

KYMENLAAKSON AMMATTIKORKEAKOULU

Energiatekniikka /automaatio- ja prosessitekniikka

Reijo Järvinen

KAATOPAIKKAKAASUN PUHDISTAMINEN MIKROTURBIININ KÄYTTÖÖN

Opinnäytetyö 2014

TIIVISTELMÄ

KYMENLAAKSON AMMATTIKORKEAKOULU

Energiatekniikka

JÄRVINEN, REIJO

Opinnäytetyö

Työn ohjaaja

Toimeksiantaja

Marraskuu 2014

Avainsanat

Kaatopaikkakaasun puhdistaminen mikroturbiinin käyttöön

30 sivua

Tutkimusinsinööri Tuomo Pimiä

Kymenlaakson Jäte Oy

kaatopaikkakaasu, mikroturbiini, rikkivety, siloksaanit

Työn tarkoituksena oli selvittää kaatopaikkakaasun puhdistusmenetelmiä. Kymenlaakson Jätteellä on käytössä mikroturbiineja sähkön ja lämmön tuotannossa. Kaatopaikkakaasun rikkivety- ja siloksaanipitoisuuksien puhdistusmenetelmät olivat riittämättömät mikroturbiini käyttöä varten. Työssä tuli valita edullisimmat ja toteuttamiskelpoisimmat puhdistusmenetelmät Kymenlaakson Jätteelle.

Työssä selvitettiin ensin kirjallisuuden perusteella erilaisia kaatopaikkakaasun puhdistusmenetelmiä. Menetelmistä laadittiin lyhyet esittelyt ja yhteenveto. Lisäksi tutkittiin uusien menetelmien testausmahdollisuutta ja toteutustapoja sekä rahoitusta.

Työssä puhdistusmenetelmät voitiin luokitella yhdeksään luokkaan. Kirjallisuuden perusteella päädyttiin tutkimaan kolmea uutta puhdistusmenetelmää. Näitä menetelmiä ei ole aiemmin käytetty kaatopaikkakaasun talteenoton mittakaavassa. Varsinaiset testikokeet eivät sisälly tähän työhön. Valinta taloudellisimman tavan löytämiseksi puhdistaa kaatopaikkakaasu rikkivedystä on tehtävä testitulosten ja kemikaalisyötöllä varustetun rikkivetypesurin välillä. Siloksaanit kannattaa puhdistaa kaatopaikkakaasusta kalvotekniikalla tai molekyyliseuloilla. Hiilidioksidin poistamiseksi on edullisinta käyttää vesipesutekniikkaa.

ABSTRACT

KYMENLAAKSON AMMATTIKORKEAKOULU

University of Applied Sciences

Energy engineering

JÄRVINEN, REIJO

Bachelor's Thesis

Supervisor

Commissioned by

November 2014

Keywords

Landfill Gas Upgrading to Microturbine Fuel

30 pages

Tuomo Pimiä, Research Engineer

Kymenlaakson Jäte Oy

landfill gas, microturbine fuel, hydrogen sulfide, siloxane

The objective of this thesis was to examine the landfill gas purification methods. Kymenlaakson Jäte has used microturbines in combined heat and power production. Hydrogen sulfide and siloxane concentrations in the landfill gas of the current purification methods were inadequate for microturbine use. The purpose was to identify the best and most feasible methods for the purification of landfill gas for Kymenlaakson Jäte.

First, methods of landfill gas purification were studied from literature. After that, short descriptions and summaries were drawn up of the various purification methods. In addition the possibility of testing new methods and ways of implementing and funding the methods were examined.

Purification methods were classified into nine categories in this thesis. On the basis of literature three new purification methods were selected as the focus of examination. These methods have not previously been used on landfill gas recovery scale. The actual tests are not included in this work. It is recommended that the method for purifying landfill gas from hydrogen sulfide be decided on the basis of test results, by comparing the results to the performance and costs of a hydrogen sulfide scrubber equipped with chemical supply. Siloxanes should be purified from landfill gas by means of membrane technology or molecular sieves. In eliminating carbon dioxide, it is recommended that a water scrubber be used.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1	JOHDANTO	5
2	KAATOPAIKKAKAASU	6
3	MIKROTURBIINI	6
4	KAATOPAIKKAKAASUN PUHDISTUSMENETELMÄT	8
	4.1 Fysikaaliset absorptiomenetelmät	9
	4.2 Kemialliset adsorptiomenetelmät	12
	4.3 Kalvoerotusmenetelmät	14
	4.4 Kondensaatio- ja paineenvaihtelumenetelmät	15
	4.5 Molekyylliseulat	16
	4.6 Kryojalostus	17
	4.7 Biologinen rikinpoisto	18
	4.8 Sähkökemialliset menetelmät	19
5	KOETESTATTAVAT PUHDISTUSMENETELMÄT	20
	5.1 Testattavat menetelmät	20
	5.2 Koejärjestelyt	20
	5.3 Testaustulokset	21
6	PUHDISTUSMENETELMIEN TALOUDELLISUUS	21
	6.1 Kansallinen energiatuki	21
	6.2 Eri puhdistusmenetelmien kustannukset	22
7	YHTEENVETO	24
	LÄHTEET	25

1 JOHDANTO

Ilmakehän muuttuminen ihmisen toiminnan seurauksena on maailmanlaajuinen ympäristöongelma. Kaatopaikoille loppusijoitettu biologisesti hajoava jäte tuottaa hapettomissa olosuhteissa kaasua, joka on pääosin metaania ja hiilidioksidia. Kasvihuonekaasupäästöjen kannalta tämä on merkittävä asia. Kaatopaikkakaasuista metaani on kaksitoista kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu kuin hiilidioksidi (Ilmasto-opas 2014). Metaanin talteenotto kaatopaikkakaasusta ja hyödyntäminen energiantuotannossa on ympäristöteko (Smith 2001).

Nykyisen kaatopaikka-asetuksen (331/2013, annettu 2.5.2013) mukaan vuoden 2016 jälkeen kaatopaikoille ei saa enää sijoittaa biohajoavaa jätettä, jossa on orgaanista hiiltä yli kymmenen prosenttia. Tulevaisuudessa kaatopaikkakaasun määrä ja laatu tulevat muuttumaan. Kaasujen määrä vähenee viiveellä samassa suhteessa kuin loppusijoitettu biohajoava jäte vähenee. Vaikkakin kaatopaikkakaasun määrä vähenee tulevaisuudessa, niin tänä päivänä loppusijoitettu jäte tuottaa kaasua eri laskentamallien mukaan vielä 30 – 40 vuotta. (Hirvonen 2013, 1.)

Kaatopaikkakaasun merkittävin haittavaikutus on sen sisältämässä rikkivedyssä ja siloksaaneissa, jos kaasua käytetään mikroturbiineissa ja lämmön talteenotossa. Rikkivety on myrkyllinen ja erittäin korrosoiva aine, joten sen poisto kaatopaikkakaasusta on välttämätöntä. Siloksaaneista puolestaan muodostuu kuumennettaessa lasimaisia silikaatteja, jotka voivat vaurioittaa mikroturbiineja ja kompressoreita. (Pulsa 2008, 23). Kymenlaakson Jäte Oy:lla on käytössä kyllästetyn aktiivihiihlen menetelmä rikkivedyn poistossa. Aktiivihiihi on kuitenkin tietyn aikavälein vaihdettava uuteen tai regeneroitava, jotta menetelmän teho säilyisi. Liian rikkiä sisältäviä kaatopaikkakaasueriä ei ole järkevää käyttää mikroturbiinissa, vaan ne poltetaan soihdussa. Soihdussa rikkivety palaa rikkidioksidiksi ja vedeksi. Aktiivihiihlen käytöllä on korkeat käyttökustannukset, eikä kaikkea kaatopaikkakaasua voida kuitenkaan hyödyntää. (Kymenlaakson Jäte 2014.)

Tämän työn tarkoituksena on löytää taloudellisesti paras mahdollinen tapa puhdistaa Kymenlaakson Jäte Oy:n Keltakankaan Jätekeskuksen tuottama kaatopaikkakaasu rikkivedystä ja siloksaaneista. Puhdistettu kaasu on tarkoitus käyttää mikroturbiineissa sähkön ja lämmön tuottoon.

