

**LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO**

Teknillinen tiedekunta

LUT Energia

Energiatekniikan koulutusohjelma

**KALSINOINTINOPEUDEN MÄÄRITYS BENCHSCALE -TESTILAITTEISTOLLA**

**DETERMINATION OF CALCINATION REACTION RATE WITH BENCHSCALE**

**TEST DEVICE**

Työn tarkastaja: DI Jaakko Ylätälo

Työn ohjaajat: DI Markku Nikku, DI Jaakko Ylätälo

Lappeenrannassa 24.10.2013

0370788 Venla Partanen

# TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

Venla Partanen

**Kalsinointinopeuden määrittäminen BenchScale -testilaitteistolla**

**Determination of calcination reaction rate with BenchScale test device**

Kandidaatintyö 2013

37 sivua, 17 kuvaa, 3 taulukkoa

Työn tarkastaja: DI Jaakko Ylätälo

Työn ohjaajat: DI Markku Nikku, DI Jaakko Ylätälo

Hakusanat: Kalsiumkarbonaatti, kalsinointi, BenchScale

Keywords: Calcium carbonate, calcination, BenchScale

Tässä työssä vertailtiin kolmen kalkkilaadun kalsinoitumisnopeutta ja kalsinoinnin aikana vapautuvan hiilidioksidin määrän vaihteluja. Työn kirjallisuusosa käsittelee kalsiumkarbonaatin ominaisuuksia ja käyttökohteita teollisuuden näkökulmasta sekä esittelee kalkin reaktioista kalsinoinnin, karbonoinnin ja sulfatoinnin.

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin BenchScale-laitteistolla kolmen kalkkilaadun kalsinoitumista vakioilmakehässä. Kokeissa tehtiin kolme rinnakkaista mittausta kolmella näytekoolla. Lisäksi kalsinoinnin vaikutusta partikkelikokojakaumaan ja partikkelimuotoihin vertailtiin määrittämällä yhdelle kalkkilaadulle partikkelikokojakaumat ennen kalsinointia ja kalsinoinnin jälkeen.

Kokeiden avulla saatiin selville, että mitä suurempi näytteen kalsiumkarbonaattipitoisuus on, sitä kauemmin kalsinoituminen kestää. Myös näytekoon suurentaminen kasvatti kalsinoitumiseen kulunutta aikaa.

# SISÄLLYS

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO .....	4
1 JOHDANTO.....	6
2 KALKKIKIVEN OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOHTEET .....	7
2.1 Kalkkikivi .....	7
2.2 Kalkkireaktiot .....	10
2.2.1 Kalsinointi .....	10
2.2.2 Karbonointi.....	11
2.2.3 Sulfatointi .....	12
2.3 Kalsiumkarbonaatti .....	13
2.3.1 Louhittu kalsiumkarbonaatti.....	13
2.3.2 Saostettu kalsiumkarbonaatti.....	13
2.4 Kalsiumkarbonaatin käyttökohteet .....	14
3 KALSINOINTINOPEUDEN MITTAAMINEN .....	18
3.1 Koelaitteisto ja mittausten suoritus.....	18
3.2 Mittaustulokset ja mittaustulosten käsittely.....	22
3.3 Tulokset .....	27
3.4 Virhearviointi.....	30
3.5 Partikkelikokoanalyysit .....	33
4 YHTEENVETO .....	35
5 LÄHTEET .....	36

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

$\Delta H_r$	reaktioentalpia	[kJ/mol]
$M$	moolimassa	[g/mol]
$m$	massa	[g]
$n$	ainemäärä	[mol]
$p$	paine	[Pa]
$q_m$	massavirta	[g/s]
$q_v$	tilavuusvirta	[m <sup>3</sup> /s], [l/s]
$R$	kaasuvakio	[J/(K·mol)]
$T$	lämpötila	[°C], [K]
$t$	aika	[s]
$V$	tilavuus	[m <sup>3</sup> ], [l]
$x$	mooliosuus	[mol-%]

### Alaindeksit:

$i$	yksittäinen kaasukomponentti esim. CO <sub>2</sub>
$n$	normaalitila
sisään	sisään menevä virtaus
tot	kokonais-
ulos	ulostuleva virtaus

Lyhenteet:

CCS	Carbon Capture and Storage, hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
EQPC	Circle of Equal Projection Area, partikkelin projektiopinta-alaa vastaavan ympyrän halkaisija
GCC	Ground Calcium Carbonate (jauhettu kalsiumkarbonaatti)
MIN	Minimum Feret Diameter, pienin etäisyys kaikista mitatuista etäisyyksistä
PCC	Precipitated Calcium Carbonate (saostettu kalsiumkarbonaatti)

## 1 JOHDANTO

Ihmiset ovat jo vuosituhansia hyödyntäneet kalkkikiveä rakennustarkoituksissa sen helpon käsiteltävyyden ansiosta. Kalkkikiven polttaminen eli kalsinointi aloitettiin noin vuonna 2500 eKr.. Suomessa kalkkikiven louhintaa ja polttoa on laajassa mittakaavassa harjoitettu jo 1300-luvulta lähtien. Tuolloin maauneissa poltetusta kalkkikivestä valmistettiin lähinnä laastia rakennuskäyttöön. (Rakennusaineteollisuusyhdistys, 1980, 2.)

Kalkkia käyttävän teollisuuden kasvaessa myös kalkkiteollisuuden kehitykselle syntyi hyvät edellytykset. Vuonna 1897 perustettiin Lohjalle kalkkitehdas, jonka myötä kalkkiteollisuus aloitti teollisena toimijana. Samoihin aikoihin myös Ruskealassa aloitettiin kalkin polttaminen teollisessa mittakaavassa. Sotien jälkeen Suomen kalkkiteollisuus alkoi kasvaa ja toimipaikkojen määrä lisääntyi. (Rakennusaineteollisuusyhdistys, 1980, 2.) Nykyisin kalkkikiveä louhitaan 18 esiintymästä ja useimpien yhteydessä on raaka-aineen rikastus- ja jatkojalostuslaitokset (GTK. Teollisuusmineraalit. 2013).

Nykyisin kalsiumkarbonaattia käytetään hyödyksi monissa teollisuuden prosesseissa, minkä vuoksi on tärkeää tuntea sen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Kalsiumkarbonaatin reaktiivisuuden kannalta on tärkeää tuntea kalsinoinnin, karbonoinnin ja sulfaation reaktiomekanismit. Näihin reaktioihin vaikuttavia tekijöitä on esitelty tarkemmin työn kirjallisessa osassa. Kalsiumkarbonaattia voidaan valmistaa louhitusta kalkkikivestä joko mekaanisesti tai kemiallisesti. Molempia laatuja käytetään lähes samoissa käyttötarkoituksissa ja tämän työn kirjallisessa osassa on esitelty tarkemmin näistä käyttökohteista muutamia.

Tämän työn kokeellisen osan tarkoituksena on selvittää erilaisten kalkkilaatujen kalsinointinopeuksia vakioilmakehässä ja verrata tuloksia keskenään. Tarkoituksena on myös tutkia, kuinka kalsinoituminen vaikuttaa näytteen partikkelikokojakaumaan.

## 2 KALKKIKIVEN OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOHTEET

Tässä osassa esitellään yleisesti kalsiumkarbonaatin ominaisuuksia ja kalkkireaktioita, joissa kalkin ominaisuudet muuttuvat. Reaktiot ovat kalsinointi, karbonointi ja sulfatointi. Esitellään myös kalkin käyttökohteita teollisuuden näkökulmasta.

### 2.1 Kalkkikivi

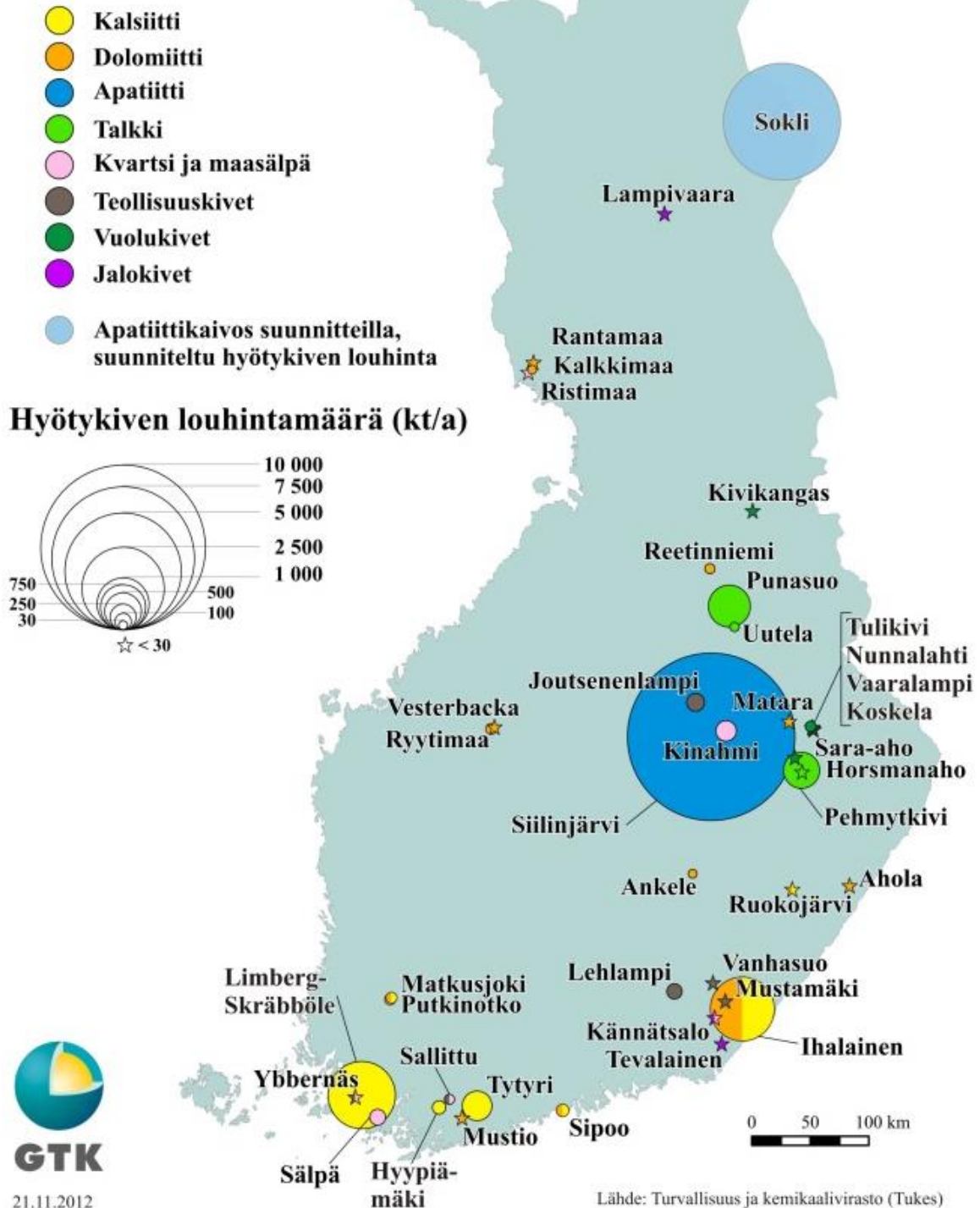
Kalkkikivi on yleisnimitys karbonaattikiville tai fossiileille. Se koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaatista tai erilaisista yhdistelmistä kalsium- ja magnesiumkarbonaattia sekä epäpuhtauksia. Tyypillisiä kalkkikiven sisältämiä epäpuhtauksia ovat piidioksidi ja alumiinioksidi. (Boynton R.S., 1980, 2.)

Kalkkikivi on yksi tärkeimmistä kaupallisessa käytössä olevista sedimenttikivilajeista ja sitä esiintyy runsaasti maaperässä. Suurin osa merien ja makeiden vesien kalkkikivikerrostumista on syntynyt orgaanisesta alkuperästä, kuten kasvien ja eläinten luurangoista ja kuorista. Osa kerrostumista on muodostunut luonnollisten kemiallisten reaktioiden kautta, kun fossiilien kalsiumkarbonaatti liukenee kalsiumoksidin vaikutuksesta veteen muodostaen kalsiumbikarbonaattia, joka myöhemmin saostuu uudelleen karbonaatiksi. (Boynton R.S., 1980, 5.)

Suomen maaperän kalkkikiviesiintymät koostuvat pääasiassa kahdesta karbonaattimineraalista, kalsiitista ja dolomiitista. Kemialliselta koostumukseltaan kalsiitti on kalsiumkarbonaattia ( $\text{CaCO}_3$ ) ja dolomiitti ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) yhdistelmä kalsium- ja magnesiumkarbonaattia. Molemmat mineraalit ovat muodostuneet pääasiassa joko eliöiden kalkkikuorista tai suuressa paineessa ja lämpötilassa vedestä saostuneesta karbonaatista. Mitä kauemmin kalkkikivi on maaperässä, sitä kiteisempi ja kovempi rakenne kivelle muodostuu. (GTK. GeoFoorumi, 2010, 10.)

