



CHALMERS

Metodutveckling för studie av fastbränsleomvandling i en CLC-modell

Metodik för tillsats av bränsle till en fluidiserad bädd

Författare Johan Billton, Ida Blomgren, Fredrik Börjesson Sandén,
Kajsa Engevall, Emil Lillieblad, Love Mowitz
Datum 12 maj 2017
Handledare Marcus Hedberg, Henrik Leion

Sammandrag

Klimatförändring och dess samband med ökande koldioxidutsläpp på jorden har varit en central diskussionspunkt angående miljön i årtionden. Forskning visar på att en högre koncentration av koldioxid i atmosfären ökar växthuseffekten vilket i sin tur medför att vår planets klimat påverkas på olika sätt. Följdaktligen förväntas industrier med processer som på något sätt kräver förbränning av fossila bränslen vidta olika åtgärder för att minska koldioxidutsläppen.

En åtgärd som idag existerar i industriell skala är något som kallas Carbon Capture and Storage (CCS). Denna teknik går ut på att separera koldioxid från resten av rökgaserna och lagra den i exempelvis jordskorpan. Tekniken är väldigt effektiv då den drastiskt minskar koldioxidutsläpp till atmosfären, men den är dock mycket energikrävande på grund av behovet av gasseparation. Ett sätt att minska detta energibehov är Chemical Looping Combustion (CLC), en förbränningsteknik som började bli aktuell inom forskningsvärlden för ca. 10 år sedan. I en CLC-anläggning förses bränslet med syre via syrebärare istället för via ett luftflöde. På så sätt, med antagandet att fullständig förbränning sker, består rökgaserna från förbränningen endast av koldioxid och vatten. Det gör att separationen av gaserna är enkel då vattenångan kan kondenseras ut och separationen har därmed lågt energibehov.

Denna studie lägger främst fokus på metodutveckling. Med avseende på annan forskning som gjorts inom detta område finns det anledningar till att tro att alkali i bränslen kan påverka syrebärare negativt. Studien lägger alltså fokus på att ta fram ett fast bränsle som fungerar att tillsätta till en CLC-modell i laborationsskala. Med detta ska det utvinnas information om vilka bränslen med hög alkalihalt som kan ses som lämpliga att omvandlas i en fluidiserad bädd. Detta ska bilda en grund för framtida forskning som syftar på att undersöka den direkta effekten av alkali på syrebärare. I detta arbete användes ilmenit ($\text{Fe}_2\text{TiO}_3 + \text{TiO}_3/\text{FeTiO}_3$) för detta ändamål.

Innan experiment med fasta bränslen påbörjades utfördes ett par försök med metan samt syngas som bränslen. Anledningen till detta var för att kontrollera ilmenitens reaktivitet och alltså dess förmåga att agera syrebärare. Försöken gav positiva resultat och ilmeniten ansågs vara pålitlig som syrebärare.

Totalt testades sju olika typer av bränslen. Av dessa drogs slutsatsen att endast algtabletter och grillkol var lämpliga bränslen i den uppsättning som användes. Problemen med de resterande bränslealternativen låg främst vid själva inmatningen. Flera av bränslena fastnade i inmatningenstuben, antingen på grund av att de klibbade fast vid kontakt med tubens innervägg eller på grund av att det blev stopp vid kontakt med vattenånga.

Då algtabletter ansågs vara det mest intressanta av bränslena användes de till ett antal försök med temperatur samt närvaron av ånga som varierande laborationsparametrar. Bränsleomvandlingshastigheterna för alla dessa försök utvärderades och med ilmenit som bäddmaterial hamnade de som lägst på $0,001004 \frac{\text{g/s}}{\text{g}}$ och högst på $0,001466 \frac{\text{g/s}}{\text{g}}$, dessa för försöken vid 950°C utan ånga respektive vid 900°C med ånga. Skillnaden uppstod som konsekvens av att ångan förgasade det fasta bränslet; och reaktioner mellan en gas och en fast fas är i allmänhet snabbare än reaktioner mellan två fasta faser. Vid ett försök med kvarts (SiO_2) som bäddmaterial vid 950°C utan ånga erhöles en omvandlingshastighet på $0,000944 \frac{\text{g/s}}{\text{g}}$, lägre än försöken med ilmenitbädd. Detta på grund av att inget syre är närvarande i en kvartsbädden eller i form av ånga och den omvandling som skedde gjordes enbart via pyrolys. Då stor del av algtabletterna visade sig vara flykt hade det varit intressant att göra några försök vid lägre temperaturer t.ex. $700\text{--}800^\circ\text{C}$, vilket antagligen är ett mer passande temperaturintervall för biomassa.

En omvandlingshastighet utvärderades även för ett försök med kol i en ilmenitbädd vid 950°C och med ånga. Värdet på denna blev $0,0001969 \frac{\text{g/s}}{\text{g}}$, en storleksordning mindre än algförsöken. I jämförelse med alger består kol av mindre flykt, alltså behöver en större mängd av det förgasas vilket resulterar i en lägre omvandlingshastighet.

Abstract

Climate change and its correlation with an increase in carbon dioxide emissions has been central point of discussion regarding the environment for the past few decades. Research shows that a higher concentration of carbon dioxide in the atmosphere increases the greenhouse effect which, in turn, affects the planets climate in different ways. Consequentially, industrial facilities with processes that include combustion of fossile fuels are expected to apply certain measures in order to reduce their CO₂ emissions.

An example of one of these measures that is currently being applied on an industrial scale is something known as Carbon Capture and Storage (CCS). This technique involves separating the carbon dioxide from any other gases in the exhaust in order to store it in, for example, the earth crust, thus when applied preventing the release of nearly all CO₂ into the atmosphere. As a result, CCS is considered to be an extremely efficient measure. The gas separation does, however, require a lot of energy; an issue that can be overcome using a combustion set-up known as Chemical Looping Combustion (CLC). In contrast to conventional combustion, CLC provides the fuel with oxygen through the use of oxygen carriers instead of an air stream. Thus, assuming complete combustion, the emissions will only consist of CO₂ and water which can easily be separated through condensation.

This study puts most of its focus on the methodology. With regards to other research that has been done in this field there are reasons to believe that alkali in fuels can have a negative effect on oxygen carriers. Therefore the study aims to find a solid fuel that can undergo combustion in a CLC-unit in laboratory scale. This will provide information regarding which solid fuels with high alkali content that can be converted in a fluidised bed. In turn, a scientific ground is created for future research that aims to investigate the direct effect of alkali on oxygen carriers. In this study, ilmenite ($\text{Fe}_2\text{TiO}_3 + \text{TiO}_3/\text{FeTiO}_3$) was used to achieve this.

Prior to the experiments involving solid fuels a number of trials were performed using methane and syngas as fuel. The reason behind this was simply to test the reactivity of the ilmenite and thus its ability to act as an oxygen carrier. The results obtained from the trials were positive and it was concluded that the ilmenite gave reliable data.

In total seven different fuels were tested. Of these, only the algae tablets and the charcoal were concluded to be suitable for combustion in the set-up that was used. The problems with the remaining fuels lied mainly in the actual feeding of them. Several of the fuels ended up stuck in the feeding tube partially due to the inner wall of the tube being sticky and partially due to some fuels becoming sticky themselves after being exposed to steam.

As the algae tablets were deemed to be the most interesting of the fuels they were used for a set of trials where temperature and presence of steam acted as the independent variables. The fuel conversion rates were evaluated for each trial and, when ilmenite was used as bed material, ended up at 0,001004 $\frac{\text{g/s}}{\text{g}}$ as lowest and 0,001466 $\frac{\text{g/s}}{\text{g}}$ as highest, representing the trials at 950°C without steam and 900°C with steam respectively. The difference exists as a direct consequence of the steam's ability to gasify the solid fuel; and reactions between a solid and a gas are generally faster in comparison with reactions between two solids. In a trial with quartz (SiO₂) as bed material at 950°C without steam, a conversion rate of 0,000944 $\frac{\text{g/s}}{\text{g}}$ was obtained which is lower than all of the trials with ilmenite as bed material. This is due to the absence of oxygen both in the bed and in the form of steam, hence any conversion that occurred did so entirely through pyrolysis. This trial also suggested that the algae tablets were fairly volatile evoking the thought that a trial at 700-800°C would've been interesting and a more suitable temperature interval for biomass.

A conversion rate was also deduced for a trial with charcoal in an ilmenite bed at 950°C with the presence of steam. This rate had a value of 0,0001969 $\frac{\text{g/s}}{\text{g}}$, one order of magnitude smaller than the trials with the algae tablets. This is due to the charcoal being less volatile than the algae tablets resulting in a slower gasification and ultimately a lower conversion rate.

Innehåll

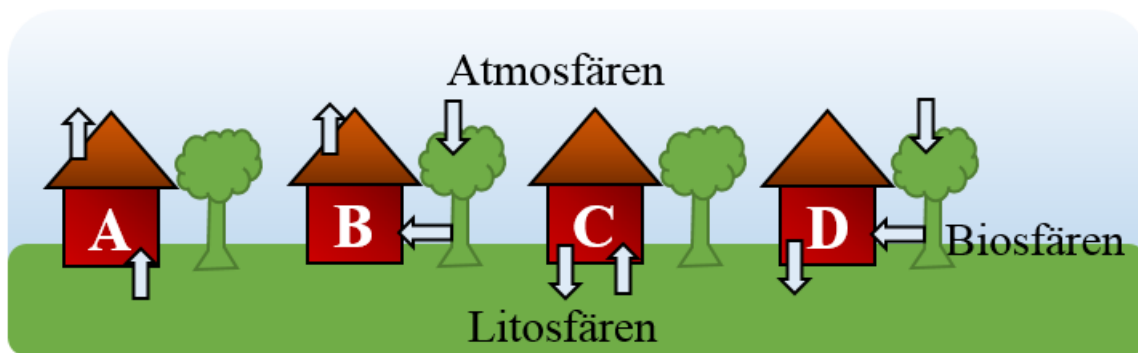
1	Inledning	4
1.1	Bakgrund till projektet	4
1.2	Syfte	5
2	Teori	6
2.1	Fluidiserade bäddpannor	6
2.2	Chemical Looping Combustion (CLC)	6
2.3	Syrebärare	7
2.4	Bränslen	8
2.5	Utvärdering av experimentell data	8
3	Metod	11
3.1	Val av bränsle	11
3.2	Laborationsuppställning	11
3.3	Utförande av laborationer	12
3.3.1	Laboration med metan respektive syngas	12
3.3.2	Laboration med fast bränsle och ilmenit som bäddmassa	13
3.3.3	Laboration med fast bränsle och kvarts som bäddmassa	13
4	Resultat	14
4.1	Val av fast bränsle	14
4.2	Illustration av resultat	15
4.2.1	Metancykler	15
4.2.2	Syngacykler	17
4.2.3	Cykler med fast bränsle och ilmenitbädd	19
4.2.4	Cykler med fast bränsle och kvartsbädd	23
5	Diskussion	25
5.1	Val av bränsle	25
5.2	Förbättringar till labbuppställningen	25
5.3	Analys av Reaktorexperiment	26
5.3.1	Jämförelse av kolpulverförbränning och algtablettförbränning	26
5.3.2	Jämförelse av försök med respektive utan ånga	26
5.3.3	Jämförelse av olika driftstemperaturer	26
5.3.4	Jämförelse av kvarts och ilmenit som bäddmaterial	26
5.3.5	Jämförelse av ilmenit före och efter algexponering	27
5.4	Felkällor	27
6	Slutsatser	28
	Källhänvisningar	29
7	Bilagor	31
7.1	Metan vid 950°C i ilmenitbädd	31
7.2	Syngas vid 950°C i ilmenitbädd	32
7.3	Algtabletter vid 950°C i kvartsbädd utan ånga	33
7.4	Algtabletter vid 900°C i ilmenitbädd med ånga	34
7.5	Grillkol i ilmenitbädd med ånga vid 950°C	35
7.6	Algtabletter vid 970°C i ilmenitbädd med ånga	36
7.7	Algtabletter vid 950°C i ilmenitbädd utan ånga	37

1 Inledning

1.1 Bakgrund till projektet

En av nutidens stora frågor är människans förstärkning av växthuseffekten. Det råder knappast något tvivel om att vissa utsläpp, som koldioxid och metan, bidrar till att jordens medeltemperatur ökar med stora effekter på klimatet som följd [1]. En metod för att motverka detta är Carbon Capture and Storage (CCS), som går ut på att koldioxid från förbränning och andra stora stationära anläggningar fångas in och lagras nere i jordskorpan [2]. Ett annat alternativ är Carbon Capture and Utilization (CCU), där koldioxiden fångas in och istället används som råvara för olika produkter, t.ex. plast [3] [4]. Detta fungerar dock endast som temporär lösning då produkten eventuellt bryts ner och koldioxiden återigen släpps ut.

