

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Hapenkantajamateriaalit CLC-prosessissa
Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion

Työn tarkastaja: Petteri Peltola

Työn ohjaaja: Petteri Peltola

Lappeenranta 14.8.2018

Henri Matilainen

TIIVISTELMÄ

Opiskelijan nimi: Henri Matilainen

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: Petteri Peltola

Kandidaatintyö 2018

40 sivua, 5 kuvaa ja 3 taulukkoa

Hakusanat: hiilidioksidin talteenotto, kemikaalikierto, CLC, hapenkantaja, hapenkantajamateriaali

Tässä kandidaatintyössä käsitellään kemikaalikierrollisen polttoprosessin hapenkantajamateriaaleja. Työn tavoitteena oli selvittää erilaisten hapenkantajamateriaalien soveltuvuutta prosessiin, sekä niitä karakterisoivia keskeisiä ominaispiirteitä. Lähdemateriaaliksi valikoitui tuoretta tutkimustietoa käsittelevät tieteelliset artikkelit ja julkaisut.

Hapenkantajat valmistetaan tavallisimmin metallioksidoista tai niiden seoksista. Hapenkantajamateriaaleiksi hyvin soveltuvia metalleja on toistaiseksi löydetty neljä kappaletta: nikkeli, kupari, rauta sekä mangaani. Nikkeli on osoittautunut kaasumaisten polttoaineiden kemikaalikierrolliseen polttoon varteenotettavimmaksi hapenkantajaksi. Kuparioksidia on hyödynnetty onnistuneesti hapen erotukseen nojaavassa kemikaalikierrossa. Raudan käyttöä puoltaa erityisesti sen raakamineraalien edullinen hinta, sekä suotuisa käytäytyminen kiinteiden polttoaineiden sovelluksissa. Edellä mainittujen metallien lisäksi sekoitettuihin metallioksidoihin perustuvat hapenkantajat ovat herättäneet kiinnostusta.

Kemikaalikierrolliseen polttoprosessiin soveltuvien hapenkantajamateriaalien ominaisuuksien tunteminen on yksi tutkimustyön keihäänkärjistä. Teknologian kaupallistumiseksi hapenkantajamateriaaleja täytyy olla suuri katalogi kattamaan erilaisten polttoaineiden ja prosessiolosuhteiden vaatimukset.

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	2
Sisällysluettelo	3
Symboli- ja lyhenneluettelo	4
1 Johdanto	5
2 Kemikaalikierrallinen polttoprosessi	7
2.1 CLC-prosessi kaasumaisille ja kiinteille polttoaineille	7
2.2 Hapen erotukseen perustuva kemikaalikierto.....	11
2.3 CLC-prosessin reaktorit	12
2.4 Koksin muodostuminen ja polttoaineen rikki- ja klooripitoisuuden vaikutus	14
3 Hapenkantajamateriaalien ominaisuuksia	15
3.1 Hapenkantajamateriaalien karakterisointi	15
3.1.1 Hapensiirtokyky	16
3.1.2 Reaktiivisuus	18
3.1.3 Kuluminen.....	19
3.1.4 Agglomeraatio.....	20
3.1.5 Leijutusominaisuudet	21
3.1.6 Muita ominaisuuksia	22
3.2 Hapenkantajien käsittelymenetelmät.....	23
3.3 Reaktiokinetiikka.....	25
4 Erilaisia hapenkantajia	27
4.1 Nikkelipohjaiset hapenkantajat	28
4.2 Rautapohjaiset hapenkantajat	28
4.3 Kuparipohjaiset hapenkantajat	30
4.4 Mangaanipohjaiset hapenkantajat	31
4.5 Sekoitettuihin metallioksidiin perustuvat hapenkantajat	32
4.6 Kustannukset	32
4.7 Tulevaisuuden kehitysnäkymiä	34
5 Johtopäätökset	36
Lähdeluettelo	38

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset aakkoset

m	massa	[kg]
R_O	aktiivisen metallioksidin hapensiirtokyky	[-]
R_{OC}	hapenkantajan hapensiirtokyky	[-]
X_{OC}	hapensiirtoon kykenevä osuus hapenkantajasta	[-]

Alaindeksit

o	täysin hapettunut hapenkantaja
r	täysin pelkistynyt hapenkantaja

Lyhenteet

CCS	hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (Carbon Capture and Storage)
CFB	leijukiertopeti (Circulating Fluidized Bed)
CGSM	muuttuvan raekoon malli (Changing Grain Size Model)
CLC	kemikaalikierrallinen polttoprosessi (Chemical-Looping Combustion)
CLOU	hapen erotukseen perustuva kemikaalikierto (Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling)
NNGM	ytimen muodostumisen ja kasvun malli (Nucleation and Nuclei Growth Model)
NO _x	typen oksidi
SCM	kutistuvan ytimen malli (Shrinking Core Model)
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskopia (Scanning Electron Microscope)
SO _x	rikin oksidi

1 JOHDANTO

Ihminen on aina vaikuttanut toiminnallaan maapallon ilmastoon. Ilmaston lämpeneminen on ollut kiistatonta viime vuosikymmeninä: ilmakehä ja meret ovat lämmenneet, napajäätiköt sulaneet sekä valtamerien pinnat ovat nousseet kaikkialla maapallolla. Ihmisen toiminnan seurauksena kasvihuonekaasupäästöt ilmakehään ovat kasvaneet teollistumisen myötä, ja erityisesti hiilidioksidia pidetään pääsyynä kasvihuoneilmiön voimistumiseen ja maapallon pinnan lämpenemiseen. Jos päästöjä ei saada kuriin, seurauksena voi olla muun muassa äärimmäisten sääilmiöiden kasvu ja alavien maiden meren alle jääminen. (IPCC 2014, 8.) Kasvihuonekaasupäästöjen hillitseminen ilmaston lämpenemisen pysäyttämiseksi on siten elintärkeää kaikille teollisuuden sektoreille energiantuotannosta lähtien.

Hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia (engl. Carbon Capture and Storage, CCS) on tutkittu ahkerasti viime vuosien aikana. Tekniikan perustana on hiilidioksidin erottaminen savu- tai prosessikaasuista erityisesti suurissa teollisuus- ja voimalaitoksissa. Lähes puhtaasti hiilidioksidia sisältävää kaasua on helpompaa käsitellä ja puristaa kokoon säilöntää varten kuin koko savukaasuvirtaa päästölähteestä. (Teir et al. 2011, 10.) Hiilidioksidin talteenottoon on tarjolla käytännössä kolme erilaista vaihtoehtoa: (i) hiilen erottaminen polttoaineesta ennen sen polttamista, (ii) polttoaineen happipoltto käyttäen puhdasta happea, (iii) hiilidioksidin erotus savukaasuista polton jälkeen. Edellä mainitut tekniikat ovat energiaintensiivisiä ja myös huonontavat kokonaisuudessaan palamisen hyötysuhdetta. (Hossain & de Lasa 2008, 4434.)

Eräs erittäin lupaava tekniikka hiilidioksidin talteenottoon on kemikaalikierrollinen polttoprosessi (engl. Chemical-Looping Combustion, CLC), joka perustuu happea kantavien metallioksidien käyttöön. Alun perin CLC-prosessin suunniteltiin tarjoavan vaihtoehtoisen sähköntuotantotavan hyvällä hyötysuhteella, mutta myöhemmin sen havaittiin tarjoavan mahdollisuuksia hiilidioksidin erottamiseen pienillä energiahäviöillä (Hossain & de Lasa 2008, 4434). CLC-prosessissa ideana on erottaa polttoaineen palaminen kahteen toisistaan erilliseen hapetus- ja pelkistysreaktoriin käyttämällä prosessissa välittäjäaineena hapenkantajamateriaalia (Teir et al. 2011, 24).

CLC-prosessin tutkimus on keskittynyt pääasiallisesti kolmeen osa-alueeseen: prosessimallinnukseen, kokeelliseen tutkimukseen kattiloissa ja materiaalitutkimukseen. Erityisesti materiaalitutkimuksen saralla halutaan selvittää, soveltuuko joku materiaali prosessiin toista materiaalia paremmin. Tässä kandidaatintyössä keskitytään siten CLC-prosessissa käytettäviin tai käyttöön mahdollisesti soveltuviin hapenkantajamateriaaleihin. Työ toteutetaan kirjallisuuskatsauksena ja tavoitteena on selvittää erilaisten hapenkantajamateriaalien soveltuvuutta prosessiin. Hapenkantajamateriaaleista tarkastellaan niiden kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, materiaalien valmistusmenetelmiä, erilaisia reaktiomalleja prosessissa sekä vertaillaan materiaalien soveltuvuutta erilaisiin prosessiolosuhteisiin. Lähdemateriaalina käytetään mahdollisimman tuoreita, vertaisarvioituja tutkimustuloksia materiaalitutkimuksesta.

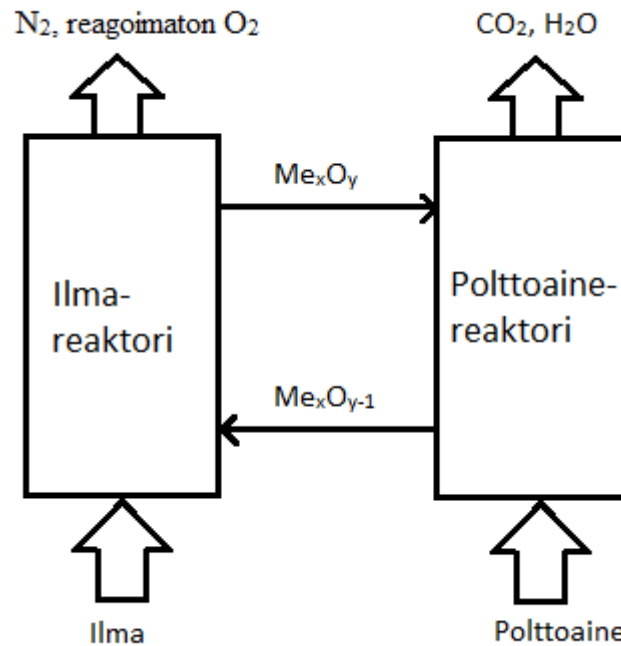
2 KEMIKAALIKIERROLLINEN POLTTOPROSESSI

CLC-prosessin historia alkaa 1950-luvulta, kun Lewis & Gilliland (1954) patentoivat nykyisin tunnetun prosessin kaltaisen tekniikan puhtaan hiilidioksidin tuottamiseen. He myös esittivät prosessissa tarvittavan hapen tuottamiseen käytettäväksi hapenkantajaa. Ishida et al. (1987) käyttivät ensimmäisinä termiä ”Chemical-Looping Combustion” tutkimuksessaan. Myöhemmin CLC-prosessin ehdotettiin soveltuvan hiilidioksidin talteenottoon. CLC-prosessi oli kuitenkin pelkkä paperikonsepti aina 2000-luvulle asti tultaessa, jolloin hiilidioksidin talteenotosta kiinnostuttiin enemmän. (Adánez et al. 2012, 218.)