2 KAASTOPAIKKAKAASU

Eri lähteiden mukaan kaatopaikkakaasu sisältää metaania (CH₄) 35 – 60 %, hiilidioksidia (CO₂) 35 – 50 % sekä muita epäpuhtauksia, kuten rikkivetyä (H₂S), vettä (H₂O), typpeä (N₂), siloksaaneja, VOC-yhdisteitä (haihtuvia orgaanisia yhdisteitä) sekä halogenoituja hiilivetyjä. Eri yhdisteitä on monissa tapauksissa yli sata. (Hirvonen 2010, 12; Rasi 2009, 10; Pula 2008, 22; Karttunen 2007, 28). Kaatopaikkakaasu voi kuitenkin sisältää lähes kaikkia mahdollisia kaasumaisia aineita, sillä aikaisemmin kaatopaikkaan on voitu sijoittaa lähes kaikenlaista jätettä, aina jätevedenpuhdistamon lietteestä teollisuusliuottimiin.

Mikroturbiinikäyttöä varten kaatopaikkakaasusta pitää puhdistaa vähintään vesi ja rikkivety pois. Kannattavaa on myös puhdistaa hiilidioksidi, siloksaanit ja typpi. Hiilidioksidi ja typpi heikentävät kaasun lämpöarvoa ja muut epäpuhtaudet voivat aiheuttaa vaurioita puhdistus- ja painelaitteistossa sekä lopullisessa käytössä lamellikompressorissa, mikroturbiinissa ja pakokaasulämmönvaihtimessa.

3 MIKROTURIINI

Mikroturbiinilaitoksen avulla kaatopaikalta kerätystä kaatopaikkakaasusta saadaan tuotettua sähkö- ja lämpöenergiaa. Mikroturbiinitekniikka mahdollistaa kaatopaikkakaasun hyödyntämisen alhaisilla käyttö- ja huoltokustannuksilla. Kaatopaikkakaasun energiasta pystytään muuttamaan 29 % sähköenergiaksi ja 49 % lämpöenergiaksi.

Kymenlaakson Jäte Oy:llä Anjalankosken Jäteasemalla on käytössä kolme Capstone CR65 -mikroturbiinia ja lisäksi on olemassa varaus kahdelle lisää. Mikroturbiinien rinnankytkentä mahdollistaa laitoksen mukauttamisen vallitseviin tarpeisiin ja lisäkapasiteetin lisääminen on helppoa. Laitosta voidaan ajaa laajalla tehoalueella (n. 35 – 195 kW) hyötysuhteen kuitenkin juurikaan muuttumatta. Mikroturbiinit on rakennettu siirrettävään rakennukseen, jossa on omat tilat sekä paineenkorotukselle että turbiineille. Kompressoritila on Atex -tilaa (tilaluokka 2). Näin saavutetaan, joustavuuden lisäksi korkea laitoksen käytettävyyden taso myös huoltotilanteiden ajaksi. Paineenkorotus (n. 5 bar) toteutetaan kolmella rinnankytketyllä lamellikompressoriyksiköllä Hydrovane 07G (707). Turbiinissa poltettavan kaasun laatuvaatimustavoitteet on esitetty taulukossa 1 ja mikroturbiinien ja kompressorien ominaisuudet taulukossa 2.

Taulukko 1. Mikroturbiinin polttokaasun vaatimukset (Sarlin 2010).

Ominaisuus	Arvo
Metaanipitoisuus	40 – 65 %
Kaasunpaine	>4,5 bar
Vesipitoisuus	0 %
Öljypitoisuus	<2 ppm
Pienhiukkaset	<10 µm
Rikkivetypitoisuus	<5000 ppm lämmönvaihtimelle
Siloksaanit	< 5 ppb
Lämpötila	< 50 °C

Taulukko 2. Capstone CR65 -mikroturbiinien ja Hydrovane 07G (707) kompressorien ominaisuuksia (Sarlin 2010).

Mikroturbiinit	Yksikkö ja laatu
- hyötysuhde	29 %
- sähköteho	65 kW
- paino	750 kg
- pakokaasuvirta	0,49 kg/s
- pakokaasun lämpötila	309 °C
- kierrosnopeus	9600 rpm
- mitat: leveys/pituus/korkeus	76 cm/190 cm/180 cm
Kompressorit	
- tuotto	75 m ³ /h
- maksimipaine	7 bar
- nimellisteho	7,5 kW
- kierrosluku	1450 rpm

Mikroturbiineista saadaan yhteensä 195 kW sähköteho. Kaasunpuhdistimena on Kromschöder ja lisäksi on AR -hienosuodatin. Lämmön talteenotto tapahtuu

ZnFe -materiaalista tehdyllä pakokaasulämmönvaihtimella, jonka lämpöteho 335 kW.
(Sarlin 2010.)

4 KAATOPAIKKAKAASUN PUHDISTUSMENETELMÄT

Menetelmiä kaatopaikkakaasun puhdistamiseksi polttokelpoiseksi kaasuksi tunnetaan ja on käytössä eri puolilla maailmaa useita. Taulukossa 3 on koottuna yhteen eri yhdisteiden tyypillisimmät puhdistustavat. Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan eri menetelmiä tarkemmin.

Taulukko 3. Eri yhdisteiden tyypillisimmät puhdistustavat.

Yhdiste	Puhdistustapa
Hiilidioksidi (CO ₂)	absorptio, adsorptio, kalvotekniikka, kryotekniikka, PSA, TSA
Typpi (N ₂)	kalvotekniikka, kryotekniikka
Happi (O ₂)	kalvotekniikka, kryotekniikka
Rikkivety, rikkiyhdisteet (H ₂ S) (S ²⁻)	absorptio, adsorptio, rautayhdisteet, biosulfurex, natriumhydroksidipesu, sähkökemiallinen, molekyyliseulat
Halogenoidut yhdisteet	aktiivihiili, adsorptio, molekyyliseulat
Siloksaanit: Heksametyyldisiloksaani (C ₆ H ₁₈ Si ₂ O), Oktametyylisyklotetrasiloksaani (C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄), Dekametyylisyklopentasiloksaani (C ₁₀ H ₃₀ Si ₅ O ₅)	aktiivihiili, kosteuden poiston mukana, adsorptio, molekyyliseulat, kryotekniikka
Kosteus	lämpötilan lasku alle kastepisteen
Mekaaniset epäpuhtaudet	mikrosuodatus

4.1 Fysikaaliset absorptiomenetelmät

Vesipesu kolonneissa

Vesipesumenetelmässä metaani voidaan erottaa muista kaasuista vesikolonneissa, missä paine on noin 7 – 8 baaria. Kaasujen liukoisuus nesteisiin vaihtelee lämpötilan ja paineen mukaan. Kaasuista hiilidioksidi (CO_2) ja rikkivety (H_2S) absorboituvat veteen hyvin. Veteen sitoutunut hiilidioksidi muodostaa hiilihappoa (H_2CO_2). Hiilidioksidi vapautuu, kun painetta lasketaan. Samaa vesimassaa voidaan pitää jatkuvassa kierrossa. Regeneroinnissa veteen mahdollisesti pieninä määrinä liuennut metaani on myös mahdollista kerätä talteen ja kierrättää takaisin prosessiin. Siloksaanit eivät ole vesiliukoisia.

Metaani (CH_4) pitää kuivata vesipesuprosessin jälkeen. Kuivaus voidaan tehdä, joko jäädyttämällä kaasua niin paljon, että vesihöyry tiivistyy tai käyttämällä kaasun kuivaukseen tarkoitettuja absorptiokolonneja. Vesipesutekniikka on käytössä kaikissa suomalaisissa jalostuslaitoksessa, jotka tuottavat liikennebiokaasua julkisille tankkausasemille (Biokaasuauto). Kuva 1 on Suomenojan biokaasujalostamosta, jonka toiminta perustuu vesipesutekniikkaan.

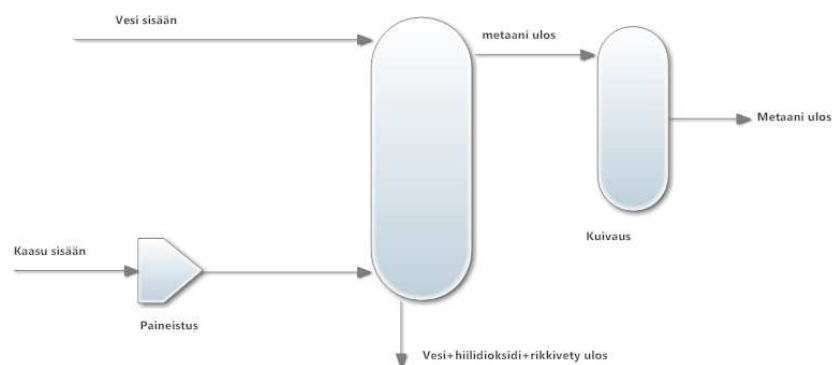


Kuva 1 Suomenojan vesipesutekniikkaan perustuva kaasun puhdistusyksikkö (Gasum).

