



Open your mind. LUT.
Lappeenranta **University of Technology**

Teknillinen tiedekunta

LUT Energia

Energiatekniikan koulutusohjelma

**HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO SAVUKAASUISTA
KALSIUMKIERTOPROSESSIN AVULLA – AINE- JA
ENERGIATASE TARKASTELU**

Lappeenrannassa 28.06.2011

Jarno Parkkinen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

LUT Energia

Jarno Parkkinen

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista kalsiumkiertoprosessin avulla – aine- ja energiatase tarkastelu

Calcium oxide looping process for post-combustion carbon dioxide capture – mass and energy balance study

Kandidaatintyö

2011

34 sivua, 12 kuvaa, 3 taulukkoa ja 3 liitettä

Tarkastaja ja ohjaaja: TkT Tero Tynjälä

Hakusanat: Hiilidioksidin sidonta, kalsiumkiertoprosessi, ainetase, energiatase

Keywords: Carbon capture, calcium looping process, mass balance, energy balance

Kalsiumkiertoprosessi on yksi mahdollinen keino sitoa ja ottaa talteen eri polttolaitoksien tuottamaa hiilidioksidia ja näin hillitä kasvihuoneilmiötä. Prosessissa käytetään hyväksi kalsiummateriaalia, esimerkiksi kalkkikiveä, johon hiilidioksidi karbonointireaktorissa sidotaan. Kalsinointireaktorissa tapahtuu käänteisreaktio, jossa hiilidioksidi vapautuu ja saadaan kerättyä talteen. Kalsiumkiertoprosessiin perustuva hiilidioksidin talteenottotekniikka on mahdollista jälkiasentaa myös olemassa oleviin polttolaitoksiin.

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO	4
1 JOHDANTO	7
2 KALSIUMKIERTOPROSESSI.....	9
2.1 Prosessin edut.....	14
3 AINE- JA ENERGIATASEET	16
3.1 Karbonointireaktori	17
3.2 Kalsinointireaktori.....	19
4 KALSIUMMATERIAALIN SIDONTAOMINAISUUKSIA KUVAAVAT MUUTTUJAT	22
4.1 Sidontatehokkuus	22
4.2 Konversioaste.....	23
4.3 Kalsiummateriaalin keskimääräisesti suurin saavutettavissa oleva konversioaste	25
4.4 Karbonoituneiden kalsiumpartikkelien osuus.....	27
5 PROSESSIN LASKENTA	29
5.1 Polttoainetehon laskenta.....	30
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	33
7 YHTEENVETO	34
LÄHTEET	35
LIITTEET	
LIITE 1: Pilottilaitoksen reaktorit	
LIITE 2: Ainevirrat prosessissa	
LIITE 3: Savukaasun koostumus	

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

a	vakio	-
c_p	ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa	J/kg·K
E	energia	J
E	sidontatehokkuus	-
\dot{E}	energiavirta	W
f	partikkeleiden osuus	-
f	vakio	-
ΔH	muodostumisentalpia	MJ/kmol
l	vakio	-
m	massa	kg
M	moolimassa	g/mol
N	lukumäärä	-
p	paine	Pa, bar, atm
Q	lämpö	J
q_i	polttoaineen tehollinen lämpöarvo	MJ/kg
q_m	massavirta	kg/s
q_n	moolivirta	mol/s
T	lämpötila	K, °C
t	aika	s
X	molaarinen konversioaste	-

ZEP Zero Emissions fossil fuel power Plants

1 JOHDANTO

Ilmaston lämpeneminen on maailmanlaajuinen ilmiö, jonka vaikutukset ulottuvat kaikkialle. Lämpenemistä voimistaviin kasvihuonekaasuihin kuuluu myös hiilidioksidi, jota syntyy esimerkiksi poltettaessa hiilipohjaisia polttoaineita. Ylimääräistä hiilidioksidia ilmakehään syntyy poltettaessa fossiilisia polttoaineita, kuten öljyä, maakaasua ja kivihiihtä, ja tätä hiilidioksidin määrää halutaan nyt ja tulevaisuudessa rajoittaa. Fossiilisia polttoaineita kuitenkin riittää, erityisesti hiiltä, ja koska niiden hinta on edelleen kilpailukykyinen verrattuna biopolttoaineisiin, niiden käyttö ei vähene vaan itse asiassa kasvaa entisestään. Tämä johtuu erityisesti kehittyvien talousalueiden, kuten Kiinan, kasvavasta energiatarpeesta, jota täytetään myös fossiililla polttoaineilla. (IPCC, 2007, 30-31; Czernichowski-Lauriol et al. 2007, 8-9)

Tämän vuoksi on alettu kehittää erilaisia menetelmiä, joilla fossiilisten polttoaineiden aiheuttamia hiilidioksidipäästöjä voitaisiin vähentää. Yksi vaihtoehto on hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (myöhemmin CCS), jonka avulla voitaisiin vähentää fossiilisia polttoaineita käyttävien laitoksien, kuten voimalaitoksien, sementtitehtaiden, jalostamoiden ja terästehtaiden, päästöjä sitomalla niiden tuottama hiilidioksidi ja varastoimalla se maaperään. Nykyisin nämä laitokset tuottavat yli kolmanneksen maailman hiilidioksidipäästöistä, joten potentiaalinen vähennys päästöihin on huomattava. (Czernichowski-Lauriol et al. 2007, 10)

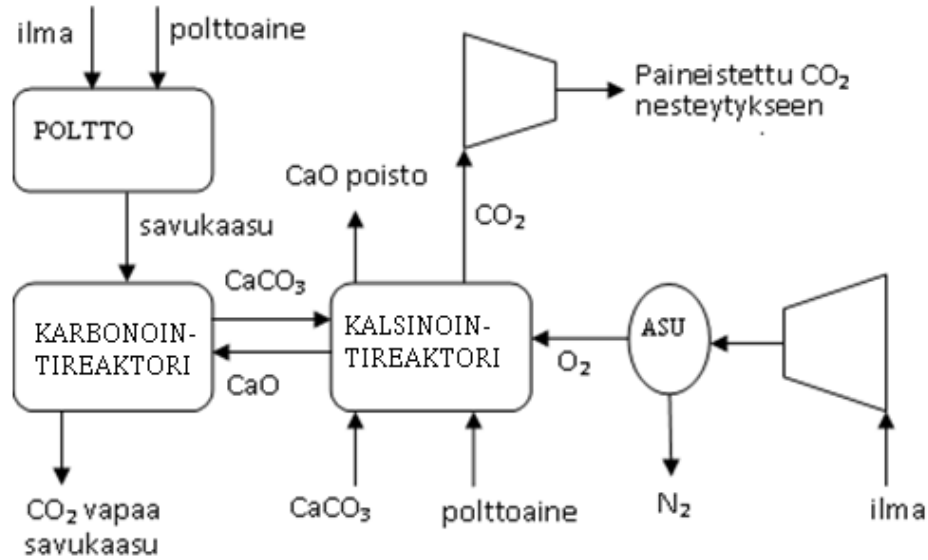
Hiilidioksidin talteenottoon polttolaitoksilta voidaan käyttää monia erilaisia prosesseja, talteenotto savukaasuista, happipolttotai ennen palamista tapahtuva talteenotto. Prosessit eroavat selvästi toisistaan, mutta kaikille on yhteistä, että ne heikentävät polttolaitoksen kokonaishyötysuhdetta sekä aiheuttavat lisäkustannuksia laitokselle. Tässä työssä esitellään ja tutkitaan hiilidioksidin talteenottoa savukaasuista kalsiumkiertoprosessin avulla, jota pidetään yhtenä lupaavimmista talteenottomenetelmistä. (Czernichowski-Lauriol et al. 2007, 37; IEA, 2008, 61)

Tämä työ keskittyy erityisesti prosessin aine- ja energiataseen esittelyyn ja laskentaan. Pohjana laskennassa on käytetty Espanjalaisen Hunosa-yhtiön La Peredan 50 MW_e hiilivoimalaitokselle suunnitellun kalsiummateriaalin kierrätystekniikalla toteutettavan pilottilaitoksen tietoja. Aine- ja energiataseen laskentaan on käytetty espanjalaisen Juan Carlos Abanadesin tutkimusryhmän Microsoft Office Excel 2007 –ohjelmalle laadittua OD-taselaskentamallia.

2 KALSIUMKIERTOPROSESSI

Hiilidioksidin sidontaa ja talteenottoa savukaasuista kalsiumkiertoprosessin (myöhemmin CaOling) avulla pidetään tällä hetkellä yhtenä lupaavimmasta hiilidioksidin talteenottomenetelmistä. Myös Euroopan Unionin tukema The European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP) –liitto on asettanut sille korkeimman prioriteetin eri CCS-menetelmien tutkimus- ja kehityskohteista. (Anon. 2008, 7)

Prosessin toimintaperiaate on varsin yksinkertainen ja tarvitsee vain muutaman suuremman lisäkomponentin jo olemassa olevaan laitokseen. Kuvassa 1 on esitetty prosessin peruskomponentit: kaksi kemiallista reaktoria, karbonointi- ja kalsinointireaktorit, sekä laitteistot hapen tuottamiseen ilmasta (Air Separation Unit, ASU) ja hiilidioksidin käsittelyyn. Pilottilaitoksessa reaktorit ovat kiertoleijukerros (Circulating Fluidised Bed, CFB) -reaktoreita, joiden jälkeen reaktoreista poistuva kiintoaine ja kaasut erotellaan sykloneissa, liitteen 1 kuva. CFB-tekniikan käyttö reaktoreissa takaa hyvän sekoittumisen ja reaktion kaasujen ja kiinteän aineen välillä, joten prosessissa hiilidioksidi saadaan tehokkaasti sidottua ja otettua talteen. (Lu et al. 2008, 1386)



Kuva 1. CaO-ling-prosessin pääkomponentit. Kattilasta tulevat savukaasut ohjataan karbonointireaktoriin, jossa niistä poistetaan hiilidioksidi. Hiilidioksidi sidotaan kalsiumoksidilla ja syntynyt kalsiumkarbonaatti palautetaan kalsinointireaktoriin, jossa hiilidioksidi erotetaan ja johdetaan kompressorille. (Blamey et al. 2010, 262)