Termillä kemikaalikierto (engl. chemical-looping) viitataan usein kiertoprosesseihin, joissa käytetään polttoaineen konversiossa tarvittavan hapen kantamiseen kiinteää ainetta. Kemikaalikierrossa tämä kiinteä aine nimetäänkin osuvasti hapenkantajaksi. Jotta kierto voisi jatkua, tulee happea kuljettavan hapenkantajan hapettua aina uudestaan ennen uutta kierrosta. Kemikaalikiertoprosessin avulla poltetaan polttoainetta lämmön tuottamiseksi tai tuotetaan vetyä varastoitavaksi. Lisäksi prosessin avulla saadaan erotettua hiilidioksidia talteen. (Adánez et al. 2012, 217.)

2.1 CLC-prosessi kaasumaisille ja kiinteille polttoaineille

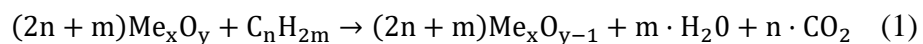
CLC-prosessi perustuu hapen siirtämiseen ilmasta polttoaineeseen siten, että polttoaine ja ilma välttävät suoraa kontaktia toisiinsa. Hapen siirtäminen toteutetaan käyttämällä prosessissa erityistä hapenkantajamateriaalia. (Adánez et al. 2012, 220.) Kuvassa 1 esitetään havainnollistava malli prosessista.



Kuva 1. CLC-prosessia havainnollistava yksinkertaistettu malli. Me_xO_y kuvaa prosessissa kiertävää metallioksidista hapenkantajaa. (Muokattu lähteestä Lyngfelt & Linderholm 2017, 372.)

Kaasumaisilla ja kiinteillä polttoaineilla prosessin käyttäytyminen polttoainereaktorissa eroavat toisistaan. Kaasumaisilla polttoaineilla, kuten maakaasulla, prosessi on suoraviivaisempi. Ensiksi polttoaine hapetetaan polttoainereaktorissa hiilidioksidiksi ja vedeksi hapenkantajana toimivan metallioksidin (yleisesti Me_xO_y) avulla. Samalla metallioksidi pelkistyy, ja tätä nimitetään pelkistysreaktioksi. (Adánez et al. 2012, 220.)

Hapenkantajan pelkistymisreaktiota polttoainereaktorissa kuvataan reaktioyhtälöllä (Anthony 2012, 1625):

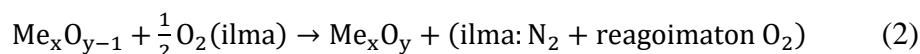


Savukaasuiksi muodostuu tässä vaiheessa pääasiassa hiilidioksidia ja vettä. Vesihöyry voidaan helposti lauhduttaa vedeksi ja puhdistaa pois savukaasuista, jolloin jäljelle jää pelkkää hiilidioksidia. Lähes pelkkää hiilidioksidia sisältävien savukaasujen talteenotto on huomattavasti helpompaa kuin perinteisessä poltossa syntyneistä savukaasuista, joissa

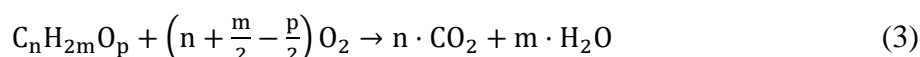
on myös suuri määrä typpeä palamisilmasta mukana tullessa. Täten CLC-prosessia voidaan pitää polttoprosessina, jossa hiilioksidin erottuminen tapahtuu luontaisesti prosessin kulun aikana. Tällöin vältetään ylimääräiset kulut ja mahdolliset energiahäviöt savukaasujen erotuksessa. Myös rikkidioksidin ja typen oksidien päästöjen vähentäminen on mahdollista, sillä epäpuhtaudet keskittyvät pienempään savukaasuvirtaukseen reaktorista ulos. (Lyngfelt & Linderholm 2017, 372.)

Seuraavaksi metallioksidi jatkaa kierrostaan ilmareaktoriin, jossa se hapettuu ilmalle. Tätä vaihetta kutsutaan hapetusreaktioksi. Kuten kuvasta 1 huomataan, ilman mukana tuleva typpi poistuu reagoimattomana ilmareaktorista ulos, eikä siten pääse savukaasuihin. Ilmareaktorista poistuu myös metallioksidin kanssa reagoimatonta ylimääräistä happea. (Adánez et al. 2012, 220.)

Hapenkantajan hapettumista kuvataan seuraavalla reaktioyhtälöllä (Hossain & de Lasa 2008, 4434).



Tämän jälkeen metallioksidi on valmis seuraavaan kierrokseen polttoainereaktorissa ja kierto reaktoreiden välillä jatkuu. Näiden kahden kemiallisen reaktion tuloksena olevaksi nettoreaktioyhtälöksi voidaan kirjoittaa seuraavaa: (Adánez et al. 2012, 220.)



Lämpötilatasot CLC-prosessissa liikkuvat yleensä 800–1200 °C välillä, ja reaktion aikana reaktorissa voi vallita ilmakehän painettakin suuremmat painetasot. Alhaisemman prosessilämpötilan etuna on typen oksidien (NO_x) muodostumisen välttäminen. (Aho 2013, 7.) Yleensä pelkistysreaktio on endoterminen, eli energiaa sitova reaktio. Hapetusreaktion sijaan on erittäin vahvasti eksoterminen, eli energiaa vapauttava reaktio. CLC-prosessissa vapautuvan energian määrä on yhtä suuri kuin normaalissakin poltossa vapautuva lämpöenergia. (Peltola 2014, 19.)

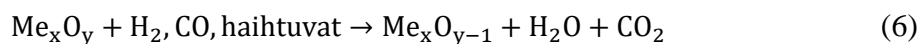
Hapetusreaktion eksotermisen luonteen vuoksi lämpötila ilmareaktorissa on yleensä polttoainereaktorin korkeampi. Täten lämmönsiirtoa ilmareaktorista polttoainereaktoriin tapahtuu kuumien hiukkasten mukana. Jos polttoainereaktorissa vallitsee eksotermisen reaktion polttoaineen ja hapenkantajan välillä, riskinä on hapenkantajan lämpötilan noustessa sen sulaminen. Jos taas reaktio on endotermisen, hapenkantajan lämpötila pienenee ja reaktionopeus prosessissa voi laskea. Siten on tärkeää varmistaa oikea käyttäytyminen hapenkantajalle molemmissa tilanteissa reaktion jatkumisen kannalta. (Aho 2013, 7.)

Kiinteiden polttoaineiden, kuten biomassan ja hiilen, käyttäminen CLC-prosessissa eroaa erityisesti palamisprosessinsa kautta kaasumaisista polttoaineista. Kiinteän polttoaineen on kaasuunuttava palamisreaktioiden tapahtumiseksi. Kiinteiden polttoaineiden käyttäminen CLC-prosessissa on kuitenkin haasteellista, sillä homogeeniset reaktiot (samassa faasissa tapahtuvat reaktiot) eivät tapahdu riittävällä nopeudella ja tällöin on juurikin tarvetta ylimääräiselle polttoaineen kaasutukselle. Kaasutus voidaan hoitaa joko reaktorissa tai sen ulkopuolella, mutta tällöin prosessiin on lisättävä ylimääräinen vaihe, joka lisää kustannuksia. (Peltola 2014, 20.)

Kun kiinteää polttoainetta syötetään suoraan reaktoriin ilman etukäteiskaasutusta, lämmitettäessä polttoaineet vapauttavat kaasumaisia haihtuvia aineita. Reaktorissa käytetään pedin fluidisoivina kaasuna yleensä vesihöyryä tai hiilidioksidia, jotka toimivat samalla kaasuttavina aineina (Adánez et al. 2012, 238). Haihtuvat aineet reagoivat hapenkantajamateriaalin kanssa heterogeenisesti kiinteän ja kaasumaisen olomuodon välillä muodostaen hiilidioksidia ja vettä. Haihtuvien aineiden vapautumisen jälkeen myös kiintoaineksen, eli ns. jäännöshiilen täytyy palaa. Hapenkantajan sekä kiintoaineen välinen reaktio on epäsuora, sillä kiintoaineksen kaasuntuu vetyä ja hiilimonoksidia sisältäväksi synteesi-kaasuksi. Synteesi-kaasu reagoi hapenkantajamateriaalin kanssa kaasumaisille polttoaineille ominaisella tavalla. (Lyngfelt & Linderholm 2017, 372.)

Edellä kuvattuja reaktioita voidaan kuvata seuraavilla reaktioyhtälöillä: (Adánez et al. 2018, 9)





Kiinteiden polttoaineiden syöttäminen reaktoriin kaasutettavaksi on osoittautunut kiinnostavaksi vaihtoehdoksi, sillä nettohyötysuhteeksi arvioidaan jopa 41–42 % ja kustannukset myös maltillisiksi (Adánez et al. 2012, 239). Lisäksi kiinteiden aineiden polttamisen mahdollisuus tarjoaisi hiilen polttamiseen ilmastolle suotuisan vaihtoehdon. Biomassan polttaminen voisi jopa tuottaa negatiivisia hiilidioksidipäästöjä hiilidioksidin talteenoton myötä (Mattisson et al. 2018, 2).

2.2 Hapen erotukseen perustuva kemikaalikierto

Hapen erotukseen perustuva kemikaalikierto (engl. Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling, CLOU) on luonteeltaan kuin CLC-prosessi kiinteille polttoaineille. CLOU-prosessissa ideana on välttää polttoaineen hidaskasauntuminen polttoainereaktorissa. Hapenkantajana toimiva metallioksidi vapauttaa polttoainereaktorissa spontaanisti happea kaasumaisessa olomuodossa, mikä taas reagoi suoraan polttoaineen kanssa. Tällöin prosessissa tarvitaan vähemmän hapenkantajana toimivaa materiaalia, mikä johtaa suoraan säästöihin reaktorikoossa ja kustannuksissa. Lisäksi fluidisoivana kaasuna voidaan käyttää prosessissa vapautuvaa hiilidioksidia, jolloin savukaasujen määrä sekä talteenottoon liittyvät energiahäviöt pienenevät. Hapenkantajan hajoamista ja hapen vapautumista polttoainereaktorissa voidaan kuvata seuraavasti: (Adánez et al. 2012, 242.)



Kiinteiden polttoaineiden polttamiseen hyvin soveltuvalla CLOU-prosessilla voidaan välttää polttoaineen hitaan kasauntumisen aiheuttamat rajoitteet. Prosessi asettaa omat vaatimuksensa hapenkantajamateriaalille: hapenkantajan tulisi pystyä reagoimaan hapen kanssa ilmareaktorissa, mutta myös hajoamaan pelkistyneeksi metallioksidiksi ja kaasumaiseksi hapeksi halutussa lämpötilassa polttoainereaktorissa. (Lyngfelt & Linderholm

2017, 373.) Siten prosessiin soveltuakseen hapenkantajalla on oltava oikeanlainen tasapainovakion arvo kaasumaisessa reaktiossa hapen kanssa tietyssä lämpötilassa (tässä tapauksessa 800–1200 °C). Kyseisen ehdon täyttäväksi hapenkantajiksi on toistaiseksi esitetty seuraavia metallioksidien yhdistelmiä: $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ ja $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$. Hapen erotukseen nojaavan prosessin haittapuoleksi voidaan kuitenkin laskea hapenkantajien kalliimmat kustannukset. Tämän kompensoimiseksi partikkeleilta on syytä vaatia pitkää elinikää, korkeaa reaktiivisuutta sekä tuhkan kanssa reagoimisen välttämistä. (Adánez et al. 2012, 242–244.)