Jos vettä ei regeneroida, se käytetään absorptioprosessissa kerran, jonka jälkeen se korvataan uudella vedellä. Hiilidioksidi voidaan erottaa vedestä paineen laskemisen lisäksi myös johtamalla siihen ilmaa. (Jönsson 2003; Petersson 2009). Kuvassa 2 on kaaviokuva prosessista ilman veden regenerointia.

Hiilidioksidi ja rikkivety eivät liukene veteen yhtä hyvin kuin orgaanisiin liuottimiin, joten vedenkulutus suhteessa puhdistuskapasiteettiin on vesiabsorptiossa suhteellisen korkea, erityisesti jos kaatopaikkakaasussa on runsaasti rikkivetyä (Petersson 2009). Vesiabsorptiolaitteistoissa ongelmia voi aiheuttaa orgaanisen kasvuston aiheuttama absorptiokolonnin täytekappaleiden tukkeutuminen (Persson 2006).

Vesiabsorptio on yksinkertainen, melko edullinen ja vakiintunut menetelmä hiilidioksidin poistamiseen kaatopaikkakaasusta (Läntelä 2007, 38). Lisäksi hyvin hallitussa prosessissa metaanihävikki voi olla pienempi kuin 2 %. Jos veden regenerointia tarvitaan, menetelmän energiankulutus kasvaa. Vesiabsorptio on erityisen kannattavaa kohteissa, joissa vettä on tarjolla edullisesti eikä vettä tarvitse regeneroida, kuten jätevedenpuhdistamoilla. Vesiabsorptio on käytetyin kaasunpuhdistusmenetelmä ja puhdistuslaitteistoja on kaupallisesti saatavilla eri kapasiteeteille monelta eri valmistajalta (Petersson 2009). Suomessa valmistajia ovat mm. Sarlin Oy, Metener Oy, Suomen Höyrytys OY ja Metaenergia Oy sekä 2015 tulossa markkinoille Jahotec Oy ja Elbio Ky.



Kuva 2. Kaatopaikkakaasun puhdistaminen vesiabsorptiolla ilman veden regenerointia. (Ahonen 2010, 19, muokattu)

Fysikaalinen absorptio kemikaalipesulla

Kemikaalipesu absorptiossa veden sijaan käytetään kemikaalia, joka tehokkaasti absorboi hiilidioksidia ja rikkivetyä. Kaasujen liukoisuus vaihtelee lämpötilan ja paineen mukaan. Pesuliuos luovuttaa sitomansa yhdisteet, kun liuosta lämmitetään 80 °C:een.

Hiilidioksidin erottamiseen kaatopaikkakaasusta voidaan käyttää myös orgaanisia liuottimia, kuten polyetyleeniglykolia. Tällöin kyse on fysikaalisesta absorptiosta. Polyetyleeniglykolin kauppanimiä ovat mm. Selexol ja Genosorb. Prosessi on samanlainen kuin vesiabsorptiossa, mutta hiilidioksidi ja rikkivety liukenevat paremmin orgaanisiin liuottimiin kuin veteen. Tämän vuoksi prosessi kuluttaa vähemmän absorptioliuosta ja energiaa. Orgaanisen liuottimen regenerointi rikkivedystä vaatii kuitenkin paljon energiaa, joten on suositeltavaa poistaa rikkivety kaatopaikkakaasusta ennen absorptiota. Orgaanisia liuottimia käyttämällä on mahdollista erottaa kaatopaikkakaasusta samalla myös vesi, typpi, siloksaanit ja halogenoidut hiilivedyt, joita voi esiintyä erityisesti kaatopaikkakaasussa. Polyetyleeniglykoliliuos voidaan regeneroida samaan tapaan kuin vesiabsorptiossa käytetty vesi. (Ahonen 2010, 19).

Muita orgaanisia liuottimia ovat alkoholiamiinit kuten monoetanoliamiini (MEA) ja metyyliidietanoliamiini (MDEA). Kyseessä on kemiallinen absorptio, joten hiilidioksidi reagoi kemiallisesti liuottimen sisältämien yhdisteiden kanssa. Reaktio on selektiivinen, joten lähes kaikki hiilidioksidi voidaan erottaa kaatopaikkakaasusta, ja metaanihävikki on pieni, jopa alle 0,1 %. Alkoholiamiineita käytettäessä rikkivety poistetaan yleensä ennen absorptiota. Kemikaali regeneroidaan käänteisellä kemiallisella reaktiolla yleensä lämmön tai alipaineen vaikutuksesta, mikä vaatii suhteellisen paljon energiaa (Ahonen 2010, 20).

Reaktiomekanismit käytettäessä MEA -menetelmää hiilidioksidin ja rikkivedyn poistamisessa. Hiilidioksidin reaktio amiiniliuksissa on huomattavan monimutkainen ja sitä ei ole täysin ratkaistu. Kuitenkin on yleisesti hyväksytty seuraavanlaiset yleisreaktiot hiilidioksidin ja amiinin (RNH₂) kuten monoetanoliamiini (MEA) kanssa.



MEA:n ja rikkivedyn välinen reaktio on palautuva ja hetkellinen. Rikkivety reagoi protonin siirtoreaktiona MEA:n kanssa. Al-Baghli et al., ovat osoittaneet reaktion seuraavanlaiseksi.



(Kasikamphaiboon 2013.)

4.2 Kemialliset adsorptiomenetelmät

Adsorptio aktiivihiileen

Kaasumolekyylien adsorptio aktiivi- tai biohiileen vaihtelee ympäröivän paineen mukaan. Hiilidioksidi ja pienet määrät muita kaasuja adsorboituvat aktiivi- tai biohiileen korkeassa paineessa (4 – 10 bar) hyvin. Paineen laskemisella voidaan aktiivi- tai biohiili regeneroida. Yleensä rikkidioksidi ja vesi on poistettava ennen aktiivihiihkäsittelyä, sillä ne heikentävät aktiivihiihen adsorbointikykyä huomattavasti. Rikkivedyn adsorptio aktiivihiiheen on hyvä. Jos rikkivetyä on kaatopaikkakaasussa paljon, niin aktiivihiihen kokonaisadsorptiokyky heikkenee nopeasti.

Siloksaanien adsorptiokykyyn vaikuttaa adsorbentin huokoskokojakauma ja siloksaanimolekyylien koko (Gislon 2013; Oshita 2010). Aktiivihiihi toimii hyvin siloksaaneista oktametyylitetrasiloksaaniin ja dekametyylisyklopentasiloksaaniin, mutta heikosti heksametyylisiloksaaniin. Heksametyylisiloksaanille parempi adsorbentti on silikageeli. (Nam 2013.)

Rikkivety voidaan adsorboida aktiivihiiheen. Reaktion nopeuttamiseksi ja kapasiteetin kasvattamiseksi kyllästettyä aktiivihiihtä voidaan käyttää rikkivedyn muuttamiseen katalyyttisesti rikiksi ja vedeksi. Tällöin aktiivihiihi on kyllästetty esimerkiksi kalsiumkarbonaatilla (K_2CO_3). Rikillä täytynyt aktiivihiihi voidaan joko regeneroida tai vaihtaa uuteen. Rikkivedyn erotusta kyllästetyllä aktiivihiihellä käytetään usein ennen hiilidioksidin poistamista PSA -prosessilla. (Persson 2006.) Aktiivihiiheen rinnastettava biohiili, jota tuotetaan pyrolyysimenetelmällä, on myös käyttökelpoinen rikkivedyn adsorptiossa (Guofeng 2012).

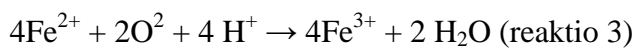
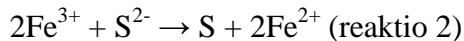
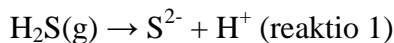
Rautaoksidin/rautahydroksidin lisäys

Rikkivetyä voidaan poistaa kaatopaikkakaasusta johtamalla kaasua rautaoksidia (Fe_2O_3) tai rautahydroksidia ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) sisältävän materiaalin läpi, jolloin rikkivety reagoi rautaoksidin tai rautahydroksidin kanssa muodostaen rautasulfidia (FeS). Materiaali voi olla esimerkiksi hapetettua teräsvillaa tai puulastuja jotka on päällystetty rautaoksidilla tai rautahydroksidilla. Kun materiaali on kyllästynyt, se voidaan regeneroida tai vaihtaa. Regeneroinnissa hapetetaan ilmalla rautaoksidi tai rautahydroksidi ja rikki voidaan ottaa talteen (Persson 2006).

