



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA VARASTOINTI**

Joonatan Suokas

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Kandidaatintyö

Tammikuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi

Joonatan Suokas

Oulun yliopisto, Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 34 s.

Työn ohjaaja yliopistolla: Esa Turpeinen

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on kartoittaa hiilidioksidin talteenottoon ja varastointiin soveltuvia menetelmiä. Näiden menetelmien soveltuvuutta tarkastellaan myös Suomen näkökulmasta.

Keskeisimmät hiilidioksidin talteenottomenetelmät ovat talteenotto savukaasuista, talteenotto ennen polttoa ja happipolttu. Nämä menetelmät soveltuvat erilaisiin teollisuuslaitoksiin. Erilaisten ominaisuuksien ja vaatimuksien vuoksi ei voida nimetä yhtä menetelmää, joka olisi muita selkeästi parempi.

Hiilidioksidia voidaan varastoida maan alle. Hiilidioksidin geologiseen varastointiin soveltuvat tyhjentyneet öljyesiintymät ja suolavesikerrostumat. Hiilidioksidia on varastoitu tällaisiin esiintymiin onnistuneesti. Mineralisaation avulla suoritettavalla hiilidioksidin varastoinnilla on potentiaalia toimia tulevaisuudessa merkittävänä hiilidioksidin varastointikeinona. Menetelmän avulla hiilidioksidia pystytään sitomaan kiinteisiin karbonaattimineraaleihin.

Suomessa hiilidioksidin talteenottoa voidaan soveltaa erityisesti metsäteollisuudessa. Suomen maaperässä ei ole geologiseen varastointiin vaadittavia tyhjentyneitä öljyesiintymiä eikä suolavesikerrostumia. Talteen otetulle hiilidioksidille täytyy järjestää kuljetus muiden maiden varastointipaikkoihin.

*Asiasanat: hiilidioksidi, talteenotto, varastointi*

# ABSTRACT

Carbon dioxide capture and storage

Joonatan Suokas

University of Oulu, Degree Programme of Environmental Engineering

Bachelor's thesis 2021, 34 pp.

Supervisor at the university: Esa Turpeinen

The purpose of this bachelor's thesis is to survey possible methods of carbon dioxide capture and storage. The suitability of these methods is also considered from the perspective of Finland.

The most relevant methods of carbon dioxide capture are post-combustion, pre-combustion and oxyfuel combustion. These methods are suitable for different industrial plants. Due to different characteristics and requirements, none of the methods can't be named to be clearly better than other.

Carbon dioxide can be stored underground. Abandoned oil fields and saline formations are suitable for geological storage of carbon dioxide. Carbon dioxide has been stored such deposits successfully. Carbon dioxide storage by mineralization is one of the most potential method for carbon dioxide storage. This method allows carbon dioxide to be sequestered as solid carbonate minerals.

In Finland, carbon capture can be applied specially to forest industry. There are not abandoned oil fields or saline formations for geological storage in Finnish soil. For the captured carbon dioxide in Finland, there is a need to arrange a transportation to storage locations in other countries.

*Keywords: carbon dioxide, capture, storage*

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO.....	6
2 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO .....	7
2.1 Talteenottotekniikat.....	7
2.1.1 Talteenotto savukaasuista.....	8
2.1.2 Talteenotto ennen polttoa .....	9
2.1.3 Happipoltto.....	10
2.2 Hiilidioksidin erotusmenetelmät .....	12
2.2.1 Absorptio .....	12
2.2.2 Adsorptio .....	13
2.2.3 Kemikaalikiertopoltto.....	13
2.2.4 Kryogeeninen tislauk .....	14
2.2.5 Membraanit .....	14
2.2.6 Yhteenveto erotusmenetelmistä .....	14
3 HIILIDIOKSIDIN VARASTOINTI .....	16
3.1 Varastointi meriin.....	17
3.2 Geologinen varastointi .....	18
3.2.1 Öljy- ja kaasuesiintymät.....	20
3.2.2 Suolavesikerrostumat .....	20
3.2.3 Geologisen varastoinnin riskit.....	21
3.3 Mineralisaatio .....	22
3.3.1 Carbfix-projekti.....	22
4 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA VARASTOINTI SUOMESSA.....	26
4.1 Bio-CCS .....	27
4.1.1 Metsät hiilidioksidivarastoina .....	27
4.1.2 Hiilidioksidin talteenotto metsäteollisuudessa .....	28
4.1.3 Bio-CCS:n haasteet .....	29
4.2 Hiilidioksidin kuljetus ja varastointi .....	30
5 YHTEENVETO .....	31
LÄHDELUETTELO	

# MERKINNÄT JA LYHENTEET

Bio-CCS	biopohjainen hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	anortiitti eli kalkkimaasälpä
$\text{CaCO}_3$	kalsiumkarbonaatti
$\text{CaO}$	kalsiumoksidi
$\text{Ca}^{2+}$	kalsiumioni
CCS	hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (carbon dioxide capture and storage)
$\text{CH}_4$	metaani
CLC	kemikaalikiertopoltto (chemical looping combustion)
$\text{CO}$	hiilimonoksidi
$\text{CO}_2$	hiilidioksidi
$\text{CO}_3^{2-}$	karbonaatti-ioni
$\text{CuO}$	kupari(II)oksidi
DEA	dietanoliamiini
EOR	tehostettu öljyntuotanto (enhanced oil recovery)
$\text{Fe}^{2+}$	rautaioni
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	rauta(III)oksidi
$\text{HCO}_3^-$	vetykarbonaatti-ioni
$\text{H}^+$	vetyioni
$\text{H}_2$	vetykaasu
$\text{H}_2\text{CO}_3$	hiilihappo
$\text{H}_2\text{O}$	vesi
IGCC	kaasutuskombivoimalaitos (integrated gasification combined cycle)
ITM	ioninvaihtomembraani (ion transfer membrane)
MDEA	metyylidietanoliamiini
MEA	monoetanoliamiini
$\text{Mg}^{2+}$	magnesiumioni
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	forsteriitti
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	mangaani(III)oksidi
$\text{NO}_x$	typen oksidit
OTM	hapenkuljetusmembraani (oxygen transfer membrane)
PSA	adsorptio paineen muutoksen avulla (pressure swing adsorption)
$\text{SO}_x$	rikin oksidit

SO<sub>2</sub> rikkidioksidi  
TSA adsorptio lämpötilan muutoksen avulla (temperature swing adsorption)

# 1 JOHDANTO

Ihmistoiminnan vuoksi hiilidioksidipäästöistä on muodostumassa globaali ongelma. Hiilidioksidipäästöt ovat kasvaneet merkittävästi teollistumisen myötä. Erityisesti fossiilisten polttoaineiden käyttö on vaikuttanut ilmakehän hiilidioksidipitoisuuteen. Myös trooppisten metsien tuhoaminen vaikuttaa hiilidioksidipitoisuuteen, koska ne toimivat luonnollisina hiilinieluinä. Hiilinielut pystyvät sitomaan hiilidioksidia itseensä. Ilmakehässä valo pystyy läpäisemään hiilidioksidin. Hiilidioksidin ilmastoa lämmittävä vaikutus perustuu hiilidioksidin kykyyn estää auringon lämpösäteilyä palautumista takaisin. Maapallon keskilämpötila on nousussa ja se vaikuttaa merkittävästi luontoon ja ihmisiin. Erityisesti luonnon monimuotoisuuteen se vaikuttaa negatiivisesti. (Nevanlinna, 2008, s. 44-46)

Hiilidioksidi on päätekijänä ilmastonmuutoksessa. Hiilidioksidia on vapautunut ihmistoiminnan vuoksi huomattavasti ilmakehään. Ilmastonmuutoksen hillitsemiselle on löydettävä ratkaisu, koska tulevaisuudessa ilmastonmuutoksen vaikutukset tulevat olemaan merkittäviä. Kun keskitytään ilmastonmuutoksen perimmäisiin syihin ja niiden ratkaisemiseen, voidaan saada aikaan jotain merkittävää. Tässä työssä perehdytään hiilidioksidin talteenottoon ja varastointiin (carbon dioxide capture and storage, CCS). Työssä kartoitetaan mahdollisia keinoja, joilla voitaisiin löytää ratkaisuja nykyiseen ilmastokriisiin. Ylimääräisen hiilidioksidin poistamisella vapaasta kiertokulusta voitaisiin hillitä ilmastonmuutosta. Kestävällä hiilidioksidin varastointiratkaisulla pystyttäisiin saavuttamaan haluttuja lopputuloksia. Tässä työssä perehdytään mahdollisiin ratkaisuihin. Esimerkiksi Carbfix-projektilla on potentiaalia toimia ratkaisuna hiilidioksidin varastoinnissa. Kyseisessä projektissa hiilidioksidia pyritään muuttamaan kiinteiksi karbonaattimineraaleiksi, jolloin hiilidioksidia saataisiin pysyvästi sidottua ja varastoitua.

## 2 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO

Hiilidioksidin talteenotolla pyritään saamaan aikaan mahdollisimman puhdas hiilidioksidivirta, joka voidaan kuljettaa ja varastoida. Hiilidioksidin talteenottomenetelmiä voidaan käyttää esimerkiksi suurissa voima- ja tuotantolaitoksissa. Tällaiset suuret tehtaot aiheuttavat huomattavat hiilidioksidipäästöt. Hiilidioksidin talteenottojärjestelmät kuitenkin huonontavat tehtaiden tehokkuutta. Vanhojen tuotantolaitoksien tehokkuus on huonompi kuin vastaavien uusien. Näiden vanhojen tuotantolaitoksien tilalle voidaan rakentaa uusia laitoksia, joihin otetaan käyttöön hiilidioksidin talteenottojärjestelmiä. Tällöin voidaan huomioida ympäristötavoitteet ja pitää tuotantolaitoksien tehokkuus kokonaisuudessaan riittävän hyvänä. (Metz et al., 2005, s. 107)

Hiilidioksidin talteenotto on merkittävä osa CCS:ää. Talteenotto muodostaa 70-80 % koko menetelmän kokonaiskustannuksista (Leung et al., 2014, s. 427). Erityisesti hiilidioksidin erotusprosessi savu- ja polttokaasuista on kallista. Talteenoton optimointi on siis tärkeää, jotta hiilidioksidin talteenotto ja varastointi on myös taloudellisesti kannattavaa toimintaa. (Teir et al., 2011b, s. 64)