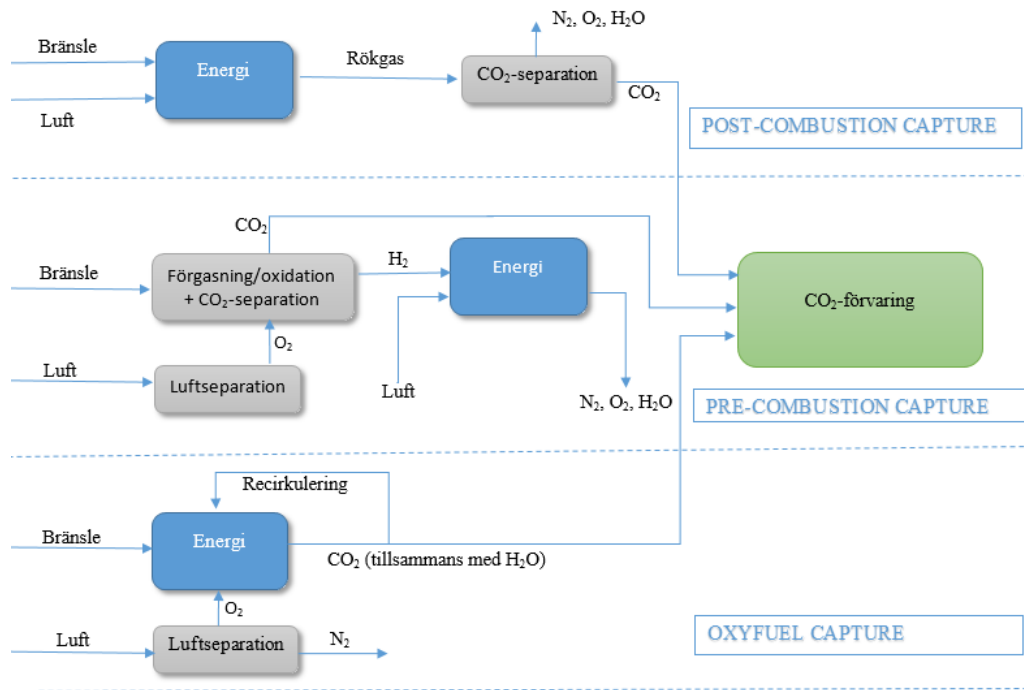
Om koldioxiden fångas in är det alltså möjligt att fortsätta tillgodogöra energi genom förbränningsprocesser utan att ge ett nettotillskott av koldioxid i atmosfären; är det dessutom biobränslen som förbränns kan det leda till ett negativt koldioxidbidrag. Då biomassan växer binder den CO_2 från atmosfären. Är det sedan möjligt att lagra koldioxid från förbränning av biomassa med antingen CCS eller CCU kan det ses som ett negativt CO_2 -utsläpp, se figur 1.



Figur 1: Olika typer av förbränning och deras nettoflöden av CO_2 . I fall A tas fossila bränslen upp ur jordskorpan och bidrar till ökade CO_2 -nivåer i atmosfären. I fall B förbränns biomassa och CO_2 släpps ut i atmosfären vilket sedan tas upp av ny biomassa, således är nettoökningen av CO_2 i atmosfären noll. I fall C tas fossila bränslen upp ur jordskorpan och CO_2 lagras sedan i jordskorpan med hjälp av CCS, nettoökningen av CO_2 i atmosfären blir här också noll. I fall D används biomassa som bränsle och lagras sedan med CCS, eftersom biomassan krävt CO_2 för att tillväxa bidrar denna metod således till en nettoökning av CO_2 i atmosfären som är negativ.

I kombination med CCS och CCU krävs dock en effektiv förbränningsanläggning med hög verkningsgrad som kan ge koldioxid och vatten som enda produktgaser. Fluidiserade bäddpannor är ett exempel på en sådan teknik som idag finns i olika vartioner bl.a: cirkulerande fluidiserade bäddpannor (CFB) och bubblande fluidiserade bäddpannor (BFB) [5]. De slog igenom till följd av energikrisen under 1970-talet som ett sätt att effektivt och relativt miljövänligt förbränna kol [6]. Idag är fluidiserade bäddpannor en del av konventionell energiteknik [6]. De har även en hög bränsleflexibilitet [5], en egenskap vars betydelse diskuteras vidare senare i rapporten.

Både CCS och CCU förutsätter också pålitliga och kostnadseffektiva metoder för att fånga in koldioxiden. Då både koldioxid och kväve är i gasfas ner till mycket låga temperaturer kräver de således stora mängder energi för att separeras via kondensation. Man brukar dela upp tekniker av Carbon Capture and Storage i tre kategorier, dess driftprinciper syns i figur 2. Post-Combustion Capture går ut på att låta luft och bränsle reagera och i efterhand separera CO_2 från resterande rökgaser. Vanligaste sättet är att använda sig av en vätskrubber med en aminlösning som absorptionsvätska. Man kan också separera bort kolet i ett bränslet innan bränsleomvandlingen som producerar energi. Det görs genom att förgasa och/eller delvis oxidera bränslet i syrgas och sedan separera bort CO_2 . Efter det används det vätgasrika bränslet för energiutvinningen, något som kallas för Pre-Combustion Capture. Den tredje metoden är Oxyfuel capture. Man separerar då istället inmatningsluften till syrgas och kvävgas och låter rökgaser recirkulera med syrgasen i bränsleomvandlingen. Detta medför att man kan kondensera ut vattnet från rökgaserna och på så sätt få en nästintill ren koldioxidström som sedan kan förvaras. Ett exempel på Oxyfuel Capture är en chemical looping combustion-anläggning (CLC) som använder sig av en syrebärare [7]. I en CLC-anläggning cirkulerar en metalloxid mellan ett luftflöde och den kammare där förbränning äger rum. I luftflödet binder syre till metalloxiden varefter den transporteras till förbränningskammaren där syret frigörs. På detta sätt kan rökgaserna ut från förbränningskammaren vara fria från kvävgas.



Figur 2: Tre alternativa CCS-tekniker

Vid alla förbränningsprocesser bildas aska av de komponenter som inte förbränns eller förångas. Studier som gjorts inom CLC-forskning visar att syrebäraren i en CLC-process kan reagera med förbränningsaskan [8], vilket kan påverka dess effektivitet och livslängd. Vid konventionell förbränning av bibränslen är i synnerhet alkali ofta ett problem genom sin reaktivitet och rikliga förekomst[9][10].

1.2 Syfte

Syftet med detta projekt är att efter inläsning på ämnet, samt experimentella studier, utveckla en metod för fastbränsleförsök i en fluidiserad bäddreaktor som arbetar under förhållande likt en CLC-anläggning. Ett stort fokus för projektet är att identifiera vilka egenskaper hos ett bibränsle i fastfas som är viktiga för att kunna utföra sådana experiment. Hur dessa bränslen sedan reagerar med ilmenit som bäddmaterial ska analyseras och utvärderas.

2 Teori

I denna del kommer en fördjupad teoretisk bakgrund presenteras för att ge en ökad förståelse av projektet. Det ges en kort redogörelse för CFB, CLC, syrebärare och hur biobränslen påverkas vid termisk upphettning.

2.1 Fluidiserade bäddpannor

Fluidiserade bäddpannor är idag vanligt förekommande i industriella anläggningar för att förbränna fasta bränslen, som t.ex. biobaserade bränslen [11]. I en fluidiserad bäddpanna tillåts bränslet, tillsammans med andra fasta partiklar i en bädd, exempelvis sand, kalksten eller syrebärare, fluidisera genom att förbränningsluft eller en annan gas blåses underifrån bädden samt från sidorna av kammaren. Resultatet av detta blir att processen genererar en förbränningskammare med hög omblandning samt en bra värmefördelning, vilket leder till en mycket effektiv värmetransport i förbränningskammaren [12]. Fluidiseringen av bädden innebär även att ett brett sortiment av bränslen, både gasformiga, vätskeformiga och fasta sådana, effektivt kan förbrännas [6].

Fluidiserade bäddpannor brukar ofta kategoriseras som en av två olika typer, bubblande fluidiserad bäddpanna (BFB) och cirkulerande fluidiserande bäddpannor (CFB) [6]. Skillnaden mellan dessa är förhållandet av volymsflödet av den fluidiserande gasen och bäddmaterialets partikelstorlek samt densitet. I en CFB är gasflödet tillräckligt stort för att skapa en turbulent ström som drar med sig både bädd- och bränslepartiklar upp i reaktorn medan i en BFB börjar bädden endast bubbla [13]. Följdaktligen kräver dock CFB en cyklonavskiljare som kan separera bäddpartiklarna från rökgaserna så att de återigen kan användas i förbränningsprocessen [13]. Fördelen med en CFB jämfört med en BFB är att den har en större värmefördelning.

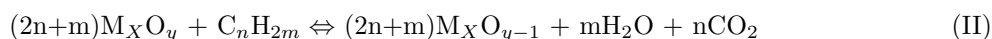
Det har pågått intensiv forskning på Chalmers med att kombinera en FBC-panna med syrebäraren ilmenit. I en av de pannorna som finns på Chalmers har den traditionsenliga silkasanden bytts ut mot just ilmenit. Dessa experiment har gett ett positivt utfall vilket lett till att det svenska elbolaget Eon testat det på deras fullstora kommersiella pannor. Detta gör exempelvis alkalis påverkan på ilmenit som forskningsområde högaktuellt [14].

2.2 Chemical Looping Combustion (CLC)

CLC är en process där två fluidiserade bäddar står i kontakt med varandra, en luftreaktor och en bränslereaktor [15], se figur 3. Namnet kommer från att en syrebärare, som oftast är en metalloxid, cirkulerar i anläggningen för att oxidera bränslet och på så vis frigöra dess energi. I den första reaktorn, luftreaktorn, kommer syrebäraren in i sin reducerade form och oxideras av den inströmmande luften enligt följande [2]:



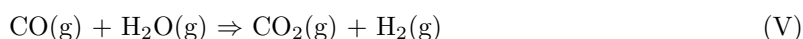
Den oxiderade metalloxiden tas sedan in i den andra reaktorn, bränslereaktorn, för att reagera med bränslet. Är bränslet i gasform bestående av kolväten reagerar det enligt [2]:



Är bränslet däremot i fast fas består det till en viss del av flykt som avgår i gasfas vid upphettning. Kvar blir fasta kolföreningar som kräver förgasning för att reaktion ska ske då en reaktion med endast fasta reaktanter är mycket långsam. För att kolet ska kunna förgasas krävs en måttlig närvaro av syre t.ex. i form av CO_2 eller H_2O . Förgasningsreaktionen sker huvudsakligen enligt [16]:

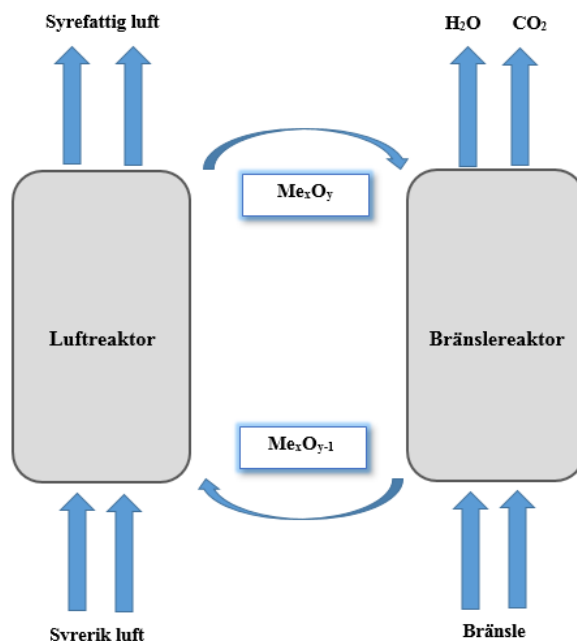


Förgasningsprodukterna CO och H_2 kan sedan reagera med syrebäraren. Även vatten-gas-skifts reaktionen sker i reaktorn enligt:



Den reducerade syrebäraren återförs sedan till luftreaktorn för att återigen oxideras enligt reaktion (I) och fortsätter cirkulera mellan de två pannorna. Detta resulterar i att bränslet aldrig kommer i kontakt med den inströmmande luften vilket gör att produkterna koldioxid och vattnet inte blandas ut med kväve

och eventuellt kvarblivet syre. De utströmmande rökgaserna från förbränningsreaktionen blir då endast koldioxid och vatten. En separation av dessa två komponenter görs genom att kyla ner rökgaserna så att vatten kondenserar och tas ut som en vätskeström medan koldioxiden förblir i gasfas, vilket är en enkel separation, speciellt om man jämför med en separation där kväve också är inblandat. Denna separation är en förutsättning för att CLC ska vara energieffektivt och genomförbart i industriell skala. [17]



Figur 3: Schematisk bild av CLC

I CLC har man mestadels använt sig av fossila bränslen i gasfas men i och med behovet av mer biobaserade bränslen, oftast i fast fas, vill man också utvidga området till förbränning av bränslen i fast form. Det medför dock en del svårigheter. Dels innehåller bränslena ofta komponenter som kan påverka utrustningen eller syrebärarna, men också att inmatningen av ett fast bränsle är betydligt svårare än ett bränsle i gas- respektive vätskefas då det ej går att pumpa in på samma sätt. Man har sett att oförbrända partiklar följer med syrebäraren och en separation av syrebärare och oförbrända partiklar är väldigt svår. [18]

2.3 Syrebärare

En syrebärare är en partikel som kan genomgå oxidations- och reduktionsreaktioner för att binda med, eller ge bort, syre. De består oftast av två delar, en aktiv metalloxiddel som står för reaktiviteten samt ibland en stabil och porös del som bidrar med ökad kontaktyta samt mekanisk stabilitet. Metalloxiddelen är antingen monometallisk och består av exempelvis järn(III)oxid, men den kan också vara en kombination av två eller fler metaller, exempelvis järn-manganoxider [19]. Exempel på vad den stabila delen kan bestå av är sepiolit och kiseldioxid (SiO_2) [19]. Det finns även syrebärare som järnmalm och perovskiter som existerar utan en sådan stabil del [20][21].

Syrebärare spelar en viktig roll i CLC då det är dess förmåga att enkelt oxideras av inkommande luft samt reduceras i kontakt med bränsle (se reaktionsformel I och II), som möjliggör CLC som process. Vid val av syrebärare är det alltså viktigt att ta hänsyn till hur väl en syrebärare kan uppfylla detta uppdrag i den miljö som förbränningen sker. Hög reaktivitet, hög mekanisk styrka, låg kostnad, god resistens mot kolavlagring samt lång livslängd är önskvärda egenskaper för syrebärare inom CLC och bidrar till en effektivare och klimatvänligare förbränning [19].