Haapajärven biokaasukelossa käytetään menestyksellisesti laudasta tehtyä välipohjaa rikkivedyn vähentämiseksi prosessikaasusta (Heinonen 2014). Puuhaketta voidaan käyttää myös rikkivedyn vähentämiseksi. Puuhakkeen tehoa voidaan lisätä rautaoksidilla (Fe_2O_3) (Wellinger 2007, 20.)

Rikin pelkistys hapella ja raudalla magnesiumkatalyytillä

Rikki voidaan pelkistää hapella rikkivedystä lisäämällä rautaa (Fe) ja magnesiumoksidia (MgO). Reaktio tapahtuu normaalipaineessa ja huoneenlämpötilassa. Katalyyttinä Fe^{3+} on heterogeeninen ja toimii rikkivedyn hajottamisessa hyvin, koska hapellisissa olosuhteissa katalyytti palautuu. Seuraavissa reaktiossa on esitetty hapetuksen vaiheet (reaktiot 1 - 3) ja lopullisena yhtälönä voidaan kirjoittaa rikkivedyn hajotusreaktio (reaktio 4)



Kokonaisreaktio



Menetelmää on käytetty onnistuneesti keraamisissa kennostoissa, jotka on sijoitettu kolonniin ja kaasua on johdettu tämän kolonnin kautta. (Rakmak 2010.)

Rautakloridin lisäys

Kaatopaikkakaasun sisältämän rikkivedyn määrää voidaan vähentää myös lisäämällä kaasureaktoriin rautakloridia (FeCl_3). Tällöin rautaionit (Fe^{2+}) reagoivat sulfidi-ionien (S^{2-}) kanssa muodostaen lähes liukenematonta rautasulfidia (FeS), joka voidaan poistaa reaktorista. Rautakloridia lisäämällä rikkivedyn pitoisuus voidaan laskea 100 - 150 ppm:iin. (Ahonen 2010, 21).

Natriumhydroksidipesu

Natriumhydroksidipesussa vesiliuoksen sisältämä natriumhydroksidi (NaOH) reagoi kaatopaikkakaasussa olevan rikkivedyn kanssa muodostaen natriumsulfidia (Na_2S) tai natriumvetysulfidia (NaHS). Molemmat ovat liukenemattomia suoloja, joten regenerointi ei ole mahdollista (Persson 2006). Natriumhydroksidipesu on vanhin menetelmä rikkivedyn poistoon, eikä sitä juuri enää käytetä, koska lopputuotteen syövyttävyyden vuoksi prosessilla on korkeat tekniset vaatimukset (Petersson 2009).

Kemiallinen absorptio amiini- tai metanolipesulla

Kaatopaikkakaasua voidaan jalostaa amiini- tai metanolipesulla. Molemmat menetelmät vaativat korkean paineen 10 – 80 bar. Amiinipesun (RNH_2) lämpötila 30 – 70 °C ja metanolipesu (CH_3OH) -60 – -20 °C. Amiinipesu tapahtuu kaksivaiheisena ja on tehottomampi, eikä sovi korkeille rikkivetypitoisuuksille. Metanolipesulla saadaan kaasusta tarkemmin hiilidioksidi ja rikkivety poistettua ja erillisinä fraktioina. (Munder 2010.)

4.3 Kalvoerotusmenetelmät

Membraanisuodatus perustuu siihen, että erikokoisilla molekyyileillä on erilainen läpäisevyys suhteessa membraaniin (Turkki 2014). Raakakaasu kulkee membraanin toisella puolella. Kaasun sisältämä hiilidioksidi läpäisee membraanin, kun taas metaani pysyy membraanin toisella puolella. Membraanisuodatus on joko erotusprosessi, jossa membraanin kummallakin puolella on kaasufaasi, tai absorptioprosessi, jolloin membraanin toisella puolella on nestettä, joka absorboi membraanin läpäisevät yhdisteet. Membraanisuodatuksella voidaan erottaa kaasusta hiilidioksidia ja rikkivetyä. Membraanin laadun ja kaasun laadun lisäksi prosessiin vaikuttavat paine sekä kaasun

lämpötila. Membraanit toimivat joko alle 20 baarin paineessa tai 8 – 10 baarin paineessa Membraanisuodatuksella on päästy 91 – 94 % metaanipitoisuuksiin kaasussa. Membraanisuodatuksen tehokkuutta voidaan parantaa kasvattamalla membraanin kokoa tai käyttämällä useita membraaneja sarjassa. Kaasu kuivataan ja kompressoidaan. Yleensä rikkivety poistetaan kaasusta aktiivihieillä ennen membraanisuodatusta. (Ahonen 2010, 20.) Kaatopaikkakaasun puhdistuksessa voidaan käyttää erilaisia membraaneja. Membraanityyppejä ovat: nestemäiset membraanit, metallimembraanit, keraamiset membraanit ja polymeerimembraanit (Pimiä 2014, 30).

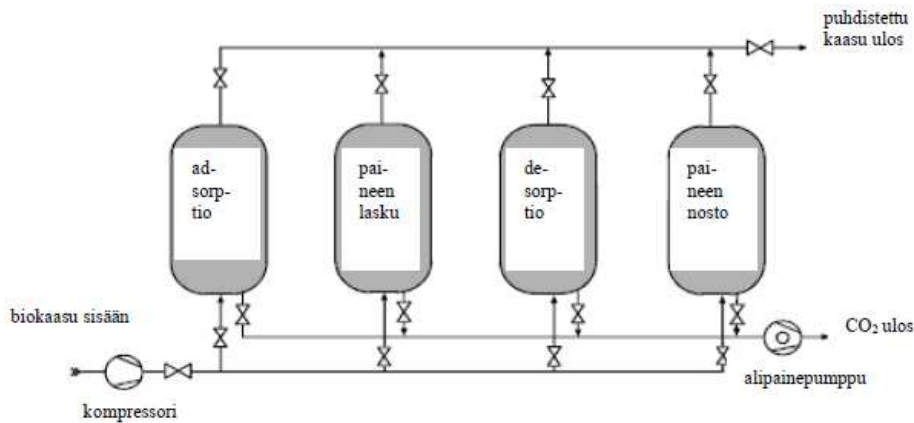
Kalvoilla tapahtuva mikroilmastus on uudehko luotettava menetelmä johtaa turvallisesti happea anaerobisiin reaktioihin. Polydimetyylisilikoni (PDMS) kalvoputket soveltuvat kaasujen diffuusion. Tällä menetelmällä voidaan mm. hapettaa rikkivetyä rikiksi tai rikkihapoksi riippuen käytettävän energian määrästä. Reaktiot 1 ja 2. (Wathsala 2014.)



4.4 Kondensaatio- ja paineenvaihtelumenetelmät

Paineenvaihteluadsorptiossa adsorptio tapahtuu korkeassa paineessa ja adsorbenttien regenerointi eli desorptio tapahtuu painetta laskemalla. Raakakaasu johdetaan paineistettuun kolonniin sen alaosasta, hiilidioksidi ja muut epäpuhtaudet kiinnittyvät adsorptiomateriaalin pinnalle ja puhdistettu kaasu poistuu kolonnin yläosasta (kuva 3). Ennen kuin adsorptiomateriaali on täysin kyllästynyt, se regeneroidaan ja kaasu johdetaan seuraavaan kolonniin. PSA -prosessissa on yleensä neljä tai useampia kolonneja rinnakkain. Ainakin yksi kolonni on adsorptiovaiheessa, yksi desorptiovaiheessa, ja kahdessa painetta joko lasketaan tai nostetaan. Puhdistettu kaasu sisältää yli 97 % metaania. Adsorptiomateriaalin regeneraation aikana painetta lasketaan vaiheittain. Jos paineenlaskuvaiheessa vapautunut kaasu sisältää hiilidioksidin lisäksi metaania, se kierrätetään takaisin prosessiin, jotta kaikki metaani saadaan talteen. Lopuksi kaasusta erotettu hiilidioksidi johdetaan ilmakehään, jolloin myös pieniä määriä metaania voi päästä hiilidioksidin mukana ilmakehään. (Ahonen 2010, 19.)