### 2.1 Talteenottotekniikat

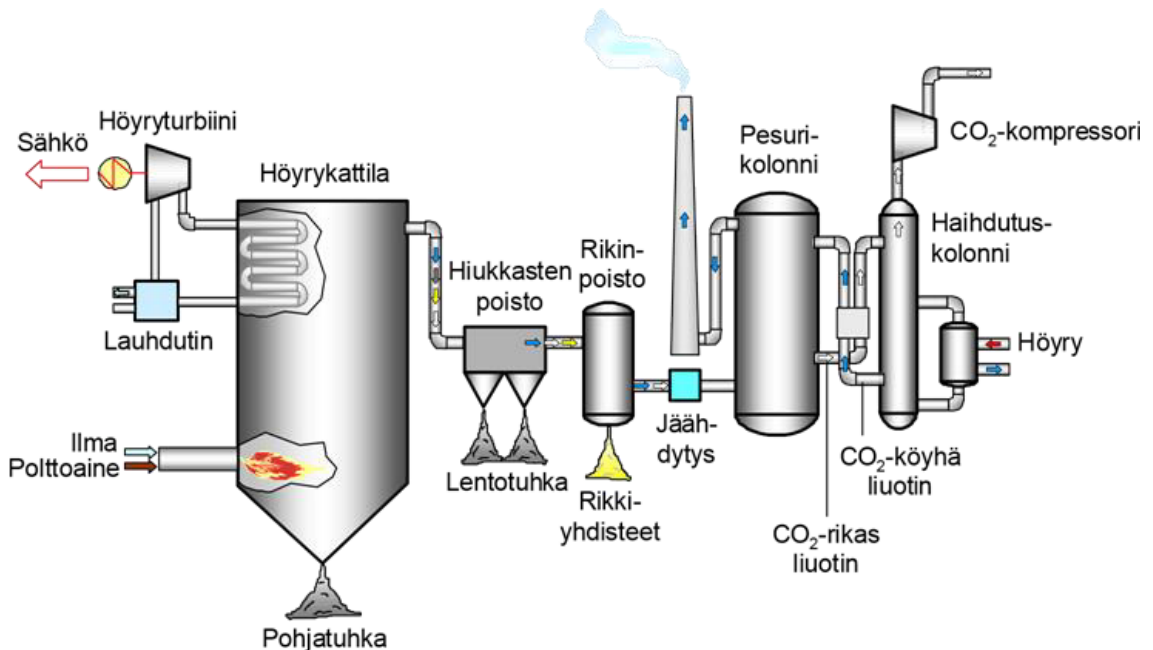
Hiilidioksidin talteenotossa on olemassa kolme pääasiallista talteenottotekniikkaa. Nämä tekniikat ovat talteenotto savukaasuista, talteenotto ennen polttoa ja happipoltto. Talteenottotekniikka valitaan aina tilanteen mukaan, koska osa menetelmistä soveltuu paremmin eri prosesseihin. Kaikki talteenottotekniikat vaativat runsaasti energiaa. Ennen polttoa suoritettavaa talteenottoa voidaan hyödyntää esimerkiksi maakaasun tuotantolaitoksissa. Savukaasuista tapahtuvaa talteenottoa voidaan käyttää, kun poltetaan kiinteää polttoainetta. Happipolton etuna verrattuna muihin menetelmiin on se, että typpeä ei esiinny ollenkaan savukaasussa, koska poltto suoritetaan hapella eikä ilmalla. (Teir et al., 2011b, s. 13)



### 2.1.1 Talteenotto savukaasuista

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista on tällä hetkellä kehittynein talteenottotekniikka. Tällä menetelmällä hiilidioksidi poistetaan savukaasuista polttamisen jälkeen. Menetelmän haasteena on kuitenkin savukaasujen matala hiilidioksidipitoisuus. Savukaasuissa hiilidioksidipitoisuus on yleensä vain noin 7-14 %. (Leung et al., 2014, s. 428)

Hiilidioksidi voidaan erottaa savukaasuista liuottimien avulla. Ennen liuottimien käyttöä savukaasuista täytyy poistaa haitalliset hiukkaset. Typen oksidit ( $\text{NO}_x$ ) ja rikin oksidit ( $\text{SO}_x$ ) voivat reagoida liuottimen kanssa, jolloin liuotinta kuluu prosessin kannalta turhaan. Näiden haitallisten aineiden poiston jälkeen savukaasuja täytyy vielä jäähdyttää. Jäähdyttämisen jälkeen liuottimia voidaan käyttää pesurikolonissa hiilidioksidin erottamiseen. (Teir et al., 2011b, s. 13) Kuvassa 1 on esitettyä prosessikaavio hiilidioksidin talteenotosta savukaasuista.



Kuva 1. Prosessikaavio hiilidioksidin talteenotosta savukaasuista liuottimien avulla (Teir et al., 2011b, s. 14). Lupa myönnetty kuvan käyttöön.

### 2.1.2 Talteenotto ennen polttoa

Ennen polttoa tapahtuvassa hiilidioksidin talteenotossa polttoaine esikäsitellään ennen polttoa, jotta hiilidioksidi voidaan ottaa talteen. Polttoaineena käytetään tyypillisesti kivihiiltä tai maakaasua. Kivihiilen esikäsitelyssä kivihiili kaasutetaan, jolloin saadaan tuotettua synteetikaasua, joka koostuu pääasiassa hiilimonoksidista (CO) ja vetykaasusta (H<sub>2</sub>). Synteetikaasussa ei tällöin juurikaan esiinny epäpuhtauksia. Synteetikaasua pystytään vesikaasun siirtoreaktion avulla käsittelemään, jolloin saadaan muodostettua enemmän vetykaasua ja hiilimonoksidia saadaan muutettua hiilidioksidiksi. (Leung et al., 2014, s. 429)

Vesikaasun siirtoreaktion reaktioyhtälö:



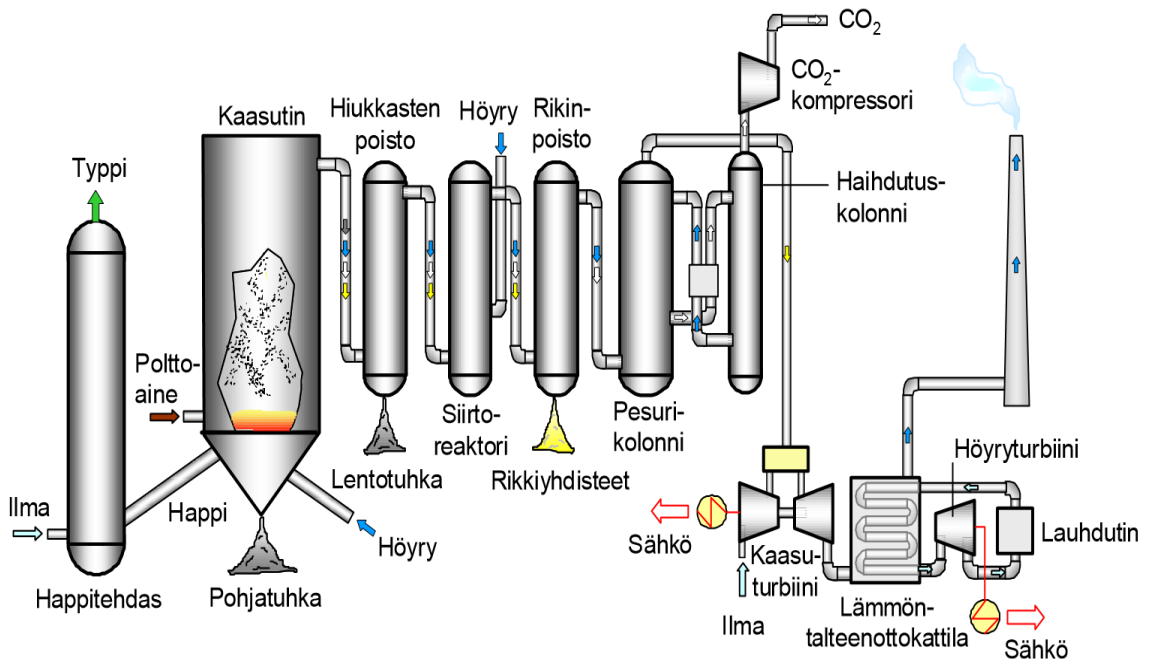
Vesikaasun siirtoreaktion avulla tuotetussa kaasussa hiilidioksidin pitoisuus on yli 20 %. Tämä hiilidioksidin korkea pitoisuus helpottaa sen erottamista vetykaasusta. (Leung et al., 2014, s. 429) Hiilidioksidin talteenotto ennen polttoa on monimutkaisempaa kuin talteenotto suoraan savukaasuista. Suuremman hiilidioksidipitoisuuden ansiosta ennen polttoa tapahtuvassa talteenotossa hiilidioksidin erottaminen on kuitenkin edullisempaa kuin erottaminen suoraan savukaasuista. (Teir et al., 2011b, s. 17)

Kivihiilen lisäksi maakaasua käytetään polttoaineena. Maakaasu koostuu pääasiassa metaanista (CH<sub>4</sub>). Metaania voidaan höyryreformoinnilla muuttaa hiilimonoksidin ja vedyn kaasuseokseksi reaktioyhtälön (2) mukaan. Höyryreformoinnin jälkeen voidaan hyödyntää vesikaasun siirtoreaktiota (1) samaan tapaan kuin kivihiilen tapauksessa. Näin saadaan muodostettua hiilidioksidia ja vetykaasua. (Leung et al., 2014, s. 429) Tämän jälkeen hiilidioksidi saadaan erotettua vetykaasusta esimerkiksi adsorption avulla (Teir et al., 2011b, s. 16).