Idag finns det många syrebärare som används eller testas experimentiellt och som uppfyller ett flertal av de ovan nämnda kriterierna, bland annat nickeloxid (NiO/Ni), manganoxid ($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$), järnoxid ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$), kopparoxid (CuO/Cu) och ilmenit ($\text{Fe}_2\text{TiO}_3 + \text{TiO}_3/\text{FeTiO}_3$). Mangan är också vanligt förekommande i experiment men dess mekaniska stabilitet är ofta inte tillräckligt bra. Nickeloxid har en väldigt hög reaktivitet men ämnet är också giftigt vilket skapar problem [22]. Koppar har likt nickel en

väldigt hög reaktivitet men är ofta för mjuk, temperaturkänslig och relativt dyr. Järn är stabilt vid både hög fysisk påfrestning och höga temperaturer men är endast måttligt reaktiv. Ilmenit beter sig på ett liknande sätt. Därför har ilmenit blivit en vanligt förekommande syrebärare i olika forskningsprojekt då den är både billig och miljövänlig samtidigt som den är pålitlig och lättillgänglig [23] [24] [25]. Följaktligen beslutades det därför att ilmenit skulle användas som syrebärare även i detta projekt.

2.4 Bränslen

Vid förbränning finns det många olika typer av bränslen. Bränslen i gasfas är ofta väldigt rena från föroreningar, tekniskt enkla att förbränna och ger inte upphov till någon betydande mängd aska efter förbränning. Idag är den största källan till gasformiga bränslen fossil naturgas, även om produktion av förnyelsebart gasbränsle via förgasning och rötning växer också existerar. Det material som används för tillverkning av biogas kan tänkas vara restprodukter från skogsindustrin, organiskt avfall eller slam från reningsverk. En energivinst kan dock göras genom att förbränna dessa material i fast fas, utan ett förgasning/ rötningsssteg då det medför mindre spillenergi. Det hade varit möjligt att göra i en fluidiserad bäddpanna med CLC-teknik förutsatt att bränslet är relativt homogent och inte alltför stort. Vid sidan av den tidigare nämnda vinsten i energi hade detta lett till att koldioxiden hade kunnat fångas, vilket beskrivs i ovanstående stycken.

Förbränning av fast organiskt material som består av många olika komponenter påverkas på ett komplext sätt vid upphettning. Tre typer av termisk omvandling vid upphettning kan ske vid sidan av att vattnet i bränslet förångas; förbränning, förgasning och pyrolys [26]. Görs upphettningen med en indirekt värmekälla, upp till en temperatur av 200-760 °C och i frånvaro av syre kallas det för pyrolys [27] och ger upphov till flyktiga, brännbara gaser (kallade just "flykt" med ett samlingsnamn). En viss pyrolys av materialet föregår alltid både förgasning och förbränning [26]. Kvar efter pyrolysen blir icke-flyktiga kol-föreningar samt obrännbara komponenter. För att ett materialet ska förgasas krävs istället temperaturer på 480-1680 °C, beroende på typ av bränsle, och en måttlig mängd syre. Genom förgasningsprocessen kan de icke-flyktiga kolkomponenter som inte avgår vid en pyrolys reagera till brännbara gaser, så som syngas. Vid förgasning av biomassa i en fluidiserad bäddpanna används ofta temperaturintervallen 700-900°C [28][29]. Sker upphettningen i överskott av syre sker en exoterm förbränningsreaktion där värme avges och rökgaserna, förutsatt att fullständig förbränning sker, inte är brännbara.

De komponenter som varken förbränns, förgasas, förångas eller genomgår pyrolys blir en del av den aska som är kvar efter processen. Askans sammansättning beror i högsta grad på vilket bränsle som används. Fasta bränslen som är biobaserade lämnar ofta en mängd olika komponenter i askan som bl.a. kan bestå av föreningar med Ca, K, Si, Al, S, P och Cl [30]. Askan kan även delas in i flyg- respektive bottenaska som ofta har skild fördelning av de olika komponenterna. I flygaskan hamnar framförallt flyktiga komponenter som Cl och K. Alkali i askan är i synnerhet ofta ett problem genom sin reaktivitet och rikliga förekomst vilket dels kan påverka den anläggning som processen utförs i samt bäddmaterialet i en fluidiserad bädd[9][10].

Studier som gjorts inom CLC visar på att en syrebärare kan reagera med förbränningsaskan [8]. Det är välkänt att i synnerhet alkali kan bidra till agglomeration av den kiselsand som traditionellt sett har använts i fluidiserade bäddar [31]. Få undersökningar har gjorts med syfte att studera hur närvaron av alkali eller andra komponenter i askan påverkar syrebäraren, men det har noterats att alkali kan medföra både sintring av partiklarna och reaktioner med syrebäraren [32][33]. Inom konventionella anläggningar tillsätts kaolin i bäddmaterialet som ett sätt att förhindra den ökade agglomeration som uppkommer av alkali [34]. Huruvida detta förhindrar interaktionen mellan alkali och syrebärare i CLC är ett outforskat område. Dock har det även visats att förekomsten av alkali kan ha positiva effekter på förgasning av kol i CLC [32][35].

2.5 Utvärdering av experimentell data

För att kvantifiera mängden konverterad gas används gasomvandling (γ)[36]. γ är andelen CO₂ ut ur systemet dividerat med andelen utgående kolinnehållande gaser. Används CH₄ som reducerande gas erhålls:

$$\gamma = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO_2} + x_{CO} + x_{CH_4}}, \quad (1)$$

där x_i är fraktionen av komponent i i de utgående gaserna. När CO används som reducerande gas kan samma uttryck för γ användas med $x_{CH_4} = 0$. Omvandlingsgraden, X , av syrebäraren kan mätas som differensen mellan syrebärarens och en fullt reducerad syrebärarens massor dividerat med differensen mellan den fullt oxiderade och reducerade syrebärarens massor [36].

$$X = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}}, \quad (2)$$

där m är syrebärarens massa, m_{ox} är syrebärarens vikt i fullt oxiderat tillstånd och m_{red} är syrebärarens vikt i fullt reducerat tillstånd. Det är vanligt att använda den massbaserade omvandlingsgraden (ω) vilken är definierad som syrebärarens massa dividerat med massan av den fullt oxiderade syrebäraren [36].

$$\omega = \frac{m}{m_{ox}} \quad (3)$$

Detta innebär att för fullt oxiderad syrebärare är både $X = 1$ och $\omega = 1$ medan för en fullt reducerad syrebärare är $X = 0$ och ω varierar med syrebäraren, vanligtvis någonstans inom intervallet $0,96 < \omega < 0,99$. Vid användning av metan som bränsle kan ω beräknas genom massbalansen för reagerat syre och tidsintegralen av de utgående gasernas sammansättningar och under antagandet att ideala gaslagen gäller erhålls ekvation 4 [36].

$$\omega_i = \omega_{i-1} - \frac{pM_O}{RTm_{ox}} \int_{t_0}^{t_1} \dot{V}_{produktgas}(4x_{CO_2} + 3x_{CO} - x_{H_2})dt \quad (4)$$

När syntetisk gas används som bränsle beräknas ω enligt ekvation 5 [36].

$$\omega_i = \omega_{i-1} - \frac{pM_O}{RTm_{ox}} \int_{t_0}^{t_1} \dot{V}_{produktgas}(2x_{CO_2} + x_{CO} - x_{H_2})dt \quad (5)$$

Här är p trycket, M_O syrets molmassa, R ideal gaskonstanten, T temperaturen, $\dot{V}_{produktgas}$ volymflödet av torra gaser in i analysatorn och i index för varje uppmätt tidssteg. Då den använda analysatorn inte ger pålitliga mätningar för H_2 och det visat sig lättare att omvandla H_2 än CO görs antagandet att allt H_2 oxideras [37].

Vid förbränning av fast bränsle används kolomvandlingsgraden X_C för att beskriva omvandlingen [38].

$$X_C = \frac{m_C}{m_{totalt}} \quad (6)$$

Där m_C är massan av allt kol i gasfas vid tid t och m_{totalt} är den totala massan av allt kol i gasfas under en cykel. Massan av kol ut ur systemet beräknas genom integrationen av sammansättningen av de kolinnehållande produktgaserna under reduktionen.

$$m_C = \frac{pM_C}{RT} \int_0^t \dot{V}_{produktgas}(x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4})dt \quad (7)$$

Här är M_C molmassan för kol. Den totala massan kol ut beräknas på samma sätt fast från bränsleomvandlingens start till oxidationens slut.

$$m_{totalt} = \frac{pM_C}{RT} \int_0^{t_{totalt}} \dot{V}_{produktgas}(x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4})dt \quad (8)$$

Den normaliserade omvandlingshastigheten av kol med avseende på mängden kol initialt i reaktorn, r_w , definieras som:

$$r_w = \frac{dX_C}{dt} = \frac{\dot{m}_C}{m_{totalt}} \quad (9)$$

Den normaliserade omvandlingshastigheten av kol med avseende på mängden kol tillgängligt vid tid t , r , definieras som:

$$r = \frac{r_w}{1 - X_C} \quad (10)$$

I det här arbetet används r för att uttrycka omvandlingshastigheten av fast bränsle.

Vid början av bränsleomvandlingen i fast fas försvinner först flyktiga ämnen som inte är särskilt intressanta för beräkningen av omvandlingshastigheten av bränslet. I slutet av bränsleomvandlingen är det väldigt lite bränsle kvar och det är tveksamt om bränslet och syrebäraren fortfarande är väl blandat. För att få en så bra bild som möjligt av omvandlingshastigheten bortses därför de första och sista 30% av kolomvandlingen vid beräkning av medelvärde för omvandlingshastigheten, detta illustreras i figur 13. För varje cykel beräknas ett medelvärde inom intervallet $0,3 \leq X_C \leq 0,7$ för omvandlingshastigheten, sedan beräknas ett totalt medelvärde mellan alla cykler av samma slag.

3 Metod

För att möjliggöra de laborativa försöken krävdes att lämpliga bränslen identifierades och gick att införskaffa. Det krävdes även att laborationsuppställningen fungerade, att inga läckor fanns samt att ilmeniten var fluidiserad genom hela försöket. För att veta kapaciteten hos syrebäraren innan den exponerades för fast bränsle utfördes dessutom laborationer med metan respektive syngas som bränsle. Detta för att kunna tolka hur syrebärarens oxiderande förmåga var för ett bränsle som inte gav aska. Först efter att ovanstående punkter var avklarade kunde laborationerna med fast bränsle i reaktorn påbörjas.

3.1 Val av bränsle

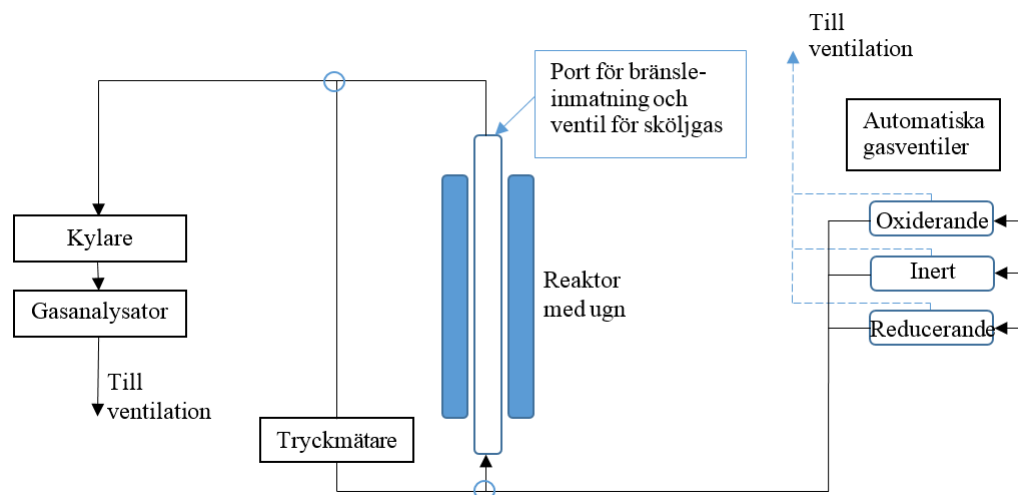
För att möjliggöra experimenten behövdes ett lämpligt bränsle. Målsättningen var att askan i slutändan skulle innehålla en hög koncentration av alkali. Då främst effekten av alkali skulle studeras var det vidare lämpligt att bränslet inte innehöll stora mängder av andra föreningar som kunde reagera med syrebäraren eller på annat sätt påverka effekten från alkali. Det var även fördelaktigt om bränslet hade en enhetlig fördelning av komponenter i alla de satser som skulle tillsättas reaktorn. Detta för att undvika oväntade effekter. För att möjliggöra effektiv inmatning i reaktorn krävdes det att bränslet var av liten storlek, men samtidigt att det hade tillräckligt hög densitet för att inte följa med gasflödet ut ur reaktorn och därmed inte komma i kontakt med syrebäraren. I uppstarten av projektet valdes kalium ut som lämplig alkali att studera, därför söktes bränslen med högt kaliuminnehåll. De bränslen som studerades var följande:

- Kaliumkarbonatkoncentrerade kulor:
Mjöl blandades med vatten som mättats av kaliumkarbonat. Massan rullades sedan till kulor av storlek mellan 3 och 7 mm i diameter. Kulorna doppades sedan i stearin för att stabilisera strukturen.
- Linfrön:
Både krossade och hela linfrön köpta i vanlig matvaruhandel med approximerat kaliuminnehåll 813 mg/100g enligt Livsmedelsverket [39].
- Algtabletter:
Algtabletter, ett kosttillskott från *Alg Börje*, mortlades och siktades inom ett storleksintervall av 63 - 250 mikrometer. Kaliuminnehåll 424 mg/100g [40].
- Torkad banan:
Färsk banan skars i tunna skivor och torkades sedan i ugn på 60 °C i 9 timmar för att sedan mortlas. Uppskattat kaliuminnehåll 1490 mg/100g [39].
- Solrosfrön:
Solrosfrön inhandlade i vanlig matvaruhandel mortlades till en storlek av ca 4 mm. Uppskattat kaliuminnehåll 690 mg/100g [39].
- Snabbkaffepulver:
Snabbkaffet mortlades ner och siktades till storleksintervallet av 63 - 250 μm och tillsattes sedan reaktorn. Uppskattat kaliuminnehåll 4000 mg/100g [39].
- Grillkol:
Tanken med grillkol var att kunna impregnera denna med alkali och kunna jämföra hur olika alkalikoncentrationer påverkar ilmeniten och dess verkningsgrad.