PSA -prosessilla kaatopaikkakaasusta on mahdollista poistaa hiilidioksidin lisäksi vesi, partikkelit, rikkivety, siloksaanit ja halogenoidut yhdisteet. Kaatopaikkakaasun ominaisuuksista riippuen voi kuitenkin olla kannattavampaa poistaa osa epäpuhtauksista ennen PSA -prosessia, koska esimerkiksi rikkivety voi kyllästyä adsorptiomateriaalin ja kosteus vahingoittaa sen koostumusta. (Ahonen 2010, 19.)



Kuva 3. Paineenvaihteluadsorptiossa kaatopaikkakaasun sisältämä hiilidioksidi kiinnittyy korkeassa paineessa adsorptiomateriaalin pintaan. Adsorptiomateriaali regeneroidaan painetta laskemalla. (Ahonen 2010, 20.)

4.5 Molekyyliseulat

Synteettisesti haluttuun huokoskokoon valmistettuja zeoliitteja kutsutaan molekyyliseuloiksi, johtuen niiden ominaisuudesta erotella eri molekyylejä molekyylin halkaisijaan perustuen. Zeoliitit ovat luonnossa esiintyviä alkali- ja maa-alkalimetallien alumiinisilikaatteja. Esimerkiksi 3A-molekyyliseula adsorboi halkaisijaltaan alle 3Å kokoisia molekyylejä (vesi, ammoniakki, vety), mutta suuremmat molekyylit eivät adsorboidu. (Kwfilter.)

Molekyyliseuloja voidaan käyttää mm. ilmankuivauksessa, jossa niillä päästään huomattavasti silikageeliä ja aktivoitua alumiinioksidia alempaan kastepisteeseen. Kuivauksessa käytettävät molekyyliseulat ovat yleensä tyyppiä 3A – 5A. Kuivaussovellusten lisäksi molekyyliseuloja voidaan käyttää esimerkiksi rikkiyhdisteiden (rikkivety ja merkaptanit) poistoon kaatopaikkakaasusta. (Kwfilter.)

Venture-yrityksen menetelmässä puhdistaa kaasu siloksaaneista käytetään ensimmäisessä vaiheessa molekyylliseuloja sekä erityyppisiä selektiivisiä adsorbentteja, kuten aktivoitua alumiinioksidia ja silikageeliä (Venture 2009; Ricaurte Ortega 2009).

4.6 Kryojalostus

Kaatopaikkakaasu voidaan puhdistaa hiilidioksidista ja typestä kryotekniikan avulla. Metaanin kiehumispiste on normaalissa ilmanpaineessa $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, kun taas hiilidioksidi kiehuu jo $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Kryojalostuksen lopputuotteena tulee nestemäistä kaasua ja nestemäistä hiilidioksidia. Kryojalostus sopii hyvin kaatopaikkakaasun jalostamiseen, sillä se on ainut jalostusmenetelmä, jolla typpi ja happi saadaan erotettua raakakaasusta. (Biokaasuauto.)

Hiilidioksidi voidaan erottaa kaasusta jäädyttämällä kaasuseosta korotetussa paineessa, koska metaanin kiehumispiste on $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja hiilidioksidin $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Raakakaasu siis jäädytetään kunnes hiilidioksidi tiivistyy. Prosessissa erotettu nestemäinen hiilidioksidi voidaan käyttää muissa käyttökohteissa. Metaani voidaan poistaa prosessista joko kaasuna tai nesteenä. Typen kiehumispiste on vielä matalampi kuin metaanilla, joten metaanin tiivistyessä myös typpi voidaan erottaa siitä. Tämä on etu etenkin kaatopaikkakaasua puhdistettaessa, koska se sisältää usein typpeä. Jotta jäätymiseltä ja muilta ongelmilta prosessissa vältyttäisiin, vesi ja rikkivety tulee poistaa kaatopaikkakaasusta ennen sen jäädyttämistä. (Ahonen 2010, 21.)

Kryotekniikalla voidaan poistaa kaatopaikkakaasusta myös siloksaaneja. Jäädyttämällä kaatopaikkakaasu $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan siloksaaneista on pystytty poistamaan 26 % ja jopa 99 % kun kaatopaikkakaasu on jäädytetty $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan. Kryotekniikka on suhteellisen uusi menetelmä kaasun puhdistukseen. Vuonna 2006 Yhdysvaltoihin Kaliforniaan valmistui ensimmäinen kryotekniikalla kaatopaikkakaasua puhdistava kaupallisen kokoluokan laitos. Vuoden 2009 alusta Alankomaissa on toiminut kryotekniikkaa hyödyntävä pilottilaitos, jonka lopputuote on nestemäinen metaani. (Ahonen 2010, 21.)

Kryojalostusprosessi jaetaan neljään vaiheeseen.

1. Kaatopaikkakaasu jäädytetään ja siitä poistetaan vesi ja epäpuhtaudet.
2. Kaatopaikkakaasua jäädytetään edelleen ja suodatetaan katalysaattorissa, joka absorboi rikkivedyn, siloksaanit ja muut epäpuhtaudet.
3. Puhdistetusta kaatopaikkakaasusta erotetaan hiilidioksidi nestemäiseen muotoon (LCO₂), joka on niin puhdasta, että se voidaan myydä tuotekaasuna edelleen.
4. Kaatopaikkakaasu muuttuu nestemäiseen muotoon (LBG) kun taas muut kaasut kuten happi ja typpi erotetaan kaasumuodossa. (Biokaasuauto.)

4.7 Biologinen rikinpoisto

Rikkivedynpoistoon soveltuu bakteeri *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11, mutta menetelmä ei ole kovin helppo, sillä bakteerin käsittely prosessissa on vaikeaa (Lee 2006).

Myös *Thiobacillus* -ryhmään kuuluvia mikro-organismeja voidaan käyttää hapettamaan rikkivetyä rikiksi ja rikkidioksidiksi. Ne käyttävät hiilidioksidia hiilen lähteenään. Yksinkertaisimmillaan kaasukolonnein lisätään ilmaa tai happea noin 2 – 6 % kaasusta. Biologisella rikinpoistolla rikkivedyn määrä voi vähentyä 95 %, jopa alemmaksi kuin 50 ppm. Prosessiin vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötila, reaktioaika ja lisätyn ilman määrä ja paikka. Lisättäessä ilmaa kaasukolonnein tulee välttää yliannostusta, koska metaani on räjähdysherkkä 5 – 15 % pitoisuuksina ilmakehässä. Lisätty happi tulee myöhemmin poistaa kaasusta, jotta sitä voitaisiin käyttää polttoaineena. Rikkivetyä voidaan poistaa biologisesti myös suodattimilla, joihin mikro-organismit ovat kiinnittyneinä. Tällöin reaktorista poistuva kaasu johdetaan suodattimen läpi vastavirtaan ravinteita sisältävän veden kanssa. (Ahonen 2010, 21.)

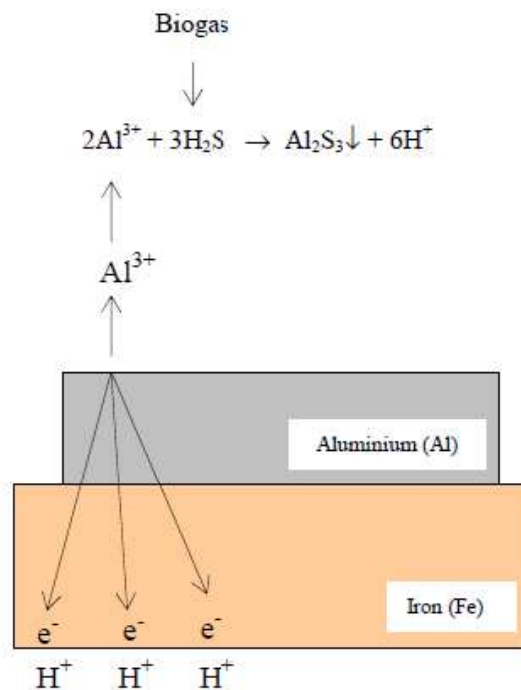
Kaupallinen biologinen rikkivedynpoisto menetelmä on DMT Biosulfurex®. Rajoite-
tuissa hapellisissa olosuhteissa *Thiothrix*- ja *Thiobacillus*-bakteerit hapettavat rikkivedyn rikiksi ja sulfaatiksi tai rikkihapoksi riippuen prosessiolosuhteista. Rikkivedyn poistaminen tehokkaasti edellyttää prosessilta hapen lisäystä, bakteerien ravinteita ja bakteerien kasvualustaa. (Dirske.)