Haapalan mukaan kalkkikiviesiintymien tyyppi vaihtelee Suomessa alueittain. Pääosin voidaan sanoa, että etelässä esiintymät ovat kalsiittisia ja pohjoisessa dolomiittisia. (Haapala I., 1988, 36.) Kuvassa 1 on esitetty teollisuusmineraalien pääasialliset louhinta-alueet ja kuvassa 2 potentiaalisimmat esiintymisalueet.

## TEOLLISUUSMINERAALI-, VUOLUKIVI- JA JALOKIVIKAIVOKSET 2011



**Kuva 1.** Kuvassa on esitetty Suomen teollisuusmineraali-, vuolukivi- ja jalokivikaivokset vuonna 2011. (GTK. Teollisuusmineraalit)

## TEOLLISUUSMINERAALIPOTENTIAALISET ALUEET

Potential areas for industrial minerals

70°N

### Teollisuusmineraalit Industrial minerals

- Kaoliini  
Kaolin
- Kalkkikivi  
Limestone
- Ilmeniitti  
Ilmenite
- Talkki  
Talc
- High tech -metallit (Ta, Li ja Nb)  
Rare elements (Ta, Li and Nb)
- P Apatiitti  
Apatite
- x Wollastoniitti  
Wollastonite



**GTK**

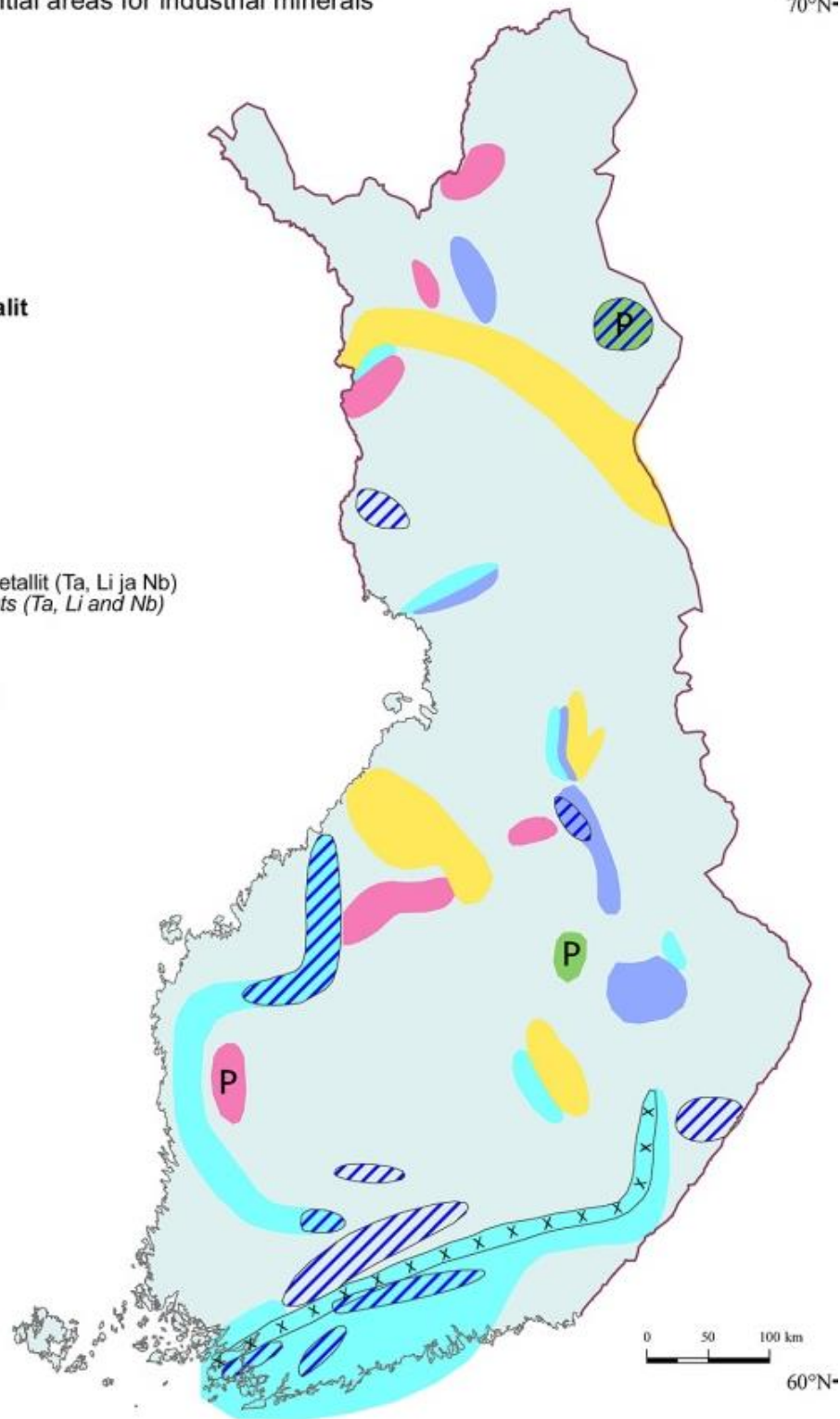
Geologian tutkimuskeskus / Geological Survey of Finland

20°E

30°E



60°N



**Kuva 2.** Teollisuusmineraalien potentiaaliset esiintymisalueet Suomessa vuonna 2008. (GTK. Teollisuusmineraalit)

## 2.2 Kalkkireaktiot

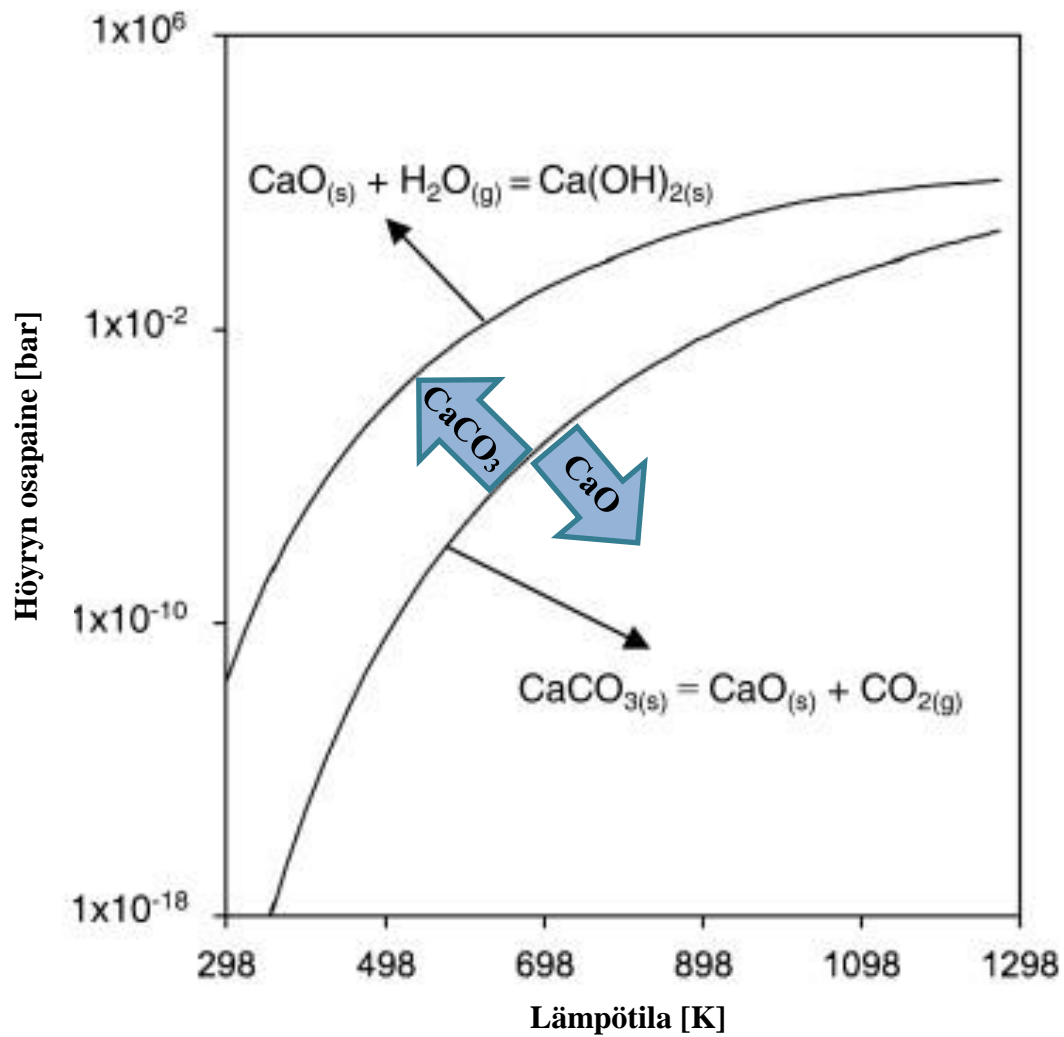
Tässä osassa on tarkoitus tutustua tarkemmin kalkin kemiallisiin reaktioihin, joihin vaikuttavat lämpötila sekä kaasuilmakehä. Kalsiumkarbonaatti vastaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan muita karbonaatteja. Se reagoi vahvasti happojen kanssa vapauttaen hiilidioksidia. Myös korkeissa lämpötiloissa termisen hajoamisen kautta vapautuu hiilidioksidia. Reaktiota kutsutaan kalsinoinniksi ja se on yksi tärkeimmistä kalkin reaktioista. Kalsinoinnin lisäksi tutustumme karbonointiin ja sulfatointiin.

### 2.2.1 Kalsinointi

Kalsinoinnissa poltetaan murskattua kalkkikiveä, jolloin poistuu hiilidioksidia ja jäljelle jää kiinteää sammuttamatonta kalkkia (CaO).



Reaktio on endoterminen eli sitoo lämpöä. Tämän vuoksi reaktio tapahtuu helpommin korkeissa lämpötiloissa, jolloin kalkkikiven rakenne hajoaa. Jotta reaktio tapahtuisi, tulee hiilidioksidin osapaineen kalkkihiukkasen pinnalla olla pienempi kuin kalsiumkarbonaatin hajoamisesta aiheutuvan paineen. Karbonaatin hajoamisen seurauksena syntyvän hiilidioksidin osapaine on lämpötilasta riippuvainen ja kyseessä on tasapainoreaktio (Kuva 3). Hiilidioksidin osapaineen lisäksi reaktiopinta-alaa tulee olla riittävästi. Reaktiopinta-alaa kasvattavat pieni hiukkaskoko ja suuri huokoisuus. (Stanmore B.R. & Gilot P., 2005) Luonnon kalkit ovat lähtötilassaan luonnostaan hyvin huokoisia. Tästä johtuen ensimmäinen kalsinointi on nopea.



**Kuva 3.** Tasapainokäyrä hiilidioksidin ja vesihöyryn osapaineille kalsiumoksidin pinnalla lämpötilanfunktiona. Siniset nuolet kuvaavat  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  tasapainoreaktion suuntaa. (Blamey et al. 2010, 263)

### 2.2.2 Karbonointi

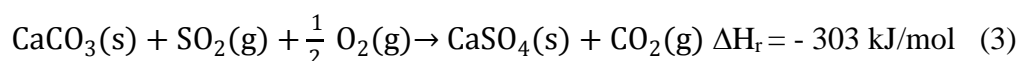
Karbonointi on eksoterminen eli lämpöä vapauttava käänteisreaktio kalsinoinnille (Stammore B.R. & Gilot P., 2005).



