolivirtaus kuplakolonin sisällä on (Treybal 1981, 291) seuraava.

$$L \approx L_{in} \approx L_{out} \approx \text{vakio} = L_{H_2O} \quad (8)$$

Yhtälöiden 5, 6 ja 7 avulla voidaan kirjoittaa kuplakolonin *käyttösuoran* yhtälö komponentin A suhteen.

$$y_A = \frac{L_{H_2O}}{V_{ka}} x_A + \frac{y_{A,out} V_{out} - x_{A,in} L_{H_2O}}{V_{ka}} \quad (9)$$

Yhtälöiden 3 ja 5, sekä osapaineen esityksen kokonaispaineen avulla saadaan seuraava yhtälö.

$$c_{A,n} = \frac{p_A}{H_{A,c}} = \frac{y_A p_{kok}}{H_{A,c}} \approx \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} x_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (10)$$

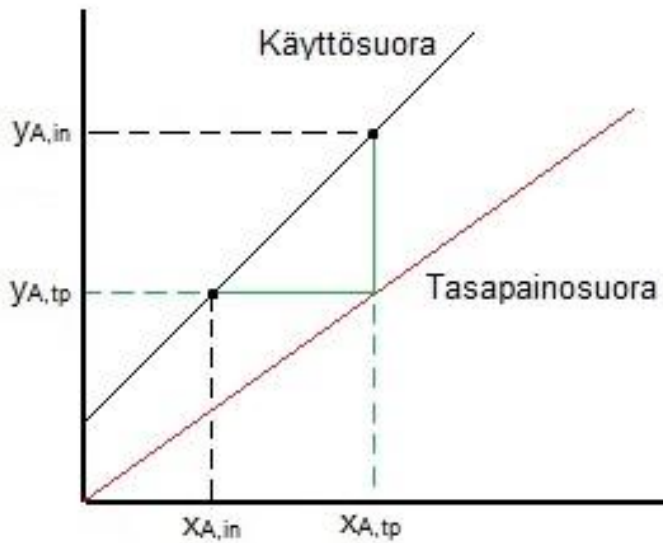
Yhtälön 10 avulla voidaan kirjoittaa kuplakolonin *tasapainosuoran* yhtälö komponentin A suhteen.

$$y_{A,tp} = \frac{H_{A,c} \rho_{H_2O}}{p_{kok} M_{H_2O}} x_{A,tp} \quad (11)$$

missä

$$p_{kok} = \text{kuplakolonnin kokonaispaine [atm]}$$

Nyt aineensiirtotehtävä voidaan esittää graafisesti piirtämällä käyttö- ja tasapainosuora, sekä niiden väliset tasapainovaiheet. Tasapainovaiheiden määrä riippuu halutusta erotustehokkuudesta. Jos käyttö- ja tasapainosuora leikkaavat toisensa, niin tällöin Henryn lain mukaiseen tasapainoon pääseminen vaatisi äärettömän määrän tasapainovaiheita. Tasapainovaiheiden lukumäärä kuvaa aineensiirtotehtävän vaikeutta (Treybal 1981, 125-126).



Kuva 4. Vastavirtaperiaatteen mukainen tasapainovaihe käyttö- ja tasapainosuoran välillä

Kuvan 4 ja tasapainosuoran yhtälön avulla voidaan kirjoittaa seuraava yhtälö käyttösuoran kulmakertoimelle

$$\frac{L_{H_2O}}{V_{ka}} = \frac{y_{A,in} - y_{A,tp}}{x_{A,tp} - x_{A,in}} = \frac{y_{A,in} - \frac{H_{A,c}\rho_{H_2O}}{p_{kok}M_{H_2O}}x_{A,tp}}{x_{A,tp} - x_{A,in}} \quad (12)$$

josta voidaan ratkaista tasapainopitoisuus nesteessä

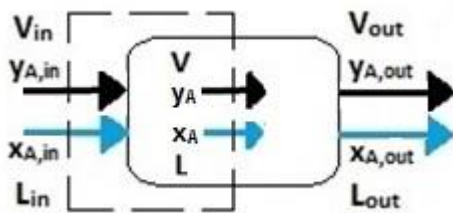
$$x_{A,tp} = \frac{\frac{L_{H_2O}}{V_{ka}}x_{A,in} + y_{A,in}}{\frac{H_{A,c}\rho_{H_2O}}{p_{kok}M_{H_2O}} + \frac{L_{H_2O}}{V_{ka}}} \quad (13)$$

Yhtälö 13 on tärkeä luvussa 2.4.1 esiteltävässä Excel-mallinnuksessa.

Seuraavaksi esitetään tässä luvussa esitetyiden yhtälöiden tulkintaa. Käyttösuoran vakiotermiä voidaan suurentaa pienentämällä kuplakolonnin tulevan veden hiilidioksidipitoisuutta niin paljon kuin mahdollista. Tasapainosuoran kulmakerrointa saadaan pienennettyä suurentamalla kolonnin painetta ja pienentämällä veden lämpötilaa, jolloin Henryn vakio saa pienempiä arvoja. Toisaalta, käyttösuoran kulmakerrointa saadaan suurennettua suurentamalla vesivirtausta ja pienentämällä kaasuvirtausta. Mitä enemmän kulmakertoimet poikkeavat toisistaan käyttösuoran hyväksi, sitä vähemmän kuvan 4 mukaisia vaiheita tarvitaan poistokaasun tavoitepitoisuuden saavuttamiseksi.

2.2.4 Myötävirtakytkentä absorptiossa

Absorptio voidaan toteuttaa vastavirtakytkennän lisäksi myötävirtakytkentänä.



Kuva 5. Ainetase myötävirtaan toimivan aineensiirtolaitteen sisällä ja sen ympäri

Tällöin ainetase (aineelle A) voidaan kirjoittaa vakiotilassa toimivan aineensiirtolaitteen sisällä kuvan 5 mukaisesti (Treybal 1981, 286).

$$y_{A,in}V_{in} + x_{A,in}L_{in} = y_A V + x_A L \quad (14)$$

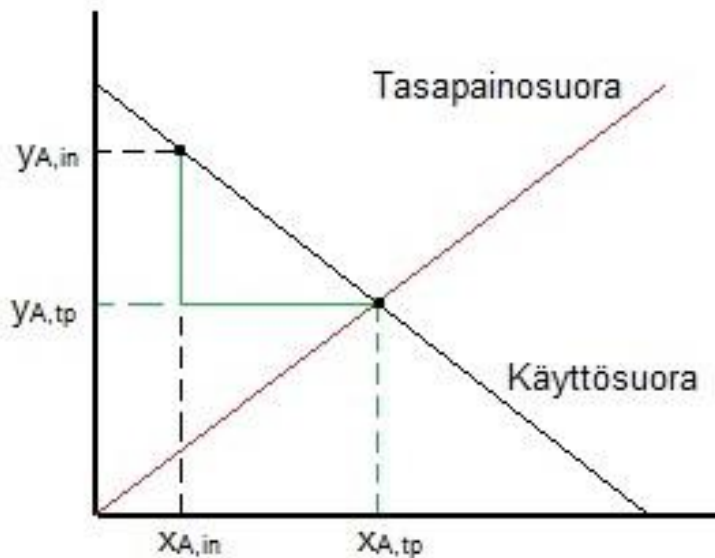
Yhtälön 14 merkinnät ovat samat kuin yhtälössä 6. Kun yhtälöön 14 sijoitetaan yhtälöt 7 ja 8, niin saadaan seuraava yhtälö.

$$y_{A,in}V_{in} + x_{A,in}L_{H_2O} = y_A V_{ka} + x_A L_{H_2O} \quad (15)$$

josta saadaan muodostettua myötävirtaan toimivan absorptiolaitteen käyttösuora.

$$y_A = -\frac{L_{H_2O}}{V_{ka}} x_A + \frac{y_{A,in}V_{in} + x_{A,in}L_{H_2O}}{V_{ka}} \quad (16)$$

Tasapainosuora on yhtälön 11 mukainen. Kuvaan 6 on piirretty käyttö- ja tasapainosuoran lisäksi tulevan nesteen ja kaasun pitoisuudet $x_{A,in}$ ja $y_{A,in}$, sekä suorien leikkauspisteessä oleva tasapainoliukoisuutta kuvaava pitoisuus $x_{A,tp}$ ja sitä vastaava pitoisuus kaasussa $y_{A,tp}$ (Treybal 1981, 286).



Kuva 6. Myötävirtaperiaatteen mukainen tasapainovaihe käyttö- ja tasapainosuoran välillä

Yhtälö 13 on voimassa myös kuvan 6 mukaisessa tapauksessa. Myötävirtaan toimivan absorption etuna on, että absorption ajava voima on suurimmillaan absorptiolaitteen syöttöpäässä, jossa nesteen pitoisuus on pienimmillään. Ajavalla voimalla tarkoitetaan eroa kaasun CO_2 -pitoisuuden ja nesteen tasapainoliukoisuutta vastaavan kaasun CO_2 -pitoisuuden välillä. Kuvasta 4 nähdään, että vastavirtaan toimivassa absorptiossa ajava voima on pienimmillään nesteen syöttöpäässä. Vastavirtaan tapahtuvassa absorptiossa täytyy huolehtia siitä, ettei kaasu lähde kulkeutumaan nesteen mukana väärään suuntaan. Näin tapahtuu esimerkiksi kuplakolonnissa, jos nesteen virtausnopeus alaspäin on suurempi kuin kaasukuplien nousunopeus. Myötävirtaan tapahtuvassa absorptiossa tällaista rajoitusta ei ole.

2.3 Virtausolosuhteet kuplakolonnissa

Tässä luvussa esitellään kaasun pidätyskyvyn käsite ja sen vaikutus kaasun keskimääräiseen nousunopeuteen kuplakolonnissa. Toisaalta kuplakoko vai-

kuttaa sekä kuplan nousunopeuteen nesteessä, että kaasun ja nesteen väliin aineensiirtopinta-alaan kuplakolonnissa. Kuplakoon pienentäminen on keskeisessä asemassa vesiabsorption tehostamisessa. Tällöin kasvavat sekä kaasun viipymäaika kuplakolonnissa, että kaasun ja nesteen välinen aineensiirtopinta-ala.

2.3.1 Kaasun pidätyskyky ja pintavirtausnopeus

Kaasun pidätyskyvyllä φ_G tarkoitetaan kaasun tilavuusosuutta säiliön sisältämästä kaasu-nesteseoksesta. Kaasun pidätyskyky voidaan määrittää kokeellisesti mittaamalla kuplakolonnin pinnankorkeus h_0 ilman kuplitusta, ja pinnan korkeus h kuplituksessa, joista kaasun tilavuusosuus lasketaan seuraavalla kaavalla.

$$\varphi_G = \frac{h - h_0}{h} \quad (17)$$

Kaasun pintavirtausnopeus V_G määritellään kaasun tilavuusvirtaukseksi jaettuna säiliön poikkipinta-alalla, jolloin V_G / φ_G on kaasun todellinen nopeus säiliön seinämän suhteen. Silloin neste kulkee säiliön seinämän suhteen nopeudella $V_L / (1 - \varphi_G)$, missä V_L on nesteen pintavirtausnopeus. Tällöin kaasun ja nesteen todellinen nopeus toisiensa suhteen vastavirtauksessa voidaan esittää seuraavasti (Treybal 1981, 143).

$$V_s = \frac{V_G}{\varphi_G} + \frac{V_L}{1 - \varphi_G} \quad (18)$$

Jos käytössä on myötävirtaperiaatteella toimiva laite, niin kaavassa olevan nesteen pintavirtausnopeuden etumerkki vaihdetaan negatiiviseksi. Kaasun tilavuusosuus vastaa pinta-alaosuutta kuvan 7 mukaisilla merkinnöillä:

$$\varphi_G = \frac{A_G h}{A_{kok} h} \quad (19)$$

$$\rightarrow A_G = \frac{\varphi_G \pi D^2}{4} \quad (20)$$

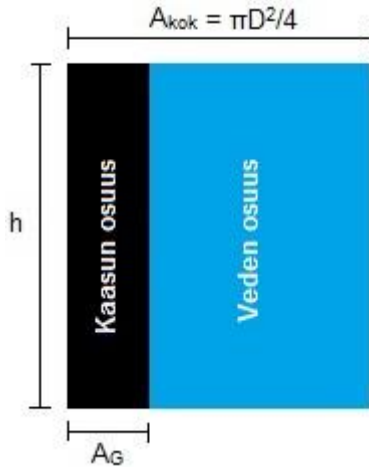
missä

A_G = kaasun ottama pinta – ala kuplakolonnissa

A_{kok} = kuplakolonnin pohjan pinta – ala

D = kolonnin halkaisija

h = kaasu – nestepatsaan korkeus



Kuva 7. Kaasun tilavuusosuuden havainnollistus kuplakolonnissa

Monissa tutkimuksissa on oletettu, että kaasun pidätyskyky on riippumaton kolonnin dimensioista ja kaasu-hajottimen mallista, kun seuraavat ns. Wilkinsonin kriteerit täyttyvät.

1. Kuplakolonnin halkaisija > 150 mm
2. Nestepinnan korkeuden (ilman kaasua) suhde kolonnin halkaisijaan > 5
3. Kaasu-hajottimen aukkojen läpimitta $> 1-2$ mm (karkea kaasu-hajotin)

Kriteerit perustuvat nimensä mukaisesti Wilkinsonin (1992) tutkimuksiin ja sen aikaiseen kirjallisuusdataan (Besagni et al 2017, 273).

2.3.2 Kaasun keskimääräinen nousunopeus

Kaasun keskimääräinen nousunopeus kuplakolonnissa voidaan laskea yhtälöllä 21, kun tiedetään kaasun ottama pinta-ala A_G kuplakolonnissa, kolonnin halkaisija D ja kaasun tilavuusvirtaus V' prosessiolosuhteissa.

$$v = \frac{V'}{A_G} = \frac{4V'}{\pi D^2 \varphi_G} \quad (21)$$

Kaasun tilavuusvirtaus prosessiolosuhteissa voidaan laskea ideaalikaasulain ($pV = nRT$) avulla, joka kaavaan 21 sijoitettuna antaa kaasun nousunopeuden yhtälöksi:

$$v = \frac{4RTn'}{\pi D^2 \varphi_G p} \quad (22)$$

missä

$$R = \text{moolinen kaasuvakio} = 8,31446 \frac{J}{Kmol}$$

$$T = \text{kaasun lämpötila [K]}$$

$$n' = \text{kaasun moolivirtaus} \left[\frac{mol}{s} \right]$$

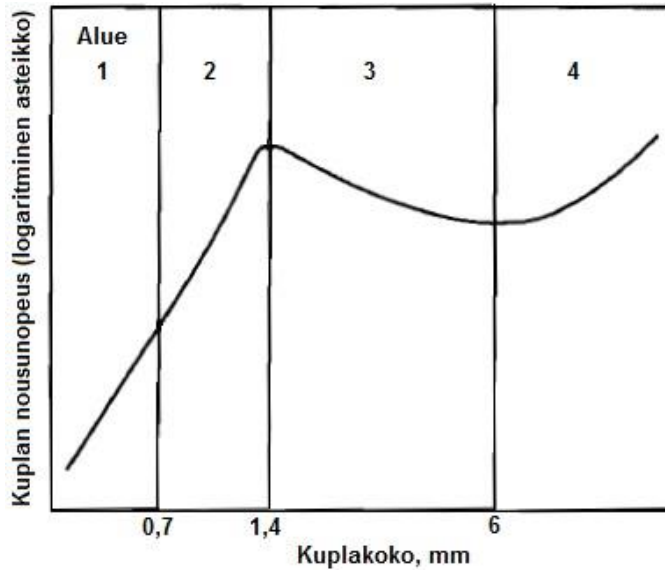
$$p = \text{kaasun paine [Pa]}$$

$$\varphi_G = \text{kaasun pidätyskyky}$$

Kaavalla 22 voidaan esimerkiksi piirtää kuplan nousunopeuden kuvaajia kaasun virtauksen ja – pidätyskyvyn funktiona.

2.3.3 Kuplakoko ja kuplan nousunopeus

Kaasukuplan koko riippuu kaasun virtausnopeudesta kaasuajottimen aukkojen läpi, aukon läpimitasta, nesteiden ominaisuuksista ja nesteessä vallitsevasta turbulenssista. Kuplan tasainen nousunopeus nesteessä riippuu kuplakoosta kuvan 8 mukaisesti. Tasaisessa nousussa kuplaan vaikuttava noste- ja kitkavoimat ovat yhtä suuret (Treybal 1981, 142).



Kuva 8. Yksittäisten kuplien nousunopeus kuplakoon funktiona (Treybal 1981, 142)

Alueella 1 kuplat käyttäytyvät kuin jäykät pallot ja yksittäisen kuplan nousunopeus voidaan laskea Stokesin yhtälön avulla.

$$v = \frac{gd^2\Delta\rho}{18\mu_L} \quad (23)$$

missä

$$d = \text{kuplakoko [m]}$$

$$g = \text{putoamiskiihtyvyyys} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

$$\Delta\rho = \text{tiheusero nesteen ja kaasun välillä} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\mu_L = \text{nestein viskositeetti [Pa.s]}$$

Alueella 2 kuplat nousevat nopeammin kuin samankokoiset jäykät pallot ja nousunopeus voidaan arvioida lineaariseksi kuplakoon suhteen alueiden 1 ja 3 päätepisteiden välillä. Alueilla 3 ja 4 kuplat eivät ole enää pyöreitä ja nousureitti on mutkitteleva tai spiraalimainen. Alueilla 3 ja 4 kuplien nousunopeus voidaan laskea kaavalla 24 nesteissä, joiden viskositeetti on pieni (Treybal 1981, 142).

$$v = \sqrt{\frac{2\sigma}{d\rho_L} + \frac{gd}{2}} \quad (24)$$

missä

$$\sigma = \text{nesteen pintajännitys} \left[\frac{N}{m} \right]$$

$$\rho_L = \text{nesteen tiheys} \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

Kuplajoukon käyttäytyminen on erilaista kuin yksittäisen kuplan käytös, sillä nousunopeus hidastuu ruuhkautumisen takia, sekä nesteen turbulenssi voi vaikuttaa kuplakokoon, jolloin kuplat voivat joko hajota pienemmiksi tai yhdistyä suuremmiksi törmäyksissä (Treybal 1981, 142).

2.3.4 Kaasun ominaispinta-ala

Jos kaasu-nesteseos, jonka kaasutilavuus on φ_G , sisältää n kappaletta kuplia, joiden läpimitta on d , niin voidaan kirjoittaa yhtälö $n = \varphi_G / (\pi/6 \cdot d^3)$, missä $\pi/6 \cdot d^3$ on kuplan tilavuus. Jos kaasukuplien kokonaispinta-ala on a , niin voidaan kirjoittaa toinen yhtälö $n = a / (\pi d^2)$, missä πd^2 on kuplan pinta-ala. Yhdistämällä kummatkin yhtälöt saadaan ominaispinta-alan yhtälö (Treybal 1981, 144).

$$a = \frac{6\varphi_G}{d} \quad (25)$$

Ominaispinta-ala [m^2/m^3] kertoo, kuinka paljon kaasu-nesteseos sisältää kaasupinta-alaa seoksen kokonaistilavuutta kohden.

2.4 Aineensiirtokertoimen laskenta

Jos aineensiirto olisi täydellistä, niin kuplakolonissa päästäisiin Henryn lain mukaiseen tasapainoliukoisuuteen. Todellisuudessa aineensiirto ei kuitenkaan ole täydellistä, jolloin Henryn lain mukainen tasapainoliukoisuus toimii teoreettisena raja-arvona. Esimerkiksi veden viskositeetti kasvaa lämpötilan las-
kiessa, joka vaikuttaa hiilidioksidin diffuusionopeuteen nestefilmissä. Yleisesti

lämpötilan vaikutus aineensiirtoon on suurempi nestefilmissä kuin kaasufilmissä. Kun jokin aine on niukkaliukoinen nesteeseen (esimerkiksi hiilidioksidi veteen), suurin vastus aineensiirtoon tulee nestefilmistä, jonka sanotaan tällöin määräävän aineensiirtonopeuden. Tällaisissa tapauksissa aineensiirron tehostustoimet tulisi suunnata nestepuolen aineensiirtokertoimen kasvattamiseen (Treybal 1981, 110-111).

2.4.1 Rajapintailmiöiden vaikutus aineensiirtoon

Keskimääräisen kokonaisaineensiirtokertoimen käsite on monin tavoin samanlainen kuin lämmönvaihtimien suunnittelussa käytetty keskimääräinen lämmönsiirtokerroin. Aineensiirtokertoimet lasketaan käytössä olevia aineensiirtolaitteita varten kehitetyillä korrelaatioilla. Tällaisessa menettelyssä on kuitenkin rajoituksia, sillä joskus aineensiirto voi olla (tapauksesta riippuen) merkittävästi tehostunut tai heikentynyt.

Esimerkiksi etyylietterin siirtyessä vedestä ilmaan rajapinnalle muodostuu suuria pintajännitysgradientteja, jotka aiheuttavat suurta nesteen liikettä rajapinnalla (Marangoni-vaikutus). Tällöin aineensiirtokertoimen laskentaan käytetty korrelaatio ei enää kuvaa tarkasti turbulenssia rajapinnalla, ja aineensiirtonopeus arvioidaan todellista pienemmäksi. Vastakkaisena esimerkkinä on tapaus, jolloin nesteessä on pinta-aktiivisia aineita. Vaikka pinta-aktiivisten aineiden pitoisuus nesteessä olisi todella pieni, ne keskittyvät rajapinnalle, jossa ne heikentävät aineensiirtoa. Mekanismeja tähän on useita, esimerkiksi rajapinta voi osittain tukkeutua, tai nestefilmi voi muuttua jäykemmäksi (Treybal 1981, 113).

2.4.2 Suunnitteluyhtälö ja logaritminen pitoisuusero

Lähtökohta aineensiirtolaitteen suunnittelussa on seuraava yhtälö (Cengel et al 2015, 875).

$$n'_A = k_L A \Delta c_{A,lm} = k_L a V \Delta c_{A,lm} \quad (26)$$

missä

$$n'_A = \text{aineen } A \text{ aineensirtonopeus} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

$$k_L a = \text{tilavuudellinen aineensiertokerroin} \left[\frac{1}{\text{s}} \right]$$

$$V = \text{nestetilavuus} [\text{m}^3]$$

$$\Delta c_{A,lm} = \text{aineen } A \text{ log konsentraatioero nesteessä} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

Logaritminen pitoisuusero määritellään seuraavalla yhtälöllä (Cengel et al 2015, 875).

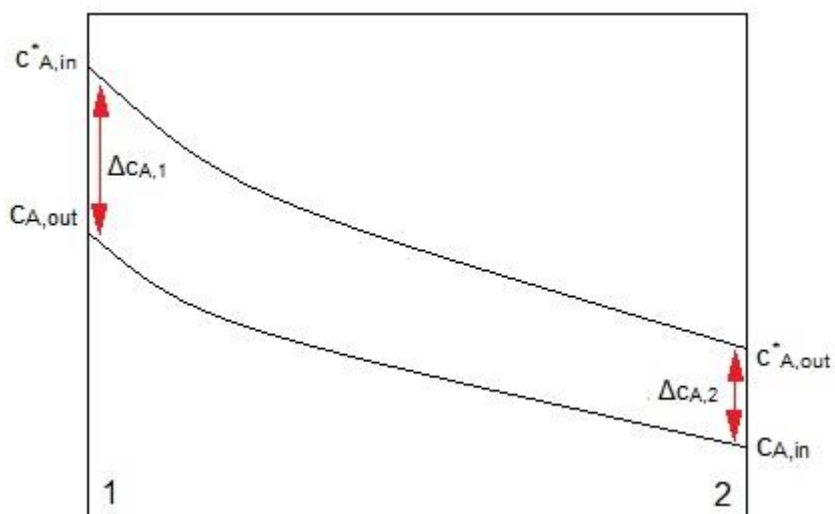
$$\Delta c_{A,lm} = \frac{\Delta c_{A,1} - \Delta c_{A,2}}{\ln\left(\frac{\Delta c_{A,1}}{\Delta c_{A,2}}\right)} \quad (27)$$

missä

$$\Delta c_{A,1} = \text{pitoisuusero laitteen päässä 1}$$

$$\Delta c_{A,2} = \text{pitoisuusero laitteen päässä 2}$$

Kuvassa 9 näkyy periaatekuva pitoisuusjakaumasta aineensiirtolaitteen sisällä.



Kuva 9. Pitoisuusero vastavirtaan toimivassa aineensiirtolaitteessa

Kuvassa 9 näkyvät kaasun pitoisuutta vastaavat tasapainopitoisuudet nesteessä $c_{A,in}^*$ ja $c_{A,out}^*$ lasketaan Henryn lain avulla seuraavasti

$$c_{A,in}^* = y_{A,in} \frac{p_{kok,in}}{H_{A,c}} \quad (28)$$

$$c_{A,out}^* = y_{A,out} \frac{p_{kok,out}}{H_{A,c}} \quad (29)$$

missä

$$y_{A,in} = \text{kaasun mooliosuus laitteen päässä 1}$$

$$p_{kok,in} = \text{kokonaispaine laitteen päässä 1}$$

$$y_{A,out} = \text{kaasun mooliosuus laitteen päässä 2}$$

$$p_{kok,out} = \text{kokonaispaine laitteen päässä 2}$$

Selvennetään kaavojen 26–29 käyttöä seuraavalla laskuesimerkillä, jossa määritetään kuplakolonnin tilavuudellinen aineensiirtokerroin eräissä prosessiolosuhteissa.

