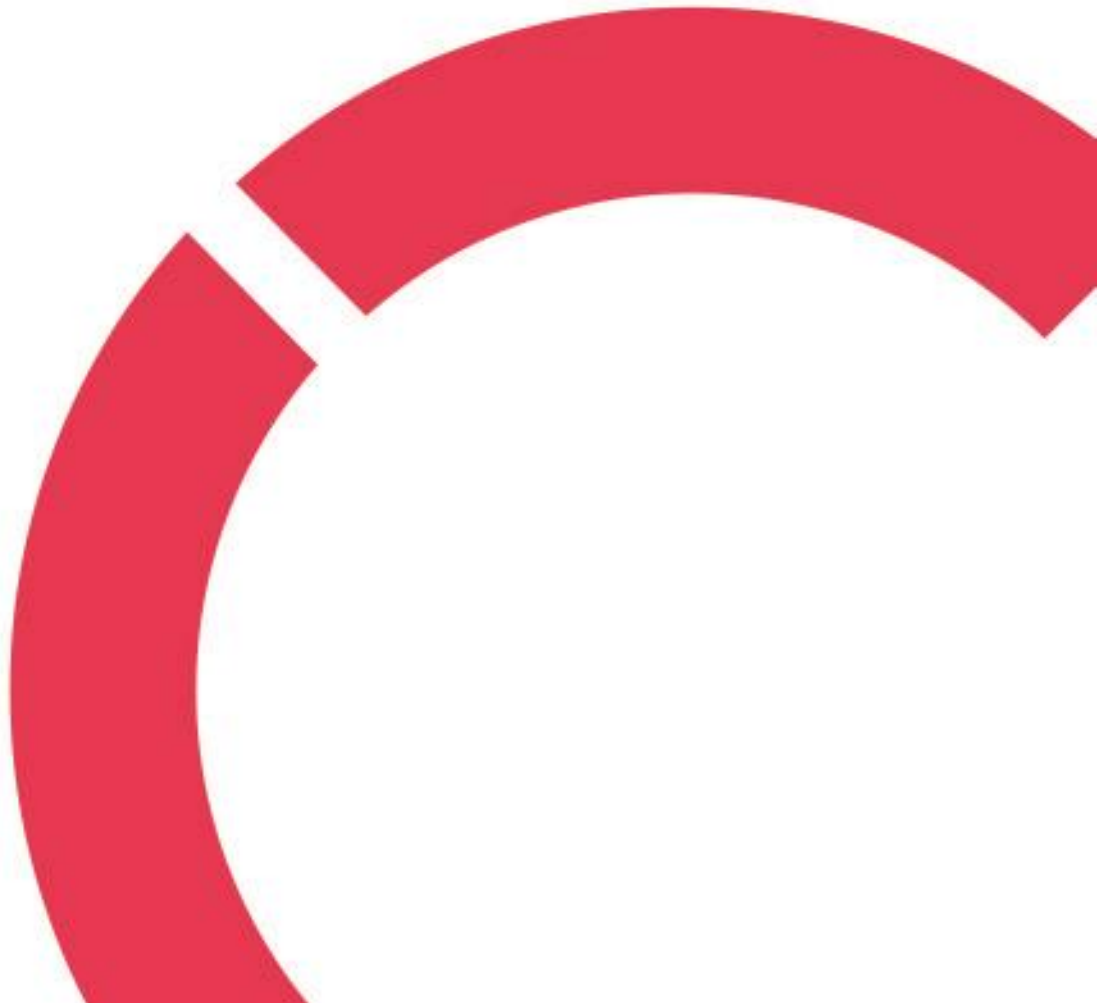


**Matti Ojala**

**TOTEUTETTAVUUSSELVITYS BIOKAASUN JALOSTAMISESTA  
NESTEMÄISELLÄ TYPELLÄ**

**Habitus-hanke, raportti  
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Kesäkuu 2023**



<b>1 JOHDANTO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 BIOMETAANIN NESTEYTYSYKSIKKÖ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Nesteytysyksikön koeajot.....	Error! Bookmark not defined.
2.1 Nesteytysyksikön koeajot.....	4
2.1.1 Koeajo 1.....	4
2.1.2 Koeajo 2.....	5
2.1.3 Koeajo3.....	5
2.2 Koeajojen tulokset.....	5
2.3 Nesteytysyksikön kehitystarpeet.....	7
<b>3 HIILIDIOKSIDINTALTEENOTTO.....</b>	<b>8</b>
3.1 Koeajot .....	9
3.2 Testilaitteisto.....	10
3.3 Suoritetut koeajot.....	10
3.3.1 Koeajo 1.....	10
3.3.2 Koeajo 2.....	12
3.3.3 Koeajo 3.....	13
3.3.4 Koeajo 4.....	14
3.3.5 Koeajo 5.....	14
<b>4 KOEAJOJEN TARKASTELU.....</b>	<b>16</b>
<b>5 YHTEENVETO .....</b>	<b>19</b>
<b>LÄHTEET .....</b>	<b>7</b>
<b>LIITTEET</b>	

## 1 JOHDANTO

Selvitys on tehty Euroopan aluekehitysrahaston Keski-Pohjanmaanliiton rahoittaman HABITUS-hankkeen (Hajautettu biokaasun tuotanto ja nesteytys Suomessa) puitteissa osana hanketoteutusta, jonka päämääränä on kehittää Suomalaiseen maatilakokoluokkaan soveltuvia teknologioita ja menetelmiä biokaasutuotannon lopputuotteiden jalostamiseen. Hankkeessa kehitetyssä toimintamallissa lietelannan energia- ja ravinnepaineet hyödynnetään siten, että tuottaja saa biokaasutuotannon lopputuotteista parhaan mahdollisen hyödyn. Toimintamallissa biokaasun tuotanto, nesteytys ja mädätysjäätymisen käsittely tapahtuu maatilalla. Mädätysjäätymisen käsittelyssä keskitytään, miten