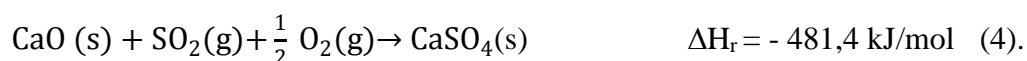
Kuten kalsinointi- myös karbonointireaktioon edellytetään oikeanlaista hiilidioksidin osapainetta ja reaktiopinta-alaa. Stanmoren ja Gilotin mukaan reaktio tapahtuu nopeassa ja hitaassa vaiheessa. Ensin tapahtuu nopea vaihe, jossa kemiallinen kinetiikka säätelee reaktiota, kun pinnan mikrohuokoset vastaanottavat vielä helposti hiilidioksidia. Syntyneen karbonaatin pinnan paksuuden kasvaessa hiilidioksidi etenee diffuusiolla partikkelin sisällä, jotta löytäisi reagoimatonta oksidia. Tällöin puhutaan hitaasta vaiheesta, sillä reaktiota ajavana voimana on diffuusiovastus. Molempia reaktiomekanismeja tapahtuu samanaikaisesti, mutta reaktion edetessä kokonaisreaktionopeus pienenee, koska diffuusiovastus kasvaa suuremmaksi kuin reaktiota ajava voima. Teoriassa reaktion päätepiste saavutetaan, kun reaktionopeus on nolla. Todellisuudessa reaktio ei koskaan saavuta päätepistettä, sillä diffuusio ei saavuta partikkelin keskikohtaa. Reaktion lämpötila tulee etsiä sopivaksi, jotta reaktio tapahtuu, muttei estä kiteiden muodostumista rikkomalla muodostuneita sidoksia. (Stanmore B.R. & Gilot P., 2005)

### 2.2.3 Sulfatointi

Stanmoren ja Gilotin mukaan sulfatoituminen voi tapahtua joko suorasti



tai epäsuorasti



Kalkkikiven sulfatointi edellyttää, että hiilidioksidin osapaine on yli hiukkasen hajoamisesta aiheutuvan paineen. Tällaiset olosuhteet voidaan saavuttaa esimerkiksi paineistuksessa järjestelmässä tai karbonoinnin aikana. (Stanmore B.R. & Gilot P., 2005) Sulfatoituminen tapahtuu hiukkasten pinnalla ja huokosissa. Koska kalsiumsulfaatilla ( $\text{CaSO}_4$ ) on suurempi moolitilavuus kuin kalsiumkarbonaatilla ( $\text{CaCO}_3$ ), tukkii  $\text{CaSO}_4$  pinnan huokoset, jolloin partikkelin keskusta jää reagoimatta. Kun  $\text{CaSO}_4$  kerros saavuttaa tietyn paksuuden, tulee kiintoainediffuusiosta reaktionopeutta säätelevä tekijä. Lopulta diffuusionopeus hidastuu niin pieneksi, ettei kalsiumoksidia saada kokonaan hyödynnettyä ja prosessi pysähtyy. (Laursen K., Duo W., Grace J.R. & Lim J., 2000)

## 2.3 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaatti jaetaan ominaisuuksien ja valmistamismenetelmien perusteella kahteen ryhmään, jotka ovat jauhettu (ground calcium carbonate, GCC) ja saostettu kalsiumkarbonaatti (precipitated calcium carbonate, PCC). Molempien valmistuksessa käytetään lähtöaineena luonnon kalkkikiveä. (Riistama K. et al., 2003, 194.)

### 2.3.1 Louhittu kalsiumkarbonaatti

Maaperästä louhitaan kalsiittisia sedimenttikivilajeja, kuten liitua, kalkkikiveä tai marmoria, joilla on korkea kalsiumkarbonaattipitoisuus. Louhittu kivimateriaali jauhetaan yleensä märkäjauhatuksella syntyvän pölymäärän minimoimiseksi ilmasta. Jauhatuskerrojen määrä vaihtelee halutun tuotekoon mukaisesti ja syntyvällä tuotteella on usein leveä hiukkaskokojakauma. (Riistama K. et al., 2003, 194.)

### 2.3.2 Saostettu kalsiumkarbonaatti

Saostettua kalsiumkarbonaattia valmistetaan louhitusta kalkkikivestä. Käsittely aloitetaan kalkkikiven kalsinoinnilla (Reaktio 1). (Rakennusaineteollisuusyhdistys, 1980, 3.)

Kalsinoinnin eli kalkin polttamisen jälkeen kalsiumoksidi sammutetaan vedellä ja poistetaan polton aikana syntyneet epäpuhtaudet. (Rakennusaineteollisuusyhdistys, 1980, 4.)



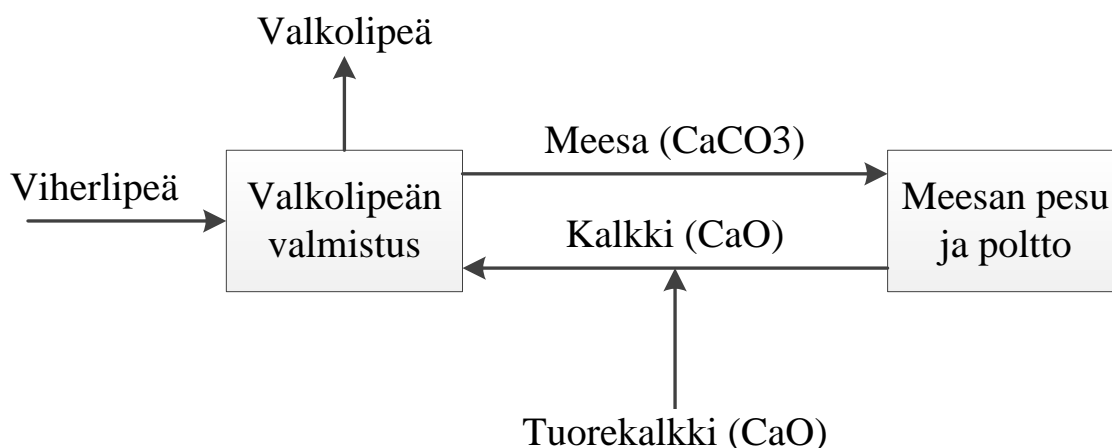
Syntynyt kalsiumoksidi reagoi vedessä olevan hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia eli tapahtuu karbonoituminen (reaktio 2).

Saostetun kalsiumkarbonaatin etuna on prosessin säätömahdollisuus, jonka ansiosta pystytään määräämään syntyvän tuotteen partikkelikokojakauma ja partikkelien muoto (Riistama K. et al., 2003, 194.)

## 2.4 Kalsiumkarbonaatin käyttökohteet

Poltettua kalkkia käytetään metallurgiassa pääasiassa rauta- ja terästeollisuudessa. Raudan valmistuksessa kalkkia käytetään apuna sintterin muodostamisessa. Rautarikaste, koksi, kalkkikivi ja poltetu kalkki syötetään sekoitusrumpuun, jossa kalkki sammuu. Syntynyt seos sintrataan sintrauspedissä, jolloin saadaan aikaan erittäin huokoista ainetta, joka murskauksen ja seulonnan jälkeen syötetään masuuniin. Poltetun kalkin lisäys rikasteeseen nopeuttaa sintrausta ja muodostaa lujemman sintterikerroksen. Teräksen valmistuksessa kalkkia käytetään sitomaan masuunissa syntyneen sulan teräksen sisältämiä epäpuhtauksia, kuten silikaattia, fosforia ja rikkiä. Terässulaa kevyempi kuona jää kellumaan pinnalle, jolloin kuonan poistaminen on helppoa. (Rakennusaineteollisuusyhdistys, 1980, 14.)

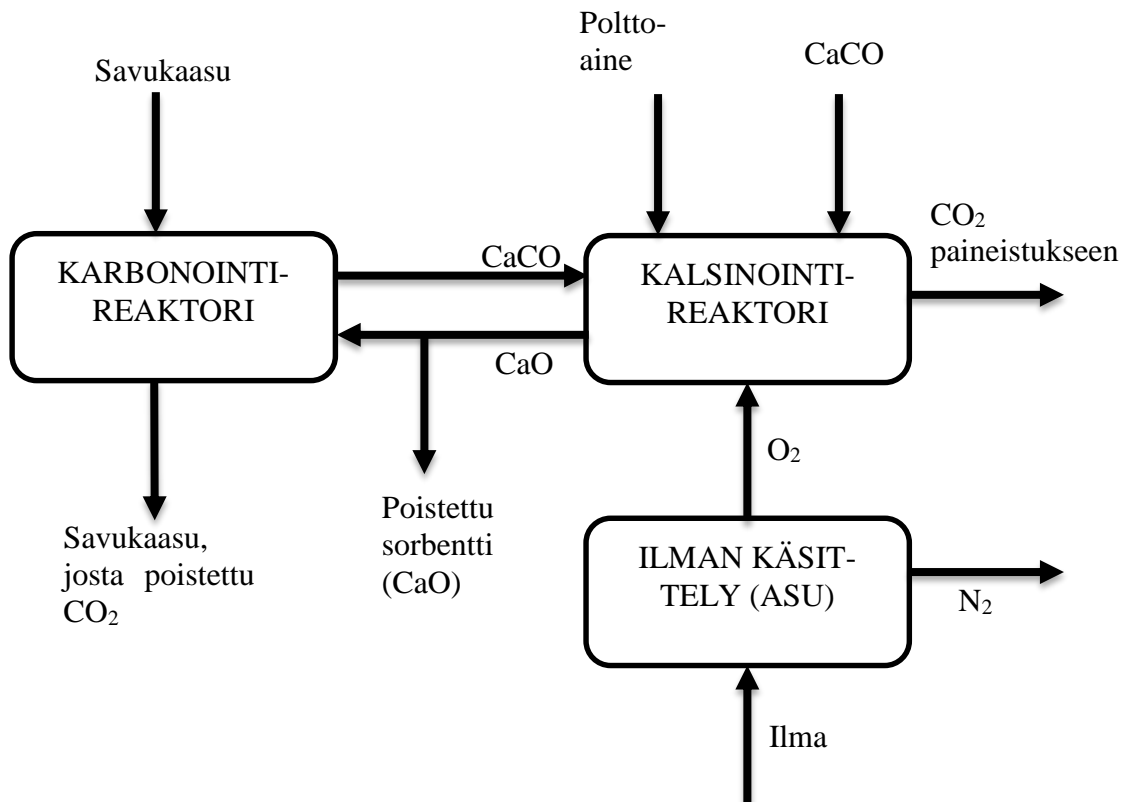
Puunjalostusteollisuudessa käytetään eniten kalkkia verrattuna muihin teollisuuden aloihin. Yhtenä käyttökohteena on valkaisuaineena käytettävän kalsiumhypokloriitin ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) valmistus, jossa sammutettu kalkki reagoi kloorikaasun kanssa. (Rakennusaineteollisuusyhdistys, 1980, 15.) Toisena käyttökohteena on sulfaattisellun kaustisointi, jossa soodakattilan sulasta liuotettu viherlipeä muutetaan valkolipeäksi poltetun kalkin avulla, jolloin saadaan kemikaalit uudelleen kiertoon. Valkolipeän valmistuksessa syntyy suodatuksen tuotteena kiinteää sivutuotetta, meesaa ( $\text{CaCO}_3$ ), joka poltetaan meesauunissa kalsiumoksidiksi ja käytetään uudelleen viherlipeän kaustisointiin. Tätä kiertoa kutsutaan kalkkikieroksi (Kuva 4) ja siinä tapahtuvat kalkkihäviöt korvataan lisäämällä tuorekalkkia ( $\text{CaO}$ ) meesauunilta valkolipeän valmistukseen palautettavaan kalkkivirtaan. (MetsäFibre, 2013)



**Kuva 4.** Sulfaattimenetelmä sisältää kuvan mukaisen kalkkikierron, jossa viherlipeä muutetaan valkolipeäksi poltetun kalkin avulla. Valkoliipeä käytetään sellun keitossa ja suodatuksen sivutuote, meesa, poltetaan, jonka jälkeen syntynyt kalsiumoksidi käytetään uudelleen valkoliipeän valmistuksessa.

Poltettua ja sammutettua kalkkia käytetään veden puhdistuksessa pH-arvon nostamiseen, haitta-aineiden saostamiseen, desinfiointiin sekä karbonaattikovuuden säätöön (SMA mineral, 2013). Kalkkikivialkaloinnin tavoitteena on veden aiheuttaman korroosion estäminen vähentämällä veden hiilidioksidipitoisuutta ja nostamalla veden pH:ta, alkaliteettia ja kovuutta (Nordkalk, 2013).

