



Open your mind. LUT.

Lappeenranta **University of Technology**
Teknillinen tiedekunta

LUT Energia

Energiatekniikan kandityö

HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTON MAHDOLLISTAVAT POLTTOTEKNIIKAT

Työn Tarkastaja: Tero Tynjälä

Työn ohjaaja: Tero Tynjälä

Lappeenrannassa 16.11.2013

Juha Hakulinen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

LUT Energia

Juha Hakulinen

Hiilidioksidin talteenoton mahdollistavat polttotekniikat

Kandidaatintyö 2013

39 sivua, 12 kuvaa ja 12 yhtälöä

Tarkastaja ja ohjaaja: TkT Tero Tynjälä

Hakusanat: Hiilidioksidin talteenotto, hiilidioksidi, kalsiumkiertoprosessi, kolmen reaktorin malli, kemikaalikiertopoltto

Keywords: Carbon capture and storage, CCS, calcium looping process, chemical looping combustion, integration of calcium and chemical looping combustion

Kandidaatintyössä esitellään eri teknologioita hiilidioksidin talteenottamiseksi. Teknologioista esitellään niiden toimintaperiaate, pääpiirteet, heikkoudet ja vahvuudet, sekä nykytila. Työssä käsiteltiin kuutta teknologiaa: hiilidioksidin erotus polton jälkeen, hiilidioksidin erotus ennen polttoa, hiilidioksidin erotus happipoltolla, kemikaalikiertopoltto, kalsiumkiertoprosessi ja yhdistetty kolmen reaktorin kalsium- ja kemikaali kiertopolttoprosessia. Polton jälkeinen hiilidioksidin talteenotto sopii hyvin käytössä olevien laitoksien muuntamiseen niin kuin happipolttokin, mutta erotus ja talteenotto ennen polttoa ei sovellu kun vain uusiin laitoksiin. Kolme viimeisintä käsiteltyä teknologiaa ovat nuoria, kypsymättömiä, niissä paljon etuja ja niiden voi olettaa kehittyvän hyväksi teknologioiksi.

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO	1
1 JOHDANTO.....	7
2 CCS (Carbon Capture and Storage).....	9
3 HIILIDIOKSIDIN EROTUS POLTON JÄLKEEN.....	12
3.1 Pääpiirteet.....	13
3.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet	14
3.3 Teknologian nykytila.....	15
4 HIILIDIOKSIDIN EROTUS ENNEN POLTTOA	16
4.1 Pääpiirteet.....	16
4.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet	19
4.3 Teknologian nykytila.....	19
5 HIILIDIOKSIDIN EROTUS HAPPIPOLTOSSA	20
5.1 Pääpiirteet.....	21
5.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet	21
5.3 Teknologian nykytila.....	22
6 CHEMICAL LOOPING COMBUSTION	23
6.1 Pääpiirteet.....	23
6.1.1 Leijupeti	24
6.1.2 Hapenkantajat	24
6.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet	25
6.3 Teknologian nykytila.....	26
7 KALSIUMKIERTOPROSESSI.....	27
7.1 Reaktiot.....	28
7.2 Reaktorit	28
7.3 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet	29
7.4 Teknologian nykytila.....	29

8 YHDISTETTY KOLMEN REAKTORIN KALSIUM- (CaL) JA KEMIKAALI KIERTOPOLTTOPROSESSI (CLC)	31
8.1 Pääpiirteet	32
8.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet	34
9 YHTEENVETO	35
LÄHDELUETTELO	36

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Lyhenteet

ASU	Air Separation Unit, laitteisto hapen tuottamiseen ilmasta
ATR	Auto-Thermal Reforming
CCS	Carbon Capture and Storage, hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
CFB	Circulating fluidized bed, kiertoleijukattila
CaL	Calcium looping cycles, kalsiumkiertoprosessi
CLC	Chemical Looping Combustion, kemikaalikiertopoltto
CMR	Catalytic Membrane Reactor, katalyyttinen membraani reaktori
HRSG	Heat recovery steam generator, lämmön talteenottokattila
IGCC	Integrated gasification combined cycle, kaasutuskombivoimalaitos
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change, hallitusten välinen ilmastopaneeli
MEA	Monoetanoliamiini
NGCC	Natural gas combined cycle, maakaasukombivoimalaitos
PSA	Pressure Swing Adsorption
TSA	Temperature Swing Adsorption
WWF	World Wildlife Fund, maailman luonnonsäätiö

Alkuaineet ja yhdisteet

C	Hiili
CaO	Kalsiumoksidi
CaCO ₃	Kalsiumkarbonaatti
CaS	Kalsiumsulfidi
CaSO ₄	Kalsiumsulfaatti
CH ₄	Metaani
CO	Hiilimonoksidi, häkä
CO ₂	Hiilidioksidi
Cu	Kupari
CuO	Kuparioksidi

H ₂	Vety
H ₂ O	Vesi
O ₂	Happi
O ₃	Otsoni
NO _x	Typpioksidiyhdiste
N ₂	Typpi
SO _x	Rikkioksidiyhdiste

Termit

Agglomeroituminen	Partikkelien kasaantumista yhdeksi suureksi kappaleeksi ilman muuntumista nestemäiseksi.
Fluidisoituvuus	Kulkeutumiskyky, kulkeutuvuus
Sintrautuminen	Partikkelit liittyvät toisiinsa faasimuutosten kautta, jolloin materiaali tiivistyy ja lujittuu

1 JOHDANTO

Kandityö on katsaus erilaisiin tärkeimpiin teknologioihin, joilla hiilidioksidi otetaan talteen energiantuotantolaitoksista. Osaa näistä teknologioista voidaan mahdollisesti ottaa käyttöön suuren mittakaavan laitoksissa eli kaupallisessa mittakaavassa. Ilmaston lämpenemisen aiheuttavat ongelmat, kuten merien pinnannousu, kuivuus, tulvat, satojen menetykset, vaarassa olevat ihmishenget, ennustamattomat sekä peruuttamattomat tapahtumat ovat vakava uhka. Siksi hiilidioksidin päästämistä yritetään hillitä päästökaupalla.

Energian tuotanto pohjautuu hyvin suurelta osin fossiilisten polttoaineiden käyttöön, joten hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia pidetään yhtenä ratkaisuna kasvihuonepäästöjen hillitsemiseen. Tietenkään tämä ei poista muita ympäristöä lämmittäviä kaasuja kuten metaania. Prosessi on yksinkertainen: hiilidioksidi otetaan talteen, puristetaan, kuljetetaan ja varastoidaan pitkäaikaiseen säilytykseen. Tässä työssä kuljetusta ja varastointia ei käsitellä. Polttotekniikoista kuvataan menetelmien toimintaperiaate, pääpiirteet, heikkoudet, vahvuudet, teknologian nykytila ja talteenoton vaikutus prosessin hyötysuhteeseen.

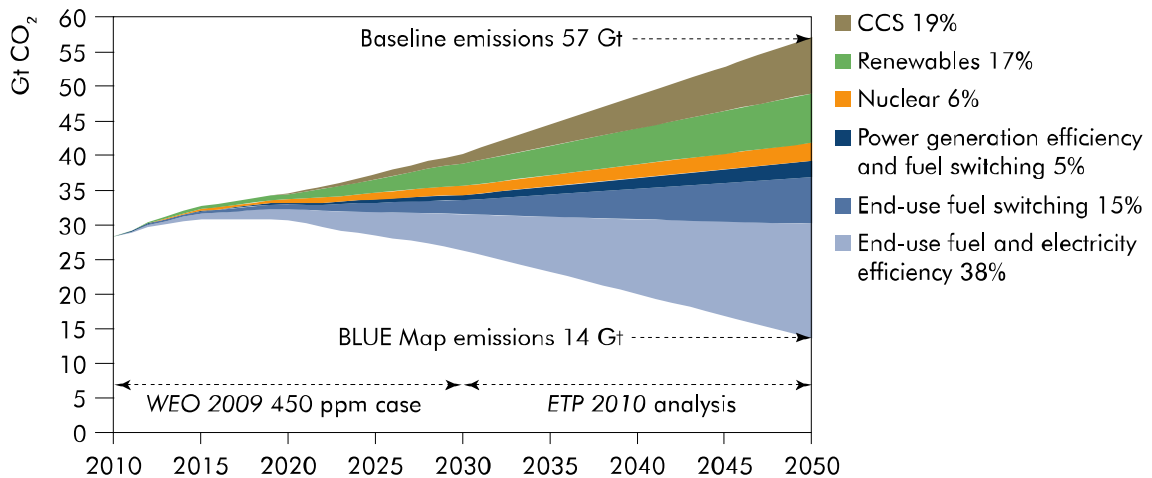
Teknologiaa pitäisi käyttää myös biomassan polttoon ja maakaasuvoimalaitoksiin, maakaasun reformointiin sekä runsaasti kasvihuonekaasuja päästäviin teollisuuden aloihin. Sementin, raudan, teräksen, kemikaalien, sellun ja paperin tuotanto runsaasti hiilidioksidia päästävinä kuuluisivat talteenoton käyttäjiin. CCS (Carbon Capture and Storage) on kaupallisesti saatavilla, mutta kustannusten täytyy laskea ja teknologiaa täytyy testata suuressa mittakaavassa. Vasta suuren mittakaavan testaamisen jälkeen tiedetään kustannukset, toimivuus ja vaikutus hiilitaseeseen. (International Energy Agency, 2009)

Yhdistyneiden kansakuntien hallitustenvälinen ilmaston muutoksen paneeli (IPCC) päätti että hiilidioksidipäästöjä täytyy vähentää 50 % vuoden 2000 tasosta vuoteen 2050 mennessä, jotta pitkäaikaisen keskilämpötilan nousu rajoittuu 2,0 °C – 2,4 °C:seen. Uusien tutkimusten mukaan tämäkään ei välttämättä riitä. Jos päästöt eivät seuraavalla vuosisadalla saavuta huippuaan ja lähde laskuun vuoteen 2020 mennessä, vaadittava 50

:%n vähennys tulee entistä kalliimmaksi, tai jopa mahdottomaksi. (International Energy Agency, 2010)

Tulevaisuudessa energian käyttö kasvaa eniten OECD-maiden ulkopuolella. Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi teknologiat, joilla hiilidioksidin päästämistä ilmakehään voidaan rajoittaa, ovat avainasemassa. Uuden teknologian leviäminen myös muihin kuin OECD maihin on siksi kriittistä. (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2005)

Kuvassa 1 on esitetty hiilidioksidipäästöjen kertyminen ja eri teknologioiden avulla vältettävissä oleva määrä. Mikäli päästöjä ei yritetä rajoittaa, päästöt ovat 57 gigatonnia (baseline emissions) vuonna 2050. Mikäli päästöjä rajoitetaan BLUE Map skenaarion mukaan, päästöjä kertyykin enintään 14 gigatonnia vuonna 2050. Mikäli tavoite saavutetaan, on päästetyn hiilidioksidin määrä vähentynyt selkeästi.