Metaanin höyryreformoinnin reaktioyhtälö:



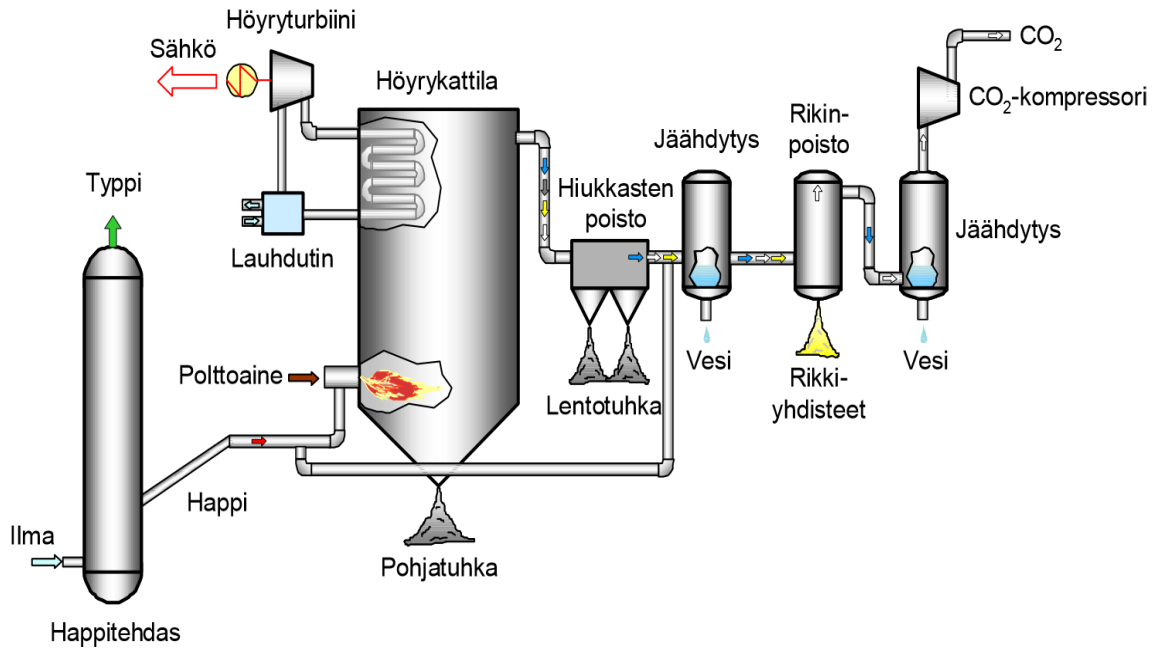
Hiilidioksidin talteenottoa ennen polttoa voidaan hyödyntää kaasutuskombivoimalaitoksissa eli IGCC-voimalaitoksissa (integrated gasification combined cycle, IGCC). IGCC-voimalaitoksissa pystytään hyödyntämään vetypitoista polttoa sähköntuotannossa. (Teir et al., 2011b, s. 16) Kuvassa 2 on IGCC-voimalaitos.



Kuva 2. Prosessikaavio hiilidioksidin talteenotosta ennen polttoa IGCC-voimalaitoksessa (Teir et al., 2011b, s. 16). Lupa myönnetty kuvan käyttöön.

### 2.1.3 Happipoltto

Happipoltossa käytetään ilman tilalta happea poltossa. Tämä vähentää savukaasussa olevaa typen määrää, jolloin hiilidioksidin erottaminen on helpompaa. Happipolton etuna on myös se, että typen oksideja on vähemmän savukaasussa. Kun happea käytetään polttamisessa, savukaasu koostuu pääasiassa hiilidioksidista, vedestä, hiukkasista ja rikkidioksidista (SO<sub>2</sub>). Hiukkaset ja rikkidioksidi voidaan poistaa saostimilla ja tavanomaisilla rikinpoistomenetelmillä. (Leung et al., 2014, s. 429) Kuvassa 3 on esitettyä kokonaisuudessaan hiilidioksidin talteenotto prosessi happipolttomenetelmällä.



Kuva 3. Prosessikaavio hiilidioksidin talteenotosta happipolttotekniikalla (Teir et al., 2011b, s. 18). Lupa myönnetty kuvan käyttöön.

Epäpuhtauksien erottamisen jälkeen hiilidioksidin pitoisuus tuotekaasussa on 80-98 % riippuen käytetystä polttoaineesta, mikä mahdollistaa hiilidioksidin kuljettamisen ja varastoinnin. Happipolttokäytön kuitenkin kuluttaa runsaasti happea, jonka vuoksi tuotantolaitoksen kokonaiskustannukset nousevat. Energiankulutus voi olla yli 7 % suurempi kuin tuotantolaitoksilla, joissa ei käytetä hiilidioksidin talteenottoa. Myös rikkidioksidin runsas pitoisuus savukaasuissa voi aiheuttaa ongelmia korroosion vuoksi. (Leung et al., 2014, s. 429)

Happipolttomenetelmän kustannuksia lisäävänä tekijänä on hiilidioksidin käsittelylaitoksen lisäksi tarvittava happitehdas. Tarvittavien laitosten vuoksi voimalaitoksen sähköntuotannon hyötysuhde laskee. Ongelmallista on myös hapen erittäin suuri tarve. (Teir et al., 2011b, s. 18) Happea tuotetaan kryogeenisen tislauksen avulla erottamalla sitä ilmasta. Kryogeeninen tislauksen on taloudellisesti kannattavin menetelmä hapen tuottamiseen. Se vaatii kuitenkin runsaasti energiaa. (Metz et al., 2005, s. 127)

## 2.2 Hiilidioksidin erotusmenetelmät

Hiilidioksidin erotusmenetelmillä pystytään erottamaan hiilidioksidi savu- tai polttokaasuista. Erottamisen jälkeen hiilidioksidi on valmis kuljetukseen ja varastointiin. Yleisimpänä erotusmenetelmänä käytetään absorptiota. Muita hiilidioksidin erottamisessa hyödynnettäviä menetelmiä ovat esimerkiksi adsorptio ja kemikaalikiertopoltto. (Leung et al., 2014, s. 430-431)

### 2.2.1 Absorptio

Hiilidioksidin erottaminen absorption avulla on erotusmenetelmistä kehittynein (Leung et al., 2014, s. 430). Hiilidioksidi voidaan erottaa savu- tai polttokaasuista liuottimien avulla. Erottamiseen käytetään sekä fysikaalisia että kemiallisia liuottimia. Hiilidioksidin osapaine vaikuttaa liuottimen valintaan, koska liuottimien absorptiokapasiteetit riippuvat hiilidioksidin osapaineesta. Kun hiilidioksidin osapaine kaasussa on alle 10 baaria, käytetään kemiallisia liuottimia. Vastaavasti fysikaalisia liuottimia käytetään silloin, kun hiilidioksidin osapaine kaasussa on yli 10 baaria. Liuottimen valinnalla saadaan optimoitua kuluvan liuottimen määrä. (Teir et al., 2011b, s. 14)

Savukaasuissa hiilidioksidin osapaine on matala, joten kemiallisia liuottimia käytetään yleisesti. Kemialliset liuottimet vaativat kuitenkin suuren regenerointienergian. Hiilidioksidin erottaminen kuluttaa suuren määrän energiaa ja tämä huonontaa voimalaitoksen hyötysuhdetta. (Teir et al., 2011b, s. 14)

Tyypillisimpiä kemiallisia liuottimia ovat monoetanoliamiinit (MEA) ja dietanoliamiinit (DEA). Näiden lisäksi liuottimina voidaan käyttää metyylidietanoliamiineja (MDEA) ja näiden amiinien seoksia. (Teir et al., 2011b, s. 13) Monoetanoliamiinit ovat tehokkaimpia liuottimia hiilidioksidin absorboimiseen. Näiden avulla voidaan saavuttaa yli 90 % talteenottoaste hiilidioksidille. Muista käytetyistä liuottimista on esimerkkinä piperatsiini, joka reagoi huomattavasti monoetanoliamiineja nopeammin, mutta sen käyttö on kuitenkin merkittävästi kalliimpaa. (Leung et al., 2014, s. 430)

### 2.2.2 Adsorptio

Adsorptiota hyödynnetään erityisesti, kun hiilidioksidi otetaan talteen ennen polttoa, koska tällöin hiilidioksidin osapaine on suhteellisen korkea (Teir et al., 2011b, s. 16). Adsorptiossa käytetään nestemäisen liuottimen tilalta kiinteää adsorbenttia, jonka pinnalle voidaan sitoa hiilidioksidia. Adsorbentin valinnassa merkittävimmät kriteerit ovat korkea selektiivisyys, suuri ominaispinta-ala ja korkea regenerointikyky. Adsorbentteina voivat toimia muun muassa aktiivihiili, kalsiumoksidit, hydrotalsiitit ja zeoliitit. (Leung et al., 2014, s. 431)

Adsorptiossa voidaan hyödyntää paineen muutosta (pressure swing adsorption, PSA) tai lämpötilan muutosta (temperature swing adsorption, TSA). Paineen muutoksen avulla suoritettavassa adsorptiossa korkeassa paineessa adsorbentin pinnalle adsorboituu hiilidioksidia. Kun painetta säädetään matalammaksi, hiilidioksidi saadaan vapautumaan adsorbentin pinnalta. Tätä adsorption vastakohtaa kutsutaan desorptioksi. Erottamisen jälkeen hiilidioksidi voidaan kuljettaa ja varastoida. Lämpötilan muutoksen avulla suoritettavassa adsorptiossa hiilidioksidi saadaan vapautumaan adsorbentin pinnalta, kun systeemiin syötetään kuumaa ilmaa. (Leung et al., 2014, s. 430)

### 2.2.3 Kemikaalikiertopoltto

Kemikaalikiertopoltossa (chemical looping combustion, CLC) käytetään metallioksideja, jotka toimivat hapen kantajina. Prosessi jaetaan kahteen osaan, hapettumiseen ja pelkistymiseen. Metallidioksidi pelkistyy metalliksi ja polttoaine hapettuu hiilidioksidin ja vesihöyryn seokseksi. Pelkistynyt metalli voidaan hapettaa uudestaan, jolloin sitä voidaan käyttää uudelleen prosessissa. Vesihöyry pystytään erottamaan helposti hiilidioksidista tiivistämällä. Menetelmään sopivia metallioksideja ovat esimerkiksi rauta(III)oksidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mangaani(III)oksidi ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) ja kupari(II)oksidi ( $\text{CuO}$ ). Kemikaalikiertopoltto on menetelmänä edullinen, koska hiilidioksidin erottaminen ei vaadi runsaasti energiaa. Myös tarvittavat metallioksidit ovat edullisia. (Leung et al., 2014, s. 430-431) Menetelmä on kuitenkin vielä osittain kehitysasteella, joten sitä ei ole vielä hyödynnetty laajassa teollisessa mittakaavassa (Adánez & Abad, 2019, s. 4315).

#### **2.2.4 Kryogeeninen tislauk**

Tislauk perustuu seoksessa olevien aineiden eriäviin ominaisuuksiin. Aineilla on ominaiset kiehumispisteet, joiden ansiosta lämpötilan ja paineen säätelyllä saadaan eroteltua komponentteja eri olomuodoissa. Kryogeenisessa tislauksessa käytetään erittäin matalaa lämpötilaa ja korkeaa painetta. Nesteen tilalta käytetään kaasuseosta. Kaasuseosta jäähdtytetään lämpötilaan, jossa hiilidioksidi härmistyy ja voidaan erottaa. Sopiva lämpötila on  $-100^{\circ}\text{C}$  ja  $-135^{\circ}\text{C}$  välillä paineesta riippuen. Paineistuksen avulla saadaan lopputuloksena tuotekaasu, jossa on noin 90 % savukaasuissa olleesta hiilidioksidista. Kryogeeninen tislauk on tehokas menetelmä hiilidioksidin erottamiseen. Matalien operointilämpötilojen vuoksi se kuitenkin kuluttaa runsaasti energiaa. (Leung et al., 2014, s. 431)

#### **2.2.5 Membraanit**

Membraanit ovat puoliläpäiseviä kalvoja, joiden avulla saadaan hiilidioksidi erotettua muista kaasuista. Membraanit päästävät lävitseen hiilidioksidin ja muut komponentit jäävät membraanin toiselle puolelle. Membraaneilla voidaan saavuttaa yli 80 % talteenottoaste hiilidioksidille. Menetelmän haasteena on savukaasuissa olevan hiilidioksidin matala osapaine ja pitoisuus. (Leung et al., 2014, s. 431) Hiilidioksidin erottamiseen käytettäviä membraaneja ovat esimerkiksi ioninvaihtomembraanit (ion transfer membrane, ITM) ja hapenkuljetusmembraanit (oxygen transfer membrane, OTM) (Teir et al., 2011b, s. 23).