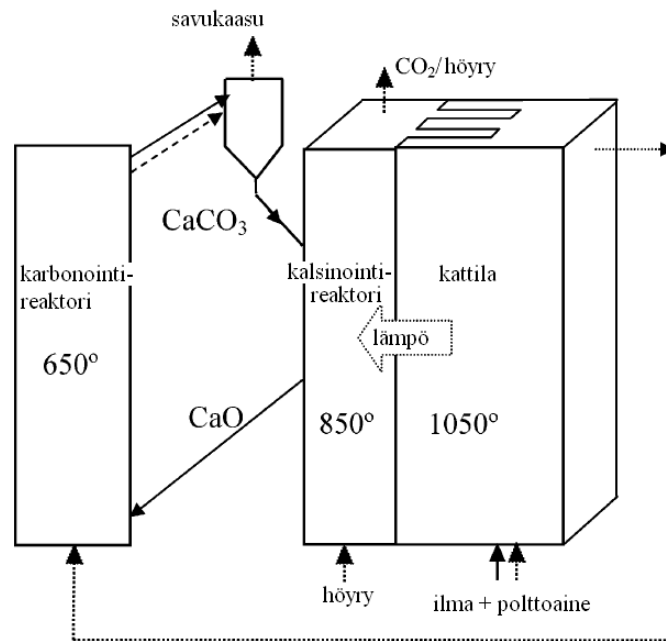
Käytetyssä menetelmässä kalsinointireaktorista johdetaan kiinteää kalsiumoksidia karbonointireaktoriin, jossa se sitoo savukaasun hiilidioksidin, jolloin syntyy kiinteää kalsiumkarbonaattia reaktioyhtälön (1) mukaisesti. Reaktio on eksoterminen eli se tuottaa prosessiin lämpöä. (Blamey et al. 2010, 262)



Hiilidioksidin talteenottoa varten kalsiumkarbonaatti kierrätetään kalsinointireaktoriin, jossa tapahtuu käänteinen kalsinointireaktio (2) eli kalsiumkarbonaatti hajotetaan takaisin kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi. Reaktio on endoterminen eli se tarvitsee lämpöä toteutuakseen.



Tässä työssä esitelty pilottilaitoksen kalsinointireaktorin tarvitsema lämpö prosessiin saadaan aikaiseksi polttamalla hiiltä hapella, jolloin palamisprosessissa syntyy pääasiassa pelkästään hiilidioksidia. Muitakin vaihtoehtoja polttoaineiksi ja kalsinointireaktion tarvitseman lämpötehon tuottamiseen on esitetty ja tutkittu, kuten voimalaitoksen kattilan lämpöpinnan hyödyntäminen suoraan (kuva 2). Kyseistä mallia ei kuitenkaan voida liittää jo olemassa oleviin laitoksiin. (Abanades et al. 2005, 2863-2865)



Kuva 2. Kattilan lämpötehon käyttö kalsinointireaktorissa (Abanades et al. 2005, 2864)

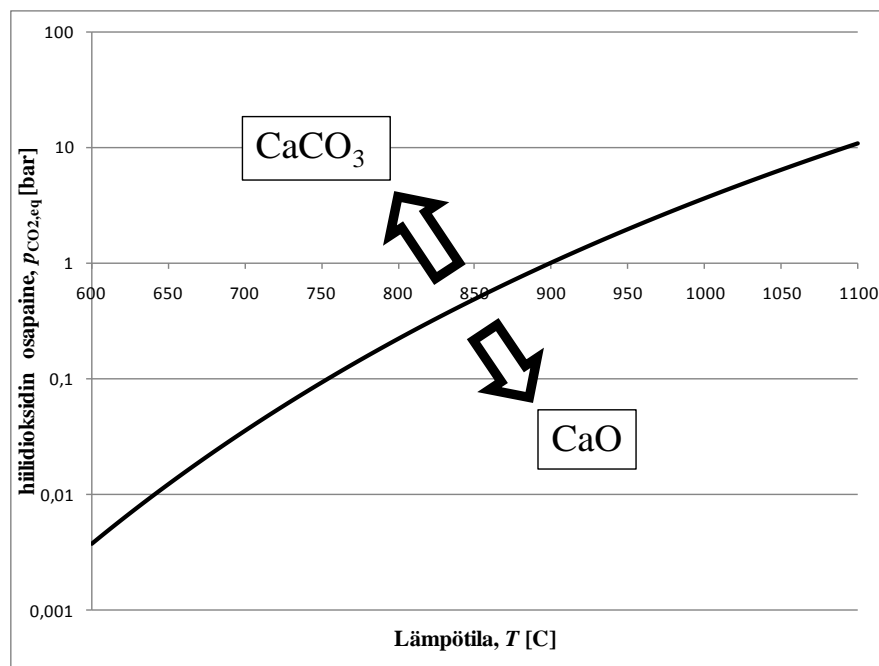
Termodynaamista tasapainotilaa vastaava kalsiumkarbonaatin ja kalsiumoksidin välinen suhde on riippuvainen lämpötilasta ja hiilidioksidin osapaineesta. Tasapainotilan lämpötilan ja hiilidioksidin osapaineen välistä suhdetta voidaan kuvata kokeellisella yhtälöllä (3). Hiilidioksidin sidontatehokkuus tasapainotilassa $E_{CO_2,eq}$ kertoo kuinka suuri osuus savukaasussa olevasta hiilidioksidista saadaan erotettua ideaalitalanteessa prosessin edetessä tasapainokoostumukseen. Sidontatehokkuus lämpötilan T funktiona saadaan ratkaisemalla tasapainokoostumusta vastaava hiilidioksidin osapaine $p_{CO_2,eq}$ yhtälöstä (3) ja sijoittamalla se yhtälöön (4). (Abanades et al. 2011, 513)

$$\log_{10} p_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 7,079 - \frac{8308}{T} \quad (3)$$

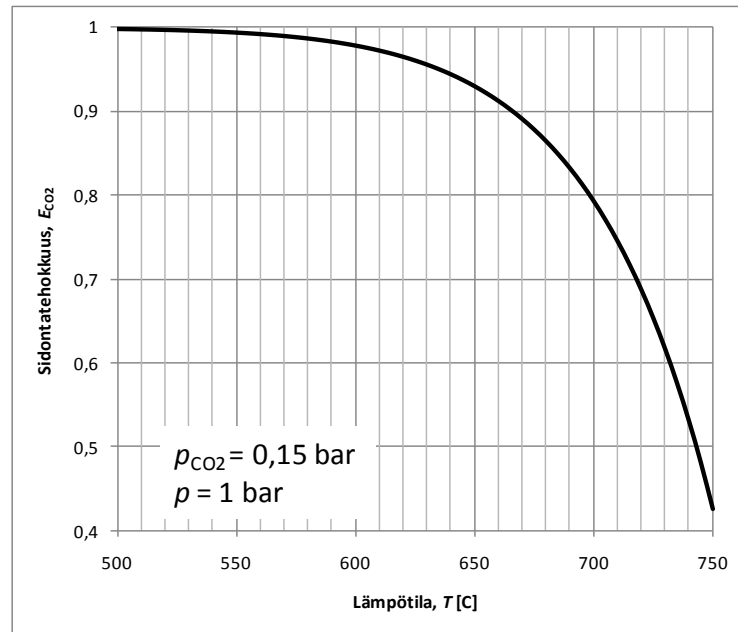
$$E_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 1 - \frac{p_{\text{CO}_2, \text{eq}}(p - p_{\text{CO}_2})}{p_{\text{CO}_2}(p - p_{\text{CO}_2, \text{eq}})} \quad (4)$$

Yhtälössä (4) p on kokonaispaine, jossa reaktio tapahtuu, ja p_{CO_2} on hiilidioksidin osapaine savukaasuissa.

Kuten yhtälöstä (4) lasketusta kuvaajasta (kuva 3) huomataan, mitä korkeampi hiilidioksidin osapaine on, sitä suuremman lämpötilan kalsiumkarbonaatin kalsinoituminen vaatii (Iisa et al. 2002, 358-359). Tehokas hiilidioksidin sidonta karbonointireaktorissa vaatii kohtuullisen alhaisen lämpötilan. Kuvassa 4 on esitetty karbonointireaktorin maksimierotustehokkuus lämpötilan funktiona savukaasujen hiilidioksidipitoisuuden ollessa 15 tilavuus-%. Kalsinoointireaktorin lämpötila taas on oltava huomattavasti korkeampi, vähintään 850 °C, jotta kalsiumkarbonaatti hajoaa tehokkaasti.

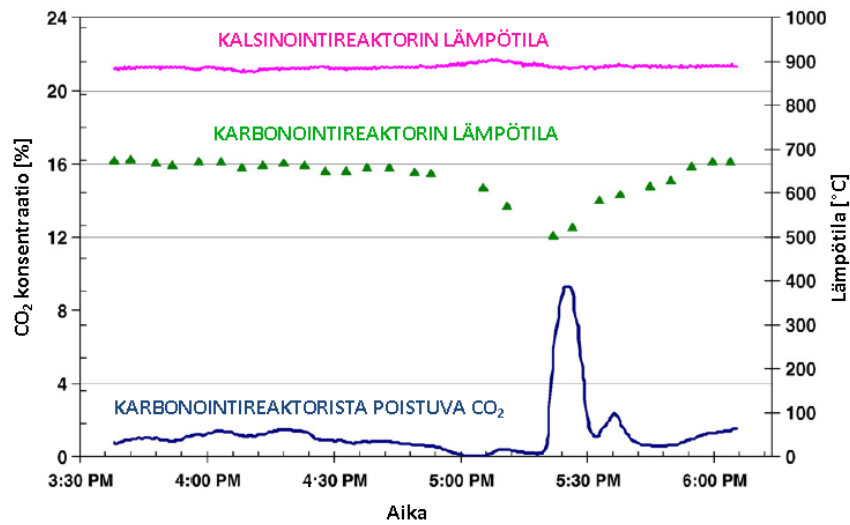


Kuva 3. Yhtälöstä (3) ratkaistu $\text{CaCO}_3/\text{CaO}-\text{CO}_2$ - tasapaino lämpötilan funktiona.