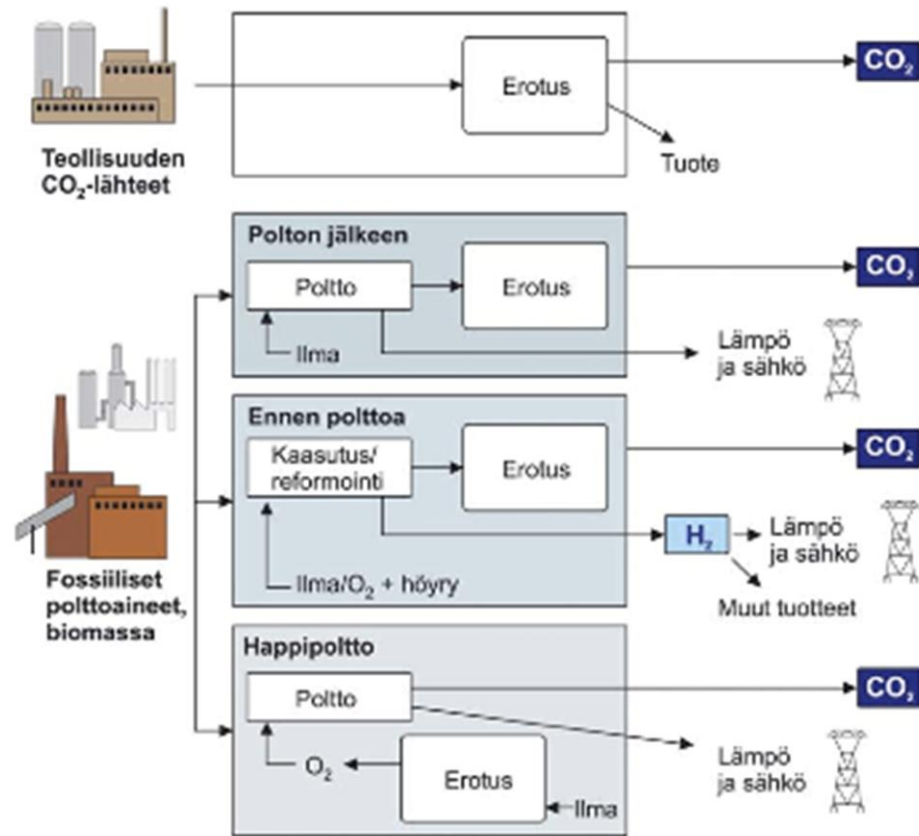
Kuva 1. Hiilidioksidipäästöjen kehittyminen BLUE Map skenaarion mukaan. (International Energy Agency, 2010)

2 CCS (Carbon Capture and Storage)

CCS (Carbon Capture and Storage) eli hiilidioksidin talteenotto ja varastointi on yksi tärkeimmistä keinoista vähentää hiilidioksidipäästöjä nyt ja tulevaisuudessa. Menetelmässä hiilidioksidi otetaan talteen voimalaitoksissa tai teollisuuslaitoksissa, minkä jälkeen se puristetaan pienempään tilavuuteen ja kuljetetaan pitkäaikaissäilytykseen. Periaate esitellään kuvassa 2. Talteenotettu hiilidioksidi voidaan varastoida maanalaisiin muodostumiin, kuten ehtyneisiin öljy- ja kaasukenttiin sekä suolavesikerrostumiin. CCS:ää pidetään välivaiheena ennen kuin todellisia uusia ympäristöä säästäviä energiamuotoja kehittyä kaupallisesti saataviksi. (Teir, et al., 2009, p. 3)

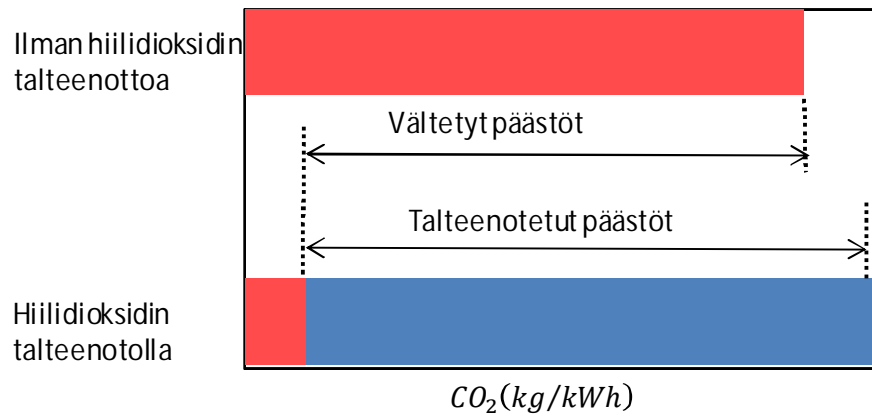
Vaikka savukaasua voidaan teoriassa varastoida sellaisenaan, se ei ole käytännöllistä sen suuren tilavuuden ja pienen hiilidioksidimäärän takia. Savukaasussa hiilidioksidia on tyypillisesti 3 – 15 %. (Teir, et al., 2009, p. 14)

Jotta hiilidioksidin talteenottoa voidaan käyttää, täytyy siitä aiheutuvat kulut olla pienemmät kuin vältettävän hiilidioksidin aiheuttaman päästöoikeuden kulut. Lisäksi hyötysuhde ei saa laskea liikaa, teknologia täytyy pystyä sovittamaan järkevästi olemassa olevaan voimalaitokseen ja paineistetun hiilidioksidin käsittely pitää olla järkevästi hoidettu. Kuitenkin jotkut teknologiat ovat sellaisia, että niitä ei voi liittää (retrofit) nykyisiin voimalaitoksiin. Nämä osaltaan tarjoavat muita hyötyjä joten niiden oletetaan kehittyvän hyödynnettäväksi teknologiaksi.



Kuva 2. Periaatekuva hiilidioksidin erotuksesta teollisuudessa sekä energiantuotannossa polton jälkeen, ennen polttoa ja happipoltossa. (Teir, et al., 2009)

Kuvassa 3 (IPCC, 2005b) havainnollistaa vältetyt hiilidioksidipäästöt kun talteenotto on käytössä. Punaisella on merkitty voimalaitoskäytössä aiheutuneet päästöt ja sinisellä vältetyt päästöt. Vaaka-akselilla on tuotettu hiilidioksidin määrä kilogrammaa per tuotettu kilowattitunti energiaa. Huomioon otettavaa on hiilidioksidin määrän lisääntyminen talteenoton käytön yhteydessä, mikä johtuu hyötysuhteen laskemisesta. Hyötysuhteen lasku johtuu talteenottolaitteiston laitteiden vaatimasta energiankulutuksesta.

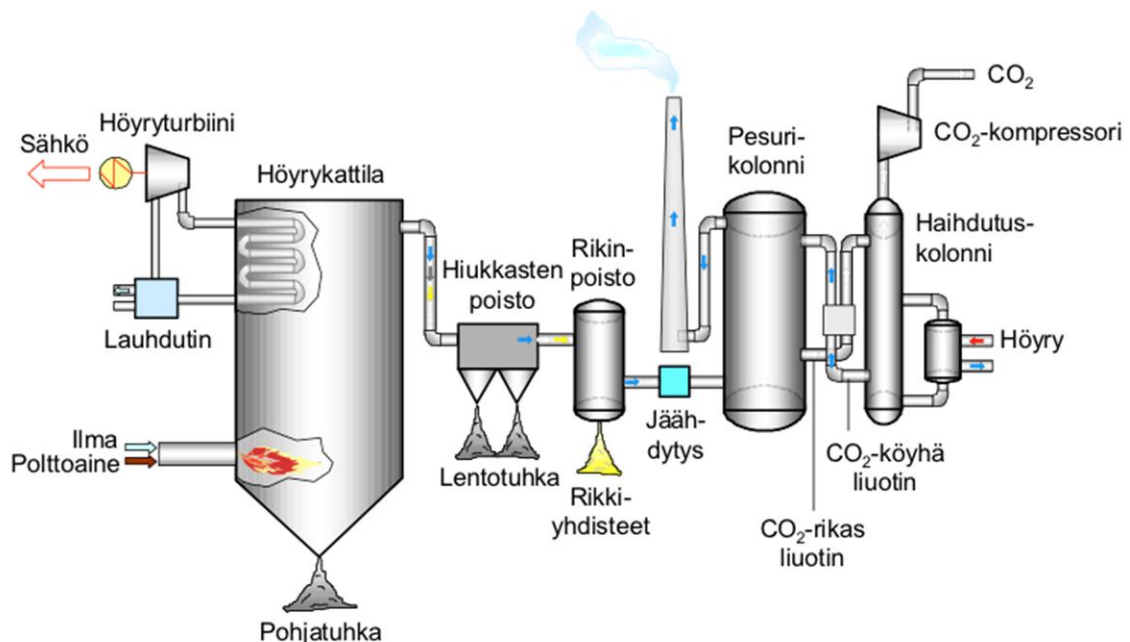


Kuva 3. CCS:n käytön vaikutus hiilidioksidipäästöihin. (IPCC, 2005b)

CCS:n kehitys on edennyt kaupallistumiseen suurelta osin pilottilaitosten käyttöönoton myötä ja käytössä olevien laitosten ansiosta teknologiasta tiedetään enemmän. Kansainvälinen yhteistyö ja julkisten aktiviteettien ulottuminen pidemmälle on lisääntynyt huomattavasti.