2.4.3 Laskuesimerkki: Aineensiirtokerroin kuplakolonnissa

Lasketaan kuplakolonnin tilavuudellinen aineensiirtokerroin hiilidioksidille N_2 - O_2 - CO_2 -seoskaasusta eräissä prosessiolosuhteissa. Paine kuplakolonnin alaosassa on 5,8 bar ja veden lämpötila on +4 °C. Kaasuvirtaus kuplakolonniin on 0,15385 mol/s ja sen CO_2 -pitoisuus on 39,5 mol-% ja O_2 -pitoisuus on 6,5 mol-% ja loput on typpeä. Poistokaasun virtaus on 0,08889 mol/s ja sen CO_2 -pitoisuus on 11,1 mol-% ja O_2 -pitoisuus on 9,3 mol-% ja loput on typpeä. Kuplakolonnin sisähalkaisija on 215 mm ja pinnankorkeus on 8,2 metriä. Sisään tulevan veden virtaus on 0,6 l/s, sekä CO_2 -pitoisuus on 380 mg/l. Veteen siirtyvä moolivirtaus voidaan laskea ainetaseesta, kun oletetaan kuplakolonnin olevan vakiotilassa.

$$n'_{CO_2} = 0,395 \cdot 0,15385 \frac{\text{mol}}{\text{s}} - 0,111 \cdot 0,08889 \frac{\text{mol}}{\text{s}} = 0,05090 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Moolikonsentraatio vedessä kuplakolonnin yläosassa on

$$c_{CO_2,in} = \frac{0,380 \frac{g}{l}}{44,01 \frac{g}{mol}} = 0,00863 \frac{mol}{l}$$

Moolikonsentraatio kuplakolonnin alaosassa saadaan lisäämällä yläosan moolikonsentraatioon $c_{A,2}$ moolikonsentraation muutos Δc_A , joka saadaan jakamalla siirtyvä moolivirtaus n'_A veden tilavuusvirtauksella.

$$c_{CO_2,out} = 0,00863 \frac{mol}{l} + \frac{0,05090 \frac{mol}{s}}{0,6 \frac{l}{s}} = 0,09346 \frac{mol}{l}$$

Kaavalla 28 lasketaan kaasun pitoisuutta vastaava Henryn lain mukainen tasapainokonsentraatio vedessä kuplakolonnin alaosassa.

$$c_{CO_2,in}^* = \frac{0,395 \cdot 5,724 \text{ atm}}{28,57 \cdot e^{-2400 K \left(\frac{1}{277,15 K} - \frac{1}{298,15 K} \right)} \frac{l \cdot atm}{mol}} = 0,14564 \frac{mol}{l}$$

Kaavalla 29 lasketaan kaasun pitoisuutta vastaavat Henryn lain mukainen tasapainokonsentraatio vedessä kuplakolonnin yläosassa, jonka paine saadaan vähentämällä kolonnin alaosan paineesta vesipatsaan hydrostaattinen paine (n. 0,8 bar).

$$c_{CO_2,out}^* = \frac{0,111 \cdot 4,930 \text{ atm}}{28,57 \cdot e^{-2400 K \left(\frac{1}{277,15 K} - \frac{1}{298,15 K} \right)} \frac{l \cdot atm}{mol}} = 0,03525 \frac{mol}{l}$$

Nyt kaavalla 27 voidaan laskea keskimääräinen logaritminen pitoisuusero kuplakolonnissa.

$$\begin{aligned} \Delta c_{CO_2,lm} &= \frac{(0,14564 - 0,09346) \frac{mol}{l} - (0,03525 - 0,00863) \frac{mol}{l}}{\ln \left(\frac{0,14564 - 0,09346}{0,03525 - 0,00863} \right)} \\ &= 0,03798 \frac{mol}{l} \end{aligned}$$

Lopuksi suunnitteluyhtälöstä voidaan ratkaista aineensiirtokerroin, kun kolon-
nin vesitilavuus tiedetään ($V = 1000 \cdot \pi/4 \cdot 0,215^2 \cdot 8,2 \text{ l} = 297,70 \text{ l}$)

$$k_L a_{CO_2} = \frac{0,05090 \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{297,70 \text{ l} \cdot 0,03798 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 0,0045 \frac{1}{\text{s}}$$

Hiilidioksidin aineensiirtokertoimeksi saatiin n. 0,0045 1/s.

2.4.4 Dimensiottomat luvut aineensierrossa

Sherwoodin luku kuvaa aineensierroin tehokkuutta kuplan pinnalla. Sherwoodin luku määritellään seuraavalla yhtälöllä.

$$Sh = \frac{k_L d}{D_L} \quad (30)$$

missä

$$k_L = \text{aineensiertokerroin} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$d = \text{kuplan halkaisija} [\text{m}]$$

$$D_L = \text{kaasu - nesteparin diffuusiokerroin} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

Hiilidioksidin diffuusiokerroin veteen eri lämpötiloissa voidaan laskea seuraavalla yhtälöllä, joka on muodostettu sovittamalla käyrä mittauspisteisiin. Paineen vaikutus diffuusiokertoimeen on pieni (Lu et al 2013, 199).

$$D_{H_2O}(CO_2) = 13,942 * 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \left(\frac{T}{227\text{K}} - 1 \right)^{1,7094} \quad (31)$$

Sherwoodin luku voidaan laskea nestefaasissa noin 15 % tarkkuudella seuraavalla korrelaatiolla. Kaasufaasin aineensiirtokertoimia ei tarvita, sillä neste-
puolen vastus on hallitseva (Treybal 1981, 144).

$$Sh_L = 2 + 0,0187 * Re_G^{0,779} * Sc_L^{0,549} \left(\frac{dg^{\frac{1}{3}}}{D_L^{\frac{2}{3}}} \right)^{0,116} \quad (32)$$

missä

$$Re_G = \text{Reynoldsin luku kaasulle} = \frac{d * V_S * \rho_L}{\mu_L}$$

$$Sc_L = \text{Schmidtin luku nesteelle} = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L}$$

$$\mu_L = \text{nesteen dynaaminen viskositeetti [Pa.s]}$$

Veden dynaaminen viskositeetti voidaan laskea seuraavalla yhtälöllä, joka on muodostettu sovittamalla käyrä mittauspisteisiin (Dortmund Data Bank).

$$\mu_{H_2O} = \frac{e^{-3,7188 + \frac{578,919}{-137,546 + T}}}{1000} \quad (33)$$

missä

$$T = \text{veden lämpötila [K]}$$

Tässä luvussa esitettyjä dimensiottomia lukuja voidaan käyttää kuplakolonnin aineensiirtotehokkuuden laskemiseen suunnitteluvaiheessa, jolloin kolonnin dimensioita arvioidaan karkeasti, sillä esimerkiksi Sherwoodin luvun korrelaation virhe on noin 15 %. Tarkempi arvo aineensiirtokertoimelle saadaan laske-
malla se kokeellisten mittausten perusteella laskuesimerkin mukaisesti.

2.5 Prosessin mallintaminen

Prosessin mallintaminen on tärkeä työkalu koeajojen suunnittelussa. Prosessin optimointi muuttuvissa ajotilanteissa nopeutuu huomattavasti, kun prosessiarvojen vaikutusta esimerkiksi tuotekaasun määrään ja pitoisuuteen voidaan haarukoida etukäteen.

2.5.1 Kaupalliset mallinnusohjelmat

Linnanen (2012) teki prosessisimulaatiot kaupallisella Balas-ohjelmistolla, jolla löydettiin talteenotto-prosessin patentoitu rakenne, ja etenkin prosessia huomattavasti tehostava jälkidesorptio-vaihe. Balas -mallinnuksessa tilanyhtälöiden laskenta perustuu Soave-Redlich-Kwong (SRK) – menetelmään ja nesteen aktiivisuuskertoimet perustuvat UNIFAC – menetelmään. Prosessi on mallinnettu myös VTT:n toimesta Aspen – ohjelmalla (PSRK – menetelmä), jolla mallinnetut hiilidioksidin konsentraatiot vedessä poikkesivat hieman Balas – mallinnuksen mukaisista arvoista. Poikkeamat konsentraatioissa voivat johtua tilanyhtälöiden laskennan epätarkkuudesta, kun hiilidioksidin konsentraatio vedessä on pieni. Ilman lisäkokeita ei ole mahdollista arvioida kumpi laskentatapa kuvaa tarkemmin todellista hiilidioksidin konsentraatiota vedessä (Teir et al 2014, 10).

2.5.2 Excel-mallinnus

Ennen opinnäytetyön aloittamista hiilidioksidin talteenotto-prosessi mallinnettiin Excelillä, jolloin kaupallisen ohjelmiston käytöstä johtuvilta lisenssimaksuilta voitiin haluttaessa välttyä. Excel-mallinnus on tehty käyttäen luvun 2.2 teoriaa ja laskukaavoja. Kuplakolonnin aineensiirron tehokkuutta voidaan muuttaa mallinnuksessa muuttamalla kuvan 4 mukaisten tasapainovaiheiden lukumäärää. Lisäksi voidaan mallintaa erilaisia absorptiota tehostavia laitteita, ja nähdä niiden vaikutus prosessissa.

2.6 Absorption tehostaminen

Tässä luvussa käsitellään hiilidioksidin absorption tehostamiskeinoja, jotka perustuvat mallinnustuloksiin tai kirjallisuudesta löytyneisiin tutkimustuloksiin.

2.6.1 Poistokaasun vaikutus

Poistokaasun hiilidioksidipitoisuus määrää prosessin tehokkuuden, joka nähdään seuraavista yhtälöistä.

$$\text{Talteenottoaste} = 100 \% \cdot \frac{\text{Tuotekaasun } CO_2 - \text{virtaus}}{\text{Syöttökaasun } CO_2 - \text{virtaus}} \quad (34)$$

missä

$$\begin{aligned} & \text{Tuotekaasun } CO_2 - \text{virtaus} \\ &= (\text{Syöttökaasun } CO_2 - \text{virtaus}) \\ & - (\text{Poistokaasun } CO_2 - \text{virtaus}) \quad (35) \end{aligned}$$

Yhtälöstä 34 nähdään, että talteenottoaste on suoraan verrannollinen tuotekaasun hiilidioksidivirtaukseen. Yhtälöstä 35 nähdään, että tuotekaasun hiilidioksidivirtaus on mahdollisimman suuri silloin, kun poistokaasun hiilidioksidivirtaus on mahdollisimman pieni. Tällöin prosessin tehostamiseksi poistokaasun hiilidioksidipitoisuus kannattaa laskea mahdollisimman matalaksi. Poistokaasun hiilidioksidivirtauksen suhteellinen muutos voidaan laskea seuraavalla kaavalla.

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{y_{CO_2,2}V_{out,2} - y_{CO_2,1}V_{out,1}}{y_{CO_2,1}V_{out,1}} \quad (36)$$

jossa

$$V_{out,1} = \text{Alkuperäinen poistokaasun kokonaisvirtaus} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

$$V_{out,2} = \text{Muuttunut poistokaasun kokonaisvirtaus} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

$$y_{CO_2,1} = \text{Alkuperäinen hiilidioksidin mooliosuus poistokaasussa}$$

$$y_{CO_2,2} = \text{Muuttunut hiilidioksidin mooliosuus poistokaasussa}$$

Ainetaseesta saadaan seuraava likimääräinen yhtälö, kun muita aineita oletetaan siirtyvän vain vähän.

$$V_{out,2} \approx \frac{1 - y_{CO_2,1}}{1 - y_{CO_2,2}} V_{out,1} \quad (37)$$

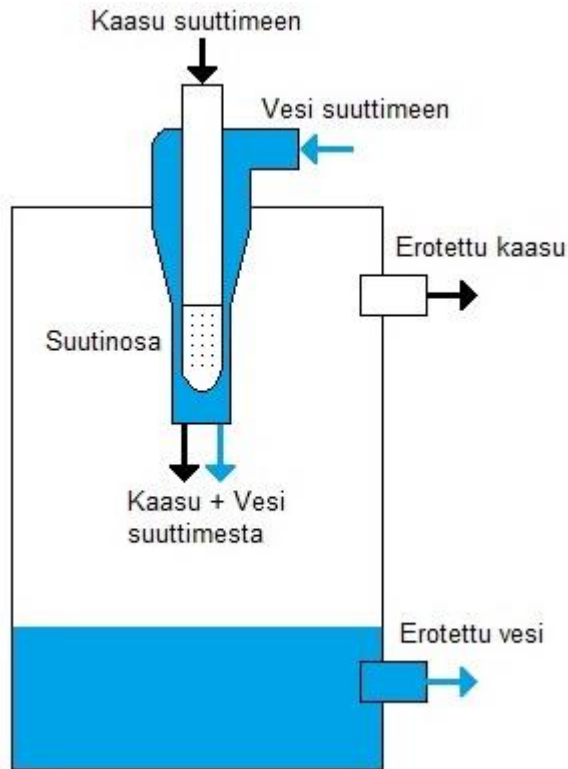
Kun yhtälö 36 sijoitetaan yhtälöön 37, saadaan seuraava likimääräinen yhtälö poistokaasun hiilidioksidivirtauksen suhteelliselle muutokselle.

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{y_{CO_2,2}}{y_{CO_2,1}} \cdot \frac{1 - y_{CO_2,1}}{1 - y_{CO_2,2}} - 1 \quad (38)$$

Kaava 38 ei huomioi muita siirtyviä aineita, kuten happea ja typpeä, joita oletetaan siirtyvän vähän.

2.6.2 Jälkiabsorptio

Kuplakolonnista poistuvan kaasun hiilidioksidia voitaisiin ottaa vielä talteen ns. jälkiabsorptiossa. Vastavirtaperiaatteella toimivan kuplakolonnin yläosassa aineensiirron ajava voima eli pitoisuusero on pienimmillään (kuva 4). Jälkiabsorptioyksikön rakenne voisi olla esimerkiksi myötävirtaperiaatteella toimiva kapea suutin, joka hyödyntää myötävirtaperiaatteen mukaista pitoisuuseroa kaasun syöttöpäässä (kuva 6), ja lisäksi kapean suuttimen suurta turbulenssia. Tällöin aineensiirto tapahtuu nopeammin verrattuna kuplakolonnin yläosan aineensiirtoon ajavan voiman ollessa suurempi.



Kuva 10. Esimerkkikuva myötavirtaperiaatteella toimivasta suutinrakenteesta ja siihen liittyvästä vedenerotussäiliöstä

Kuvassa 10 nähdään esimerkki mahdollisesta suutinrakenteesta ja siihen liittyvästä vedenerotussäiliöstä. Suuttimessa kaasu purkautuu rei'istä kapeaan vesitilaan, jossa veden nopeus on suuri. Tällöin veden suuri leikkausvoima hajottaa kaasun pieniksi kupliksi, ja kaasu sekä vesi sekoittuvat tehokkaasti. Suuttimen vesitilan kapeuden määrää sallittu painehäviö suuttimen yli.

Myötavirtaperiaatteella toimivia suuttimia voitaisiin kytkeä sarjaan siten, että eniten hiilidioksidia sisältävä vesi kohtaa eniten hiilidioksidia sisältävän kaasun, ja vähiten hiilidioksidia sisältävä vesi kohtaa vähiten hiilidioksidia sisältävän kaasun jne. Tällöin pitoisuusero veden ja kaasun välillä voitaisiin pitää suuttimissa mahdollisimman vakiona, samaan tapaan kuin vastavirtaan toimivassa kuplakolonnissa (kuva 9).

2.6.3 Nanofliudit

Nanofluideja käytettiin ensin lämmönsiirron tehostamiseen, mutta aineen- ja lämmönsiirron välisen analogian vuoksi nanofluidien odotettiin tehostavan

myös aineensiirtoa. Tutkimuksia on tehty panostyyppisessä hiilidioksidin absorptiossa, jossa esimerkiksi silika-nanofluidin (SiO_2) on havaittu tehostavan hiilidioksidin kokonaisabsorptiota veteen jopa 24 %. Muita tutkimuksissa käytettyjä nanopartikkeleita ovat esimerkiksi alumiinioksidi (Al_2O_3), hiilinanoputki (CNT) ja magnetiitti (Fe_3O_4). Aiemmin ei ole ollut varmuutta johtuuko nanofluidin absorptiota tehostava vaikutus hiilidioksidin adsorptiosta nanohiukkasten pintaan vai esimerkiksi nanohiukkasten kuplia pienentävästä vaikutuksesta kuplakolonnissa (Rahmatmand et al 2016, B).

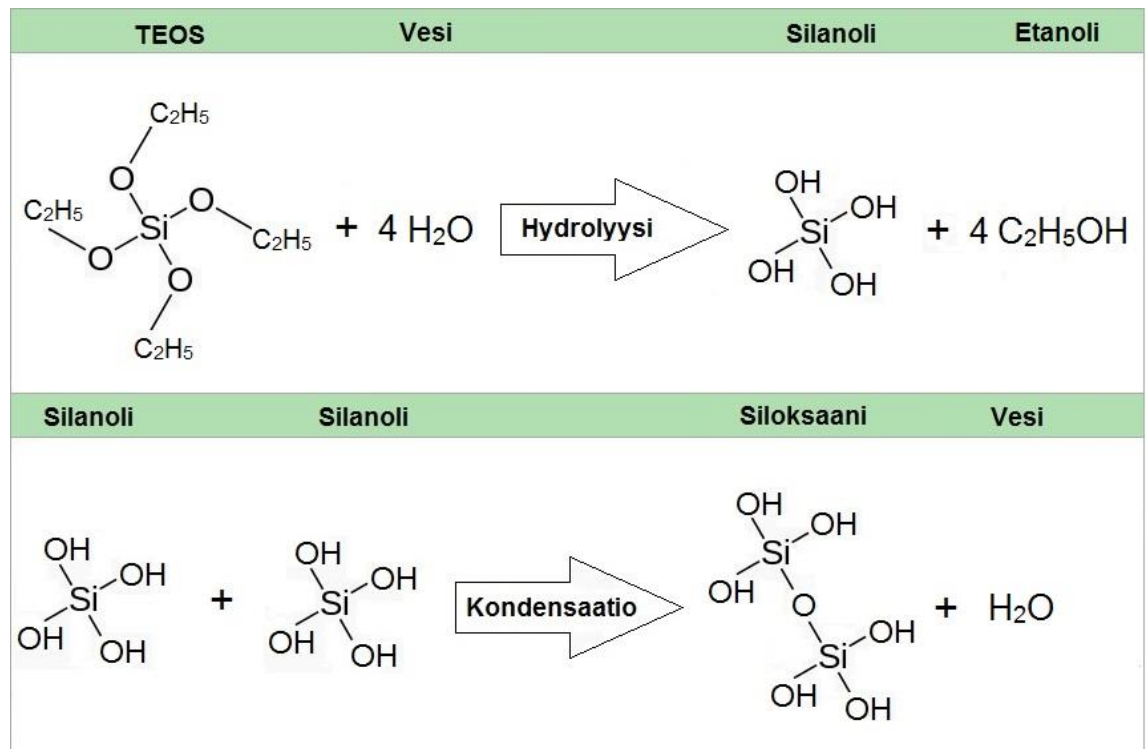
Rahmatmand et al (2016) tutkivat hiilidioksidin adsorptiota nanohiukkasten pintaan poissulkemalla hydrodynaamisia vaikutuksia, joita ovat esimerkiksi pienempi kuplakoko tai mikrokonvektio. Tutkimus koski panostyyppistä absorptiota korkeassa paineessa (20–40 bar) ja lämpötilassa $+35\text{ }^\circ\text{C}$, joissa tutkitut nanofluidien konsentraatiot olivat 0,02, 0,05 ja 0,1 m-%. Hydrofiilisilla nanopartikkeleilla SiO_2 ja Al_2O_3 absorptio tehostui sitä enemmän mitä suurempi nanofluidin konsentraatio oli vedessä. Hydrofiilisilla partikkeleilla ei ole taipumusta sakkautua suurempinakaan pitoisuuksina. Hydrofobisilla nanopartikkeleilla Fe_3O_4 ja CNT konsentraation vaikutus absorptioon oli päinvastainen, jolloin nanopartikkelin optimikonsentraatiota suuremmilla pitoisuuksilla absorptio heikentyi. Heikentyminen johtuu nanohiukkasten sakkautumisesta, jolloin aineensiirtopinta-ala pienenee. Tutkimuksessa osoitettiin, että nanofluidin absorptiokapasiteetin (mol/kg) lisääntyminen johtui hiilidioksidin adsorptiosta nanohiukkasten pintaan. Matalimmassa 0,02 m-% konsentraatiossa CNT- ja Fe_3O_4 –nanofluidit suoriutuivat paremmin kuin SiO_2 ja Al_2O_3 , CNT –nanofluidin ollessa paras neljästä. Suurimmassa 0,1 m-% konsentraatiossa SiO_2 ja Al_2O_3 –nanofluidien absorptiokapasiteetit olivat suuremmat kuin CNT- ja Fe_3O_4 –nanofluideilla, tällöin SiO_2 –nanofluidi oli paras neljästä (Rahmatmand et al 2016, B-G).

2.6.4 Silika-nanofluidin valmistus sooli-geeli-menetelmällä

SiO_2 –nanofluidia on suhteellisen helppo valmistaa sooli-geeli-menetelmällä. Reaktiossa on kaksi vaihetta, joista ensimmäinen on prekursorien hydrolyysi ja toinen vaihe on kondensaatio. Hydrolyysireaktiossa prekursorien orgaaniset

ryhmät korvautuvat hydroksyyli-ryhmillä ja kondensaatioissa kaksi hydrolysoitua monomeeria yhdistyvät. Reaktiot suoritetaan emäksisissä olosuhteissa, kun halutaan pallomaisia nanohiukkasia. Reaktionopeus joka vaiheessa riippuu pH:sta, lämpötilasta ja aineiden konsentraatioista. Partikkelikokoa ja -muotoa voidaan säätää muuttamalla näitä parametreja (Kim et al 2008, 3038).

SiO₂-nanofluidin valmistuksessa sooli-geeli-menetelmällä käytetään prekurso- rina tetraetyyliortosilikaattia (C₈H₂₀SiO₄, lyhennetään jatkossa TEOS), etanolia (C₂H₅OH) liuottimena, vettä hydrolyysireaktiota varten ja ammoniumhydroksi- dia (NH₄OH) emäksisenä katalyyttinä. Kuvassa 11 nähdään SiO₂ -nanopartik- kelien muodostumiseen johtava reaktiosarja.



Kuva 11. SiO₂ -nanopartikkelien synteesireaktiosarja (Kim et al 2008, 3038)

Synteesireaktiot toteutetaan ultraäänisekoituksessa, joka mahdollistaa ho- mogeenisen reaktion ja tasaisen partikkelikoon. Käytetyt ainemäärien suhteet ovat 8 moolia etanolia, 14 moolia vettä, 0,045 moolia TEOS:ia ja 0,28 moolia ammoniumhydroksidia (liuoksessa n. 30 % NH₃). Nanopartikkelin kokoa voi säätää ammoniumhydroksidin määrällä siten, että partikkelikoko kasvaa mitä enemmän ammoniumhydroksidia käytetään. Jos synteesireaktiot tapahtuvat täydellisesti, niin tuotettujen silikapartikkeleiden ainemäärä on sama kuin lisä- tyn prekursorin ainemäärä (Kim et al 2008, 3041-3044).

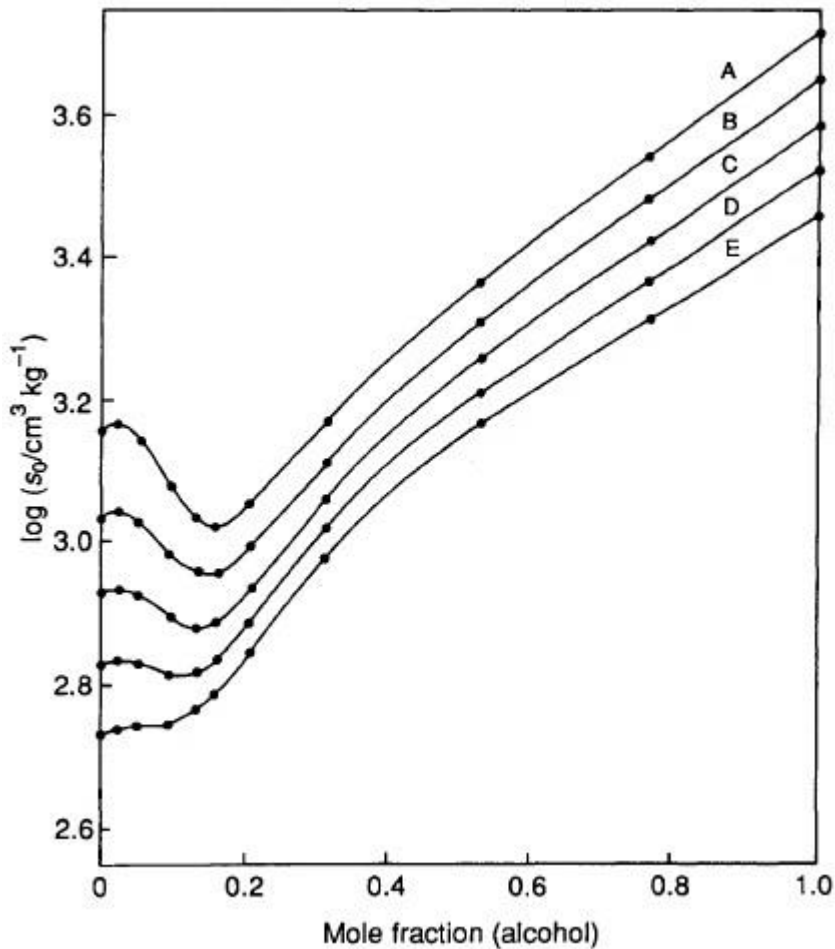
2.6.5 Kolloidinen silika

Kolloidinen silika on anionisen piidioksidin ja veden suspensio, jossa piidioksidikiteiden koko vaihtelee käyttökohteesta riippuen 1-100 nm. Kolloidista silikaa on tarjolla kaupallisena tuotteena, ja sen toimittajia ovat esimerkiksi AkzoNobel ja Kemira. Tunnetuin kolloidisen silikan käyttökohde on paperiteollisuudessa, jossa sitä käytetään retentioaineena. Tässä sovelluksessa kiteiden koko on pieni, yleensä noin 3-5 nm. Paperiteollisuuden ulkopuolella käyttökohteita on mm. apuaineena betoniteollisuudessa ja sidosaineena maaliteollisuudessa. Kolloidista silikaa valmistetaan vesilasiliuoksesta hapottamalla, jolloin kiteiden pintaan muodostuu hydroksyyli ryhmiä (-OH). Silikapartikkelien pintaa voidaan muokata sisältämään muitakin ryhmiä, jolloin voidaan parantaa esimerkiksi partikkelien kestävyttä happamia (pH > 4) olosuhteita vastaan (Peltonen 2015, 9-10).