Kalsiumkiertoprosessissa (Kuva 5) käytetään hyödyksi kalsiumkarbonaatin ja kalsiumoksidin välistä tasapainoreaktiota hiilidioksidin sidontaan ja talteenottoon savukaasuista, jotta savukaasupäästöjä saadaan vähennettyä. Reaktio vaatii korkean lämpötilan ja tämä lämpö syntyy polttoaineen palaessa puhtaan hapen kanssa. Puhtaan hapen käyttö varmistaa lähes täydellisen palamisen ja palamistuotteena syntyvän hiilidioksidin korkean pitoisuuden. Sorbentti (CaO) on hyvin reaktiivinen ja reagoi helposti hiilidioksidin kanssa matalissakin lämpötiloissa. Näin ollen sorbentti poistetaan kalsinointireaktorista ja johdetaan karbonointireaktoriin, jossa se pääsee kosketuksiin savukaasun kanssa. Sorbentti reagoi savukaasujen hiilidioksidin kanssa muodostaen karbonaattia (CaCO<sub>3</sub>), joka johdetaan takaisin kalsinointireaktoriin. Kalsinointireaktorissa syntyvällä hiilidioksidilla on korkea puhtausaste ja se voidaan paineistaa myöhempää käyttöä varten. Osa sorbenttimateriaalista muuttuu käyttökelvottomaksi kierrosten välillä ja se korvataan uudella materiaalilla. (Puyvelde D.V., 2013)



**Kuva 5.** Kalsiumkiertoprosessi, joka sisältää kalsinointi- ja karbonointireaktorin sekä ilman käsittelyn. (Puyvelde D.V., 2013)

Leijupolttoteknologiassa on jo useiden vuosikymmenten ajan tutkittu rikin talteenotton mahdollisuuksia. Basun mukaan voidaan leijupetikattiloissa syntyvät rikkidioksidipäästöt sitoa suoraan tulipesässä, toisin kuin muissa kattilatyypeissä. Kattilan tulipesässä on alhainen palamislämpötila (800 – 900 °C), mikä mahdollistaa kalkkikiven syöttämisen tulipesään. Kalkkikivi sitoo syntyvät rikkidioksidipäästöt itseensä muodostaen kiinteää kalsiumsulfidia ( $\text{CaSO}_3$ ). (Basu P., 2006, 12.) Rikin sidontaan vaaditaan kalkkikiveä 2 (kiertopeti) – 3,5 (kuplapeti) kertaa enemmän stökiometriseen määrään nähden, jotta sidonta saadaan onnistumaan. Koska sidonnan lopputuotteena oleva sulfaatti on kiinteää ja kuivaa jätettä, on sen hävittäminen suhteellisen helppoa ja edullista. (Basu P., 2006, 16.)

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (engl. Carbon Capture and Storage, CCS) on nousut merkittävään asemaan, kun ajatellaan tulevaisuuden mahdollisuuksia hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Teknologia perustuu hiilidioksidin talteenottoon pääasiassa kolmella tavalla, joita ovat talteenotto savukaasuista, talteenotto ennen polttoa tai talteen-

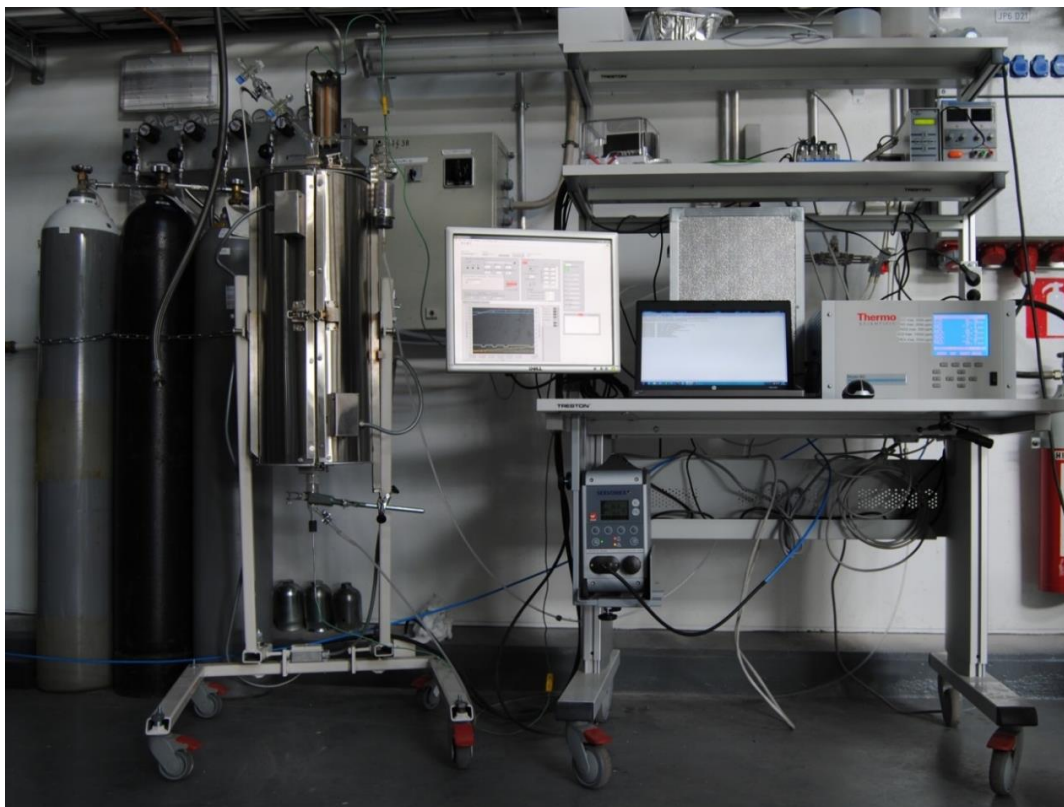
otto happipolton avulla. Talteenoton jälkeen hiilidioksidi puristetaan ja paineistetaan pitkäaikaissäilytykseen kuljettamista varten. (VTT 2576, 2011, 15.) Yksi pitkäaikaissäilytyksen mahdollisuuksista on käyttää silikaattimineraaleja sidosaineena, jolloin saadaan aikaan mineralisaatio. Kun hiilidioksidi reagoi silikaattien esimerkiksi serpentiinin ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), oliviinin ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ) tai kalsiumsilikaatin ( $\text{CaSiO}_3$ ) kanssa, muodostuu karbonaattimineraaleja, jotka ovat ympäristölle vaarattomia. (Metz B. et al., 2005, 323.) Rackleyn mukaan mineralisaation ongelmana on sen hidas reaktionopeus, sillä sitoutuminen mineraaleihin kestää vuosikymmenistä vuosituhansiin. Sidontamenetelmän etuna on, että muodostuvat karbonaatit ovat täysin pysyviä ja helposti varastoitavia. (Rackley S.A., 2010, 252.)

### 3 KALSINOINTINOPEUDEN MITTAAMINEN

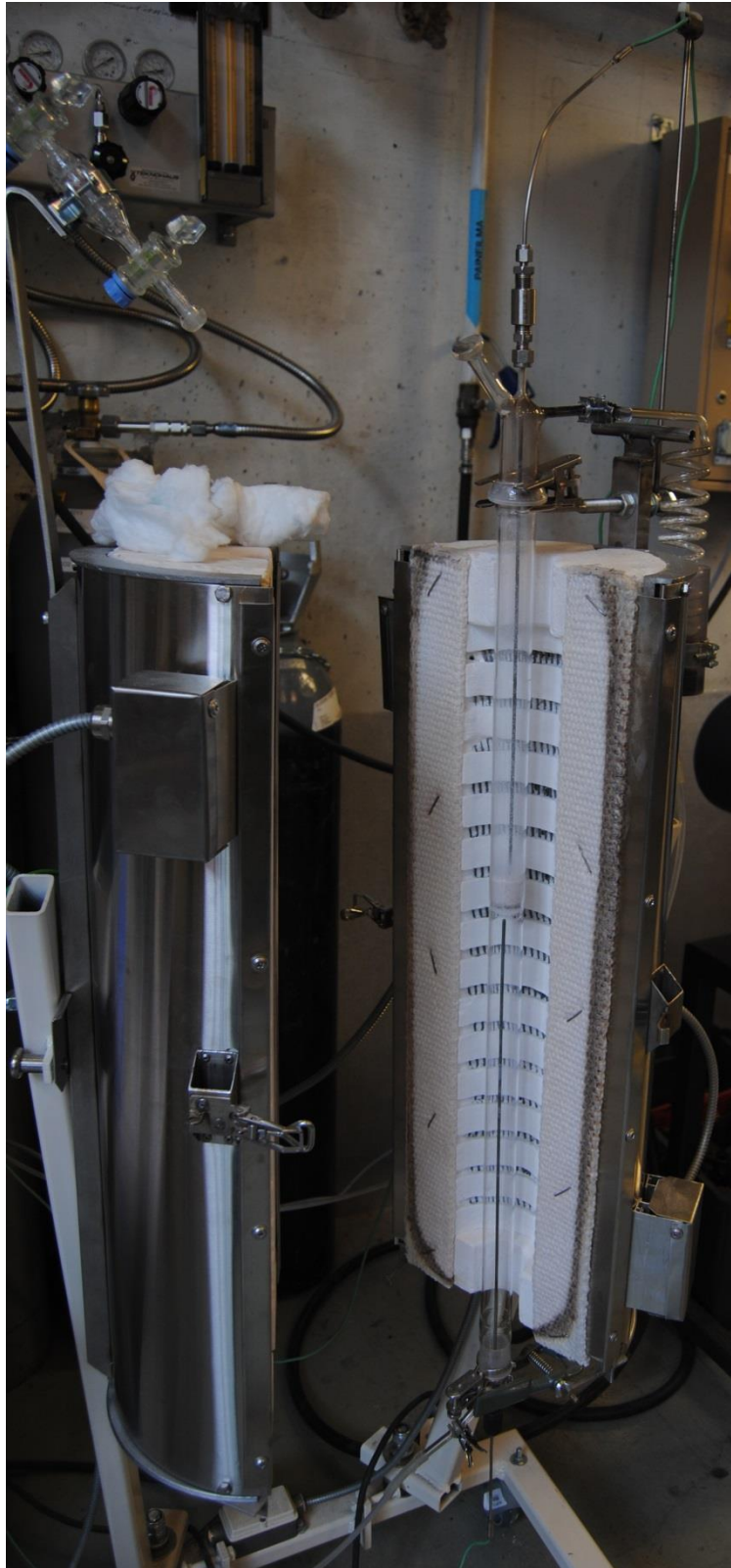
Kokeellisen osan tarkoituksena on tehtyjen mittausten avulla määrittää kolmen kalsium-karbonaattilaadun kalsinointinopeutta. Mittausten avulla on tarkoitus selvittää, millainen vaikutus kalkin kemiallisilla ominaisuuksilla on reaktioon. Mittaukset tehtiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston Energiaprosessien mallintamisen laboratoriossa BenchScale -testilaitteistolla.

#### 3.1 Koelaitteisto ja mittausten suoritus

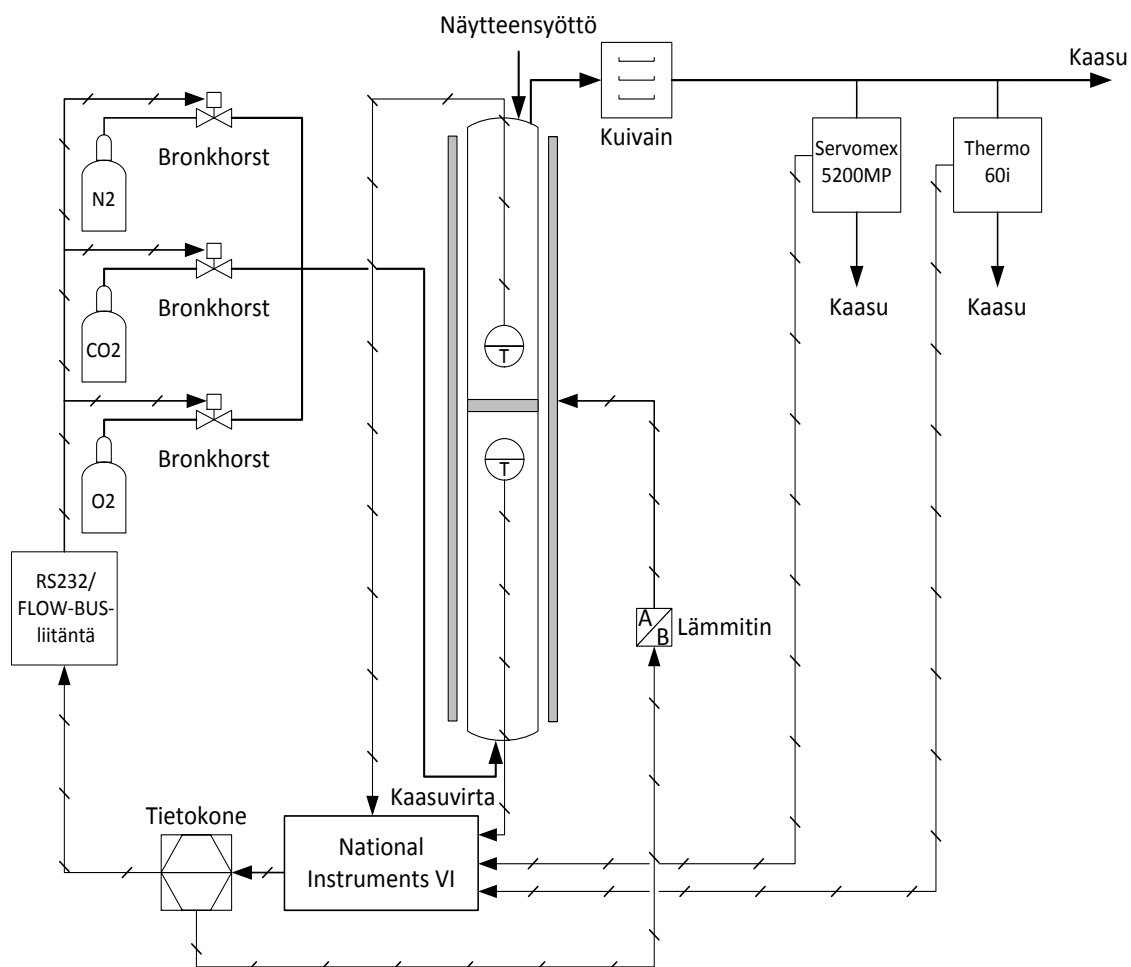
Laitteiston (Kuva 6) pääosana oli vastuksien avulla lämmitettävä lämpöeristeinen reaktori, jonka sisälle oli asetettu arinalla varustettu lasiputki (Kuva 7). Reaktorin 3.3 kW:n vastusten lämmitystehoa säädettiin tyristorin avulla. Kaasu virtasi laitteistoon Bronkhorst massavirtasäätimien kautta, joiden säätö tapahtui FLOW-BUS -liitännän avulla tietokoneelta. Reaktorin jälkeen kuivatun kaasuvirran koostumus analysoitiin kahden analysaattorin avulla (Kuva 8).