3 HIILIDIOKSIDIN EROTUS POLTON JÄLKEEN

Hiilidioksidi erotetaan matalassa paineessa kivihiilen, maakaasun tai biomassan polton savukaasuista CO₂-pitoisuuden ollessa luokkaa 3-15 tilavuus-%. CO₂ erottamiseen käytetään kemiallisia liuottimia, kuten monoetanoliamiineja (MEA) absorboimaan ja myöhemmin vapauttamaan puhtaan CO₂-virran paineistamista ja varastoimista varten. Savukaasuista poistetaan hiukkaset ja happamat komponentit ennen hiilidioksidin erotusta, sillä ne hajottaisivat liuottimen. Kuvassa 4 on kaavio talteenotosta osana voimalaitosprosessia. (Teir, et al., 2009, p. 16)

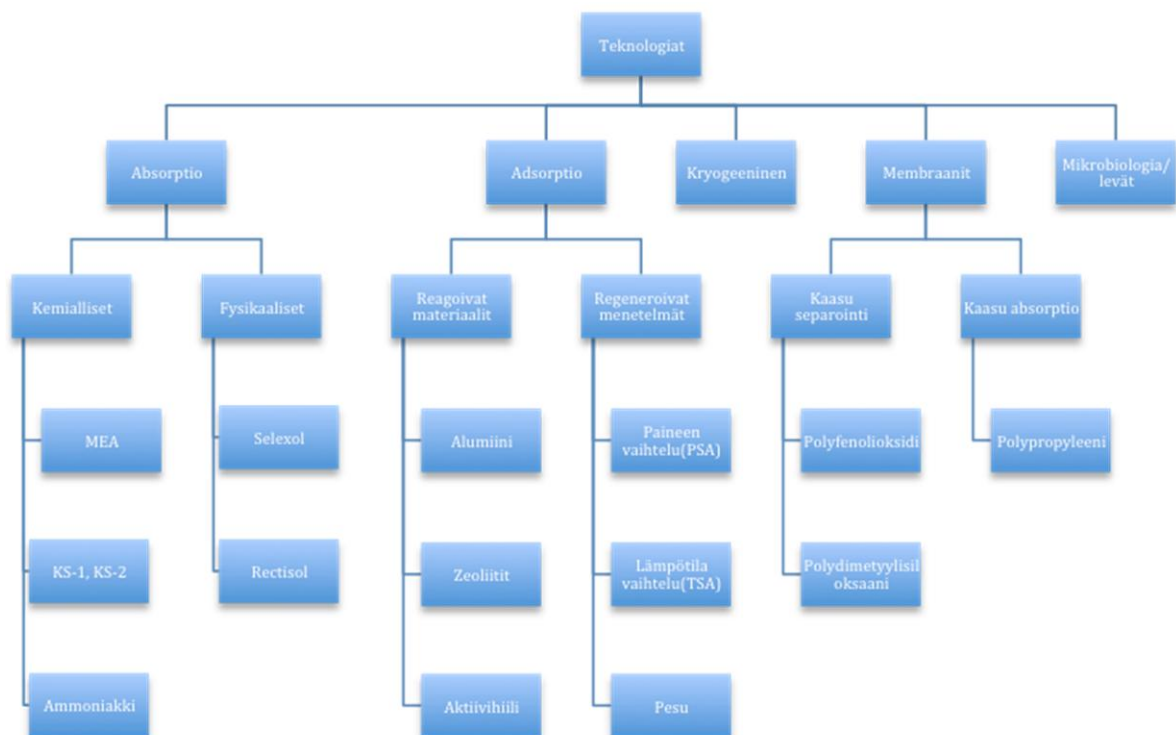


Kuva 4. Liuottimeen perustuva hiilidioksidin talteenotto savukaasuista (post-combustion capture). (Teir, et al., 2009)

Amiineja tullaan todennäköisesti käyttämään ensimmäisissä polton jälkeen tapahtuvissa hiilidioksidin talteenoton laitoksissa. (International Energy Agency, 2008)

3.1 Pääpiirteet

Polton jälkeiseen talteenottoon voidaan käyttää useita teknologioita kuten adsorptio, fysikaalinen absorptio, kemiallinen absorptio, kryogeeninen erotus ja membraanit kuten kuvassa 5 on esitetty.



Kuva 5. Kaavio polton jälkeisen talteenoton teknologioista. (Wang, et al., 2010)

Kemiallinen absorptio vaatii hiilidioksidin reagoivan liuotteena olevan kemikaalin kanssa ja muodostavan heikolla sidoksella olevan yhdisteen muodostumisen, mikä voidaan purkaa lämmön avulla ja näin ottaa hiilidioksidi talteen. Erottelukyky on verrattain korkea ja tällä menetelmällä voidaan tuottaa suhteellisen puhdasta hiilidioksidivirtaa. Kemiallista absorptiota pidetäänkin sopivana menetelmänä hiilidioksidin talteenottoon savukaasuista.

Fysikaalisessa absorptiossa käytetään kemiallisia liuottimia ja se perustuu Henryn lakiin. Regeneraatio voidaan saavuttaa käyttämällä lämpöä, painetta tai molempia. Absorptio tapahtuu suuressa paineessa, mikä edellyttää savukaasujen paineistamista. Siksi tämä teknologia ei ole taloudellista ellei hiilidioksidin pitoisuus ole vähintään 15 %

savukaasuista. Tyypillisiä liuottimia ovat Selexol (polyetyleeniglykolin di-metyylieetterit) ja Rectisol (metanoli).

Adsorptiossa kaasu tai neste kiinnittyy kiinteään pintaan ja adsorboiva aine regeneroituu lämmön (TSA) tai paineen (PSA) laskun vaikutuksesta. Adsorboiva aine sisältää aktiivihiihtä, alumiinia, metallioksiedeja tai zeoliittejä. Tämän hetkinen adsorptioteknologia voi olla sopimatonta suuren mittakaavan voimalaitoksen talteenottoon adsorption kapasiteetin toimiessa rajoittavana tekijänä.

Kryogeenisessä menetelmässä hiilidioksidi erotetaan savukaasuista kondensaatiolla. Normaali-ilmakehän paineessa CO₂ tiivistyy -56.6 celsius asteessa. Tämä menetelmä sopii vain korkean CO₂ konsentraation savukaasuvirtoihin johtuen jäähdtyksen kovasta kustannuksesta.

Kaasuabsorptiossa membraanit käyttäytyvät yhdistävänä tekijänä savukaasuvirran ja nestemäisen liuottimen välissä. Erottelukyky perustuu läpäiseviin kalvoihin (membraani), jotka yleensä sisältävät ohutta polymeerikalvoa ja erillään olevia kemikaalisekoitteita perustuen niiden rakenneosien tunkeutumiskykyyn. Tunkeutuminen riippuu molekyylien suhteellisesta koosta tai kalvomateriaalin diffuusiokertoimesta. Kalvon läpi tunkeutuminen perustuu kalvon eri puolilla olevien komponenttien osapaine-eroihin. Tässä menetelmässä vain osa hiilidioksidista erottuu savukaasuvirrasta ja saadaan talteen. (Wang, et al., 2010)

3.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet

Polton jälkeen tapahtuvan erotusmenetelmän hyvä puoli on sen soveltuvuus suurimpaan osaan käytössä olevista fossiilista polttoainetta käyttävistä voimalaitoksista. Hiilidioksidin pieni osapaine kaasussa asettaa kovat vaatimukset absorboivalle liuottimelle. Lisäksi menetelmä vaatii paljon lämpöä huonontaen voimalaitoksen hyötysuhdetta. (Teir, et al., 2009)

Polton jälkeisen hiilidioksidin talteenoton yleisimmin käytetyn liuottimen MEA:n ongelmiksi voidaan laskea matala CO₂:n kuljetuskapasiteetti, liuotteen heikentyminen

savukaasuvirrassa johtuen SO₂:sta ja O₂:sta, laitteiden nopea korroosio ja suuri energian kulutus. Edellisistä syistä johtuen tämä teknologia tarvitsee parempia liuottimia. Ja pääosassa kehitystä ovat: energiankulutuksen vähentäminen, turvallisuuden parantaminen ja liuotteen kulumisen sekä laitteiden korroosion vähentäminen. (Wang, et al., 2010)

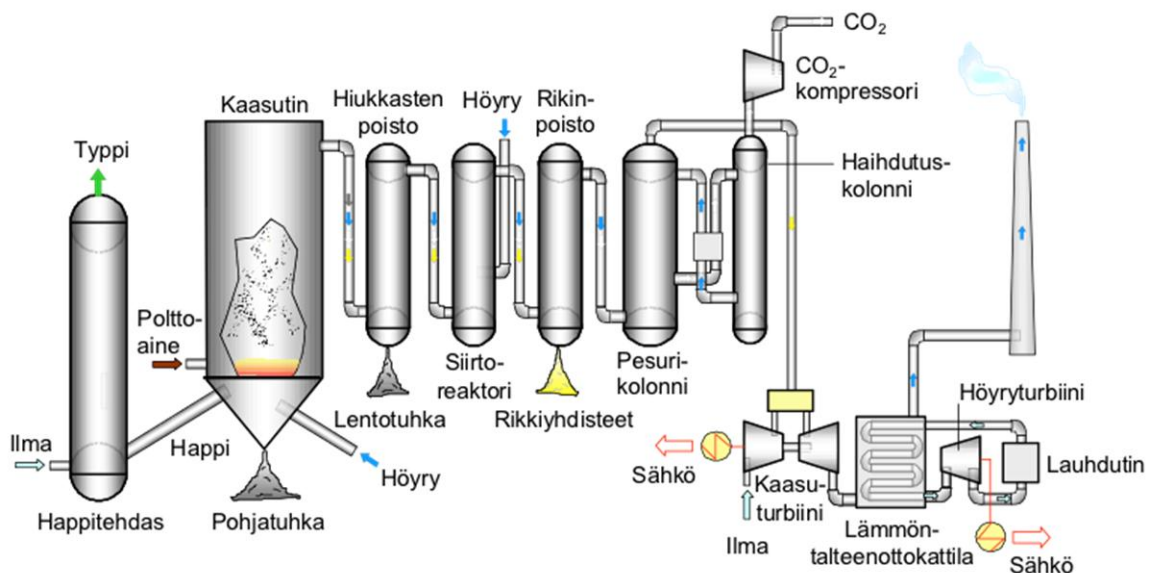
3.3 Teknologian nykytila

Vuonna 2008 Euroopassa on suunnitteilla useita CCS demoprojekteja energiantuotantoon ja muuhun teollisuuteen kuten teräksentuotantoon ja kemianteollisuuteen. Polton jälkeiseen hiilidioksidin talteenottoon on suunniteltu 26 projektia, joista 7 suuntautuu muuhun kuin energiantuotantoon. Yli 500 MWe projekteja on 14, joista 4 käyttää maakaasua ja 1 biopolttoaineita. (Zep, 2008b)

Kanadan Saskatchewanissa hiilivoimalaitos varustetaan jälkiasenteisella hiilidioksidin talteenotolla vuoteen 2014 mennessä. Puolassa Lodzin kaupungissa 858 MW:n voimalaitokseen aiotaan integroida talteenotto vuoteen 2017 mennessä. (Global CCS Institute, 2013)