#### **2.2.6 Yhteenveto erotusmenetelmistä**

Hiilidioksidin erotusmenetelmillä on mahdollista saada aikaan suhteellisen puhdas hiilidioksidivirta. Absorptio on tällä hetkellä yleisin hiilidioksidin erotusmenetelmä. Se ei ole kuitenkaan joka tilanteeseen paras vaihtoehto. Kaikilla hiilidioksidin erotusmenetelmillä on sekä hyötyjä että haittoja. Taulukossa 1 on esitettyä yhteenveto hiilidioksidin erotusmenetelmistä.

Taulukko 1. Yhteenveto hiilidioksidin erotusmenetelmistä (mukaillen Leung et al., 2014, s. 430).

Erotusmenetelmä	Hyödyt	Haitat
Absorptio	Tehokkuus yli 90 %	Kuluttaa runsaasti energiaa
Adsorptio	Tehokkuus yli 85 %	Kuluttaa runsaasti energiaa
Kemikaalikiertopoltto	CO <sub>2</sub> :n & H <sub>2</sub> O:n erotus helppoa	Menetelmä kehitysasteella
Kryogeeninen tislauk	Laajasti hyödynnetty	Vaatii kylmän lämpötilan
Membraanit	Käytetty kaasujen erottamiseen	Membraanien likaantuminen



### 3 HIILIDIOKSIDIN VARASTOINTI

Hiilidioksidin varastoinnissa pyritään hiilidioksidin pitkäaikaiseen varastointiin edullisesti. Hiilidioksidia varastoituu luonnollisesti valtameriin ja metsiin. Näiden varastointikyky ei kuitenkaan riitä yksinään hillitsemään hiilidioksidipitoisuuden kasvua ilmakehässä. (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 119 & 158) Lisäksi tarvitaan muita varastointipaikkoja, joihin voidaan säilöä turvallisesti talteen otettua hiilidioksidia. Sopivien varastointiratkaisujen kehittämisessä on haasteita. Varastoinnin tulee olla kestävä, jotta hiilidioksidi ei pääse vapautumaan takaisin ilmakehään. Varastointipaikan tulisi olla myös lähellä hiilidioksidin talteenottoa paikkaa, jotta hiilidioksidin kuljetuksesta ei muodostu ongelmaa. Pitkä kuljetusmatka lisää kuljetuskustannuksia ja kuljetuksesta aiheutuvia päästöjä. (Teir et al., 2011b, s. 28)

Lainsäädännöllä myös pyritään vaikuttamaan hiilidioksidin varastointiin. Euroopassa säädetty direktiivi 2009/31/EY velvoittaa varastoimaan talteen otetun hiilidioksidin pysyvästi eristettynä. Direktiivin avulla ohjataan vastuullisuuteen ja huomioidaan hiilidioksidipäästöjen vakavuus. Hiilidioksidin varastoinnissa tulee ottaa huomioon mahdolliset kielteiset vaikutukset ja riskit. Ne täytyy pyrkiä estämään mahdollisimman perusteellisesti. Direktiivi velvoittaa myös laatimaan suunnitelman mahdollisten vuototilanteiden tai muiden riskien varalle. Mahdollisen vuodon tapahtuessa varastoinnista vastaavalla taholla on velvollisuus myös toimia laatimansa suunnitelman mukaan ja tehdä korjaavia toimenpiteitä.

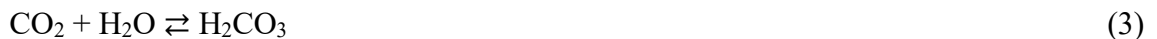
Hiilidioksidin varastointimenetelmiä kehitetään jatkuvasti. Osalla menetelmistä on potentiaalia toimia tulevaisuudessa merkittävänä keinona ilmastonmuutoksen hillitsemisessä. Merien ja metsien lisäksi hiilidioksidia voidaan varastoida geologisesti. Hiilidioksidia voidaan varastoida geologisesti esimerkiksi ehtyneisiin öljyesiintymiin. Myös suolavesikerrostumat voivat toimia varastointipaikkana hiilidioksidille. Hiilidioksidia voidaan varastoida myös mineralisaation avulla, jolloin hiilidioksidia pystytään sitomaan silikaattimineraaleihin. (Teir et al., 2011b, s. 41-42)

### 3.1 Varastointi meriin

Hiilen luonnollisessa kiertokulussa meret toimivat keskeisessä roolissa. Erityisesti valtameret pystyvät sitomaan itseensä huomattavasti hiilidioksidia ja ne toimivatkin merkittävinä hiilidioksidinieluina. (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 122) Hiilidioksidia on myös ihmisten toimesta varastoitu meriin. Hiilidioksidia on upotettu mereen laivoista ja putkea pitkin kuljettamalla meren pohjaan. Ajan saatossa hiilidioksidi palautuu kuitenkin takaisin ilmakehään. Sen vuoksi hiilidioksidia on pyritty varastoimaan lähelle meren pohjaa, jotta sen palautuminen takaisin ilmakehään kestäisi mahdollisimman kauan. (Turunen et al., 2003, s. 2-3)

Hiilidioksidin varastoimisessa mereen on kuitenkin ongelmia, koska hiilidioksidi lisää merien happamoitumista. Hiilidioksidi voi reagoida veden kanssa muodostaen hiilihappoa ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Hiilihappo voi hajota, jolloin syntyy vetyioneja ( $\text{H}^+$ ) sekä vetykarbonaatti-ioneja ( $\text{HCO}_3^-$ ), joista hajoaa vielä karbonaatti-ioneja ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Nämä reaktiot aiheuttavat meriveden happamoitumista. (Turunen et al., 2003, s. 6)

Hiilidioksidin ja veden reaktion sekä hiilihapon dissosioitumisen reaktioyhtälöt:



Meriveden happamoituminen on haitallista meren eliöille. Elinympäristön muutokset voivat olla osalle lajeista kohtalokkaita. Merien happamoituminen lisää myös kalsiumkarbonaatin ( $\text{CaCO}_3$ ) liukenemista. Kalsiumkarbonaatti on tärkeää merieliöstölle. Kalsiumkarbonaatin olomuotoa, aragoniittia, monet merieliölajit käyttävät tukirakenteensa rakentamiseen. Kalsiumkarbonaatin liukenemisen vuoksi eliöillä on käytettävänä vähemmän kalsiumkarbonaattia ja se heikentää eliöiden mahdollisuuksia rakentaa tukirakennetta. Onkin havaittu merialueita, joissa esimerkiksi kotiloiden kuoret ovat ohuempia kuin muilla merialueilla olevien vastaavien eliöiden kuoret. (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 119)

Kalsiumkarbonaatin liukenemisen reaktioyhtälö:



Liukenemiseen vaikuttaa myös paine ja lämpötila (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 121). Paine kasvaa noin 100 kPa, kun mennään 10 metriä syvemmälle meressä (Turunen et al., 2003, s. 5). Paine lisää esimerkiksi kalsiumkarbonaatin liukenemistä. Lysokliiniksi kutsutaan rajapintaa, jonka alapuolella tapahtuu kalsiumkarbonaatin liukenemistä. (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 121) Kylmissä lämpötiloissa hiilidioksidia liukenee enemmän veteen. Korkea hiilidioksidin liukoisuus lisää veden happamuutta, joka estää kalsiumkarbonaattia kerrostumasta. Tämän vuoksi esimerkiksi koralliriuttoja ei yleensä havaita kylmissä vesissä. (Myrberg & Leppäranta, 2014, s. 105)

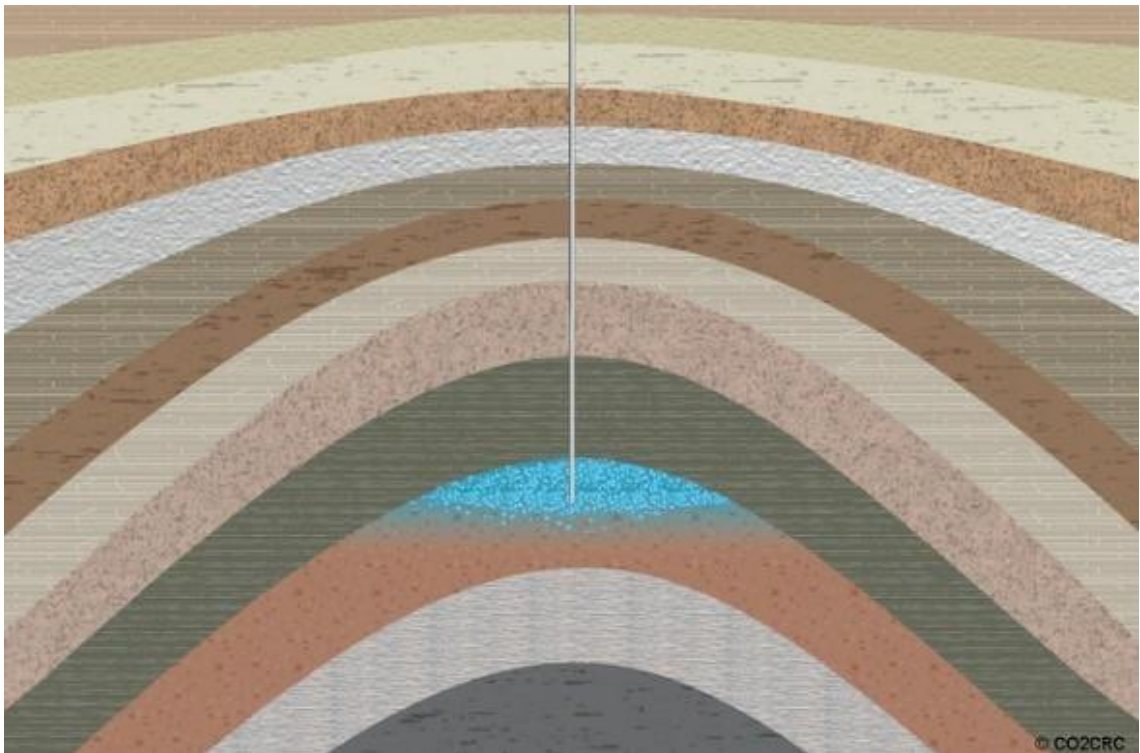
Yleisesti pH-muutokset vaikuttavat merkittävästi ekosysteemiin. Ne häiritsevät esimerkiksi kemiallisia tasapainotiloja. Eliöiden voi olla vaikea sopeutua muuttuviin olosuhteisiin. Kun verrataan esiteollista aikaa nykyhetkeen, pH meren pinnassa on laskenut arvosta 8,26 arvoon 8,12. Tämä tarkoittaa sitä, että vetyionipitoisuus on kasvanut noin 30 % meressä. Pitkällä tähtäimellä happamoituminen myös heikentää valtamerten ominaisuutta sitoa itseensä hiilidioksidia, jolloin hiilidioksidipitoisuus kasvaa ilmakehässä. (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 119) Näin ollen hiilidioksidin ylimääräistä varastointia meriin ei voida pitää kestäväenä ratkaisuna.