2.3 CLC-prosessin reaktorit

Reaktorisysteemi on yleensä rakennettu kahdesta yhdistetystä leijukerrosreaktorista, koska prosessissa tarvitaan kaasun ja kiinteän aineen välille hyvää kontaktia sekä petimateriaalina toimivat hapenkantajat kiertävät reaktorien välillä (Adánez et al. 2012, 220). Wolf (2004, 14) mainitsee seuraavia seikkoja, joita reaktorisysteemin olisi syytä pystyä toteuttamaan CLC-kierron onnistumista varten:

- tarjoaa sujuvan partikkelien siirron reaktorin välillä, jotta polttoaineen konversio mahdollisimman tehokasta
- estää kaasujen vapautuminen reaktorien välillä
- antaa riittävä reaktioaika reaktioille
- saavuttaa riittävän korkea lämpötila reaktorista poistuvalla lämmölle
- kestää tarvittava paine.

Gauthier et al. (2017, 10) toteavat, että kemikaalikiertopolttoon on mietitty myös useita erilaisia tekniikoita kahden yhdistetyn leijukiertopedin (engl. Circulating Fluidized Bed, CFB) lisäksi. Näihin lukeutuvat esimerkiksi pyörivät reaktorit, liikkuvat pedit sekä polttoainetta ja ilmaa reaktoriin vuorottain syöttävät kiintopedit. Kuvassa 2 esitetään eräs yleisimmistä toteutustavoista CLC-kierrolle.

2.4 Koksin muodostuminen ja polttoaineen rikki- ja rikkipitoisuuden vaikutus

CLC-prosessissa voi muodostua palamisen aikana koksia, jos polttoaine sisältää hiiltä. Koksin muodostuminen reaktion aikana huonontaa prosessin hyötysuhdetta, sillä reagoimaton polttoainetta voi päätyä reaktorin ulkopuolelle. Koksin muodostuminen voi tapahtua käytännössä kahdella eri tavalla: pyrolyysin kautta tai Boudouardin reaktion osoittamalla tavalla. (Li et al. 2017, 3500–3501.)

Boudouardin reaktio on eksotermisen reaktio, joka on vallitseva mekanismi alhaisemmissa lämpötiloissa, kun taas pyrolyysi on endotermisen reaktio, joka tapahtuu todennäköisemmin korkeammassa lämpötilassa. Huomattavaa on, että käytetty hapenkantajamateriaali voi katalysoida koksin muodostumista prosessissa. (Li et al. 2017, 3500–3501.) Pääsääntöisesti koksin muodostumiselta vältytään, kun huolehditaan prosessiolosuhteista. Kun metaanin palamiseen tuodaan vähintään 25 % teoreettisesta hapentarpeesta, polttoaineen konversiosuhde on korkea ja koksin muodostumista ei tapahdu. (Adánez et al. 2012, 227.)

Polttoaineen sisältämä rikki voi myös aiheuttaa ongelmia. Rikki muodostaa hapen kanssa reagoidessaan rikin oksideja (SO_x), sekä metallisen hapenkantajan kanssa reagoidessaan metallisulfideja. Rikin oksidipäästöt voivat päätyä ilmareaktorin kautta ympäristöön, mutta ne voivat myös hankaloittaa hiilidioksidin talteenottoa polttoainereaktorista vapaututtuaan. Lisäksi hapenkantajamateriaalien reaktiivisuus heikkenee sekä agglomeraatio-ongelmat lisääntyvät metallisulfidien muodostumisen vuoksi. Näiden seikkojen vuoksi on syytä varmistua rikin ja muidenkin epäpuhtauksien vaikutuksesta hapenkantajan ja prosessin käyttäytymiseen. (Li et al. 2017, 3501–3502.)

3 HAPENKANTAJAMATERIAALIEN OMINAISUUKSIA

Hapenkantajamateriaalin valinta CLC-prosessia varten on yksi tärkeimmistä asioista suunniteltaessa prosessia. Soveltuvan hapenkantajan valinnassa on huomioitava käytettävä polttoaine (biomassa, hiili, maakaasu) sekä valittu prosessin toteutustapa (suora reagointi, synteetikaasutus, CLOU). Esimerkiksi kiinteitä polttoaineita käytettäessä kaasumaisten polttoaineiden sijaan polttoaineen tuhka asettaa omat rajoituksensa hapenkantajan eliniälle reaktorissa. Tuhkan poiston yhteydessä poistuu myös jonkin verran siihen kiinni jäänyttä hapenkantaja-ainesta. Lisäksi on mahdollista, että tuhka reagoi suoraan hapenkantajan kanssa epätoivotulla tavalla. Näistä seikoista johtuen käytetyn hapenkantajamateriaalin ei kannata olla liian kallis tai hankalasti valmistettavissa. (Lyngfelt 2014, 2.)

Kirjallisuuden mukaan synteettiset materiaalit ja luonnonmineraalit muodostavat pääasiassa hapenkantajiksi soveltuvimmat materiaalit. Synteettiset hapenkantajat koostuvat tyypillisesti yksittäisistä metallioksidoista, yhdistetyistä tai sekoitetuista metallioksidoista sekä inertistä tukimateriaalista. Nämä metallioksidit ovat tyypillisesti muodostuneet siirtymämetalleista, kuten nikkelistä, raudasta, kuparista, mangaanista tai koboltista. Tuki-materiaalina on käytössä muun muassa alumiinin, piin, titaanin ja zirkoniumin muodostamia oksideja. Luonnonmineraaleista kiinnostavimpia kohteita ovat rautamalmit, ilmeniitti, mangaanimalmit sekä teräksen ja alumiinin valmistuksessa syntyvät jättemateriaalit (mm. bauksiitti ja palamistuhka). (Wang et al. 2015, 10607.)

3.1 Hapenkantajamateriaalien karakterisointi

Hapenkantajamateriaalien ominaisuuksia on karakterisoitu ja testattu kokeellisesti termogravimetrian keinoin, lukuisissa koelaitoksissa sekä myös teoreettisilla laskentamalleilla. Tuloksena on saatu kattavasti tuloksia eri materiaalien ominaispiirteistä ja soveltuvuuksista prosessiin. Hossain & de Lasa (2008, 4439) toteavat prosessiin sopivalla hapenkantajalla olevan hyvä reaktiivisuus sekä hapetus- että pelkistysreaktiossa, sekä palamisen hyötysuhteen maksimoiseksi erinomainen polttoaineen konversioon taipuminen. Näiden lisäksi hyvältä hapenkantajalta vaaditaan seuraavia ominaisuuksia:

- Kemiallisesti vakaa toistuvissa hapetus-pelkistysreaktioissa korkeissa lämpötiloissa
- Suotuisat leijutusominaisuudet
- Kasautumisen välttäminen reaktioissa
- Mekaanisesti kyvykäs vastustamaan jännityksiä, joita syntyy partikkelien voimakkaassa kierrossa
- Suotuisa ympäristölle
- Taloudellinen valmistaa.

Kuten yllä olevista materiaalivaatimuksista huomataan, hapenkantajamateriaalille asetetaan paljon vaatimuksia. Tällöin mikä tahansa materiaali ei kelpaa prosessiin kiertoaineeksi.

3.1.1 Hapensiirtokyky

Hapensiirtokyky on eräs hapenkantajamateriaalin ominaisuuksista ja siten tärkeää prosessisuunnittelun ja prosessinhallinnan kannalta. Hapensiirtokyky on yksi niistä tekijöistä, jotka määräävät sen, kuinka paljon happea voidaan siirtää hapenkantajan välityksellä ilmareaktorista polttoainereaktoriin. Sillä on vaikutusta siten joko petimateriaalin määrään, tai reaktorien väliseen partikkelien kiertonopeuteen. Mitä heikompi hapensiirtokyky hapenkantajamateriaalilla on, sitä enemmän ainetta täytyy kiertää reaktorien välillä tai aineen täytyy kiertää nopeammin reaktorien väliä. Aktiivisen metallioksidin hapensiirtokyky lasketaan seuraavalla yhtälöllä. (Adánez et al. 2012, 223.)

$$R_O = \frac{m_o - m_r}{m_o}, \quad (8)$$

Missä m_o täysin hapettuneen hapenkantajan massa [kg],

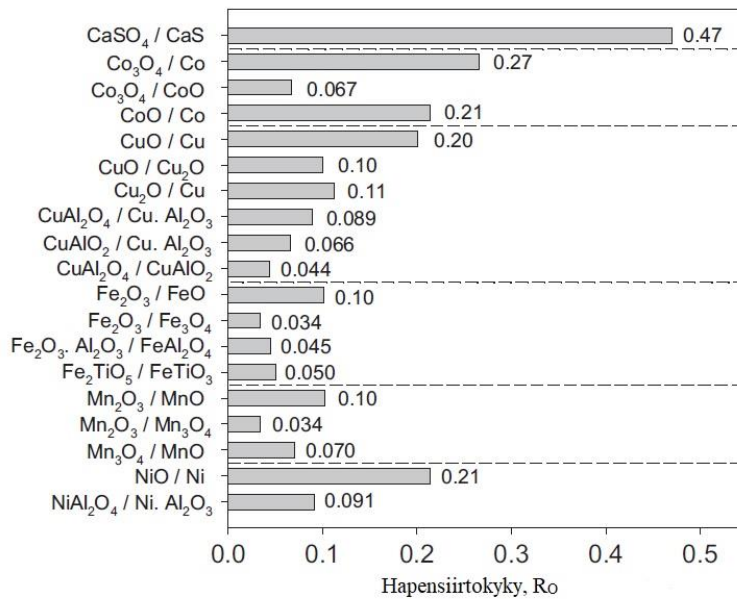
m_r täysin pelkistyneen hapenkantajan massa [kg].

Hapenkantajamateriaalin efektiivinen hapensiirtokyky määritellään yhtälöllä (Adánez et al. 2012, 223)

$$R_{Oc} = X_{Oc}R_o, \quad (9)$$

Missä X_{Oc} hapensiirtoon kykenevä osuus hapenkantajasta [-].

Huomattavaa on, että metallioksidiin sidotaan tukimateriaaliksi inerttiä materiaalia. Si- ten yhtälön (9) mukaisesti vain aktiivinen osa hapenkantajasta kykenee reagoimaan polt- toaineen kanssa. Inertin tukimateriaalin lisääminen voi toisaalta parantaa hapenkantajan hapensiirtokykyä (Anthony 2012, 1627). Adánez et al. (2012, 223) mukaan esimerkiksi rautapohjaisilla hapenkantajilla, joissa on tukimateriaalina alumiinioksidia, hapensiirto- kyky paranee seoksen pelkistyessä verrattuna pelkän rautaoksidin pelkistymiseen poltto- ainereaktorissa. Yhtälöissä (8) ja (9) esiintyvä metallioksidin hapensiirtokyvyn R_o arvo riippuu metallin hapettumisesta ja pelkistymisestä. Kuvassa 3 esitetään eräiden metal- lioksidien hapetus-pelkistysreaktioiden R_o -arvoja. (Adánez et al. 2012, 223.)



Kuva 3. Eräiden metallien hapetus-pelkistysreaktioiden hapensiirtokyvyn arvoja (muokattu läh- teestä Adánez et al. 2012, 223).