DMT-prosessissa kaasu johdetaan vastavirtaperiaatteella pakattuun pystysuoraan kolonniin. Pakkausmateriaali lisää kaasun kontaktipintaa bakteerien kasvualustan ja hapen kanssa. Kolonnissa happi saadaan paineistetusta ilmasta ja ilmavirran määrää säädetään automaattisesti kolonniin syötettävän kaatopaikkakaasun mukaan, huomioiden kaatopaikkakaasussa oleva hapen määrä. Ravinteita syötetään bakteereille kolonnin yläosasta tarpeen mukaan. Ravinteiksi bakteereille sopii mm. kaatopaikan suotovedet. (Dirske.)

DMT Bio-Sulfurex® prosessin etu on hyvä hyötysuhde. Rikkivedyn puhdistusteho on jopa 10 000 ppm pitoisuuksilla yli 95 %. Prosessi ei tarvitse kemikaaleja eikä jätteen jälkikäsittelyä tai kuljetusta ja on turvallinen. Ei poista siloksaaneja. (Dirkse.)

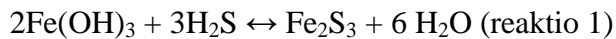
4.8 Sähkökemialliset menetelmät

Rikkivety voidaan poistaa myös Al^{3+} -ionin avulla. Al^{3+} -ioni voidaan muodostaa suolaisessa liuoksessa, missä on alumiini ja rautalastuja. Tutkimuksissa on todettu, että rautalastujen ylimäärä tehostaa alumiinin toimintaa rikin poistajana. Raudan ja alumiinin lähteenä voidaan käyttää lastumaisia metallijätteitä. (Tjokorda 2014.)



Kuva 5. Kaavakuva alumiini-ionin (Al^{3+}) reaktiosta kaatopaikkakaasun rikkivedyn (H_2S) kanssa. Alumiini-ioni on syntynyt alumiinilastun galvaanisesta kytkennästä rautalastujen kanssa. (Tjokorda 2014.)

Galvaanisessa kytkennässä muodostuu myös rautahydroksidia, joka reagoi hyvin rikkivedyn kanssa muodostaen rautasulfidia reaktion 1 mukaisesti (Tjokorda 2014).



5 KOETESTATTAVAT PUHDISTUSMENETELMÄT

5.1 Testattavat menetelmät

Mahdollisimman edullisen rikkivedyn poistomenetelmän selvittämiseksi on syytä tutkia kahta kirjallisuudesta löytynyttä menetelmää. Ensimmäinen kannattaa testata puuhakkeen ja raudan sekoitusta suodatinpanoksessa ja toisena samanlaisena testinä rauta- ja alumiinilastuseoksen soveltuvuutta kaatopaikkakaasun puhdistamiseksi rikkivedystä. Kolmantena testattavana on syytä testata aktiivihiilen korvaaminen biohiilellä ja sen soveltuvuus myös siloksaanien adsorbtiioon.

5.2 Koejärjestelyt

Kymenlaakson Jätteen laitteistot eivät suoraan sovellu testien tekoon. Laitteistoihin tulee tehdä sellaisia muutoksia, että suodatin panokseen on helppo vaihtaa tutkittavia adsorbentteja. Lisäksi on pystyttävä määrittämään luotettavasti rikkivety- ja siloksaanipitoisuudet raakakaasusta ja suodatinpanoksen jälkeen. Pitoisuusmäärittämisä tulee tehdä vähintään kuuden tunnin välein ja testausajojen tulee olla riittävän pitkäkestoisia. Vähintään pari vuorokautta, jotta voidaan riittävästi selvästi nähdä adsorbenttien tehon kesto ajan funktiona.

Koejärjestelyjen onnistumiseksi Kymenlaakson Jätteen kannattaa etsiä puhdistusmenetelmiin erikoistunutta yhteistyökumppania, jolla on kokemusta laitteistojen rakentamisesta. Laitteistot tulee rakentaa atex-tilana (tilaluokka 2). Yhteistyökumppanille koetuloksilla voi olla kaupallista merkitystä. Yhteistyökumppanin kanssa on mahdollista saada taloudellista tukea koejärjestelyjen tekoon ja yhdessä toimien on myös mahdollista hakea tukirahoitusta.

Raakakaasun ja puhdistetun kaasun analyysijä voi kysyä kaupallisten yritysten lisäksi myös Oulun yliopiston Teknillisen tiedekunnan Lämpö- ja diffuusioteknikan tutki-

musryhmältä Auli Turkilta, joka BioE-logian seminaarissa tarjoutui tekemään kaasuanalyysijä yritysten näytteistä (Turkki 2014).

5.3 Testaustulokset

Tämän opinnäytetyön aikataulussa testejä ei ehditä tehdä. Testit voivat viedä yhteistyösopimusten teosta, laitteiston suunnittelusta, atex-tilan hyväksymisestä, laitteiston rakentamisesta ja rahoituspäätöksistä johtuen vähintään puoli vuotta. Testaustulokset kannattaa julkaista omana työnään.

6 PUHDISTUSMENETELMIEN TALOUDELLISUUS

6.1 Kansallinen energiatuki

Työ- ja elinkeinoministeriö voi hankekohtaisen harkinnan perusteella myöntää yrityksille, kunnille ja muille yhteisöille energiatukea sellaisiin ilmasto- ja ympäristömyönteisiin investointi- ja selvityshankkeisiin, jotka edistävät 1) uusiutuvan energian tuotantoa tai käyttöä, 2) energiansäästöä tai energiantuotannon tai käytön tehostamista 3) vähentävät energian tuotannon tai käytön ympäristöhaittoja. Energiatuen myöntämiseen sovelletaan yleislakina valtionavustuslakia (688/2001). Tuen talousarvion mukaisesta myöntämisestä, maksamisesta ja käytöstä säädetään tarkemmin energiatuen myöntämisen yleisistä ehdoista annetulla valtioneuvoston asetuksella (1063/2012). Asetuksessa määritellään muun muassa tuen hakemisesta, hyväksyttävistä kustannuksista ja tuen maksamisesta. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

Tuen ensisijaisena tavoitteena on vaikuttaa investoinnin käynnistymiseen parantamalla sen taloudellista kannattavuutta ja pienentämällä uuden teknologian käyttöönottoon liittyviä taloudellisia riskejä. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

Uusiutuvan energian käyttöön liittyviä investointeja, joita voidaan tukea, ovat mm. pienet lämpökeskukset, pienet sähköntuotantohankkeet, polttoaineen tuotantohankkeet, uuden teknologian demonstraatiohankkeet. Energian säästöä ja energiankäytön tehostamista sekä uusiutuvan energian käyttöä koskevia tuettavia selvityshankkeita ovat energiakatselmukset ja energia-analyysit. Tuettavia hankkeita eivät ole tavanomaiset liiketoiminnan perustamis-, laajennus-, kannattavuus-, kehitys-, suunnittelu-, markkinointi- tai testausselvitykset. Energiatukea ei pääsääntöisesti myönnetä

hankkeille, jotka kuuluvat päästökauppalaan (311/2011) piiriin. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

Energiatuen osuus hyväksyttävistä kustannuksista voi olla energiatuen myöntämisen yleisistä ehdoista annetun valtioneuvoston asetuksen (1063/2012) mukaan enintään mm: uusiutuviin energialähteisiin ja energiatehokkuuteen liittyvät investoinnit, uusi teknologia 40 %, uusiutuviin energialähteisiin liittyvät ja energiatehokkuuteen liittyvät investoinnit, tavanomainen teknologia 30 % ja muut energiantuotannon ympäristöhaittoja vähentävät investoinnit 30 %. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

Ohjeellisia tukiprosentteja hyväksyttävistä kustannuksista vuodelle 2014 ovat mm. seuraavat: kaatopaikkakaasuhankkeet 15 – 20 % ja biokaasuhankkeet 20 – 30 %. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

Tukea sekä tuen maksatusta tulee hakea työ- ja elinkeinoministeriön vahvistamilla lomakkeilla, joista ilmenevät myös ohjeet hakemuksen tekemiselle sekä tarvittavat liitteet. Tukea tulee hakea ennen hankkeen aloittamista. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

Työ- ja elinkeinoministeriö päättää tuen myöntämisestä investointihankkeeseen, jos sen hyväksyttävät kustannukset ylittävät 5 000 000 euroa, ja selvityshankkeeseen, jos sen hyväksyttävät kustannukset ylittävät 250 000 euroa. Työ- ja elinkeinoministeriö päättää myös tuen myöntämisestä, jos investointihanke liittyy uuden teknologian käyttöönottoon ja selvityshanke uuden palvelun tai menetelmän kehittämiseen. Muutoin tuen myöntämisestä päättää elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

Maksatuksen hoitaa tukipäätöksen tehnyt viranomainen tukipäätöksen mukaisesti hankkeen edistymisen ja asiakkaan tekemien tilitysten perusteella. Lopputilitystä tulee hakea kolmen kuukauden kuluessa hankkeen toteuttamisesta. (Työ- ja elinkeinoministeriö.)