Euroopassa on lainsäädännöllä kielletty hiilidioksidin suora varastoiminen mereen tai vesipatsaaseen direktiivin 2009/31/EY nojalla. Päätöksellä halutaan suojata meriympäristöä ja estää hiilidioksidin varastoimisesta mereen aiheutuvia negatiivisia vaikutuksia meriekosysteemeille.

### 3.2 Geologinen varastointi

Hiilidioksidin geologisessa varastoinnissa hiilidioksidia pumpataan syvälle maaperään ja se pyritään sitomaan pysyvästi maan alle. Hiilidioksidia voidaan geologisesti varastoida esimerkiksi suolaisiin pohjavesikerrostumiin sekä öljy- ja kaasuesiintymiin. (Teir et al., 2011b, s. 41)

Geologisessa varastoinnissa olennaista on hiilidioksidin pumppaaminen tarpeeksi syvälle maahan. Olosuhteet on saatava ylikriittisiksi, jotta hiilidioksidi saadaan käyttäytymään toivotulla tavalla. Paineen on oltava riittävän korkea ( $> 80$  baaria) ja hiilidioksidi täytyy pumpata vähintään 800 metrin syvyyteen. Tällöin hiilidioksidi käyttäytyy kuin höyry, mutta se säilyttää vielä nesteen tiheyden. Höyrymäisten ominaisuuksien ansiosta hiilidioksidi pystyy tunkeutumaan rakoihin maaperässä. Koska hiilidioksidi on öljyä ja suolavettä kevyempää, se pyrkii nousemaan ylöspäin kohti maan pintaa. Maassa on kuitenkin tiiviitä sedimentti- ja kivikerrostumia, jotka luovat niin sanotusti katon hiilidioksidille, jolloin hiilidioksidi ei pääse vapautumaan kerrosten läpi takaisin maan pinnalle. Tällöin hiilidioksidi saadaan vangittua syvälle maahan. Kuvassa 4 on esimerkki geologisen muodostuman rakenteellisesta loukusta, jonne hiilidioksidia voidaan varastoida. Hiilidioksidi jää loukkuun tiiviin kivikerrostuman alapuolelle. (Teir et al., 2011b, s. 43)



Kuva 4. Tiiviin kivikerrostuman alapuolella sijaitseva varastointipaikka hiilidioksidille (CO2CRC, 2020). Lupa myönnetty kuvan käyttöön.

### 3.2.1 Öljy- ja kaasuesiintymät

Hiilidioksidia on käytetty tehostettuun öljyntuotantoon (enhanced oil recovery, EOR) jo 1970-luvulta lähtien Yhdysvalloissa (Metz et al., 2005, s. 199). Hiilidioksidia on siis ruiskutettu maan alle öljyteollisuuden toimesta. Hiilidioksidi laskee öljyn viskositeettia ja tekee öljystä juoksevampaa, jolloin öljyn pumppaaminen ylös on helpompaa (Metz et al., 2005, s. 215). Hiilidioksidin geologiseen varastointiin käytettävät menetelmät ovat siis olleet jo kauan ihmisten tietoisuudessa. Hiilidioksidin varastoimiseen liittyy kuitenkin riskejä ja epävarmuustekijöitä, jotka vaikuttavat varastoinnin pitkäaikaiseen pysyvyyteen. (Teir et al., 2011a, s. 27-28) Öljyesiintymiä voidaan kuitenkin pitää suhteellisen luotettavina varastointipaikkoina.

Hiilidioksidin varastoinnissa tyhjentyneisiin öljy- ja kaasuesiintymiin on etuna jo niistä olemassa oleva laaja tutkimustieto. Esiintymiä on käytetty aikaisemmin hyödyksi, joten ne eivät välttämättä vaadi laajoja lisätutkimuksia. Näin ollen resursseja säästyy, kun varastoitava paikka on jo entuudestaan tunnettu. Myös jo olemassa olevaa infrastruktuuria voidaan hyödyntää hiilidioksidin varastoinnissa. Lisäksi nämä öljy- ja kaasuesiintymät ovat toimineet jopa miljoonien vuosien ajan öljyn ja kaasun varastoina. Näin ollen esiintymät ovat jo todistaneet ominaisuutensa toimia kestävinä varastointipaikkoina. (Metz et al., 2005, s. 215)

### 3.2.2 Suolavesikerrostumat

Suolavesikerrostumat voivat toimia öljy- ja kaasuesiintymien tapaan hiilidioksidin geologisina varastointipaikkoina. Ne ovat melko yleisiä ja ne sisältävät runsaasti vettä. Runsaan suolapitoisuuden vuoksi kerrostumia ei voida hyödyntää juomavetenä tai maataloudessa. Sen sijaan suolavettä käytetään kemianteollisuudessa ja geotermisen energian tuotannossa. (Metz et al., 2005, s. 215)

Suolavesikerrostumia on hyödynnetty hiilidioksidin varastointiin jo viime vuosituhannen puolella. Vuonna 1996 Norjassa liikkeelle lähteneen Sleipner-projektin myötä hiilidioksidia on varastoitu suolavesikerrostumiin. Maakaasun tuotannossa syntyviä hiilidioksidipäästöjä on varastoitu Utsiran suolavesikerrostumaan, jolla on laajan kokonsa ansiosta suotuisat ominaisuudet toimia hiilidioksidivarastona. (Teir et al., 2011b, s. 77)

Suolavesikerrostumiin injektoitu hiilidioksidi on suolavettä kevyempää ja hiilidioksidi pyrkii nousemaan ylöspäin. Näin ollen hiilidioksidi jää loukkuun kivi- ja sedimenttikerroksien alapuolelle. Myös melko vähäinen osa hiilidioksidista liukenee suolaveteen. Suolavesi, johon on liuenut hiilidioksidia, on raskaampaa kuin suolavesi, jossa ei ole liuenneena hiilidioksidia. Näin ollen hiilidioksidia sisältävä suolavesi painautuu varastomuodostuman pohjalle. Liukenemisprosessi on kuitenkin melko hidas, koska liukenemistä tapahtuu ohuissa huokostiloissa. (Arts et al., 2008, s. 10)

### 3.2.3 Geologisen varastoinnin riskit

Hiilidioksidin geologisessa varastoinnissa on riskejä, kuten hiilidioksidin palautuminen takaisin ilmakehään. Hiilidioksidilla on monia mahdollisia keinoja vapautua maan alta takaisin ilmakehään. Hiilidioksidi voi päästä esimerkiksi vapautumaan kallion rakojen ja halkeamien kautta takaisin ilmakehään. Tällöin kyseinen varastointipaikka ei ole riittävän hyvä hiilidioksidin varastoimiselle. Hiilidioksidi täytyy poistaa kyseisestä paikasta ja siirtää johonkin toiseen varastointipaikkaan. Hiilidioksidi voi vapautua myös maan alta huonosti tukitun ja hylätyn kaivon kautta. Tällöin kaivo täytyy tukkia uudelleen sementillä, jotta hiilidioksidi ei pääse vapautumaan sen kautta takaisin ilmakehään. Hiilidioksidi voi myös luonnollisen virtauksen mukana liueta ja kulkeutua pois suljetusta tilastaan. Liuenneena hiilidioksidi voi kulkeutua ilmakehään tai mereen. Tätä ongelmaa voidaan korjata keräämällä karannutta hiilidioksidia talteen ja injektoimalla se takaisin varastointipaikkaansa. Hiilidioksidia voi myös karata pohjaveteen, jolloin pohjavesi täytyy puhdistaa. (Metz et al., 2005, s. 243)

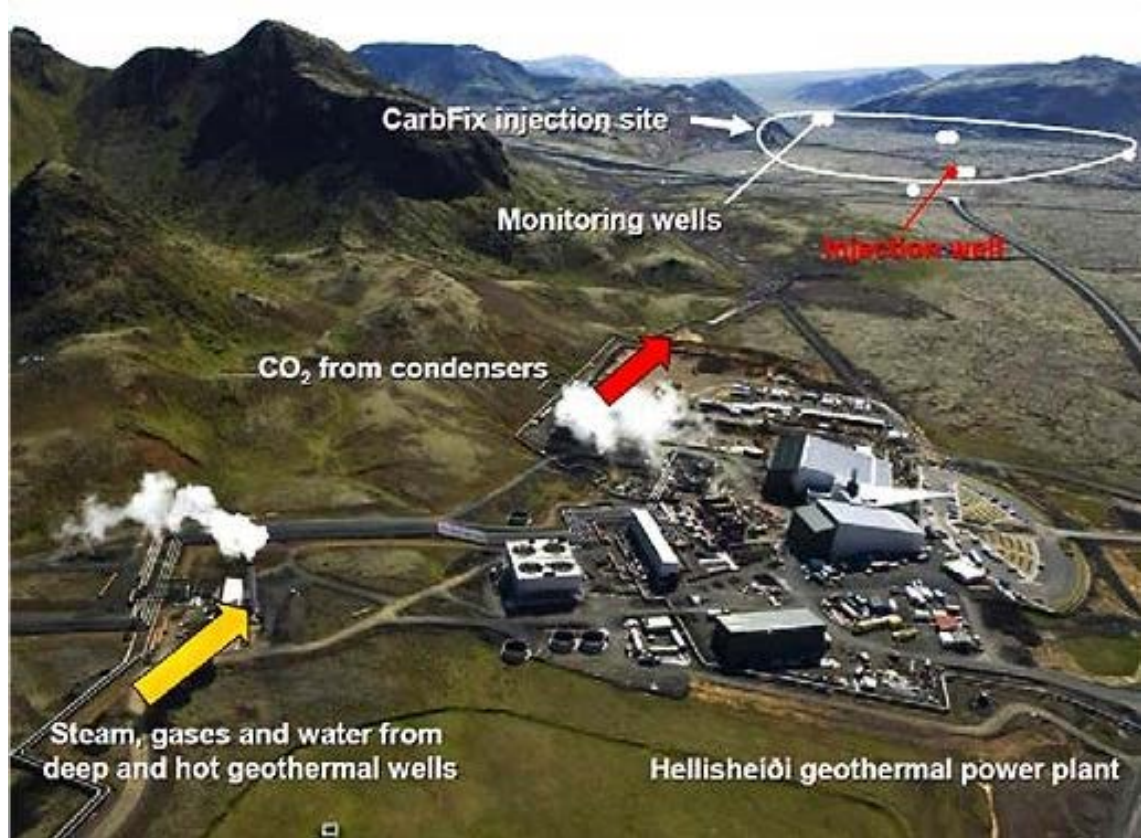
Hiilidioksidin vuotaminen geologisista varastoista on kuitenkin epätodennäköistä, kun varastointipaikka on valittu huolellisesti. Vuotoriskin olemassaolo täytyy kuitenkin tiedostaa sekä vuodon mahdolliset vaikutukset ympäristöön. Näin voidaan varautua mahdolliseen vuotoon ja suunnitella turvalliset toimintatavat mahdollisen vuototilanteen varalle. Vuodot ovat kuitenkin harvinaisia ja niitä esiintyy yleensä vain alueilla, joissa havaitaan seismistä aktiivisuutta tai vulkaanisuutta. (Arts et al., 2008, s. 12)