Yhdistelmien hapensiirtokyvyn arvot eivät vastaa todellisuudessa kuvan 3 tuloksia, sillä aktiivisen metallioksidin pitoisuutta säätämällä myös hapensiirtokyvyn arvokin muuttuu.

Mitä enemmän aktiivista metallioksidia on joukossa, sitä korkeampi on myös hapensiirtokyvynkin arvo. Yleensä on löydettävä kompromissi kulumisen ja toisaalta reaktiivisuuden välillä.

Kuvasta 3 nähdään, että CaSO_4 , Co_3O_4 , NiO ja CuO omaavat suurimmat hapensiirtokyvyn arvot. Täten näiden voisi ajatella sopivan hyvin CLC-prosessiin hapensiirtokyvykkytensä ansiosta. Koboltin ja nikkelin käyttöä rajoittaa niiden myrkylliset ja terveydelle haitalliset ominaisuudet. Yhdistelmällä CaSO_4/CaS on kuvan 3 perusteella suurin hapensiirtokyvyn arvon, sekä se on ainutlaatuisesti myös epämetallista muodostunut yhdiste. Kuitenkin sillä on eräs haitallinen ominaisuus, nimittäin rikkidioksidin SO_2 muodostuminen joko kalsiumsulfidin CaS reagoiessa hapen kanssa, tai sitten kalsiumsulfidin ja kalsiumsulfaatin CaSO_4 reagoiessa keskenään. Jälkimmäinen reaktio vaatii noin $900\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilan, joka on yleensä CLC-kierrossa prosessin aikainen lämpötila. (Anthony 2012, 1631.)

Rikkidioksidin muodostuminen prosessissa tarkoittaa hapenkantajana toimivan kalsiumin vähenemistä kierrosta, sekä ylimääräisiä päästöjä. Lisäksi kalsiumpartikkelit sintrautuvat yhteen helposti, ja siten menettävät nopeasti kykynsä reagoida polttoaineen kanssa. (Anthony 2012, 1631.) Toisaalta haitallisista rikkidioksidipäästöistä voidaan päästä eroon Alstomin kehittämällä kemikaalikiertotekniikalla. Alstomin kemikaalikierron kalsiumsulfaatti muodostuu reaktion aikana, kun kalkkikiveä (CaCO_3) sekoitetaan prosessiin. Kalkkikivi reagoi hiileen sisältyneen rikin kanssa, jolloin muodostuu kalsiumsulfaattia. Prosessi huolehtii siten itse rikin poistosta. (Adánez et al. 2018, 31.)

3.1.2 Reaktiivisuus

Hapenkantajan kyky reagoida polttoaineen kanssa mahdollisimman täydellisesti on eräs hapenkantajan tärkeimmistä ominaisuuksista. Polttoaineen konversion, eli siten hapenkantajan pelkistymisen lisäksi, hapenkantajan hapettuminen uudelleen ilmareaktorissa olisi myös syytä onnistua. Jerndal et al. (2006) simuloivat tutkimuksessaan useiden eri hapenkantajamateriaaliksi soveltuvien yhdisteiden reaktiivisuutta metaanin, hiilimonok-

sidin ja vedyn kanssa. Hyvän polttoainekonversion omaava hapenkantaja pystyy konvertoimaan edellä mainitut polttoaineet lähes täydellisesti hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tutkituista materiaaleista kuparin, mangaanin ja raudan todettiin pystyvän täydelliseen konversioon polttoaineen kanssa. Nikkelin todettiin myös reagoivan hyvin, mutta ei niin täydellisesti kuin kolme edellistä.

Han et al. (2014) kehittivät mallin tutkiakseen partikkelien ominaisuuksien vaikutusta nikkelpohjaisen hapenkantajan reaktiivisuuteen. Tulosten perusteella reaktiivisuutta kasvattivat partikkelikokojen pienentäminen tai huokosten tilavuuden kasvattaminen. Useat pelkistymisreaktiot vaikuttavat hapenkantajan reaktiivisuuteen heikentävästi, johtuen lähinnä fysikaalisista ja kemiallisista muutoksista partikkelien mikrorakenteessa. Han et al. (2014, 124) mukaan toistuvien pelkistysreaktioiden seurauksena reaktiivisuus heikkenee joko hapenkantajan muodostaessa tukimateriaalinsa kanssa ei-aktiivista yhdistettä, tai aktiivisen pinta-alan menetyksen vuoksi partikkelien sintrautuessa. Mallin avulla olisi mahdollista tutkia myös muiden hapenkantajien reaktiivisuuden käyttäytymistä ja siten suunnitella CLC-prosesseja entistä optimaalisimmiksi.

3.1.3 Kuluminen

Partikkelien kuluminen reaktorissa on tärkeää huomioida kustannusten kannalta tarkasteltuna. Hapenkantajan puristuslujuutta voidaan pitää tärkeimpänä indikaattorina sen kestävydestä. Fyysisen kulumisen lisäksi pitää muistaa, että partikkelit altistuvat myös kemialliselle rasitukselle pelkistymisreaktioiden vuoksi. Täten on kehitelty eräs parametri mittamaan hapenkantajan elinikää CLC-kierrossa. Elinikä voidaan määritellä keskiarvona siitä ajasta, jossa partikkelin täytyy olla reaktion vaikutuksen alaisena (pelkistyminen/hapettuminen) ilman reaktiivisuuden menettämistä, tai että se ei kulu niin paljoa, että se poistuisi systeemin käytöstä. Tavallisesti halkaisijaltaan alle 45 μm partikkelien laskeaan olevan tarpeeksi pieniä, että ne eivät enää juurikaan osallistu reaktioihin prosessissa. (Adánez et al. 2012, 226.)

Lyngfeltin & Linderholmin (2017, 375) mukaan materiaalikustannusten rajoittamiseksi hapenkantajan eliniän olisi syytä olla vähintään muutama sata tuntia, kun käytössä ovat

halvemmat luonnonmineraalit. Syntetisoitujen materiaalien osalta kustannukset ovat yleensä noin kymmenkertaisia luonnonmineraaleihin nähden, jolloin on syytä vaatia myös kymmenkertaista elinikää synteettisiltä materiaaleilta. Taulukossa 1 esitetään joidenkin hapenkantajamateriaalien elinikää CLC-prosessissa. Tulokset perustuvat pitkäaikaisiin testeihin koelaitteistoissa.

Taulukko 1. Eräiden hapenkantajien elinikää kulumisen suhteen mitattuina (muokattu lähteestä Adánez et al. 2012, 227).

Hapenkantaja	Reaktorin lämpöteho [kW]	Ajoaika [h]	Kulumisnopeus [%/h]	Elinikä [h]
NiO/Al ₂ O ₃	10	100	0.0023	40 000
NiO/NiAl ₂ O ₄ + MgAl ₂ O ₄	10	1016	0.003	33 000
NiO/NiAl ₂ O ₄	10	160	0.022	4500
NiO/α-Al ₂ O ₃	0.5	70	0.01	10 000
CuO/γ-Al ₂ O ₃	10	100	0.04	2400
CuO/γ-Al ₂ O ₃	0.5	60	0.09	1100
CuO/NiO-Al ₂ O ₃	0.5	67	0.04	2700
Rautamalmi	1	10	0.0625	1600

Taulukko 1 osoittaa, että nikkelpohjaisilla hapenkantajilla on varsin pitkät eliniät. Rautamalmin elinikä on taulukon 1 tulosten valossa pienin, mutta yleensä se ei muodostu rajoittavaksi tekijäksi sen halvan hintansa puolesta. Syntetisoidulta nikkelioksidilta on syytä vaatiakin pitkää elinikää materiaalin valmistuskustannusten kattamiseksi.

3.1.4 Agglomeraatio

Agglomeraatio, eli hapenkantajapartikkelien kasautuminen reaktoreissa on epätoivottu ilmiö. Erityisesti leijukerrosreaktorissa partikkelien kasautuminen johtaa leijutustilan päätymiseen ja kaasuvirran kanavoitumiseen epätoivottuihin suuntiin reaktorissa. Kaasuvirran kanavoituessa reaktiot kaasun ja hapenkantajapartikkelien välillä heikkenevät. (Adánez et al. 2012, 227.)

Agglomeraation syntymistä on tutkittu yleisimmille hapenkantajamateriaaleille. Nikkeli-pohjaisilla hapenkantajilla agglomeraatiota ei ole tavattu tyypillisillä käyttölämpötiloilla noin 950 °C:ssa. Mangaanin osalta agglomeraatiota on havaittu testeissä, kun tukimateriaaliksi sidottiin zirkoniumoksidia ZrO_2 . Rautapohjaisilla hapenkantajilla testeissä agglomeraatiota on ilmennyt heikon polttoainekonversion vuoksi, tosin jatkuvassa käytössä agglomeraatiota ei odoteta esiintyvän kovinkaan suuresti. Kuparia käytettäessä jo ensimmäiset tutkimukset raportoivat agglomeraatio-ongelmista. Tähän syynä on kuparin alhaisen sulamispisteen (1085 °C) aiheuttamat rajoitukset. Kuitenkin kuparille, ja muillekin hapenkantajille voidaan todeta, että agglomeraatiolta voidaan välttyä, tai ainakin minimoida sen vaikutukset valitsemalla hapenkantajalle sopiva tukimateriaali, metallin oksidipitoisuus sekä hapenkantajapartikkelien valmistusmenetelmä kussakin tapauksessa. (Adánez et al. 2012, 227–228.)

3.1.5 Leijutusominaisuudet

Hapenkantajapartikkelien leijutusominaisuuksien tunteminen on tärkeää, jotta reaktori osataan suunnitella oikein prosessia varten. Leijutuksella tarkoitetaan tilannetta, jossa kiinteät partikkelihiukkaset muuttuvat nestemäiseen tilaan, kun niiden läpi johdetaan kaasua tai nestettä. Leijutuksen aikana gravitaatiovoiman vaikutus kumoutuu partikkeleissa vastakkaissuuntaisen vastusvoiman johdosta, jolloin partikkelit muodostavat kiinteän, liikkumattoman pedin. Kasvattamalla fluidin nopeutta pedin lävitse, pedin ominaisuudet muuttuvat. Niin kutsutun minimileijutusnopeuden saavutettuaan peti alkaa kuplia, jolloin sitä kutsutaan kuplapediksi. Kasvattamalla edelleen leijutusnopeutta päädytään lopulta tilanteeseen, jossa peti ei enää pysy kasassa ja hiukkaset pääsevät sekoittumaan vapaasti. Tällaista petiä kutsutaan turbulenttiseksi. (Basu 2015, 19–23.)