2.6.6 Alkoholit

Alkoholimolekyylissä on hydrofiilinen (-OH) ja hydrofobinen osa (hiilivetypää), samoin kuin pinta-aktiivisissa aineissa. Pinta-aktiivinen molekyyli pyrkii asettumaan esimerkiksi öljy-vesiseoksessa rajapinnoille niin, että molekyylin hydrofiilinen pää on veteen päin (Antila et al 2014, 73). Kaasukuplat ovat poolittomia, koska kuplitettava kaasu sisältää ainoastaan poolittomia kaasuja CO₂, O₂ ja N₂. Tällöin alkoholimolekyylit todennäköisesti pyrkivät kaasu-neste-rajapinnoille, vaikka lyhytketjuisten alkoholien (esim. etanoli) pooliton hiilivetypää on lyhyt.

Cargill (1993) on selvittänyt kaasujen liukoisuutta vesi-alkoholiseoksiin. Kuvassa 12 nähdään hiilidioksidin liukoisuus vesi-alkoholiseokseen eri pitoisuuksissa. Tutkimuksessa käytetyt alkoholit olivat metanoli, etanoli ja t-butyylialkoholi. Tutkittuja kaasuja olivat mm. helium, argon, vety, happi ja hiilidioksidi. Kaikkien tutkittujen kaasu-alkoholi -parien liukoisuuskäyrät olivat kuvan 12 muotoa (Cargill 1993, 3-4).



Kuva 12. Hiilidioksidin liukoisuus vesi-etanoliseokseen eri lämpötiloissa. A = 4,7 °C, B = 12,6 °C, C = 21,0 °C, D = 29,9 °C, E = 39,4 °C (Cargill 1993, 4)

Liukoisuuden yksikkö s_0 on määritelty hiilidioksidin tilavuutena (olosuhteissa 0 °C ja 1 bar), joka liukenee yhteen kiloon vettä 1 atm osapaineessa. Lämpötilassa 4-30 °C nähdään pienillä alkoholipitoisuuksilla liukoisuuden kasvu. On ehdotettu, että vetysidosten "rakenne" vedessä määrää poolittoman kaasun (esim. hiilidioksidi) liukoisuuden veteen. Tämän rakenteen on ehdotettu muuttuvan järjestäytyneemmäksi, kun lämpötilassa 4-30 °C veteen lisätään hyvin pieni määrä alkoholia, jolloin kaasun liukoisuus veteen kasvaa. Kun alkoholia lisätään edelleen, vetysidosten järjestäytynyt rakenne tuhoutuu vähitellen ja seuraa liukoisuuden lasku. Minimikohdan jälkeen liukoisuus kasvaa lähes lineaarisesti puhtaan alkoholiarvoon asti (Cargill 1993, 5).

3 KOKEELLINEN OSUUS

Tutkimusongelmana opinnäytetyössä oli löytää keinoja hiilidioksidin vesiabsorption tehostamiseen. Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa kokeiltiin erilaisten kaasuhajottimien ja lisäaineiden vaikutusta absorptioon kuplakolonnissa. Kokeellinen osuus toteutettiin pääosin Carbon ReUse Finland Oy:n omistamassa pilot-kontissa, joka sijaitsi tutkimuksen ajan Järvi-Suomen voima Oy:n omistaman voimalaitoksen pihassa Savonlinnan Pääskylahdessa. Osa tutkimuksesta suoritettiin Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun omistaman Kuitulaboratorion tiloissa. Kuitulaboratoriossa testattiin erilaisia kaasuhajottimia läpinäkyvässä kuplakolonnissa ja tehtiin alustavia lisäainetestejä, joiden tavoitteena oli pienentää kuplakokoa.

3.1 Koeajojärjestelyt ja -menetelmät

Tässä luvussa kuvataan koeajojärjestelyt Kuitulaboratoriossa ja Pääskylahden voimalaitoksella sekä kuvataan opinnäytetyössä käytetyt tutkimusmenetelmät.

3.1.1 Koeajojärjestelyt Kuitulaboratoriossa

Kuvassa 13 nähdään koeajojärjestelyt, johon kuuluivat 1. hiililamellipumppu, 2. läpinäkyvä ja yläpäätä avoin kuplakolonne, 3. rotametri ilmavirtauksen säätämiseksi ja 4. suodatin hiilipölylle.



Kuva 13. Koeajojärjestelyt Kuitulaboratoriossa

Läpinäkyviä putkia oli kahden kokoisia (sisähalkaisijat 194 mm ja 240 mm), joiden korkeus oli n. 2200 mm. Kuplakolonnin rakenne oli helposti avattava, jolloin pohjalla oleva kaasuhojotin voitiin vaihtaa nopeasti. Lisäaineet oli helppo lisätä kolonniin sen avoimesta yläpäästä, ja kuplitus sekoitti lisäaineen veteen. Tässä koeajojärjestelyssä vedellä ei ollut virtausta.

3.1.2 Koeajojärjestelyt Pääskylahden voimalaitoksella

Prosessilaitteet ja -vaiheet ovat luvun 2.1.1 mukaiset. Kuvassa 14 nähdään pilot-kontti ja savukaasun tuloputki. Pilot-kontin katon läpi tulevat kaksi tornia ovat kuplakolonne (lyhyempi kahdesta) ja päällekkäin olevat kolme desorptiovaihetta, jotka ovat sijoiteltu siten, että päällimmäisenä on varsinainen desorptiovaihe, keskellä on esidesorptiovaihe ja alimmaisena on jälkidesorptiovaihe.

Savukaasun tuloputkeksi suunniteltiin (Aipara Oy) kuvassa 14 näkyvä pystymalli, jonka tarkoituksena oli lauhduttaa mahdollisimman paljon vettä savukaa-

susta ennen konttia. Savukaasu kulkee hitaammin paksummassa pystyosuudessa ja siinä lauhtuva vesi valuu takaisin savukaasuhormiin. Prosessin kiertovetenä käytettiin voimalaitoksen ionivaihdettua kattilavettä sen helpon saatavuuden takia.



Kuva 14. Pilot-kontti ja savukaasun tuloputki Pääskylahden voimalaitoksella

Tutkimuksessa hyödynnettiin pilot-kontissa kiinteästi asennettuina olevia paine-, lämpötila, virtaus- ja pitoisuusmittausantureita. Kuvassa 15 nähdään osa pilot-kontin antureista ja venttiileistä.



Kuva 15. Osa pilot-kontin mitta-antureista ja venttiileistä

Kuvassa 15 näkyvät osat ovat 1. Kuplakolonnin pintaa säättävä automaattinen venttiili, 2. Kuplakolonne ja sen kyljessä oleva näkölasikuoppien havainnointia varten, 3. Kuplakolonnin yläpään painetta mittaava anturi, 4. Vesivirtausta ja veden lämpötilaa mittaava anturi, 5. Kuplakolonnista poistuvan kaasun virtausta ja lämpötilaa mittaava anturi (IFM). IFM-mittareiden mitta-alue vastaa DIN ISO 2533 mukaista standarditilavuusvirtausta (TDS, SD5000/SD6000) 6. Kuplakolonnin painetta säättävä manuaalinen venttiili (takapaineensäädin). Kuvan 14 taustalla näkyy ohjauspaneeli, johon kaikki mittaustiedot kerätään. Ohjauspaneelista voidaan säätää prosessin vesivirtausta ja sen lämpötilaa, sekä säiliöiden pinnankorkeutta. Säiliöiden paineita säädetään käsiventtiileillä.

Lisäksi käytössä oli kaksi Geotech G110 –kaasuanalysaattoria, joilla kaasun pitoisuus pystyttiin mittaamaan tarkasti. Geotech G110 –analysaattorit kalibroitiin ennen jokaista koeajoa käyttäen kalibroitikaasuja, joita oli käytettävissä

10 mol-%, 20 mol-% ja 100 mol-% CO₂-pitoisuudessa. Kalibroitikaasu valittiin siten, että sen pitoisuus vastasi mahdollisimman tarkasti mitattavan kaasun pitoisuutta.

Tuotekaasua pumpattiin desorptiosäiliöstä kuvassa 16 näkyvällä alipainepumpulla. Alipainepumpun tuotto oli niin suuri, että jouduttiin rakentamaan takaisinkierro pumpun painepuolelta (pumpun sivulla) imupuolelle (pumpun päällä). Tuotekaasulinjassa alipainepumpun painepuolella näkyvät vedenerotussäiliö (kirkas), tuotekaasun virtausmittari (keltainen) ja massamittari (sininen), joista viimeksi mainittu ei ollut tutkimuksen aikana käytössä. Tuotekaasun takaisinkiertovirtaus otettiin vedenerotussäiliön ulostuloliittimen T-haarasta ja palautettiin paineenalennusventtiilin kautta neulaventtiilin (punainen) jälkeiseen kohtaan alipainepumpun imupuolelle. Taustalla näkyy savukaasukompressori (harmaa), jolla kaasu paineistettiin ja syötettiin läpi kuplakolonnin alaosan kaasuohjaimesta.



Kuva 16. Pilot-prosessin alipainepumppu ja tuotekaasulinja

Tuotekaasun takaisinkierrätyksen avulla desorptiosäiliön paine saatiin pysymään hyvin asetusarvossa, vaikka alipainepumpun kapasiteetti tuotekaasun määrään nähden oli liian suuri. Mittauskohdat kaasulinjoista näkyvät kuvassa 17.



Kuva 17. Kaasulinjojen mittauskohdat ja Geotech G110 -kaasuanalysointilaitteet

Kuvassa 17 näkyvä pullo 1 on mittaus absorptioon menevän kaasulinjan sivuhaarasta, josta kaasu palautetaan pilot-kontin katolle savukaasun joukkoon. Sivuhaaran virtaus voidaan mitata esimerkiksi rotametrin avulla. Pullo 2 on mittaus poistokaasulinjasta, jonka loppupään jakotukista lähtee kaasulinja Geotech G110 -kaasuanalysointilaitteille. Pullo 3 on mittaus tuotekaasulinjasta massamittarin jälkeen.

3.1.3 Tutkimuksen vertailuolosuhteet

Valitaan vertailuolosuhteiksi seuraavat prosessiarvot

- Absorptiopaine 6 barA kuplakolonnin alaosassa
- Vesivirtaus 0,6 l/s
- Esidesorptiopaine 1,8 barA
- Desorptiopaine 0,7 barA
- Veden lämpötila +5 °C
- Kuplakolonnin pinnankorkeus 8,2 m

Savukaasukompressorin tuotto oli noin 4,0–4,5 NI/s, joka sisältää savukaasun, esidesorptiokaasun ja jälkidesorptiokaasun osuuden. Sisään tulevalle savukaasuvirtaukselle ei ollut mittauksia tässä tutkimuksessa.

3.1.4 Kyllästyskoe

Kuplakolonnissa veteen siirtyvä hiilidioksidivirtaus pystytään laskemaan virtaus- ja pitoisuusmittaustiedoista niin kutsutussa kyllästystestissä, jonka kulku on seuraava.

1. Käynnistetään ja säädetään prosessi haluttuun tilaan, sekä suljetaan tuotekaasulinja, jolloin prosessista tulee ulos vain yksi kaasuvirtaus, kuplakolonnin poistokaasu.
2. Käännetään savukaasukompressorin imupuolella olevat venttiilit asentoon, jossa kompressori ottaa sisään ilmaa, ja kuplitetaan vettä ilmalla niin kauan, että vesi ei sisällä yhtään hiilidioksidia. Tämä voidaan todeta mittaamalla poistokaasun hiilidioksidipitoisuutta. Vesi ei sisällä hiilidioksidia, kun poistokaasun hiilidioksidipitoisuus on nolla.
3. Käännetään venttiilit asentoon, jossa kompressori imee ilman sijasta savukaasua, ja mitataan sekä kuplakolonnin menevän ja sieltä poistuvan kaasuvirtauksen pitoisuutta ja virtausta.
4. Kun prosessi on päätenyt vakiotilaan, sisään tuleva kaasuvirtaus vastaa ainetaseen mukaisesti ulos poistuvaa kaasuvirtausta, eli mittaamalla poistokaasun koostumus ja virtaus tiedetään myös sisään tulevan savukaasun koostumus ja virtaus.
5. Lopuksi voidaan laskea kaasusta veteen siirtyvä hiilidioksidivirtaus [g/s] muuntamalla kaasun tilavuusvirtaukset [Nl/s] moolivirtauksiksi [mol/s] ideaalikaasulain avulla ja laskemalla pitoisuusmittausten [mol-%] avulla veteen siirtyvä moolivirtaus, joka muunnetaan massavirtaukseksi kertomalla hiilidioksidin moolimassalla [g/mol]. Sama pätee myös hapelle ja typelle.

Kun suoritetaan ensin kyllästystesti ja sen jälkeen siirrytään normaaliin ajoon, saadaan tärkeää tietoa savukaasun CO₂-pitoisuudesta, joka saattaa eri päivinä vaihdella merkittävästi. Näin pystytään osittain kiertämään savukaasun pitoisuusmittauksen puute, sillä kyllästystestistä normaaliin ajoon siirryessä syntyy muutaman tunnin viive. Tällöin pitoisuustieto ei ole reaaliaikainen,

mutta kertoo päivän tasosta. Vedellä ilman lisäaineita tehtiin kolme kyllästyskoetta, joista laskettiin keskiarvo. Jokaisella lisäaineella tehtiin vain yksi kyllästyskoe yhtä lisäaineen pitoisuutta kohti.

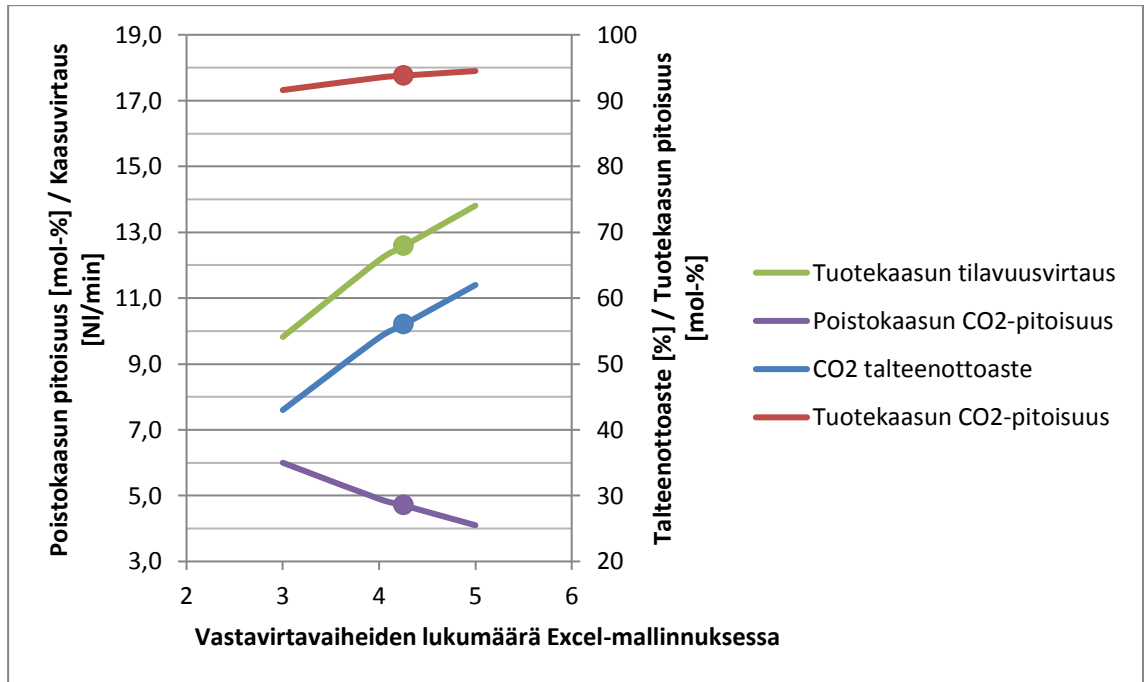
3.1.5 Tuotekaasukoe

Tuotekaasukoe tehdään normaalissa ajotilanteessa käyttäen tutkimuksen vertailuolosuhteita, jolloin esimerkiksi eri lisäaineiden vaikutus voidaan nähdä tuotekaasun määrässä ja pitoisuudessa. Tuotekaasukoe pyritään tekemään heti kyllästyskokeen jälkeen, jolloin savukaasun pitoisuus on tiedossa. Kyllästyskokeesta tuotekaasukokeeseen siirrytään siten, että avataan tuotekaasulinja neulaventtiiliä kiertämällä, ja sen jälkeen käynnistetään alipainepumppu. Tuotekaasun takaisinkieritys säädetään sitten sopivaksi niin, että alipainepumpun kierrosnopeus $< 75\%$ maksimista ja desorptiosäiliön paine kestää asetusarvossa. Alipainepumpun minimikierrosnopeus on n. 67% .

Kokeissa huomattiin, että jos takaisinkieritysvirtaus on liian suuri, niin tuotekaasun virtausmittaus häiriintyy. Prosessi tarvitsee muutaman tunnin (2-3) taseisen ajon päästäkseen vakiotilaan, jossa mittaukset suoritetaan. Lisäksi huomattiin, että tuotekaasun pitoisuusmittaus alkaa ryömiä ylöspäin nopeasti ja tuotekaasumittaria täytyy kalibroida uudelleen tiheästi. Poistokaasun mittaus pysyy vakiona huomattavasti paremmin. Vedellä ilman lisäaineita tehtiin kolme tuotekaasukoetta, joista laskettiin keskiarvo. Jokaisella lisäaineella tehtiin vain yksi tuotekaasukoe yhtä lisäaineen pitoisuutta kohti.

3.2 Mallinnetut vaikutukset prosessiin

Tässä luvussa esitetään Excel-mallinnuksen avulla saatuja tuloksia absorptiotehokkuuden ja syöttökaasun CO_2 -pitoisuuden vaikutuksista talteenotto prosessiin. Tuloksien avulla halutaan löytää keinoja tunnistaa, että milloin absorptio on todella tehostunut. Lisäksi kerrotaan lyhyesti myös muiden parametrien vaikutuksesta prosessiin.



Kuva 18. Vastavirtavaiheiden lukumäärän vaikutus Excel-mallinnuksessa

Kuvaan 18 on palloilla merkitty kolmen vastavirtavaiheen + yhden myötävirtavaiheen mukaiset pisteet taulukosta 3. Huomataan, että yksi myötävirtavaihe vastaa silloin n. 1,3 vastavirtavaihetta.

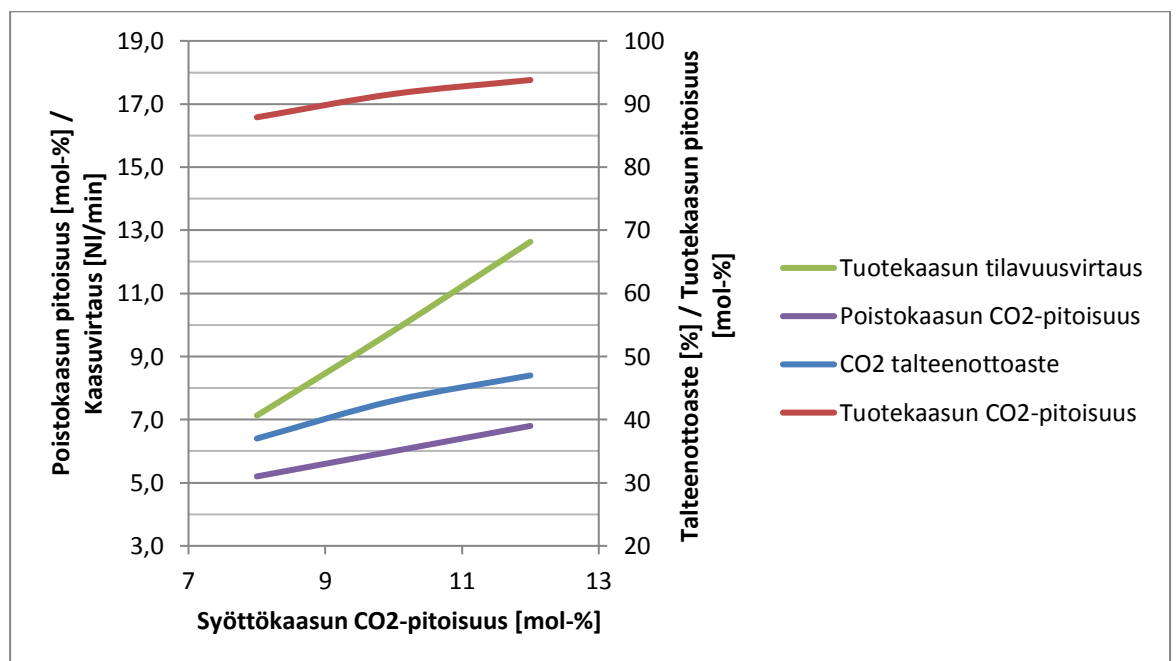
3.2.2 Prosessin herkkyys syöttökaasun pitoisuudelle

Prosessi on mallinnuksen mukaan herkkä syöttökaasun pitoisuudelle, joka nähdään taulukosta 4. Normilitra on ilmoitettu standardin DIN ISO 2533 mukaisessa lämpötilassa +15 °C ja paineessa 1,01325 barA.

Taulukko 4. Excel-mallinnuksen tuloksia eri syöttökaasun CO₂-pitoisuuksilla (3 vastavirtavaihetta)

LÄHTÖARVOT		TULOKSET (3 VVV)			
Kaasuvirtaus sisään	3,50 NI/s	Talteenottoaste	37	43	47 %
O ₂ pitoisuus	10 mol-%	Tuotekaasun CO ₂ pitoisuus	87,9	91,6	93,8 mol-%
Vesivirtaus	0,6 l/s	Tuotekaasun O ₂ pitoisuus	3,5	2,5	1,9 mol-%
Vesivirtauksen lämpötila	5 °C	Tuotekaasun massavirtaus	0,21	0,30	0,38 g/s
Abs.alapaine	6 barA	Tuotekaasun tilavuusvirtaus	0,12	0,16	0,21 NI/s
Abs.pinnankorkeus	8,2 m	Abs.kaasun CO ₂ pitoisuus	19,3	21,3	23,1 mol-%
Flashpaine	1,8 barA	Abs.kaasun O ₂ pitoisuus	8,8	8,8	8,8 mol-%
Desorptiopaine	0,7 barA	Abs.kaasun tilavuusvirtaus	4,04	4,05	4,06 NI/s
Jälkidesorptiopaine	0,98 barA	Poistokaasun CO ₂ pitoisuus	5,2	6,0	6,8 mol-%
Ideaalikaasun moolitilavuus	23,64 NI/mol	Poistokaasun O ₂ pitoisuus	10,2	10,4	10,5 mol-%
		Poistokaasun tilavuusvirtaus	3,38	3,34	3,29 NI/s
		Syöttökaasun CO ₂ pitoisuus	8	10	12 mol-%
		VVV = Vastavirtavaihe			

Taulukosta 4 nähdään, että kun syöttökaasun CO₂-pitoisuus muuttuu 2 prosenttiyksikköä, niin tuotekaasun massavirtaus muuttuu noin 30 %. Pääskylahden voimalaitoksella savukaasun mitattu CO₂-pitoisuus oli tavallisesti välillä 8-12 mol-%. Pitoisuuden vaihtelu voi johtua esimerkiksi suuremman ilmaylimäärän käyttämisestä kattilan polttoprosessissa, jolloin hiilidioksidin osuus savukaasussa laskee. Muita prosessisuureita pystyttiin pitämään lähes vakiona, mutta syöttökaasun pitoisuuteen ei voitu vaikuttaa. Lisäksi pilot-prosessissa ei ollut tutkimuksen tekohetkellä jatkuvatoimista syöttökaasun pitoisuusmittausta. Kuvassa 19 nähdään taulukon 4 tietoja esitettyinä graafisesti.