Kuva 4. Yhtälöstä (4) ratkaistu kalsiummateriaalin hiilidioksidin sidontatehokkuus lämpötilan funktiona, kun hiilidioksidin osapaine p_{CO_2} on 0,15 bar ja kokonaispaine p on 1 bar.

Lun et al. (2008, 1391) tekemä tutkimus kuitenkin osoittaa, että hiilidioksidin sidonnan kannalta karbonointireaktorin lämpötila ei saa olla liian alhainen. Heidän tutkimuksiensa perusteella kalsiumoksidin kyky sitoa hiilidioksidia heikkenee huomattavasti lämpötilan ollessa noin 500 °C (kuva 5).

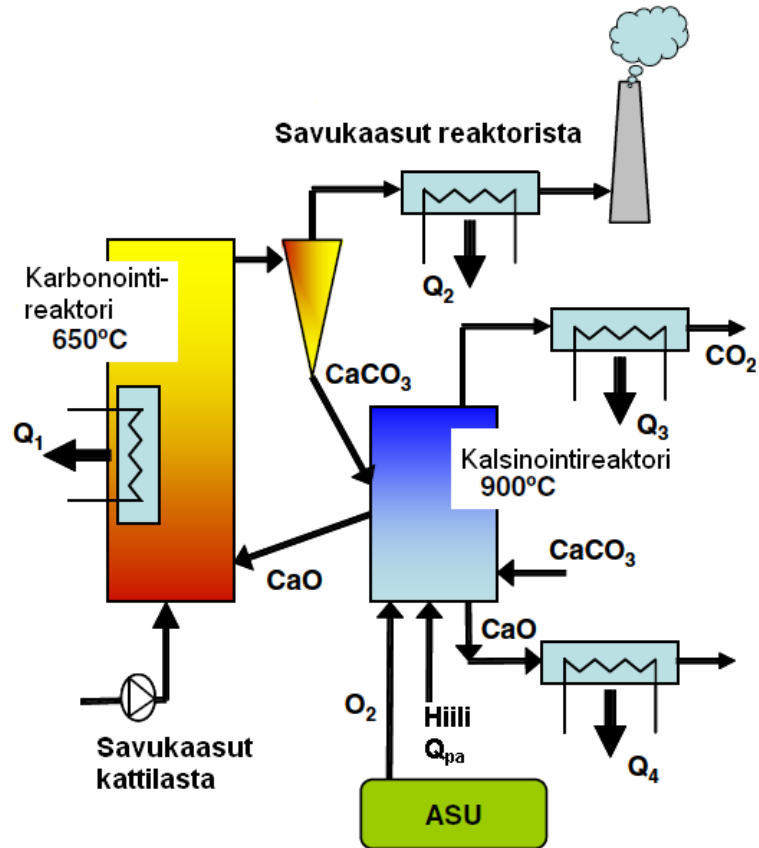
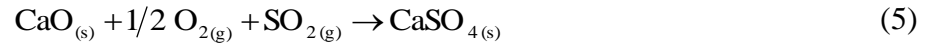


Kuva 5. Lun et al. (2008, 1391) mittaustulokset hiilidioksidin konsentraatiolle karbonointireaktorin lämpötilan muuttuessa.

2.1 Prosessin edut

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista kalsiumkiertotekniikalla tarjoaa muihin menetelmiin verrattuna hyvän hiilidioksidin talteenottoasteen taloudellisesti ja vähäisellä vaikutuksella voimalaitoksen kokonaishyötysuhteeseen (Romeo et al. 2008, 2809-2810). Näistä laitoksen hyötysuhteen kannalta oleellimmat ovat huomattavasti pienempi hapen tarve kuin happipolttovoimalaitoksessa ja mahdollisuus saada reaktoreiden lämpöteho talteen. Kuvaan 6 on merkitty mahdollisia paikkoja lämmön Q talteenottoa varten. On arvioitu, että kalsiumkiertotekniikkaa käyttävässä voimalaitoksessa tarvittava hapen määrä jää noin kolmannekseen vastaavan tehoiseen happipoltolla toimivaan voimalaitokseen verrattuna (Blamey et al. 2010, 270).

Lisäksi menetelmässä kalkkimateriaalina voidaan käyttää jotakin halpaa ja helposti saatavilla olevaa materiaalia, kuten pilottilaitoksen käyttämää kalkkikiveä. Kalkkimateriaali voidaan myös hyödyntää käytön jälkeen sementtiteollisuudessa sementin raaka-aineena. Menetelmän etuna on myös mahdollisuus sitoa rikki voimalaitoksen savukaasuista ja kalsinointireaktorissa poltetun hiilen savukaasuista samassa prosessissa, reaktioyhtälö (5). (Ibid. 262-276)



Kuva 6. Kalsiummateriaalin kierrätystekniikasta hyödynnettävissä olevat lisätehot Q_1 - Q_4 (Romeo et al. 2008, 2810)

3 AINE- JA ENERGIATASEET

Prosessin aine- ja energiataseet on muodostettu liitteen 2 kuvan mukaiselle tilanteelle seuraavin oletuksin:

- Reaktorit ovat täydellisesti eristettyjä eli ei lämpövirtoja ympäristöön. Myös pilottilaitoksen reaktorit ovat eristettyjä. Karbonointireaktoria jäähdytetään. Jäähdytystehoa on taseessa merkitty lämpövirtana ϕ jäähdytys.
- Numeroiden kaksi ja yhdeksän jälkeen olevat syklonit kuuluvat reaktoreiden taserajojen sisälle.
- Kaikki kiintoaine virtaa reaktorista toiseen, virtaukset neljä ja yksitoista. Pilottilaitoksessa osa kiintoainevirrasta voidaan palauttaa samaan reaktoriin, josta aine on lähtenyt, syklonin jälkeisen polvilukon kautta, liitteen 1 kuva. Tällä voidaan kasvattaa partikkelin reagointi-aikaa reaktorissa sekä säätää reaktoreiden lämpötiloja optimaalisiksi.
- Kalsinoitumisreaktion oletetaan tapahtuvan täydellisesti eli kalsinointireaktorista ei siirry kalsiumkarbonaattia toiseen reaktoriin, mutta karbonoitumisreaktio ei välttämättä ole täydellinen karbonointireaktorissa, joten osa reaktoriin tulevasta kalsiumoksidista ei karbonoidu.
- Kalsiummateriaali sitoo kaiken rikkidioksidin, joka tulee savukaasun mukana karbonointireaktoriin ja syntyy hiilen poltosta kalsinointireaktorissa.

Tehtyjen oletusten jälkeen voidaan molemmille reaktoreille kirjoittaa yleisesti aine- (6) ja energiataseet (7):

$$\frac{dm}{dt} = \sum q_{m, \text{sisään}} - \sum q_{m, \text{ulos}} \quad (6)$$

Missä	m	massa [kg]
	q_m	massavirta [kg/s]

t aika [s]

$$\frac{dE}{dt} = \sum \dot{E}_{\text{sisään}} - \sum \dot{E}_{\text{ulos}} \quad (7)$$

Missä E energia [J]

\dot{E} energiavirta [W]

3.1 Karbonointireaktori

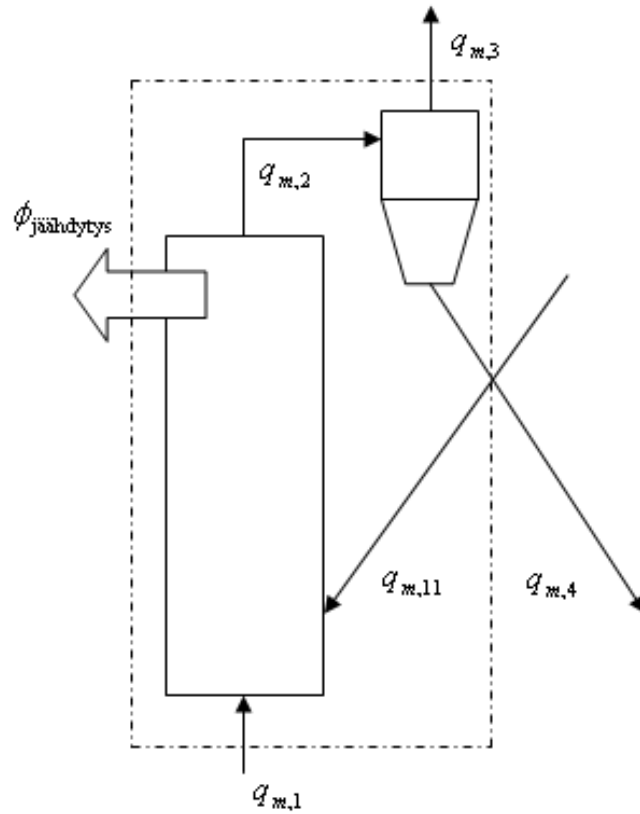
Kuvan 7 ja yhtälön (6) pohjalta karbonointireaktorille voidaan kirjoittaa massatase:

$$\frac{dm}{dt} = q_{m,1} + q_{m,11} - q_{m,3} - q_{m,4} \quad (8)$$

Energiataseeksi karbonointireaktorille saadaan:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_1 + \dot{E}_{11} - \dot{E}_3 - \dot{E}_4 - \phi_{\text{jäähdytys}} \quad (9)$$

missä $\phi_{\text{jäähdytys}}$ on karbonointireaktorista poistettava lämpövirta [W].



Kuva 7. Karbonointireaktorin aine- ja energiavirrat.