Partikkelien tulisi olla yleisesti keskihalkaisijaltaan 50–1660 μm välissä, jotta ne sopivat leijutukseen. CLC-prosessin osalta partikkelien halkaisijat vaihtelevat 50–300 μm välillä leijukiertokattilasovelluksissa, liikkuvien petien sovelluksissa partikkelien halkaisijat ovat yli 700 μm kokoisia. (Fan 2010, 97). Liian pienet partikkelit johtavat leijutusomi-

naisuuksien huononemiseen niiden koheesioisen vaikutuksen johdosta, kun taas liian suuret partikkelit johtavat lopulta partikkelien eriytymiseen. Leijutuksen kannalta paras muoto partikkeleille on pyöreähkö. Partikkeleissa tulisi välttää äärimmäisiä muotoja sekä teräviä kulmia, jotka saattaisivat kuluttaa pintoja. Lisäksi tiheyden tulisi olla käytettävillä partikkeleilla sama. Alhaisella tiheydellä varustetut (alle 500 kg/m^3) partikkelit ovat hankala pitää pedissä. Lisäksi partikkelien pintojen tulisi olla mahdollisimman sileitä sekä agglomeraatiota vastustavia. (Korhonen 2012, 16–17.)

3.1.6 Muita ominaisuuksia

Hapenkantajan sulamispiste on sovelluttava käytettävään prosessiin. Sulamispisteen tulisi olla korkeampi kuin prosessiolosuhteissa vallitseva lämpötila (yleensä $800\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Taulukossa 2 esitetään eräiden metallien sekä metallioksidien sulamis- sekä kiehumispisteitä. (Hossain & de Lasa 2008, 4440.)

Taulukko 2. CLC-prosessissa tavallisesti sovellettavien metallien ja metallioksidien aineominaisuuksia (muokattu lähteestä Hossain & de Lasa 2008, 4440).

Aine	Moolimassa [kg/kmol]	Sulamispiste [$^\circ\text{C}$]	Kiehumispiste [$^\circ\text{C}$]
Fe	55.85	1536	2860
FeO	71.85	1378	–
Fe ₂ O ₃	159.7	1594	–
Ni	58.69	1453	2910
NiO	74.69	1955	–
Co	58.93	1495	2930
CoO	74.93	1805	–
Cu	63.54	1083	2560
Cu ₂ O	143.08	1236	–
Mn	54.94	1244	–
Mn ₃ O ₄	228.82	1565	–

Taulukon 2 perusteella voidaan todeta, että useimpien hapenkantajaksi soveltuvien metallioksidien sulamispisteet ovat tarpeeksi korkeita prosessiin sovellettaviksi. Kuparilla sen sijaan on suhteellisen alhainen sulamispiste ($1083 \text{ }^\circ\text{C}$), eikä se sovellu siten yli 900

°C prosessiolosuhteisiin. Sulamisen lisäksi partikkelien kasaantuminen saattaa muodostua haitaksi liian korkean prosessilämpötilan vaikutuksesta. (Hossain & de Lasa 2008, 4440.)

Termodynaamisten ominaisuuksien lisäksi fysikaalisista ominaisuuksista partikkelien tiheydellä, aktiivisella pinta-alalla, huokosten tilavuudella ja murskauskestävyydellä on vaikutusta partikkelien käyttäytymiseen ja siten prosessiolosuhteisiin. Tiheys ja partikkelikoko vaikuttavat eritoten partikkelin leijutusominaisuuksiin, mutta myös reaktionopeuteen reaktorissa. (Hossain & de Lasa 2008, 4440.)

3.2 Hapenkantajien käsittelymenetelmät

Hapenkantajien kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia pyritään muokkaamaan erilaisilla käsittelymenetelmillä. Reagoivan metallioksidin joukkoon sekoitetaan monesti tukimateriaalia, jolla pyritään vaikuttamaan seoksen käyttäytymiseen suotuisasti. Partikkelien syntetisointimenetelmät voidaan jaotella kolmeen erilaiseen kategoriaan niiden vaikutuksen puolesta. Näitä menetelmiä ovat metallin sekä tukimateriaalin yhteisen matriisin muodostaminen, massan morfologinen käsittely sekä seoksen jäykkyyteen ja kovettumiseen tähtääminen. Seuraavassa käsitellään yleisimpiä ja kirjallisuuden raportoimia koekäyttöihin sovellettuja menetelmiä. (Fan 2010, 80.)

Partikkelit saadaan oikean kokoisiksi ja muotoisiksi eri tavoin. Esimerkiksi kuulamyllyssä hiomalla saadaan tuotettua hienojakoista jauhetta, josta voidaan jatkojalostaa hyvinkin reaktiivista hapenkantajamateriaalia. Granuloinnissa pyritään kokoamaan yhteen hienosta jauheesta pieniä rakeita, granulaatteja. Granulointikeinoja on monia, kuten sumukuivaus sekä jäägranulointi. Sumukuivaus yhdistää samalla sekä kuivauksen, että materiaalin kokoamisen. Myös partikkelien pelletisointi ja ekstruusiopuristus ovat esimerkkejä partikkelien kokoamisesta. (Fan 2010, 81.)

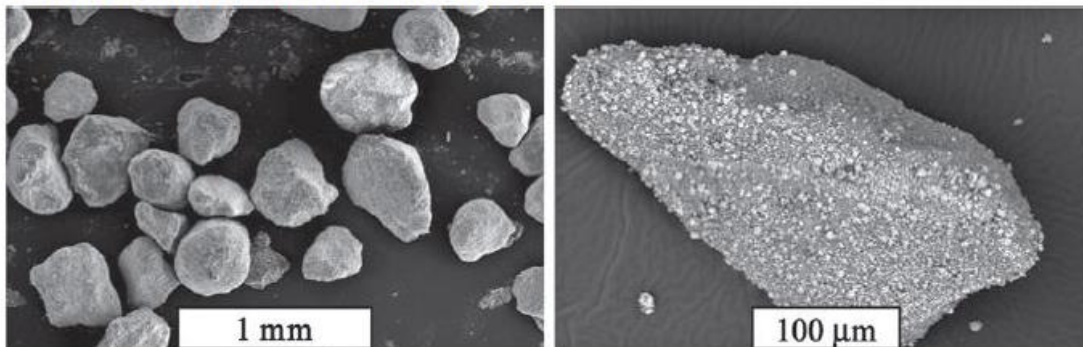
Kuivaamalla partikkeleja päästään vedestä sekä muista liuenneista aineista eroon, joita on voinut päätyä esimerkiksi matriisin muodostusvaiheessa aineeseen. Yleisimpiä kuivausmenetelmiä ovat lämpökäsittely, sumukuivaus sekä kylmäkuivaus. Lämpökäsittely

on yksinkertaisesti materiaalin lämmittämistä siten, että kosteus haihtuu partikkeleista pois. Sumukuivauksessa materiaali johdetaan suuttimen läpi pienien pisaroiden muodostamiseksi. Näihin pisaroihin johdetaan kuumaa kaasua (yleensä ilmaa), jolloin lopputuloksena syntyy kuivia ja hienojakoisia jauhemaisia partikkeleja. Kalsinoinnissa materiaali kuumennetaan sintrauslämpötilan tienoille ja pidetään tässä lämpötilassa määrätyn ajan. Tällöin helposti haihtuvat tuotteet saadaan eroteltua materiaalista. Kalsinoimalla pyritään konvertoimaan materiaalin metallisuoloista metallioksideja. Yleensä kalsinointi suoritetaan kuivauksen jälkeen ja samalla hapenkantajan fyysinen kestävyys paranee. (Fan 2010, 80–81.)

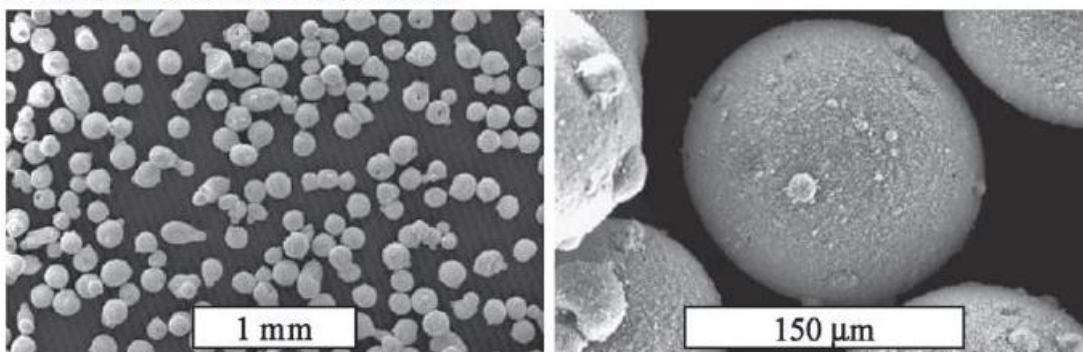
Impregnoimalla pyritään kyllästämään tukimateriaalia prosessissa reagoivalla metallilla. Kuivaimpregnoinnissa tukimateriaali kastetaan valitun metallisuolan muodostamaan liuokseen. Kun metallisuola on saatu seostettua tukimateriaaliin, muodostunut hapenkantajaseos kalsinoidaan. Prosessia jatketaan, kunnes metallioksidin pitoisuus muodostaa halutun arvon hapenkantajassa. Lopuksi hapenkantaja kalsinoidaan vielä kertaalleen fyysisen kestävyuden takaamiseksi. Märkäimpregointi on menettelytavoiltaan samankaltainen prosessi kuin kuivaimpregointikin. Erona märkäimpregroinnissa on metallisuolaliuoksen käytön suurempi määrä kastamisvaiheissa, jolloin syntetisointimenettely yksinkertaistuu. Kummallakin tavalla valmistettujen hapenkantajapartikkelien ominaisuudet eivät eroa merkittävästi toisistaan. (Fan 2010, 83–84.)

Kuvassa 4 esitetään SEM-kuvaa lähietäisyydeltä kahdella eri tavalla syntetisoiduista hapenkantajapartikkeleista. Kuvasta 4 käy hyvin ilmi valmistustavan vaikutukset partikkelin rakenteeseen.

1. Kuparipohjaisia impregnoimalla valmistettuja partikkeleita



2. Nikkelipohjaisia sumukuivattuja partikkeleita



Kuva 4. SEM-valokuvat kahdella eri tavalla valmistetusta hapenkantajapartikkelista. Yläpuolella impregnoituja kuparipohjaisia partikkeleita, alapuolella sumukuivattuja nikkelipohjaisia partikkeleita. (Muokattu lähteestä Adánez et al. 2012, 226.)

3.3 Reaktiokinetiikka

Suunniteltaessa CLC-prosessia on tärkeää ymmärtää reaktiomekanismi ja kineettinen käyttäytyminen hapenkantajan ja kaasumaisen polttoaineen välillä. Zhou et al. (2014, 8535) toteavat, että erilaisia kineettisiä malleja on kehitetty toistakymmentä kappaletta kuvaamaan hapenkantajapartikkelien diffuusiota, hiukkasytimen muodostumista, huokosten kasvua sekä geometristä supistumista. Tässä kappaleessa keskitytään kuitenkin yleisimpiin kirjallisuuden käsittelemiin ja soveltamiin reaktiomalleihin.

Kiinteän ja kaasumaisen aineen välinen reaktio jaotellaan useaan eri osavaiheeseen. Ensin kaasumaisen faasin lähtöaineet siirtyvät diffuusion vaikutuksesta reagoivan kiinteän partikkelin pinnalle. Tätä nimitetään filmidiffuusioksi. Seuraavaksi kaasumaiset lähtöaineet

siirtyvät kiinteän aineen huokosten tai reaktion aikana muodostuneen kerroksen läpi kiinteän aineen sisälle. Sitten lähtöaineet siirtyvät adsorption vaikutuksesta kiinteän aineen pinnalle, ja lopulta itse kemiallinen reaktio tapahtuu kaasun ja kiinteän aineen välillä. (Adánez et al. 2012, 256.)