Kuva 19. Excel-mallinnuksen tuloksia eri syöttökaasun CO₂-pitoisuuksilla (3 vastavirtavaihetta)

Tärkeä huomio kuvasta 19 on se, että Excel-mallinnuksen mukaan poistokaasun CO₂-pitoisuus nousee syöttökaasun CO₂-pitoisuuden noustessa. Syöttökaasun pitoisuuden nousu voidaan siis erottaa absorptio tehostumisesta (kuva 18), jolloin poistokaasun CO₂-pitoisuus Excel-mallinnuksen mukaan laskee.

3.2.3 Muiden parametrien vaikutus

Excel-mallinnuksen mukaan absorptio tehokkuus vaikuttaa prosessin talteenottoasteeseen ja tuotekaasun määrään sekä puhtauteen. Prosessissa on

myös muita muuttujia, jotka vaikuttavat samoihin asioihin. Näitä ovat esimerkiksi absorptiopaine, esidesorptiopaine, desorptiopaine, veden lämpötila ja virtaus sekä pinnankorkeus absorptiossa.

Edellä mainittujen muuttujien vaikutusta hiilidioksidin talteenottoasteeseen ja tuotekaasun pitoisuuteen on tutkinut Linnanen (2012). Tutkimustuloksissaan Linnanen tuli johtopäätökseen, että absorptiota voidaan tehostaa yksinkertaisesti nostamalla kuplakolonnin pinnankorkeutta, jonka optimi olisi noin 10 metriä. Linnanen suoritti omat kokeensa kuplakolonneilla, joiden pinnankorkeudet olivat 1,66 m ja 5,8 m. Opinnäytetyössä ei tutkita pinnankorkeuden vaikutusta absorption tehokkuuteen, ja pinnankorkeus pidetään kokeissa vakiona (Linnanen 2012, 114-119).

3.3 Suoritetut kokeet

Opinnäytetyötä varten tehtiin kokeita eri kaasuhajottimilla ja lisäaineilla tarkoituksena saada kuplakoko pienemmään ja siten absorptiota tehostumaan. Kaasuhajotinkokeet suoritettiin varhaisessa vaiheessa, jo ennen kuin opinnäytetyön aihetta oli varsinaisesti päätetty. Siitä johtuen kaasuhajottimilla ei tehty vertailukelpoisia kokeita, vaan kaasuhajottimista valittiin lupaavin malli, jolla lisäainekokeet suoritettiin.

3.3.1 Kaasuhajottimien testaaminen

Kuitulaboratoriossa ja voimalaitoksella testattiin sekä keraamisia että kumisia kaasuhajottimia tarkoituksena saada kuplakoko pienemmäksi. Keraamisten kaasuhajottimien huonoina puolina olivat suurempi painehäviö ja hauraus. Kumimembraanin läpi saatiin kulkemaan huomattavasti suurempi ilmavirtaus kuin keraamin läpi, kun rotametrin venttiili oli täysin auki Kuitulaboratorion testeissä. Lupaavin testatuista keraameista nähdään kuvassa 20.



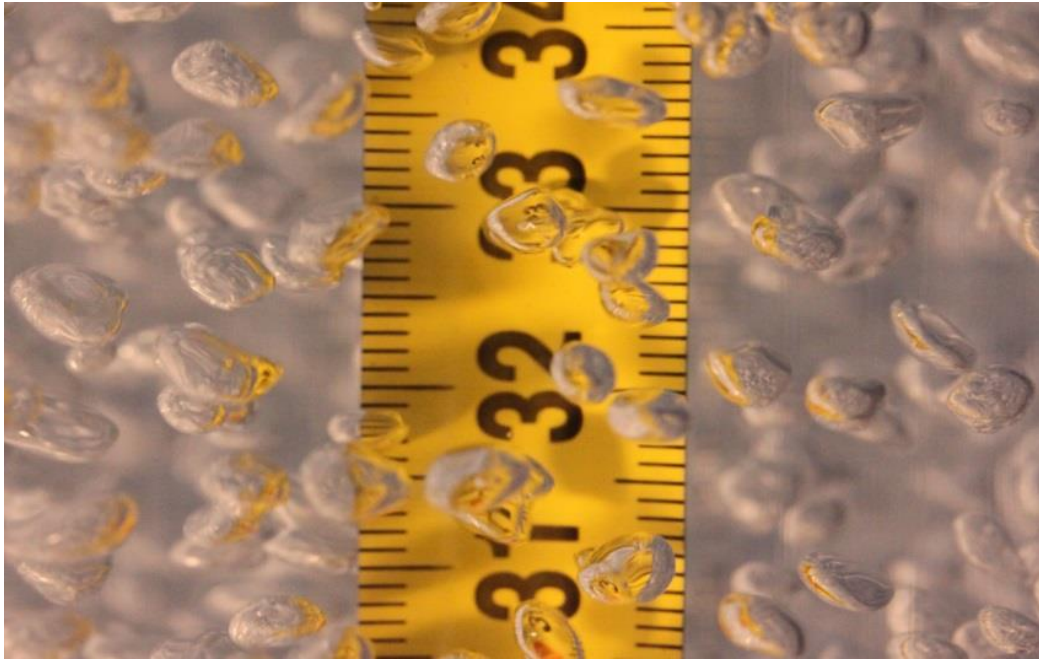
Kuva 20. Hienokeraaminen kaasuhajotin ennen käyttöönottoa (halkaisija 185 mm)

Kuitenkin noin kahden kuukauden testikäytön jälkeen keraami rikkoutui, jolloin pääteltiin, että keraamien sijaan kannattaa suosia kumimembraanien käyttöä. Kuvassa 21 nähdään haljennut keraami.



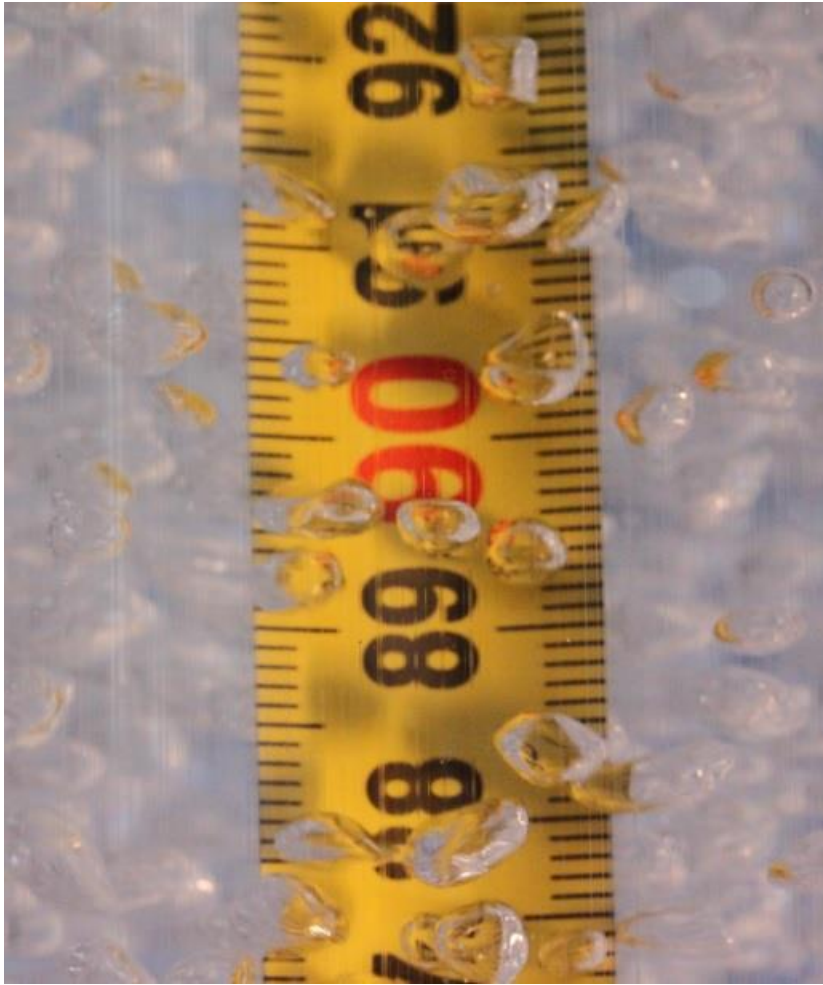
Kuva 21. Testikäytössä (2 kk) rikkoutunut hienokeraaminen kaasuhajotin

Kuitulaboratorion testeissä kuplakokoon ei saatu havaittavaa eroa eri kuplahajottimien välille 30–40 l/min ilmavirtausta käyttämällä. Kuplakokoa havainnoidtiin visuaalisesti ja kuplia kuvattiin mitta-asteikkoa vasten. Kuvassa 22 nähdään kuplia 240 mm kolonnissa käyttäen 30 l/min ilmavirtausta ja iDisc-kaasuhajotinta.



Kuva 22. Kuplakoko 240 mm kolonnissa käyttäen 30 l/min ilmavirtausta ja iDisc –kaasuhajotinta

Kuvasta 22 voidaan arvioida kuplakooksi n. 3-4 mm. Huomataan myös, etteivät kaikki kuplat ole täysin pyöreitä, eivätkä keskenään samankokoisia. Hienokeraameilla > 30 l/min kaasuvirtausta ei saatu aikaiseksi keraamin suuren painehäviön takia. Kuvassa 23 nähdään kuplia 194 mm kolonnissa, käyttäen 20 l/min ilmavirtausta ja hienokeraamista kaasuhajotinta.



Kuva 23. Kuplakoko 194 mm kolonnissa käyttäen 20 l/min ilmavirtausta ja hienokeraamista kaasuhajotinta

Jatkokokeissa päädyttiin käyttämään Invent iDisc–kumimembraania, jonka tekniset tiedot näkyvät taulukossa 5.

Taulukko 5. iDisc – kumimembraanin tekniset tiedot (INVENT iDISC® tuote-esite)

Technical Data

Airflow Rate ⁴	1 – 8 Nm ³ /h/diffuser
Membrane Diameter	237 mm
Active Surface Area	0,044 m ²
Bubble diameter	1 – 3 mm
Performance (SOTE ⁵)	6,50 – 8,50 %/m
Pressure Loss	22 – 43 hPa
Diffuser Density (DD)	5 – 30%

⁴ at Norm conditions (0°C and 1,013 mbar)

⁵ SOTE: Standard Oxygen Transfer Efficiency

Materiaalina iDisc-membraanissa on kemikaalikestävä EPDM-kumiseos. Membraaniin on tehty pieniä viiltoja, joista kaasu purkaantuu. Tuote-esitteen mukaan viiltojen geometria ja kuviointi mahdollistavat laajan alueen käytettävälle kaasuvirtaukselle. Kuvassa 24 nähdään vierekkäin testatut Nopon- ja iDisc-kumimembraanit.



Kuva 24. iDisc (vasen) ja Nopon -kumimembraanit

Kuvassa 24 näkyvät kumimembraanit ovat materiaaleiltaan ja toiminnaltaan toisiaan vastaavia, mutta iDisc-membraanin tehollinen pinta-ala on suurempi. Nopon-membraanin tehollinen halkaisija on n. 170 mm, jolloin sen tehollinen pinta-ala on n. 0,023 m² ja iDisc-membraanin näkyviin jäävän osan halkaisija on n. 215 mm, jolloin sen tehollinen pinta-ala prosessissa on n. 0,036 m². Pinta-ala iDisc-membraanissa on tällöin n. 60 % suurempi, jolloin yhdestä reiästä kulkee läpi huomattavasti pienempi kaasuvirtaus, kuin Nopon-membraanissa. Tämän pitäisi vaikuttaa kuplakokoon pienentävällä tavalla, mutta vaikutusta ei nähty silmämääräisesti kuplakolonnin näkölasista havainnoimalla. Vaikutus kuplakokoon voi jäädä käytetyllä kaasuvirtauksella pieneksi, sillä Nopon-membraanissa on aukkoja arviolta 1500–1800 kpl.

3.3.2 Lisäaineiden testaaminen Kuitulaboratoriossa

Kuitulaboratorion kokeissa testattiin läpinäkyvässä kuplakolonnissa aineita, joilla saataisiin pienennettyä kuplakokoa. Ajatuksena oli, että silloin saadaan parannusta aineensiirtoon kaasu-nestepinta-alan kasvaessa. Kuplakokoa saatiin pienennettyä käyttäen lisäaineina denaturoitua etanolia (Sinol 100), propyleeniglykolia (Dowcal 200), ruokasuolaa (NaCl) ja tiesuolaa ($MgCl_2$). Osassa kokeista veden pH laskettiin tasolle 3 lisäämällä veteen rikkihappoa, jolloin veden pH vastaa prosessiveden happamuutta pitkän ajokajon jälkeen. Kuvaajat tuloksista nähdään liitteessä 1. Kaasun nousunopeuden ja –tilavuusosuuden käyrät saadaan piirrettyä käyttämällä lukujen 2.3.3 ja 2.3.5 yhtälöitä. Rotametrin lukeman painekorjauksessa on huomioitu veden pinnankorkeus ja oletettu ilmastimen painehäviöksi noin 1 metri vesipatsasta.

3.3.3 Suolakokeet voimalaitoksella

Suolakokeiden aikana pilot-prosessista rikkoutui ensin lämmönvaihdin, ja vähän sen jälkeen käytössä ollut keraaminen kaasuhojotin. Lämmönvaihdin rikkoutui seuraavana päivänä natriumkloridin lisäyksestä, jonka jälkeen prosessia käytettiin jonkin aikaa ilman lämmönvaihdinta. Keraami rikkoutui seuraavana päivänä magnesiumkloridin lisäyksestä, jonka jälkeen prosessiin vaihdettiin Nopon–kaasuhojotin. Suolan lisääminen prosessiin ei ole kannattavaa prosessilaitteiden kestävyden kannalta, eikä suolaa päästy kunnolla testaamaan. On myös mahdollista, että laiterikot tapahtuivat sattumalta suolan lisäämisen aikoihin, esimerkiksi keraamin tapauksessa prosessin käynnistyksen yhteydessä syntyvistä paineiskuista. Suolakokeita päätettiin silti olla jatkamatta.

3.3.4 Silikakokeet voimalaitoksella

Kemikaalitoimittajat AkzoNobel ja Kemira lähettivät oman tuotteensa kokeita varten. Testattu AkzoNobelin tuote on kauppanimeltään Levasil CC301, ja sen ominaisuudet nähdään taulukosta 6. Levasilissa silikahiukkaset ovat pinnoitettu epoksi-silaanilla, jolloin silika kestää paremmin happamia olosuhteita.

Taulukko 6. Levasil CC301 -silikan ominaisuudet (PDS, AkzoNobel)

Silica, wt%:	28
Average Particle Size, nm:	7
pH:	8
Viscosity, cP:	5
Density, g/cm ³ :	1.2
Ethanol, wt%	2.5

Testattu Kemiran toimittama silika oli kauppanimeltään KemSil 517 ja sen tärkeimmät ominaisuudet nähdään taulukosta 7. Lisäksi Kuitulaboratoriolta saatiin kolme vuotta vanhaa FennoSil 517 -silikaa (Kemira), jonka silikapitoisuus 17 % ja partikkelikoko 5 nm olivat tiedossa, eli tuote oli todennäköisesti vastaavaa kuin KemSil 517.

Taulukko 7. KemSil 517 silikasoolin ominaisuudet (TDS, Kemira)

Solid content	17,0 – 18,5 %
pH	9 – 10,5
Titratable alkali Na ₂ O	max 0,95
Density	ca. 1100 kg/m ³
Surface area	500 m ² /g
Particle size	5 nm
Viscosity	<5 mPas
Appearance	clear liquid, slightly opaque
Solubility in water	complete

Taulukosta 6 nähdään, että Levasil CC301 sisältää jonkin verran jäännösetanolia. KemSil 517 -silikan teknisistä tiedoista ei käynyt ilmi, että silikapartikkeleita olisi pinnoitettu kestävämpään paremmin happamia olosuhteita. Partikkelikonsa puolesta Levasil ja KemSil lähes vastaavat toisiaan.

Kuvassa 25 nähdään vierekkäin Levasil CC301 ja KemSil 517 purkit, joissa silikaa oli n. 1 kg.



Kuva 25. Levasil ja KemSil pakkaukset vierekkäin, pakkaukoko n. 1 kg

Kuvasta 25 nähdään, että KemSil 517 on väriltään tummempaa kuin Levasil CC301. Avattaessa tuotepakkaukset, Levasil haisi selvästi alkoholilta ja KemSil ei haissut. Tuotteiden ei pitäisi antaa jäätyä, koska silloin silikapartikkelit saostuvat peruuttamattomasti. Levasil CC301 -silikan hyllyiäksi ilmoitettiin oikein säilytettynä 18 kuukautta, säilytyslämpötilan ollessa tällöin 4-40 °C (PDS, AkzoNobel). Levasil-kokeiden tuloksia käsitellään luvussa 4.5. KemSil 517 hyllyiäksi ilmoitettiin 6 kuukautta, ja tuotetta tulee säilyttää lämpötilassa 5-35 °C. (TDS, Kemira) KemSil 517 ei toiminut kokeissa toivotulla tavalla, eli sen lisäämisellä ei havaittu prosessia tehostavaa vaikutusta. KemSil-kokeiden tulokset nähdään liitteessä 2.

3.3.5 Etanolikokeet voimalaitoksella

Kokeissa käytettiin Sinol 100 -etanoliuosta, jonka koostumus nähdään taulukossa 8. Taulukosta nähdään, että Sinol 100 -etanoliuoksen pääkomponentti on etanoli, jonka pitoisuus on 90-100 %.

Taulukko 8. Sinol 100-etanoliliuoksen koostumus (käyttöturvallisuustiedote, 2015)

Aineosan nimi	Pitoisuus
Etanoli	90-100 %
Propan-2-oli	1-5 %
Metyylietyyliketoni	2 %
Metyyli-isobutylyketoni	2 %

Alustavat etanolikokeet tehtiin n. 2 - 8 dl:n lisäyksellä (Sinol 100) prosessive-teen, jolloin etanolilla havaittiin aineensiirtoa huonontava vaikutus. Levasil CC301 -kokeiden tueksi oli vielä tarkoitus osoittaa, että etanoli häiritsee aineensiirtoa jo ppm-pitoisuudessa, joka saatiin Levasilin jäännösetanolin takia. Etanolikokeessa saatiin kuitenkin päinvastainen tulos, ja etanoli tehosti aineensiirtoa ppm-pitoisuudessa. Tulos kannusti jatkamaan etanolikokeita erittäin pienillä pitoisuuksilla.

4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

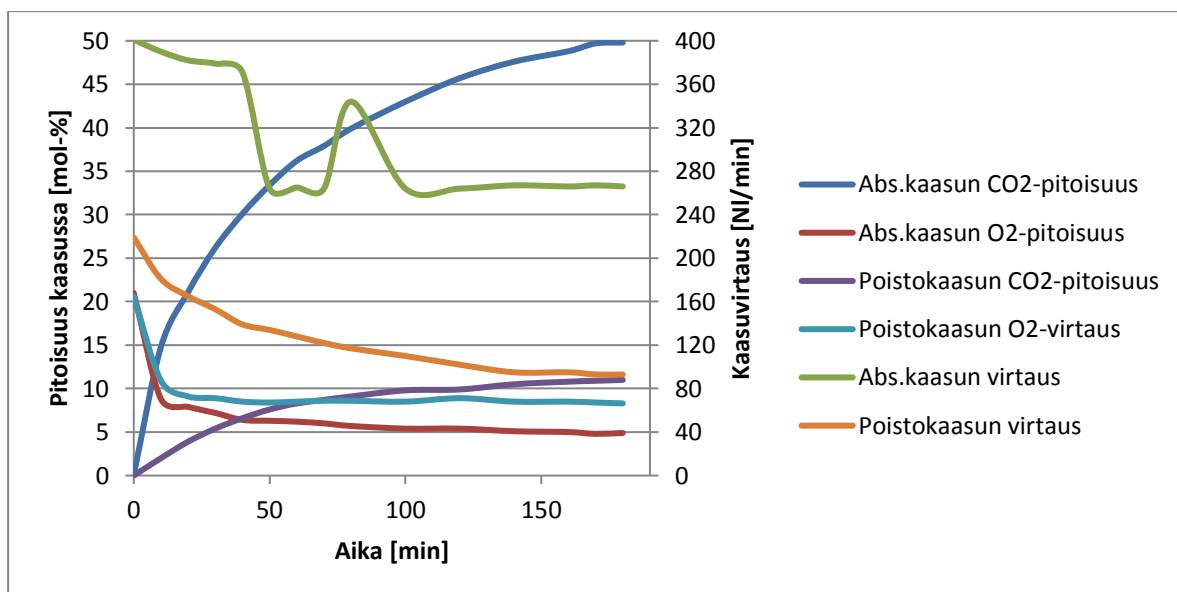
Tässä luvussa esitetään tärkeimmät kokeelliset tulokset käyttäen iDisc-kaasuhajotinta.

4.1 Kyllästyskokeet ilman lisäaineita

Lähtötason selvittämiseksi iDisc-kaasuhajottimella tehtiin kolme kyllästyskoetta ilman lisäaineita. Tällöin saatiin parempi vertailupohja lisäainekokeiden tuloksille, sillä puhtaan veden kyllästyskokeissa esiintyi jonkin verran vaihtelua riippuen esimerkiksi savukaasun pitoisuudesta. Myös mittareiden virheet voivat aiheuttaa vaihtelua tuloksissa.

4.1.1 Kyllästyskoe 1: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Kuvassa 26 nähdään 16.10.2017 suoritetun kyllästyskokeen 1 eteneminen.



Kuva 26. Veden kyllästyskoe 1: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita. Lopputilanteessa veden lämpötila 4,2 °C; flashpaine 2,02 barA; absorptiopaine 5,73 barA.

Kyllästyskokeen 1 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 49,8 mol-% CO₂ ja 4,9 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 266 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 11,0 mol-% CO₂ ja 8,3 mol-% O₂, sekä virtaus oli 93 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 9.

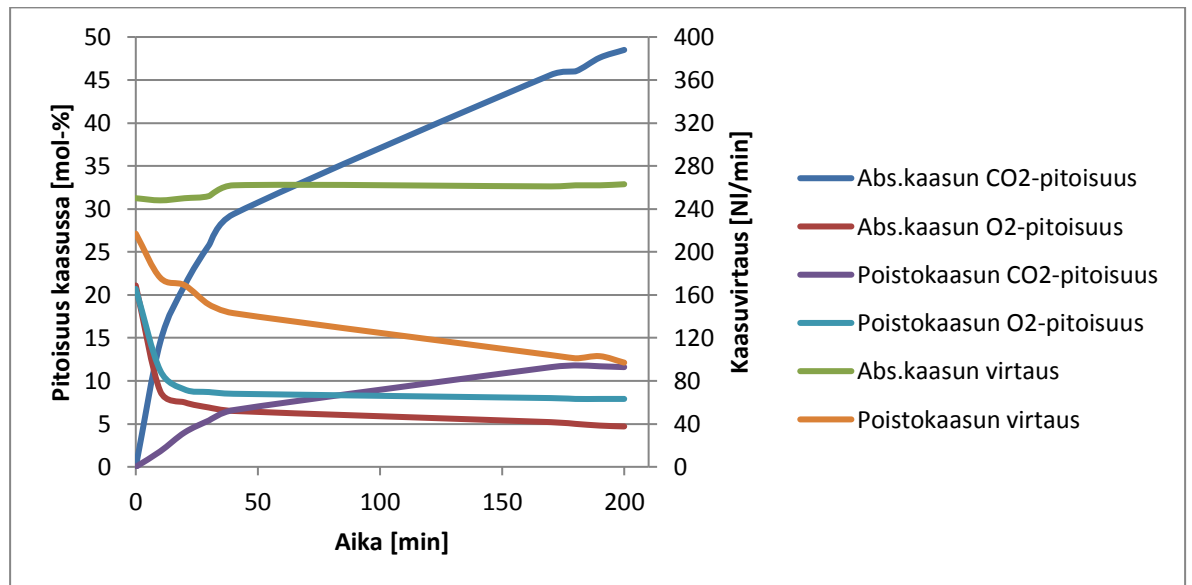
Taulukko 9. Kyllästyskokeessa 1 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakio-tilassa				
Abs.kaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
49,8	4,9	45,3	246	0,1734
Poistokaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
11,0	8,3	80,7	93	0,0656
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO ₂ virtaus mol/s	g/s	CO ₂ osuus mol-%	CO ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0791	3,48	73,4	0,0072	0,32
O ₂ virtaus mol/s	g/s	O ₂ osuus mol-%	O ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0031	0,10	2,8	0,0054	0,17
N ₂ virtaus mol/s	g/s	N ₂ osuus mol-%	N ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0256	0,72	23,8	0,0529	1,48
Yhteensä mol/s	g/s		Yhteensä mol/s	g/s
0,1078	4,30		0,0656	1,97

Kyllästyskokeessa 1 veteen siirtyy kaasumittaustiedoista laskettuna 3,48 g/s hiilidioksidia, 0,10 g/s happea ja 0,72 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtävästä aineesta on 73,4 mol-%.

4.1.2 Kyllästyskoe 2: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Kuvassa 27 nähdään 19.10.2017 suoritetun kyllästyskokeen 2 eteneminen.



Kuva 27. Veden kyllästyskoe 2: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita. Lopputilanteessa veden lämpötila 3,8 °C; flashpaine 2,13 barA; absorptiopaine 5,75 barA.

Kyllästyskokeen 2 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 48,5 mol-% CO₂ ja 4,7 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 263 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 11,6 mol-% CO₂ ja 7,9 mol-% O₂, sekä virtaus oli 97 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 10.