4 HIILIDIOKSIDIN EROTUS ENNEN POLTTOA

Polttoaineen kaasutuksella kiinteä polttoaine muutetaan polttokaasuseokseksi, jonka pääkomponentit ovat vety, hiilimonoksidi ja hiilidioksidi. Kaasusta erotetaan haitalliset komponentit ja puhdistettua kaasua voidaan käyttää IGCC-voimalaitoksissa (Integrated Gasification Combined Cycle). Kuvassa 5 on hiilidioksidin erotus osana IGCC-prosessia. Jotta hiilidioksidi voidaan poistaa, kaasutuksessa syntynyt tuotekaasu käsitellään vesi-kaasu siirtoreaktion avulla, jossa hiilimonoksidi ja vesihöyry reagoivat ja muodostavat hiilidioksidia ja vetyä. Hiilidioksidi erotetaan liuksilla, jotka perustuvat fysikaaliseen absorptioon tai seosabsorptioon. Lopuksi CO₂ kuivataan ja puristetaan kuljetusta ja varastointia varten. (Teir, et al., 2009, pp. 17-18)

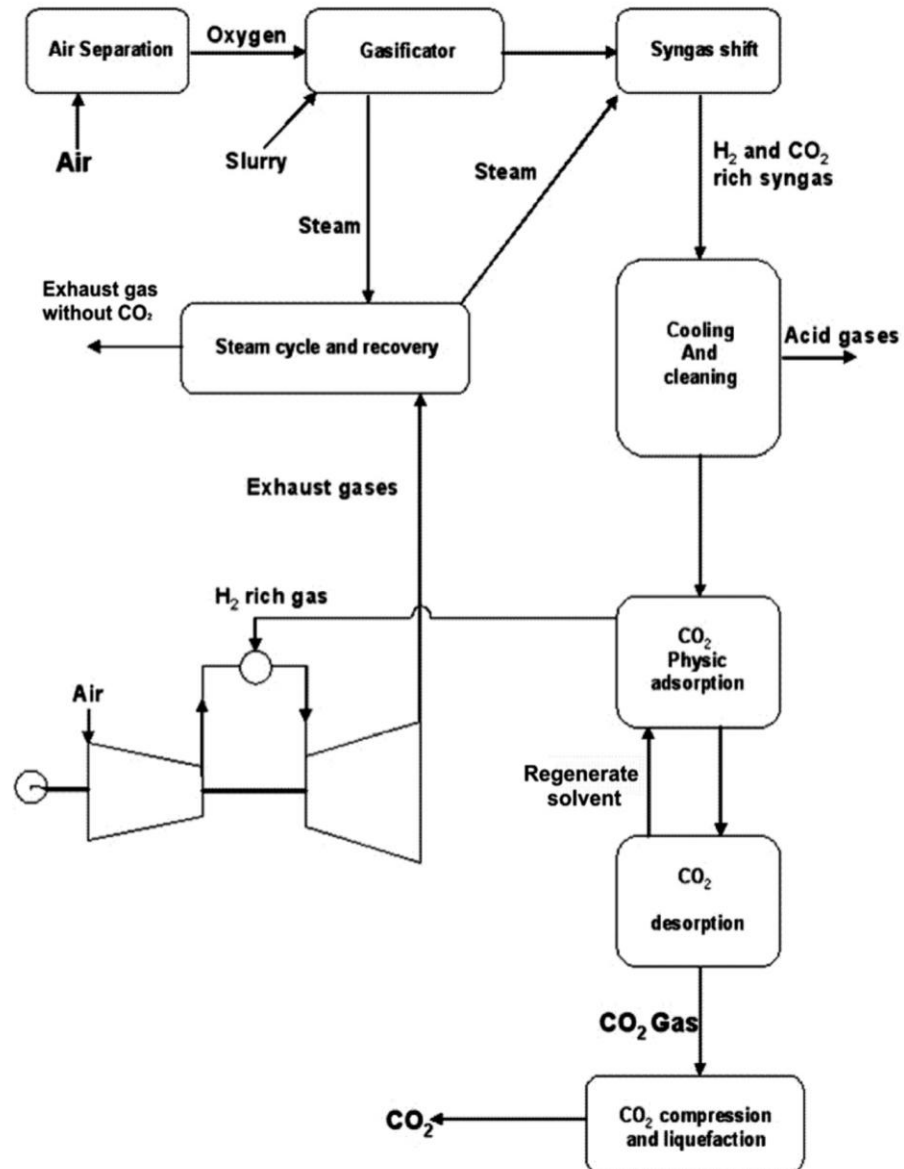


Kuva 5. Hiilidioksidin talteenotto ennen polttoa IGCC-voimalaitoksessa.(pre-combustion capture). (Teir, et al., 2009)

4.1 Pääpiirteet

Kuvassa 6 on kaavio perinteisestä kiinteän polttoaineen kaasutusreaktiosta IGCC-voimalaitoksessa ja hiilidioksidin talteenotto fysikaalisella absorptiolla. Kuvassa 7 on kaavio ATR:n yhdistämisestä maakaasukombivoimalaitokseen (NGCC), mutta tässä työssä

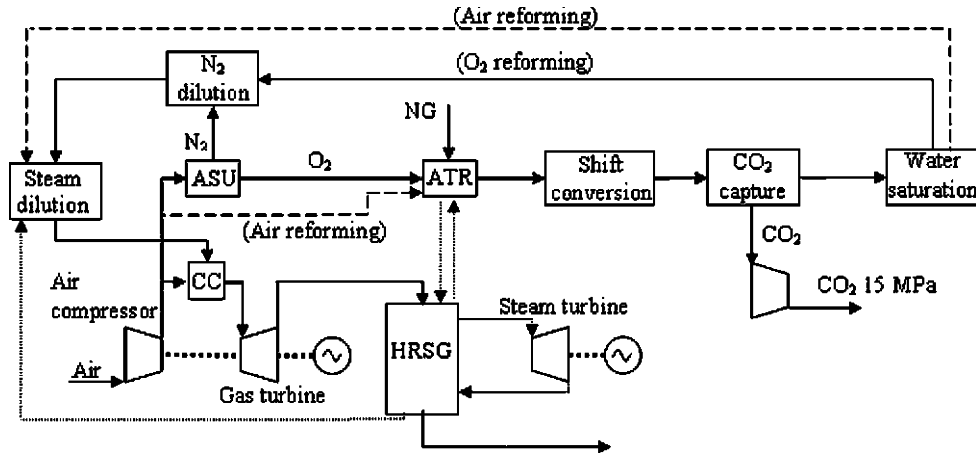
käsitellään erotusta ennen polttoa ja huomioonotettavaa on, että kaikki maakaasukombit eivät ole kuvan kaltaisia.



Kuva 6. Kaaviokuva IGCC-voimalaitoksesta hiilidioksidin talteenotolla. (Amelio, et al., 2007)

Synteesikaasu tuotetaan korkeassa lämpötilassa kaasuttimessa, johon syötetään happea ja vesi/hiili-lietettä. Kaasu puristetaan lämmön talteenottoon prosessiin ja korkeapaineinen höyry muodostuu. Prosessissa tarvittava happi tuotetaan happitehtaassa (Air Separation Unit ASU). Synteesikaasu, joka muodostuu hiilimonoksidista, vedystä ja hapesta, sekoitetaan lämmön talteenoton jälkeen höyryyn ja syötetään katalyyttien kanssa reaktoriin tuottamaan vetyä ja hiilidioksidia konversiolla ($\text{CO} - \text{CO}_2$). Hiilidioksidi erotetaan fysikaalisella

absorptiolla tämän jälkeen. Näitten prosessien seurauksena synteetikaasu sisältää vetyä, joka poltetaan. IGCC voidaan tehdä myös käyttämällä katalyyttistä palladium membraani reaktoria (CMR), jossa fysikaalinen absorptio ja perinteinen höyrykonversio on korvattu membraanireaktorilla. (Amelio, et al., 2007)



Kuva 7. Prosessikaavioluonnos ATR:n yhdistämisestä NGCC-prosessiin.. (Amann, et al., 2008)

NGCC-prosessi alkaa maakaasun reformoinnista, mikä voidaan tehdä monella eri teknologialla. Höyryreformointi on yleisin käytössä oleva teollisuudessa sekä ammoniumin ja vedyn tuotannossa. Metaani muunnetaan hiilimonoksidiksi ja vedyksi (1) sekä hiilidioksidiksi ja vedyksi (2).



Höyryreformointi tarvitsee lämmönlähteen reformoinnin kuluttaessa lämpöä. Vaikka höyryreformointi on parempi vaihtoehto vedyn tuotantoon, se ei sovi voimalaitoskäyttöön, koska höyryä vaaditaan paljon ja se otetaan kombiprosessista. Osittaisella hapetuksella voidaan myös reformoida maakaasua (3). Tässä metaania poltetaan osittain ja saadaan hiilimonoksidia sekä vetyä (H₂).



Vetyä voidaan tuottaa myös auto-thermal reforming (ATR) nimisellä teknologialla, mikä on esitetty kuvassa 7. Tämä yhdistää kaksi aiemmin mainittua teknologiaa, missä osittainen hapetus tuo lämpöä höyryreformointiin. Kuvassa maakaasu muunnetaan synteetikaasuksi ATR:ssä, jonne myös paineistettu ilma syötetään. ATR:n voidaan syöttää myös happea ASU:sta jos käytetään happea reformointiin. Hiilimonoksidia sisältävä synteetikaasu konvertoidaan hiilidioksidiksi kohdassa ”Shift conversion” eli erotetaan hiilidioksidi vedystä fysikaalisella absorptiolla. (Amann, et al., 2008)

4.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet

Ennen polttoa tapahtuvaa talteenoton esteenä pidetään sen soveltuvuutta pääasiassa vain uusiin laitoksiin. Esteinä ovat samat ongelmat kuin muutenkin kaasutusta käytettäessä, eli järjestelmän hinta ja tukijärjestelmän vaatimukset. (Figuerola, et al., 2007)

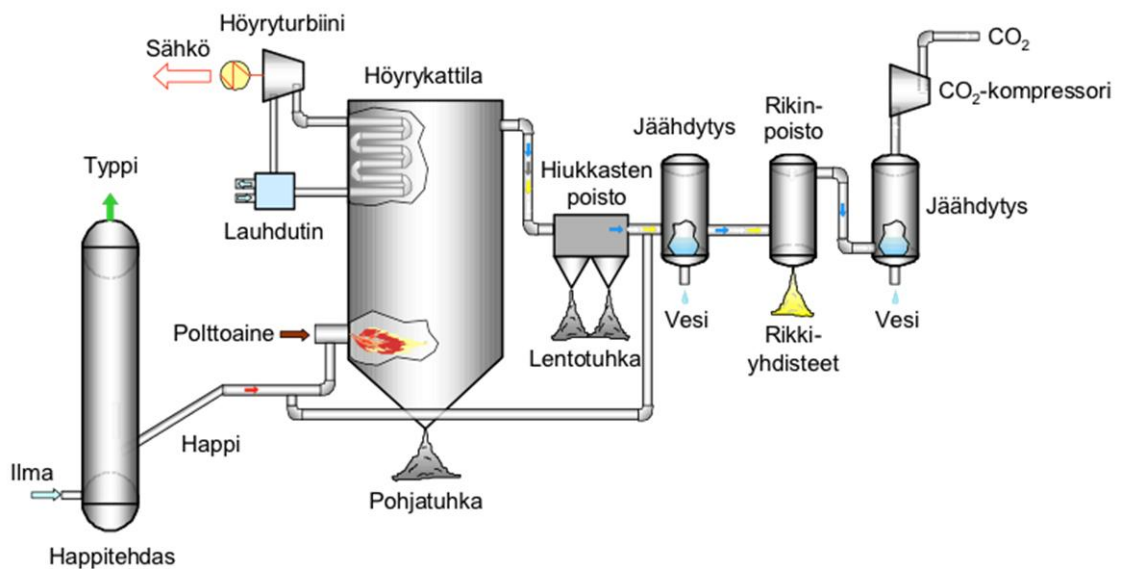
Vahvuuksia ovat typen puuttuminen kaasusta ja hiilidioksidin korkea osapaine, josta syystä erotukseen voidaan käyttää olemassa olevia talteenottoprosesseja.