Muuttuvan rakeen malli (engl. Changing Grain Size Model, CGSM) ottaa huomioon useimmat edellä mainituista kiinteän ja kaasun välisistä reaktioista huomioon. Reaktion edetessä rakeen koko muuttuu ja reagoimaton ydin kutistuu. Kutistuvan ytimen mallia (engl. Shrinking Core Model, SCM) tulisi käyttää, kun partikkelin resistanssi kaasun diffuusiolle on korkea. Tällöin partikkelin sisällä olevan reagoimattoman ytimen ympärille muodostuu kerros. Reaktion edetessä metallin ja metallioksidin rajapinta etenee kohti rakeen keskustaa, jättäen samalla jälkeensä kerroksen, jossa kaasumaiset lähtöaineet ja lopputuotteet diffundoituvat. Ydinten muodostumisen ja kasvun mallissa (engl. Nucleation and Nuclei Growth Model, NNGM) kiinteän ja kaasumaiseen aineen väliset reaktiot etenevät ytimen muodostumisen ja kasvun edetessä. Reaktion alussa niin kutsutun induktiovaiheen aikana ydinten lukumäärän kasvaessa myös reaktionopeus kasvaa. Tämän jälkeen reaktiot tapahtuvat kauttaaltaan kiinteän aineen pinnalla, sekä reaktiot etenevät myös tasaisesti kohti rakeen sisusta. Ytimen muodostuminen mallia käytetään useimmiten metallioksidien pelkistymisen mallintamiseen. (Li et al. 2017, 3504–3505.)

4 ERILAISIA HAPENKANTAJIA

Merkittävä osa kokeellisesta tutkimuksesta on suoritettu laboratorio-olosuhteissa, joissa tutkittavat hapenkantajat altistetaan toistuville hapettumis- ja pelkistymisreaktioille. Toistuvat reaktiot vaikuttavat hapenkantajien reaktiivisuuteen ja siten simuloidaan niiden käyttäytymistä todellisessa prosessissa. Pilottilaitosten kokeista on myös saatu hyvin tutkimustuloksia partikkelien kineettisestä käyttäytymisestä ja diffuusion aiheuttamista rajoitteista. (Han et al. 2013, 234.)

Nikkelin oksideja on tutkittu selvästi eniten kaikista hapenkantajiksi soveltuvista materiaaleista. Lyngfelt & Linderholm (2017, 375) raportoivat, että kaikkiaan yli 150 julkaisun perusteella yhteistä koekäyttöaika on hieman yli 9000 tuntia. Tästä nikkelin osuus on noin 3170 h. Seuraavana listalla on raudasta valmistetut hapenkantajat (1650 h) ja kolmantena kuparipohjaiset hapenkantajat (1040 h). Mainittavaa on myös malmien osalta ilmeniitin (FeTiO_3) noin 1160 h koekäyttöaika. Kirjallisuudesta on löydettävissä paljon tutkimustietoa hapenkantajille. Seuraavassa taulukossa 3 esitetään yleisiä suuntaviivoja hapenkantajiksi soveltuvien materiaalien ominaisuuksista.

Taulukko 3. Etuja ja haittapuolia eri metalleille niiden soveltuvuudesta hapenkantajamateriaaleiksi (Mattisson et al. 2018, 3).

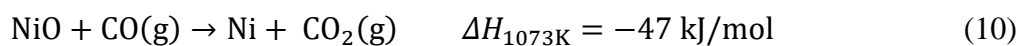
	Ni	Fe	Mn	Cu
Konversio hiilidioksidiksi ja vedeksi	–	++	+++	+++
Reaktiivisuus metaanin kanssa	+++	–	+	++
Reaktiivisuus synteesi- kaasun kanssa	+	+	++	+++
CLOU-prosessiin soveltuvuus	–	–	+	+++
Kulumiskestävyys	++	–	–	–
Saatavuus	–	+++	++	–
Hinta	–	+++	++	–
Terveellisyys ja turvallisuus	–	+++	++	–

4.1 Nikkelipohjaiset hapenkantajat

Nikkeli on osoittautunut erittäin sopivaksi hapenkantajakandidaatiksi, kun CLC-prosessissa käytetään kaasumaisia polttoaineita. Kiinteiden polttoaineiden sovellutuksiin nikkelin käyttöä rajoittaa polttoaineen rikkipitoisuus; rikki voi nimittäin helposti saattaa nikkelin toimintakyvyttömäksi reaktiossa (Adánez et al. 2012, 240). Kaasumaisten polttoaineiden osalta nikkelin reaktiivisuus ja suoriutuminen korkeissa (900–1100 °C) lämpötiloissa on todettu olevan korkealla. Aivan täydelliseen polttoaineen konversioon se ei kuitenkaan kykene. Selkeimmät haittapuolet nikkelin käytössä on sen myrkyllisyys sekä kallis hinta. Näiltä voidaan osiltaan välttyä käyttämällä partikkeleja, joissa nikkelin osuus on pieni, mutta samalla reaktiivisuus säilytetään korkeana ja kuluminen hitaana. (Adánez et al. 2012, 228.)

Pelkän nikkelioksidin käyttö hapenkantajana johtaa yleensä nikkelin agglomeroitumiseen ja sen suorituskyvyn laskemiseen CLC-kierrossa (Hossain & de Lasa 2008, 4441). Niinpä tukimateriaalin käyttö on välttämätöntä hyvän reaktiovasteen aikaansaamiseksi. Kirjallisuudesta on löydettävissä useita vaihtoehtoja nikkelin tukimateriaaliksi. Alumiinioksidi Al_2O_3 ja yttriumstabiloitu zirkonium (YSZ) ovat yleisimmin käytettyjen tukimateriaalien joukossa. Muita mahdollisia kandidaatteja ovat esimerkiksi bentoniitti, NiAl_2O_4 sekä magnesiumoksidin MgO lisäys alumiinin ja nikkeli-alumiinin oksideihin agglomeraatiota vastustamaan. (Anthony 2012, 1635–1636.)

Yleisesti hapenkantajana käytetyn nikkelioksidin reagoimista hiilimonoksidin kanssa kuvaa reaktioyhtälö (Li et al. 2017, 3484)



4.2 Rautapohjaiset hapenkantajat

Rauta ei ole reaktiivisimpien materiaalien joukossa. Sen etuja ovat kuitenkin ympäristöystävällisyys sekä halpa valmistushinta. Teollista mittakaavaa ajatellen edullinen valmistushinta on selvästi raudan käyttöä hapenkantajana puoltava seikka. Raudan oksidien

termodynaamisen käyttäytymisen puolesta vain hematiitin (Fe_2O_3) pelkistyminen magnetiitiksi (Fe_3O_4) ja toisaalta magnetiitin hapettuminen hematiitiksi tulee ainoastaan kyseeseen valittaessa sopivaa hapenkantajaa. Toisaalta alumiinin ja titaanin läsnäolo partikkelien joukossa tuottavat helposti raudan ja alumiinin oksidia FeAl_2O_4 tai ilmeniittiä FeTiO_3 , jotka voivat myös toimia hapenkantajina. (Adánez et al. 2012, 232.)

Raudan kanssa toimivista tukimateriaaleista alumiinioksidin Al_2O_3 käyttö on yleisintä, muita mahdollisia materiaaleja ovat esim. MgAl_2O_4 sekä TiO_2 . Kuten edellä mainittiin, samalla voi muodostua raudan ja toisen metallin välinen seosoksidi, jolla voi olla suurempi hapenkantokyky kuin pelkällä raudan oksidilla. (Adánez et al. 2012, 232.)

Raudan CLOU-prosessiin soveltamisessa ei toistaiseksi ole onnistuttu, sillä sopivaa rautayhdistettä vapauttamaan happea ei ole löytynyt. Kiinteiden polttoaineiden konversioon se voisi kuitenkin olla yksi parhaimmista vaihtoehdoista. Rautapohjaisten hapenkantajien tutkimuksessa on siirryttykin vahvasti mineraalien ja teollisten jättemateriaalien puoleen. Erityisesti ilmeniitti on muodostunut kiinnostavaksi kohteeksi. Sen eduiksi on osoittautunut halvan hinnan lisäksi erinomaiset leijutusominaisuudet, hyvä stabiliteetti, suhteellisen korkea hapensiirtokyvyn arvo, edullinen käyttäytyminen hapettumis-pelkistymisreaktioissa (FeTiO_3 – Fe_2TiO_5) sekä korkea reaktiivisuus synteetikaasuja kohtaan reaktioissa. Ilmeniitin lisäksi rautamalmia on onnistuneesti käytetty hapenkantajana kiinteiden aineiden poltossa. (Adánez et al. 2018, 30.)

Seuraavissa reaktioyhtälöissä kuvataan rautamalmin reagoimista prosessissa. Ensin esitetään pelkistymisreaktio hematiitille, kun reagoivana polttoaineena on vety. Jälkimmäisessä reaktioyhtälössä esitetään magnetiitin hapettuminen takaisin hematiitiksi. (Adánez et al. 2018, 12)

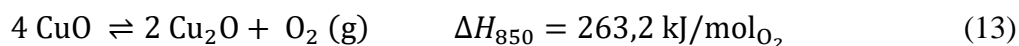


4.3 Kuparipohjaiset hapenkantajat

Kupari oli ensimmäisiä tutkittavia hapenkantajamateriaaleja CLC-prosessin alkuaikoina. Sen käyttäminen prosessissa on houkuttelevaa, sillä kuparista voidaan valmistaa erittäin reaktiivinen hapenkantaja. Kupari ei ole kalliimmasta päästä metalleja, vaikka halvempiakin materiaalivaihtoehtoja on olemassa. Kuparin osalta mielenkiintoisin seikka on, että sekä hapetus- että pelkistysreaktio ovat molemmat eksotermisiä reaktioita. Tämä johtaa esimerkiksi siihen, että polttoainereaktoriin ei tarvitse syöttää ylimääräistä energiaa reaktioiden ylläpitämiseksi. Toisaalta lämmöntalteenotto prosessista on järjestettävä molempiin reaktoreihin. (Anthony 2012, 1633.)

Kuparin ongelmana on sen taipumus kärsiä agglomeraatiosta. Kuparin sulamispisteen ollessa 1085 °C, prosessin käyttölämpötilaa ei voida nostaa kovin paljoa 900 °C yli. Tutkimuksissa on saatu hyviä käyttökokemuksia kuparin osalta käyttämällä sopivia tukimateriaaleja. Esimerkkeinä hyvistä kokeista mainittakoon kuparioksidi alumiinilla tuettuna sekä kuparioksidi sidosmateriaalin ollessa alumiinioksidi. (Anthony 2012, 1634.)

CLOU-prosessiin kuparioksidi on eräs lupaavimmista hapenkantajista. Agglomeraatio ei pääse muodostumaan prosessissa ongelmaksi, sillä kuparioksidi ei pelkisty täysin metalliseksi kupariksi missään vaiheessa prosessia. Lisäksi kuparin oksideilla (CuO, Cu₂O) on selvästi korkeammat sulamispisteet kuin metallisella kuparilla. Hapen erottumista kuparioksidista ja kuparioksidin pelkistymistä kuvaa seuraava reversiibeli reaktioyhtälö. (Adánez et al. 2012, 242–243.)