### 3.3 Mineralisaatio

Hiilidioksidia voidaan varastoida mineralisaation avulla. Hiilidioksidia pystytään sitomaan silikaattimineraaleihin, jolloin saadaan stabiilina lopputuotteena muodostettua karbonaattimineraaleja, jotka eivät ole ympäristölle haitallisia. (Teir et al., 2011b, s. 58) Hiilidioksidia sitoutuu luonnollisesti silikaattimineraaleihin, mutta se on kuitenkin erittäin hidas prosessi. Hiilidioksidin matala osapaine ja pitoisuus hidastavat silikaattimineraalien muodostumista. Mineralisoitumista voidaan kuitenkin tehostaa teollisesti. (Yuen et al., 2016, s. 22309)

#### 3.3.1 Carbfix-projekti

Esimerkkinä hiilidioksidin varastoimisesta mineralisaation avulla toimii Carbfix-projekti. Se on lähtenyt käyntiin vuonna 2007 Islannissa. Projektin tavoitteena on kehittää tekniikkaa hiilidioksidin varastoimisesta mineralisaation ja basaltin avulla. Islannissa Hellisheiðin geotermisen voimalaitoksen sivutuotteena syntyvää hiilidioksidikaasua injektoidaan veteen liuotettuna basalttikallion alapuolelle. Injektointikohta sijaitsee kolmen kilometrin päässä voimalaitoksesta. Näin ollen talteen otetun hiilidioksidin kuljettaminen varastointipaikalle onnistuu kustannustehokkaasti, koska etäisyys ei ole pitkä. Kuvassa 5 on esitettyä Hellisheiðin geotermisen voimalaitos ja sen lähiympäristö. (Gislason et al., 2010, s. 541)



Kuva 5. Hellisheiðin geoterminen voimalaitos ja sen lähistöllä sijaitseva hiilidioksidin injektointipaikka merkittynä valkoisella nuolella (Gislason et al., 2010, s. 541). Lupa myönnetty kuvan käyttöön.

Basaltin ominaisuudet ovat suotuisat hiilidioksidin varastoinnille. Basaltti on huokoista, jolloin reagoivaa pinta-alaa on runsaasti käytössä. (Gislason et al., 2010, s. 544) Etuna on myös se, että basaltti reagoi kiivaasti, jolloin reaktiot alkavat tapahtumaan välittömästi injektoinnin jälkeen (Gislason et al., 2014, s. 4563). Basalttikalliot sisältävät runsaasti kahdenarvoisia metallikationeita, kuten rautaioneita ( $\text{Fe}^{2+}$ ), kalsiumioneita ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ja magnesiumioneita ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Nämä metallit voivat reagoida hiilidioksidin kanssa ja saostaa karbonaattimineraaleja. (Gislason et al., 2010, s. 538)

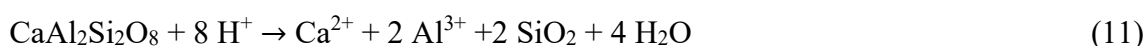
Hiilidioksidin ja metallikationien väliset reaktioyhtälöt:





Jotta nämä edellä mainitut reaktiot tapahtuisivat etenevään suuntaan, täytyy joidenkin liukenemisreaktioiden kuluttaa muodostuneita vetyioneita. Forsteriitti ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) ja anortiitti eli kalkkimaasälpä ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) voivat esimerkiksi liueta ja kuluttaa reaktioissa (7) - (9) syntyviä vetyioneita. (Gislason et al., 2010, s. 538-539)

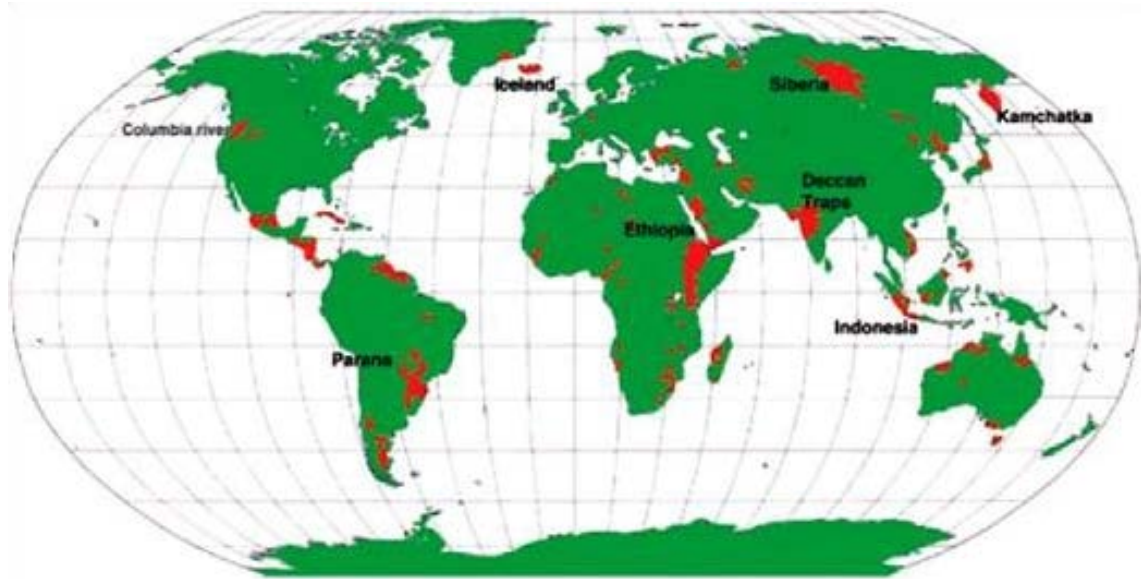
Forsteriitin ja anortiitin liukenemisreaktiot:



Reaktiot (10) ja (11) kuluttavat vetyioneita toivotulla tavalla. Lisäksi nämä reaktiot tuottavat kahdenarvoisia metallikationeita, joita tarvitaan reaktioissa (8) ja (9) lähtöaineena, jotta voidaan saostaa karbonaattimineraaleja. Kahdenarvoisten metallikationien vähyys rajoittaa yleensä saostuvan tuotteen määrää, joten reaktiot (10) ja (11) ovat erittäin tärkeitä kokonaisuuden kannalta. Kun hiilidioksidia veteen liuotettuna injektoidaan maan alle, hiilidioksidi ja vesi voivat reagoida hiilihapoksi reaktioyhtälön (3) mukaan. Tällöin hiilihappo voi vielä hajota vetykarbonaatiksi ja vetyioniksi reaktioyhtälön (4) mukaan. Tällöin vapautuu myös vetyioneita, joita tarvitaan esimerkiksi forsteriitin ja anortiitin liukenemisreaktioissa lähtöaineena. Tällöin saadaan muodostettua kahdenarvoisia metallikationeita, joita tarvitaan karbonaattimineraalien saostamiseksi. (Gislason et al., 2010, s. 538-539)

Menetelmän tehokkuudesta kertoo se, että vuonna 2012 injektointiin 175 tonnia hiilidioksidia basalttikallion alapuolelle menetelmän testaamiseksi. Injektoidusta hiilidioksidista 95 % oli mineralisoitunut alle kahdessa vuodessa. Pääasiallisena mineraalina oli muodostunut kalsiittia ( $\text{CaCO}_3$ ). (Clark et al., 2020, s. 46) Teollisessa mittakaavassa vuodesta 2014 lähtien hiilidioksidia on ruiskutettu basalttikallion alapuolelle. Vuonna 2014 hiilidioksidia injektointiin 2 400 tonnia. Vuonna 2017 injektoidun hiilidioksidin määrä oli jo 10 200 tonnia. Tämä vastaa Helsingin geotermisen voimalaitoksen vuotuisista hiilidioksidipäästöistä noin 34 prosenttia. (Sigfússon et al., 2018, s. 141) Vuoden 2020 marraskuun loppuun mennessä hiilidioksidia on injektointi basalttikallion alapuolelle Carbfix-projektin toimesta yhteensä noin 72 200 tonnia (Carbfix, 2020).

Hiilidioksidin varastoinnilla basaltin avulla on kuitenkin rajallisuutensa. Maapallon mantereiden pinta-alasta alle 10 % on basalttia. Kuvassa 6 on esitettyä maapallon basalttia sisältävät manneralueet, joita voitaisiin hyödyntää hiilidioksidin varastointiin. Maapallolla on kuitenkin alueita, joissa basalttia esiintyy runsaasti. Erityisesti Siperiassa basalttia on reilusti, arviolta yli 1 000 000 km<sup>3</sup>. Tällaisella esiintymällä on suuri hiilidioksidin sitomiskapasiteetti. (Oelkers et al., 2008, s. 335)



Kuva 6. Punaisella merkattuna maapallon manneralueet, joissa esiintyy basalttia (Oelkers et al., 2008, s. 335). Lupa myönnetty kuvan käyttöön.