6.2 Eri puhdistusmenetelmien kustannukset

Lähetin useille yrityksille kyselyn kaatopaikkakaasun puhdistusmenetelmien hankinta- ja käyttökustannuksista, mutta vain yksi yritys kysyi tarkempia tietoja. Tämänkään yrityksen kanssa lopullisia arvioita kustannuksista ei minulle annettu. Taulukkoon 4

on koottu käsitellyt puhdistusmenetelmät ja arviot niiden soveltuvuudesta Kymenlaakson Jätteelle. Kirjallisuudesta saadut hinta-arviot hankinnalle ja käytölle on suhteutettu Kymenlaakson Jätteen mittakaavaan. Hinta-arviot ovat suuntaa-antavia.

Taulukko 4. Eri puhdistusmenetelmien soveltuvuus Kymenlaakson Jätteelle. Kustannusten arviointi (Kvist 2012, 9; Dirske; Kymenlaakson Jäte 2014).

Puhdistusmenetelmä	Vahvuudet	Heikkoudet	Soveltuvuus (KLJ)	Hinta (€)	Käyttö (€)
Vesipesu	tehokas hiilidioksidille	ei siloksaaneja, rajallinen rikkivedylle	kun rikkivety ja siloksaanit puhdistettu ensin	100 000	70 000
Absorptiot	tehokas rikkivedelle ja hiilidioksidille	ei siloksaaneja	siloksaaneille oma puhdistus, kemikaalilisäykset, jätteet, korkeat käyttökustannukset	200 000	90 000
Adsorptiot	tehokas rikkivedylle ja siloksaaneille	ei välttämättä samoilla adsorbenteilla, ei hiilidioksidille	mahdollisesti perättäisiä adsorptio tankeja, uusia halpoja adsorbenteja	200 000	20 000
Kalvotekniikat	tehokas rikkivedylle, siloksaaneille, hiilidioksidoille	ei samoilla kalvoilla kaikkia aineita	mahdollisesti perättäisiä kalvoerottimia tai ontto- kuitukalvoja, kalvojen kesto ja puhdistus	130 000	60 000
Paineenvaihtelu	tehokas hiilidioksidi, rikkivety	ei siloksaaneja	suuret hankinta ja ylläpito kustannukset, ei siloksaaneja	480 000	90 000
Molekyyliseulat	tehokas rikkivety ja siloksaanit	ei hiilidioksidi	harkittava vaihtoehto, seulojen kesto ja puhdistus	200 000	20 000
Kryotekniikka	tehokas hiilidioksidi ja typpi, rikkivety, siloksaanit, myytävää hiilidioksidiä	hankintahinta	suuret hankinta ja käyttökustannukset	600 000	90 000
Biologiset menetelmät	tehokas rikkivety ja hiilidioksidi	ei siloksaaneja	suuret laitekustannukset, tarkka ylläpito, ei siloksaaneja	300 000	50 000
Sähkökemialliset	tehokas rikkivety	ei siloksaaneja	edullinen rikkivedylle toimiessaan	100 000	2 000

7 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli etsiä taloudellisia menetelmiä puhdistaa Kymenlaakson Jätteen Anjalankosken Jäteaseman kaatopaikkakaasu rikkivedystä mikroturbiini käyttöä varten. Jo työn aloitusvaiheessa osoittautui ongelmalliseksi saada yrityksiltä hankinta- ja käyttökustannustietoja niistä menetelmistä, jotka kirjallisuudesta olin löytänyt. Tämän vaiheen jälkeen tuli mukaan myös uusi ongelma ratkaistavaksi. Mikroturbiinin toimintaa häiritsi myös siloksaanit.

Kirjallisuuden perusteella jaottelin kaatopaikkakaasun puhdistusmenetelmät yhdeksään luokkaan; joissakin luokissa on vielä alaluokkia. Eri puhdistusmenetelmät on kuvattu pääosin rikkivedyn ja siloksaanien poistamisen näkökulmasta. Tarkastelun tuloksena löysin testaamattomia kaatopaikkakaasulaitoksen mittakaavassa toteutettuja menetelmiä. Näiden menetelmien tutkimiseksi tarvitaan kuitenkin enemmän työtä ja taloudellisia resursseja, kuin tämän opinnäytetyön aikana on mahdollista toteuttaa.

Tämän työ osoittaa, että kaatopaikkakaasu on mahdollista puhdistaa rikkivedystä ja siloksaaneista. Kymenlaakson Jätteelle on edullisinta ensin selvittää näiden löytämieni kolmen puhdistusmenetelmän teho. Näissä kolmessa puhdistusmenetelmävaihtoehdossa voidaan käyttää samaa laitteistoa. Käytettävät puhdistuskomponentit ovat suhteellisen edullisia: puuhaketta, alumiinin- ja raudantyöstöjätettä tai biohiiltä. Nämä kaikki soveltuvat rikkivedyn poistoon. Puuhakkeella ja biohiilellä on mahdollisuuksia myös siloksaanien poistoon, erityisesti heksametyylidisiloksaanin osalta.

Jos testeistä löytyy hyvä ja taloudellinen tapa poistaa rikkivety, niin silloin kannattaa hankkia molekyyliseuloja tai erottelukalvoja siloksaaneille sekä vesipesuri, jos halutaan päästä eroon myös hiilidioksidista. Muussa tapauksessa on taloudellisinta hankkia kemikaalipesulla varustettu rikkivetypesuri ja molekyyliseulat tai erottelukalvot siloksaaneille. Kemikaalipesulla varustettu rikkivetypesuri soveltuu myös hiilidioksidin poistoon.

LÄHTEET

Ahonen, S. 2010. Alueellinen liikennebiokaasun tuotanto, siirto ja jakelu - esimerkkitapauksena Keski-Suomen maakunta, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto Bio- ja ympäristötieteiden laitos Ympäristötiede ja -teknologia. Saatavissa: <https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/24851/URN%3ANBN%3Afi%3Aaju-201008122457.pdf?sequence=1>. [viitattu 8.6.2014].

Biokaasuauto. Internetsivut. Saatavissa:

<http://www.biokaasuauto.fi/biokaasu/biokaasusta-biometaania>. [viitattu 8.6.2014].

Dirkse Milieutechniek. Upgrading biogas. Internetsivut. Saatavissa:

<http://students.chem.tue.nl/ifp24/BiogasPosterWEB.pdf>. [viitattu 06.06.2014].

Elbio Ky. Internetsivut. Saatavissa:

http://www3.lappia.fi/AO/tiedostot/luontoala/bioenergiahanke/bioenergiaseminaari/biokaasulaitoksen_%20suunnitellusta.pdf. [viitattu 1.9.2014].

Gasum. Internetsivut. Saatavissa:

<http://gallery.gasum.fi/material/c3f4c0df52cbf0bae02ff3e957ecaac4>. [viitattu 23.7.2014].

Genosorb. Internetsivut. Saatavissa: <http://www.gastreatmentservices.com/en/>. [viitattu 08.06.2014].

Gislon, P., Galli, S. ja Monteleone, G. 2013. Siloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents. Waste Manag. 2013 Dec;33(12):2687-93. Saatavissa:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24075968>. [viitattu 06.06.2014].

Guofeng, S., Guoqing, S., Tingting, W. ja Qin, C. 2012. Effectiveness and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by camphor-derived biochar. Journal of the Air & Waste Management Association, 62:8, 873-879. Saatavissa:

<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10962247.2012.686441>. [viitattu 08.06.2014].

Heinonen, I. 2014. Suullinen esitys. Biokaasun puhdistus, paineistus ja liikennekäyttö –seminaari. Liminka 25.9.2014.

Hirvonen, J. 2010. Kaatopaikkakaasun puhdistaminen ja analysointimenetelmät. Pro gradu -tutkielma Uusiutuvan energian maisteriohjelma, Fysiikan laitos Jyväskylän yliopisto. Saatavissa:

<https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/24571/URN:NBN:fi:juu-201007012210.pdf?sequence=1>. [viitattu 08.06.2014].

Hirvonen, S. 2013. Kaatopaikkakaasun puhdistaminen liikennepolttoaineeksi Case Metsäsairila Oy Opinnäytetyö Ympäristötekniikka, YAMK.