Huomattavaa on, että reaktio on luonteeltaan endoterminen CLOU-kierrossa eikä eksoterminen kuten CLC-kierrossa. Kuitenkin yhteenlasketun reaktioentalpian on oltava polttoainereaktorissa eksotermisen puolella, jotta lämpötila voi nousta reaktorissa ja hapen vapautumisnopeus pysyä vakiona tai kiihtyä (Mattisson et al. 2018, 3).

4.4 Mangaanipohjaiset hapenkantajat

Mangaanin soveltuvuutta hapenkantajaksi on myös tutkittu, sillä sen eduksi on luettava halpa hinta sekä myrkyttömyys. Termodynaamisten rajoitteiden puolesta mangaanin oksideista vain Mn_3O_4 sekä MnO ovat sovellettavissa CLC-prosessiin. (Adánez et al. 2012, 232.)

Puhdasta mangaanioksidia sisältävillä partikkeleilla ei ole saavutettu merkittävää reaktiivisuutta metaanin tai hiilen kanssa. Sen sijaan sopivalla tukimateriaalilla tuettuna reaktiot ovat osoittautuneet lupaaviksi. Mangaanipohjainen hapenkantaja tuettuna magnesiumoksidilla stabiloidulla zirkoniumoksidilla ZrO_2 on reagoinut hyvin hiilimonoksidin ja vedyn kanssa, mutta metaanin kanssa ei niin aktiivisesti. (Adánez et al. 2012, 233.) Mangaanin malmeja on myös testattu kiinteiden aineiden poltossa. Malmeilla on havaittu ilmeniittäkin tehokkaampaa hiilen kaasuuntumista CLC-prosessissa. Aikaisemmin ongelmana mangaanimalmien käytössä on ollut partikkelien jauhautuminen pieniksi palasiksi ja siten lyhyt elinikä hapenkantajalla. Tosin tutkimuksissa on löydetty kulumista hyvin kestäviäkin mangaanimalmeja, jolloin potentiaalia tutkia näitä materiaaleja lisää on olemassa. (Adánez et al. 2018, 31.)

Mangaanioksidit lukeutuvat CLOU-prosessissa sovellettaviin hapenkantajiin. Termodynaamisilta ominaisuuksiltaan sopivaksi kandidaatiksi ajatellun mangaanioksidin Mn_2O_3 reversiibeli CLOU-reaktio on esitetty seuraavassa yhtälössä (Adánez et al. 2012, 242).



Mangaanioksidin $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ käytössä on kuitenkin havaittu suuria savukaasuhäviöitä reagoimattoman hapen vuoksi, jolloin prosessin hyötysuhde kärsii. Yritykset kiertää ongelma käyttämällä pienempää lämpötilaa ilmareaktorissa johtaa taasen reaktionopeuden hidastumiseen. Näin ollen kyseinen mangaanioksidi ei ehkä sellaisenaan vaikuttaisi soveltuvan prosessiin. Käyttämällä sekoitettuja mangaanin oksideja CLOU-prosessissa lopputulosten on todettu kuitenkin olleen hyviä. Tällöin on luonnollista ehdottaa, että sekoitetuista mangaanin oksideista hankittaisiin lisää tutkimustietoa. (Lyngfelt & Linderholm

2017, 373.) Mangaaniin sekaan on usein sekoitettu raudan oksidia Fe_2O_3 tai nikkelioksidia NiO . Myös pelkkää mangaanimalmia on testattu, tosin sen reaktiivisuus jää selvästi synteettisen mangaanin ja raudan muodostamasta seoksesta. (Adánez et al. 2012, 242–244.)

4.5 Sekoitettuihin metallioksideihin perustuvat hapenkantajat

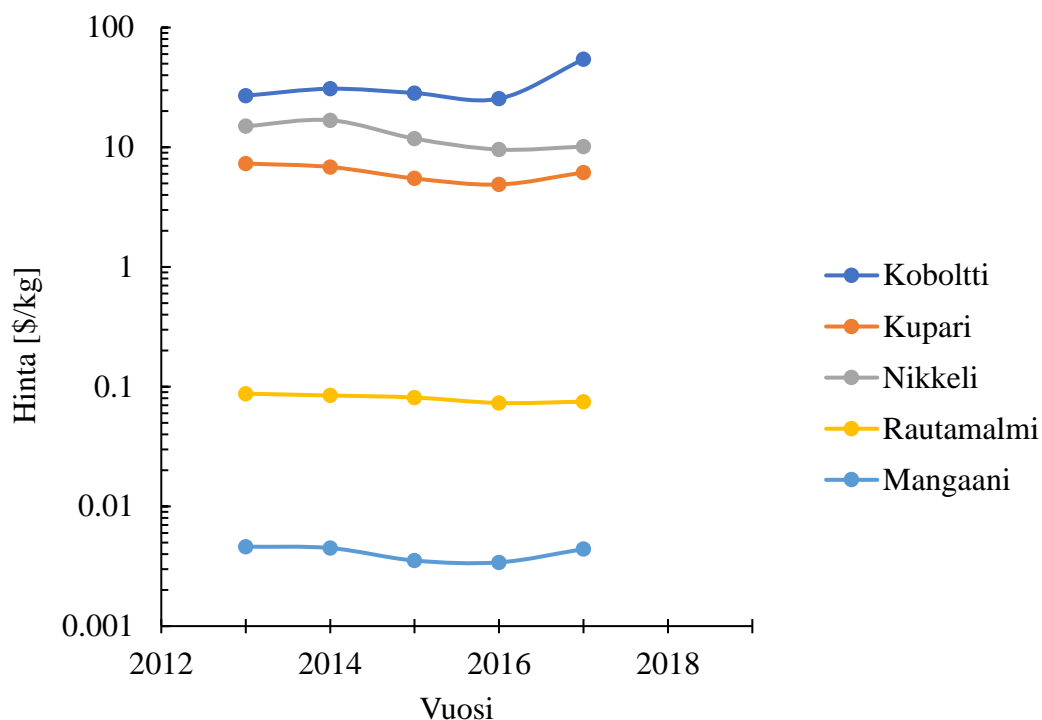
Sekoitetuilla metallioksideilla on joskus yksittäisiä metallioksideja parempia ominaisuuksia. Sekoitettuihin metallioksideihin perustuvia hapenkantajamateriaaleja valmistetaan joko sekoittamalla erilaisia aktiivisia metallioksideja toisiinsa, tai yhdistetään erilaisia yksittäisistä metallioksideista koostuvia hapenkantajamateriaaleja toisiinsa. Tarkoituksena on löytää hapenkantajaksi soveltuva materiaali, jolla on yksittäistä metallioksidia tai hapenkantajaa parempi reaktiivisuus, terminen kestävyys, mekaaninen kestävyys, tehokkuus konversiossa sekä pienemmät kustannukset ja vähemmän myrkylliset ominaisuudet. (Li et al. 2017, 3497.)

Erilaisiin sekoitettujen hapenkantajien joukkoon lukeutuvat esimerkiksi kuparin ja nikkelin muodostama $\text{Cu-Ni/Al}_2\text{O}_3$, raudan ja nikkelin seos $\text{Fe-Ni/Al}_2\text{O}_3$, kuparin ja raudan spinel-rakenteinen $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{AlO}_4$ sekä erityisesti CLOU-ominaisuuksiltaan kiehtova $\text{CaMn}_{0,875}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$, jolla on erikoinen perovskiittinen rakenne. Tutkimukset näin syntetisoitujen materiaalien ominaisuuksista ovat kiinnostavia, sillä tekniikan kehittyessä vaatimukset hapenkantajalle voivat olla hankalia täyttää, jolloin uudet materiaalit astuvat esiin. (Li et al. 2017, 3497–3499.)

4.6 Kustannukset

CLC-prosessin yleistymiseksi energiantuotannossa kustannusten tulisi muodostua kilpailukykyisiksi markkinoille, kuten missä tahansa kaupallisessa sovelluksessa. Hapenkantajamateriaalien osalta kustannukset muodostuvat useista tekijöistä, joihin lukeutuvat mm. käytetty metallioksidi, valittu tukimateriaali sekä valmistuskustannukset. Teollisen mittakaavan tuotannossa valmistuskustannukset jäävät yleensä merkityksettömiksi, jolloin

raaka-aineen hinta on määräävin tekijä lopullisen prosessissa sovellettavan hapenkantajan kustannukseen. (Adánez et al. 2012, 225.) Kuvasta 5 voidaan havainnoida yleisimpien hapenkantajamateriaaleihin sovellettavien raakametallien hintojen kehitystä viimeisen viiden vuoden aikana.



Kuva 5. Eri raakametallien keskimääräisten hintojen kehittymistä viimeisten viiden vuoden aikana (muokattu lähteestä U.S. Geological Survey 2018).

Kuvan 5 perusteella rautamalmi ja mangaani lukeutuvat halvimpiin materiaaleihin. Koboltti, kupari ja nikkeli taasen ovat monta kymmentä kertaa kalliimpia mineraaleja, jolloin suuremmassa mittakaavassa tarkasteltuna ne voivat muodostua kalliiksi kulueräksi.

Kustannusvertailu luonnonmineraalien ja synteettisten materiaalien väliltä osoittaa, että luonnonmineraalit ovat selvästi edullisempia. Gauthier et al. (2017, 8) toteavat, että synteettisten hapenkantajien kustannukset ovat yleensä luokkaa 10 €/kg, joskin valittu materiaali ja käsittelytapa voivat vaikuttaa hintaan merkittävästi. Luonnonmineraalit ovat monesti jopa kymmenen kertaa synteettisiä materiaaleja halvempia, kuten kuvasta 5 myös

voidaan todeta. Tosin lisäkustannuksia tulee luonnonmineraaleillekin, sillä materiaaleja on monesti esikäsiteltävä ennen prosessiin soveltamista.

Hapenkantajamateriaalien kustannukset eivät muodosta suurinta kuluerää, kun vertailaan hiilidioksidin talteenoton tuomia lisääntyneitä kustannuksia CLC-prosessiin sovellettavan reaktorin ja perinteisen CFB-kattilan välillä. Lyngfelt & Leckner (2015) mukaan talteenoton kustannukset olisivat yhteensä 16–25,7 €/tonnia_{CO2}, kun hapenkantajan osuus näistä lisääntyneistä kustannuksista on 8–16 % välimaastossa, suurimman lisäerän ollessa hiilidioksidin puristus 50 % osuudella. Tällöin voidaan hyvin olettaa, että hapenkantajamateriaalin kustannukset eivät rajoita tekniikan kehitystä, vaikkakin hiilidioksidin talteenoton kustannuksia voidaan vähentää, jos hapenkantajamateriaaliin menevät kulut vähenevät. Sen sijaan hiilidioksidin päästöoikeuden suhteellisen alhainen hinta tällä hetkellä ei kannusta teollisuutta investoimaan vähäpäästöiseen tai talteenottoa edistävään teknologiaan. Hiilidioksidin päästöoikeuden hinnan ennustetaan nousevan tasolle 20 €/tonnia_{CO2} vuoden 2019 aikana ja tasoille 25–30 €/tonnia_{CO2} vuosien 2020 ja 2021 aikana (Carbon Tracker 2018).