**Kuva 6.** BenchScale laitteisto koostuu kuvassa vasemmalla olevasta reaktorista ja oikealla pöydällä olevasta tietokoneesta sekä kaasuanalysaattoreista.

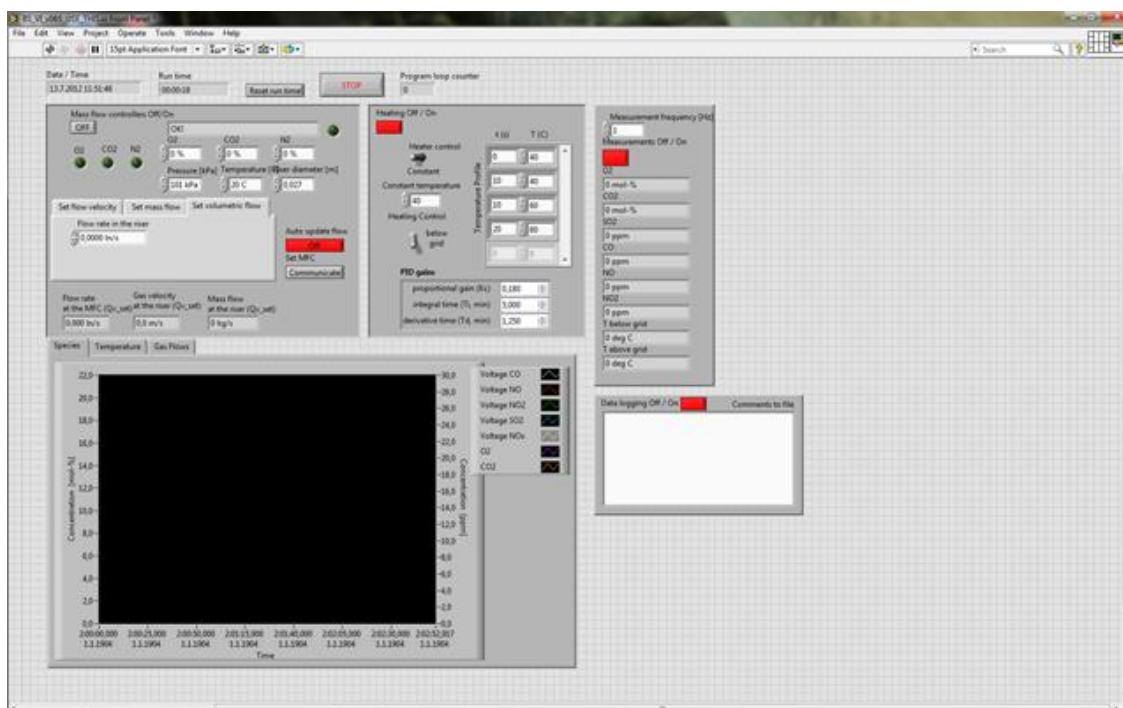


**Kuva 7.** Kuvassa on BenchScale laitteiston lämpöeristetty reaktori, jonka eristeiden sisällä kulkevat lämmitykseen käytettävät vastuslangat. Lasiputken arinan päällinen valkea kerros on kokeissa käytettyä kalkkia. Lasiputkessa näkyvät myös lämpötilan mittaukseen käytettävät termoelementit.



**Kuva 8.** BenchScale laitteiston virtauskaavio.

Tietokoneohjaukseen käytettiin National Instruments LabVIEW 2012 ohjelmointiympäristön avulla tehtyä graafista säätö- ja mittausohjelmaa (Kuva 9). Ohjelmaa käytettiin myös tiedon tallentamiseen. Mittauksista tallennettiin arinan ala- ja yläpuolinen lämpötila, kaasujen syöttötilavuusvirrat ja analysaattoreilta saatavat tuotekaasujen pitoisuudet kaasuvirrassa.



**Kuva 9.** Ohjelmisto, jonka avulla säädellään kaasuvirtoja, lämmitystä ja tietojen tallennusta.

Kokeissa käytetyt kalkkilaadut seulottiin yksi kerrallaan ja otettiin erilleen kokeisiin tarvittu seulakoko 250 – 500  $\mu\text{m}$ . Erilleen otetuista materiaaleista punnittiin kokeissa käytetyt kolme näytekokoa, jotka olivat 10, 5 ja 3 grammaa. Kolmen kalkkilaadun näytteet kalsinoitiin yksi kerrallaan 900 Celsiusasteessa, jolloin saatiin kolme rinnakkaista mitausdataa. Reaktoriin syötettiin vakiotyyppivirtaa, jonka suuruus oli 0,01 l<sub>n</sub>/s. Typpi toimi reaktorissa kantavana kaasuna, eli se kuljetti reaktiossa vapautuneen hiilidioksidin analysaattorille.

Kalsinoituminen havaittiin hapen mooliosuuden laskuna ja hiilidioksidin mooliosuuden nousuna. Seuraava näyte syötettiin aina, kun edellisen kalsinoituminen oli päättynyt, eli hiilidioksidin mooliosuus oli laskenut nolnaan. Kalsinoitien välillä reaktori jäähdytettiin huoneen lämpötilaan ja otettiin talteen reagoinut materiaali lasiputkesta. Kalsinoituneet näytteet punnittiin, jotta saatiin selville massan muutos. Punnituksen tuloksia hyödynnettiin laskennan oikeellisuuden ja virhelähteiden arvioimiseen.

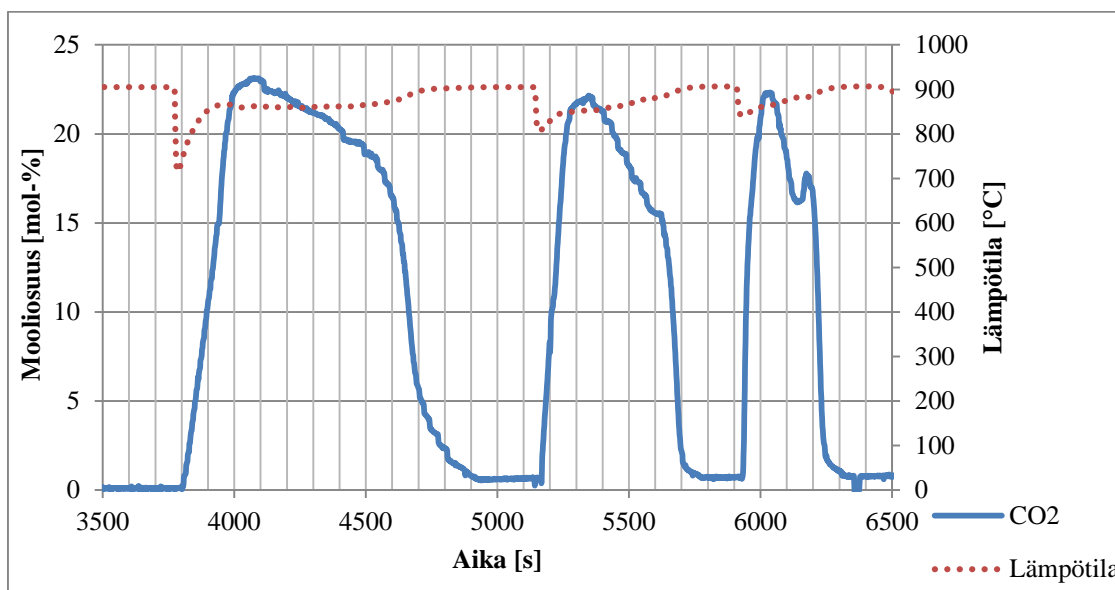
### 3.2 Mittaustulokset ja mittaustulosten käsittely

Mittauksiin käytetyt kolme kalkkilaatua valittiin niiden helpon saatavuuden vuoksi. Alkuperämailla ei näiden mittausten kannalta ollut merkitystä, vaan ainoastaan kemiallisella koostumuksella. Kalsinointikokeiden kannalta oleellisinta oli tietää kalsiumkarbonaatin ja epäpuhtauksien määrä näytteessä. Näiden tietojen selvittämiseksi käytettävien kalkkilaatujen ominaisuudet analysoitiin laboratoriossa ennen kalsinointikokeiden suorittamista. Analyysien tulokset on esitetty taulukossa 1.

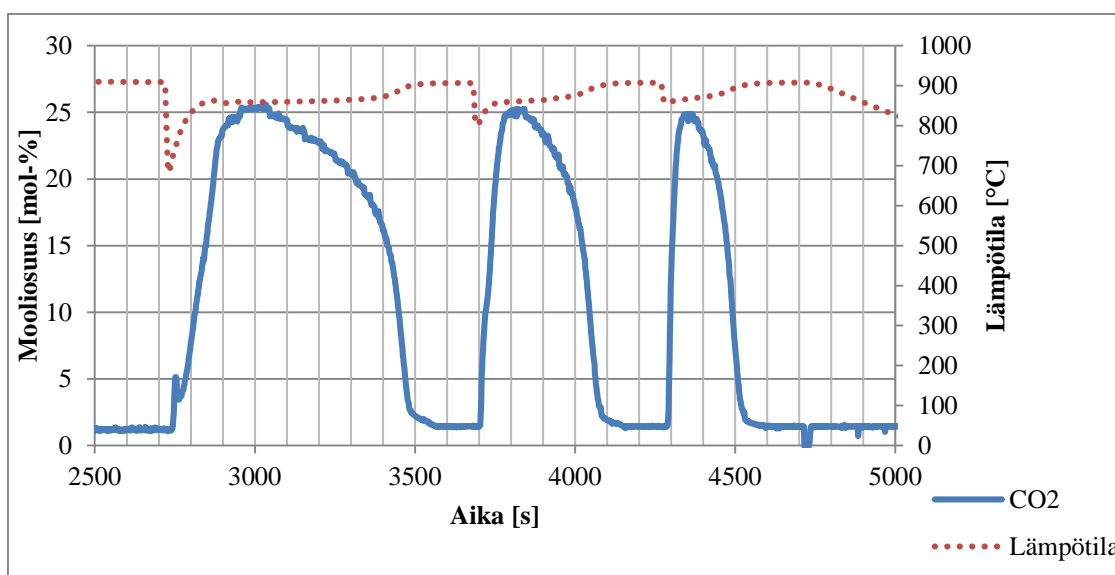
**Taulukko 1.** Laboratorioanalyysit kalkkilaaduille.