Reaktorissa tapahtuu kaksi eksotermista kemiallista reaktiota. Kalsiumoksidin reagoiessa savukaasun hiilidioksidin kanssa vapautuu energiavirta \dot{E}_{carb} , yhtälö (11). Osa kalsiumoksidista reagoi rikkidioksidin kanssa, jolloin vapautuu energiavirta \dot{E}_{sulf} , yhtälö (12). Lisäksi ainevirran i mukana siirtyy energiaa sekä sisään että ulos reaktorista $q_{m,i} \Delta h_i$. Ainoa taserajan yli menevä energiavirta, joka ei ole sitoutunut reaktorin ainevirtoihin, on jäähdytyksessä poistettava lämpö. Tämän perusteella energiataseeksi saadaan:

$$\frac{dE}{dt} = q_{m,1} \Delta h_1 + q_{m,11} \Delta h_{11} + \dot{E}_{\text{carb}} + \dot{E}_{\text{sulf}} - q_{m,3} \Delta h_3 - q_{m,4} \Delta h_4 - \phi_{\text{jäähdetyys}} \quad (10)$$

$$\dot{E}_{\text{carb}} = q_{m,\text{CaCO}_3,4} \frac{-\Delta H_{\text{r,carb}}}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (11)$$

$$\dot{E}_{\text{sulf}} = (q_{m,\text{CaSO}_4,4} - q_{m,\text{CaSO}_4,11}) \frac{-\Delta H_{\text{r,sulf}}}{M_{\text{CaSO}_4}} \quad (12)$$

Missä	$-\Delta H_{r,\text{carb}}$	kalsiumkarbonaatin muodostumisreaktioentalpia [MJ/kmol]
	$-\Delta H_{r,\text{sulf}}$	kalsiumsulfaatin muodostumisreaktioentalpia [MJ/kmol]
	M_{CaCO_3}	kalsiumkarbonaatin moolimassa [kg/kmol]
	M_{CaSO_4}	kalsiumsulfaatin moolimassa [kg/kmol]
	q_{m,CaCO_3}	kalsiumkarbonaatin massavirta tilapisteessä [kg/s]
	q_{m,CaSO_4}	kalsiumsulfaatin massavirta tilapisteessä [kg/s]

Laskennassa ominaisentalpian muutos, Δh , on ratkaistu ominaislämpökapasiteetin ja lämpötilan muutoksen avulla (yhtälö 13).

$$\Delta h = c_p (T - T_{\text{ref}}) \quad (13)$$

missä	c_p	aineen ominaislämpökapasiteetti [kJ/kg·K] lämpötilassa T
	T_{ref}	referenssitilan lämpötila [K]

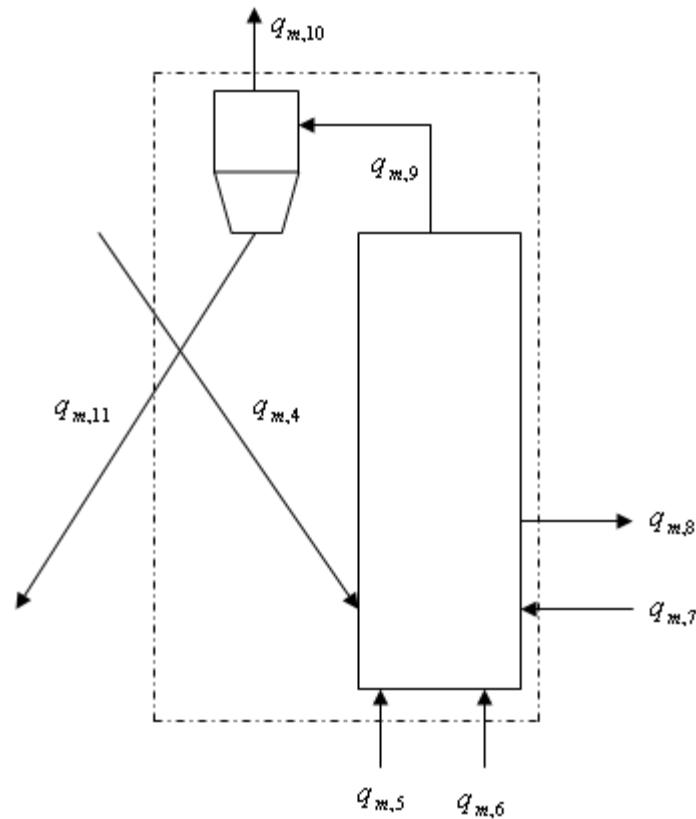
3.2 Kalsinointireaktori

Kalsinointireaktorin ainetase kuvan 8 perusteella on:

$$\frac{dm}{dt} = q_{m,4} + q_{m,5} + q_{m,6} + q_{m,7} - q_{m,8} - q_{m,10} - q_{m,11} \quad (14)$$

Energiataseeksi kalsinointireaktorille saadaan:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_4 + \dot{E}_5 + \dot{E}_6 + \dot{E}_7 - \dot{E}_8 - \dot{E}_{10} - \dot{E}_{11} \quad (15)$$



Kuva 8. Kalsinointireaktorin aine- ja energiavirrat.

Samoin kuin karbonointireaktorissa, energiaa siirtyy sisään ja ulos reaktorista ainevirtojen mukana. Kalsinointireaktorissa oletetaan tapahtuvan kolme erillistä kemiallista reaktiota, kalsiumkarbonaatin kalsinoituminen ja sulfatoituminen sekä polttoaineen palamisreaktio. Sulfatoituminen ja polttoaineen palaminen ovat eksotermisiä reaktioita ja kalsinoituminen on endoterminen reaktio. Rikkidioksidia reaktoriin tulee polttoaineena käytettävän hiilen sisältämän rikin reagoiessa hapen kanssa. Kalsinointireaktorin energiayhtälöstä saadaan:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & q_{m,4}\Delta h_4 + q_{m,5}\Delta h_5 + q_{m,6}\Delta h_6 + q_{m,7}\Delta h_7 - q_{m,8}\Delta h_8 \\ & - q_{m,10}\Delta h_{10} - q_{m,11}\Delta h_{11} + \dot{E}_{pa} + \dot{E}_{sulf} - \dot{E}_{calc} \end{aligned} \quad (16)$$

Kemiallisissa reaktioissa vapautuville (+) tai sitoutuville (-) energiavirroille voidaan kirjoittaa seuraavanlaiset yhtälöt:

$$\dot{E}_{\text{calc}} = \left(q_{m,\text{CaCO}_3,4} + q_{m,\text{CaCO}_3,7} \right) \frac{-\Delta H_{r,\text{carb}}}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (17)$$

$$\dot{E}_{\text{sulf}} = q_{m,S,5} \frac{-\Delta H_{r,\text{sulf}}}{M_S} \quad (18)$$

$$\dot{E}_{\text{pa}} = q_{m,\text{pa}} \cdot q_{i,\text{pa}} \quad (19)$$

missä	M_S	rikin moolimassa [kg/kmol]
	$q_{i,\text{pa}}$	polttoaineen tehollinen lämpöarvo [MJ/kg]
	$q_{m,\text{pa}}$	polttoaineen massavirta reaktoriin [kg/s]
	$q_{m,S,5}$	rikin massavirta tilapisteessä 5 [kg/s]

Laskenta taulukko-ohjelmalla on suoritettu stationääriselle tilanteelle, joten laskennassa taseyhtälöiden vasemmalla puolella olevat ajasta riippuvat termit ovat nolliä.

4 KALSIUMMATERIAALIN SIDONTAOMINAISUUKSIA KUVAAVAT MUUTTUJAT

Kaikkia prosessin ainevirtoja ja -määriä ei voida suoraan ratkaista massa- tai energiataseesta vaan osa joudutaan ratkaisemaan muilla tavoin. Tässä osiossa esitellään kalsiummateriaalin sidontaominaisuuksia kuvaavia muuttujia, joiden avulla aine- ja energiataseet saadaan ratkaistua. Yhtälöissä esiintyvät ainemäärät ja moolivirrat saadaan muutettua massa- ja energiataseissa esiintyväksi massavirraksi seuraavasti:

$$q_m = M \cdot q_n = M \cdot \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (20)$$

missä	q_n	moolivirta [kmol/s]
	n	ainemäärä [kmol]

4.1 Sidontatehokkuus

Hiilidioksidin sidontatehokkuus karbonointireaktorissa, E_{carb} , ilmoittaa kuinka suuri osa savukaasujen mukana tulevasta hiilidioksidista saadaan reaktorissa kerättyä talteen eli reagoimaan kalsiumoksidin kanssa kalsiumkarbonaatiksi. Näin ollen se voidaan ilmaista:

$$E_{\text{carb}} = \frac{\text{CaO: n kanssa reagoinut CO}_2}{\text{Savukaasujen mukana tullut CO}_2}$$

Massataseen merkinnöillä sama asia voidaan ilmaista:

$$E_{\text{carb}} = \frac{q_{m,\text{CO}_2,1} - q_{m,\text{CO}_2,2}}{q_{m,\text{CO}_2,1}} \quad (21)$$

4.2 Konversioaste

Molaarinen konversioaste, X , kuvaa kalsiummateriaalin sisältämän kalsiumkarbonaatin osuutta koko kalsiummateriaalin ainemäärästä (22). Konversioaste ilmaisee, kuinka paljon tietyllä määrällä kalsiummateriaalia saadaan sidottua hiilidioksidia. Kuten yhtälöstä (22) nähdään, maksimaalinen konversioaste saavutetaan, kun kaikki kalsiumoksidi reagoi kalsiumkarbonaatiksi, jolloin konversioaste on yksi.

$$X = \frac{n_{\text{CaCO}_3}}{n_{\text{CaO}} + n_{\text{CaCO}_3}} \quad (22)$$

Missä n_{CaCO_3} kalsiumkarbonaatin ainemäärä [mol]

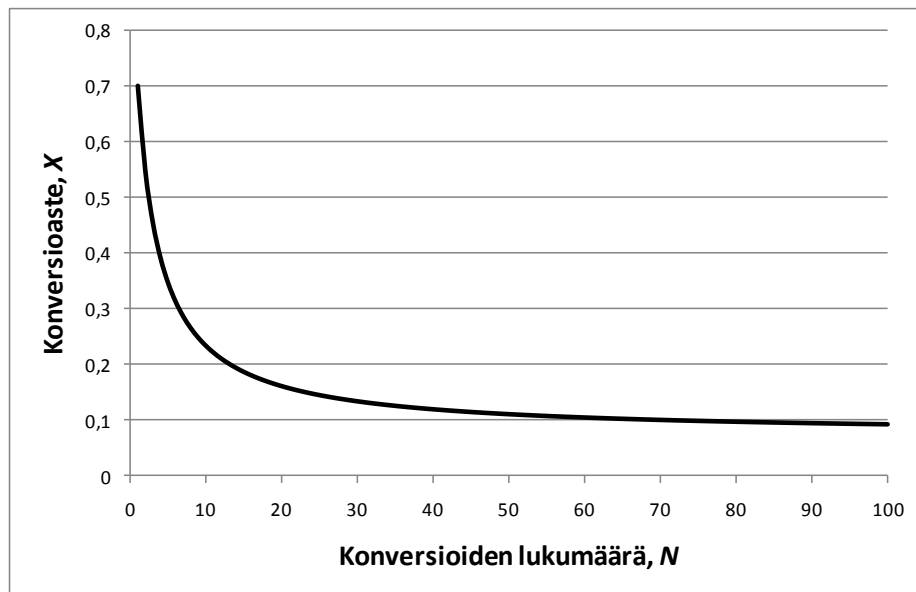
n_{CaO} kalsiumoksidin ainemäärä [mol]