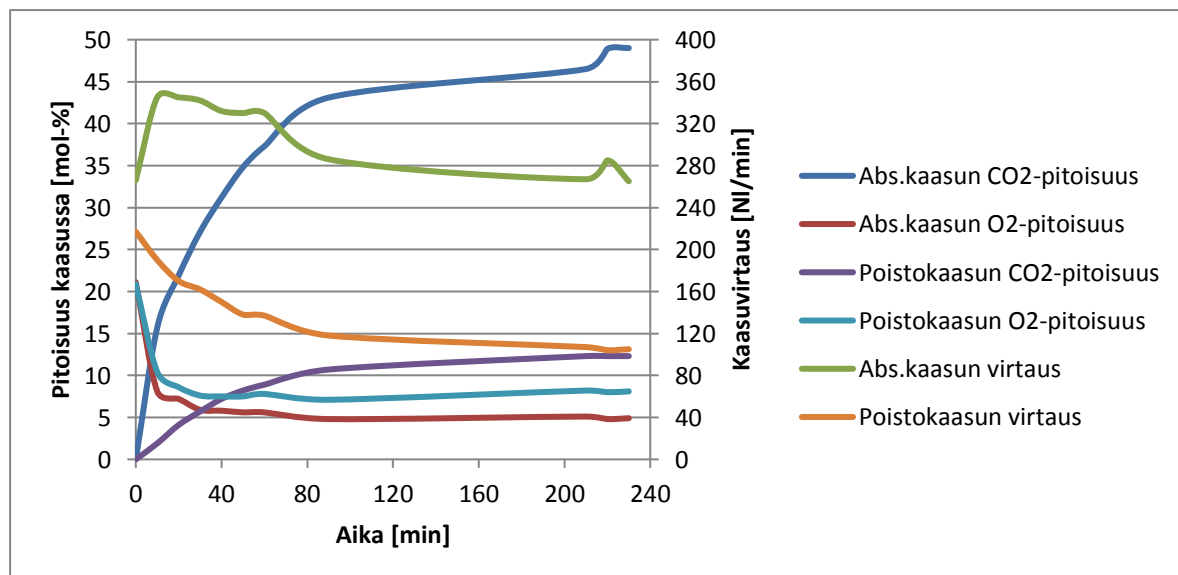
Taulukko 10. Kyllästyskokeessa 2 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakiotilassa				
Abs.kaasu				
CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	N2 pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
48,5	4,7	46,8	243	0,1713
Poistokaasu				
CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	N2 pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
11,6	7,9	80,5	97	0,0684
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO2 virtaus mol/s	g/s	CO2 osuus mol-%	CO2 virtaus mol/s	g/s
0,0751	3,31	73,0	0,0079	0,35
O2 virtaus mol/s	g/s	O2 osuus mol-%	O2 virtaus mol/s	g/s
0,0026	0,08	2,6	0,0054	0,17
N2 virtaus mol/s	g/s	N2 osuus mol-%	N2 virtaus mol/s	g/s
0,0251	0,70	24,4	0,0550	1,54
Yhteensä mol/s	g/s		Yhteensä mol/s	g/s
0,1029	4,10		0,0684	2,06

Kyllästyskokeessa 2 veteen siirtyä kaasumittaustiedoista laskettuna 3,31 g/s hiilidioksidia, 0,08 g/s happea ja 0,70 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtävästä aineesta on 73,0 mol-%.

4.1.3 Kyllästyskoe 3: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Kuvassa 28 nähdään 24.10.2017 suoritetun kyllästyskokeen 3 eteneminen.



Kuva 28. Veden kyllästyskoe 3: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita. Lopputilanteessa veden lämpötila 3,2 °C; flashpaine 2,10 barA; absorptiopaine 5,79 barA.

Kyllästyskokeen 3 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 49,0 mol-% CO₂ ja 4,9 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 265 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 12,3 mol-% CO₂ ja 8,1 mol-% O₂, sekä virtaus oli 105 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 11.

Taulukko 11. Kyllästyskokeessa 3 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakio-tilassa				
Abs.kaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
49,0	4,9	46,1	245	0,1727
Poistokaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
12,3	8,1	79,6	105	0,0740
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO ₂ virtaus mol/s	g/s	CO ₂ osuus mol-%	CO ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0755	3,32	76,5	0,0091	0,40
O ₂ virtaus mol/s	g/s	O ₂ osuus mol-%	O ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0025	0,08	2,5	0,0060	0,19
N ₂ virtaus mol/s	g/s	N ₂ osuus mol-%	N ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0207	0,58	21,0	0,0589	1,65
Yhteensä mol/s	g/s		Yhteensä mol/s	g/s
0,0987	3,98		0,0740	2,24

Kyllästyskokeessa 3 veteen siirtyy kaasumittaustiedoista laskettuna 3,32 g/s hiilidioksidia, 0,08 g/s happea ja 0,58 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtävästä aineesta on 76,5 mol-%.

4.1.4 Yhteenveto kyllästyskokeista: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Lähtötason selvittämiseksi tehtiin kolme kyllästyskoe ilman lisäaineita, joiden yhteenveto nähdään taulukossa 12.

Taulukko 12. Yhteenveto kyllästyskokeiden 1-3 tärkeimmistä tuloksista

	Abs.kaasun	Poistokaasun	Siirtyvän aineen	Veteen
Kyllästyskoe	CO ₂ -pitoisuus	CO ₂ -pitoisuus	CO ₂ -pitoisuus	CO ₂ -virtaus
#	mol-%	mol-%	mol-%	g/s
1	49,8	11,0	73,4	3,48
2	48,5	11,6	73,0	3,31
3	49,0	12,3	76,5	3,32
Keskiarvo 1..3	49,1	11,6	74,3	3,37

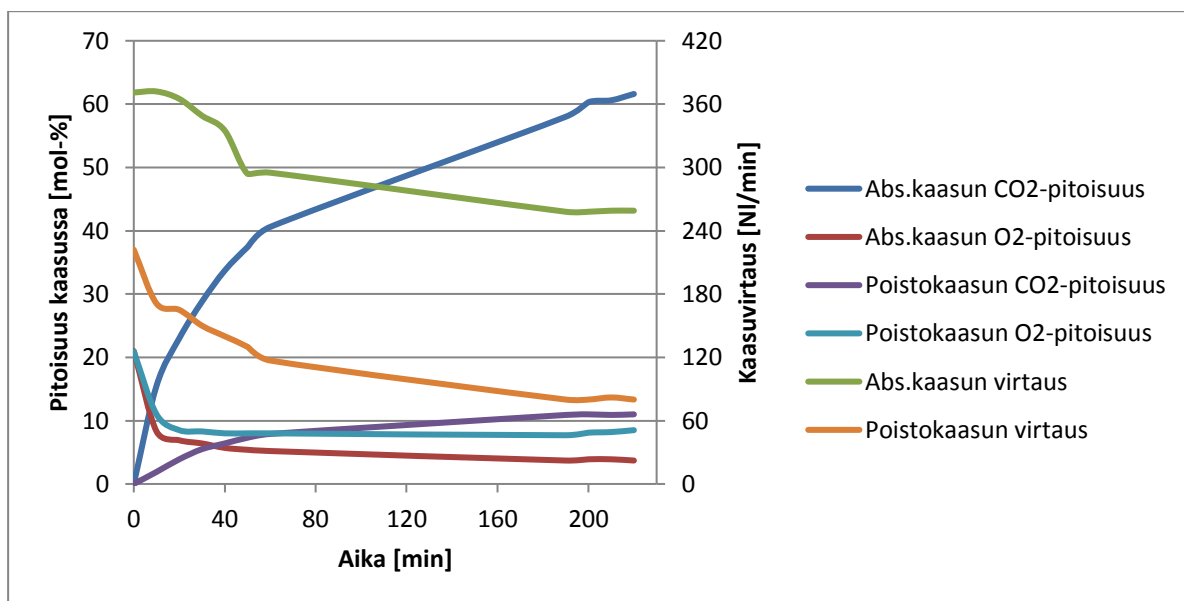
Kyllästyskokeissa 1-3 savukaasun pitoisuus oli keskimäärin 11,6 mol-% CO₂ (mitattuna poistokaasun pitoisuudesta kyllästyskokeen lopputilanteessa), absorptiokaasun pitoisuus lopputilanteessa oli keskimäärin 49,1 mol-% CO₂. Lisäksi siirtyvän hiilidioksidin massavirtaus oli keskimäärin 3,37 g/s ja hiilidioksidin osuus veteen siirtyvästä aineesta oli keskimäärin 74,3 mol-%.

4.2 Kyllästyskokeet Levasil CC301-silikalla

Kyllästyskokeita Levasil CC301-silikalla tehtiin kolmella eri pitoisuudella kiertovedessä siten, että jokaista pitoisuutta kohti tehtiin yksi kyllästyskoe. Levasilin etanolipitoisuus on tuotetietojen mukaan 2,5 m-%.

4.2.1 Kyllästyskoe 4: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,012 m-%

Kyllästyskoetta 4 varten kiertoveteen lisättiin Levasil CC301-silikaa 200 g, jolloin silikan määrä prosessivedessä oli $0,28 \cdot 200 \text{ g} = 56 \text{ g}$. Kiertovettä prosessissa on n. 450 litraa, jolloin silikapitoisuus vedessä oli n. 0,012 m-%. Etanolin määrä prosessivedessä oli $0,025 \cdot 200 \text{ g} = 5 \text{ g}$, jolloin etanolipitoisuus vedessä oli n. 0,001 m-%. Kuvassa 29 nähdään 25.10.2017 suoritettuna kyllästyskokeen 4 eteneminen.



Kuva 29. Veden kyllästyskoe 4: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301, silikapitoisuus 0,012 m-%. Lopputilanteessa veden lämpötila 3,2 °C; flashpaine 2,11 barA; absorptiopaine 5,75 barA.

Kyllästyskokeen 4 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 61,6 mol-% CO₂ ja 3,7 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 259 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 11,0 mol-% CO₂ ja 8,5 mol-% O₂, sekä virtaus oli 80 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 13.

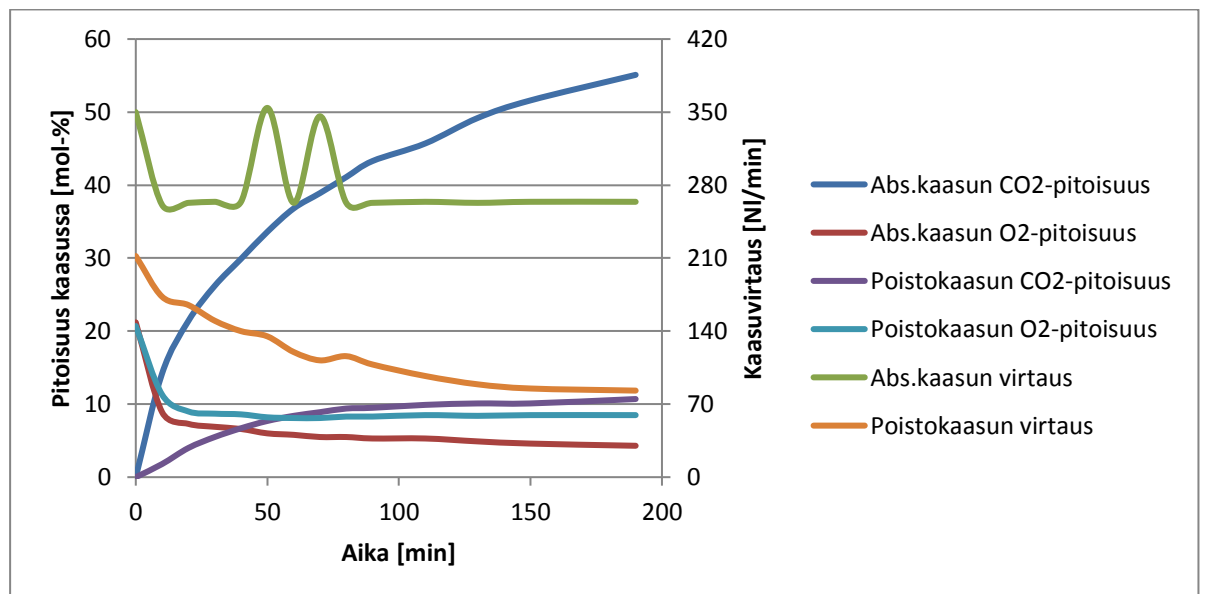
Taulukko 13. Kyllästyskokeessa 4 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakiotilassa				
Abs. kaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
61,6	3,7	34,7	239	0,1685
Poistokaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
11,0	8,5	80,5	80	0,0564
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO ₂ virtaus mol/s	g/s	CO ₂ osuus mol-%	CO ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0976	4,29	87,1	0,0062	0,27
O ₂ virtaus mol/s	g/s	O ₂ osuus mol-%	O ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0014	0,05	1,3	0,0048	0,15
N ₂ virtaus mol/s	g/s	N ₂ osuus mol-%	N ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0131	0,37	11,7	0,0454	1,27
Yhteensä mol/s	g/s		Yhteensä mol/s	g/s
0,1121	4,71		0,0564	1,70

Kyllästyskokeessa 4 veteen siirtyy kaasumittaustiedoista laskettuna 4,29 g/s hiilidioksidia, 0,05 g/s happea ja 0,37 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtävästä aineesta on 87,1 mol-%.

4.2.2 Kyllästyskoe 5: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,025 m-%

Kyllästyskoetta 5 varten kiertoveteen lisättiin Levasil CC301-silikaa 400 g, jolloin silikan määrä prosessivedessä oli $0,28 \cdot 400 \text{ g} = 112 \text{ g}$. Kiertovettä prosessissa on n. 450 litraa, jolloin silikapitoisuus vedessä oli n. 0,025 m-%. Etanolin määrä prosessivedessä oli $0,025 \cdot 400 \text{ g} = 10 \text{ g}$, jolloin etanolipitoisuus vedessä oli n. 0,002 m-%. Kuvassa 30 nähdään 17.10.2017 suoritetun kyllästyskokeen 5 eteneminen.



Kuva 30. Veden kyllästyskoe 5: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301, silikapitoisuus 0,025 m-%. Lopputilanteessa veden lämpötila 4,3 °C; flashpaine 2,09 barA; absorptiopaine 5,75 barA.

Kyllästyskokeen 5 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 55,1 mol-% CO₂ ja 4,3 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 264 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 10,7 mol-% CO₂ ja 8,5 mol-% O₂, sekä virtaus oli 83 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 14.

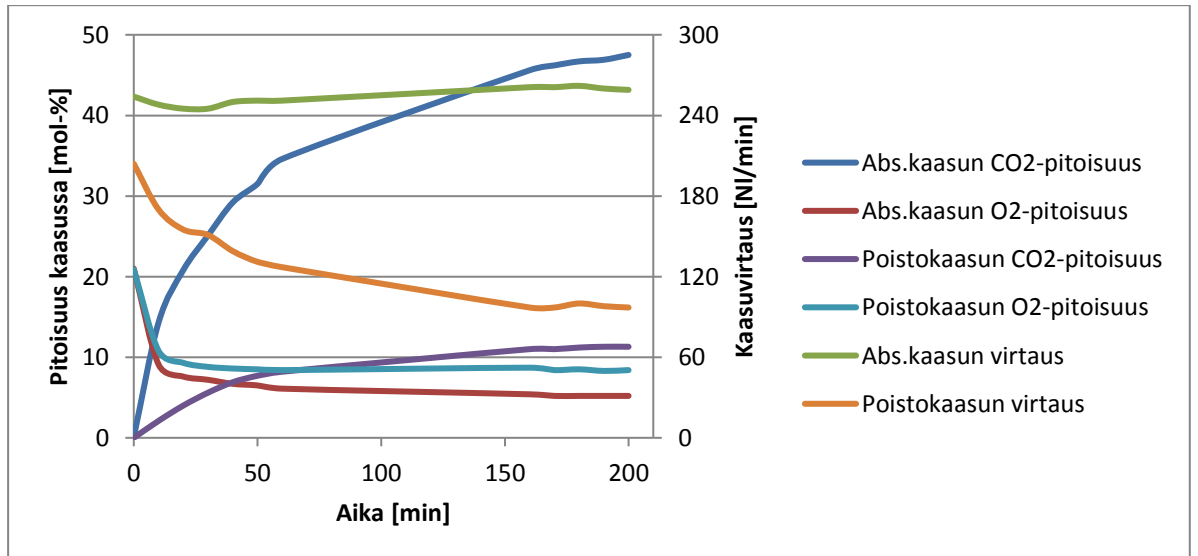
Taulukko 14. Kyllästyskokeessa 5 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakio-tilassa				
Abs.kaasu				
CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	N2 pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus Nl/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
55,1	4,3	40,6	244	0,1720
Poistokaasu				
CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	N2 pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus Nl/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
10,7	8,5	80,8	83	0,0585
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO2 virtaus mol/s	g/s	CO2 osuus mol-%	CO2 virtaus mol/s	g/s
0,0885	3,90	78,0	0,0063	0,28
O2 virtaus mol/s	g/s	O2 osuus mol-%	O2 virtaus mol/s	g/s
0,0024	0,08	2,1	0,0050	0,16
N2 virtaus mol/s	g/s	N2 osuus mol-%	N2 virtaus mol/s	g/s
0,0226	0,63	19,9	0,0473	1,32
Yhteensä mol/s	g/s		Yhteensä mol/s	g/s
0,1135	4,60		0,0585	1,76

Kyllästyskokeessa 5 veteen siirtyy kaasumittaustiedoista laskettuna 3,90 g/s hiilidioksidia, 0,08 g/s happea ja 0,63 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtyvästä aineesta on 78,0 mol-%.

4.2.3 Kyllästyskoe 6: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,050 m-%

Kyllästyskoetta 6 varten kiertoveteen lisättiin Levasil CC301-silikaa 800 g, jolloin silikan määrä prosessivedessä oli $0,28 \cdot 800 \text{ g} = 224 \text{ g}$. Kiertovettä prosessissa on n. 450 litraa, jolloin silikapitoisuus vedessä oli n. 0,050 m-%. Etanolin määrä prosessivedessä oli $0,025 \cdot 800 \text{ g} = 20 \text{ g}$, jolloin etanolipitoisuus vedessä oli n. 0,004 m-%. Kuvassa 31 nähdään 18.10.2017 suoritetun kyllästyskokeen 6 eteneminen.



Kuva 31. Veden kyllästyskoe 6: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301, silikapitoisuus 0,050 m-%. Lopputilanteessa veden lämpötila 4,0 °C; flashpaine 2,15 barA; absorptiopaine 5,75 barA.

Kyllästyskokeen 6 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 47,5 mol-% CO₂ ja 5,2 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 259 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 11,3 mol-% CO₂ ja 8,4 mol-% O₂, sekä virtaus oli 97 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 15.

Taulukko 15. Kyllästyskokeessa 6 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakiotilassa				
Abs.kaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
47,5	5,2	47,3	239	0,1685
Poistokaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
11,3	8,4	80,3	97	0,0684
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO ₂ virtaus mol/s	g/s	CO ₂ osuus mol-%	CO ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0723	3,18	72,2	0,0077	0,34
O ₂ virtaus mol/s	g/s	O ₂ osuus mol-%	O ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0030	0,10	3,0	0,0057	0,18
N ₂ virtaus mol/s	g/s	N ₂ osuus mol-%	N ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0248	0,69	24,8	0,0549	1,54
Yhteensä mol/s	g/s		Yhteensä mol/s	g/s
0,1001	3,97		0,0684	2,06

Kyllästyskokeessa 6 veteen siirtyy kaasumittaustiedoista laskettuna 3,18 g/s hiilidioksidia, 0,10 g/s happea ja 0,69 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtävästä aineesta on 72,2 mol-%.

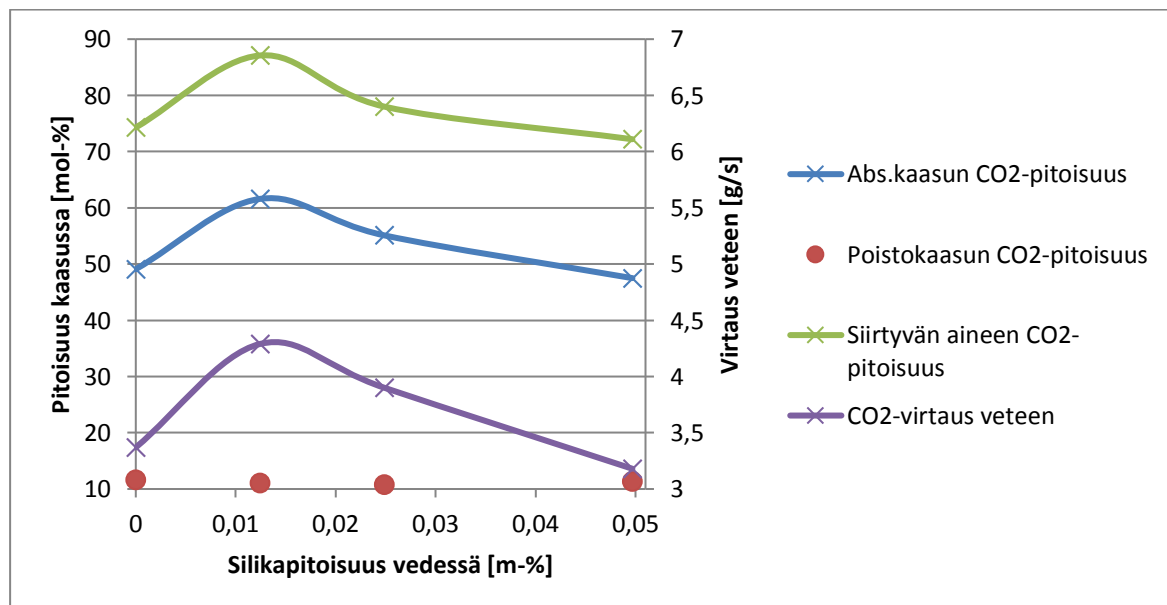
4.2.4 Yhteenveto kyllästyskokeista: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301

Taulukossa 16 nähdään yhteenveto kyllästyskokeista 4-6. Vertailukohtana mukana on myös keskiarvo kyllästyskokeista 1-3, jotka tehtiin ilman lisäaineita.

Taulukko 16. Yhteenveto kyllästyskokeiden 4-6 tärkeimmistä tuloksista

Kyllästyskoe #	Veden		Abs.kaasun	Poistokaasun	Siirtyvän aineen	Veteen
	Silikapitoisuus m-%	Etanolipitoisuus m-ppm	CO2-pitoisuus mol-%	CO2-pitoisuus mol-%	CO2-pitoisuus mol-%	CO2-virtaus g/s
Keskiarvo 1..3	0	0	49,1	11,6	74,3	3,37
4	0,012	11	61,6	11,0	87,1	4,29
5	0,025	22	55,1	10,7	78,0	3,90
6	0,050	44	47,5	11,3	72,2	3,18

Kuvassa 32 nähdään graafinen esitys kyllästyskokeiden 4-6 tärkeimmistä tuloksista, mukana on vertailukohtana myös keskiarvo kyllästyskokeista 1-3.



Kuva 32. Yhteenveto kyllästyskokeiden 4-6 tärkeimmistä tuloksista. Lisäaine Levasil CC301.

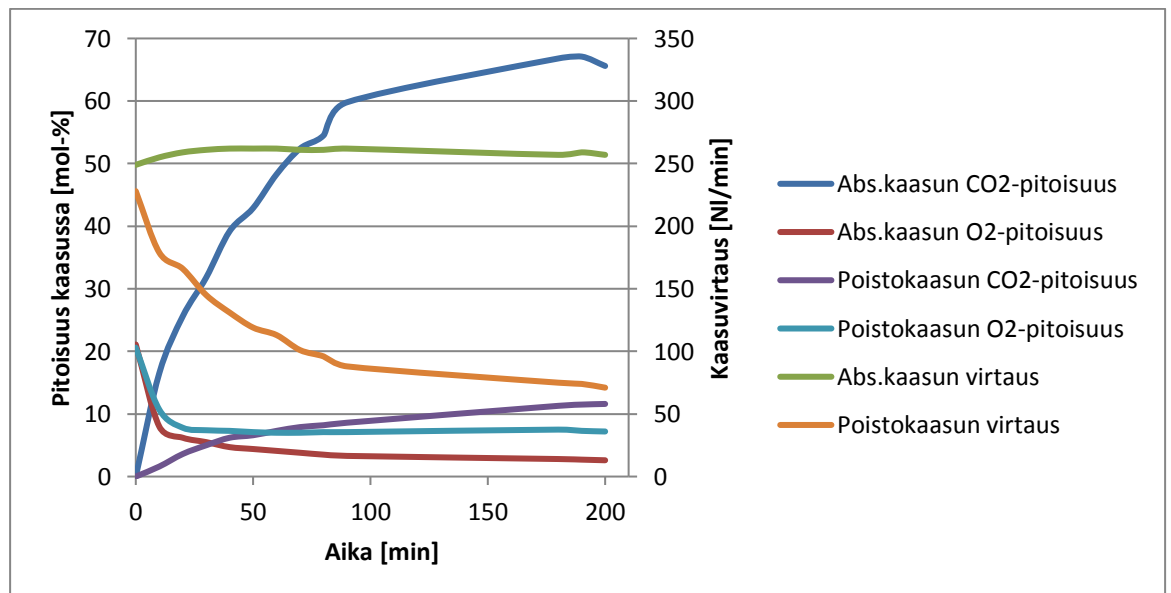
Taulukosta 16 nähdään, että hiilidioksidin massavirtaus ja selektiivisyys ovat suurimmillaan, kun silikapitoisuus kiertovedessä on n. 0,012 m-%. Tällöin hiilidioksidin massavirtaus kyllästyskokeessa on kasvanut n. 27 % verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita. Selektiivisyys on parantunut vastaavasti n. 17 %.