3.2 Laborationsuppställning

Laborationsuppställningen bygger på tidigare laborationer med fasta bränslen i en CLC-anläggning [16]. En schematisk bild för uppsättningen syns i figur 4. Försöken skedde i en 900 mm lång kvartsreaktor. 400 mm upp i reaktorn satt en porös kvartsdisk som utgjorde botten av den bädd av partiklar som skulle fluidiseras. Porositeten möjliggjorde gastransport igenom skivan samtidigt som bädden hölls uppe. Bädden i de olika försöken bestod av omkring 20 g ilmenit, den syrebärare som använts genomgående under detta arbete. Reaktorn var placerad i en ugn. I reaktorns topp och botten placerades två termoelement. Det undre mätte temperaturen några få cm under kvartsdiskan och det övre mätte temperaturen i den fluidiserade bädden. Gaserna från reaktorn leddes via en kylare för att kondensera bort vattenånga och därefter till en gasanalysator som gav fraktionerna av CO_2 , CO , O_2 , H_2 samt CH_4 i rökgaserna. Trycket över reaktorn mättes kontinuerligt under samtliga försök, delvis för att säkerställa fluidisering,

men också för att upptäcka om agglomeration hade påbörjats, ty detta hade medfört förändrat tryckfall. Alla temperaturer, gaskoncentrationer och flöden uppmättes varannan sekund.



Figur 4: Processchema över laboratorieuppsättningen

Under laborationerna var det eftersträvarvärt att de förhållanden som gäller i en industriell CLC-anläggning efterliknades. Syrebäraren skulle alltså cykliskt oxideras och reduceras. Till skillnad från en industriell anläggning, med två skilda kammare för syrebäraren, skedde detta endast i en kammare genom att gasflödet in i reaktorn skiftades mellan oxiderande och reducerande flöde. Under försök med fast bränsle tillsattes ingen reducerande gas, utan istället var det bränslet som skulle reducera syrebäraren. Bädden fluidiserades då av ett inert flöde. Syftet med det inerta flödet var att isolera effekten av reaktionen mellan syrebärare och bränsle, för att säkerställa att reaktionen inte skedde mellan bränsle och luft. Samtliga gasflöden reglerades m.h.a gasregulatorer. Som inert gas användes kvävgas (N_2) och som oxiderande gas användes 5 % syre i kvävgas. Detta var för att i en verklig CLC-anläggning finns troligtvis inte mer syre tillgängligt. Det reducerande flödet varierade vid olika laborationer. Mellan de oxiderande och reducerande faserna strömmade ett inert flöde genom systemet för att förhindra att oxiderande respektive reducerande element fanns kvar i systemet under motsatt fas vilket kunnat leda till missvisande resultat.

De ilmenitpartiklar som användes i laborationerna kom från en närliggande experimentrigg där de använts i en 100 kW CLC-anläggning. Partiklarna siktades till 90 - 180 μm storlek innan de användes.

3.3 Utförande av laborationer

Tre olika typer av laborationer utfördes. En med gasformiga bränslen för att kunna bedöma syrebärarens kapacitet, en annan för att studera de fasta bränslena innehållande alkali och ett sista utan syrebärare men med kvarts, SiO_2 , som bädd istället för ilmenit för att se hur det fasta bränslena reagerade utan närvaro av syrebärare.

3.3.1 Laboration med metan respektive syngas

Cyklerna med metan respektive syngas som reducerande gas genomfördes vid en temperatur på 950 °C. Under 6-9 cykler fluidiserades ilmenitbädden av varierande oxiderande, reducerande och inert gasflöde. Samtliga flöden hade ett totalflöde på 450 ml/min vid 1 atm och 20 °C. De inerta faserna kördes i 180 sekunder och bestod av kvävgas, medan de reducerande varade i 64 sekunder för syngas respektive 30 sekunder för metan. Den oxiderande fasen kördes tills dess att syrekoncentrationen i gaserna utifrån reaktorn återigen uppmättes till ungefär 5 %, något som tog mellan 900-1000 sekunder. Detta för att säkerställa att syrebäraren var fullständigt oxiderad till början av nästa cykel. Gaserna utifrån reaktorn analyserades och värdena sparades digitalt. För att uppskatta kapaciteten hos syrebäraren studerades mängden CO_2 , CO , samt CH_4 utifrån reaktorn. Den metan och syngas som fördes in i reaktorn antogs reagera till CO_2 vid fullständig förbränning och CO vid ofullständig. Genom att beräkna mängden CO_2

och CO, samt studera hur mycket CH₄ som omvandlats ut från reaktorn kunde således den syrebärande förmågan hos ilmeniten uppskattas.

3.3.2 Laboration med fast bränsle och ilmenit som bäddmassa

Laborationer med fast bränsle utfördes utan reducerande gas; reduktionen skulle istället komma av det tillsatta fastbränslet. För att åstadkomma en bättre förgasning av bränslena, samt i viss mån minska risken för agglomeration av partiklarna, påfördes även ett flöde på 450 ml/min, vid 1 atm och 100°C, av vattenånga till reaktorn. Det fasta bränslet matades in från toppen av reaktorn. För att underlätta att bränslet föll ner och blandades med den fluidiserade bädden sköljdes toppen av reaktorn igenom av kvävgas med ett flöde på 274,4 ml/min. Längden på den reducerande fasen varierade med bränslena och avgjordes med hjälp av värdena från gasanalysatorn. Då det bränsle som fanns i reaktorn använts upp och reduktionen var slut skedde ingen oxideringsreaktion av bränslet till koldioxid/kolmonoxid. Således ansågs syrebäraren vara helt reducerad då koncentrationen av CO/CO₂ som lämnade reaktorn började minska och närmade sig noll.

För att vidare studera de bränslen som fungerade att tillsätta reaktorn varierades olika laborationsparametrar som temperatur och ångflöde. Detta för att se om den termiska upphettningen av bränslet eller omvandlingshastigheten av bränslet påverkades. De temperaturer som testades var 900 °C, 950 °C och 970 °C. Ett försök helt utan ångflöde utfördes också vid 950 °C.

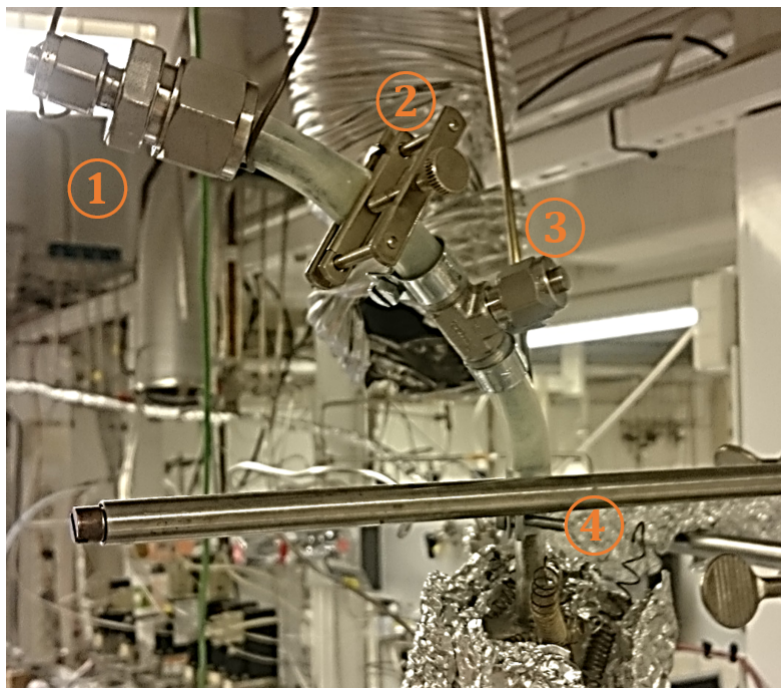
3.3.3 Laboration med fast bränsle och kvarts som bäddmassa

För att utföra ett försök utan närvaro av syrebärare byttes bädden i reaktorn ut mot 20 g kvarts siktad till 180-250 μm. Laborationen genomfördes sedan enligt ovanstående beskrivning för fasta bränslen vid 950 °C utan ångflöde. Detta gjordes för att undersöka hur bränslet fungerade vid pyrolysis.

4 Resultat

4.1 Val av fast bränsle

Det huvudsakliga problemet med de olika bränslena var då de skulle tillsättas reaktorn. Då slangen för inmatningen var 11 mm i ytterdiameter med olika skarvar på vägen in i reaktorn (se figur 5) var det nödvändigt att bränslet var litet, helst i pulverform. Reaktorn genomströmmades av ånga vilket ledde till att ånga även strömmade upp till inmatningsanordningen. Detta gjorde slangen fuktig vilket försvårade inmatningen av bränsle i pulverform. De flesta bränslena bildade en viskös sörja som fastnade i slangen, se tabell 1.



Figur 5: Inmatningsanordningen: Vid punkt 1 matas bränslet in i pulverform, detta stoppas av klämman vid punkt 2 som är stängd vid inmatning och öppnas när inmatningen förslutits mot omgivningen igen för att minimera gasläckage. Vid punkt 3 åker svepgasen in vilket hjälper bränslet nå reaktorn, punkt 4.

Tabell 1: Bränsletabell

Bränsle	Kommentar	Lämpligt bränsle
$KaCO_3$ -kulor	Stearinet smälte i inmatningen och klistrade sig fast i den vilket gjorde att inget bränsle nådde reaktorn. Försök gjordes även där det yttre lagret av stearin skalades av men då klumpade istället mjölet ihop sig vid kontakt med vattenångan.	Nej
Linfrön	Oljan i dessa gjorde att de till viss del klumpades ihop redan under mortling. Vid kontakt med kondensvatten satte de igen inmatningen och nådde således ej reaktorn.	Nej
Alg-tabletter	Pulvret gick att tillsätta i inmatningen och föll relativt lätt ned i reaktorn utan att lösas upp i vattenångan och klibba fast sig. Bränslet gav tydliga utslag vid analys av rökgaser från reaktion i reaktorn.	Ja
Torkad banan	Satte igen inmatningsmodulen vid kontakt med vattenånga och nådde således ej reaktorn.	Nej
Solrosfrön	Stötte på liknande problem som hos linfrön.	Nej
Grillkol	Likt algtablettorna nådde dessa reaktorn.	Ja
Snabbkaffe	Löste upp sig i kontakt med vattenångan och bildade en klibbig sörja. Kom ej ner i reaktorn.	Nej

Det första bränslet att testas var mortlade algtabletter. Pulvret gick att tillsätta i inmatningen och föll

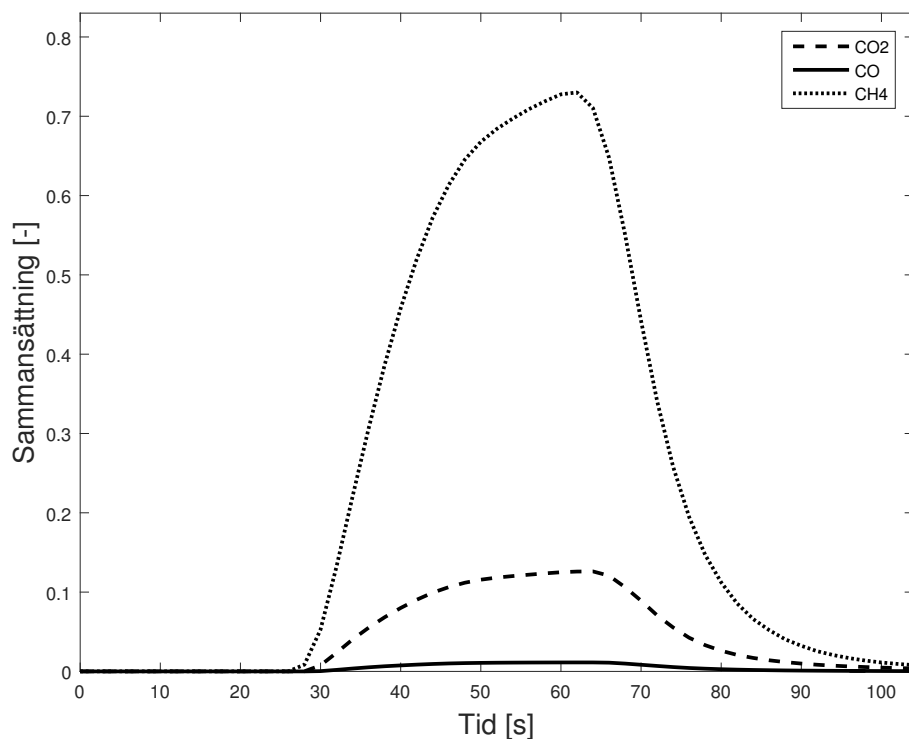
relativt lätt ned i reaktorn. Vid vissa satsar fastnade dock en betydande mängd i inmatningen på vägen ner i reaktorn. Nästa bränsle som testades var linfrön. Då de tillsattes fastnade de i fukten i slangen och klibbade fast längs slangväggarna. Samma problem uppstod med både torkad banan och kaliumkulorna. Näst gjordes försök på att tillsätta rent träkol för att undersöka om det var möjligt. Resultatet var ungefär som med algtabletterna, det mesta nådde reaktorn och reaktion kunde noteras med hjälp av gasanalysatorn. Tanken var att sedan impregnera kolet med alkali vilket hade lett till ett bränsle där det hade varit möjligt att själv kontrollera mängd och typ av alkali. Denna egenskap hade gjort det lättare att studera specifika effekter på syrebäraren. Då tiden var knapp i slutet av arbetet hanns detta dock inte med. De mortlade algtabletterna studerades sedan vidare då de visade sig vara lätta att tillsätta reaktorn.