ravinteita konsentroidaan ja jälleenkäytetään, keskittyen käsittelyprosessien kannattavuuteen. Hankkeessa on kehitetty- että investointiosuus. Kehitysosuudessa rakennetaan maatilakokoluokkaan soveltuva biometaanin nesteytysyksikkö sekä hiilidioksidintalteenottojärjestelmä.

Maatilalle biomädättämön yhteyteen sijoitettavan yksikön avulla maatilalla tuotetusta biokaasusta voidaan erottaa hiilidioksidi sekä nesteyttää biometaanin. Nesteytetty biometaanin voidaan näin kustannustehokkaasti kuljettaa loppukäyttäjälle ja hiilidioksidin myynnistä syntyisi uusi tulonlähde maatilalle. Kehitysosuudessa luodaan Keski-Pohjanmaan maatalousyrittäjiltä kerättyjen tietojen perusteella virtuaalienergiaosuuskunta. Osuuskuntamallissa selvitetään optimaalista toimintamallia hajautetun biokaasutuotannon ja jalostuksen pohjalta.

Hankkeen työpaketissa 2 tutkitaan ja kehitetään uutta teknologiaa hiilidioksidin erotteluun pudistetusta biokaasusta sekä biometaanin nesteytykseen. Työpaketin tavoitteena on suunnitella ja valmistaa yksikkö, joka soveltuu Suomalaiseen maatilakokoluokkaan. Suunnittelun lähtökohdaksi on noin 10–25 Nm<sup>3</sup>/h tuottavat biokaasulaitokset. Markkinoilla ei ole tarjolla Suomalaiseen maatilakokoluokkaan soveltuvia nesteytysratkaisuja. Maatilakokoluokalla viitataan tässä asiansuhteudessa mädättämöön, jonka bioreaktori tuottaa tuntitasolla noin 10–25 Nm<sup>3</sup> raakakaasua. Markkinoilta löytyy erilaisia pääosin paineistamiseen perustuvia nesteytysratkaisuja, mutta niiden minimituotantoraja on yleisesti ottaen noin 70 Nm<sup>3</sup>/h, mikä on liian suuri tyypilliselle maatilanyhteydessä olevalle biokaasulaitokselle Suomessa.