## 4 HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO JA VARASTOINTI SUOMESSA

Euroopassa säädetty direktiivi 2009/31/EY hiilidioksidin talteenotosta ja varastoinnista sitoo Suomea. Suomessa on myös säädetty oma laki hiilidioksidin talteenotolle ja varastoinnille (416/2012). Lain mukaan talteen otetun hiilidioksidin pitää täyttää laatuvaatimus, jonka mukaan hiilidioksidivirrassa muiden aineiden pitoisuudet eivät saa olla liian korkeita. Suomessa hiilidioksidin geologinen varastointi on kiellettyä, jos varastoitava määrä on yli 100 000 tonnia. Uusien menetelmien kehittämiseksi voidaan kuitenkin tätä pienempiä määriä varastoida geologisesti.

Suomessa hiilidioksidin talteenottomenetelmiä on mahdollista soveltaa teollisuudessa. Suurien teollisuuslaitoksien hiilidioksidipäästöjä ilmakehään voidaan vähentää CCS:n avulla. Suuret teollisuuslaitokset tuottavat suuren osan Suomen päästöistä. Keskittyminen näihin suuriin laitoksiin on järkevää, koska tällöin investoinneilla voidaan saada talteen huomattava määrä hiilidioksidia, joka olisi muuten vapautunut ilmakehään. (Teir et al., 2011a, s. 34)

Suomessa energiaa tuotetaan monipuolisesti. Fossiilisten polttoaineiden merkitys Suomen energian tuotannossa on vähäisempi kuin monissa muissa maissa. Suomessa ei esimerkiksi käytetä kivihiltä laajasti energianlähteenä. Hiilidioksidin talteenottotekniikoita pystytään tällä hetkellä erityisesti hyödyntämään fossiilisia polttoaineita käyttävien laitoksien yhteydessä. Näiden tekniikoiden käyttöönotto ei kuitenkaan ole Suomessa laajassa mittakaavassa taloudellisesti järkevää. Hiilidioksidin talteenottojärjestelmät huonontavat laitoksien hyötysuhdetta. Osa suomalaisista tuotantolaitoksista on vanhoja, jolloin niiden tehokkuus on huonompi kuin uusien laitoksien. Vanhoihin tuotantolaitoksiin ei ole järkevää investoida uutta hiilidioksidin talteenottoteknologiaa, koska tällöin tuotantolaitoksien tehokkuus heikkenee entisestään. Kun vanhoja tuotantolaitoksia korvataan uusilla, on silloin mahdollista rakentaa samalla hiilidioksidin talteenotolle järjestelmiä. (Teir et al., 2011a, s. 35)

Metsäteollisuus on Suomessa merkittävässä roolissa. Metsäteollisuuteen voidaan soveltaa hiilidioksidin talteenottomenetelmiä, joilla voidaan vaikuttaa metsäteollisuuden hiilidioksidipäästöihin. (Teir et al., 2011a, s. 38)

## 4.1 Bio-CCS

Suomessa suuri osa hiilidioksidipäästöistä syntyy metsäteollisuuden toimesta. Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin merkittävin teknologia Suomessa on Bio-CCS. Bio-CCS tarkoittaa biopohjaisista päästölähteistä aiheutuvien hiilidioksidipäästöjen talteenottoa ja varastointia. Puubiomassaa käytetään merkittävästi metsäteollisuuden toimesta raaka-aineena. Puihin on sitoutunut huomattavasti hiilidioksidia ja metsät toimivatkin tärkeinä hiilidioksidinieluinä. Biomassan poltosta aiheutuu huomattavia hiilidioksidipäästöjä. Polton yhteydessä voidaan kuitenkin ottaa talteen syntyvät hiilidioksidipäästöt. Tämän jälkeen hiilidioksidi voidaan varastoida. Näin voidaan poistaa hiilidioksidia luonnollisesta kierrosta. Tämän seurauksena saadaan aikaan nettonegatiiviset hiilidioksidipäästöt, jos puusto kasvaa enemmän kuin sitä kaadetaan. Kun puut kasvavat, niiden hiilidioksidin varastointikyky kasvaa samalla. Uusia puita istuttamalla voidaan myös ylläpitää metsien hiilidioksidin varastointikapasiteettia. (Teir et al., 2011a, s. 38)

### 4.1.1 Metsät hiilidioksidivarastoina

Tällä hetkellä Suomessa metsät kasvavat nopeammin kuin niitä kaadetaan. Vuonna 2018 Suomessa metsät kasvoivat noin 108 miljoonaa tonnia. Hakkuut ja luonnollinen poistuma kuluttivat samana vuonna puita noin 94 miljoonaa tonnia. Suomen puuvarannot kasvoivat näiden erotuksen verran eli noin 14 miljoonaa tonnia. Kestävällä metsätaloudella voidaan ylläpitää Suomen metsien kasvua. Suomessa pystytään siis käytännössä vähentämään ilmakehään karkaavan hiilidioksidin määrää ja lisäämään hiilidioksidinielujä. (Peltola et al., 2019, s. 12)

Metsät toimivat tärkeinä hiilidioksidinieluinä. Ne pystyvät sitomaan itseensä merkittävän määrän hiilidioksidia. Yhtä runkotilavuuden kuutiometriä kohti suomalaiset havupuut pystyvät sitomaan itseensä noin 600–800 kg hiiltä. Tähän määrään on huomioitu myös juuriin sitoutuneen hiilen määrä. Havupuihin sitoutuneen hiilidioksidin määrä saadaan selville hiilen ja hiilidioksidin suhteen avulla. Hiilidioksidimolekyyli koostuu kahdesta happiatomista ja yhdestä hiiliatomista. Hapen atomipaino on 16 ja hiilen atomipaino on 12. (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 156)

Hiilen osuus hiilidioksidista:

$$\frac{12}{12+2(16)} = 0,273$$

Hiilidioksidin määrä, jonka suomalaiset havupuut pystyvät sitomaan, jos hiiltä on sitoutunut 600 kg:

$$\frac{600 \text{ kg}}{0,273} = 2197 \text{ kg} \approx 2200 \text{ kg}$$

Vastaavasti hiilidioksidin määrä, jonka suomalaiset havupuut pystyvät sitomaan, jos hiiltä on sitoutunut 800 kg on noin 2900 kg. Suomalaiset havupuut pystyvät sitomaan itseensä siis noin 2200-2900 kg hiilidioksidia kuutiometriä kohti, kun huomioidaan myös juuriin sitoutuneen hiilidioksidin määrä.

Metsät toimivat tärkeässä roolissa hiilen kiertokulussa. Metsät keräävät hiilidioksidia talteen luonnonmenetelmällä. Metsänhoidolla voidaan ylläpitää ja parantaa luonnon hiilinielujen hiilidioksidin varastointikykyä. Metsiä on kuitenkin raivattu, jotta muille maankäytön muodoille on saatu tilaa. Tämän vuoksi ilmakehään on vapautettu metsiin sitoutunutta hiilidioksidia. Globaalissa mittakaavassa metsäkatoa esiintyy erityisesti trooppisilla alueilla. Metsäkato on vakava ongelma. (Haapala & Pulkkinen, 2009, s. 151-152)

#### **4.1.2 Hiilidioksidin talteenotto metsäteollisuudessa**

Hiilidioksidia voidaan ottaa talteen esimerkiksi sellun tuotannon yhteydessä. Sellun tuotantoon kuuluu keittämisprosessi. Sellua keitetään kemikaaliliemessä, joka hajottaa sellusta ligniiniä. Ligniini on puun kuituja sitova aine, joka halutaan poistaa. Keittämisen yhteydessä syntyy mustalipeää. Mustalipeä koostuu ligniinistä ja muista orgaanisista aineista. Sellun tuotantoon kuuluu rinnakkaisvaihe, jossa mustalipeä käsitellään. Mustalipeää voidaan hyödyntää sähköntuotannossa. Mustalipeä poltetaan soodakattilassa ja sen poltossa syntyy savukaasuja, jotka sisältävät hiilidioksidia. Hiilidioksidi erotetaan savukaasuista, jonka jälkeen se voidaan kuljettaa ja varastoida. (Naqvi et al., 2010, s. 8003-8004 & 8009)

Sellun tuotannossa myös meesauunin käytön yhteydessä voidaan ottaa hiilidioksidia talteen. Kalsinoinnissa kuumennetaan meesaa, joka koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaatista. Tällöin pystytään valmistamaan kalsiumoksidia (CaO) ja hiilidioksidia. Tämän jälkeen hiilidioksidi voidaan kuljettaa ja varastoida. (Kouri et al., 2017, s. 6423)

Kalsiumkarbonaatin kalsinoinnin reaktioyhtälö:



Kalsiumoksidia tarvitaan valkolipeän valmistuksessa. Valkolipeää käytetään sellun keittämisessä keittokemikaalina. Keittämisestä syntyvää jäteliemeä kutsutaan mustalipeäksi. Mustalipeästä saadaan muodostettua viherlipeää. Kalsiumoksidin avulla viherlipeää pystytään muuttamaan takaisin valkolipeäksi. (Naqvi et al., 2010, s. 8012-8013)

#### 4.1.3 Bio-CCS:n haasteet

Metsäteollisuudessa hiilidioksidin talteenotossa haasteena on epäpuhtauksien määrä. Metsäteollisuudessa käytetään voimakkaita kemikaaleja esimerkiksi juuri sellun keittämisprosessissa. Metsäteollisuudesta peräisin olevat savukaasut sisältävät yleensä enemmän epäpuhtauksia kuin energiateollisuuden savukaasut. Runsas epäpuhtauksien määrä vaikeuttaa hiilidioksidin erottamista. (Teir et al., 2011a, s. 39)

Haasteena on myös se, että Suomessa ei ole sopivia varastointipaikkoja hiilidioksidille, jolloin hiilidioksidia täytyy kuljettaa muualle. Tästä aiheutuu kuljetuskustannuksia ja Bio-CCS:n kokonaiskustannukset nousevat. Lisäksi monet biomassaa hyödyntävät teollisuuslaitokset sijaitsevat sisämaassa. Rannikkojen läheisyydessä sijaitsevista tuotantolaitoksista hiilidioksidin kuljettaminen onnistuu helpommin, koska laivoja käytetään hiilidioksidin kuljettamiseen. Haasteena on myös se, että yksittäiset tuotantolaitokset ovat suhteellisen pieniä hiilidioksidin päästölähteitä. Pieneen yksittäiseen hiilidioksidin päästölähteeseen ei ole taloudellisesti kannattavaa tehdä mittavaa hiilidioksidin talteenottojärjestelmän investointia. (Kouri et al., 2017, s. 6430)