	Alkuperä	Espanja	Suomi	Suomi
	Nimi	Endesa	Parfill P6	GS500SB
	Yksikkö			
Kosteus	w-%	0,10	0,03	0,03
CaCO <sub>3</sub> (lask.)	w-%, kuiva	99,4	96,0	91,4
MgCO <sub>3</sub> (lask.)	w-%, kuiva	1,0	2,8	2,3
Inertti (lask.)	w-%, kuiva	-0,4	1,2	6,3
Reaktiivisuussuhde	Ca/S, mol/mol	-	-	4,5
Kantavuusluku	S/kg <sub>kalkkikivi</sub>	-	-	65
<b>Alkuaineanalyysi</b>				
Ca	w-%, kuiva	39,8	38,5	36,6
Mg	w-%, kuiva	0,28	0,80	0,66
S	w-%, kuiva	<0,02	0,03	0,03
C	w-%, kuiva	11,68	-	11,38

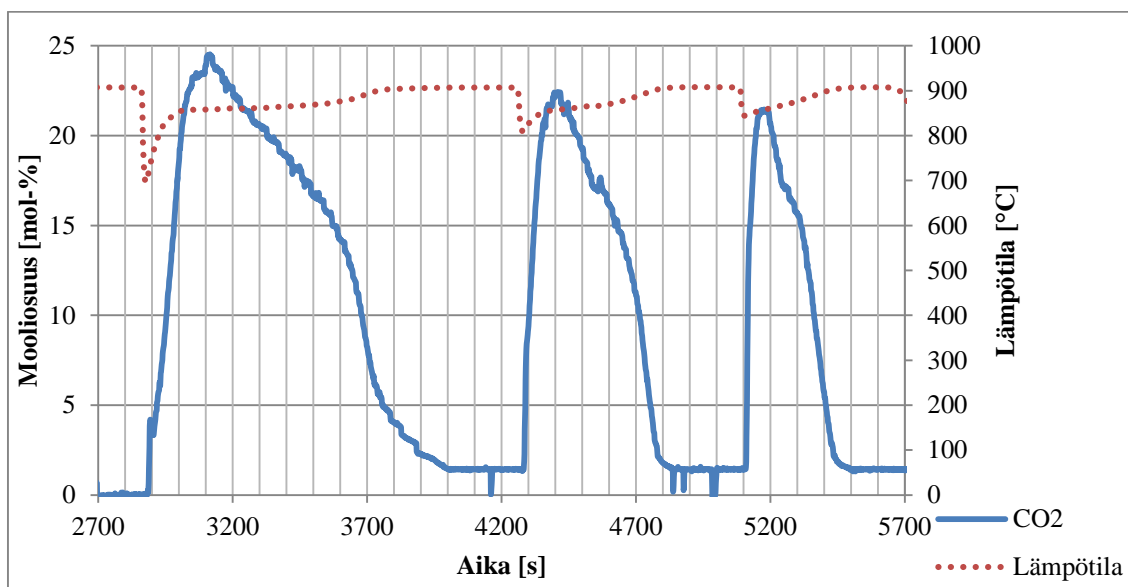
Mittausdatoista saatiin kuvaajat (Kuvat 10 – 12) hiilidioksidin mooliosuuksien ja lämpötilojen muutokselle ajan suhteen. Kuvaajien piikeistä kukin vastaa yhtä näyte-erää ja piikin leveys pienenee näytteen massan pienentyessä. Kalkkilaatujen kesken piikkien leveys kasvaa, kun kalsiumkarbonaattipitoisuus kasvaa.



**Kuva 10.** Endesan, joka sisälsi 99,5 % kalsiumkarbonaattia, kalsinoinnissa syntyneen hiilidioksidin mooliosuuden ja reaktiolämmön muutokset mittauksen aikana. Mittausten näytekoot vasemmalta oikealle olivat 10 g, 5g ja 3g.



**Kuva 11.** 96 % kalsiumkarbonaattia sisältävän Parfill P6:den kalsinoinnin aikana syntyneet mooliosuus- ja lämpötilapiikit. Mittausten näytekoot vasemmalta oikealle olivat 10 g, 5g ja 3g.



**Kuva 12.** GS500SB oli kalsiumkarbonaattipitoisuudeltaan (91,4 %) kolmesta kalkkilaadusta heikointa. Tämän vuoksi kalsinoinnin aikana syntyneet hiilidioksidin mooliosuuspiikit ovat muodoltaan teräväkärkisempiä kuin kahden muun. Mittausten näytekoot vasemmalta oikealle olivat 10 g, 5g ja 3g.

Hiilidioksidin mooliosuuskyvän ja x-akselin välinen pinta-ala vastaa kokeessa vapautuneen hiilidioksidin määrää. Pinta-alan numeeriseen integrointiin käytettiin suorakaidemetelmää, jolloin kokonaispinta-ala muodostuu pienten suorakaiteiden yhteenlasketusta pinta-alasta. Yhden suorakaiteen pinta-ala saatiin, kun kerrottiin aika-askel välin päätepisteen mooliosuudella. Aika-askeleena käytettiin mittausdatan mittapisteiden välistä aikaeroa. Jotta mittauksen aikana vapautuneen hiilidioksidin määrä saataisiin laskettua, tuli ensin laskea kokonaiskaasuvirta reaktorin ulostulossa.

Laskennassa oletettiin, että reaktorissa tapahtuu täydellinen kalsinoituminen reaktioyhtälön 1 mukaisesti ja laitteistossa ei tapahdu ilma- tai kaasuvuotoja. Reaktioyhtälöstä nähdään, että yhden kalsiumkarbonaattimoolin reaktiosta, syntyy yksi mooli kalsiumoksidia ja yksi mooli hiilidioksidia.

Koska näyte ei reagoi ympärillä olevan ilmakehän kanssa, säilyy reaktion kokonaismassatase.

$$m_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaO}} + m_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}}M_{\text{CaO}} + n_{\text{CO}_2}M_{\text{CO}_2} \quad (6)$$

Mittausdatojen avulla lasketaan ulostulevan kaasuvirran typpipitoisuus, kun tiedetään analysoitaville tulevien kaasujen mooliosuuksien summan olevan 100 %.

$$\begin{aligned} x_{\text{N}_2, \text{ulos}} = 100 - x_{\text{NO}, \text{ulos}} - x_{\text{NO}_2, \text{ulos}} - x_{\text{NO}_x, \text{ulos}} - x_{\text{CO}, \text{ulos}} - x_{\text{SO}_2, \text{ulos}} \\ - x_{\text{O}_2, \text{ulos}} - x_{\text{CO}_2, \text{ulos}} \end{aligned} \quad (7)$$

Kun laskennassa käytetään apuna ideaalikaasuoletusta, vastaa mooliosuus tilavuusosuutta.

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\frac{V_i}{V_m}}{\frac{V}{V_m}} = \frac{V_i}{V} \quad (8)$$

Koska oletetaan, ettei laitteistossa tapahdu ilmapuotoa ja typpi ei inerttinä kaasuna osallistu reaktioon, pysyy typpivirta mittausten aikana vakiona. Tällöin kokonaistilavuusvirta reaktorista ulos saadaan laskettua yhtälöllä 9.

$$q_{V, \text{tot}, \text{ulos}} = \frac{q_{V, \text{N}_2, \text{sisään}}}{x_{\text{N}_2, \text{ulos}}} \quad (9)$$

Ulostulevan hiilidioksidin tilavuusvirta voidaan laskea kahdella tavalla. Ensimmäinen tapa on laskea analysaattorilta saatavan mooliosuuden avulla

$$q_{V,CO_2,ulos} = q_{V,tot,ulos} x_{CO_2,ulos} \quad (10)$$

ja toinen tapa on käyttää ainetasetta

$$q_{V,CO_2,ulos} = q_{V,tot,ulos} - q_{V,N_2,sisään} \quad (11)$$

Tilavuusvirta muutetaan massavirraksi ideaalikaasun tilanyhtälön avulla. Laskennassa käytetään NTP-olosuhteita ( $T = 20 \text{ °C}$ ,  $p = 101 \text{ kPa}$ ), sillä analysoitu kaasuvirta on jäädytetty huoneenlämpötilaan.

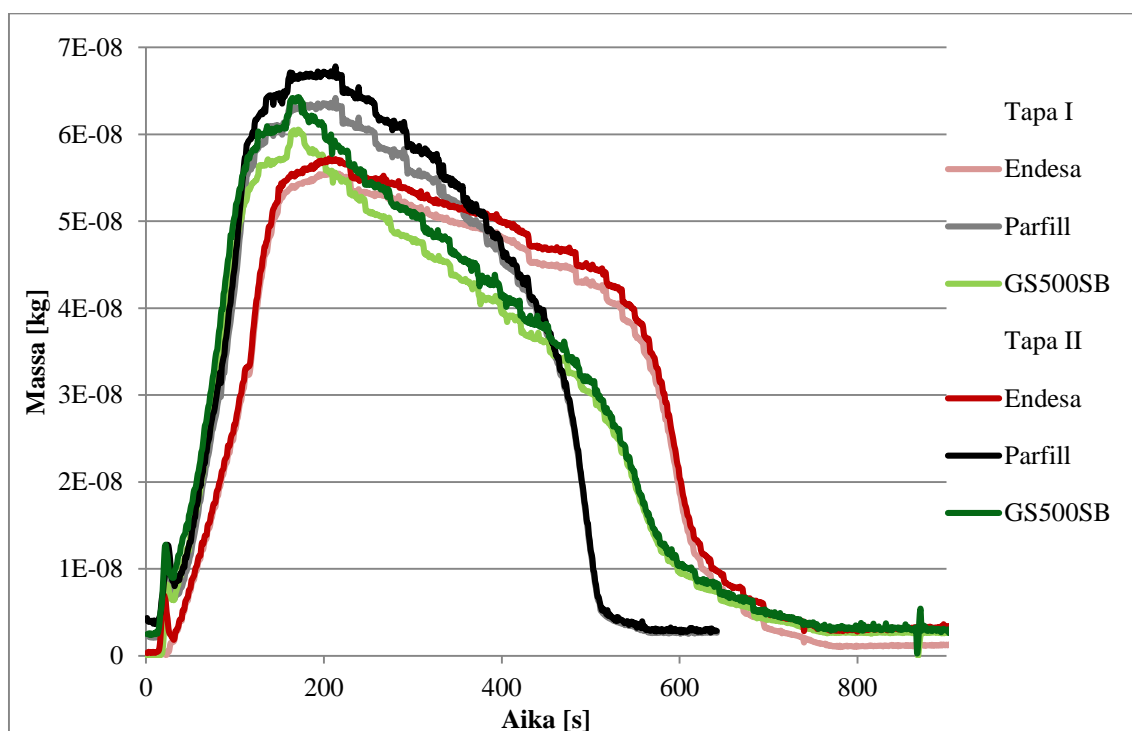
$$q_{m,CO_2,ulos} = \frac{q_{V,CO_2,ulos} p M_{CO_2}}{TR} \quad (12)$$

Massavirrasta saadaan laskettua vapautuvan hiilidioksidin massa, kun kerrotaan saatu massavirta ajalla.