4.3 Teknologian nykytila

Vuonna 2008 yhteensä 11 suuren mittakaavan (yli 100 MW) eurooppalaista demoprojektia käyttää ennen polttoa tapahtuvaa hiilidioksidin talteenottoa. Näistä 10 tulee sähköntuotantoon ja 1 sähkön/kemikaalien tuotantoon ja yksi laitos yhdestätoista on joko talteenottoon ennen tai jälkeen polton. 6 voimalaitosta ovat yli 500 MW sähköteholtaan ja näistä mikään ei aloita toimintaan ennen vuotta 2013 (yhden toiminnan aloittamisajaksi on ilmoitettu 2012 - 2014). (ZEP, 2008a)

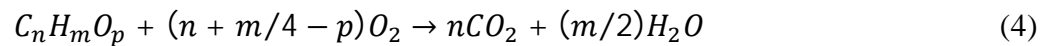
5 HIILIDIOKSIDIN EROTUS HAPPIPOLTOSSA

Happipoltossa polttoaine poltetaan lähes puhtaan hapen ja kierrätetyn savukaasun seoksessa. Savukaasun CO₂ pitoisuus on suuri (n. 80 - 95 tilavuus - %) joten erottaminen on helpompaa ja vähemmän energiaa kuluttavaa kuin polttaminen ilmalla. Happipolton tärkeimmät komponentit ovat: happitehdas, voimalaitos ja CO₂:n käsittely-yksikkö. Edellä mainitut komponentit ovat näkyvillä kuvassa 8. (Teir, et al., 2009, pp. 18-19)



Kuva 8. Hiilidioksidin talteenotto happipolttota käyttävässä prosessissa. (Teir, et al., 2009)

Happipolton reaktioketju on yhtälön 4 mukainen. (Florin & Harris, 2007)



Happipolttto voidaan periaatteessa liittää mihin tahansa olemassa olevaan voimalaitokseen, riippumatta käytettävästä polttoaineesta, vaikka tutkimus on keskittynyt pääasiassa hiileen ja maakaasuun niiden yleisen käytön vuoksi. (Toftegaard, et al., 2010)

5.1 Pääpiirteet

Happipoltto käsittää siis typen sekä muiden kaasujen poiston ilmasta puhtaan hapen tuottamiseksi polttoa varten ja savukaasujen takaisinkierrätyksen. Tuotettu savukaasu sisältää siten lopulta pääosin hiilidioksidia ja vettä. Happipolton lisääminen perinteiseen konventionaaliseen voimalaitokseen vaatii lisäkomponentteja ja muutoksia laitoksen toimintaan. Happitehdas tuottaa kattilaan syötettävää happea ilmasta, minkä jälkeen kierrätettyä savukaasua käytetään lämpötilan laskemiseen kattilassa. (Toftegaard, et al., 2010)

Happea voidaan valmistaa monilla eri teknologioilla, kuten kryogeenisellä hapenvalmistuksella, käyttämällä adsorptiomenetelmää, keraamista membraania tai keraamista autotermistä reformointia. Nykyisistä menetelmistä kryogeeninen valmistus on ainoa teknologia, jolla voidaan tuottaa tarpeeksi paljon happea. Tämä valmistustapa kuluttaa hyvin paljon sähköä ja vähentää voimalaitoksen hyötysuhdetta liki 10 prosenttiyksikköä. Teknologia vaatii kehittymistä ja kypsymistä, mutta kryogeenisen hapenvalmistuksen ei uskota pystyvän tähän, joten muita tapoja tarvitaan. (Toftegaard, et al., 2010)

Kryogeenisessä valmistuksessa ilma nesteytetään ja tislataan tislauskolonneissa hyödyntäen ilman eri komponenttien erisuuruisia kiehumispisteitä. Prosessissa ilma puristetaan ja puhdistetaan hiilidioksidista ja vesihöyrystä, jonka jälkeen ilma jäädytetään päälämmönsiirtimessä lopputuotevirtaa vastaan. Kolonneissa ohjailun jälkeen happi puristetaan toimituspaineeseen ja siirretään prosessiin. (Rackley, 2010, pp. 199-200)

5.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet

Happipolton eräs haaste on miten happitehdas saadaan seuraamaan voimalaitoksen kuormanvaihteluita. ASU toimii vain 60 – 100 % kuormalla ja sen hyötysuhde on surkea alle 80 % kuormalla. Puhtaan hapen käyttäminen tarjoaa riskin räjähdysmäiselle palamiselle. Voimalaitoksen alas- ja ylösajo mahdollistaa transientin savukaasunkierrätyksessä ja happivirrassa, mikä tarkoittaa voimakasta hapen

konsentraation vaihtelua. Myös laitteiston, kuten venttiileiden ja puhaltimien toimimattomuutta pidetään riskinä.

5.3 Teknologian nykytila

Vuonna 2008 eurooppalaisten suuren mittakaavan happipolttodemoprojekteja on suunnitteilla 5 kappaletta. Näistä kaksi on uusia voimalaitoksia ja kolme muunnetaan happipolton vaatimuksiin. Kaksi kappaletta muunnetaan joko happipolttoon tai erotukseen polton jälkeen. (ZEP, 2008b)

Fortum Power and Heat ja Teollisuuden Voima suunnittelivat Meri-Porin voimalaitoksen varustamista hiilidioksidin talteenotolla. Tarkoitus oli rakentaa suuren kokoluokan koelaitos, mutta selvitysten perusteella hankkeesta luovuttiin. (Tekniikka&Talous, 2010)

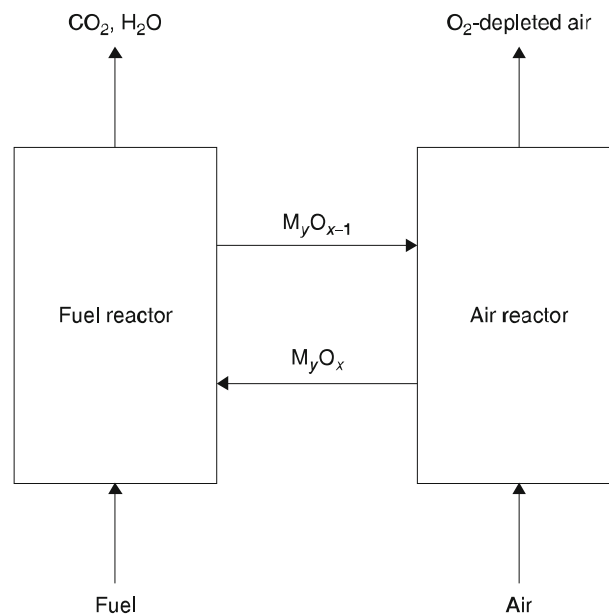
Vuonna 2010 maailman 80:stä suuren kokoluokan CCS:n demoprojektista noin kaksi kolmasosaa liittyi energiantuotantoon ja loput teolliseen toimintaan. Näistä EU rahoittaa kahta happipolttoprojektia: Jämschwalde Saksassa ja Compostilla Espanjassa. Jämschwalde-projektissa demonstroidaan happipoltoa ja erotusta polton jälkeen ja Compostilla-projektissa demonstroidaan happipoltto ensin 30 MW:n kokoluokassa (2011), jonka jälkeen 300 MW:n kokoluokassa (2015). (Teir, et al., 2011)

6 CHEMICAL LOOPING COMBUSTION

CLC (Kemikaalikiertopoltto) perustuu hapetus- ja pelkistysprosesseihin omissa leijupedeissään eli palaminen tapahtuu epäsuorasti. Kuva 9 on yksinkertaistettu kaavio, josta näkyy miten hapenkantajana toimivat metallioksidipartikkelit kiertävät kahden leijupedin välillä; ”hapetus reaktori” ja ”pelkistys reaktori”. Hapetusreaktorissa hapenkantaja hapettuu ja lämmennyt virtaus kiertää pelkistysreaktoriin polttoa ja hiilidioksidin erotusta varten. Savukaasut eivät sisällä typpeä tai typenoksideita, joten hiilidioksidin erotus on helpompaa. (Anheden & Svedberg, 1996)

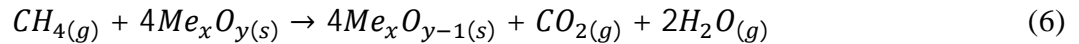
CLC:ssä hapenkantaja siirtää hapen polttoa varten, joten polttoon käytettävä ilma ja polttoaine eivät kohtaa toisiaan ja saatu savukaasuvirta on puhdasta hiilidioksidia. (Manovic & Anthony, 2011)

6.1 Pääpiirteet

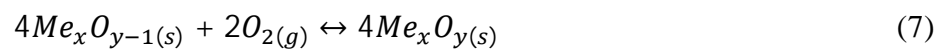


Kuva 9. CLC-prosessi. (Anthony, 2012)

Jos polttoaineena käytetään metaania (CH_4), on reaktio yhtälön 6 mukainen. (Rackley, 2010, p. 78)



CLC-prosessi on joustava ja voidaan liittää joko korkealla paineella kaasuturbiinisykliin tai ilmakehän paineessa höyrykiertoon. Kierto jatkuu kuljettamalla pelkistynyt hapenkantaja ulos polttoreaktiosta hapetusreaktoriin ja regeneroimalla se uudestaan: (Rackley, 2010, p. 78)



6.1.1 Leijupeti

CLC-prosessissa on samankaltaisuuksia perinteisen kierto-leijupedin kanssa. Riippuen suunnittelusta CLC-prosessissa palaminen ja hydrodynamiikka tapahtuvat kupla-, turbulenttissa- tai kiertopedissä. Leijutuskaasun nopeudesta riippuu kuinka kiinteät partikkelit liikkuvat pedissä ja minkälainen leijupeti muodostuu. (Anthony, 2012)