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

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

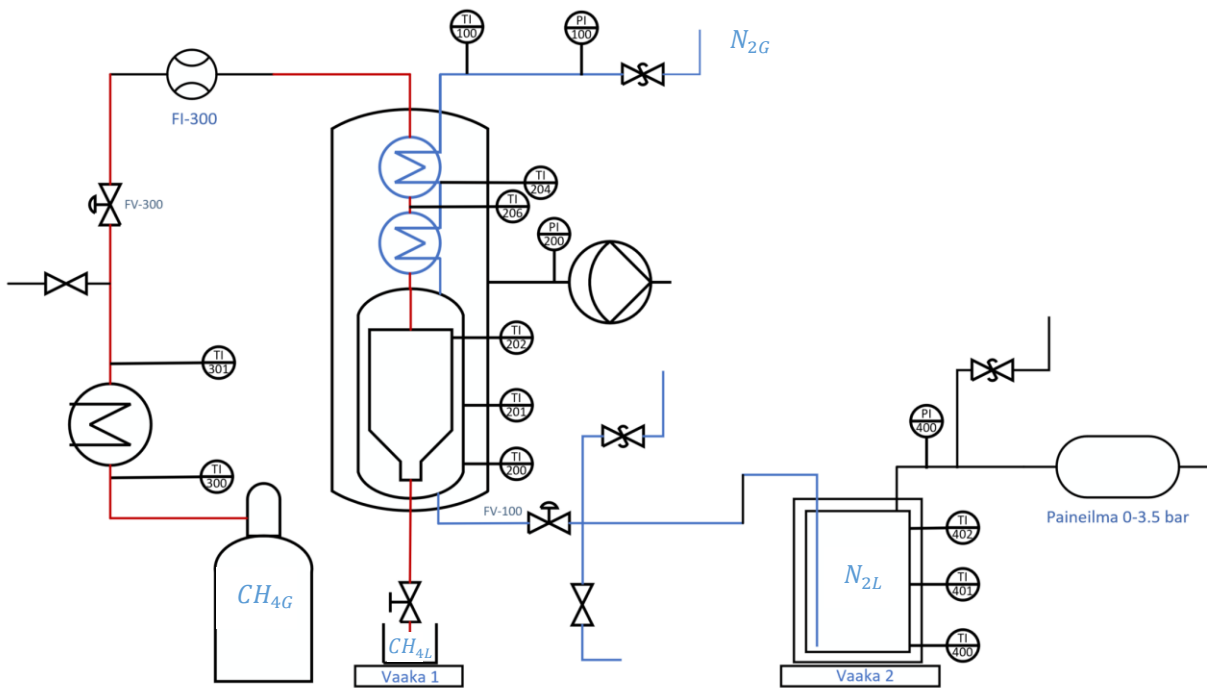
Hankeen tulosten odotetaan tuottavan hankkeessa mukana oleville yrityksille lisätietoa tuotekehitysprosesseihin ja mahdollistavan uudenlaisen yritystoiminnan syntymisen.

## 2 BIOMETAANIN NESTEYTYSYKSIKKÖ

Biometaanin nesteytyslaitteisto toimii yksinkertaistettuna lämmönvaihtimena, missä nestemäisen typen lämpöenergialla jäähdytetään sisään tulevaa kaasumaisen metaanin lämpötilaa alle sen kiehumispisteen. Laitteiston sisään virtaava nestemäinen typpi jäähdyttää lauhduttimen n.  $-182\text{ °C}$ . Lämpötila pidetään lauhduttimen osalta koko prosessin ajan välillä  $-175\text{ °C} - 182\text{ °C}$ . Nestemäinen typpi on paineistettu n.  $4.5\text{ bar}_g$ , jotta typpi pysyy nestefaasin puolella lauhdutinta ympäröivässä vaipassa ja lämpötila edellä mainitussa välissä, metaanin jäätyminen ehkäisemiseksi. Höyrystynyt typpi virtaa ulos levylämmönvaihtimien kautta, missä sisään tuleva metaani kaasu jäähtyy hyvin lähelle kiehumispistettä,  $-161,6\text{ °C}$ , normaali-ilmanpaineessa. Nesteytysyksikkö kuvassa 1 ja yksinkertaistettu prosessikaavio kuvassa 2.



Kuva 1. Nesteytyslaitteisto



Kuva 2. Nesteytyslaitteiston prosessikaavio.

## 2.1 Nesteytysyksikön koeajot

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

### 2.1.1 Koeajo 1

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

### 2.1.2 Koeajo 2

Metaanilla suoritettussa ensimmäisessä testissä keskityttiin virtaus ja lämpötila parametrien optimointiin. Koeajoissa havaittiin metaanin jäätymistä lämmönvaihtimissa, mutta jäätyminen loppui nostamalla nestemäisen tyypen painetta järjestelmässä. Koeajossa 2 ja sitä seuraavissa oli ongelmana metaanin paineenalentimien rikkoutumiset, mutta sillä ei ollut vaikutusta varsinaiseen nesteytysprosessiin.