## 4.2 Hiilidioksidin kuljetus ja varastointi

Suomesta ei löydy geologiseen varastointiin vaadittavia tyhjentyneitä öljyesiintymiä eikä suolavesikerrostumia. Sen sijaan Norjalla on Euroopan suurin hiilidioksidin varastointikapasiteetti, koska Norjassa on runsaasti tyhjentyneitä öljyesiintymiä ja suolavesikerrostumia, joihin hiilidioksidia voidaan varastoida. Suomea suhteellisen lähellä sijaitsevia hiilidioksidin varastointipaikkoja on myös Saksassa, Puolassa ja Tanskassa. Suomessa on kuitenkin runsaasti silikaattimineraaleja, joiden avulla hiilidioksidin varastointi on mahdollista. Silikaattimineraaleista Suomessa on erityisesti serpentiiniä. Mineralisaation ja Suomen serpentiinimuodostumien avulla hiilidioksidin varastointi on teknisesti mahdollista. Mineralisaation avulla suoritettava hiilidioksidin varastointi on kuitenkin vielä uutta teknologiaa, eikä sitä ole vielä laajasti saatavilla. (Teir et al., 2011a, s. 31-33)

Suomesta talteen otettua hiilidioksidia on mahdollista kuljettaa esimerkiksi laivaliikenteen avulla muiden maiden, esimerkiksi Norjan hiilidioksidin varastointipaikoille. Laivaliikenteen avulla hiilidioksidia on mahdollista kuljettaa pitkien kuljetusmatkojen päähän. Laivat eivät vaadi suurta investointia ja olemassa olevaa infrastruktuuria voidaan hyödyntää hiilidioksidin kuljettamisessa. Näin ollen laivaliikennettä voidaan pitää potentiaalisena keinona hiilidioksidin kuljetuksessa. (Teir et al., 2011a, s. 33)

Putkilinjojen avulla on myös mahdollista kuljettaa hiilidioksidia. Putkilinjat vaativat kuitenkin suuren investoinnin. Lisäksi putkilinjojen valmistuminen kestää kauan. Putkilinjat vaativat myös lupia, joiden käsittely voi viedä aikaa. Putkilinjat voivat olla kuitenkin laivakuljetusta parempi ratkaisu, jos kuljetusetäisyydet ovat suotuisat. Putkilinjojen avulla on mahdollista rakentaa verkosto, jonka avulla voidaan yhdistää lähellä toisiaan sijaitsevista päästölähteistä saatavaa hiilidioksidia. Näin ollen putkilinjoihin saadaan runsaasti hiilidioksidia, jotka ovat peräisin eri lähteistä. Tällöin putkilinjojen hyödyntäminen olisi tehokasta. (Teir et al., 2011a, s. 33)

## 5 YHTEENVETO

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (carbon dioxide capture and storage, CCS) on tärkeää teknologiaa, jolla voidaan hillitä ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvua. Hiilidioksidin talteenottojärjestelmillä voidaan ottaa hiilidioksidi talteen tehokkaasti. Geologisia varastointimahdollisuuksia pidetään toimivina loppusijoituskohteina hiilidioksidille. Mineralisaation avulla hiilidioksidia on mahdollista sitoa kiinteisiin karbonaattimineraaleihin, jolloin varastointia voidaan pitää käytännössä lopullisena.

CCS on vielä suhteellisen uutta teknologiaa ja menetelmiä kehitetään jatkuvasti paremmiksi. Moni menetelmä on kuitenkin kehitysvaiheessa, joten ne eivät ole vielä kaupallisesti saatavilla. Menetelmien kehittämisessä täytyy saada varmuus niiden toimivuudesta. CCS:n kehitystä hidastavana tekijänä toimii resurssien vähyys. Jos resursseja ohjattaisiin enemmän CCS:n kehitykseen, olisi mahdollisia hiilidioksidin talteenotto- ja varastointiratkaisuja enemmän kaupallisesti saatavilla. Ilmastonmuutos toimii kuitenkin ohjaavana tekijänä uusien menetelmien kehittämiseen.

Yksinomaan CCS:n avulla ei pystytä ratkaisemaan ilmastokriisiä. Tarvitaan myös muita menetelmiä, joilla voidaan huolehtia luonnon hyvinvoinnista. CCS:llä on monia rajoittavia tekijöitä. Geologinen varastointi vaatii tyhjentyneitä öljyesiintymiä tai suolavesikerrostumia, joihin hiilidioksidia voidaan säilöä. Tällaisia esiintymiä ei ole joka paikassa käytettävänä. Esimerkiksi Suomessa ei ole tällaisia esiintymiä. Myöskään mineralisaation vaatimia esiintymiä ei ole saatavilla joka paikassa. Optimaalisessa tilanteessa hiilidioksidin talteenotto- ja varastointipaikan etäisyys on riittävän lyhyt. Tällöin hiilidioksidin kuljetuksesta ei aiheudu merkittäviä kustannuksia.

Bio-CCS:ää on mahdollista soveltaa Suomen olosuhteissa. Suomessa on paljon metsiä ja metsäteollisuutta. Metsäteollisuuden hiilidioksidipäästöjä voidaan ottaa talteen. Hiilidioksidia on mahdollista kuljettaa esimerkiksi laivaliikenteen avulla muiden maiden varastointipaikkoihin. Kasvavan puumäärän ansiosta on mahdollista saada aikaan nettonegatiiviset hiilidioksidipäästöt. Metsien tehokäytöllä on kuitenkin rajallisuutensa. Osan metsistä täytyy antaa olla myös luonnollisessa tilassa. Luonnon monimuotoisuus kärsii, jos metsäekosysteemit muuttuvat liikaa. CCS:n tavoitteena on nimenomaan suojella ympäristöä ja turvata ympäristön hyvinvointi.



## LÄHDELUETTELO

Adánez, J. & Abad, A., 2019. *Chemical-looping combustion: Status and research needs*. Proceedings of the Combustion Institute, vol. 37, no. 4.

Arts, R., Beaubien, S., Benedictus, T., Czernichowski-Lauriol, I., Fabriol, H., Gastine, M., Gundogan, O., Kirby, G., Lombardi, S., May, F., Pearce, J., Persoglia, S., Remmelts, G., Riley, N., Sohrabi, M., Stead, R., Vercelli, S. & Vizika-Kavvadias O., 2008. *What does CO<sub>2</sub> geological storage really mean?* CGS Europe.

Carbfix, 2020. [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://www.carbfix.com/> [viitattu 30.11.2020].

Clark, D. E., Oelkers, E. H., Gunnarsson, I., Sigfússon, B., Snæbjörnsdóttir, S. Ó., Aradóttir, E. S. & Gislason, S. R., 2020. *CarbFix2: CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S mineralization during 3.5 years of continuous injection into basaltic rocks at more than 250°C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 279.

CO2CRC, 2020. [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://co2crc.com.au/> [viitattu 9.12.2020].

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2009/31/EY, annettu 23.4.2009, hiilidioksidin geologisesta varastoinnista ja neuvoston direktiivin 85/337/ETY sekä Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivien 2000/60/EY, 2001/80/EY, 2004/35/EY, 2006/12/EY ja 2008/1/EY ja asetuksen (EY) N:o 1013/2006 muuttamisesta.

Gislason, S. R., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E. H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W. S., Matter, J. M., Stute, M., Axelsson, G. & Fridriksson, T., 2010. *Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4.

Gislason, S. R., Broecker, W. S., Gunnlaugsson, E., Snæbjörnsdóttir, S., Mesfin, K. G., Alfredsson, H. A., Aradóttir, E. S., Sigfusson, B., Gunnarsson, I., Stute, M., Matter, J. M., Arnarson, M. T., Galeczka, I. M., Gudbrandsson, S., Stockman, G., Wolff-Boenisch,

D., Stefansson, A., Ragnheidardottir, E., Flaathen, T., Gysi, A. P., Olssen, J., Didriksen, K., Stipp, S., Menez, B. & Oelkers, E. H., 2014. *Rapid solubility and mineral storage of CO<sub>2</sub> in basalt*. Energy Procedia.

Haapala, I. & Pulkkinen, T., 2009. *Maan ytimeistä avaruuteen: Ajankohtaista suomalaista geo- ja ympäristötieteellistä tutkimusta*. Helsinki: Suomen tiedeseura.

Kouri, S., Tsupari, E., Kärki, J., Teir, S., Sormunen, R., Arponen, T. & Tuomaala, M., 2017. *The Potential for CCUS in Selected Industrial Sectors - Summary of Concept Evaluations in Finland*. Energy Procedia.

Laki hiilidioksidin talteenotosta ja varastoinnista 416/2012. Annettu Naantalissa 29.6.2012.

Leung, D. Y. C., Caramanna, G. & Maroto-Valer, M. M., 2014. *An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 39.

Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. & Meyer, L., 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. New York: Cambridge University Press.

Myrberg, K. & Leppäranta, M., 2014. *Meret: Maapallon siniset kasvit*. Helsinki: Tähtitieteellinen yhdistys Ursa.

Naqvi, M., Yan, J. & Dahlquist, E., 2010. *Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review*. Bioresource technology, vol. 101, no. 21.

Nevanlinna, H., 2008. *Muutamme ilmastoja: Ilmatieteen laitoksen tutkijoiden katsaus ilmastonmuutokseen*. Helsinki: Karttakeskus.

Oelkers, E. H., Gislason, S. R. & Matter, J., 2008. *Mineral carbonation of CO<sub>2</sub>*. Elements, vol. 4, no. 5.

Peltola, A., Ihalainen, A., Mäki-Simola, E., Sauvula-Seppälä, T., Torvelainen, J., Uotila, E., Vaahtera, E. & Ylitalo, E., 2019. *Suomen metsätilastot*. Helsinki: Luonnonvarakeskus.

Sigfússon, B., Arnarson, M. P., Snæbjörnsdóttir, S. Ó., Karlsdóttir, M. R., Aradóttir, E. S. & Gunnarsson, I., 2018. *Reducing emissions of carbon dioxide and hydrogen sulphide at Hellisheidi power plant in 2014-2017 and the role of CarbFix in achieving the 2040 Iceland climate goals*. Energy Procedia.

Teir, S., Arasto, A., Tsupari, E., Koljonen, T., Kärki, J., Kujanpää, L., Lehtilä, A., Nieminen, M. & Aatos, S., 2011a. *Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin (CCS:n) soveltaminen Suomen olosuhteissa*. Espoo: VTT Tiedotteita 2576.

Teir, S., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Tsupari, E., Kärki, J., Arasto, A. & Aatos, S., 2011b. *Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS) - Teknologiakatsaus*. VTT Working Papers 161.

Turunen, H., Raudaskoski, R., Turpeinen, E., Rahkamaa-Tolonen, K. & Keiski, R., 2003. *Hiilidioksidireaktioita luonnossa ja reaktorissa: Carbon dioxide reactions in nature and in a reactor*. Oulu: University of Oulu.

Yuen, Y. T., Sharratt, P. N. & Jie, B., 2016. *Carbon dioxide mineralization process design and evaluation: concepts, case studies, and considerations*. Environmental Science and Pollution Research, vol. 23, no. 22.