6.1.2 Hapenkantajat

Hapenkantajina voidaan käyttää muun muassa rautaa (Fe), kuparia (Cu), nikkeliä (Ni), mangaania (Mn) ja barylliumia (Ba). Kantajapartikkelien kierrätys reaktoreiden välillä on tärkeässä asemassa lämpötilanhallinnan kannalta, mutta on teknisesti haastavaa. (Rackley, 2010, p. 80)

Hapenkantajan tärkeä ominaisuus on hapen kantamisen kapasiteetti ja kiertoaste on hyvin riippuvainen tästä. CLC-prosessissa pyritään siihen että hapenkantajalla on korkea reaktiivisuus sekä hapetus- että pelkistysreaktiossa ja että polttoaine palaa täysin. Hyvän hapenkantajan täytyisi olla:

1. kemiallisesti vakaa useiden hapetus- ja pelkistysreaktioiden aikana korkeassa lämpötilassa
2. fluidin mukana kulkeutuva, kulkeutuvuus ”fluidisoituvuus”

3. kyky vastustaa agglomeraatiota eli partikkeleiden yhteen kasautumista
4. täytyy kyetä kestämaan virtauksen aiheuttamaa mekaanista rasitusta
5. ympäristöystävällinen
6. ekonomisesti hyödynnettävä

Sulamispiste rajaa pois joitain materiaaleja, sillä jos prosessin lämpötila lähestyy sulamispistettä kantajat ”pehmenevät”. Pehmeät hapenkantajat kuluvat nopeammin ja voivat agglomeroitua. Partikkeleilta vaaditaan hyvää kulkeutumiskykyä ohjautuvuuden ja kierrätettävyyden takia. Reaktiokykyyn ja sisäiseen sekä ulkoiseen lämmönsiirtoon vaikuttavat tiheys ja partikkelin koko. (Anthony, 2012)

6.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet

Kemikaalikiertopoltto mahdollistaa puhtaan hiilidioksidivirran ilman kallista happitehdasta, koska happi toimitetaan hapenkantajan välityksellä polttoa varten. (Figuerola, et al., 2007)

Andehen ja Svedberg (Anheden & Svedberg, 1996) päätyivät tulokseen, että CLC liitettynä IGCC:iin mahdollistaa hiilidioksidin erotuksessa paremman hyötysuhteen. Erilaisista CLC-teknologioista Ni/NiO vaikuttaa lupaavimmalta. Siinä massavirta on pienempi kuin muilla kantajapartikkelimateriaaleilla, mikä tarkoittaa vähemmän energiankulutusta partikkeleiden kuljettamiseen. Lisäksi teknologialla ei ole taipumusta muodostaa prosessia haittaavia sivutuotteita. Nikkelin myrkyllisyys voi kuitenkin vaikeuttaa sen käyttöä.

Toisaalta, teknologian tuoreudesta johtuen kaikkea ei vielä tiedetä. Voi olla, että prosessissa käytettävien metallipartikkeleiden pinnalle muodostuu hiilikerros. Muodostunut hiili palaa hapetusreaktorissa ja poistuu savukaasujen mukana heikentäen näin talteenottotehokkuutta karkuun päässeen hiilidioksidin verran.

6.3 Teknologian nykytila

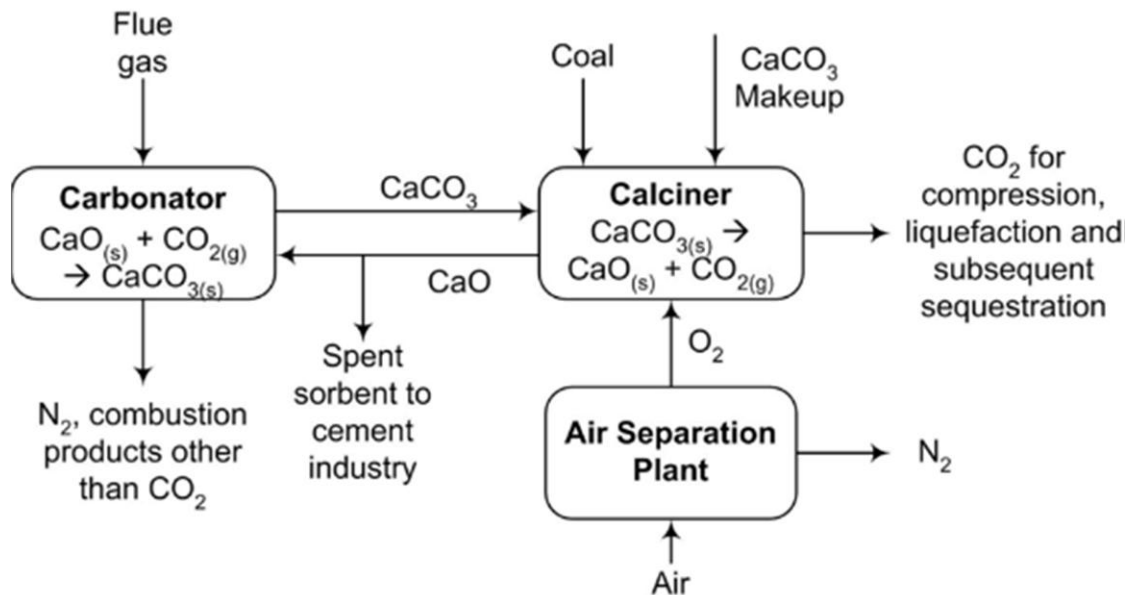
Chalmersin Teknillisessä yliopistossa tehtiin vuoden 2006 alussa 30 kuukautta kestävä projekti, jossa tutkittiin CLC:n teknologian skaalaamista 120 kilowatin kokoluokkaan. Reaktorikonaisuuden malli myös verifioitiin teknologian suurempaa skaalaamista varten. Projekti todisti, että todella hyvillä ominaisuuksilla olevia hapenkantajia voidaan tuottaa kaupallisilla menetelmillä kaupallisesti myytävillä materiaaleilla. (Mattisson, et al., 2008) Saksassa Darmstadtin teknillisessä yliopistossa otettiin käyttöön yhden megawatin CLC testilaitteisto vuonna 2010. (Vattenfall, 2012)

7 KALSIUMKIERTOPROSESSI

Kalsiumkiertoprosessin, Calcium looping cycles (CaL), pääkomponentit ovat: karbonointireaktori, kalsinointireaktori, laitteisto hapen tuottoa varten (Air Separation Unit, ASU), sekä hiilidioksidin käsittelylaitteet (Lu, et al., 2008).

Kuvaan 10 on sijoitettu edellä mainitut komponentit sekä aineiden ja yhdisteiden virrat. Savukaasuvirta tulee karbonaattoriin, missä hiilidioksidi sidotaan kalsiumoksidiin (CaO). Muodostuva kalsiumkarbonaatti (CaCO_3) hajotetaan CaO- ja CO_2 -molekyyleiksi kalsinaattorissa ja puhdas hiilidioksidi ohjataan eteenpäin prosessissa. ASU tuottaa hapen kalsinaattoria varten, hajotettu kalsiumoksidi ohjataan takaisin karbonaattoriin uutta kierrosta varten. (Puyvelde, 2013)

Reaktoreina käytetään kiertopetikattiloita niiden hyvien ominaisuuksiensa vuoksi: kiintoaine ja kaasu sekoittuvat hyvin, mikä takaa hyvän reaktion, lisäksi kiertopeti mahdollistaa suurten kiintoainemäärien käsittelyn ja suurten hiilidioksidimäärien erotuksen.



Kuva 10. Kaaviokuva kalsiumkiertoprosessista. (Puyvelde, 2013)

7.1 Reaktiot

Kalsiumkiertoprosessissa kiinteä kalsiumoksidi ohjataan karbonointireaktoriin sitomaan hiilidioksidia kalsiumkarbonaatiksi. Yhtälössä (8) on esitetty kalsiumoksidin ja hiilidioksidin yhdistyminen kalsiumkarbonaatiksi. Karbonointireaktori tuottaa lämpöä, koska hiilidioksidin sitominen on eksoterminen eli prosessiin lämpöä tuottava.



Hiilidioksidi saadaan talteen kuljettamalla kiinteä kalsiumkarbonaatti kalsinointireaktoriin, jossa se hajotetaan lämmön avulla kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi yhtälön (9) mukaan.



Kalsinaattori vaatii ulkoisen lämmönlähteen, joka on aiemmissa pienen mittakaavan kokeissa ollut sähköinen kun taas suuren mittakaavan hiilidioksidin talteenotossa kalsinaattoriin tuotetaan lämpöä happipolton avulla tai sen pitää olla lämpöintegroitu voimalaitoskattilaan tarvittavan lämpötilan ylläpitämiseksi. (Vorrías, et al., 2013)

7.2 Reaktorit

Karbonaattorissa kalsiumoksidi reagoi hiilidioksidin kanssa tuottaen kalsiumkarbonaattia. Muodostunut kalsiumkarbonaatti täytyy tietenkin käsitellä hiilidioksidin varastoinniseksi ja siksi $CaCO_3$ kuljetetaan kalsinaattoriin.