4.2 Illustration av resultat

För att illustrera omvandlingen av de bränslen som tillsattes till reaktorn plottades sammansättningarna av rökgaserna mot tiden för den reducerande cykeln i gällande försöket. Då rökgaserna först passerade en kondensator har ingen vattenånga analyserats och därmed får de övriga gaser som når analysatorn en större koncentrationsandel.

4.2.1 Metacykler

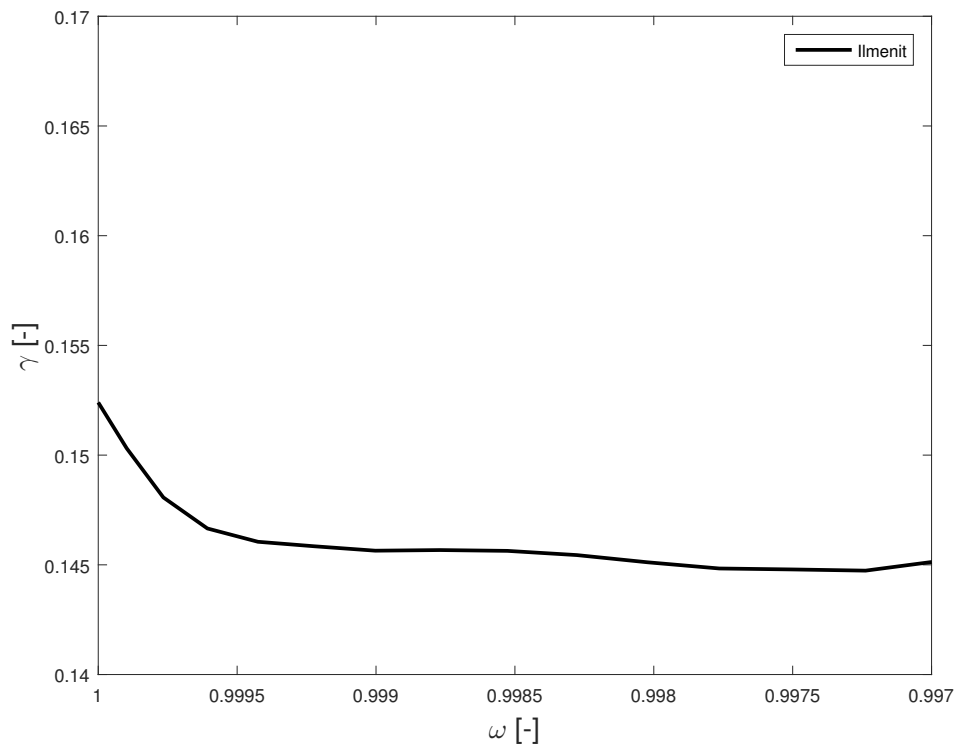
Figur 6 visar de utgående gasfraktionerna från försöket då ilmenit reducerades av metan för en cykel. Ett stort antal cykler genomfördes, men vissa av dem blev mindre lyckat genomförda då bl.a. läckage uppkom. Någon av de cykler som genomfördes någorlunda problemfritt har valts ut att presenteras. Bränsleventilen till reaktorn öppnas vid 0 sekunder och går att säkerställa med data från analysatorn. En ökning av CO_2 syns dock först efter 25-30 sekunder, kort innan överslaget till fasen med inert gas som skedde vid 30 sekunder. Fördröjningen beror på den uppehållstid som gasen har i systemet. Mängden CH_4 ökar snabbt i systemet medan CO_2 i jämförelse ökar långsamt. Det bildas även en mycket liten mängd CO under processen. Detta sker då majoriteten av metanen inte reagerar med syrebäraren under den korta perioden, utan flödar oförändrat genom reaktorn. Detta är i linje med tidigare resultat som visar att metan inte är särskilt reaktiv med järnbaserade syrebärare [36].



Figur 6: Sammansättningsprofil för reduktionsperioden av Ilmenit med metan som reducerande gas.

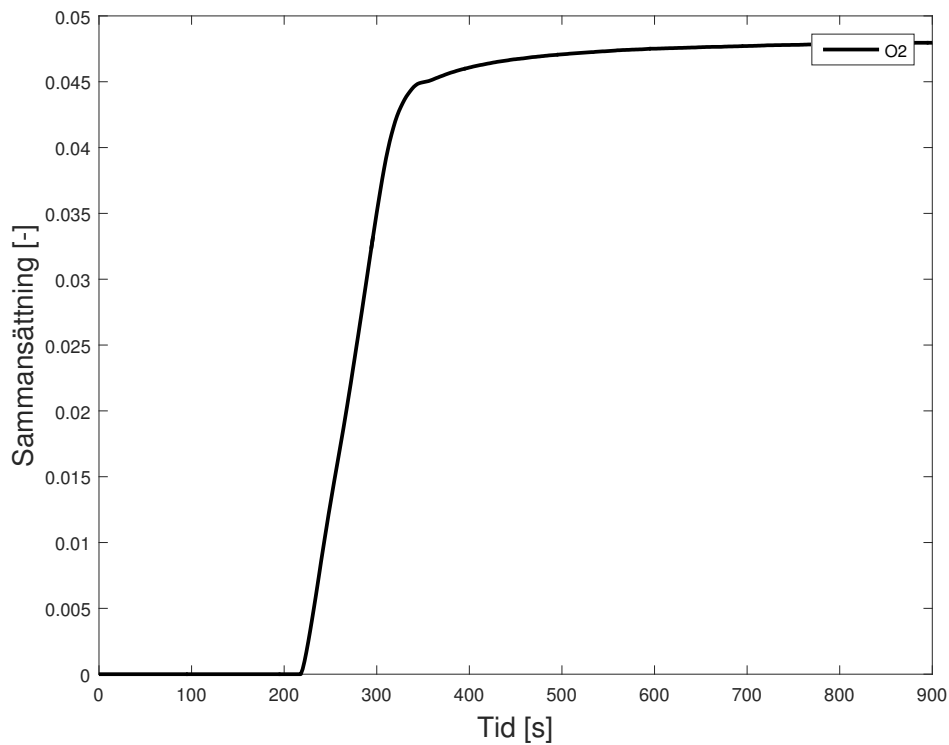
Figur 7 illustrerar gasomvandlingen, γ , som en funktion av den massbaserade omvandlingsgraden, ω , för reduktion av ilmenit med metan som bränsle. Även här är det en representativ cykel som illustreras. Det

går tydligt att se den låga reaktiviteten hos metan då maxvärdet av γ är i storleksordningen 15% och minskande, vilket innebär att majoriteten bränsle flödar genom reaktorn utan att reagera. Reaktiviteten hos syrebäraren minskar även under reduktionen som en konsekvens av att syret tillgängligt i reaktorn förbrukas. Omega faller till 0,997 vilket innebär att syre motsvarande 0,3% av syrebärarens massa reagerat med metanen. Detta stämmer bra överens med liknande försök vid 20°C högre temperatur [24].



Figur 7: Gasomvandling, γ , som en funktion av ω för ilmenit med metan som reducerande gas.

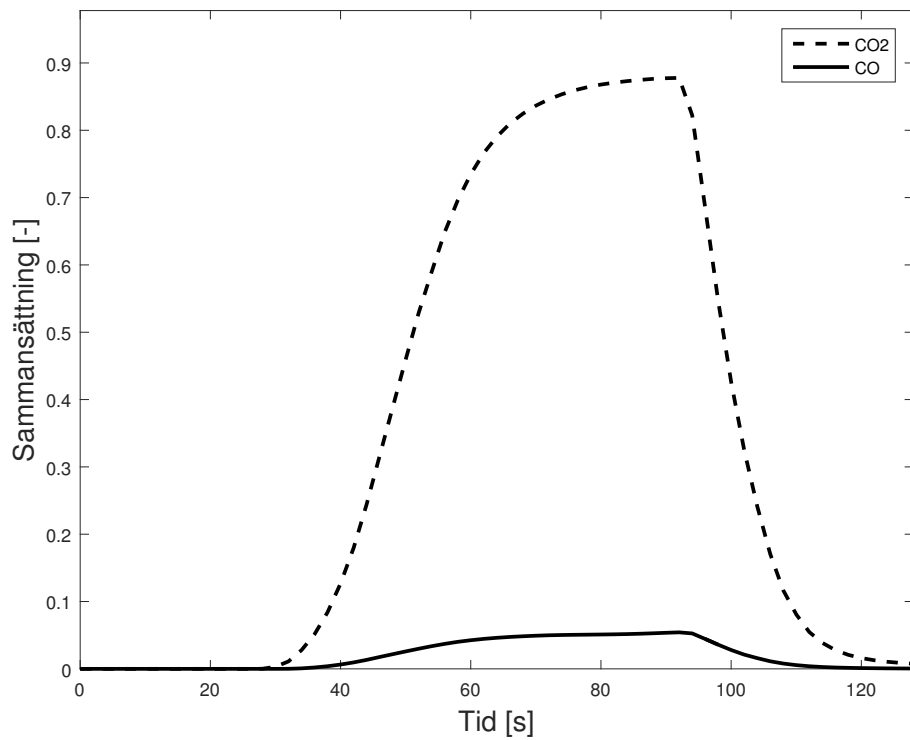
Efter omvandlingen av bränsle oxideras syrebäraren på nytt, i figur 8 illustreras en representativ oxidationscykel efter reduktion av syrebäraren. Vid reducering med syngas och fast bränsle har oxidationscykeln sett likadan ut som i figur 8. Oxidationen diskuteras därför inte vidare.



Figur 8: Sammansättningsprofil för oxidering av ilmenit med 5% syre i kväve. I föregående reduktioner användes metan som reducerande gas.

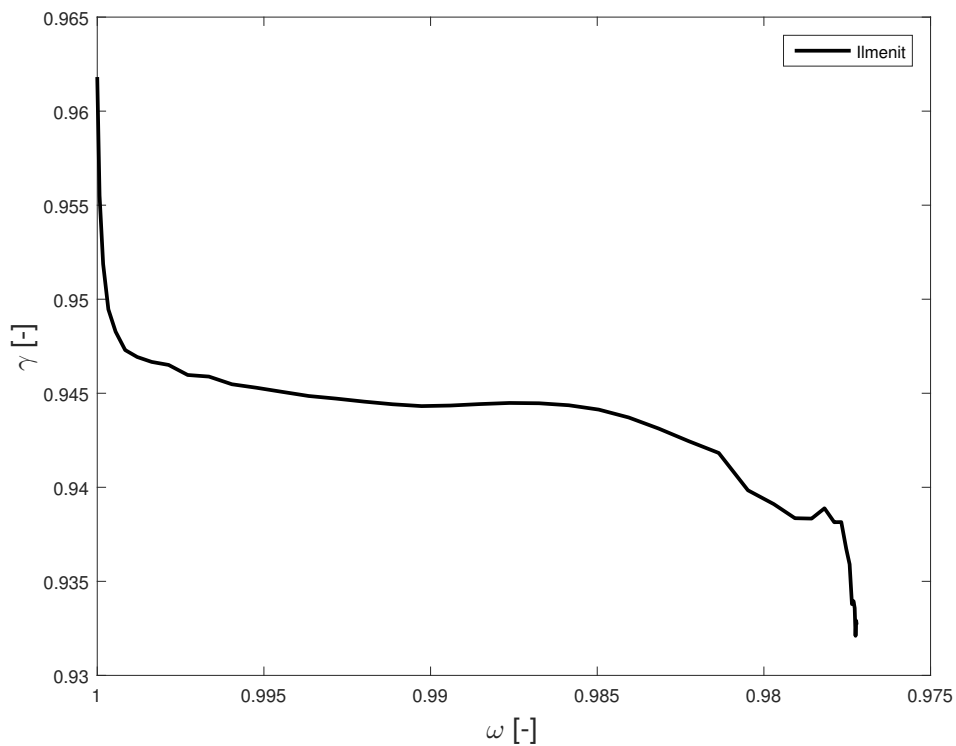
4.2.2 Syngascykler

I figur 9 visas utgående gasfraktioner vid reduktion av ilmenit med syngas som bränsle för en representativ syngascykel. Bränsleventilen öppnas vid 0 sekunder och likt försöket med metan noterades en fördröjning på grund av gasernas uppehållstid. Mängden CO_2 ökar snabbt medan en liten ökning av CO som ej reagerat uppmäts efter 35-40 sekunder. CO är alltså mycket reaktiv och omvandlas nästan direkt till CO_2 . Då mätningar på H_2 var opålitliga gjordes antagandet att allt H_2 oxiderades. Eftersom mängden CO som inte reagerat är låg bör antagandet inte ge en stor felmarginal.



Figur 9: Sammansättningsprofil för reduktionsperioden av Ilmenit med syngas som reducerande gas.

I figur 10 illustreras γ som en funktion av ω för reduktion av ilmenit med syngas som bränsle. Återigen är en representativ cykeln som illustreras. För reduktion med syngas är reaktiviteten hög och minskar relativt lite under reduceringsperioden. Omega faller här till ca 0,978, vilket innebär att syre motsvarande lite över 2% av syrebärandens massa har reagerat med syngasen. Även här stämmer resultaten bra överens med liknande försök [24].