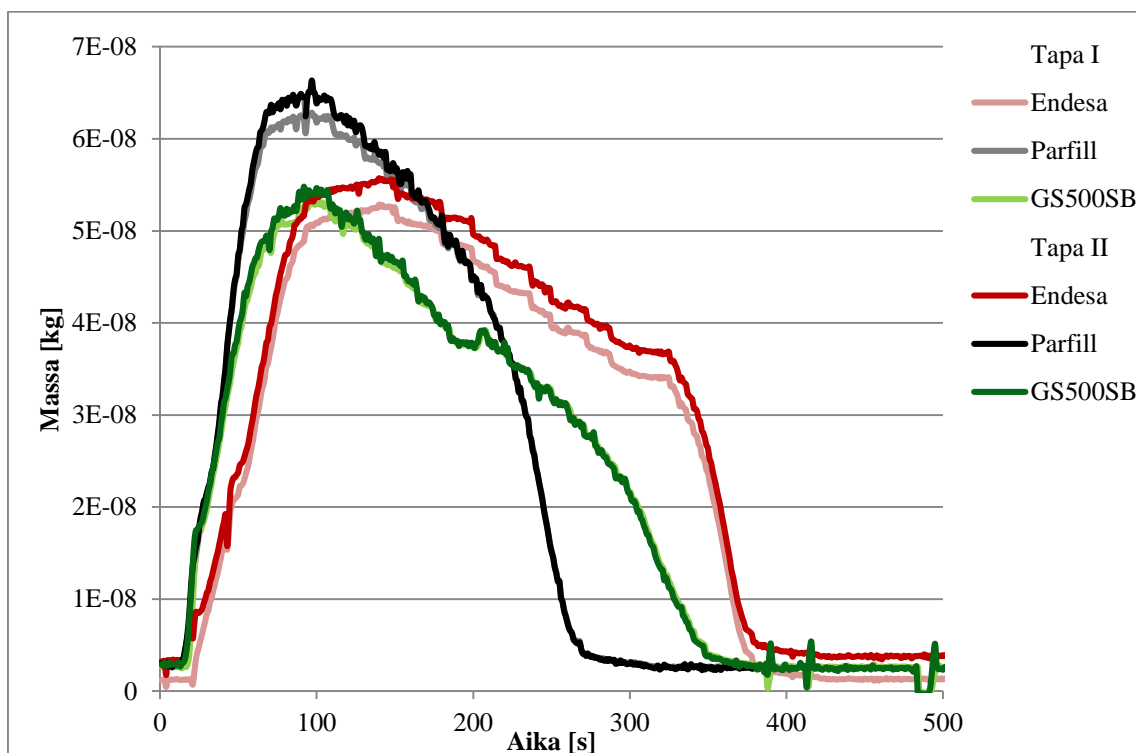
$$m = q_{m,CO_2,ulos} t \quad (13)$$

### 3.3 Tulokset

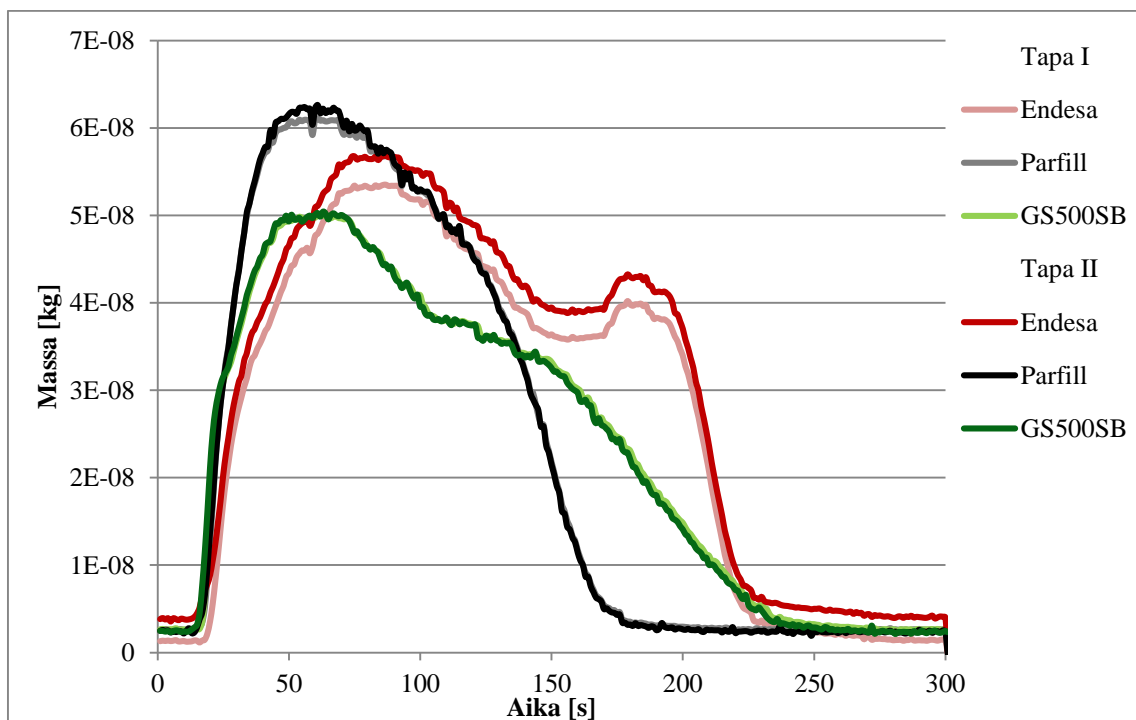
Kalsinoitukokeista saatujen mittausdatojen avulla laskettiin vapautuneen hiilidioksidin massa sekä analysaattorilta saadun mooliosuuden (Tapa I) että ainetaseen (Tapa II) avulla. Kuvissa 13 – 15 on esitetty 10, 5 ja 3 gramman näyte-eristä vapautuneen hiilidioksidin määrä kilogrammoissa.



**Kuva 13.** Kuvassa on esitetty kokeissa käytettyjen kolmen kalkkilaadun 10 gramman näytteen kalsinoitumisen aikana vapautuneen hiilidioksidin massa.



**Kuva 14.** Kuvassa on esitetty kokeissa käytettyjen kolmen kalkkilaadun 5 gramman näytteen kalsinoitumisen aikana vapautuneen hiilidioksidin massa.



**Kuva 15.** Kuvassa on esitetty kokeissa käytettyjen kolmen kalkkilaadun 3 gramman näytteen kalsinoitumisen aikana vapautuneen hiilidioksidin massa.

Kolmen mittauskerran datojen avulla lasketut tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 2.

**Taulukko 2.** Taulukossa on esitetty kokeessa käytettyjen kalkkilaatujen kalsinoinnin aikana vapautuvan hiilidioksidin määrä grammoissa. Analyysin perusteella on laskettu vapautuvalle hiilidioksidille teoreettinen maksimi. Punnituksen avulla on saatu vertailuarvo mittauksista lasketuille massoille.

	Vapautuneen hiilidioksidin massa [g]		
Kalkkilaatu	Endesa	Parfill P6	GS500SB
Laskentaperuste:			
Analyysi	7,87	7,60	7,23
Punnitus	7,60	7,20	7,30
Mooliosuus	7,04	6,20	6,47
Ainetase	7,62	6,41	6,74

Tuloksista voidaan nähdä, että näytteen massalla oli vaikutusta vapautuvan hiilidioksidin määrään, eli suuremmasta näytemäärästä vapautui enemmän hiilidioksidia. Myös näytteen sisältämä kalsiumkarbonaattipitoisuus vaikutti kalsinoinnissa vapautuneen hiilidioksidin määrään. Mitä enemmän karbonaattia näyte sisälsi, sitä kauemmin näytteen kalsinoituminen kesti eli hiilidioksidia vapautui enemmän.

Kalsiumkarbonaattipitoisuus oli suurin eri kalkkilaatujen välinen eroavaisuus. Endesa sisälsi eniten karbonaattia ja sen kalsinoituminen vei eniten aikaa. Endesan käyrä oli myös kaikkein levein. Analyysin perusteella GS500SB:n kalsinoitumisen olisi pitänyt olla nopeampaa kuin Parfillin, kuitenkin mittaustulokset poikkesivat analyysistä ja Parfill kalsinoitui huonommin. Parfillin käyrän muoto oli myös kaikkein jyrkin ja laskeutui huipun jälkeen jyrkästi kohti nollaa.

Punnituksen avulla saadun vapautuneen hiilidioksidin määrä on lähinnä oikeaa tulosta. Ainetaseen ja mooliosuuden avulla laskettujen tulosten välille syntyy hieman eroa analysointitarkkuuksien vuoksi. Tarkemmat syyt virheisiin on esitelty virhearvioinnissa.

### 3.4 Virhearviointi

Kokonaisvirhe saadaan laskettua yhtälöllä 14.

$$F = \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + \dots + F_n^2} \quad (14)$$

Yksittäinen virhe  $F_n$  saadaan laskettua kokonaisdifferentiaalilla (yhtälö 15).

$$dz = df(x, y) = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (15)$$

Koska kyseessä olevat virheet ovat makroskooppisia, korvataan lausekkeen differentiaalit  $\Delta$ -suureilla (yhtälö 16).

$$\Delta z = \Delta f(x, y) = \left| \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \right| \Delta x + \left| \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \right| \Delta y \quad (16)$$

$\Delta x$  ja  $\Delta y$  ovat yksittäisen mittauksen arvioituja virheitä. Osittaisderivaatoista otetaan itseisarvot, jotta saadaan kaikista termeistä positiivisia. Tällöin kokonaisdifferentiaali antaa mitatulle suurelle maksimivirheen.

$$\Delta m = |t| \Delta q_{m, CO_2, ulos} \quad (17)$$

$$\Delta q_{m, CO_2, ulos} = \left| \frac{p^{M_{CO_2}}}{RT} \right| \Delta q_{V, CO_2, ulos} \quad (18)$$

$$\Delta q_{V,CO_2,ulos} = |x_{CO_2,ulos}| \Delta q_{V,tot,ulos} + |\Delta q_{V,tot,ulos}| \Delta x_{CO_2,ulos} \quad (19)$$

$$\Delta q_{V,tot} = \left| \frac{1}{x_{N_2,ulos}} \right| \Delta q_{V,N_2,sisään} + \left| -\frac{q_{V,N_2,sisään}}{x_{N_2,ulos}^2} \right| \Delta x_{N_2,ulos} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta x_{N_2,ulos} = & |-1| \Delta x_{NO,ulos} + |-1| \Delta x_{NO_2,ulos} + |-1| \Delta x_{NO_x,ulos} \\ & + |-1| \Delta x_{CO,ulos} + |-1| \Delta x_{SO_2,ulos} + |-1| \Delta x_{O_2,ulos} + |-1| \Delta x_{CO_2,ulos} \end{aligned} \quad (21)$$

Eri kalkkilaaduille tehtiin vain yhdet mittaussarjat. Rinnakkaismittausten puutteen vuoksi virhearviota ei tehty kokonaisdifferentiaalain avulla, sillä keskihajontaa ei voitu laskea. Sen sijaan kokeiden tuloksien virhemarginaali laskettiin kaasuanalysointoreiden ja typen massavirtasäätimen tarkkuustietojen avulla. Hiilidioksidin analysointiin käytetyn Servoflex miniMP (5200) analysointoreiden virhemarginaaliksi annettiin käyttöohjeessa  $\pm 2$  % koko säätöalueesta, joka tehdyissä mittauksissa oli 0 – 100 %. Thermo 60i analysointoreiden virhemarginaali oli myös  $\pm 2$  % jokaisen kaasulajin kalibrointialueesta. Kun molempien analysointoreiden virheet laskettiin, saatiin osuuksien kokonaisvirheeksi 4 %.

Typen massavirtasäätimelle oli annettu virherajat säätöarvon (RD) vaihtelun ja kalibrointialueen (FS) avulla seuraavasti:  $\pm (0,5 \text{ \% RD} + 0,1 \text{ \% FS})$ . Kalibrointialue oli mittauksissa 0,008 – 0,4 l<sub>n</sub>/s. Typen säätöarvon ollessa 0,01 l<sub>n</sub>/s saatiin typpivirran maksimivirheeksi 0,0884 ml<sub>n</sub>/s.

Yhtälöistä 10 ja 11 nähtiin, että vapautuneen hiilidioksidin maksimivirhe saavutettiin, kun reaktoriin sisään syötetyn typen tilavuusvirta oli suurimmillaan, ulos tulevan typen osuus pienimmillään ja hiilidioksidianalysointoreiden virhe suurimmillaan. Laskettiin vapautuvan hiilidioksidin määrä, kun yhtälöissä 8 – 14 otettiin huomioon analysointoreiden ja massavirtasäätimen virheet. Tämän jälkeen vähennettiin saadusta tuloksesta ilman virhettä las-

kettu hiilidioksidin määrä. Tällöin saatiin tuloksena maksimivirhe vapautuneelle hiilidioksidille. Kun vastaus jaettiin kahdella, saatiin absoluuttisen virheen arvo. Absoluuttiset virheet laskettiin kaikille mittaussarjoille ja molemmille laskentaperusteille. Tulokset koottiin taulukkoon 3.

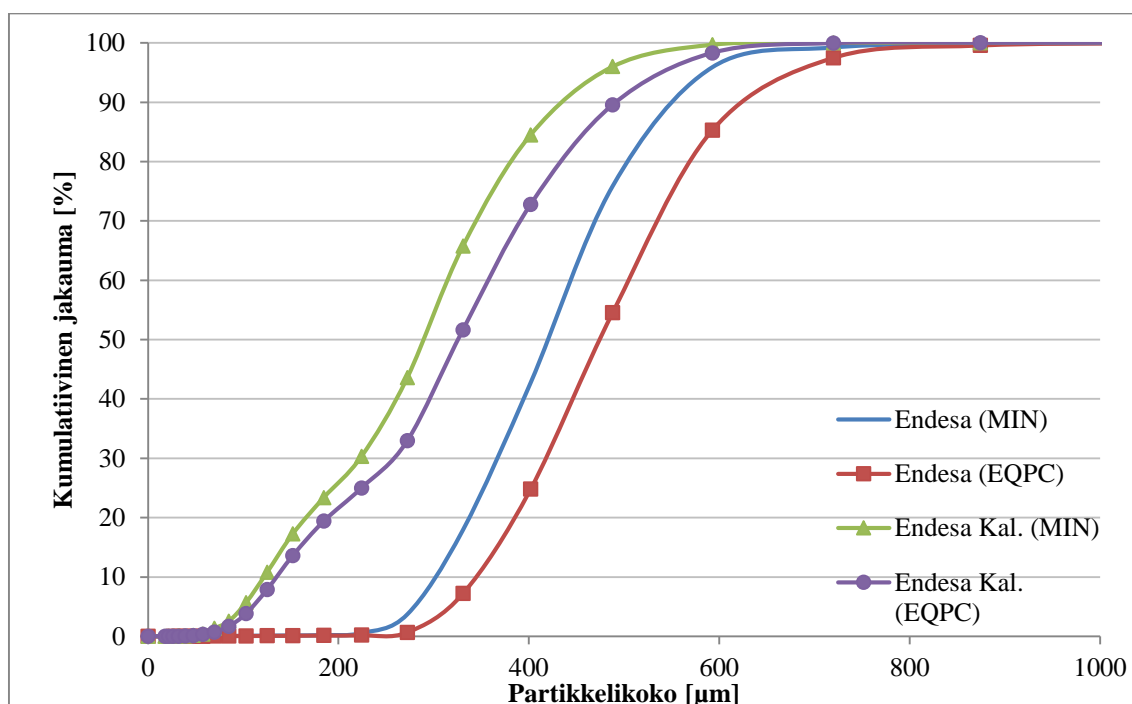
**Taulukko 3.** Mittaussarjoille lasketut absoluuttiset virheet on esitetty grammoissa. Virheet on esitetty sekä mooliosuuden että ainetaseen avulla laskettuna.