4.7 Tulevaisuuden kehitysnäkymiä

Hapenkantajiin perustuvia tekniikoita tunnetaan muitakin kuin yleisimmät kiinteiden ja kaasumaisten polttoaineiden kemikaalikierrot. Esimerkiksi kaasutus, reformointi sekä hapenkantajalla avustettu poltto ovat vaihtoehtoisia hapenkantajiin perustuvia tekniikoita. Erityisesti viimeisenä mainittu teknologia vaikuttaa kiintoisalta, sillä se olisi mahdollista ottaa hyvinkin nopeasti käyttöön. Ideana hapenkantajalla avustetussa poltossa on korvata tavanomaisen CFB-kattilan petimateriaalina toimiva hiekka metallioksidisella hapenkantajalla. Tekniikka mahdollistaa hapen tasaisen jakautumisen tulipesässä, ja siten epätäydellisen palamisen aiheuttamien hiili- ja typpimonoksidipäästöjen vähentämisen. Tällöin olisi mahdollista helpottaa hiilidioksidin talteen ottamista savukaasuista, kun eroteltavien savukaasujen koostumus yksinkertaistuisi. (Mattisson et al. 2018, 9)

Nanostruktuurit voisivat olla yksi tulevaisuuden mielenkiinnon kohteista hapenkantajien reaktiokinetiikan tutkimuksen saralla. Tutkimus aiheen ympärillä on kuitenkin ollut tois-
taiseksi suhteellisen vähäistä. Aho (2013, 64) toteaa kehittämäänsä laskentamalliin pe-
rustuen, että reaktioiden kinetiikan parantamiseksi reaktiopinta-alan kasvattaminen
nanostruktuureilla on eräs lupaavimmista vaihtoehdoista. Tutkimusta aiheen ympärillä on
joka tapauksessa jatkettava tulosten validoimiseksi isommassa mittakaavassa.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Ilmastonmuutoksen torjumisen muodostuessa yhä keskeisemmäksi kysymykseksi maailmassa, hiilidioksidin talteenottoon ja vihreään teknologiaan on syytä keskittyä. Hiilidioksidin talteenottoteknologioista metallioksideista valmistettuihin hapenkantajiin perustuva polttoprosessi on yksi lupaavimmista teknologioista tavoiteltaessa hiilineutraalia yhteiskuntaa. Prosessin etuna on hiilidioksidin luontainen erottuminen prosessikierron aikana, johtaen pienempiin energiahäviöihin, joita hiilidioksidin talteenotossa yleensä esiintyy. CLC-prosessiin soveltuvia hapenkantajamateriaaleja on tutkittu intensiivisesti koko teknologian kaupallistamiseen tähtäävissä tutkimuksissa. Kirjallisuuden tutkimusten perusteella löydettiin neljä metallia, jotka muodostavat kiinnostavimman katalogin prosessiin soveltuvista materiaaleista: nikkeli, rauta, kupari sekä mangaani.

Nikkelioksidi on osoittautunut kaasumaisten polttoaineiden kemikaalikierrolliseen polttoon kiinnostavimmaksi hapenkantajaksi nikkelin myrkyllisyydestä huolimatta. Rauta ja erityisesti halvimmat raudan mineraalit, kuten ilmeniitti, ovat kiinteiden polttoaineiden sovelluksiin kaikkein houkuttelevimmat vaihtoehdot. Kuparioksidi on osoittautunut hapen vapauttamisen ominaisuuksiltaan CLOU-prosessiin parhaiten soveltuvaksi kandidaatiksi. Mangaani on huokea metalli, jonka käytöstä tulisi vielä saada lisää tutkimustuloksia erityisesti sekoitettujen mangaanioksidien osalta. Tulevaisuuden tutkimusten osalta myös sekoitettujen metallioksidien ominaisuuksista ja käyttäytymisestä prosessissa ollaan kiinnostuneita.

CLC-prosessin käyttöönottoa hapenkantajamateriaalien kustannukset tuskin rajoittavat. Tekniikan käyttöönottoa rajoittanee vielä keskeneräisen kehitystyön lisäksi ehkä eniten hiilidioksidin päästöoikeuden hinta, joka on tällä hetkellä suhteellisen alhainen. Alhainen päästöoikeuden hinta ei kannusta teollisuutta vähentämään hiilidioksidipäästöjä tai investoimaan hiilidioksidin talteenottoon mahdollistamiin teknologioihin. Poliittisella toiminnalla on mahdollista vaikuttaa asioiden kehittymiseen nopeamminkin, jos päästökauppa ei lähde toimimaan kuin siltä odotetaan.

Hapenkantajia käsiteltiin tässä kandidaatintyössä lähinnä niiden sovelluttavuudesta kolmeen keskeisimpään CLC-tekniikkaan: kaasumaisen ja kiinteän polttoaineen kemikaalikiertotekniikoihin sekä hapen erotukseen nojaavaan kemikaalikiertoon. Muitakin leijukerrostekniikkaan ja hapenkantajiin perustuvia kemikaalikierrollisia teknologioita on tutkittu kolmen edellä mainitun tekniikan rinnalla. Erityisesti hapenkantajalla avustettu poltto on kiinnostava sovelluskohde sen nopean käyttöönottomahdollisuuden vuoksi nykyisissä CFB-kattiloissa.

Nanostruktuurien tutkiminen toisi mahdollisuuksia hapenkantajien reaktiokinetiikan saralla, sillä reaktiopinta-alan kasvattaminen nanostruktuureilla on todettu tarjoavan potentiaalisen vaihtoehdon reaktiokinetiikan parantamiseen. Tutkimus aiheen ympärillä on kuitenkin ollut vielä toistaiseksi vähäistä, ja vaatii lisää selvityksiä.

Hapenkantajamateriaalien soveltuvuus prosessiin on yli 9000 raportoidun koeajotunnin perusteella jo hyvin tunnettua. Tässä kirjallisuusselvityksessä tunnistettiin tieteellisten tutkimusten perusteella yleisimmät piirteet muutamalle tällä hetkellä kiinnostavimmasta hapenkantajasta. Tulevaisuutta silmällä pitäen hapenkantajamateriaaleista on laadittava kattava portfolio, joka kattaa niin synteettiset materiaalit kuin luonnonmineraalit, sekä luonnehtii kunkin hapenkantajan ominaispiirteitä erilaisten polttoaineiden ja prosessitekniikoiden valintojen suhteen.

LÄHDELUETTELO

Adánez, J., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P. & de Diego, L. 2012. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, s. 215–282.

Adánez, J., Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., de Diego, L. & García-Labiano, F. 2018. Chemical looping combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 65, s. 6–66.

Aho, K. 2013. *Use of nanostructures as oxygen carriers in chemical looping combustion*. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto. Pro gradu -tutkielma. 75 s. Saatavilla: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:jyu-201310142467>.

Anthony, E. J. 2012. Chemical Looping Combustion. Teoksessa: Chen Wei-Yin, Seiner John, Suzuki Toshio & Lackner Maximilian (toim.) *Handbook of Climate Change Mitigation*. S. 1623–1654. ISBN 978–1–4419–7990–2.

Basu, P. 2015. *Circulating Fluidized Bed Boilers*. ISBN 978–3–319–06173–3.

Carbon Tracker. 2018. Carbon Clampdown: Closing the Gap to a Paris-compliant EU-ETS. [Verkköjulkaisu]. [Viitattu: 1.8.2018]. Saatavissa: <https://www.carbontracker.org/reports/carbon-clampdown/>.

Fan, L. 2010. *Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions*. ISBN 978–0–470–87252–9.

Gauthier, T., Yazdanpanah, M., Forret, A., Amblard, B., Lambert, A. & Bertholin, S. 2017. CLC, a promising concept with challenging development issues. *Powder Technology*, 316, s. 3–17.

Han, L., Zhou, Z. & Bollas, G. 2013. Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part 1: Reactor model. *Chemical Engineering Science*, 104, s. 233–249.

Han, L., Zhou, Z. & Bollas, G. 2014. Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part 2: Particle model. *Chemical Engineering Science*, 113, s. 116–128.

Hossain, M. & de Lasa, H. 2008. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations – a review. *Chemical Engineering Science*, 63, s. 4433–4451.

IPCC. 2014. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2014: Synthesis Report*. Geneve: IPCC. 151 s. ISBN 978–92–9169–143–2.

Ishida, M., Zheng, D. & Akehata, T. 1987. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy*, 12, s. 147–154.

Jerndal, E., Mattisson, T. & Lyngfelt, A. 2006. Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 84, s. 795–806.

Johansson, M. 2007. *Screening of oxygen-carrier particles based on iron-, manganese-, copper- and nickel oxides for use in chemical-looping technologies*. Göteborg: Chalmers University of Technology. 104 s. ISBN: 978–91–7385–037–7.

Korhonen, H. 2012. *Biopolttoaineiden leijutusominaisuuksien karakterisointi*. Lappeenranta: Lappeenranta University of Technology. Diplomityö. 82 s. Saatavilla: <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201207316245>.

Lewis, W. & Gilliland, E. 1954. *Production of pure carbon dioxide*. Patentti US 2665972A.

Li, J., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., Ao, W. & Dai, J. 2017. CO₂ Capture with Chemical Looping Combustion of Gaseous Fuels: An Overview. *Energy Fuels*, 31, s. 3475–3524.

Lyngfelt, A. 2014. Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development. *Applied Energy*, 113, s. 1869–1873.

Lyngfelt, A. & Leckner, B. 2015. A 1000 MW_{th} boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs. *Applied Energy*, 157, s. 475–487.

Lyngfelt, A. & Linderholm, C. 2017. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels–Status and Recent Progress. *Energy Procedia*, 114, s. 371–386.

Mattisson, T., Keller, M., Linderholm, C., Moldenhauer, P., Rydén, M., Leion, H. & Lyngfelt, A. 2018. Chemical-looping technologies using circulating fluidized bed systems: Status of development. *Fuel Processing Technology*, 172, s. 1–12.

Peltola, P. 2014. *Analysis and modelling of chemical looping combustion process with and without oxygen uncoupling*. Lappeenranta: Lappeenranta University of Technology. 96 s. ISBN 978–952–265–725–1.

Teir, S., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Tsupari, E., Kärki, J., Arasto, A. & Aatos, S. 2011. *Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS)*. Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT). 103 s. VTT Working Papers 161. ISBN 978-951-38-7503-9.

U.S. Geological Survey. 2018. *Mineral Commodity Summaries*. 200 s. Saatavilla: <https://doi.org/10.3133/70194932>.

Wang, P., Means, N., Shekhawat, D., Berry, D. & Massoudi, M. 2015. Chemical-Looping Combustion and Gasification of Coals and Oxygen Carrier Development: A Brief Review. *Energies*, 8, s. 10605–10635.

Wolf, J. 2004. *CO₂ Mitigation in Advanced Power Cycles–Chemical Looping Combustion and Steam-Based Gasification*. KTH - Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology Energy Processes. Stockholm, Sweden. ISBN 91–7283–913–9.

Zhou, Z., Han, L. & Bollas, G. 2014. Kinetics of NiO reduction by H₂ and Ni oxidation at conditions relevant to chemical-looping combustion and reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, s. 8535–8556.