Kiinteän kalsiummateriaalin maksimikonversioaste ei kuitenkaan ole vakio, vaan sen kyky sitoa hiilidioksidia heikkenee jokaisen kalsinointi-karbonointikerran jälkeen. Tätä muutosta voidaan kuvata esimerkiksi Grasan ja Abanadesin (2006, 8850) tutkimustulosten perusteella laatimalla kokeellisella yhtälöllä (23), jolla saadaan ratkaistua maksimikonversioaste pilottilaitoksen käyttämälle kalsiummateriaalille, kalkkikivelle, partikkelin kalsinointi-karbonointikertojen lukumäärän perusteella. Yhtälöstä saadusta kuvaajasta (kuva 9) nähdään, että konversioaste heikkenee selvästi ensimmäisten kertojen jälkeen, mutta vakiintuu sitten tietylle tasolle.

$$X(N) = \frac{1}{\frac{1}{1 - X_r} + l \cdot N} + X_r \quad (23)$$

Missä	l	vakio [-]
	N	partikkelin karbonoitumis-kalsinoitumiskertojen lukumäärä [-]
	X_r	kalsiummateriaalin jäännöskonversioaste [-]

Yhtälössä esiintyvän vakion l arvo laskennassa käytetylle kalkkikivelle on 0,52, ja jäännöskonversioaste, X_r , on 0,075.



Kuva 9. Erään kalsiummateriaalin konversioasteen muutos konversiokertojen funktiona, yhtälö (23).

Kuten kuvan 9 kuvaajasta huomataan, konversioaste ei mene nollaan useidenkaan konversiokertojen jälkeen, vaan jää lopulta Grasan ja Abanadesin (2006) tutkimuksen mukaan arvoon 0,075. Mikä tarkoittaa, että periaatteessa prosessiin ei välttämättä tarvitse lisätä tuoretta kalsiummateriaalia, jotta hiilidioksidin sidonta onnistuisi. Myöhemmin tässä työssä esiteltävä laskenta kuitenkin osoittaa, että tällöin joudutaan huomattavasti lisäämään

kalsinointireaktorin polttoainetehoa, jotta hiilidioksidin sidonta olisi yhtä tehokasta kuin tuoreen kalsiummateriaalin lisäyksen yhteydessä. Lisäksi materiaalin huonompi keskimääräinen konversioaste tarkoittaa, että reaktoreissa kiertävän kalsiummateriaalin määrää pitää huomattavasti lisätä, mikä ei välttämättä ole mahdollista reaktoreiden rajallisen tilavuuden takia.

4.3 Kalsiummateriaalin keskimääräisesti suurin saavutettavissa oleva konversioaste

Kuten edellisessä kappaleessa todettiin, kalsiummateriaalin konversioaste heikkenee alussa jokaisen konversion jälkeen. Tämän takia prosessiin lisätään jatkuvasti uutta kalsiummateriaalia, jotta hiilidioksidi saadaan sidottua tehokkaasti. Kun uutta materiaalia lisätään ja vanhaa poistetaan prosessista, niin kiertävä kalsiummateriaali koostuu monista eri konversioasteella olevista partikkeleista. Näiden partikkeleiden suurin saavutettavissa oleva konversioaste riippuu reaktorista toiseen kiertävän materiaalin ja lisätyn tuoreen kalsiummateriaalin moolivirroista, joiden avulla voidaan ratkaista yhtälöstä (24) partikkelien osuus, jotka ovat kiertäneet systeemissä N -kertaa, $r(N)$. (Abanades, 2002, 305)

$$r(N) = \frac{q_{n,7} q_{n,R}^{N-1}}{(q_{n,7} + q_{n,R})^N} \quad (24)$$

Missä	$q_{n,7}$	kalsinointireaktoriin lisättävän CaCO_3 :n moolivirta [mol/s]
	$q_{n,R}$	reaktorista toiseen menevän kalsiummateriaalin moolivirta [mol/s]

Laskennan helpottamiseksi tehdään oletus, että kalsinointireaktio on täydellinen eli karbonointireaktoriin tuleva kiintoaine ei sisällä kalsiumkarbonaattia. Tästä saadaan, että kiertojen lukumäärä N on sama sekä partikkelin kierroksille prosessissa ja karbonointi-

kalsinointikerroille. Tällaiselle tapaukselle laskettaessa kiertävän materiaalin suurinta mahdollista konversioastetta karbonointireaktorissa Abanades (2002, 305) on käyttänyt yhtälöä:

$$X_{\text{ave}} = \sum_{N=1}^{N=\infty} r(N) \cdot X(N) \quad (25)$$

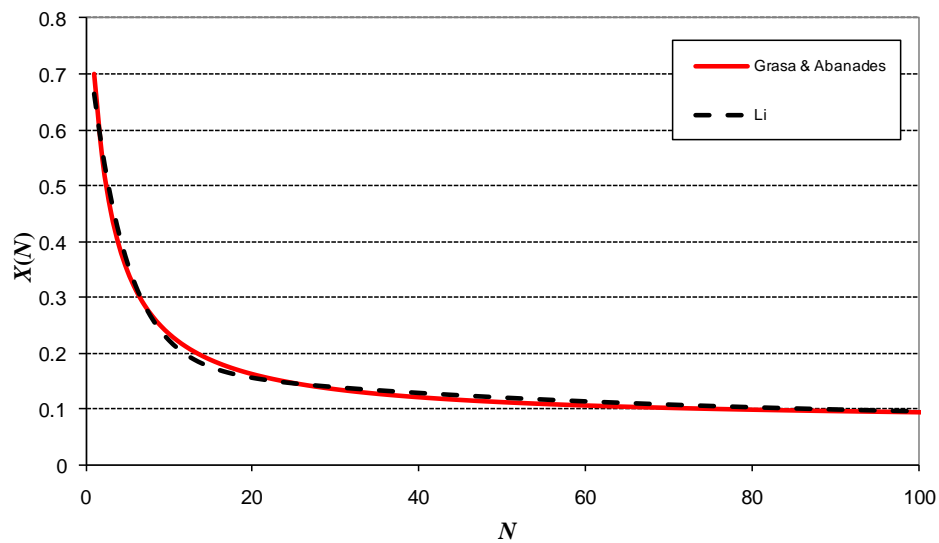
Sijoittamalla yhtälö (23) yhtälöön (25) ei kuitenkaan summalausekkeelle saada laskettua tarkkaa ratkaisua. Tästä syystä konversioasteelle joudutaan käyttämään Lin et al. (2008, 1915) esittämää yhtälöä (26), jolloin summalausekkeelle saadaan tarkka ratkaisu. Kuvasta 10 nähdään, että yhtälö (26) antaa hyvin lähelle saman ratkaisun kuin yhtälö (23).

$$X(N) = a_1 f_1^{N+1} + a_2 f_2^{N+1} + b \quad (26)$$

Yhtälössä esiintyvät vakiot a_1 , a_2 , f_1 , f_2 ja b on määriteltävä jokaiselle sidontamateriaalille erikseen ja laskentamallissa käytetyt arvot on esitelty seuraavassa taulukossa:

Taulukko 1. Yhtälön (26) laskentaan tarvittavat vakioiden arvot kalkkikivelle (Rodríguez et al. 2010, 391)

a_1	0,1045
a_2	0,7786
f_1	0,9822
f_2	0,7905
b	0,07709



Kuva 10. Konversioaste yhtälöiden (23) ja (26) kuvaajat, jotka antavat hyvin lähelle saman ratkaisun.

Yhtälöä (26) käyttämällä Rodríguez et al. (2010, 391) ovat johtaneet kalsiummateriaalin suurimmalle mahdolliselle konversioasteelle yhtälön:

$$X_{\text{ave}} = \frac{a_1 f_1^2 q_{n,7}}{q_{n,7} + q_{n,R} f_{\text{carb}} (1 - f_1)} + \frac{a_2 f_2^2 q_{n,7}}{q_{n,7} + q_{n,R} f_{\text{carb}} (1 - f_2)} + b \quad (27)$$

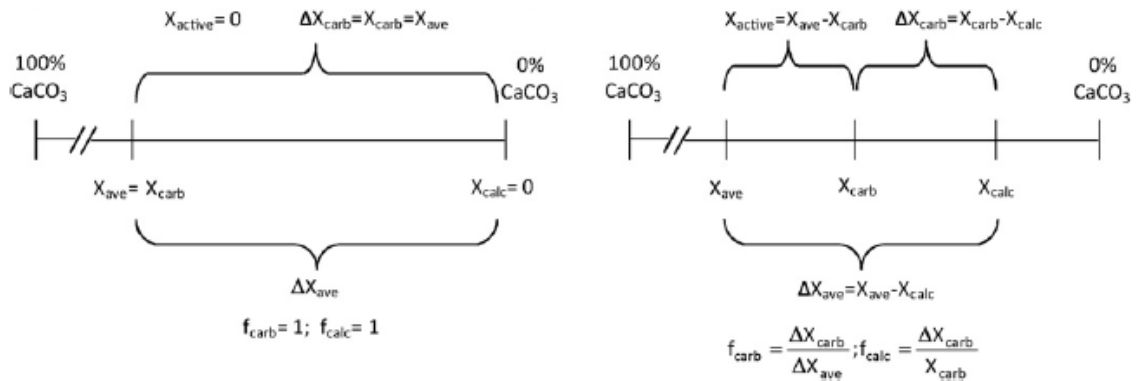
missä f_{carb} on karbonoituneiden partikkeleiden osuus kalsiumpartikkeleista [-].