4.3 Kyllästyskokeet Sinol 100-etanoliliuoksella

Kyllästyskokeita Sinol 100 -etanoliliuoksella tehtiin kolmella eri pitoisuudella kiertovedessä siten, että jokaista pitoisuutta kohti tehtiin yksi kyllästyskoe.

4.3.1 Kyllästyskoe 7: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 22 m-ppm

Kyllästyskoe 7 varten kiertoveteen lisättiin Sinol 100 -etanoliliuosta 11 g, jolloin etanolin määrä prosessivedessä oli $0,95 \cdot 11 \text{ g} = 10 \text{ g}$. Kiertovettä prosessissa on n. 450 litraa, jolloin etanolipitoisuus vedessä oli n. 22 m-ppm. Kuva 33 nähdään 15.11.2017 suoritettuna kyllästyskokeen 7 eteneminen.



Kuva 33. Veden kyllästyskoe 7: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100, etanolipitoisuus 22 m-ppm. Lopputilanteessa veden lämpötila 4,0 °C; flashpaine 2,13 barA; absorptiopaine 5,80 barA.

Kyllästyskokeen 7 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 65,6 mol-% CO₂ ja 2,6 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 257 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 11,6 mol-%

CO₂ ja 7,2 mol-% O₂, sekä virtaus oli 71 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 17.

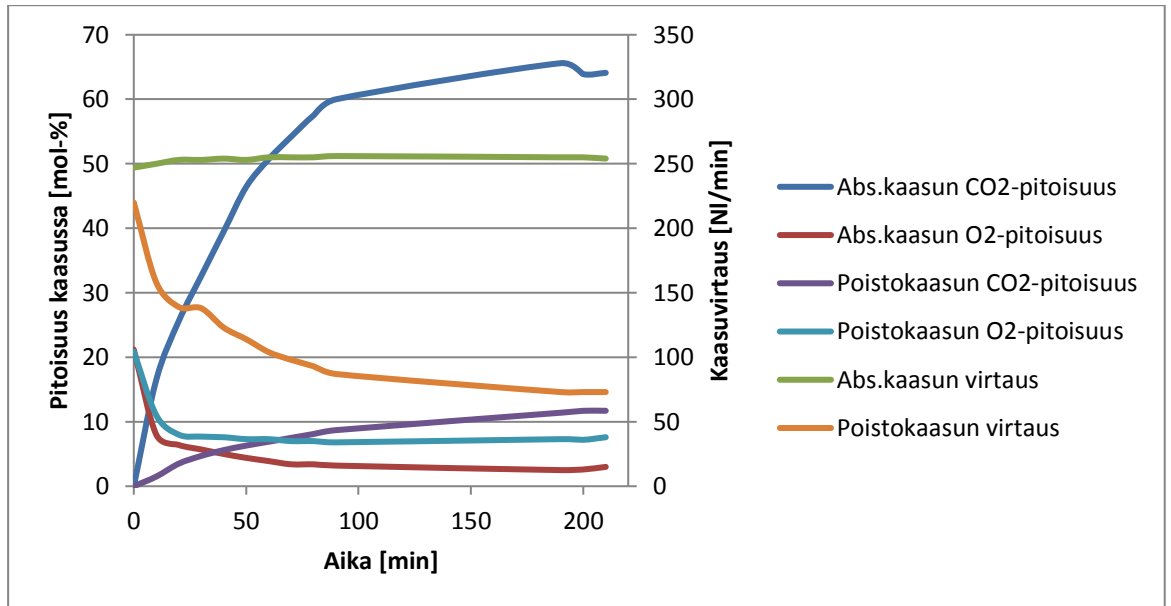
Taulukko 17. Kyllästyskokeessa 7 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakio-tilassa				
Abs. kaasu				
CO ₂ pitoisuus	O ₂ pitoisuus	N ₂ pitoisuus	Kok. Tilavuusvirtaus	Kok. Moolivirtaus
mol-%	mol-%	mol-%	NI/min	mol/s
65,6	2,6	31,8	237	0,1671
Poistokaasu				
CO ₂ pitoisuus	O ₂ pitoisuus	N ₂ pitoisuus	Kok. Tilavuusvirtaus	Kok. Moolivirtaus
mol-%	mol-%	mol-%	NI/min	mol/s
11,6	7,2	81,2	71	0,0500
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO ₂ virtaus		CO ₂ osuus	CO ₂ virtaus	
mol/s	g/s	mol-%	mol/s	g/s
0,1038	4,57	88,7	0,0058	0,26
O ₂ virtaus		O ₂ osuus	O ₂ virtaus	
mol/s	g/s	mol-%	mol/s	g/s
0,0007	0,02	0,6	0,0036	0,12
N ₂ virtaus		N ₂ osuus	N ₂ virtaus	
mol/s	g/s	mol-%	mol/s	g/s
0,0125	0,35	10,7	0,0406	1,14
Yhteensä			Yhteensä	
mol/s	g/s		mol/s	g/s
0,1170	4,94		0,0500	1,51

Kyllästyskokeessa 7 veteen siirtyä kaasumittaustiedoista laskettuna 4,57 g/s hiilidioksidia, 0,02 g/s happea ja 0,35 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtyvästä aineesta on 88,7 mol-%.

4.3.2 Kyllästyskoe 8: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 47 m-ppm

Kyllästyskoetta 8 varten kiertoveteen lisättiin Sinol 100 -etanoliinusta 22 g, jolloin etanolin määrä prosessivedessä oli $0,95 \cdot 22 \text{ g} = 21 \text{ g}$. Kiertovettä prosessissa on n. 450 litraa, jolloin etanolipitoisuus vedessä oli n. 47 m-ppm. Kuvasa 34 nähdään 16.11.2017 suoritetun kyllästyskokeen 8 eteneminen.



Kuva 34. Veden kyllästyskoe 8: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100, etanolipitoisuus 47 m-ppm. Lopputilanteessa veden lämpötilä 3,4 °C; flashpaine 2,10 barA; absorptiopaine 5,76 barA.

Kyllästyskokeen 8 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 64,1 mol-% CO₂ ja 3,0 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 254 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 11,7 mol-% CO₂ ja 7,6 mol-% O₂, sekä virtaus oli 73 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 18.

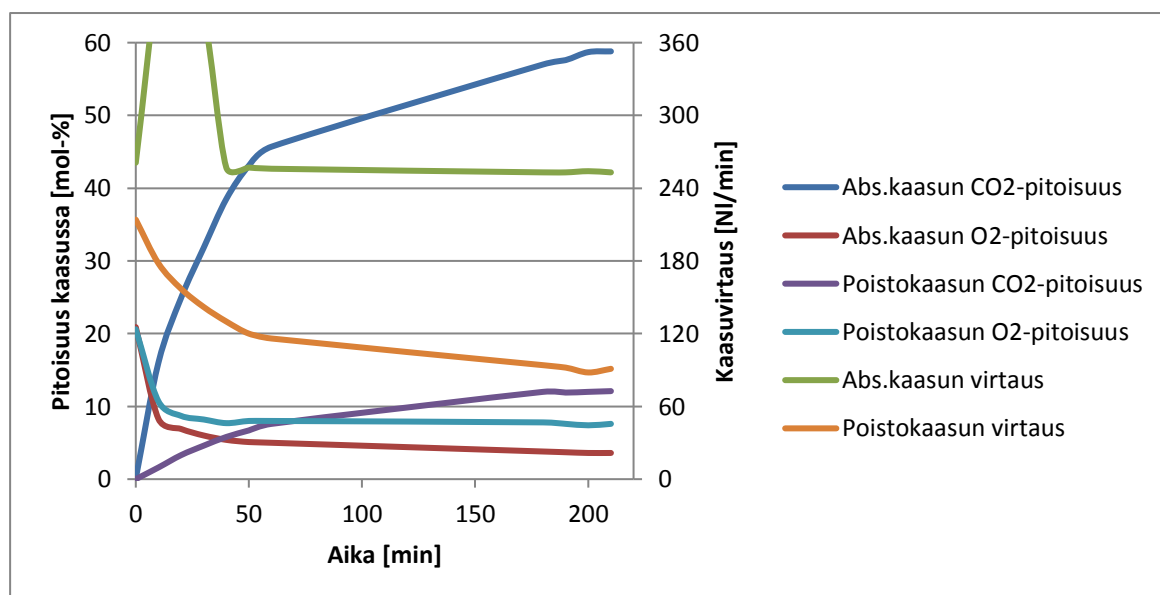
Taulukko 18. Kyllästyskokeessa 8 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakiotilassa				
Abs.kaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
64,1	3,0	32,9	234	0,1649
Poistokaasu				
CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%	N ₂ pitoisuus mol-%	Kok. Tilavuusvirtaus NI/min	Kok. Moolivirtaus mol/s
11,7	7,6	80,7	73	0,0515
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO ₂ virtaus mol/s	g/s	CO ₂ osuus mol-%	CO ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0997	4,39	87,9	0,0060	0,26
O ₂ virtaus mol/s	g/s	O ₂ osuus mol-%	O ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0010	0,03	0,9	0,0039	0,13
N ₂ virtaus mol/s	g/s	N ₂ osuus mol-%	N ₂ virtaus mol/s	g/s
0,0127	0,36	11,2	0,0415	1,16
Yhteensä			Yhteensä	
mol/s	g/s		mol/s	g/s
0,1135	4,78		0,0515	1,55

Kyllästyskokeessa 8 veteen siirtyy kaasumittaustiedoista laskettuna 4,39 g/s hiilidioksidia, 0,03 g/s happea ja 0,36 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtävästä aineesta on 87,9 mol-%.

4.3.3 Kyllästyskoe 9: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 69 m-ppm

Kyllästyskoetta 9 varten kiertoveteen lisättiin Sinol 100 -etanoliinliuosta 33 g, jolloin etanolin määrä prosessivedessä oli $0,95 \cdot 33 \text{ g} = 31 \text{ g}$. Kiertovettä prosessissa on n. 450 litraa, jolloin etanolipitoisuus vedessä oli n. 69 m-ppm. Kuvassa 35 nähdään 17.11.2017 suoritetun kyllästyskokeen 9 eteneminen.



Kuva 35. Veden kyllästyskoe 9: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100, etanolipitoisuus 69 m-ppm. Lopputilanteessa veden lämpötila 4,6 °C; flashpaine 2,00 barA; absorptiopaine 5,78 barA.

Kyllästyskokeen 9 lopputilanteessa absorptiokaasun pitoisuus oli 58,8 mol-% CO₂ ja 3,6 mol-% O₂. Absorptiokaasun virtaus oli 253 NI/min, josta otettiin noin 20 NI/min sivuvirta mittaukseen. Poistokaasun pitoisuus oli 12,1 mol-% CO₂ ja 7,6 mol-% O₂, sekä virtaus oli 91 NI/min. Siirtyvät ainevirrat on laskettu taulukossa 19.

Taulukko 19. Kyllästyskokeessa 9 siirtyvät ainevirrat

Kuplakolonne vakiotilassa				
Abs.kaasu				
CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	N2 pitoisuus	Kok. Tilavuusvirtaus	Kok. Moolivirtaus
mol-%	mol-%	mol-%	NI/min	mol/s
58,8	3,6	37,6	233	0,1642
Poistokaasu				
CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	N2 pitoisuus	Kok. Tilavuusvirtaus	Kok. Moolivirtaus
mol-%	mol-%	mol-%	NI/min	mol/s
12,1	7,6	80,3	91	0,0641
Veteen siirtyvä ainemäärä (= Abs.kaasu - Poistokaasu)			Kaasuun jäävä ainemäärä (= Poistokaasu)	
CO2 virtaus		CO2 osuus	CO2 virtaus	
mol/s	g/s	mol-%	mol/s	g/s
0,0888	3,91	88,7	0,0078	0,34
O2 virtaus		O2 osuus	O2 virtaus	
mol/s	g/s	mol-%	mol/s	g/s
0,0010	0,03	1,0	0,0049	0,16
N2 virtaus		N2 osuus	N2 virtaus	
mol/s	g/s	mol-%	mol/s	g/s
0,0102	0,29	10,2	0,0515	1,44
Yhteensä			Yhteensä	
mol/s	g/s		mol/s	g/s
0,1001	4,23		0,0641	1,94

Kyllästyskokeessa 9 veteen siirtyy kaasumittaustiedoista laskettuna 3,91 g/s hiilidioksidia, 0,03 g/s happea ja 0,29 g/s typpeä. Hiilidioksidin osuus siirtävästä aineesta on 88,7 mol-%.

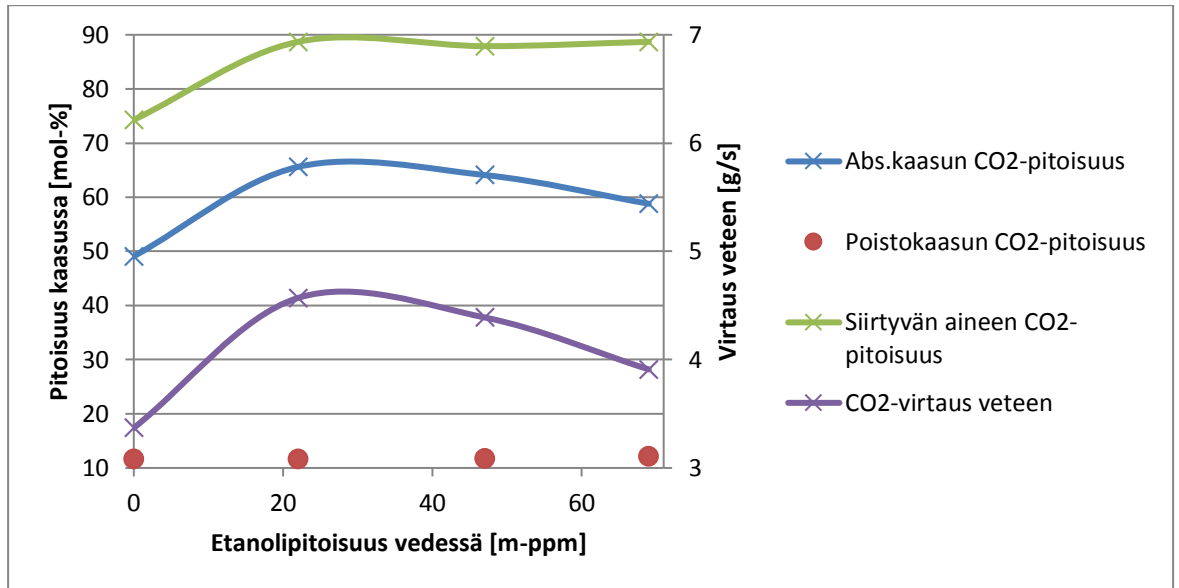
4.3.4 Yhteenveto kyllästyskokeista: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100

Taulukossa 20 nähdään yhteenveto kyllästyskokeista 7-9, joissa lisäaineena käytettiin Sinol 100 -etanoliuosta. Vertailukohtana mukana on myös keskiarvo kyllästyskokeista 1-3, jotka tehtiin ilman lisäaineita.

Taulukko 20. Yhteenveto kyllästyskokeiden 7-9 tärkeimmistä tuloksista

	Veden	Abs.kaasun	Poistokaasun	Siirtyvän aineen	Veteen
Kyllästyskoe	Etanolipitoisuus	CO2-pitoisuus	CO2-pitoisuus	CO2-pitoisuus	CO2-virtaus
#	m-ppm	mol-%	mol-%	mol-%	g/s
Keskiarvo 1..3	0	49,1	11,6	74,3	3,37
7	22	65,6	11,6	88,7	4,57
8	47	64,1	11,7	87,9	4,39
9	69	58,8	12,1	88,7	3,91

Kuvassa 36 nähdään graafinen esitys kyllästyskokeiden 7-9 tärkeimmistä tuloksista, mukana on vertailukohtana myös keskiarvo kyllästyskokeista 1-3.



Kuva 36. Yhteenveto kyllästyskokeiden 7-9 tärkeimmistä tuloksista. Lisäaine Sinol 100.

Taulukosta 20 nähdään, että hiilidioksidin massavirtaus ja selektiivisyys ovat suurimmillaan, kun etanolipitoisuus kiertovedessä on n. 22 m-ppm. Tällöin hiilidioksidin massavirtaus kyllästyskokeessa on kasvanut n. 36 % verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita. Selektiivisyys on parantunut vastaavasti n. 19 %.

4.4 Tuotekaasukokeet ilman lisäaineita

Tuotekaasukokeeseen siirryttiin sitä järjestysnumeroltaan vastaavasta kyllästyskokeesta ja tulosten kirjaaminen aloitettiin noin kahden tunnin tasaisen ajon jälkeen. Ilman lisäaineita tehtiin yhteensä kolme tuotekaasukokeetta, joiden tulokset käydään läpi tässä luvussa.

4.4.1 Tuotekaasukoe 1: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Taulukossa 21 nähdään 16.10.2017 suoritetun tuotekaasukokeen 1 eteneminen. Tuotekaasukoe 1 aloitettiin noin kaksi tuntia kyllästyskokeen 1 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 11,0 mol-% CO₂ ja 8,3 mol-% O₂.

Taulukko 21. Tuotekaasukoe 1: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita. Veden lämpötila 5,2 °C; esidesorptiopaine 1,7 barA; absorptiopaine 5,9 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
15:30	96,2	1,0	10,8	26,0	262	6,8	8,5	173
15:45	96,4	0,9	8,4	26,1	263	7,0	8,5	165
15:50	Tuotekaasumittarin kalibrointi							
15:55	94,5	0,9	7,8	25,9	265	7,0	8,4	169
16:05	94,5	0,6	7,8	26,2	359	7,1	8,4	173

Tuotekaasukokeen 1 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 94,5 mol-% CO₂ ja 0,6 mol-% O₂. Kelisaikeella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 26,2 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 7,1 mol-% CO₂ ja 8,4 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 7,8 NI/min.

4.4.2 Tuotekaasukoe 2: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Taulukossa 22 nähdään 19.10.2017 suoritettun tuotekaasukokeen 2 eteneminen. Tuotekaasukoe 2 aloitettiin noin kaksi tuntia kyllästyskokeen 2 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 11,6 mol-% CO₂ ja 7,9 mol-% O₂.

Taulukko 22. Tuotekaasukoe 2: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita. Veden lämpötila 4,3 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 6,0 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
16:25	93,4	0,9	13,2	26,0	266	7,4	7,8	177
16:40	96,0	1,0	13,2	26,1	268	7,2	8,0	179
16:45	Mittarien uudelleenkalibrointi, tuotekaasussa + 2,7 %							
16:50	94,2	0,9	13,2	26,5	317	7,3	7,8	175
17:00	94,1	0,9	12,6	26,2	324	7,3	7,9	180
17:10	93,4	0,9	13,8	26,3	321	7,4	7,9	180

Tuotekaasukokeen 2 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 93,4 mol-% CO₂ ja 0,9 mol-% O₂. Kelisaikeella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 26,3 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 7,4 mol-% CO₂ ja 7,9 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 13,8 NI/min.

4.4.3 Tuotekaasukoe 3: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Taulukossa 23 nähdään 24.10.2017 suoritettuna tuotekaasukokeen 3 eteneminen. Tuotekaasukoe 3 aloitettiin noin kaksi tuntia kyllästyskokeen 3 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 12,3 mol-% CO₂ ja 8,1 mol-% O₂.

Taulukko 23. Tuotekaasukoe 3: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita. Veden lämpötila 4,4 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 6,0 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
14:50	95,2	0,6	15,6	27,8	339	7,8	7,2	177
14:55	Tuotekaasumittarin kalibrointi, tuotekaasumittaus ryöminyt +2,6 %							
15:00	94,8	0,7	15,0	27,7	339	7,8	7,4	178
15:10	96,0	0,7	15,6	28,0	342	7,7	7,2	180
15:05	Tuotekaasumittarin kalibrointi, tuotekaasumittaus ryöminyt +3,6 %							
15:20	92,8	0,7	16,2	27,6	342	7,8	7,2	181

Tuotekaasukokeen 3 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 92,8 mol-% CO₂ ja 0,7 mol-% O₂. Kelisaikella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 27,6 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 7,8 mol-% CO₂ ja 7,2 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 16,2 NI/min.

4.4.4 Yhteenveto tuotekaasukokeista: iDisc-kaasuhajotin, ei lisäaineita

Lähtötason selvittämiseksi tehtiin kolme tuotekaasukoetta ilman lisäaineita, joiden yhteenveto nähdään taulukossa 24.

Taulukko 24. Yhteenveto tuotekaasukokeiden 1-3 tärkeimmistä tuloksista

Tuotekaasukoe #	Savukaasun	Tuotekaasun			Abs.kaasun	Poistokaasu		
	CO2-pitoisuus mol-%	CO2-pitoisuus mol-%	O2-pitoisuus mol-%	Virtaus NI/min	CO2-pitoisuus mol-%	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	
1	11,0	94,5	0,6	7,8	26,2	7,1	8,4	
2	11,6	93,4	0,9	13,8	26,3	7,4	7,9	
3	12,3	92,8	0,7	16,2	27,6	7,8	7,2	
Keskiarvo 1..3	11,6	93,6	0,7	12,6	26,7	7,4	7,8	

Taulukossa 24 savukaasun CO₂-pitoisuus on poistokaasun CO₂-pitoisuus tuotekaasukoetta edeltäneen kyllästyskokeen lopputilanteessa, jolloin pitoisuustieto on noin kaksi tuntia vanha. Tuotekaasun pitoisuus oli keskimäärin 93,6

mol-% CO₂ ja 0,7 mol-% O₂, sekä virtaus oli keskimäärin 12,6 NI/min. Poistokaasun pitoisuus oli keskimäärin 7,4 mol-% CO₂ ja 7,8 mol-% O₂.

4.5 Tuotekaasukokeet Levasil CC301-silikalla

Tuotekaasukokeita Levasil CC301 -silikalla tehtiin kolmella eri pitoisuudella kiertovedessä. Tuotekaasukokeeseen siirryttiin sitä järjestysnumeroltaan vastaavasta kyllästyskokeesta ja tulosten kirjaaminen aloitettiin noin kahden tunnin tasaisen ajon jälkeen.

4.5.1 Tuotekaasukoe 4: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,012 m-%

Taulukossa 25 nähdään 25.10.2017 suoritettuna tuotekaasukokeen 4 eteneminen. Tuotekaasukoe 4 aloitettiin noin kaksi tuntia kyllästyskokeen 4 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 11,0 mol-% CO₂ ja 8,5 mol-% O₂.

Taulukko 25. Tuotekaasukoe 4: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301, silikapitoisuus 0,012 m-%. Veden lämpötila 3,4 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 6,0 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min	CO2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min
15:10	96,5	0,6	13,8	28,1	362	6,6	7,2	181
15:05	Tuotekaasumittarin uudelleenkalibrointi							
15:20	93,9	0,5	13,8	28,0	361	6,6	7,3	178
15:30	94,1	0,6	13,8	28,2	360	6,6	7,5	175
15:35	Pussimittaus n. 12 sek -> 0,26 l/s							
15:40	94,0	0,6	13,2	28,2	361	6,6	7,5	180
15:45	Käännetään GB pois päältä							
15:50	93,8	0,6	13,8	28,2	366	6,6	7,4	179
16:00	94,0	0,6	14,4	27,8	362	6,6	7,6	180

Tuotekaasukokeen 4 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 94,0 mol-% CO₂ ja 0,6 mol-% O₂. Kelisaikeella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 27,8 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 6,6 mol-% CO₂ ja 7,6 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 14,4 NI/min.

4.5.2 Tuotekaasukoe 5: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,025 m-%

Taulukossa 26 nähdään 17.10.2017 suoritettuna tuotekaasukokeen 5 eteneminen. Tuotekaasukoe 5 aloitettiin noin kaksi tuntia kyllästyskokeen 5 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 10,7 mol-% CO₂ ja 8,5 mol-% O₂.

Taulukko 26. Tuotekaasukoe 5: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301, silikapitoisuus 0,025 m-%. Veden lämpötila 4,3 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 5,9 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
15:50	96,7	0,9	15,6	26,3	263	6,3	8,2	162
15:55	Tuotekaasumittarin uudelleenkalibrointi							
16:00	95,8	0,9	15,0	26,2	262	6,3	8,4	168
16:10	96,4	0,9	15,6	25,7	263	6,3	8,8	162
16:20	96,4	1,0	13,8	25,1	264	6,2	9,2	173
16:40	96,4	1,0	15,6	26,2	263	6,2	8,5	174

Tuotekaasukokeen 5 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 96,4 mol-% CO₂ ja 1,0 mol-% O₂. Kelisaikella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 26,2 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 6,2 mol-% CO₂ ja 8,5 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 15,6 NI/min.

4.5.3 Tuotekaasukoe 6: iDisc-kaasuhajotin, silikapitoisuus 0,050 m-%

Taulukossa 27 nähdään 18.10.2017 suoritettuna tuotekaasukokeen 6 eteneminen. Tuotekaasukoe 6 aloitettiin noin kaksi tuntia kyllästyskokeen 6 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 11,3 mol-% CO₂ ja 8,4 mol-% O₂.