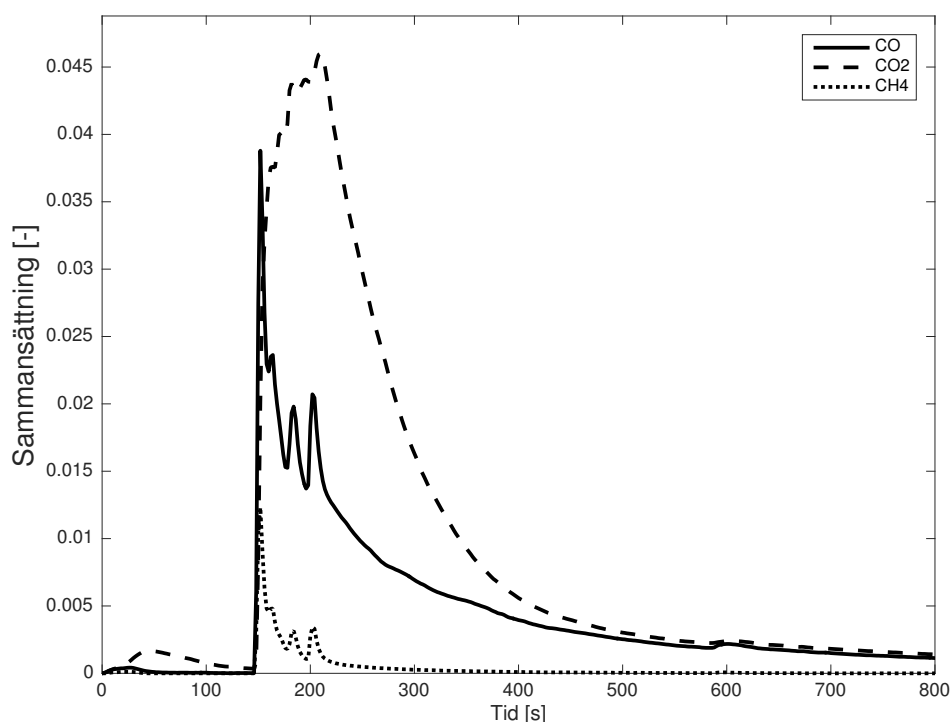


Figur 10: Gasomvandling, γ , som en funktion av ω för ilmenit när syngas används som bränsle.

4.2.3 Cykler med fast bränsle och ilmenitbädd

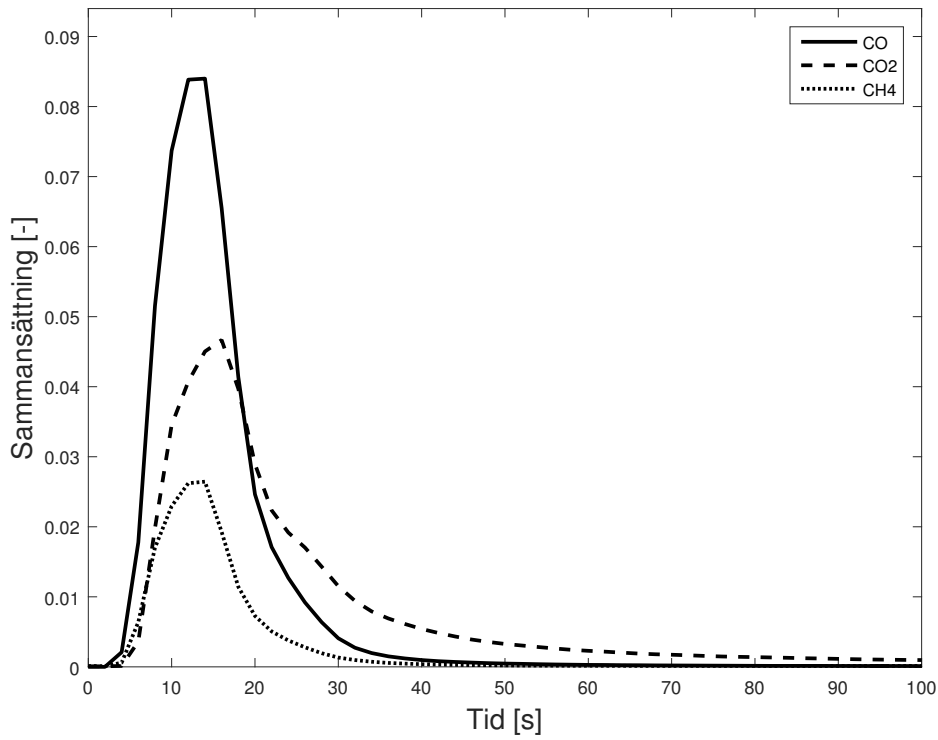
Som nämnts tidigare var det svårt att få in samma mängd fast bränsle i reaktorn vid varje cykel. Detta gjorde att plottarna för de olika cyklerna ser väldigt olika ut. För att ändå möjliggöra en illustration av resultaten har en plot valts ut som representerar resultaten någorlunda väl. Det har t.ex. gjorts med hjälp av laborationsjournalen där det noterats vilka cykler där bränslen fastnat halvvägs. De tendenser som vidare diskuteras i resultat och diskussion är saker som gått att se i alla plottar och är på så sätt gällande för alla cykler.

En cykel med kol som fast bränsle visas i figur 11. Som vid laborationerna med gascykler fanns det en fördröjning mellan tillsatsen av bränsle och utslag i analysatorn. Då tillsättningen av bränslet i detta fall inte går via en magnetventil, utan en mekanisk tillsättning i toppen av reaktorn, visas inte den exakta tidpunkten för start av reaktionen med fastbränsle. Istället börjar fraktionerna plottas då en halt av CO_2 , CO eller CH_4 noteras. Det syns en hög topp av CO i början av omvandlingen, detta kan antas vara den flykt som avgår genom pyrolys. Därefter tar det mycket lång tid för fraktionerna av CO och CO_2 att sjunka till 0. Det kan antas bero på att det finns mycket material, koks, i träkolet att förgasa, något som ger upphov till en stor andel CO_2 .



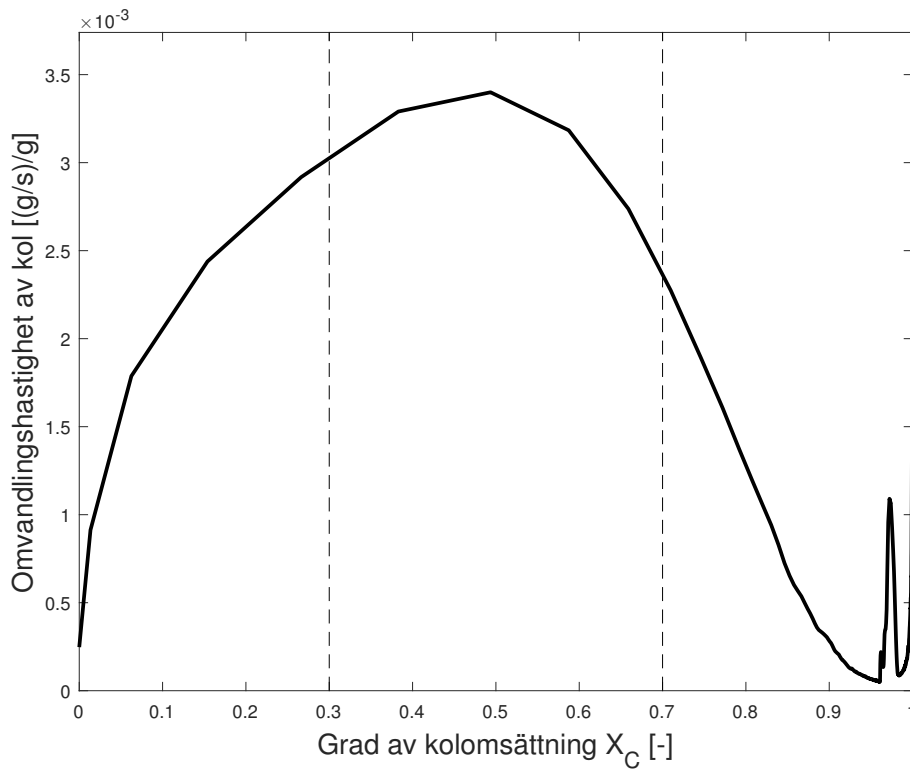
Figur 11: Sammansättningar av produktgaser vid försök med 0,1g kol vid 950°C med ånga i ilmenitbädd.

En cykel för ett försök med ånga och 0,1 g algtablett vid 950 °C illustreras i figur 12. Det syns att vid försöket med algtablett som bränsle blir det en blandning av CO_2 , CO och CH_4 i avsgaserna jämfört vid försök med CH_4 respektive syngas som bränsle där en enskild gas som dominerar. Det syns även att tiden för algerna att omvandlas till gaser är mycket kortare än för träkolet. Samma mängd bränsle tar mindre än en tiondel att så lång tid att omvandla. En förklaring till detta är troligtvis att algerna består av mycket mindre fast kolmaterial som kräver förgasning och desto mer flykt. Därför sker omvandlingsreaktionerna mycket fort.



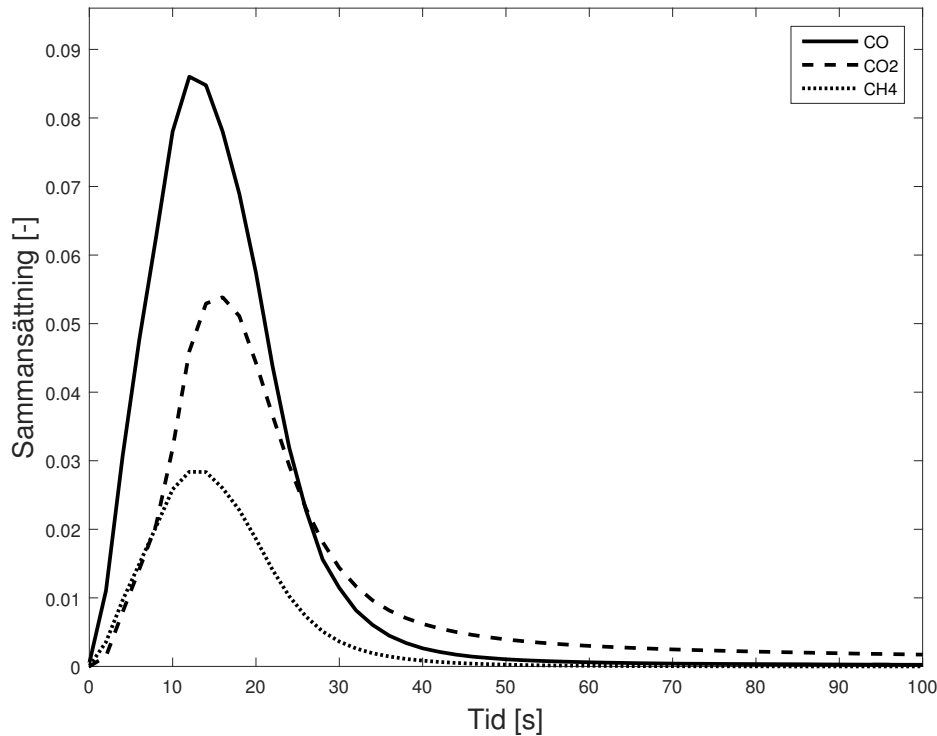
Figur 12: Sammansättningar av produktgaser vid försök med 0,1 g algtablett vid 950°C med ånga i ilmenitbädd.

Figur 13 visar omvandlingshastigheten av det fasta kol som finns i algtabletter till gaser under en cykel. Då $X_C = 1$ motsvarar allt kol som omvandlas i reaktorn under försöket, visar figuren variationen i reaktionshastigheter innan detta skett. De streckade linjerna markerar de 30 % i början och slutet som bortses från då ett medelvärde för omvandlingshastigheten räknas ut för de olika cyklerna enligt den teori som presenterades under rubrik 2.5. Resultatet av dessa beräkningar syns i tabell 2 och tabell 3.



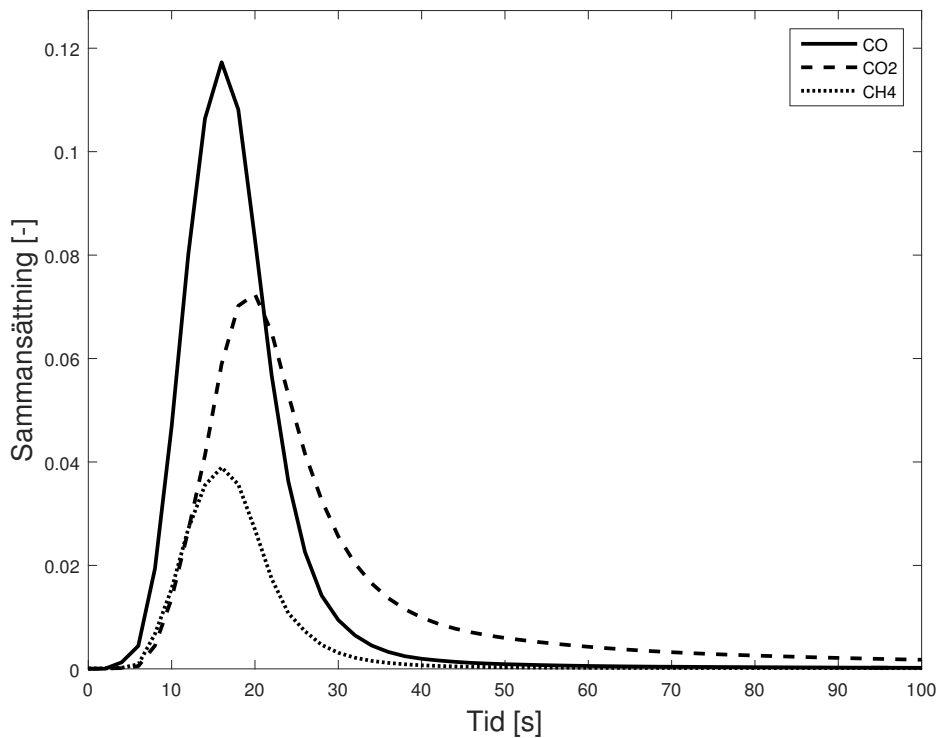
Figur 13: Kolomvandlingshastigheten, r , av 0,1 g algtablett för reaktion med ånga vid 950°C som funktion av X_C i ilmenitbädd.