Yhtälössä (27) oletetaan, että kalsinointi tapahtuu täydellisesti kalsinointireaktorissa.

4.4 Karbonoituneiden kalsiumpartikkelien osuus

Idealisesti toimivissa reaktoreissa tapahtuu täydellinen karbonointi-kalsinointikonversio. Tällöin konversioaste karbonointireaktorin jälkeen on yhtä kuin keskimääräisesti suurin mahdollinen konversioaste X_{ave} . Idealisessa reaktorissa kalsinointireaktorin jälkeen

konversioaste on nolla, koska kaikki kalsiumkarbonaatti hajoaa kalsiumoksidiksi. Todellisuudessa reaktorit eivät toimi ideaalisesti, mikä heikentää prosessin hyötysuhdetta ja monimutkaistaa laskentaa. (Rodríguez et al. 2010, 390). Kuvassa 11 on havainnollistettu karbonointikonversion eroa ideaalisesti toimivan ja todellisen karbonoitumisreaktion välillä.



Kuva 11. Karbonointikonversion määrittelyä havainnollistava kuva. Vasemmalla on täydellinen konversio, jossa saavutetaan prosessin suurin mahdollinen hyötysuhde ja oikealla epätäydellinen, joka vastaa todellista reaktiota. (Rodríguez et al. 2010, 390)

Kuten jo aiemmin mainittiin, laskennassa oletetaan, että konversio kalsinointireaktorissa on täydellinen, jolloin konversioaste kalsinointireaktorin jälkeen on nolla, $X_{\text{calc}} = 0$, ja kalsinoituneiden partikkeleiden osuus kaikista partikkeleista on yksi, $f_{\text{calc}} = 1$. Tällöin kuvassa (11) näkyvä karbonoituneiden partikkelien osuuden yhtälö voidaan kirjoittaa:

$$f_{\text{carb}} = \frac{\Delta X_{\text{carb}}}{\Delta X_{\text{ave}}} = \frac{X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}}{X_{\text{ave}} - X_{\text{calc}}} = \frac{X_{\text{carb}}}{X_{\text{ave}}} \quad (28)$$

missä X_{carb} karbonointireaktorista lähtevän kalsiummateriaalin konversioaste [-]

X_{ave} kalsiummateriaalin keskimääräisesti suurin mahdollinen konversioaste [-]

5 PROSESSIN LASKENTA

Prosessia tarkasteltaessa ollaan erityisesti oltu kiinnostuneita hiilidioksidin erotustehokkuudesta sekä erotuksen kustannuksista. Tarkastellun prosessin muuttuvat kustannukset koostuvat tarvittavasta polttoaineesta, hapen tuottamisesta ja lisättävästä kalsiumkarbonaatista.

Kokonaisuutta ajatellen kaikki riippuu erityisesti karbonointireaktoriin tulevan savukaasun määrästä ja koostumuksesta eli kuinka suuri osa siitä on sidottavaa hiilidioksidia ja rikkidioksidia. Talteen otettavan hiilidioksidin määrä ja käytetyn sidontamateriaalin keskimääräisesti suurin saavutettavissa oleva konversioaste X_{ave} määrittelevät suoraan kuinka paljon sidontamateriaalia eli kalsiumoksidia karbonointireaktorissa tarvitaan. Näiden avulla saadaan laskettua kiintoainevirta, joka menee kalsinointireaktoriin.

Kalsinointireaktoriin tuleva kalsiumkarbonaatin määrä ja sen haluttu konversioaste reaktorista ulos X_{calc} taas määrittelevät tarvittavan polttoainetehon eli tarvittavan polttoaineen ja hapen määrän. Laskennassa kalsinointireaktorista lähtevän kiintoaineksen konversioasteena on käytetty arvoa nolla eli oletetaan, että kaikki kalsiumkarbonaatti hajoaa kalsiumoksidiksi reaktorissa. Lisättävän kalsiummateriaalin määrään vaikuttaa erityisesti haluttu sidontatehokkuus ja kalsinointireaktorin polttoaineteho. Koska kalsiumoksidin kyky sitoa hiilidioksidia eli konversioaste karbonointireaktorissa X_{carb} heikkenee huomattavasti ensimmäisten kierrätyskertojen jälkeen (kuva 9) on kalsiumkarbonaattia lisättävä prosessiin koko ajan. Mitä enemmän tuoretta kalsiumkarbonaattia lisätään $q_{m,7}$ sitä korkeampi on kalsiummateriaalin keskimääräisesti suurin mahdollinen konversioaste X_{ave} .

5.1 Polttoainetehon laskenta

Tässä osioissa on esitelty esimerkkilaskenta, jossa lasketaan reaktoreiden aine- ja energiataseiden, yhtälöt (8)-(19), avulla prosessin tarvitsema polttoainetehto \dot{E}_{pa} kalsiummateriaalin lisäyksen $q_{m,7}$ funktiona neljällä eri hiilidioksidin sidontatehokkuuden arvolla. Laskenta on kokonaisuudessaan suoritettu Microsoft Excel 2007 – taulukkolaskentaohjelmalla tehdyllä OD-laskentamallilla, jonka on laatinut espanjalaisen INCAR-CSIC tutkimuslaitoksen Juan Carlos Abanadesin tutkimusryhmä.

Laskennassa käytetyt eri aineiden aineominaisuudet on saatu ratkaistua lämpötilan funktiona Greenin & Perryn (2008) ja Barinin (2008) kehittämien sovitteiden avulla. Prosessissa kiertävien aineiden ominaislämpökapasiteetit eri lämpötiloissa on esitelty taulukossa 2.

Taulukko 2. Eri aineiden ominaislämpökapasiteetit prosessin tilapisteiden lämpötiloissa

lämpötila		ominaislämpökapasiteetti									
T [°C]	T [K]	O ₂	CO ₂	N ₂	SO ₂	H ₂ O(höyry)	tuhka	hiili	CaO	CaCO ₃	CaSO ₄
20	293	804,55	842,23	1014,10	599,68	1945,79	1320,88	1086,80	764,55	823,95	710,93
150	423	957,50	988,61	1033,51	639,63	1979,28	1320,88	1086,80	850,11	989,39	827,92
650	923	1082,60	1200,76	1108,15	776,23	2206,12	1320,88	1086,80	945,13	1219,11	1186,82
950	1223	1105,09	1288,23	1152,93	845,17	2416,91	1320,88	1086,80	975,57	1310,81	1391,83

Laskennan lähtökohtana on sitoa tietty määrä voimalaitoksen kattilasta tulevan savukaasun hiilidioksidista. Karbonointireaktoriin tulevan savukaasun koostumus on ratkaistu hiilen koostumuksen perusteella. Savukaasun koostumuksen laskenta on esitetty liitteessä 2. Laskelmat on esitetty yhtä hiilidioksiditonniä tunnissa kohden, jolloin ne helppo skaalata minkä kokoiselle laitokselle tahansa.

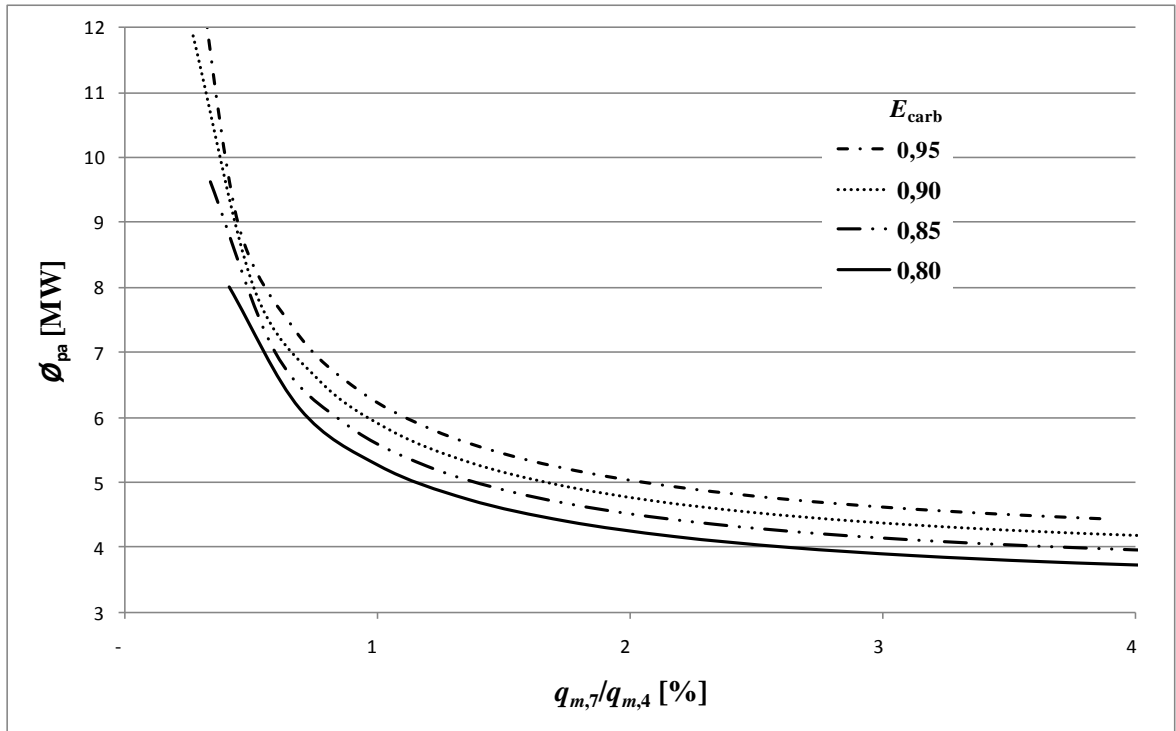
Laskentamalliin tarvittavat vakioarvot on esitelty taulukossa 3. Taulukossa esiintyvien arvojen lisäksi, hiilidioksidin sidontatehokkuudelle karbonointireaktorissa tulee valita jokin arvo. Esimerkkilaskenta on suoritettu neljällä eri sidontatehokkuuden arvolla väliltä 0,80–0,95.