Kalsinaattori regeneroi absorboivaa materiaalia tuottaen puhtaan hiilidioksidivirran puristamista varten. Kuten jo aiemmin on mainittu, kalsinaattori vaatii lämpöä reaktion ylläpitämiseksi. Lämmön tuotantoa varten on useita vaihtoehtoja ehdolla. Happipoltoa pidetään lupaavimpana mahdollisuutena tarpeeksi suuren lämpötilan ylläpitämiseksi. Happipoltossa kiinteä polttoaine kuten hiili poltetaan puhtaalla hapella ilman sijaan. Täten typpeä ei tule savukaasuihin. (Ylätaalo, 2010)

Kalsinaattorin tehokkuuteen vaikuttaa tuhkan sintrautuminen, jossa amorfinen tuhka pehmenee, sulaa ja tarttuu petimateriaaliin. Tuhka ei kuitenkaan ole hyvin haitallinen reaktorin toiminnalle, sintrautumista lukuun ottamatta. Mutta se vie tilaa muilta partikkeleilta ja vaatii puhallustehoa reaktoreiden välillä. (Ylätalo, 2010)

Myös rikki vaikuttaa kalsiumkiertoprosessiin negatiivisesti, koska kalsiumsulfaatin muodostuminen kilpailee kalsiumkarbonaatin syklin kanssa. Jos kalsiumsulfaattia muodostuu, se ei hajoa kalsinaattorissa. Kalsiumsulfaatin muodostus aiheuttaa sekä haittaa että hyötyä, koska se vähentää haitallista rikkiä savukaasuista ja toisaalta se vähentää prosessin reagoivaa materiaalia haittaamalla kalsiumkarbonaatin muodostumista. (Ylätalo, 2010, p. 17)

7.3 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet

Kalsiumkiertoprosessin vahvuuksia ovat raaka-aineen, kalkin, puhtaus ja suuri saatavuus. Lisäksi käytetyt kalsiumin yhdisteet voidaan hyötykäyttää sementtiteollisuudessa. Prosessissa käytetyt kiertopetikattilat ovat käytössä todettua ja luotettavaa teknologiaa. Teknologiassa olevia haasteita ovat kalsiumoksidin reaktiivisuuden parempi ymmärtäminen. Yhdisteen sintrautuminen huonontaa kalsiumoksidin kykyä toimia prosessissa, koska sen kyky siirtää hiilidioksidia heikkenee ja reaktionopeus huononee. (Puyvelde, 2013)

7.4 Teknologian nykytila

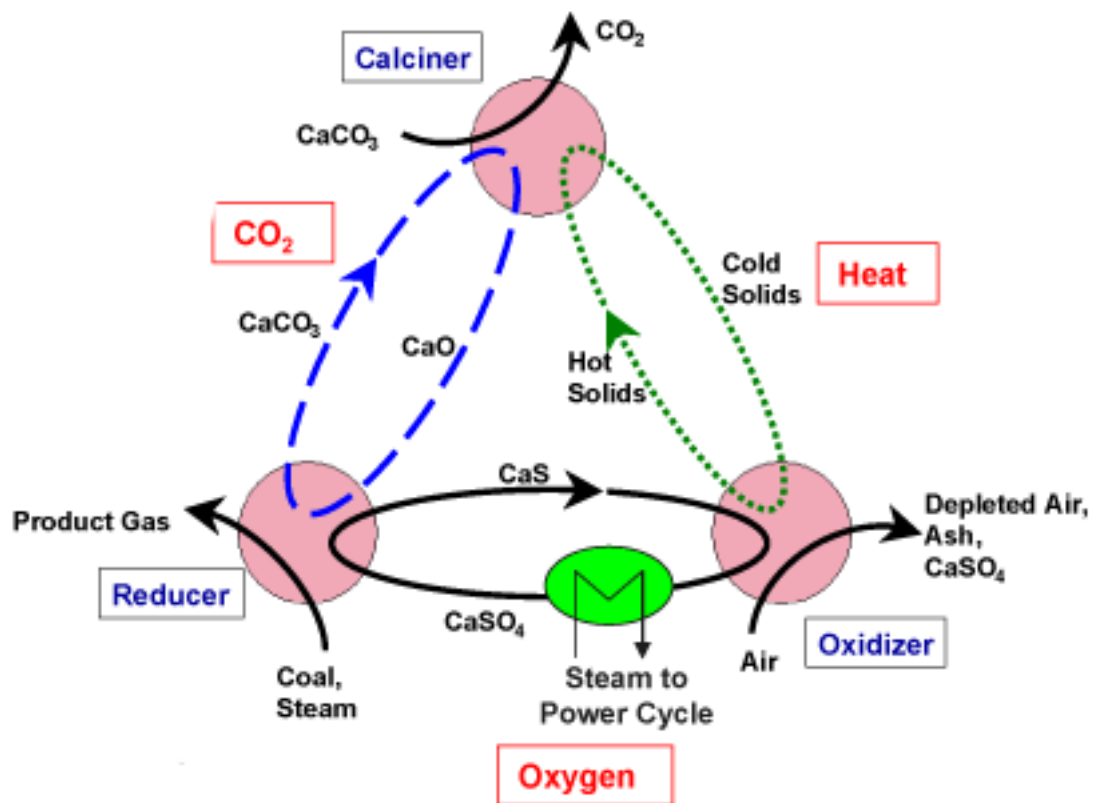
Tämän hetken suurin pilot-laitteisto kalsiumkiertoprosessin testaamiseen on rakennettu Espanjaan CaOling-nimisessä EU:n puiteohjelmahankkeessa. CaOling-projektin tavoitteena on kehittää kalsiumkiertoprosessia ja tämä jakaantuu kuuteen alaprojektiin. Projekteissa keskityttiin laboratoriokokeisiin, kalsiumyhdisteiden ominaisuuksiin, reaktorimalleihin, 1.7 megawatin kalsiumkiertoprosessiin perustuvan hiilidioksidin talteenottolaitoksen suunnitteluun ja pystytykseen, reaktorimallien testaukseen ja validointiin sekä kokonaisuuden skaalaamiseen suurempaan kokoluokkaan. Tämä 1.7

megawatin kalsiumkiertoprosessi integroitiin Hunosan 50 megawatin CFB voimalaitokseen ja CaOling-projektin seuraava askel on skaalata teknologia 20 – 30 MW kokoon. (CaOling, 2013)

8 YHDISTETTY KOLMEN REAKTORIN KALSIUM- (CaL) JA KEMIKAALI KIERTOPOLTTOPROSESSI (CLC)

Yhdistetyssä mallissa käytetään komposiittimateriaaleja, kuten esimerkiksi kuparioksidia CuO, kuljettamaan hapetta kalsiumkiertoprosessin kiertoainetta (sorbent) varten. Prosessissa siis yhdistetään kalsiumkiertoprosessi ja kemikaalikiertopoltto yhdeksi kokonaisuudeksi käyttämällä kiertävänä kantaja-hapetus-pelkistys partikkelina kalsiumoksidista ja kuparioksidista koottua pellettiä. Tämä yhdistetty ”kantaja” partikkeli tekee prosessissa vaadittavat hapen, hiilidioksidin, lämmön siirrot eri reaktoreiden välillä. (Manovic & Anthony, 2011)

Alstomin esittämä malli on kuvassa 11. Alstomin prosessi käyttää kalkkikivistä (limestone) erotettuja kalsium-pohjaisia yhdisteitä kiinteinä kuljettimina. Alstom on esittänyt kolmen reaktorin mallissaan kalsiumkiertoprosessin ja kemikaalikiertopoltton yhdistämistä. Kuljetin kulkee reaktoreiden välissä hapettuen, pelkistyen ja osallistumalla epäsuorasti hiilen palamiseen. Kuljetin-partikkelit kuljettavat sekä lämpöä, hapetta että polttoaineen energiaa (kuva 11). (Alstom, 2009)



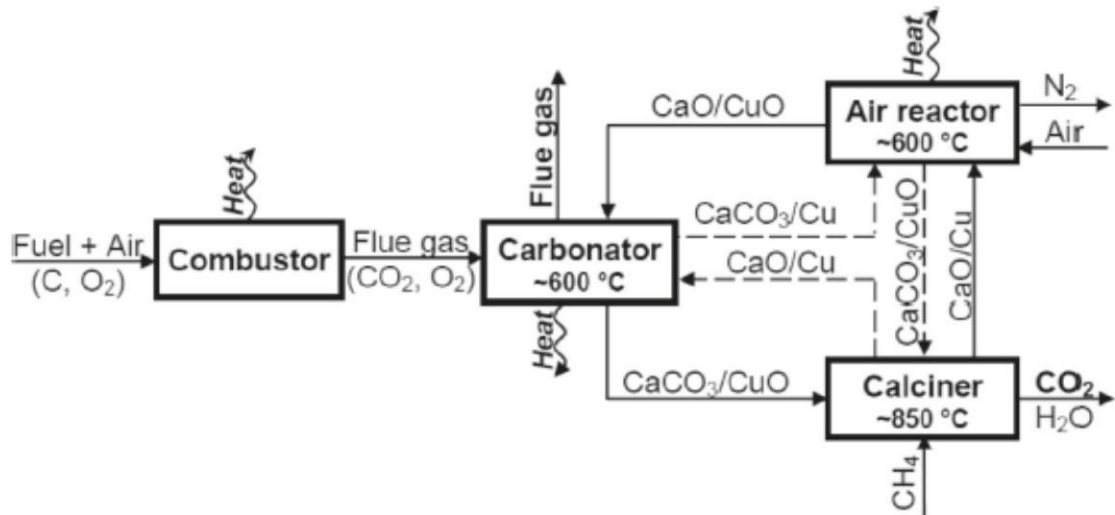
Kuva 11. Alstomin ehdotus kolmen reaktorin mallista. (Alstom, 2009)

Alstomin kalkkikivi-perustainen kemikaalikiertopoltto käyttää metalliperusteisia hapettajia kuljettimina. Alstomin mallissa $CaSO_4$ toimii hapenkantajana kuljettaen happea palamisilmasta polttoaineeseen. Koska palamisilma ja polttoaine eivät ole suorassa yhteydessä toisiinsa, palamistuotteet eivät ole kosketuksissa muihin savukaasuihin (pääasiassa typpi). Palaminen jakaantuu kahteen reaktioon: hapettumis- ja pelkistymisreaktio. Hapenkantaja vapauttaa hapen polttoaineen kanssa reagoitavaksi, jonka jälkeen kantaja kierrätetään takaisin hapetusreaktoriin uudelleen regeneroitavaksi hapen kanssa. (Alstom, 2010)

8.1 Pääpiirteet

Kalsiumkiertoprosessissa hiilidioksidin sitominen aktiiviseen aineeseen tuottaa lämpöä, mutta hiilidioksidin irrotus pakkaamista varten vaatii lämpöä. CLC:n hapenkantajan hapetusreaktion tuottamaa lämpöä voidaan käyttää kalsinointiin. Kuparioksidi on hyvä

ehdokas täksi, sillä sen hapetus ja pelkistys reaktiot metaanin kanssa ovat eksotermisiä eli lämpöä tuottavia. Manovicin ja Anthonyn työssä CaO ja CuO yhdistettiin kantajapartikkeliksi, pelletiksi, käyttämällä kalsiumalumiinaattisementtiä sidosaineena. Tämä partikkeli tekee kalsinoinnin, pelkistämisen, hapetuksen ja karbonoinnin. Partikkelin koko sykli on nähtävillä kuvassa 12.