### 2.1.3 Koeajo3

Koeajo 3 ja sitä seuraavien koeajojen tarkoituksena oli nesteytysprosessin toiminnan varmentaminen useammalla koeajolla ja niiden mittaustietojen kerääminen. Koeajoissa metaanin virtausnopeutena oli 8 m<sup>3</sup>/h. Ennen kaasun syöttämistä prosessin laitteistoon ajettiin kylmäaineena käytetty nestemäinen typpi. Laitteiston oman massan jäähdyttäminen toimintalämpötila-alueelle kulutti nestetyypeä, mutta sen kuluista ei huomioitu varsinaisissa mittaustuloksissa. Laitteiston lämpötilan stabilointiin kului nestetyypeä n. 10–20 kg.

## 2.2 Koeajojen tulokset

Mittausten perusteella nesteytysprosessille laskettiin teoreettinen adiabaattinen hyötysuhde ja varsinainen toteutunut hyötysuhde. Hyötysuhteen laskemiseen käytettiin nestemäisen tyypen ja metaanin sisään- ja ulostulolämpötiloja. Koeajojen mittaus tuloksista muodostettiin 10 min keskiarvot, joita käytettiin hyötysuhde mittauksissa. Saatujen lämpötila- ja painetietojen perusteella selvitettiin tilapisteiden entalpiat ( $h$ ) REFPROP-ohjelmistolla ja laskettiin hyötysuhteet.

Taulukko 1. Metaanin ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

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

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

Nesteytykseen entalpia muutokseksi muodostuu siten:

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

Taulukko 2. Typen ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

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

Typen lämpenemisestä johtuva entalpia muutoksen itseisarvo:

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

Teoreettinen typen tarve yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

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

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

Taulukko 3. Typen ja metaanin vaakausta tiedot automaatiosta

	Paino alussa (g)	Paino lopussa (g)
CH <sub>4</sub>	39	992
N <sub>2</sub>	7411	4210

Mittauksesta saatu metaanin massamuutos:

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

Mittauksesta saatu typen massamuutos:

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

Testiajossa kulutettu typi yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

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

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



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

### **2.3 Nesteytysyksikön kehitystarpeet**

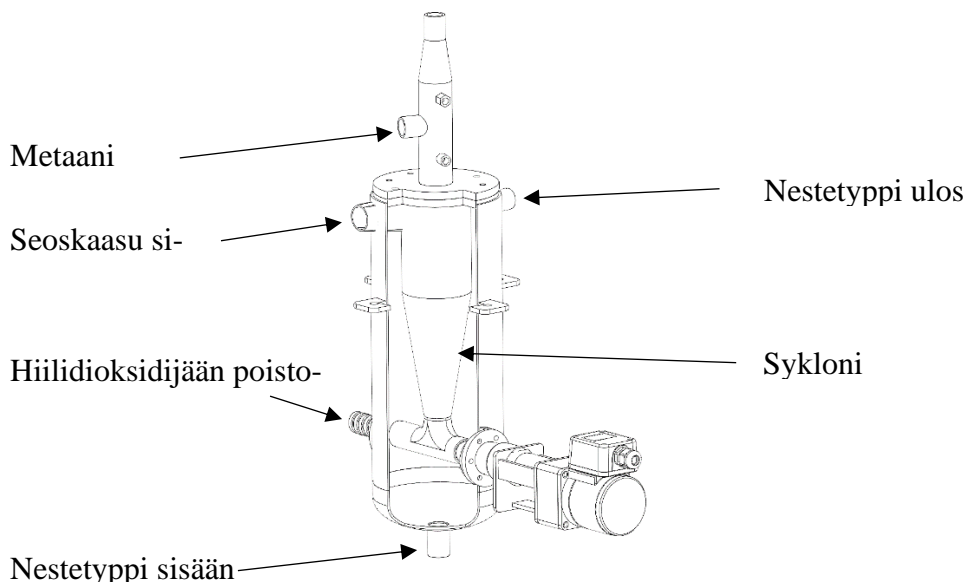
Nesteytysyksikkö toimi suunnitellulla tavalla, eikä sen peruseriaatteeseen tarvitse tehdä muutoksia. Toiminnan kannalta muutama kohta vaatii lisää panostuksia. Nestemäisen typen pinnan seurantaan laitteistossa käytettiin lämpötila-antureita. Antureiden lämpötilaviive varsinkin lämpötilan noustessa on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

Laitteiston hyötysuhteen parantamiseksi tarkoitettu vakuumeristetty kaksoisvaippa osoittautui haasteelliseksi. Suuret lämpötila muutokset aiheuttivat erinäisiä alipainevuotoja.