Taulukko 3. Laskennassa käytetyt vakioarvot

polttoaineen lämpöarvo (kattila)	23,00	MJ/kg
polttoaineen lämpöarvo (kalsinointireaktori)	26,00	MJ/kg
Kalsinointireaktorin lämpötila (2, 3, 4)	650	°C
Karbonointireaktorin lämpötila (8, 9, 10, 11)	950	°C
Referenssilämpötila	20	°C
Virtauksen 1 lämpötila	150	°C
Virtauksien 5,6,7 lämpötila	20	°C
Ilmakerroin kattilassa	1,15	
Happikerroin kalsinointireaktorissa	1,02	
Virtauksen 6 koostumus; $O_2/(CO_2+O_2)$	0,25	m^3/m^3
Lentotuhkan osuus savukaasuissa	0,8	
Rikin sidontatehokkuus (kattilassa)	0,9	
$X_{active} = (X_{ave} - X_{carb})$	0,05	
Karbonaatin muodostumisreaktioentalpia	-168,5	MJ/kmol
Sulfaatin muodostumisreaktioentalpia	-481,4	MJ/kmol

Koska laskentamalli ratkaisee kalsinointireaktorissa tarvittavan polttoaineen lämpötehon ja karbonointireaktorin konversioasteen iteratiivisesti, tulee niille asettaa alkuarvaukset, joilla laskenta saadaan käyntiin. Polttoaineen lämpövirta saadaan ratkaistua kalsinointireaktorin energiataseesta, yhtälö (16), kun oletetaan tilanne stationaariseksi. Konversioasteelle saadaan ratkaisu, kun löydetään sille ja karbonoituneiden partikkeleiden osuudelle arvot, joilla yhtälöistä (27) ja (28) saadaan keskimääräisesti suurimmalle saavutettavissa olevalle konversioasteelle X_{ave} sama tulos.

Laskennasta saaduista tuloksista tehdyt kuvaajat eri sidontatehokkuuden arvoilla kalsinointireaktorissa tarvittavalle lämpöteholle kalsinointireaktoriin vaihdettavan kalsiummateriaalin funktiona, kun hiilidioksidia tulee karbonointireaktoriin 1 t/h, on esitelty kuvassa 12. Tuloksista nähdään selkeästi miten tuoreen kalsiumkarbonaatin lisäys vaikuttaa tarvittavaan lämpötehoon, kun sidontatehokkuus E_{carb} on välillä 0,80–0,95.



Kuva 12. Kalsinointireaktorin tarvitsema lämpöteho kalsiumkarbonaatin lisäyksen ja kiertomassavirran suhteen funktiona neljällä eri hiilidioksidin sidontatehokkuusasteella.

Tuloksista huomataan, että kiertomassavirran suhteen lisättävä kalsiumkarbonaatin määrä ei ole kovin suuri. Laskennassa kiertomassavirran $q_{m,4}$ määrä vaihteli välillä 2-8 kg/s. Kiertomassavirta on suuri, kun tuoretta kalsiumkarbonaattia lisätään vähän, jolloin kalsiummateriaalin keskimääräinen konversioaste jää alhaiseksi.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kuvasta 12 nähdään selkeästi kuinka tarvittava lämpöteho pienenee aluksi voimakkaasti lisääessä tuoretta kalsiummateriaalia, tasaantuen sitten suuremmilla massavirran arvoilla. Tuloksista voidaankin päätellä, että tehokas hiilidioksidin sidonta kalkkikivellä toteutuu ainoastaan, kun sitä lisätään prosessiin jatkuvasti. Mikäli tuoretta kalkkikiveä ei lisätä tai sitä lisätään erittäin vähän suhteessa sidottavaan hiilidioksidin määrään ja sidontatehokkuus halutaan pitää korkeana, niin tarvittava polttoainetehto nousee huomattavasti. Tämä johtuu reaktoreissa kiertävästä kalsiummateriaalin suuresta massasta, jota joudutaan kasvattamaan sen heikon konversioasteen takia. Heikommalla sidontatehokkuudella tämä muutos on huomattavasti pienempi.

Aluksi, kun kalkkikiven massavirtaa kasvatetaan, polttoainetehon tarve pienenee huomattavasti, mutta suurilla massavirran arvoilla tämä muutos on selvästi vähäisempi. Tästä syystä kustannuksiltaan optimaalisin suhde polttoainetehon ja lisättävän kalkkikiven määrälle löytyy todennäköisesti jostain kuvan 12 alueelta. Polttoainetehon ja prosessiin syötettävän tuoreen kalkkikiven optimaaliseen suhteeseen vaikuttaa pääasiassa kalkkikiven ja polttoaineen hinnat. Lisäksi kustannuksia syntyy prosessista poistettavan kiintoaineen hävityksestä tai jälleenkäsittelystä. Laskennasta saaduilla tuloksilla kalsiummateriaalin optimaalinen vaihtomäärä on välillä 100–300 kg/h, joten käytettyä kalsiummateriaalia syntyy jo melko paljon pelkästään silloin kun hiilidioksidia tulee vain 1 t/h. Todellisissa voimalaitoksissa hiilidioksidipäästöt ovat useita kymmeniä jopa satoja kertoja suurempia.

Tehtyjen oletuksien ja käytettyjen vakioarvojen takia tuloksista ei saada täysin tarkkaa kuvaa prosessista. Erityisesti tehdyt oletukset aiheuttavat sen, että laskentamalli ei ota huomioon kaikkia reaktioita tai ilmiöitä mitä reaktoreissa ja prosessissa todellisuudessa tapahtuu. Laskentatuloksista voidaan kuitenkin päätellä, minkälaisia tuloksia pilottilaitokselta voidaan tulevaisuudessa odottaa ja miten jonkin parametrin muutos, esimerkiksi kalkkikiven lisäys, vaikuttaa prosessiin. Nykyisten tutkimustulosten perusteella näyttää, että tekniikalla on mahdollista saavuttaa yli 80 %:n sidontatehokkuus hiilidioksidille ja optimaalisissa olosuhteissa jopa 95 % sidontatehokkuus on mahdollinen.

7 YHTEENVETO

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista kalsiummateriaalin kierrätystekniikalla on yksi mahdollisista ja tällä hetkellä lupaavimmista hiilidioksidin sidontamenetelmistä. Itse prosessin periaate on yksinkertainen: johdetaan savukaasut reaktoriin, jossa niiden annetaan reagoida kalsiumoksidin kanssa, jolloin kalsiumoksidista ja savukaasujen hiilidioksidista muodostuu kalsiumkarbonaattia. Lisäksi prosessissa saadaan sidottua mahdollinen savukaasujen rikkidioksidi samalla kalsiummateriaalilla.

Kalsiumkarbonaatin kalsinointi kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi vaatii lämpötehoa, joka saadaan tuotettua reaktioon pilottilaitoksen tapauksessa polttamalla reaktorissa hiiltä hapella. Happipolttoa käytetään, koska kaasuna oleva hiilidioksidi kerätään talteen kalsinointireaktorista, jolloin muut reaktorista tulevat kaasut haittaisivat tätä toimintoa. Hapen tuotanto aiheuttaa suurimman energiankulutuksen koko prosessiin, mutta sen aiheuttamaa vaikutusta saadaan pienennettyä keräämällä lämpö talteen prosessista ja prosessista lähtevistä kuumista virtauksista.

OD-laskentamallilla tehdyt laskentatulokset ja monet aiheesta laaditut tutkimukset osoittavat, että käytettäessä sidontaan kalsiummateriaalina kalkkikiveä, voidaan tekniikalla päästä kohtuullisella polttoaineteholla ja tuoreen kalkkikiven lisäyksellä korkeaan hiilidioksidin sidontatehokkuuteen. Kuitenkaan laskentamallin antamia tuloksia ei voida vielä verrata todellisen laitoksen mittaustuloksiin, joten niitä voidaan pitää ainoastaan suuntaa antavina. Lisäksi laskenta ei ota huomioon esimerkiksi reaktoreissa olevaa kalsiummateriaalin massaa tai ajan myötä tapahtuvia vaikutuksia prosessiin kuten kalsiumpartikkelien hajoamista tai sintraantumista. Tulevaisuudessa laskentamallia tuleekin päivittää pilottilaitokselta saatavilla tiedoilla, jotta laskenta vastaa paremmin todellisuutta ja tuloksia voidaan hyödyntää prosessin kehityksessä.

LÄHTEET

Abanades J. Carlos, Anthony Edward J., Wang Jinsheng & Oakey John E. 2005. Fluidized bed combustion systems integrating CO₂ capture with CaO. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pp. 2861-2866.

Abanades J.C., Alonso M. & Rodríguez N. 2011. Experimental validation of in situ CO₂ capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, pp. 512-520.

Abanades Juan Carlos. 2002. The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. *Chemical Engineering Journal*, vol. 90, pp. 303-306.

Anon. 2008. The EU technology platform for zero emission fossil fuel power plants, recommendations for RTD, support actions and international collaboration activities within FP7 energy workprogrammes in support of deployment of CCS in Europe [Verkkodokumentti]. [Viitattu 17.6.2010]. Saatavilla <http://www.zero-emissionplatform.eu/website/docs/ETP%20ZEP/TTech%20Input%20FP7%203rd%20call%20080418.pdf>.

Barin Ishan. 1989. *Thermochemical data of pure substances* / Ihsan Barin in collaboration with Fried Sauert, Ernst Schultze-Rhonhof, Wang Shu Sheng. 3. painos. VCH. ISBN: 978-0895738660

Blamey J., Anthony E.J., Wang J. & Fennell P.S. 2010. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, pp. 260-279.

Czernichowski-Lauriol Isabelle (toim.), Ehinger Andreas (toim.) & Thybaud Nathalie (toim.). 2007. *The Geoscience Issues series: CO₂ capture and storage in the subsurface: A technological pathway for combating climate change*. Saint-Jean-de-Braye (Loiret Department): BRGM Communication and Publications Division. ISSN: 1775-7533.

Grasa Gemma S. & Abanades J. Carlos. 2006. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 8846-8851.