Ilmasto-opas. Internetsivut. Saatavissa: <https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/ilmio/-/artikkeli/dec264e2-6350-418c-a1bc-3ef7c80676aa/metaani.html>. [viitattu 12.09.2014].

Jahotec Oy. Internetsivut. Saatavissa: <http://www.jahotec.fi/>. [viitattu 1.9.2014].

Jönsson, O. 2007. Biogas upgrading and use as transport fuel. 5 s. –Swedish Gas Centre. Saatavissa:

http://www.biogasmax.eu/media/biogas_upgrading_and_use_2004_062944200_1011_24042007.pdf. [viitattu 5.6.2014].

Karttunen, P. 2007. Kaatopaikkakaasun hyötykäyttömahdollisuudet Anjalankosken Ekoparkissa. Diplomityö Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Saatavissa:

<http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/30233/TMP.objres.769.pdf?sequence=1> [viitattu 08.06.2014].

Kasikamphaiboon, P., Chungsiriporn, J., Bunyakan, C. ja Wiyaratn, W. 2013. Simultaneous removal of CO₂ and H₂S using MEA solution in a packed column absorber for biogas upgrading. Songklanakarinn J. Sci. Technol.35 (6), 683-691, Nov. - Dec. 2013. Saatavissa: <http://rdo.psu.ac.th/sjstweb/journal/35-6/35-6-9.pdf>. [viitattu 08.06.2014].

Kvist, T. 2012. Membranes for upgrading biogas to natural gas quality. Danish Gas Technology Centre a/s. Saatavissa:

http://www.dgc.eu/sites/default/files/filarkiv/documents/R1201_biogas_membranes.pdf. [viitattu 08.06.2014].

Kwfilter. Internetsivut. Saatavissa: <http://www.kwfilter.fi/sivut/molekyyliseulat.html>. [viitattu 09.09.2014].

Kymenlaakson Jäte. 2014. Kirjallisia ja suullisia tiedonantoja.

Lee, E., Lee, N., Cho, K. ja Ryu, H. 2006. Removal of hydrogensulfide by sulfate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. vol.101, no. 4, s. 309-314, January 2006. Saatavissa: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16716938>. [viitattu 08.06.2014].

Läntelä, J. 2007. Kaatopaikkakaasun puhdistaminen liikennepolttoaineeksi vastavirtavesiabsorptiolla, Jyväskylän yliopisto Bio- ja ympäristötieteen laitos, Ympäristötieteen Pro Gradu tutkielma. Saatavissa: https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/7243/URN_NBN_fi_jyu-2007133.pdf?sequence=1. [viitattu 08.06.2014].

Malmberg Gruppen AB. Internetsivut. Saatavissa: http://www.malmberg.se/en/malmberg_biogas_en/malmberg_compact_en. [viitattu 1.9.2014].

Metaenergia Oy. Internetsivut. Saatavissa: <http://www.metaenergia.fi/>. [viitattu 1.9.2014].

Metener Oy. Internetsivut. Saatavissa: <http://www.metener.fi/6>. [viitattu 29.7.2014].

Munder, B., Grob, S. ja Fritz, P. 2010. Selection of Wash Systems for Sour Gas Removal May 2010: Saatavissa: http://www.gasification-reiberg.org/PortalData/1/Resources/documents/paper/IFC_2010/14-1-Fritz-Munder.pdf. [viitattu 9.6.2014].

Nam, S., Namkoong, W., Kang, J., Park, J. ja Lee, N. 2013. Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test. *Waste Manag* 2013 Oct;33(10):2091-8. Saatavissa: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23684695>. [viitattu 09.10.2014].

Oshita, K., Ishihara, Y., Takaoka, M., Takeda, N., Matsumoto, T., Morisawa, S. ja Kitayama, A. 2010. Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas. *Water Sci Technol*. 2010;61(8):2003-12. Saatavissa: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20388997> [viitattu 09.10.2014].

Persson, M. ja Wellinger, A. 2006. Biogas upgrading and utilization, IEA Bioenergy, 13. October 2006. Saatavissa: http://www.seai.ie/Renewables/Bioenergy/Biogas_upgrading_and_utilisation_IEA_Bioenergy_Report.pdf. [viitattu 8.6.2014].

Petersson, A. ja Wellinger, A. 2009. Biogas upgrading technologies - developments and innovations. 20 s. –IEA Bioenergy. Saatavissa: <http://www.bpex.org.uk/downloads/300700/297762/Biogas%20Upgrading%20Technologies%20-%20Development%20and%20Innovations.pdf>. [viitattu 08.06.2014].

Pimiä, T. (ed.), Kakko, M., Tuliniemi, E. ja Töyrylä, N. 2014. Organic waste streams in energy and biofuel production. Kotka, Finland 2014 Publications of Kymenlaakso University of Applied Sciences Series B. Research and reports No: 115. Saatavissa: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/71987/B-sarjan_raportti_115.pdf?sequence=1. [viitattu 08.09.2014].

Pulsa, M. 2008. Biokaasun syöttö maakaasuverkostoon, diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Teknillinen tiedekunta Energiatekniikan koulutusohjelma. Saatavissa: <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/38643/nbnfife201105171575.pdf?sequence=5>. [viitattu 08.06.2014].

Purac. Internetsivut. Saatavissa: http://purac-puregas.com/?page_id=33. [viitattu 29.7.2014].

Rakmak, N., Wiyaratn, W. ja Chungsiriporn, J. 2010. Removal of H₂S from biogas by iron (Fe³⁺) doped MgO on ceramic honeycomb catalyst using double packed columns. Systemengineering journal: Volume 14 Issue 1. Jan 2010. Saatavissa: <http://engj.org/index.php/ej/article/view/82>. [viitattu 08.06.2014].

Rasi, S. 2009. Biogas Composition and Upgrading to Biomethane. PhD thesis University of Jyväskylä (2009). ISBN 978-951-39-3618-1, ISSN 1456-9701. Saatavissa: <https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/20353/9789513936181.pdf?sequence=1>. [viitattu 12.6.2014].

Ricaurte Ortega, D. ja Subrenat, A. 2009. Siloxane treatment by adsorption into porous materials. Environ Technol. 2009 Sep;30(10):1073-83. Saatavissa: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19886432>. [viitattu 10.10.2014].

Sarlin Oy. 2010. Tarjousesitteet Kymenlaakson Jätteelle.

Sarlin Oy. Internetsivut. Saatavissa: <http://www.sarlin.com>. [viitattu 29.7.2014]

Smith, A. 2001. Waste Management Options and Climate Change Final report to the European Commission, DG Environment July 2001. Saatavissa: http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/climate_change.pdf. [viitattu 29.7.2014].

Suomen Höyrytys Oy. Internetsivut. Saatavissa: <http://www.hoyrytys.fi/>. [viitattu 29.7.2014].

Tjokorda, G., I Wayan, S., I Ketut, A., Dewa Ngakan, K. ja Gung Putu. A. 2014. Biogas Desulfurizer Made from Waste of Aluminium Chips. International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, Vol. 2, No. 3, August 2014. Saatavissa: <http://www.ijmmm.org/papers/131-S110.pdf>. [viitattu 10.10.2014].

Turkki, A. 2014. Biokaasun puhdistus. Saatavissa: http://nortech oulu.fi/MicrE_files/Turkki.pdf. [viitattu 20.6.2014]

Turkki, A. 2014. Suullinen esitys. Biokaasun puhdistus, paineistus ja liikennekäyttö – seminaari. Liminka 25.9.2014.

Työ- ja elinkeinoministeriö. Internetsivut. Saatavissa:

<https://www.tem.fi/energia/energiatuki>. [viitattu 2.6.2014]

Venture. Engineerin ja Construction. Internetsivut. Saatavissa:

<http://www.ventureengr.com/2009/02/siloxane-removal-system/>. [viitattu 23.7.2014]

Wathsala, P., Deshai, B. ja Bakke, R. 2014. Biogas purification using membrane micro-aeration: A mass transfer analysis. International journal of energy and environment Volume 5, Issue 4, 2014 pp.431-446. Saatavissa:

http://www.ijee.ieefoundation.org/vol5/issue4/IJEE_03_v5n4.pdf. [viitattu 18.09.2014].

Wellinger, A. ja Lindberg, A. 2007. Biogas upgrading and utilization IEA Bioenergy, Task 24 Energy from biological conversion of organic waste. Saatavissa:

<http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/public-task37/Biogas%20upgrading.pdf>. [viitattu 22.9.2014].