Taulukko 27. Tuotekaasukoe 6: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301, silikapitoisuus 0,050 m-%. Veden lämpötila 4,3 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 6,0 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
16:40	95,9	1,0	13,8	25,4	248	7,0	8,2	168
16:45	Tuotekaasumittarin uudelleenkalibrointi							
16:50	91,8	1,0	14,4	25,7	250	7,0	8,0	167
16:55	Tuotekaasumittarin uudelleenkalibrointi							
17:00	93,1	0,9	15,0	26,1	250	7,0	7,9	170
17:10	93,7	1,0	13,8	25,2	250	7,0	8,3	170
17:20	93,1	1,1	13,8	25,2	251	7,0	8,5	174
17:30	93,1	1,1	13,8	25,5	247	7,0	8,4	170

Tuotekaasukokeen 6 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 93,1 mol-% CO₂ ja 1,1 mol-% O₂. Kelisaikella mitattu absorptioikaasun CO₂-pitoisuus oli 25,5 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 7,0 mol-% CO₂ ja 8,4 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 13,8 NI/min.

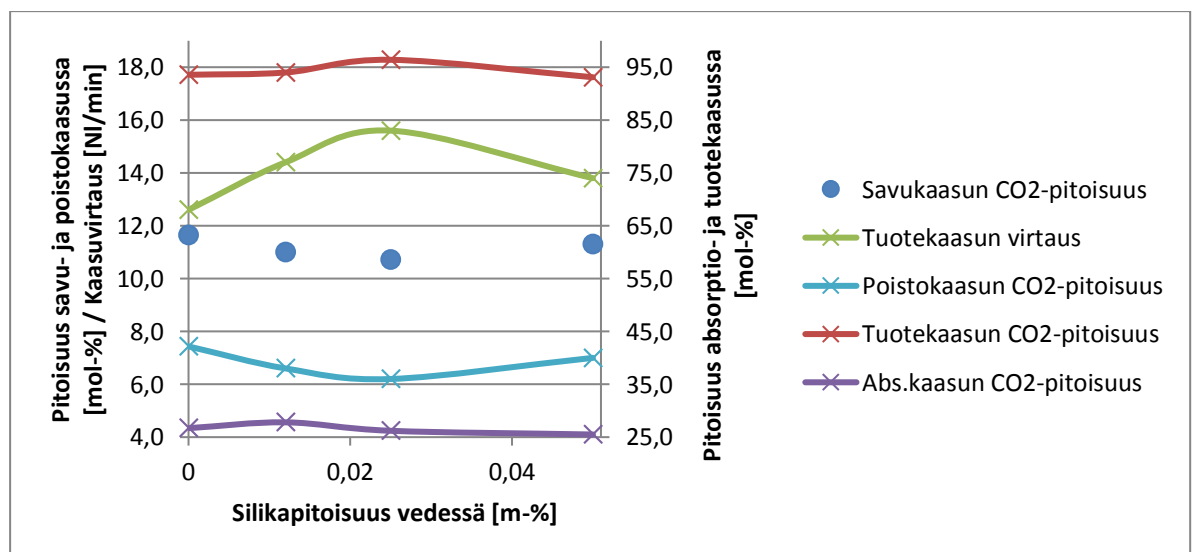
4.5.4 Yhteenveto tuotekaasukokeista: iDisc-kaasuhajotin, Levasil CC301

Taulukossa 28 nähdään yhteenveto tuotekaasukokeista 4-6. Vertailukohtana mukana on myös keskiarvo tuotekaasukokeista 1-3, jotka tehtiin ilman lisäaineita.

Taulukko 28. Yhteenveto tuotekaasukokeiden 4-6 tärkeimmistä tuloksista

Tuotekaasukoe #	Kiertoveden Silikapitoisuus m-%	Savukaasun CO ₂ -pitoisuus mol-%	Tuotekaasun CO ₂ -pitoisuus mol-%	O ₂ -pitoisuus mol-%	Virtaus NI/min	Abs.kaasun CO ₂ -pitoisuus mol-%	Poistokaasun CO ₂ pitoisuus mol-%	O ₂ pitoisuus mol-%
Keskiarvo 1..3	0	11,6	93,6	0,7	12,6	26,7	7,4	7,8
4	0,012	11,0	94,0	0,6	14,4	27,8	6,6	7,6
5	0,025	10,7	96,4	1,0	15,6	26,2	6,2	8,5
6	0,05	11,3	93,1	1,1	13,8	25,5	7,0	8,4

Kuvassa 37 nähdään graafinen esitys tuotekaasukokeiden 4-6 tärkeimmistä tuloksista, mukana on vertailukohtana myös keskiarvo tuotekaasukokeista 1-3.



Kuva 37. Yhteenveto tuotekaasukokeiden 4-6 tärkeimmistä tuloksista. Lisäaine Levasil CC301.

Taulukosta 28 nähdään, että tuotekaasun virtaus ja –pitoisuus ovat suurimmillaan, kun silikapitoisuus kiertovedessä on n. 0,025 m-%. Tällöin myös poistokaasun CO₂-pitoisuus on pienimmillään. Tuotekaasun tilavuusvirtaus on kasvanut n. 24 % verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita. Vastaavasti tuotekaasun CO₂-pitoisuus on noussut 2,8 prosenttiyksikköä, ja poistokaasun CO₂-pitoisuus on laskenut 0,8 prosenttiyksikköä. Tulos ei ole täysin linjassa kyllästyskokeiden 4-6 tulosten kanssa, joissa parhaat tulokset saatiin n. 0,012 m-% silikapitoisuudella.

4.6 Tuotekaasukokeet Sinol 100 -etanoliliuoksella

Tuotekaasukokeita Sinol 100 -etanoliliuoksella tehtiin kolmella eri pitoisuudella kiertovedessä. Tuotekaasukokeeseen siirryttiin sitä järjestysnumeroltaan vastaavasta kyllästyskokeesta ja tulosten kirjaaminen aloitettiin noin kahden tunnin tasaisen ajon jälkeen.

4.6.1 Tuotekaasukoe 7: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 22 m-ppm

Taulukossa 29 nähdään 15.11.2017 suoritetun tuotekaasukokeen 7 eteneminen. Tuotekaasukoe 7 aloitettiin noin kolme tuntia kyllästyskokeen 7 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 11,6 mol-% CO₂ ja 7,2 mol-% O₂.

Taulukko 29. Tuotekaasukoe 7: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100, etanolipitoisuus 22 m-ppm. Veden lämpötila 5,3 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 5,9 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
20:50	95,8	0,7	14,4	31,3	259	6,2	7,0	174
21:00	95,9	0,5	15,0	30,2	262	6,2	7,0	177
21:10	95,7	0,5	14,4	30,2	261	6,3	7,1	176

Tuotekaasukokeen 7 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 95,7 mol-% CO₂ ja 0,5 mol-% O₂. Kelisaikella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 30,2 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 6,3 mol-% CO₂ ja 7,1 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 14,4 NI/min.

4.6.2 Tuotekaasukoe 8: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 47 m-ppm

Taulukossa 30 nähdään 16.11.2017 suoritettuna tuotekaasukokeen 8 eteneminen. Tuotekaasukoe 8 aloitettiin noin neljä tuntia kyllästyskokeen 8 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 11,7 mol-% CO₂ ja 7,6 mol-% O₂.

Taulukko 30. Tuotekaasukoe 8: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100, etanolipitoisuus 47 m-ppm. Veden lämpötila 4,4 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 6,0 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
19:30	95,9	1,1	14,4	30,4	254	5,8	7,5	176
19:40	95,2	0,6	14,4	30,3	254	5,8	7,7	175
19:50	95,1	0,5	14,4	30,3	255	5,9	7,7	176

Tuotekaasukokeen 8 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 95,1 mol-% CO₂ ja 0,5 mol-% O₂. Kelisaikella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 30,3 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 5,9 mol-% CO₂ ja 7,7 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 14,4 NI/min.

4.6.3 Tuotekaasukoe 9: iDisc-kaasuhajotin, etanolipitoisuus 69 m-ppm

Taulukossa 31 nähdään 17.11.2017 suoritettuna tuotekaasukokeen 9 eteneminen. Tuotekaasukoe 9 aloitettiin noin kaksi tuntia kyllästyskokeen 9 lopettamisen jälkeen, jolloin poistokaasun pitoisuus oli 12,1 mol-% CO₂ ja 7,6 mol-% O₂.

Taulukko 31. Tuotekaasukoe 9: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100, etanolipitoisuus 69 m-ppm. Veden lämpötila 4,8 °C; esidesorptiopaine 1,8 barA; absorptiopaine 6,0 barA; desorptiopaine 0,7 barA; vesivirtaus 0,6 l/s.

	Tuotekaasu			Abs.kaasu (Kelisaike)		Poistokaasu		
	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	Virtaus	CO2 pitoisuus	O2 pitoisuus	Virtaus
	mol-%	mol-%	l/min	mol-%	l/min	mol-%	mol-%	l/min
17:45	94,9	0,8	12,6	29,9	346	6,3	7,5	167
17:55	94,3	0,6	13,2	29,6	259	6,3	7,5	168
18:05	94,4	0,6	13,2	29,8	259	6,3	7,7	170

Tuotekaasukokeen 9 lopputilanteessa tuotekaasun pitoisuus oli 94,4 mol-% CO₂ ja 0,6 mol-% O₂. Kelisaikella mitattu absorptiokaasun CO₂-pitoisuus oli 29,8 mol-%. Poistokaasun pitoisuus oli 6,3 mol-% CO₂ ja 7,7 mol-% O₂. Tuotekaasun virtaus oli 13,2 NI/min.

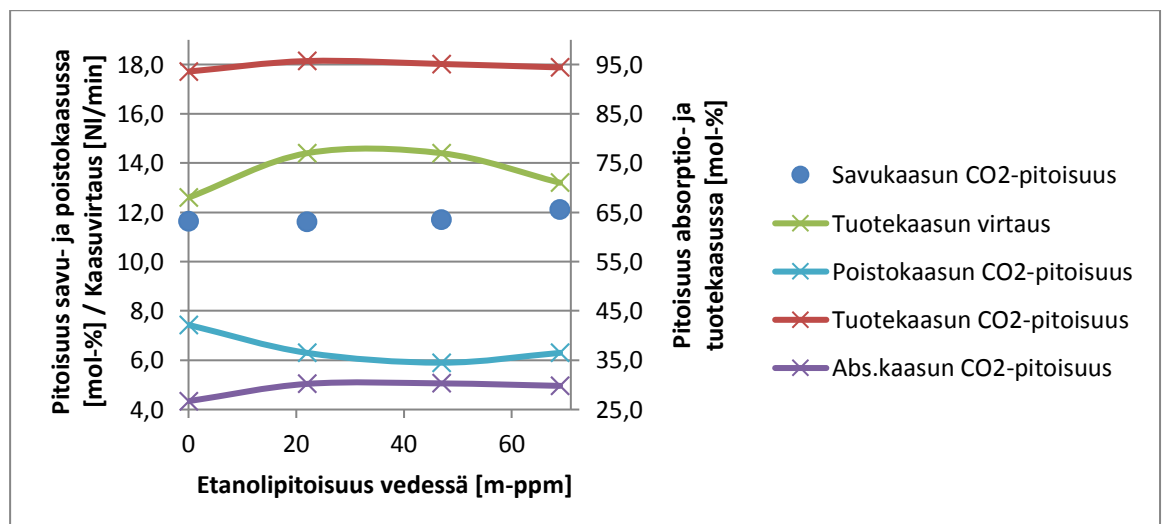
4.6.4 Yhteenvedo tuotekaasukokeista: iDisc-kaasuhajotin, Sinol 100

Taulukossa 32 nähdään yhteenvedo tuotekaasukokeista 7-9. Vertailukohtana mukana on myös keskiarvo tuotekaasukokeista 1-3, jotka tehtiin ilman lisääineita.

Taulukko 32. Yhteenvedo tuotekaasukokeiden 7-9 tärkeimmistä tuloksista

	Kiertoveden	Savukaasun	Tuotekaasun			Abs. kaasun	Poistokaasu	
Tuotekaasukoe	Etanolipitoisuus	CO ₂ -pitoisuus	CO ₂ -pitoisuus	O ₂ -pitoisuus	Virtaus	CO ₂ -pitoisuus	CO ₂ pitoisuus	O ₂ pitoisuus
#	m-ppm	mol-%	mol-%	mol-%	NI/min	mol-%	mol-%	mol-%
Keskiarvo 1..3	0	11,6	93,6	0,7	12,6	26,7	7,4	7,8
7	22	11,6	95,7	0,5	14,4	30,2	6,3	7,1
8	47	11,7	95,1	0,5	14,4	30,3	5,9	7,7
9	69	12,1	94,4	0,6	13,2	29,8	6,3	7,7

Kuvassa 38 nähdään graafinen esitys tuotekaasukokeiden 7-9 tärkeimmistä tuloksista, mukana on vertailukohtana myös keskiarvo tuotekaasukokeista 1-3.



Kuva 38. Yhteenvedo tuotekaasukokeiden 7-9 tärkeimmistä tuloksista. Lisäaine Sinol 100.

Taulukosta 32 nähdään, että tuotekaasun virtaus ja –pitoisuus ovat suurimmillaan, kun etanolipitoisuus kiertovedessä on n. 47 m-ppm. Tällöin myös poisto-

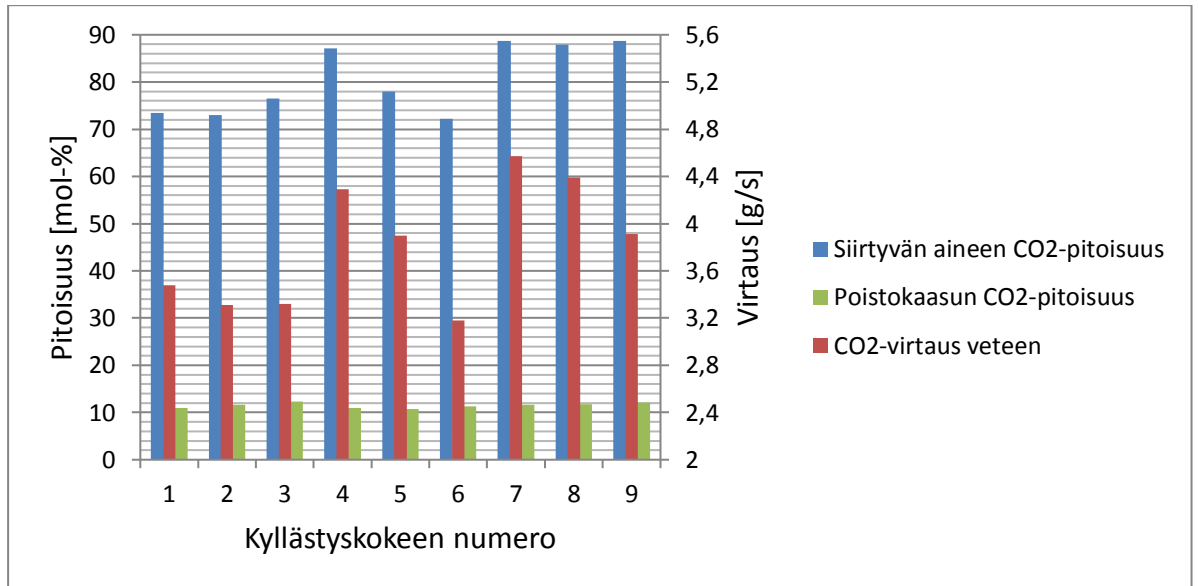
kaasun CO₂-pitoisuus on pienimmillään. Tuotekaasun tilavuusvirtaus on kasvanut n. 14 % verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita. Vastaavasti tuotekaasun CO₂-pitoisuus on noussut 1,5 prosenttiyksikköä, ja poistokaasun CO₂-pitoisuus on laskenut 1,5 prosenttiyksikköä. Tulos ei ole täysin linjassa kyllästyskokeiden 7-9 tulosten kanssa, joissa parhaat tulokset saatiin n. 22 m-ppm etanolipitoisuudella.

4.7 Tulosten tarkastelu

Lisäainekokeet tehtiin käyttäen kolloidista silikaa ja etanoliliuosta. Parannusta absorptioon saatiin käyttämällä Levasil CC301 –silikaa, joka sisälsi kuitenkin 2,5 m-% etanolia. Tämän vuoksi kokeita tehtiin etanoliliuksella (Sinol 100), jolla saatiin myös parempia tuloksia kuin vedellä ilman lisäaineita. Epäselväksi jäi, johtuiko Levasil CC301 -silikalla saadut paremmat tulokset silikasta, vai sen sisältämästä etanolista. Toisella testatulla silikalla (KemSil 517) aineensiirtoon ei saatu parannusta, eikä se tuotetietojen mukaan sisältänyt etanolia.

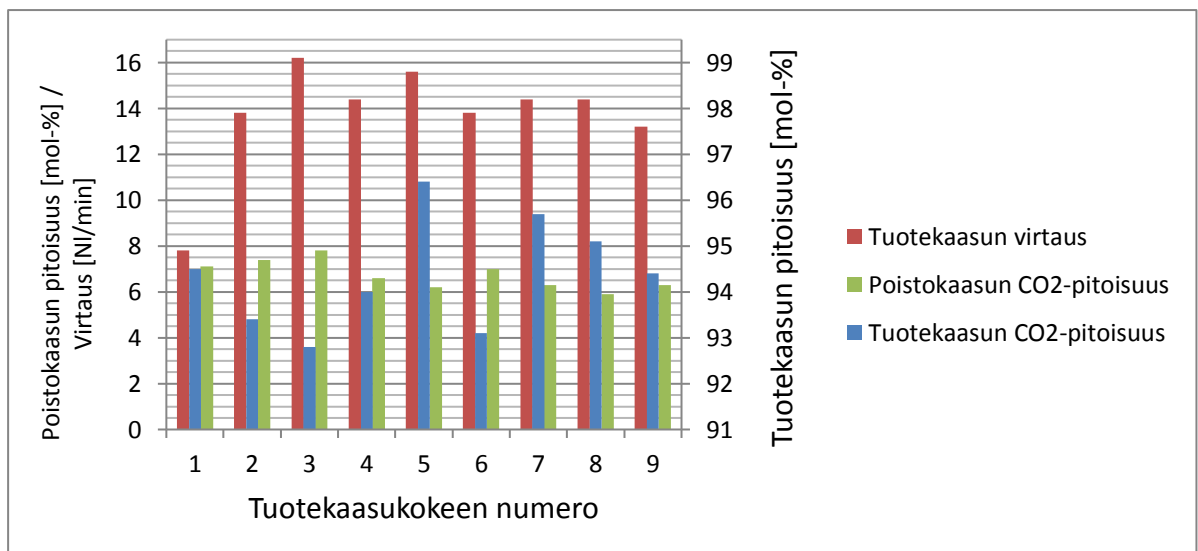
Levasil CC301 paransi kyllästyskokeessa hiilidioksidin aineensiirtoa n. 27 % ja selektiivisyyttä n. 17 % verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita, kun silikapitoisuus kiertovedessä oli n. 0,012 m-%. Tuotekaasukokeessa tuotekaasun tilavuusvirtaus kasvoi n. 24 % ja tuotekaasun CO₂-pitoisuus kasvoi 2,8 prosenttiyksikköä, kun poistokaasun CO₂-pitoisuus laski 0,8 prosenttiyksikköä, verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita. Silikapitoisuus kiertovedessä oli tällöin n. 0,025 m-%.

Sinol 100 paransi kyllästyskokeessa hiilidioksidin aineensiirtoa n. 36 % ja selektiivisyyttä n. 19 % verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita, kun etanolipitoisuus kiertovedessä oli n. 22 m-ppm. Tuotekaasukokeessa tuotekaasun tilavuusvirtaus kasvoi n. 14 % ja tuotekaasun CO₂-pitoisuus kasvoi 1,5 prosenttiyksikköä, kun poistokaasun CO₂-pitoisuus laski 1,5 prosenttiyksikköä, verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita. Etanolipitoisuus kiertovedessä oli tällöin n. 47 m-ppm. Kuvassa 39 nähdään vertailun vuoksi kaikkien kyllästyskokeiden 1-9 tuloksia samassa kaaviossa.



Kuva 39. Yhteenveto kyllästyskokeista 1-9. Kokeet 1-3 ilman lisäaineita, kokeissa 4-6 lisäaineena Levasil (silikapitoisuus 0,012 / 0,025 / 0,050 m-%), kokeissa 7-9 lisäaineena Sinol (etanolipitoisuus 22 / 47 / 69 m-ppm).

Kuvassa 40 nähdään vertailun vuoksi kaikkien tuotekaasukokeiden 1-9 tuloksia samassa kaaviossa. Tuotekaasukokeen optimaalinen lisäainepitoisuus vedessä oli noin kaksinkertainen kyllästyskokeen optimaaliseen pitoisuuteen nähden, käyttäen lisäaineena joko Levasilia tai Sinolia.

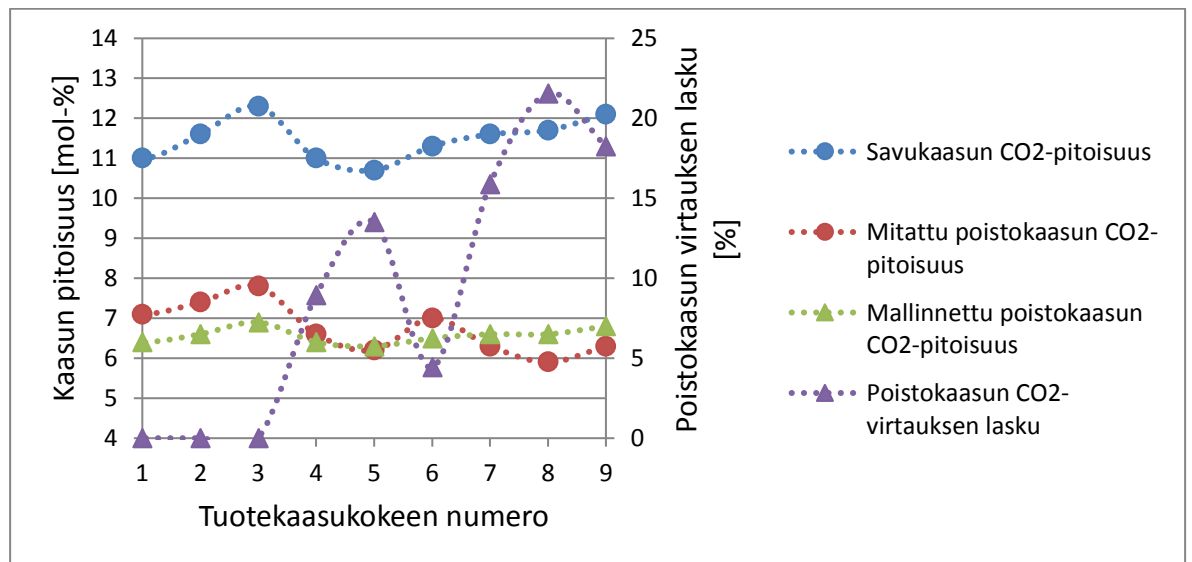


Kuva 40. Yhteenveto tuotekaasukokeista 1-9. Kokeet 1-3 ilman lisäaineita, kokeissa 4-6 lisäaineena Levasil (silikapitoisuus 0,012 / 0,025 / 0,050 m-%), kokeissa 7-9 lisäaineena Sinol (etanolipitoisuus 22 / 47 / 69 m-ppm).

Lisäkokeita tarvittaisiin, jotta tuloksista voitaisiin poistaa mahdolliset mittausvirheiden vaikutukset, sillä yhtä lisäaineen pitoisuutta kohti tehtiin vain yksi kylästys- ja tuotekaasukoe. Tällöin mahdollinen mittausvirhe tai muu vaihtelu

vaikuttaa enemmän kuin useamman mittauksen keskiarvoon. Esimerkiksi tuotekaasukokeessa 1 tuotekaasun virtaus oli huomattavasti pienempi kuin muissa kokeissa, ja lisäksi tuotekaasun CO₂-pitoisuuden mittaus ryömi nopeasti ylöspäin. Poistokaasun CO₂-pitoisuudessa oli vähiten vaihtelua eri kokeiden välillä, eikä mittaus ryöminyt ylöspäin.

Kuvassa 50 nähdään mitattu- ja mallinnettu poistokaasun CO₂-pitoisuus tuotekaasukokeissa. Mallinnettu poistokaasun pitoisuus saadaan kolmen vastavirtaviheen mukaisesta mallinnuksesta referenssiolosuhteissa. Savukaasun pitoisuutena mallinnuksessa käytetään poistokaasun pitoisuutta tuotekaasukoetta edeltäneen kyllästyskokeen lopputilanteessa.



Kuva 50. Mitattu ja mallinnettu poistokaasun CO₂-pitoisuus tuotekaasukokeissa 1-9, sekä poistokaasun CO₂-virtauksen lasku, savukaasun pitoisuuden funktiona. Kokeet 1-3 ilman lisäaineita, kokeissa 4-6 lisäaineena Levasil (silikapitoisuus 0,012 / 0,025 / 0,050 m-%), kokeissa 7-9 lisäaineena Sinol (etanolipitoisuus 22 / 47 / 69 m-ppm).