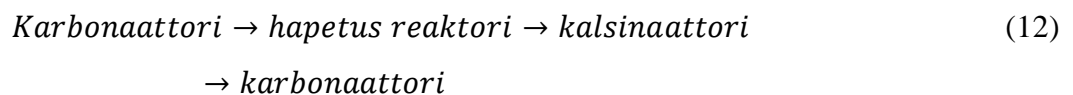
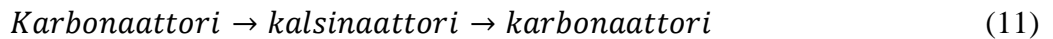
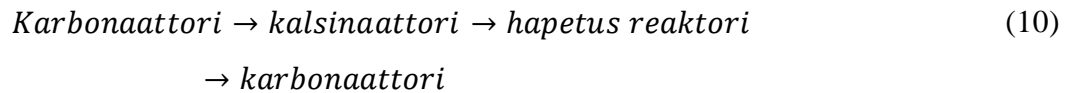
Kuva 12. Kaaviokuvassa on yhdistetty kalsium- (CaL) ja kemikaalikiertopolttoprosessi (CLC). (Manovic & Anthony, 2011)

Alstomin prosessia voidaan käyttää kolmella eri tavalla. Mahdollisuus yksi on käyttää CLC-prosessia eli kuvan 11 alinta looppia. Kalkkikivi kaappaa pelkistysreaktorissa kivihiilen rikin muodostaen kalsiumsulfidia, CaS poltetaan hapetusreaktorissa, jolloin muodostuu kalsiumsulfaattia. Kalsiumsulfaatti kierrätetään takaisin pelkistettäväksi luovuttaen samalla happea ja lämpöä prosessiin ($\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaS}$). Kivihiilen hiilestä ja vedystä tehdään tuotekaasua (CO_2 & H_2O) pelkistinreaktorissa. Kakkosmahdollisuudessa prosessi on sama kuin ykkösessä, mutta ilman suhde kivihiileen on luokkaa 0,3 (vrt. vaihtoehto 1 suhde on 1,2). Tuotekaasu sisältää häkää ja vetyä (H_2), jolloin vetyä voidaan polttaa sellaisenaan esimerkiksi kaasuturbiinissa. Kolmannessa vaihtoehdossa ilman suhde kivihiileen on sama kuin vaihtoehto kakkosessa, mutta kaikki kolme reaktoria ovat käytössä, kuten kuvassa 11 näytetään – eli Alstomin kolmen reaktorin malli. (Chiu, et al., ei pvm)

8.2 Teknologian heikkoudet sekä vahvuudet

Manovicin ja Anthonyn suorittamassa testissä CaO/CuO pellettien todettiin kykenevän hyvään regeneraatioon. Kuparin hapettuminen ja kuparioksidin pelkistyminen tapahtuvat nopeasti sekä määrällisesti melko täydellisesti. Tämä kuvastaa CaO/CuO kykyä olla yhdistetyn CaL/CLC-prosessin kantajapartikkeli. Kuparioksidin nopea pelkistyminen, mikä on eksotermisen tapahtuma, voi tuottaa lämpöä CaCO₃:n hajottamiselle. Eli sekä kalsinointi että pelkistyminen voivat tapahtua samassa pelletissä.

Teknologia on monimutkainen, haastava ja reaktiot täytyy tapahtua oikeassa järjestyksessä oikeaan aikaan ja tarpeeksi nopeasti. Kantajapartikkeli voi sintrautua tai agglomeroitua, mikä voi johtaa partikkelin ylikuumentumiseen. Toisin sanoen hiilidioksidin erotus heikkenee. Pellettien ohjailuun on kolme eri vaihtoehtoa (yhtälöt (10), (11) ja (12)).



Näitä ei ole testattu, joten ei tiedetä mikä on lupaavin.

9 YHTEENVETO

Ilmaston lämpenemistä yritetään hillitä ja tässä työssä esiteltiin siihen sopivia teknologioita. Ilman päästökauppaa motivaatio kehitykseen voisi olla heikompaa, vaikka päästöoikeuden hinta ei vielä vaikuta energiayhtiöiden toimintaan. Työssä esiteltiin teknologioista niiden piirteet, toimintaperiaatteet, heikkoudet, vahvuudet sekä nykytila. Jokainen teknologia itsessään olisi riittävän laaja kandidatyöksi, joten niitä ei voi tässä laajuudessa hyvin tarkkaan käsitellä. Polton jälkeinen hiilidioksidin talteenotto sopii hyvin käytössä olevien laitoksien muuntamiseen kun taas erotus ja talteenotto ennen polttoa ei sovellu kun vain uusiin laitoksiin. Happipolttu voidaan liittää käytössä olevaan voimalaitokseen, mutta puhtaan hapen käytössä on aina räjähdysvaara. Kemikaalikiertopoltossa polttoaine poltetaan puhtaalla hapella kuten happipoltossa, mutta se ei vaadi kallista happitehdasta. Teknologia on toisaalta nuorta ja kypsytöntä. Kalsiumkiertoprosessissa toimivan kiertoaineen raaka-aine on helposti saatavilla, se on puhdasta ja edullista. Prosessissa karbonointireaktio tuottaa lämpöä, mutta kalsinointireaktio sen sijaan vaatii lämpöä. Tämä asettaa tarpeen ulkoiselle lämmönlähteelle ja kuten kemikaalikiertopoltto, tämäkin teknologia on nuorta. Yhdistetty kolmen reaktorin kalsium- ja kemikaalikiertopolttoprosessi on monimutkainen ja haastava. Prosessin osia on testattu laboratorio-olosuhteissa, mutta koko prosessia ei. Lisäksi on vielä epäselvää kuinka materiaalivirtoja ohjataan. Kuitenkin tämä voi olla lupaava teknologia, kunhan se kehittyy.

Käytetyt teknologiat ovat mielenkiintoisia ja niissä tapahtunut kehitystyö on ollut huimaa. Työtä aloittaessa tietoa oli saatavilla, mutta se oli pirstaleista ja kysymyksiä oli enemmän kuin vastauksia. Kehitystyön edetessä pilottilaitoksia on käynnistetty ja lisää tietoa on tullut saataville. Tätä työtä tehdessä ei vielä voi ennustaa mikä esitellyistä teknologioista voisi nousta määräävään asemaan. Toisaalta teknologiat ovat niin erilaisia, niissä on omat vahvuutensa ja heikkoutensa. Lisäksi jokainen voimalaitos on täysin oma maailmansa, joten teknologia täytyy aina sovittaa erikseen.

LÄHDELUETTELO

Alstom, 2009. Alstom's Chemical Looping Combustion Coal Power Technology Development Prototype. Alstom.

Alstom, 2010. Alstom's Chemical Looping Combustion Prototype for CO₂ Capture from Existing Pulverized Coal- Fired Power Plants. Alstom.

Amann, J.-M., Kanniche, M. & Bouallou, C., 2008. Reforming natural gas for CO₂ pre-combustion capture in combined cycle power plant. Springer Berlin / Heidelberg.

Amelio, M., Morrone, P., Gallucci, F. & Basile, A., 2007. Integrated gasification gas combined cycle plant with membrane reactors: Technological and economical analysis. Elsevier energy conversion & management.

Anheden, M. & Svedberg, G., 1996. CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION IN COMBINATION WITH INTEGRATED COAL GASIFICATION. IEEE.

Anthony, E. B., 2012. Chemical Looping Combustion. Handbook of Climate Change Mitigation. Springer Science+Business Media LLC.

CaOling, 2013. Development of postcombustion CO₂ capture with CaO in a large testing facility. D7 5 Public summary of the feasibility of the technology. CaOling.

Chiu, J. H., Herbert E., A. J., Thibeault, P. R. & Brautsch, A, 2009. Alstom's Calcium Oxide Chemical Looping Combustion Coal Power Technology Development.

ZEP, 2008a. EU Demonstration Programme for CO₂ Capture and Storage (CCS) ZEP's Proposal. European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP) .

ZEP, 2008b. Zero Emission Platform CO2 Capture and Storage(CCS) - Matrix of Technologies. European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants(ZEP).

Figuerola, J. D. ym., 2007. Advances in CO2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Elsevier.

Florin, N. H. & Harris, A. T., 2007. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. Chemical Engineering Science 63.

Global CCS Institute, 2013. Large-scale Integrated CCS Projects [Global CCS Institute www-sivu]. Käyty 7.4.2013. Saatavissa:
cdn.globalccsinstitute.com/sites/default/files/pages/41416/large-scale-integrated-projects-15-january-2013-revised.xls

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2005a. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change[Metz, B., O. Davidson, H.C. de Coninck, M. Loos ja L.A. Meyer (eds.)]. Cambridge: Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom ja New York, NY, USA, 442 sivua.

Intergovernmental Panel on Climate Change(IPCC), 2005b. Carbon Dioxide Capture and Storage. Intergovernmental Panel on Climate Change.

International Energy Agency, 2008. CO2 CAPTURE and STORAGE A key carbon abatement option. International Energy Agency.

International Energy Agency, 2009. Technology Roadmap Carbon capture and storage. International Energy Agency.

International Energy Agency, 2010. Energy Technology Perspectives Executive Summary Scenarios & Strategies to 2050. International Energy Agency.

Lu, D. Y., Hughes, R. W. & Anthony, E. J., 2008. Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. Fuel Processing Technology.

Manovic, V. & Anthony, E. J., 2011. Integration of Calcium and Chemical Looping Combustion using Composite CaO/CuO-Based Materials. Environmental Science & Technology.

Mattisson, T. ym., 2008. Chemical-looping Combustion CO₂ Ready Gas Power. Community Research and Development Information Service.

Puyvelde, D. V., 2013. Insights. Perspectives from around the world. Calcium carbonate looping. [Global CCS Institute www-sivu]

Viitattu 15.11.2013. Saatavilla:

<http://www.globalccsinstitute.com/insights/authors/dennisvanpuyvelde/2013/08/05/calcium-carbonate-looping>

Rackley, S. A., 2010. Carbon Capture and Storage. Butterworth-Heinemann.

Teir, S. ym., 2011. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi(CCS) Teknologia katsaus. VTT.

Teir, S. ym., 2009. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi(CCS). VTT Technical Research Centre of Finland.

Tekniikka&Talous, 2010. Fortum luopuu Meri-Porin hiilidioksidin talteenottohankkeesta.

[Tekniikka & Talous www-sivu]

Viitattu 26.6.2013. Saatavissa:

<http://www.tekniikkatalous.fi/energia/fortum+luopuu+meriporin+hiilidioksidin+talteenottohankkeesta/a524676>

Toftegaard, M. B. ym., 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels. Progress in Energy and Combustion Science.

Wang, M. ym., 2010. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. Teoksessa: Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. Elsevier B.V.

Vattenfall, 2012. Pilot plant. Project sites. Technical University of Darmstadt. [Vattenfall www-sivu]

Viitattu 18.11.2013. Saatavissa: <http://www.vattenfall.com/en/ccs/clc-darmstadt.htm>

Vorrias, I. ym., 2013. Calcium looping for CO₂ capture from a lignite fired power plant. Fuel.

Ylätalo, J., 2010. Model base study of a calcium oxide looping process for post-combustion carbon dioxide capture. Lappeenranta University of Technology.