I figur 14 syns hur reaktion sker med algtablett som bränsle vid 950°C utan ånga. Jämfört med försöket med samma parametrar fast med ingående ånga, är förhållandet mellan de olika gasfraktionerna ungefär lika. Det som kan noteras är att topparna är något bredare vid försöket utan ånga, det vill säga att det tar något längre tid för gaserna att lämna bränslet och nå gasanalysatorn då ångan inte är närvarande. Detta torde vara för att ångan underlättar förgasning. En tendens som är gemensam för alla de plottar för cyklerna vid försöket med algtablett vid 950°C och jämförelsen med respektive utan ånga är att CO_2 -toppen blir något mer utdragen då försöket görs med ånga. Detta kan antas visa att en viss förgasning av algerna sker med hjälp av ångan.



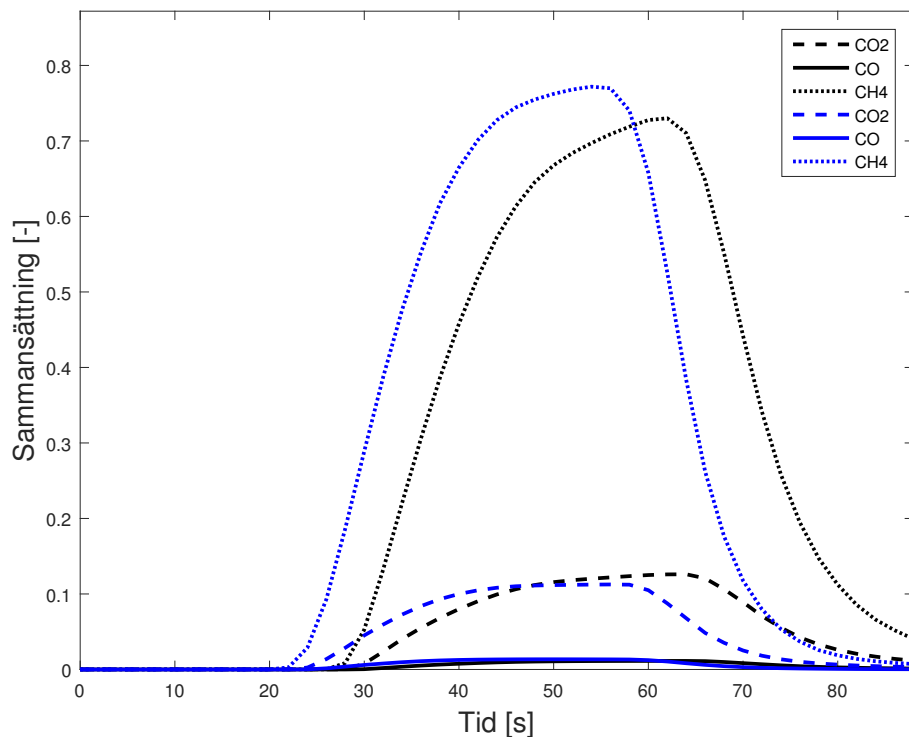
Figur 14: Sammansättningar av produktgaser vid försök med 0,1g algtablett vid 950°C utan ånga i ilmenitbädd.

Figur 15 visar det försök som genomfördes med algtabletter och ånga vid 900°C . Det syns inga nämnvärda skillnader mellan detta försök och det som utfördes med algtablett och ånga vid 950°C .



Figur 15: Sammansättningar av produktgasar vid försök med 0,1g algtablett vid 900°C med ånga i ilmenitbädd.

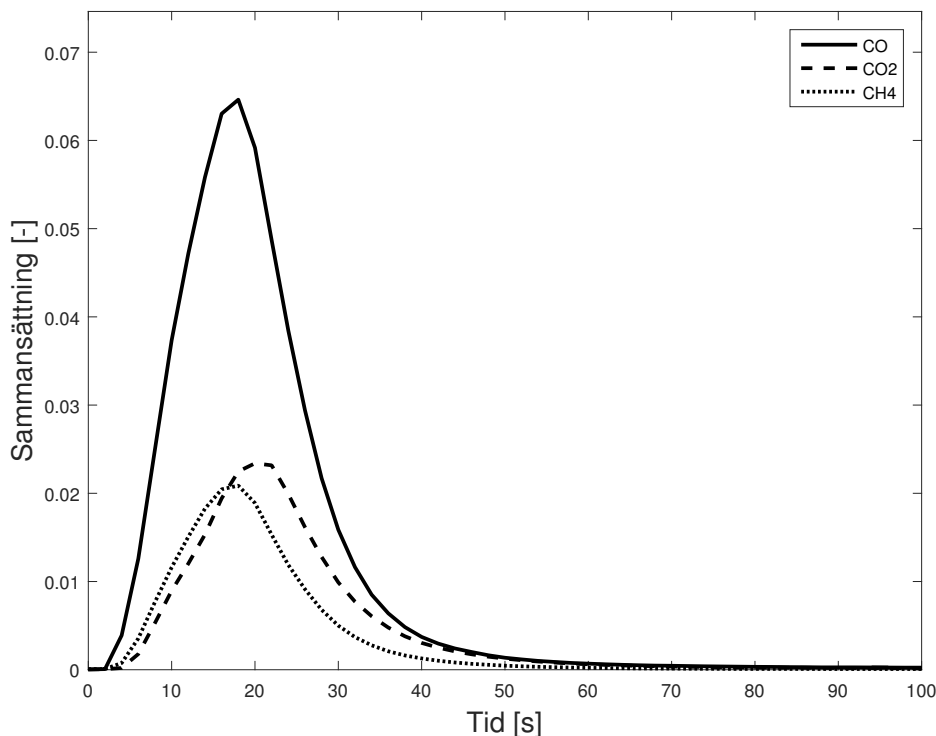
Efter experiment med algtablett utfördes test med metan för att kunna jämföra bäddmaterialets syrebärande förmåga med oanvänd ilmenit. En jämförelse av metacykler med oanvänd och använd ilmenit vid samma förhållanden illustreras i figur 16. Om tidsförskjutningen bortses från finns det ingen noterbar skillnad i sammansättningarna av produktgaserna, detta är gemensamt vid jämförelse mellan alla cykler. Experimenten med algtabletter verkar således inte haft någon effekt på ilmeniten, antingen för att för lite alkaliskt tillförts syrebäraren eller att alkalin inte påverkar den.



Figur 16: Sammansättningsprofiler för reductionsperioden av Ilmenit med metan som reducerande gas. Svart: Sista metacykel för ilmenit endast reducerad med metan. Blå: Sista metacykel för ilmenit använd vid algförsök.

4.2.4 Cykler med fast bränsle och kvartsbädd

I figur 17 syns resultat från det pyrolysförsök som utfördes med algtablett vid 950°C utan ånga. Det kan tydligt ses att det är mindre mängd CO₂ i förhållande till CO och CH₄. Detta är en följd av att det är kvarts och inte syrebärare som bädden består av, samt att ingen ånga tillförs reaktorn. Då inget syre är inbundet i bädden kan inte bränslet omvandlas till CO₂ i lika hög grad och utan ånga sker inte förgasningen av de fasta kolkomponenterna.



Figur 17: Sammansättningar av produktgaser vid försök med 0,1g algtablett vid 950°C utan ånga i kvartsbädd.

I tabell 2 redovisas omvandlingshastigheter av algtabletter under de olika förhållandena. För omvandlingen vid de olika temperaturerna då ånga och ilmenit använts syns ingen märkbar skillnad mellan omvandlingshastigheterna. Detta kan bero på att vid alla försök var temperaturerna för höga i reaktorn. Som nämnts i teorin sker vanligtvis förgasning av biomassa i fluidiserade bäddpannor vid 700-900°C [28][29].

Det finns en påtaglig skillnad mellan omvandlingshastigheten med och utan ånga vid 950°C och med ilmenit i bädden då ångan hjälper till att omvandla bränslet.

Det är ingen stor skillnad i omvandlingshastigheten för 950°C utan ånga med ilmenit- och kvartsbädd, då det inte sker mycket eller någon reaktion mellan ilmeniten och det fasta bränslet, utan ånga behövs för att underlätta reaktionen.

Tabell 2: Omvandlingshastigheter av algtabletter

Temperatur [°C]	Ånga	Bäddmaterial	Omvandlingshastighet, $r \left[\frac{g/s}{g} \right]$
950	Ja	Ilmenit	0,001381
970	Ja	Ilmenit	0,001427
950	Nej	Ilmenit	0,001004
900	Ja	Ilmenit	0,001466
950	Nej	Kvarts	0,000944

I tabell 3 redovisas omvandlingshastigheter för algtablett och kol under samma förhållanden. Omvandlingshastigheten för kol är mycket långsammare, vilket stämmer bra eftersom kol ofta består av en relativt stor del koks som är svårt att förgasa. Detta tyder på att algtablettarna till stor del består av flykt.

Tabell 3: Omvandlingshastighet av kol

Bränsle	Temperatur [°C]	Ånga	Bäddmaterial	Omvandlingshastighet, $r \left[\frac{g/s}{g}\right]$
Alg	950	Ja	Ilmenit	0,001381
Kol	950	Ja	Ilmenit	0,0001969

5 Diskussion

I detta stycke diskuteras val av bränsle, förbättringar till labbuppställningen, resultat och felkällor.

5.1 Val av bränsle

Bränslena valdes ut i första hand baserat på deras innehåll av alkali enligt livsmedelsverket. Detta var den egenskap som bedömdes vara mest intressant då syftet med försöken var att finna ett passande bränsle för att studera alkalis inverkan på syrebärare. Övriga egenskaper, så som bränsledensitet, storlek o.s.v var endast intressanta ur ett laborationstekniskt perspektiv, d.v.s krav på dessa egenskaper uppkom p.g.a att laborationsutrustningen såg ut som den gjorde.

Av de bränslen som visade sig innehålla alkali valdes linfrön, solrosfrön, algtabletter, torkad banan, grillkol, snabbkaffepulver och egenhändigt tillverkade kulor innehållande kalium. Dessa bränslen antogs alla vara enkla att skaffa fram och av lämplig storlek. Vidare valdes bränslen av bred karaktär och ursprung.

En övervägande del av de testade bränslena passade inte till vidare tester med den laborationsuppsättning som används under detta försök. Det i särklass största problemet var att ångan fuktade inmatningsmodulen, vilket resulterade i att ett flertal bränslen fick en degig konsistens och inte kunde matas in i reaktorn. Således skulle ett vattenavstötande bränsle vara en stor fördel.

Det bör poängteras att de bränslen som effektivt kunde tillsättas reaktorn (algtablett och grillkol) nådde den fluidiserade bädden trots att de var mortlade och siktade till liten storlek. Inget av dessa bränslen hade en distinkt hög densitet. Således är det möjligt att densiteten hos bränslet spelar mindre roll än vad som från början antogs.

Det ser ut som om algtabletterna till stora delar består av flykt. Det enklaste sättet att avgöra mängden flykt i ett bränsle är att göra ett försök som specifikt undersöker bränslets pyrolys. Det finns dock vissa andra kännetecken som tyder på ett flyktigt bränsle. I synnerhet längden av tidsspännet under vilket bränslets rökgaser avgår är en indikation. Ett bränsle som generellt innehåller lite flykt i förhållande till fasta kolkomponenter är kol. Figur 11, som visar försöket med kol som bränsle, understödjer hypotesen om att algtabletterna innehåller mycket flykt genom sin form. Först syns en ”spik” av flykt följt av långsam förgasning av koks. Figureerna 12, 14, 15 och 17, d.v.s försöken med algtabletter saknar alla den långsamma förgasningen. Läggs dessutom märke till den relativa likheten mellan kvartsförsöket (se figur 17) och de övriga algtablettförsöken.

5.2 Förbättringar till labbuppställningen

Ett flertal förbättringar kan göras av labbuppställningen för att möjliggöra tester med ytterligare bränslen eller förtydliga resultaten utan att öka komplexiteten av uppställningen nämnvärt. Uppställningen skulle förbättras avsevärt av en mer kompatibel ånggenerator. Den generator som har använts under dessa försök hade kapacitet att ta in 18 ml vätskeformigt vatten per timma, vilket i detta försök var långt mer än vad som var nödvändigt. Således skulle en mindre, mer precis ånggenerator vara positivt.

Ett flertal av de bränslen som testades blev kletiga i närvaro av vatten och satte igen slangarna i inmatningsmodulen, se figur 5. Det skulle alltså vara en stor vinst om kondens kunde förhindras i inmatningsmodulen. Detta skulle kunna ske genom att öka flödet av svepgas i inmatningen, så att ångan inte kan gå upp i inmatningsmodulen, eller genom att bygga någon typ av kylararrangemang vid inmatningsmodulen. Detta skulle dock vara omöjligt med den nuvarande utformningen på bränsleinmatningen.

Ett mer praktiskt tillvägagångssätt skulle kunna vara att byta ut alla silikonslangar i inmatningsmodulen (se figur 5) mot metallkopplingar. Dels skulle detta lösa problemet att bränsle fastnar i inmatningsmodulens skarvar, eftersom en metallkoppling har mycket små skarvar. Viktigare är dock att det skulle vara möjligt att dra ett värmeband utmed inmatningsmodulen och därmed hindra ånga från att kondensera där. Nackdelen med ett metallmunstycke skulle vara dess tyngd. Utskottet på vilket inmatningsmodulen ska fästas är, likt resten av reaktorn, gjort av kvarts vilket inte kan hålla uppe ett stort metallmunstycke. Någon typ av stödarrangemang skulle sannolikt krävas. Vidare skulle det uppvärmda munstycket kräva stor försiktighet när bränslet matas in.