Kuvasta 50 nähdään, että tuotekaasukokeissa 1-3 poistokaasun CO₂-pitoisuus jää keskimäärin 0,8 mol-% mallinnetun tason yläpuolelle. Levasilia käyttäen poistokaasun CO₂-pitoisuus oli parhaimmillaan lähellä mallinnettua tasoa, jolloin poistokaasun CO₂-virtaus laski n. 14 % verrattuna veden keskimääräiseen tasoon ilman lisäaineita (tuotekaasukoe 5). Sinolia käyttäen poistokaasun CO₂-pitoisuus oli parhaimmillaan 0,7 mol-% mallinnetun tason alapuolella, jolloin poistokaasun CO₂-virtauksen lasku oli n. 22 % verrattuna veden keskimääräiseen tasoon ilman lisäaineita (tuotekaasukoe 8). Poistokaasun CO₂-virtauksen muutos laskettiin kaavalla 38, jossa alkuperäisenä poistokaasun CO₂-

pitoisuutena käytettiin mallinnuksen mukaista poistokaasun pitoisuutta + 0,8 mol-%.

Lisäainepitoisuus vedessä määritettiin laskennallisesti lisätyn aineen massan perusteella, eikä laskennassa ole huomioitu prosessista mahdollisesti poistuvaa lisäainetta (esim. etanolin haihtuminen). Lisäksi veden määrä prosessissa perustuu arvioon, jolloin laskennallinen lisäainepitoisuus vedessä on karkea arvio. Toisaalta, etanolipitoisuus vedessä on niin pieni, että sitä voi olla vaikea mitata vedestä suoraan.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyössä tutkittiin keinoja tehostaa hiilidioksidin vesiabsorptiota Carbon ReUse Finland Oy:n omistamassa pilot-kokoluokan hiilidioksidin talteenottoprosessissa. Työn teoreettisessa osassa käytiin läpi fysikaalisen absorptioon liittyviä ilmiöitä ja tapoja määrittää absorptiolaitteen aineensiirtokerroin laskennallisesti. Teorian pohjalta muodostettiin taseyhtälöt, joiden avulla prosessi mallinnettiin Excelissä. Työn kokeellisessa osassa absorption tehostuskeinoja etsittiin Excel-mallinnuksen ja lisäainekokeiden avulla.

Excel-mallinnuksen avulla löydettiin myötävirtaan toimiva jälkiabsorptio, joka referenssiolosuhteissa toimii poistokaasussa olevan hiilidioksidin talteenotossa hieman paremmin kuin vastavirtaan toimiva absorptio. Absorptiolaitteiden dimensioita mitoitettaessa tällä voi olla merkitystä, jos absorptiotornin korkeus toimii rajoittavana tekijänä. Toisaalta, painehäviö jälkiabsorptiolaitteessa ei saa olla liian suuri, tai prosessin energiankulutus kasvaa liian suureksi. Jälkiabsorptiolaitteen rakentaminen ja kehittäminen ovat jatkotutkimuksen arvoisia aiheita, mikäli prosessin talteenottoastetta halutaan nostaa ilman, että kuplakolonin korkeutta kasvatetaan. Jos jälkiabsorptiolaitteen painehäviö saadaan riittävän pieneksi, niitä voitaisiin kytkeä useampi sarjaan ja siten mahdollisesti korvata kuplakolonne absorptiossa.

Lisäainekokeita tehtiin käyttäen kahta kolloidista silikaa, Levasil CC301 ja KemSil 517 sekä etanoliliuosta Sinol 100. Testatuista lisäaineista Levasil ja Sinol paransivat tuloksia sekä kyllästyskokeessa että tuotekaasukokeessa. Sinol

pärjäsi parhaiten kyllästyskokeissa, jolloin optimaalinen etanolipitoisuus vedessä oli 22 m-ppm (kyllästyskoe 7). Tuotekaasukokeissa paras tulos saatiin Levasilia käyttäen, jolloin optimaalinen silikapitoisuus vedessä oli 0,025 m-% (tuotekaasukoe 5). Tällöin poistokaasun hiilidioksidivirtaus laski n. 14 % verrattuna veden tasoon ilman lisäaineita, mutta ei päästy alle mallinnuksen mukaisen poistokaasun CO₂-pitoisuuden.

Poistokaasun pienin CO₂-pitoisuus tuotekaasukokeissa saatiin Sinolia käyttäen, jolloin etanolipitoisuus vedessä oli 47 m-ppm (tuotekaasukoe 8). Tällöin poistokaasun hiilidioksidivirtaus laski n. 22 % veden tasosta ilman lisäaineita, ja päästiin alle mallinnuksen mukaisen poistokaasun CO₂-pitoisuuden. Levasilia käyttäen saadut paremmat tulokset saattoivat johtua sen sisältämästä etanolista, sillä tuotekaasukokeessa 5 etanolipitoisuus oli 22 m-ppm. Toinen testattu silika KemSil 517 ei parantanut tuloksia kokeissa, eikä se myöskään sisältänyt tuotetietojen mukaan etanolia. Toisaalta KemSilin väri ei ollut yhtä kirkas kuin Levasilin, eikä syytä värin eroavaisuudelle saatu selville. Silika-nanofluidin testaaminen absorption tehostamisessa kaipaa jatkotutkimusta.

Tuotekaasukokeiden tuloksissa on epävarmuutta johtuen vaikeudesta mitata tarkasti tuotekaasun korkeaa CO₂-pitoisuutta. Kaasuanalysointorin kalibrointi 100 % CO₂-kaasulla ei säilynyt kuin lyhyen ajan tuotekaasua mitatessa, ja mittarin lukema alkoi ryömiä nopeasti ylöspäin. Poistokaasun CO₂-pitoisuus pieneni Levasilia ja Sinolia käyttäen, ja poistokaasun mittauksessa kaasuanalysointorin kalibrointi 10 % CO₂-kaasulla kesti huomattavasti pidempään, eikä mittaus alkanut ryömiä ylöspäin. Siitä syystä poistokaasun pitoisuuden lasku on tarkempi mittari absorption tehostumiselle kuin tuotekaasun pitoisuuden nousu. Lisäksi mittaustapa aiheutti tuloksiin epävarmuutta, sillä yhtä lisäaineen pitoisuutta kohti tehtiin vain yksi kyllästys- ja tuotekaasukoe.

LÄHTEET

Antila, A., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2014. Tekniikan Kemia. 10. - 13. painos. Porvoo: Bookwell Oy.

Besagni, G. & Inzoli, F. 2017. The effect of liquid phase properties on bubble column fluid dynamics: Gas holdup, flow regime transition, bubble size distributions and shapes, interfacial areas and foaming phenomena. Politecnico di Milano. Department of Energy. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250917302075> [viitattu 20.11.2017]

Cargill, R. 1993. The solubility of Gases in Water-Alcohol Mixtures. Dundee Institute of Technology. Department of Molecular and Life Sciences. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1993/cs/cs9932200135#!divAbstract> [viitattu 25.11.2017]

Cengel, Y. & Ghajar, A. 2015. Heat and Mass Transfer, Fundamentals & Applications. 5. painos. New York: McGraw-Hill Education.

Dortmund Data Bank s.a. Liquid Dynamic Viscosity. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://ddbonline.ddbst.de/VogelCalculation/VogelCalculation-CGI.exe?component=Water> [viitattu 15.10.2017]

Dutta, B. 2009. Principles of Mass Transfer and Separation Processes. 3. painos. New Delhi: PHI Learning Private Limited.

Etanoliliuoksen käyttöturvallisuustiedote. 2015. Sinol 100. PDF-dokumentti. Saatavilla: https://www.k-rauta.fi/rautakauppa-liitteet/Sinol_100_FI_20121001_USI.pdf [viitattu 30.11.2017]

Kaasuhajottimen tekniset tiedot. INVENT iDISC – Membrane Diffuser. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.invent-uv.de/assets/Dokumente/Prospekte/iDISCENU2014.pdf> [viitattu 25.9.2017]

Kim, W., Kang, H., Jung, K. & Kim, S. 2010. Synthesis of Silica Nanofluid and Application to CO₂ Absorption. Korea University. Department of Chemical and

Biological Engineering. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496390802063804> [viitattu 2.10.2017]

Kolloidisen silikan tekniset tiedot. 2016. KemSil 517. Kemira Oyj. PDF-dokumentti.

Kolloidisen silikan tekniset tiedot. s.a. Levasil CC301. AkzoNobel Pulp and Performance Chemicals. PDF-dokumentti.

Linnanen, T. 2012. CO₂:n fysikaaliset erotusprosessit savukaasuista – vesiabsorption soveltuvuus ja kustannukset. Mikkelin ammattikorkeakoulu. Kuitulaboratorio.

Linnanen, T. s.a. Esitys CO₂-kiertovesiprosessista: Vesiabsorptiomenetelmällä toteutettu hiilidioksidin erotus ja rikastus kaasuista. Mikkelin ammattikorkeakoulu. Kuitulaboratorio. PDF-dokumentti. Sisäinen julkaisu.

Lu, W., Guo, H., Chou, I., Burruss, R. & Li, L. 2013. Determination of diffusion coefficients of carbon dioxide in water between 268 and 473 K in a high-pressure capillary optical cell with in situ Raman spectroscopic measurements. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703713002251> [viitattu 16.10.2017]

Paineilmamittarin tekniset tiedot. IFM SD6000. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ifm.com/fi/fi/product/SD6000> [viitattu 20.11.2017]

Peltonen, J. 2015. Kolloidinen silikasooli LWC-paperikoneen retentioaineena - tapaustudkimus. Tampereen yliopisto. Materiaaliopin laitos. Diplomityö. Saatavissa: <http://URN.fi/URN:NBN:fi:tyy-201512311871> [viitattu 7.11.2017].

Rahmatmand, B., Keshavarz, P. & Ayatollahi, S. 2016. Study of Absorption Enhancement of CO₂ by SiO₂, Al₂O₃, CNT, and Fe₃O₄ Nanoparticles in Water and Amine Solutions. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jced.5b00442> [viitattu 12.11.2017]

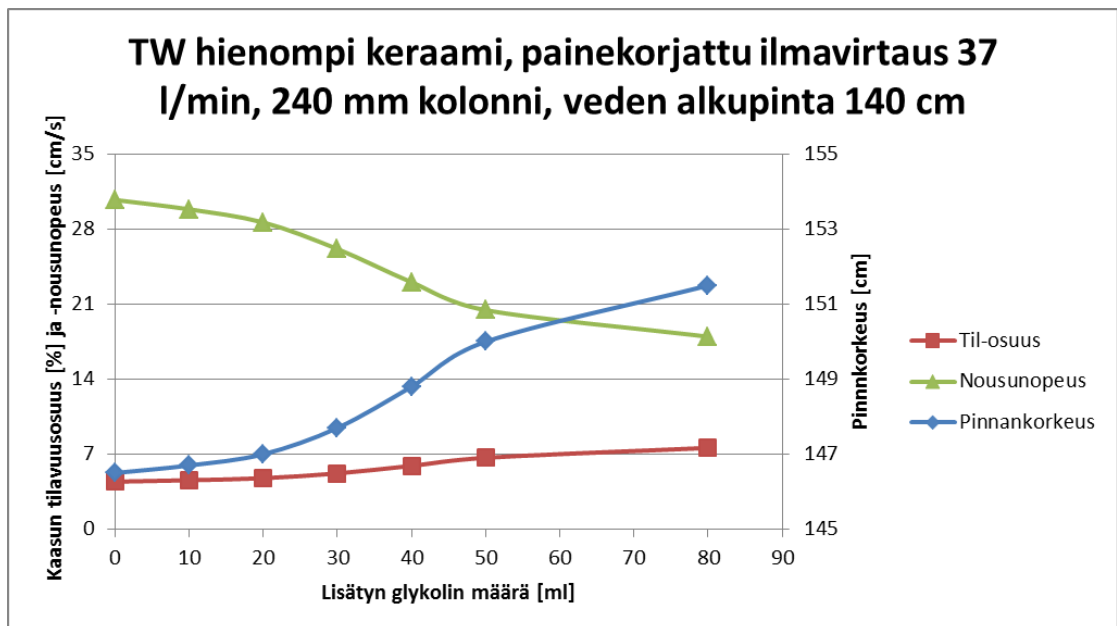
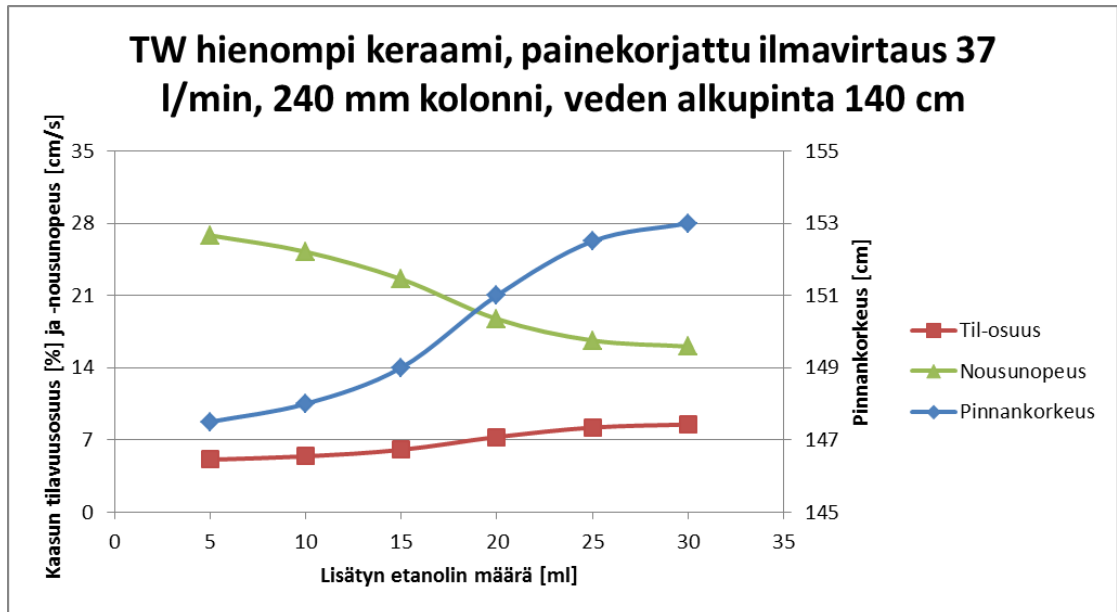
Sander, R. 1999. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. 3. versio. Mainz: Max-Planck Institute of Chemistry. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.henrys-law.org/henry-3.0.pdf> [viitattu 20.9.2017]

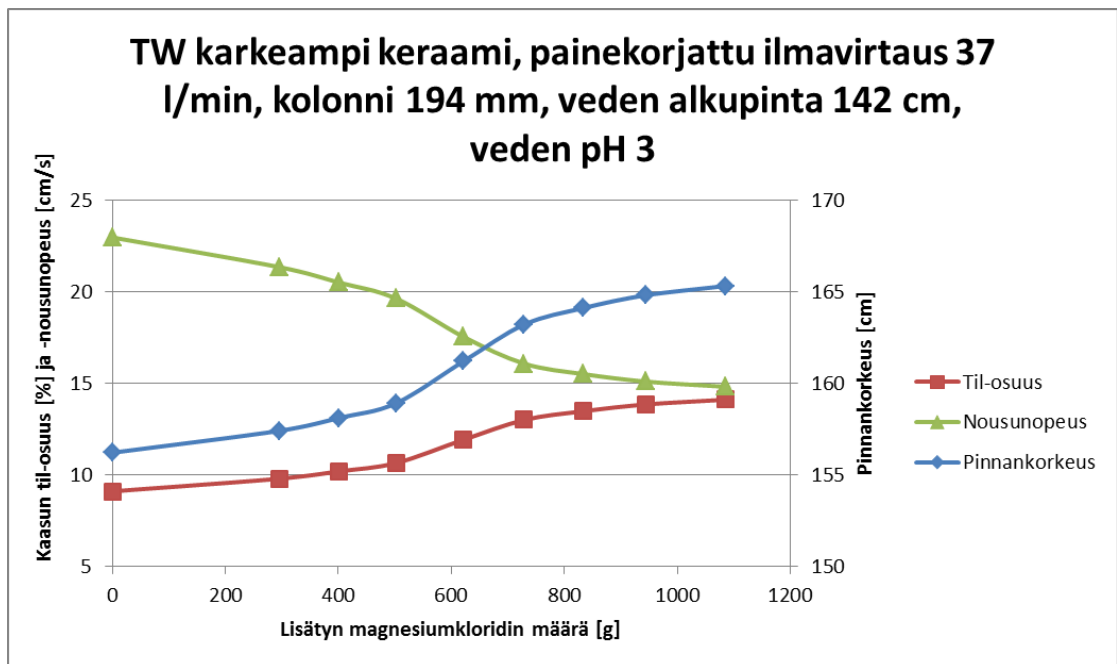
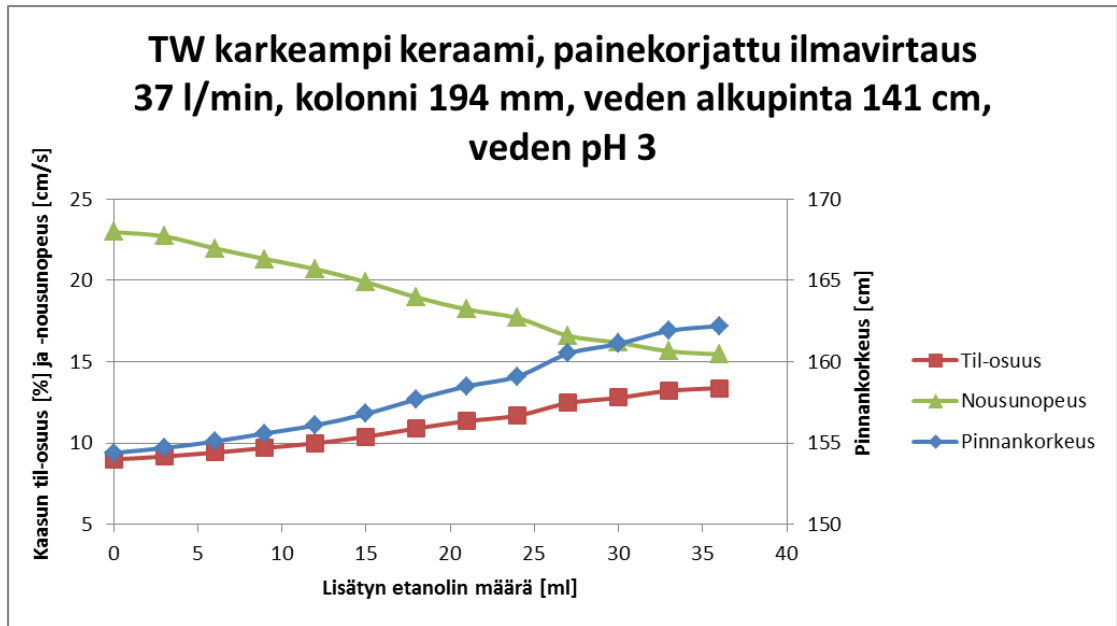
Teir, S., Suomalainen, M. & Onarheim, K. 2014. Pre-evaluation of a new process for capture of CO₂ using water. VTT Research report. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2014/VTT-R-04035-14.pdf> [viitattu 20.10.2017]

Treybal, R. 1981. Mass Transfer Operations. 3. painos. Singapore: McGraw-Hill.

Welty, J., Wicks, C., Wilson, R. & Rorrer, G. 2008. Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer. 5. painos. John Wiley & Sons, Inc.

Kuitulaboratoriossa suoritettujen lisäainekokeiden tulokset





Kyllästys- ja tuotekaasukokeiden tulokset käyttäen KemSil 517-silikaa

20.10.2017												
Kyllästyskoe KemSil 517, silikapitoisuus kiertovedessä n. 0,016 m-%												
Aika min	Abs. Kaasu			Virtaus l/min	Poistokaasu			Veden lämpötila °C (T1111)	Flash paine barA	Abs. Paine barA	Des. Paine mbar (PT130)	
	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%			CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min					
	0	0	21,1		407	0	20,7	212	1,8	1,93	5,86	-303
	10	15,8	8		403	2	10,2	183	2	1,96	5,76	-192
	20	21,7	7,1		398	4	8,5	171	2,2	1,94	5,78	-160
	30	26,2	6,5		393	5,6	8,3	151	2,4	1,97	5,76	-120
	40	29,9	5,9		381	6,8	7,6	136	2,6	2	5,81	-90
	50	33,4	5,6		373	7,9	7,6	138	2,9	2,04	5,77	-50
	60	35,5	5,5		360	8,6	7,6	132	2,9	2,02	5,83	-18
	160	44,5	4,9		263	11,4	8	104	4	2,1	5,8	73
	170	46,3	5		264	11,7	7,9	112	4	2,08	5,82	74
	180	46,9	5		264	11,9	8	104	4,1	2,07	5,84	77
14:00	190	47,4	4,9		298	11,9	7,8	109	4,1	2,06	5,81	78
Tuotekaasukoe KemSil 517, silikapitoisuus kiertovedessä n. 0,016 m-%												
Tuotekaasu												
Aika min	Abs. Kaasu			Virtaus l/min	Poistokaasu			Veden lämpötila °C (T1111)	Flash paine barA	Abs. Paine barA	Des. Paine mbar (PT130)	
	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%			CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min					
15:15	95,9	1	14,4		26,6	364	7,7	7,6	181	4,9	1,79	6,01
15:25	93,9	0,9	13,8		26,2	358	7,6	7,7		5	1,78	6,03
15:35	94,8	1	14,4		26,5	264	7,6	7,5	178	5	1,79	6
15:45	94,8	0,9	14,4		26,5	368	7,7	7,4	176	4,9	1,8	6,02

21.10.2017												
Kyllästyskoe, KemSil 517 pitoisuus kiertovedessä n. 0,032 m-%												
Aika min	Abs. Kaasu			Virtaus l/min	Poistokaasu			Veden lämpötila °C (T1111)	Flash paine barA	Abs. Paine barA	Des. Paine mbar (PT130)	
	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%			CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min					
	0	0	21		265	0	20,7	216	3,2	1,77	5,83	-306
	10	15,4	8,6		265	1,7	11,4	184	3,3	1,88	5,72	-196
	20	21,6	7,6		265	3,9	9,2	173	3,5	1,92	5,74	-166
	30	26,2	6,9		335	5,5	8,8	161	3,7	1,89	5,81	-127
	40	30,1	6,4		294	6,8	8,5	143	3,9	1,95	5,79	-90
	50	34	6,1		330	7,9	8,2	141	4	1,98	5,85	-34
	220	44,3	5,5		284	11,6	8,2	112	4,4	2,05	5,83	62
	230	45,3	5,4		281	11,6	8,4	107	4,4	2,04	5,83	75
15:25	240	45,7	5,2		280	11,6	8,1	106	4,5	2,07	5,81	73
Tuotekaasukoe, KemSil 517 pitoisuus kiertovedessä n. 0,032 m-%												
Tuotekaasu												
Aika min	Abs. Kaasu			Virtaus l/min	Poistokaasu			Veden lämpötila °C (T1111)	Flash paine barA	Abs. Paine barA	Des. Paine mbar (PT130)	
	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%			CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min					
18:50	95,4	0,9	13,8		27,2	334	7,5	7,5	177	5	1,8	5,92
19:00	93,8	0,9	14,4		26,9	334	7,4	7,8	176	5	1,72	5,98
19:10	94,2	0,9	15		27,1	333	7,5	7,7	179	5	1,79	5,96
19:20	94,2	1	13,8		26,7	334	7,4	7,8	184	4,9	1,74	5,95

23.10.2017												
Kyllästyskoe, KemSil 517 pitoisuus vedessä n. 0,047 m-%												
Aika min	Abs. Kaasu			Virtaus l/min	Poistokaasu			Veden lämpötila °C (T1111)	Flash paine barA	Abs. Paine barA	Des. Paine mbar (PT130)	
	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%			CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min					
	0	0	21,1		287	0	20,6	232	2,6	2,05	5,93	-363
	10	15,9	7,9		297	1,8	10,7	174	2,7	1,92	5,86	-196
	20	22,6	7,1		296	4,1	8,6	154	2,9	1,96	5,81	-150
	30	26,9	6,7		293	5,5	8,5	147	3,1	1,91	5,82	-114
	40	30,5	6,3		293	6,7	8,4	142	3,1	2,02	5,83	
	140	45,8	4,8		256	11,7	7,6	108	3,9	2,03	5,8	72
	150	47,4	4,9		256	11,8	7,8	112	3,9	2,05	5,78	81
	160	48,1	4,8		260	11,7	7,9	106	3,9	2,02	5,8	89
	170	48,9	4,8		260	11,9	8	100	4	2,05	5,83	
12:15	180	48,5	5,1		260	11,9	8,4	103	4	2,02	5,87	85
Tuotekaasukoe, KemSil 517 pitoisuus vedessä n. 0,047 m-%												
Tuotekaasu												
Aika min	Abs. Kaasu			Virtaus l/min	Poistokaasu			Veden lämpötila °C (T1111)	Flash paine barA	Abs. Paine barA	Des. Paine mbar (PT130)	
	CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%			CO2 pitoisuus mol-%	O2 pitoisuus mol-%	Virtaus l/min					
14:10	94,1	0,9	10,2		26,6	298	7,5	7,8	180	4,7	1,8	6,01
14:20	92,2	0,9	12,6		26,5	300	7,6	7,8	193	4,7	1,82	5,99
14:30	93,2	0,8	12,6		27,3	301	7,5	7,7	180	4,7	1,84	5,97
14:40	92,9	0,8	13,8		27,1	303	7,5	7,5	179	4,8	1,78	5,98
14:50	91,9	0,7	13,8		27,6	305	7,6	7,2	183	4,9	1,82	5,97