### 3 HIILIDIOKSIDINTALTEENOTTO

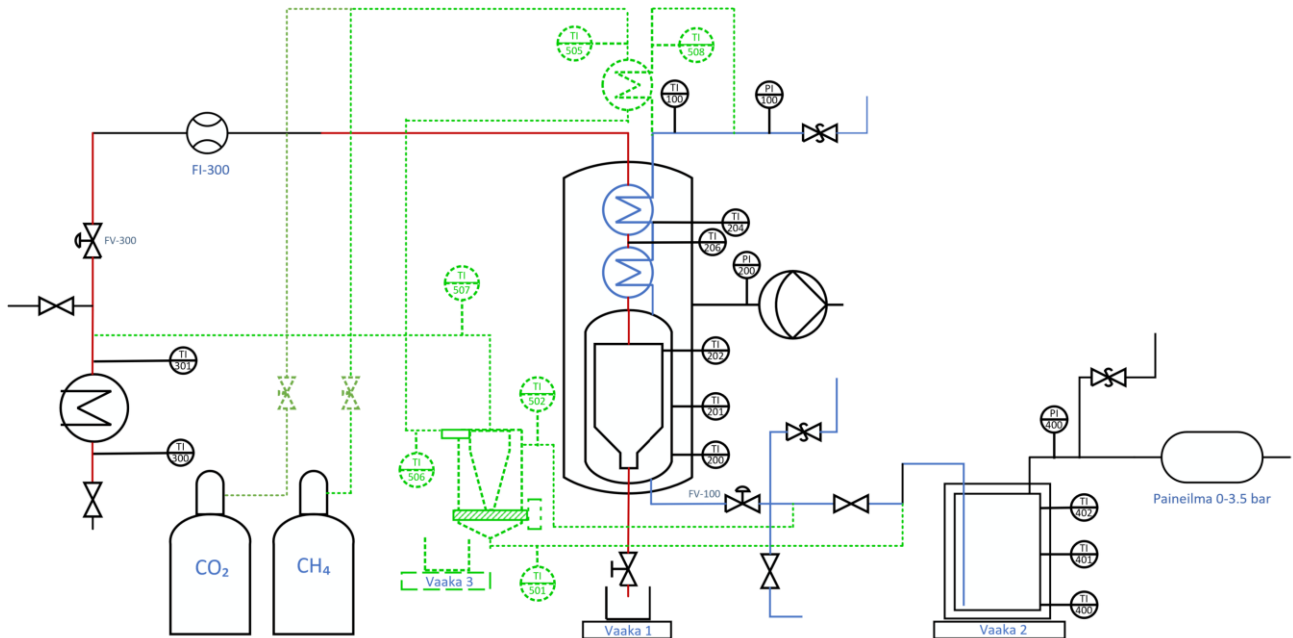
Hiilidioksidintalteenottoa kiinteässä muodossa on tutkittu hyvin vähän. Hiilidioksidin jäätymistä on hyödynnetty, mutta varsinaisessa talteenottovaiheessa syntyneen jään on annettu sublimoitua ja hiilidioksidi on otettu talteen kaasumaisessa muodossa. Talteenotto prosessit toimivat yleensä vaiheittain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

Talteenottolaitteistoa suunniteltaessa prosessi suunniteltiin jatkuvatoimiseksi ja hiilidioksidi pyritään ottamaan talteen jäämuodossa. Erotettavien kaasujen tiheydet poikkeavat toisistaan verrattain paljon (metaani  $0,657 \text{ kg/m}^3$ , hiilidioksidi  $1,98 \text{ kg/m}^3$ ) ja tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää kaasujen erottamisessa toisistaan. Testilaitteistosta rakennettiin vastavirtasykloni periaatteella toimiva erotinlaitteisto. Sykloniin yläosaan tangentiaalisesti johdettu kaasuseos ohjautuu pyörivään liikkeeseen syklonin kapeenevaa alaosaan kohden. Pyörivän liikkeen aiheuttaman keskipakoisvoiman johdosta suuremman tiheyden omaava kaasu, hiilidioksidi, ohjautuu syklonin ulkokehää vasten. Sykloni itsessään on vaipparakenteen sisällä, mihin johdetaan nestemäistä tyyppiä. Nestemäisen tyyppin jäädyttämään ulkokehään kostutukseen joutuva hiilidioksidi jäätyy ja se voidaan siten johtaa syklonin pohjalla olevan siirtoruuvun avulla talteenottosäiliöön. Syklonin poikkileikkaus kuvassa 3.