Kalkkilaatu	Virhe [g]		
	Endesa	Parfill P6	GS500SB
Laskentaperuste:			
Mooliosuus	$7,04 \pm 1,80$	$6,20 \pm 1,44$	$6,47 \pm 1,78$
Ainetase	$7,62 \pm 1,84$	$6,41 \pm 1,46$	$6,74 \pm 1,80$

Näytteet punnittiin isommasta näyte-erästä, joka oli laitettu erilliseen muoviasiaan. Asiassa olevan materiaalin partikkelikokojakauma ei ollut sekoituksesta huolimatta täysin tasaista, mikä aiheutti näyte-erien mittaustulosten välille virhettä. Reaktorista talteen otetun näytteen massaan virhettä aiheuttivat näytteen poistamisen aikana olleet ongelmat. Hienojakoinen materiaali takertui lasiputken seinämiin ja osa oli kulkeutunut kaasuvirran mukana linjastoon.

### 3.5 Partikkelikokoanalyysit

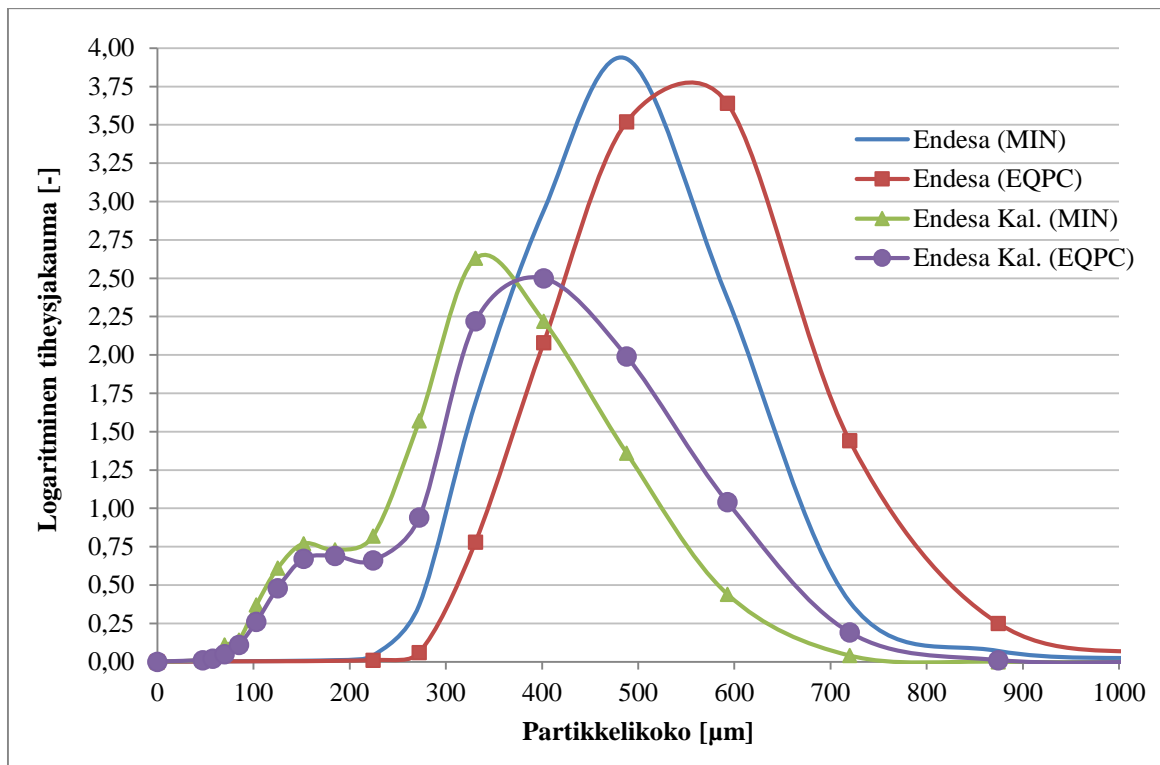
Jotta voidaan arvioida kalsinoinnin vaikutusta näytteen keskimääräiseen partikkelikokoon ja mediaaniin, analysoitiin Endesan kumulatiivinen alikokojakauma ennen kalsinointia ja kalsinoinnin jälkeen (Kuva 16). Analysointiin käytettiin QICPIC sensorin kahta erilaista arviointimenetelmää.



**Kuva 16.** Kumulatiivinen alikokojakauma piirrettyä alkuperäiselle ja kalsinoidulle Endesa-kalkille.

Kumulatiivinen partikkelikokojakauma on tyypillisesti muodoltaan jyrkkä ja selkeälinjainen S-kirjain, kuten alkuperäisen Endesa kalkkilaadunkin on. Kalsinoinnin jälkeen käyrän muutosalue siirtyy vasemmalle ja käyrän muoto ei ole enää selkeä S, vaan alle 200 µm partikkelikoon kohdalle on muodostunut muuta käyrää loivempi alue. Tämä tarkoittaa sitä, että kalsinoidussa näytteessä on hienojakoisempia partikkeleita, kuin alkuperäisessä näytteessä. Huomiota tukee myös se, että kalsinoidun näytteen mediaani, eli kumulatiivisen jakauman 50 %:n kohta, on siirtynyt vasemmalle pienempien partikkelikojen kohdalle.

Näytteistä piirrettiin myös logaritminen tiheysjakauma (Kuva 17), josta nähtiin kalsinoinnin vaikutus näytteen moodiin, eli hiukkaskokoon, jota näytteessä on eniten.



**Kuva 17.** Logaritminen tiheysjakauma alkuperäiselle ja kalsinoidulle Endesalle.

Kuvasta voidaan nähdä, että kalsinoinnin jälkeen näyte sisältää enemmän pieniä partikkeleita, sillä jakauman jyrkkä huippukohta on siirtynyt vasemmalle. Kalsinointi loiventaa käyrän muotoa leventämällä jakaumaa, sillä käyrään on muodostunut toinen huippukohta 150 µm partikkeleiden kohdalle. Pienten partikkelien osuuden kasvu osoittaa sen, että alkuperäisen näytteen on täytynyt hajota pienempiin osasiin. Kalsinointireaktiossa hiilidioksidia purkautuu partikkelin sisältä, jolloin sidoksia on hajonnut. Tämä reaktio voi olla rajukin, jolloin huokoinen kalkkipartikkeli murtuu pienempiin osasiin.

## 4 YHTEENVETO

Kalkkikivi on tärkeä materiaali Suomen teollisuudelle ja sen käyttö tulee pysymään vakaana seuraavinakin vuosina. Tästä syystä on tärkeää myös tulevaisuudessa keskittyä mallintamaan kalkkikiven ominaisuuksia ja reaktioita. Tässä työssä on vain hieman raotettu kalsiumkarbonaatin käyttökohteita ja tulevaisuudessa kehitetään varmasti uusia menetelmiä kalkin reaktioiden hyödyntämiseen.

Mittauksissa käytetty BenchScale -testilaitteisto soveltui hyvin kalsinointikokeiden tekemiseen. Laitteistoa tullaan varmasti hyödyntämään myös jatkossa samankaltaisten kalkkireaktioiden tutkimiseen. Mittauksista saatiin tärkeää tietoa kalsiumkarbonaattipitoisuuden ja näytekuon vaikutuksesta kalsinoitiin. Molempien kasvun todettiin lisäävän reaktion kestoaikaa eli vapautuvan hiilidioksidin määrää. Laboratoriossa tehtyjen analyysien avulla saatiin tietoa kalsinoinnin vaikutuksesta partikkelikokojakaumiin ja partikkeleiden muodon muuttumiseen. Kalsinoinnin myötä partikkelikokojakaumilla oli erilainen käyrän muoto ja pienten partikkeleiden osuus kasvoi.

## 5 LÄHTEET

Basu P. 2006. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. CRC Press. ISBN 0-8493-3396-2.

Blamey J., Anthony E.J., Wang J. and Fennell P.S.. 2010. The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture. Progress in Energy and Combustion Science. Volume 36 Issue 2. pp. 260-279.

Boynton R.S., 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. 2<sup>nd</sup> Edition. New York. John Wiley & Sons, Inc.. pp. 1 – 592. ISBN 0-471-02771-5.

Bronkhorst. EL-FLOW. [Bronkhorstin [www-sivuilla](http://www.sivuilla)]. <http://www.bronkhorst.com/files/downloads/brochures/folder-el-flow.pdf>. Viitattu 19.8.2013.

Geologian tutkimuskeskus (GTK). GeoFoorumi: Geologian tutkimuskeskuksen sidosryhmälehti. 2/2010. s. 10-11. Kaivosalan buumi kasvattaa kalkkikiven kysyntää. Saatavissa: [http://www.gtk.fi/export/sites/fi/ajankohtaista/painotuotteet/geofoorumi/arkisto/GEO-foorumi\\_2\\_2010.pdf](http://www.gtk.fi/export/sites/fi/ajankohtaista/painotuotteet/geofoorumi/arkisto/GEO-foorumi_2_2010.pdf). Viitattu 24.5.2013

Geologian tutkimuskeskus (GTK). Teollisuusmineraalit. [GTK:n [www-sivuilla](http://www.sivuilla)] <http://fi.gtk.fi/geologia/luonnonvarat/teollisuusmineraalit/index.html>. Viitattu 28.5.2013.

Haapala I. 1988. Suomen teollisuusmineraalit ja teollisuuskivet. Helsinki. Yliopistopaino. ISBN 951-570-016-7

Laursen K., Duo W., Grace J.R. & Lim J. 2000. Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones. Fuel. Volume 79 Issue 2. pp. 153 – 163. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236199001477>

Lewis P.A., ed., 1988. Pigment handbook. Volume 1. Properties and economics. 2<sup>nd</sup> Edition. New York. John Wiley & Sons, Inc.. pp. 83 – 109. ISBN 978-0-471-82833-4.

MetsäFibre. Sanasto. [MetsäFibren [www-sivuilla](http://www.sivuilla)]. <http://www.metsafibre.fi/yritys/mitaselluon/pages/sanasto.aspx>. Viitattu 24.5.2013.

Metz B., Davidson O., De Coninck H., Loos M. & Meyer L.. 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage. New York. Cambridge University Press. pp. 319 – 338. ISBN-13 978-0-521-68551-1. Saatavissa: <http://www.ipcc-wg3.de/special-reports/.files-images/SRCCS-WholeReport.pdf>.

Nordkalk. Kalkkikivialkalointi. [Nordkalkin www-sivuilla]. <http://www.nordkalk.fi/default.asp?viewID=719>. Viitattu 28.5.2013.

Puyvelde D.V. 2013. Calcium carbonate looping. [Global CCS Institute www-sivut] <http://www.globalccsinstitute.com/insights/authors/dennisvanpuyvelde/2013/08/05/calcium-carbonate-looping>. Viitattu 14.10.2013

Rackley S.A. 2010. Carbon capture and storage. Burlington. Butterworth-Heinemann. ISBN 978-1-85617-636-1.

Rakennusteollisuusyhdistys. 1980. Kalkki. Helsinki. Uudenmaan kirjapaino Oy.

Riistama K., Laitinen J. & Vuori M.. 2003. Suomen kemianteollisuus. Helsinki. Chemas Oy. ISBN 952-9597-54-1.

Servomex. Servoflex miniMP (5200), Gas Analyser, Operator manual. Part no: 04230001A. Revision no: 7.

SMA mineral. Ympäristö. [SMA mineralin www-sivuilla]. <http://www.smamineral.fi/Default.aspx?ID=167>. Viitattu 23.5.2013.

Stanmore B.R. & Gilot P. 2005. Review – Calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration. Fuel Processing Technology. Volume 86 Issue 16. pp. 1707 – 1743. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382005000524>

VTT tiedotteita 2503. 2009. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS). Helsinki. Edita Prima Oy. ISBN 978-951-38-7324-0.

VTT tiedotteita 2576. 2011. Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin (CCS:n) soveltaminen Suomen olosuhteissa. Kuopio. Kopijyvä Oy. ISBN 978-951-38-7697-5