Green Don W. (toim.) & Perry Robert H. (toim.). 2008. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8. painos. McGraw-Hill. ISBN: 978-0-07-142294-9

IEA. 2008. CO₂ CAPTURE AND STORAGE: A Key Carbon Abatement Option. Ranska: IEA Publications. ISBN: 978-92-64-04140-0.

IPCC Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007. Geneve, Sveitsi: IPCC. pp. 104.

Iisa Kristiina, Yrjas Patrik & Kilpinen Pia. 2002. Poltto ja palaminen: Rikin oksidien muodostuminen ja poistaminen. Raiko Risto (toim.), Saastamoinen Jaakko (toim.), Hupa Mikko (toim.) & Kurki-Suonio Ilmari (toim.). 2. painos. Jyväskylä: International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto. ISBN: 951-666-604-3.

Li Zhen-shan, Cai Ning-sheng & Croiset Eric. 2008. Process Analysis of CO₂ Capture from Flue Gas Using Carbonation/Calcination Cycles. AIChE Journal, vol. 54, pp. 1912-1925.

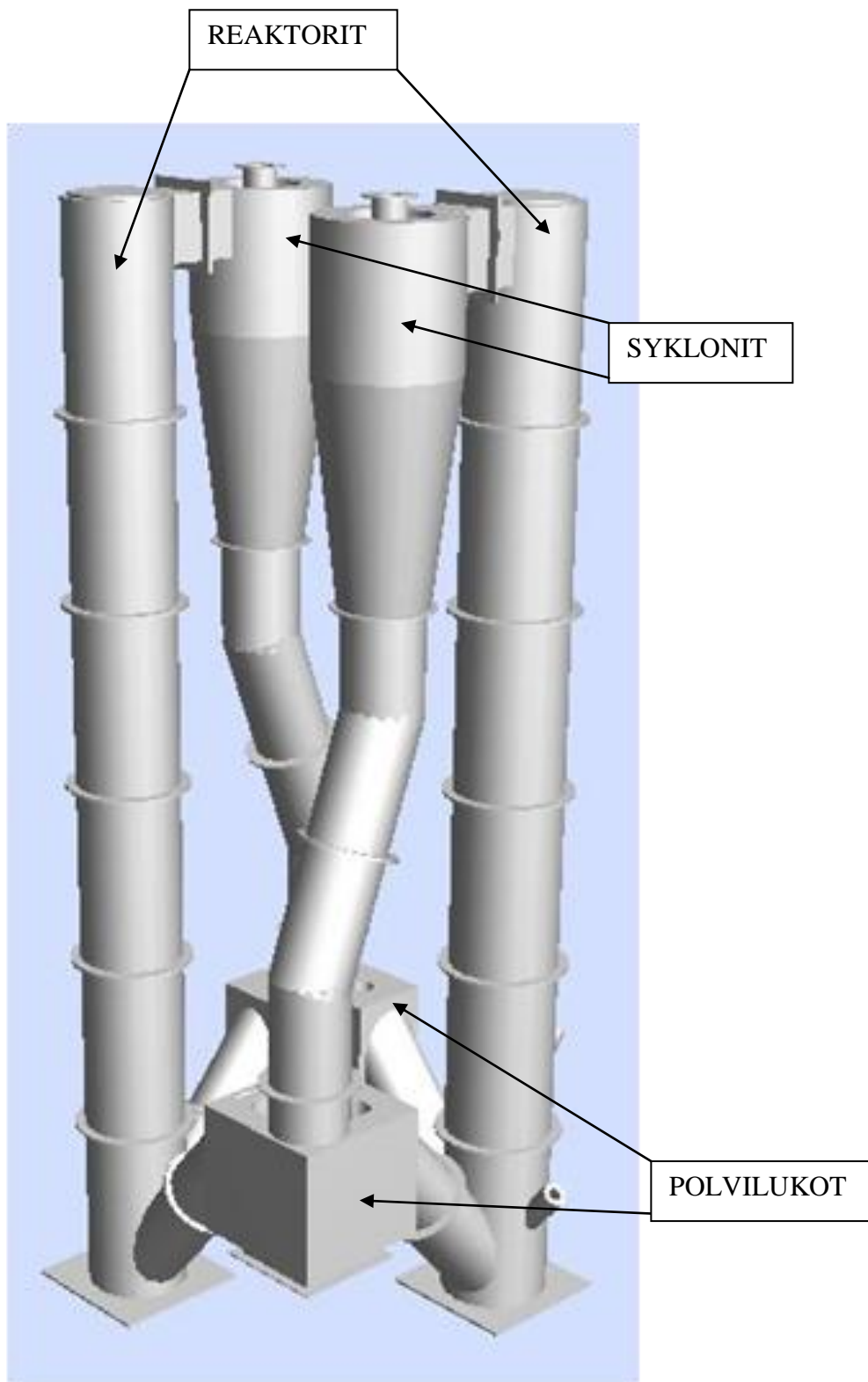
Lu Dennis Y., Hughes Robin W. & Anthony Edward J. 2008. Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. Fuel Processing Technology, vol. 89, pp. 1386-1395.

Rodríguez N., Abanades J.C., Alonso M. & Grasa G. 2008. Heat requirements in a calciner of CaCO₃ integrated in a CO₂ capture system using CaO. Chemical Engineering Journal, vol. 138, pp. 148-154.

Rodríguez N., Alonso M. & Abanades J.C. 2010. Average activity of CaO particles in a calcium looping system. Chemical Engineering Journal, vol. 156, pp. 388-394.

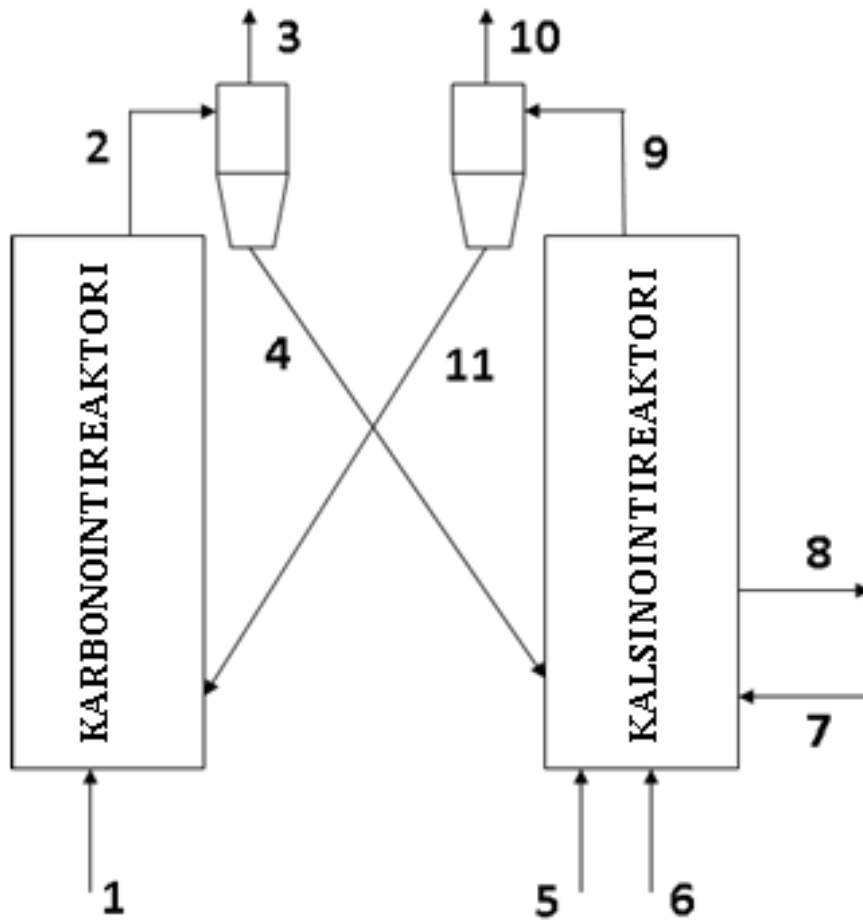
Romeo Luis M., Abanades J. Carlos, Escosa Jesús M., Paño Jara, Giménez Antonio, Sánchez-Biezma Andrés & Ballesteros Juan C. 2008. Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants. Energy Conversion and Management, vol. 49, pp. 2809–2814.

LIITE 1: Pilottilaitoksen reaktorit



<http://caoling.eu/index.php?p=paginas&id=15>. [Viitattu 21.6.2010]

LIITE 2: Ainevirrat prosessissa



Nro	Virtauksen koostumus
1	Savukaasu
2	CO ₂ vapaa savukaasu + kiintoaines
3	CO ₂ vapaa savukaasu
4	Kiintoaines (CaCO ₃ + CaO + CaSO ₄ + tuhka)
5	Polttoaine (hiili)
6	Happi + hiilidioksidi
7	CaCO ₃
8	Poistettava CaO (sisältää myös tuhkaa ja CaSO ₄)
9	CO ₂ + kiintoaines
10	CO ₂
11	Kiintoaines (CaO + CaSO ₄ + tuhka)

Liite 3: Savukaasun koostumus

Voimalaitoksen kattilasta tulevan savukaasun koostumus laskettuna yhtä polttoainekiloa kohden. Polttoaineena on hiili, jonka koostumus selviää taulukon massaosuuksista.

aine	lähtöaineet/kg				savukaasu/kg				
	M_x [g/mol]	m_x [g]	n_x [mol]	n_{O_2} [mol]	n_{CO_2} [mol]	n_{SO_2} [mol]	n_{N_2} [mol]	n_{H_2O} [mol]	n_{O_2} [mol]
C	12,01	572,69	47,68	47,68	47,68				
H ₂	2,02	33,61	16,67	8,34				16,67	
S	32,07	20,98	0,65	0,65		0,65			
O ₂	32,00	71,98	2,25	-2,25					
H ₂ O	18,02	112,30	6,23	-				6,23	
N ₂	28,01	12,36	0,44	-			0,44		
tuhka		176,08							
yhteensä		1000,0		54,42					
typeä ilmasta =3,77*54,42				205,16			205,16		
polttoilmaa (ilmakerroin 1,15)				298,52			30,77		8,16
savukaasun komponentteja					47,68	0,65	235,94	22,90	6,53
Savukaasua yhteensä			313,71	mol/kg _{pa}					
Hiilidioksidia			47,68	mol/kg _{pa}					