Kuva 3. Syklonin poikkileikkaus

Nesteytyslaitteistoon lisättiin levylämmönvaihdin laitteistosta poistuvan typpikaasun lämpöenergian hyödyntämiseksi. Lämmönvaihdin sijoitettiin mahdollisimman lähelle poistopistettä lämpöhukan minimoimiseksi. Talteenottolaitteiston ja nesteytysyksikön yhdistetty prosessikaavio kuvassa 4. Hiilidioksidintalteenottoon liittyvä osuus kuvattu vihreällä.



Kuva 4. Yhdistetty prosessikaavio

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

### 3.1 Koeajot

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

## 3.2 Testilaitteisto

Koeajojen testilaitteisto muodostui kahdesta pääelementistä, nesteytyslaitteistosta ja siihen liitetystä hiilidioksidintalteenottoyksiköstä. Koeajot suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa. Käytettäessä metaania koeajoissa, koeajopaikkana oli ammattikorkeakoulun prosessitekniikan laboratorion ATEX-alue. Käytettävänä prosessikaasuina käytettiin Oy Linde Gas Ab:n toimittamaa hiilidioksidia, Woikoski Oy:n toimittamaa metaania ja kiinteistön paineilmaverkosta saatavaa paineilmaa. Nesteytysyksikön mittaukset taltioitiin sen oman automaatiojärjestelmän kautta. Hiilidioksidin talteenotto yksikön mittaukset taltioitiin HIOKI LR8450 tiedonkeruulaitteella. Talteen otetun hiilidioksidijään määrää mitattiin laboratorio vaa`alla.

## 3.3 Suoritetut koeajot

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

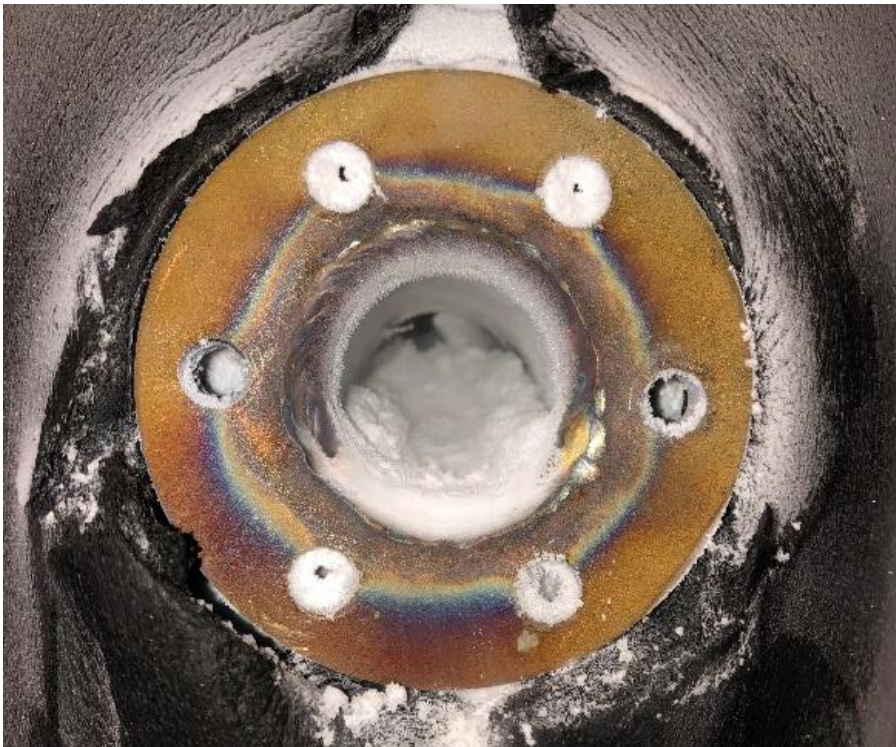
### 3.3.1 Koeajo 1

Ensimmäisen koeajon tarkoituksena oli laitteiston toiminnan testaaminen ja eri liitosten tiiveyden varmistaminen. Ennen varsinaisia testejä laitteiston toiminta ja tiiveys varmistettiin paineilmatesteillä. Kylmäaineena käytetty nestemäinen tyyppi aiheuttaa putkiliitoksissa matalasta lämpötilasta johtuvia kutistumia, ja liitosten pitävyyksien osalta prosessin käynnistämiset aiheuttivat alkuvaiheessa haasteita. Ensimmäisessä koeajossa kaasunvirtaus nopeus oli 7,9 m<sup>3</sup>/h. Kuvassa 5 ensimmäisen koeajon koejärjestely.



Kuva 5. Ensimmäisen koeajon koejärjestely

Ensimmäisessä testissä todettiin laitteiston jäähdytyskyvyn olevan riittävä, mutta muodostuva jää pysyy syklonin sisäpinnassa heikentäen laiteen lämmönjohtokykyä. Muodostuva hiilidioksidijää on toisaalta pehmeää ja puuterimaista ja on poistettavissa laitteiston sisältä. Kuvassa 6 sisään muodostunutta hiilidioksidijää.



Kuva 6. Muodostunutta hiilidioksidijää



### 3.3.2 Koeajo 2

Toista koeajoa varten jään kiinnittymistä syklonin sisäpintaan pyrittiin ehkäisemään laitteistoon lisätyillä ultraäänilähettimillä. Hankkeen aikatauluista johtuen ultraäänilähettimet purettiin ultraäänipe-  
surista ja käytettiin saman laitteen ohjauselektroniikkaa. Käytetty taajuus oli 40 kHz ja yksittäisen lähet-  
timen teho 60W. Lähettimiä asennettiin laitteeseen kaksi kappaletta. Ultraäänilähettimillä tuotettiin syk-  
lonin rakenteeseen korkeataajuisia värähtelyä, millä pyrittiin ehkäisemään syntyvän jään kiinnittymistä  
syklonin sisäpintaa. Laitteistoon lisätyt ultraäänilähettimet kuvassa 7.

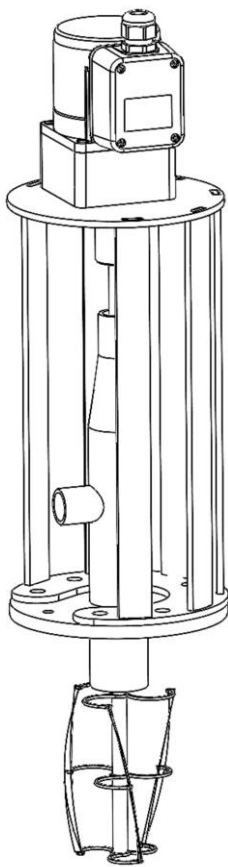


Kuva 7. Ultraäänilähetin

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

### 3.3.3 Koeajo 3

Seuraavia koeajoja varten laitteistoon rakennettiin mekaaninen kaapija. Kaapijalla pyritään pitämään syklonin sisäpinta puhtaana, jotta saavutettaisiin mahdollisimman suuri lämmönsiirtymä. Laitteen vaipparakenteesta johtuen kaapian mekaniikka rakennettiin laitteiston päälle. Kaapian käyttöakselin akseli-tiivisteiden toimivuudessa oli alkuun ongelmia, mutta vaihtamalla se pneumatiikka tiivisteeseen ongelma ratkesi. Tiivistemateriaalin lämpötila alue ulottuu vain  $-35\text{ °C}$ :n, joten sen pitempiä aikaista soveltuvuutta tulisi tutkia enemmän tai vaihtaa tiiviste PTFE materiaalista valmistettuun versioon. Kaapija kokoonpano kuvassa 8.



Kuva 8. Talteenottoyksikön kaapija

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

### 3.3.4 Koeajo 4

Kaapijan materiaaliksi vaihdettiin HST-levystä leikatut kappaleet ja jää irtosi syklonin sisäpinnasta. Jää irtosi pitkinä kappaleina ja muodosti syklonin kapenevaa alaosaan tukoksen, eikä siten poistunut laitteen sisältä pois. Kuvassa 9 keskellä havaittavissa sulamattomia pitkänomaisia hiilidioksidijääkappaleita.



Kuva 9. Hiilidioksidijääkappaleita syklonin sisällä

Aikataulullisista syistä kaapijaan ei ehditty tehdä muutoksi. Loppu päätelmäksi kaapijan osalta voidaan sanoa toimivan, mutta vaativan vielä useamman iteraatio kierroksen. Todennäköisesti segmentoimalla kaapijan terän, jää irtoaisi pienempinä kappaleina eikä aiheuttaisi holvaantumista.

### 3.3.5 Koeajo 5

Viidennessä koeajossa talteenottolaitteisto sijoitettiin vaa'an päälle ja hiilidioksidin kertymää pyrittiin mittaamaan kertyvän massan perusteella. Laitteisto valmisteltiin testiin saattamalla laitteisto stabiiliin lämpötilaan syöttämällä järjestelmään nestemäistä typpeä. Testin tarkoituksena oli aloittaa prosessi puhtaalla metaanilla ja lisätä kaasuvirtaan hiilidioksidia portaittain ja seurata sen kertymistä talteenottolaitteeseen mittaamalla talteenottoyksikön massamuutosta. Koeajossa huomattiin jo metaanin syöttövaiheessa talteenottoyksikön olevan liian tehokas puhtaalle metaanille. Hiilidioksidi komponentin puuttu-



essa metaani jäähdyi oletettua nopeammin ja alkoi nesteytyä jo talteenottoyksikössä. Nesteytyminen havaittiin nestemäisen metaanin ulos vuotamisena talteenottoyksiköstä ja siitä ettei itse nesteytysyksikössä tapahtunut nesteytymistä.

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



Taulukko 4. Seoskaasun ominaisuudet sisään- ja ulostulossa

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

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

Taulukko 5. Metaanin jäähtyminen talteenottoyksikössä

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

Hiilidioksidijään jäähtymiseen entalpia muutos lasketaan käyttämällä hiilidioksidijään ominaislämpökapasiteettia ( $c_{p,CO_2,jää}$ ) 54,55 J/(kgK) (Giauque & Egan, 1937) ja lämpötilan muutoksena 12°C.

Talteenotossa tapahtuva entalpia muutos:

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

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

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

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

Seuraavaksi tarkastellaan talteenotossa kulunutta typen määrää.

Taulukko 6. Typen ominaisuudet talteenoton sisään- ja ulostulossa

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

Typen lämpenemisestä johtuva entalpia muutoksen itseisarvo:

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

Teoreettinen typen tarve yhden kilogramman seoskaasun hiilidioksidintalteenotolle:

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

Tarkastellaan nesteytysyksikön entalpia muutoksia:

Taulukko 7. Metaanin ominaisuudet sisään- ja ulostulossa:

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

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

Taulukko 8. Typen ominaisuudet sisään- ja ulostulossa:

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

Typen lämpenemisestä johtuva entalpia muutoksen itseisarvo:

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

Teoreettinen typen tarve yhden kilogramman metaanin nesteytymiseen:

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

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

## 4 YHTEENVETO

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

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

Habitus-hankkeessa tutkituilla ratkaisuilla voidaan toteuttaa maatilakokoluokkaan soveltuvaa biokaasunjalostus teknologioita. Sekä hiilidioksidintalteenotto että metaanin nesteytysyksikkö vaativat vielä jatkokehittämistä ja pitempiäaikaisia testiajoja, mutta potentiaali nestemäisen typen käytölle kylmäaineena on osoitettu toimivaksi.

## LÄHTEET

Capra, F., Magli, F., & Gatti, M. (2019). Biomethane liquefaction: A systematic comparative analysis of refrigeration technologies. *Applied Thermal Engineering*, 158, 113815. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113815>

*Carbon Dioxide - Thermophysical Properties*. (2023). [https://www.engineeringtoolbox.com/CO2-carbon-dioxide-properties-d\\_2017.html](https://www.engineeringtoolbox.com/CO2-carbon-dioxide-properties-d_2017.html)

Giauque, W. F., & Egan, C. J. (1937). Carbon Dioxide. The Heat Capacity and Vapor Pressure of the Solid. The Heat of Sublimation. Thermodynamic and Spectroscopic Values of the Entropy. *The Journal of Chemical Physics*, 5(1), 45–54. <https://doi.org/10.1063/1.1749929>