I detta projekt utfördes flera cykler under omvandlingen av de gasformiga bränslena, algtabletterna och grillkolen. De olika cyklerna skiljde sig ofta markant från varandra då inte en enhetlig mängd bränsle gick

att tillsätta reaktorn. Därmed var det svårt att dra några slutsatser enbart baserat på sammansättningen av rökgaserna ut från reaktorn. Om ett större antal cykler hade genomförts hade det varit möjligt att dra generaliserade slutsatser och identifiera outliers i resultatet, men då endast 3-7 cykler gjordes med algtabletter som bränsle ansågs det inte vara tillförlitligt. Istället identifierades trender baserat på förhållande mellan fraktioner och tidsspänn. För att beräkna omvandlingshastigheterna för de olika resultaten togs dock ett medelvärde av alla cykler vilket gjorde att det gick att dra slutsatser därifrån.

5.3 Analys av Reaktorexperiment

I det här stycket jämförs och diskuteras de laborativa resultaten.

5.3.1 Jämförelse av kolpulverförbränning och algtablettförbränning

Det syns tydligt i tabell 3 att omvandlingshastigheten är nästan tio gånger högre hos algtabletterna än hos grillkol. Detta skulle kunna bero på att grillkol till största delen består av koks, d.v.s det innehåller mycket lite flykt. Det leder till en långsam omvandling. Algtabletterna, å andra sidan, innehåller mycket flykt, vilket innebär att endast en liten del av dem behöver genomgå fastfasomvandling. Vidare syns en skillnad i rökgassammansättningen. Algförsöken släppte främst ut CO medan rökgaserna från kolpulvret främst bestod av CO₂. Troligtvis beror detta på mängden flykt i bränslet. Algtabletterna ser ut att innehålla mycket flykt vilket avgår i form av CO, medan kolet genomgår förgasning till CO₂.

5.3.2 Jämförelse av försök med respektive utan ånga

Ett antal mönster kan utläsas ur tabell 2 och 3. Bland de mer påtagliga är hur tydligt omvandlingshastigheten av bränslet ser ut att bero av ångans närvaro. Det är tydligt att omvandlingshastigheten hos ilmenit utan ånga är lägre än om ånga är närvarande. Även försöket med kvarts utan ånga har en låg omvandlingshastighet. Troligtvis beror detta på att förgasningen av fastbränslet inte kan komma igång utan närvaro av ånga. Eftersom beräkningarna bakom omvandlingshastigheterna bygger på antagandet om att all flykt har lämnat bränslet innebär det att utan ångan fodras en reaktion mellan det fasta bränslet och det fasta bäddmaterialet. Detta går mycket långsammare än en reaktion där gas är närvarande. Detta illustreras även av figurerna 12 och 14 där det syns att omvandlingen var långsammare för försöket utan tillsättning av ånga.

5.3.3 Jämförelse av olika driftstemperaturer

Baserat på de beräknade omvandlingshastigheterna ser temperaturen i reaktorn ut att vara av underordnad betydelse. I tabell 2 syns att omvandlingshastigheten är maximal vid den lägst testade temperaturen, 900°C. Samtidigt ger 970°C en högre omvandlingshastighet än 950°C. Det finns inget tydligt mönster i dessa resultat, varför ytterligare försök behövs för att påvisa ett eventuellt beroende mellan förbränningstemperatur och omvandlingshastighet hos algtabletter. Det är möjligt att temperaturen i reaktorn inte påverkar förbränningshastigheten nämnvärt om temperaturen överskrider en viss punkt. Detta skulle kunna medföra att temperaturen är för hög i alla de utförda experimenten; normala drifttemperaturer för biobränsleförbränning är mellan 700 och 900°C. Anledningen till att temperaturen valdes så högt var för att efterlikna en CLC-anläggning. Om försök genomförts vid lägre temperaturintervall är det möjligt att det gått bättre att urskilja pyrolys respektive förgasning av algtabletterna.

5.3.4 Jämförelse av kvarts och ilmenit som bäddmaterial

Utifrån resultaten då ånga inte tillfördes reaktorn med kvarts som bäddmaterial kan slutsatser dras om pyrolysen av algtabletterna. Jämförs resultatet från kvartsbädden med motsvarande resultat då ilmenit användes som syrebärare under samma förutsättningar, 950 grader och utan tillförd ånga, synes att fraktionen CO₂ i rökgaserna är väsentligt mycket mindre med kvarts som bäddmaterial. Detta är troligtvis en följd av den försumbara syrebärande förmågan hos kvartsen. Att CO₂ fraktionen är hög med en ilmenitbädd trots att det inte finns någon tillsatt ånga tros komma av att ilmeniten reagerar med den flykt som frigörs och därmed avger CO₂. Troligtvis hinner algpulvret trilla ner till reaktorbädden innan det värmts upp till 700°C och på så sätt kan flykt och syrebärare reagera.

5.3.5 Jämförelse av ilmenit före och efter algexponering

Resultaten från de metacykler som utfördes på ilmeniten innan samt efter försöken med alger visade tydligt att algtablettorna inte hade påverkat ilmeniten nämnvärt. Tiden det tar för omvandlingen av bränslet samt förhållandet mellan sammansättningen i rökgaserna är i princip identiska om det bortses från förskjutningen. Detta tyder på att ilmenitens oxiderande förmåga inte har påverkats av komponenterna i algtablettorna. Dock har endast ett fåtal cykler genomförts vid varje försök (mellan 3-7 stycken) och samma ilmenit användes för fyra försök i rad. Det gör att ungefär 2,8 g algtablett har tillsatts till ett bäddmaterial av 20 g förutsatt att allt har nått syrebäraren. Detta ger troligtvis för lite föroreningar för att påverka syrebäraren. Det bör alltså utföras mer omfattande försök för att kunna dra slutsatser algtablettornas påverkan på ilmeniten. Det hade även varit intressant att undersöka eventuell påverkan med hjälp av SEM och XRD-analys, men det hanns inte med i detta arbete.

5.4 Felkällor

Ett problem med ovanstående laborationsutrustning var svårigheten att reglera ånggeneratoren. Det var lätt att reglera ångflödet ut mot atmosfären, men desto svårare att få ett exakt flöde när ångan kopplades till systemet. Detta beror gissningsvis på att systemet när det körs med gasflöden ger ett mottryck, vilket påverkar ånggeneratorns inställning. Dessutom krävde de utförda försöken endast ett litet ångflöde, vilket fick till följd att en liten avvikelse i den levererade ångan jämfört med inställningen gav ett relativt stort procentuellt fel.

Detta medförde framförallt en stor förlust av tid medan ånggeneratoren ställdes in till systemet, men det innebär också att, p.g.a att trycket i systemet kontinuerligt förändras, var varken ångflödet konstant eller exakt. Detta medför ett betydande fel eftersom gasskiftsreaktionens (V) jämvikt påverkas av mängden ånga. Detta medför att mätningen av CO_2 och CO inte kan betraktas som helt enhetlig. Detta, i sin tur, medför att koncentrationen flykt i bränslet, som bland annat bestäms m.h.a CO , påverkas. Å andra sidan är även metankoncentrationen i bränslet en indikation på mängden flykt, och den torde inte påverkas nämnvärt av andelen ånga i systemet.

Ett annat problem med laborationsutrustningen var det faktum att det är omöjligt att dosera den exakta mängden bränsle som i praktiken kommer i kontakt med syrebäraren. Dels var själva inmatningsmodulen problematisk då det fanns en del skarvar och kanter där bränslepartiklar lätt kunde fastna, i synnerhet om ånga kondenserade i modulen och fuktade väggarna. Vid sidan av detta fanns det också risk att bränslepartiklarna som hamnar i ett uppåt strömmande gasflöde blåser ut ur reaktorn och inte förbränns i syrebäraren. Dessa två effekter bidrog till att det inte gick att veta hur mycket bränsle som nådde syrebäraren vid varje provcykel.

Flera småfel med utrustningen och metoden kan även pekas ut, som tillsammans kan ha haft en större påverkan på resultaten. Exempel på dessa inkluderar:

- Mindre läckor i processen.
- På grund av dåliga mätningar av H_2 samt att H_2 är lättare att oxidera än CO gjordes antagandet att allt H_2 omvandlas.
- Syrebärarna oxiderades aldrig fullt ut då oxideringshastigheten minskades exponentiellt.
- Små mängder bränsle och syrebärare försvann då det hamnade utanför inmatningstuben samt fastnade i mätningebägaren/båten.
- Sintring skedde till viss del i botten och på kanterna av reaktorn, vilket ytterligare minskade mängden syrebärare i bädden.

6 Slutsatser

Algtabletter och kolpulver fungerade som bränsle då de visade sig ha acceptabel densitet och vara tillräckligt vattenavstötande.

K_2CO_3 -kulorna, linfrön, torkad banan, solrosfrön och snabbkaffepulver är alla olämpliga som provbränslen med den nuvarande försöksupställningen. Detta då de satte igen inmatningsmodulen då de blev våta.

Labbupställningen kan förbättras genom en för ändamålet bättre anpassad ånggenerator.

Algtablettorna innehöll mycket mer flykt än kolpulvret.

Gaserna ut ifrån reaktorn vid förgasning av algtabletter gav framförallt CO medans kolpulvret framförallt gav ut mer CO_2 .

Förgasningen av algtabletter går fortare än förbränningen av kolpulver. Detta då algtablettorna innehöll mer flykt.

Närvaron av ånga i experimentet ser ut att påverka omvandlingshastigheten hos algtablettorna såtillvida att närvaro av ånga medför en högre förbränningshastighet.

Algtablettornas aska hade ingen synbar påverkan på ilmenitens förmåga att oxidera bränslet under de utförda experimenten.

Källhänvisningar

- [1] IPCC. *Climate Change 2014 Synthesis Report Summary for Policymakers*. Genève: IPCC, (2014).
- [2] A. Lyngfelt, M. Johansson och T. Mattisson. *Chemical-looping Combustion-status of development*. Hamburg: 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9), (2008).
- [3] R. M. Cuéllar-Franca och A. Azapagic. "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts". I: *Journal of CO2 utilization* Vol. 9 (2015), s. 82–102.
- [4] E. Palm, L. J. Nilsson och M. Åhman. "Electricity-based plastics and their potential demand for electricity and carbon dioxide". I: *Journal of cleaner production* Vol. 129 (2016), s. 548–555.
- [5] J. Koornneef, M. Junginger och A. Faaij. "Development of fluidized bed combustion—An overview of trends, performance and cost". I: *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 33.1 (2006), s. 19–55.
- [6] S. N. Oka. *Fluidized Bed Combustion*. New York: Marcel Dekker, Inc., (2003).
- [7] J. Gibbins och H. Chalmers. "Carbon capture and storage". I: *Energy Policy* Vol. 36.12 (2008), s. 4317–4322.
- [8] M. Keller m.fl. "Interaction of mineral matter of coal with oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC)". I: *Chemical Engineering Research and Design* Vol. 92.9 (2014), s. 1753–1770.
- [9] B. Strömberg och S. Herstad Svärd. *Bränslehandboken 2012*. Stockholm: VÄRMEFORSK serviceaktiebolag, (2012).
- [10] S. Falcone Miller och B. G. Miller. "The occurrence of inorganic elements in various biofuels and its effect on ash chemistry and behavior and use in combustion products". I: *Fuel Processing Technology* Vol. 88 (2007), s. 1155–1164.
- [11] W. Soetaert och E. J. Vandamme. *Biofuels*. West Sussex: J. Wiley & Sons, (2009).
- [12] M. Pope, Evans och Robbins. *Fluidized-bed combustions*. New York: Access Science, McGraw-Hill Education, (2014).
- [13] M. Radovanović. *Fluidized bed combustion*. Berlin: Hemisphere Publishing Corporation, (1986).
- [14] C. Borg. *New type of bed material turbo charges combined heat and power plants*. Gothenburg: Chalmers Tekniska Högskola, (2015).
- [15] H. Leion m.fl. "Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers". I: *Fuel* Vol. 88.10 (2009), s. 1945–1954.
- [16] H. Leion, T. Mattisson och A. Lyngfelt. "Solid fuels in chemical-looping combustion". I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* Vol. 2.2 (2008), s. 180–193.
- [17] A. Lyngfelt, B. Leckner och T. Mattisson. "A fluidized-bed combustion process with inherent CO2 separation; application of chemical-looping combustion". I: *Chemical Engineering Science* Vol. 56.10 (2001), s. 3101–3113.
- [18] Y. Cao och W.-P. Pan. "Investigation of Chemical Looping Combustion by Solid Fuels. 1. Process Analysis". I: *Energy & Fuels* 20 (2006), s. 1836–1844.
- [19] J. Adánez m.fl. "Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion". I: *Energy & Fuels* 18 (2004), s. 371–377.
- [20] A. Abad m.fl. "Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier". I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* Vol. 6 (2012), s. 189–200.
- [21] R. Xiao m.fl. "Pressurized chemical-looping combustion of coal with an iron ore-based oxygen carrier". I: *Combustion and Flame* Vol. 157.6 (2010), s. 1140–1153.
- [22] Y. Chernova, A. Arita och M. Costa. *Carcinogenic metals and the epigenome: understanding the effect of nickel, arsenic, and chromium*. (2012).
- [23] P. Moldenhauer, M. Rydén och A. Lyngfelt. *Testing of minerals and industrial by-products as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor*. Chalmers Tekniska Högskola, (2012).
- [24] H. Leion m.fl. "The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion". I: *Chemical Engineering Research and Design* Vol. 86 (2008), s. 1017–1026.

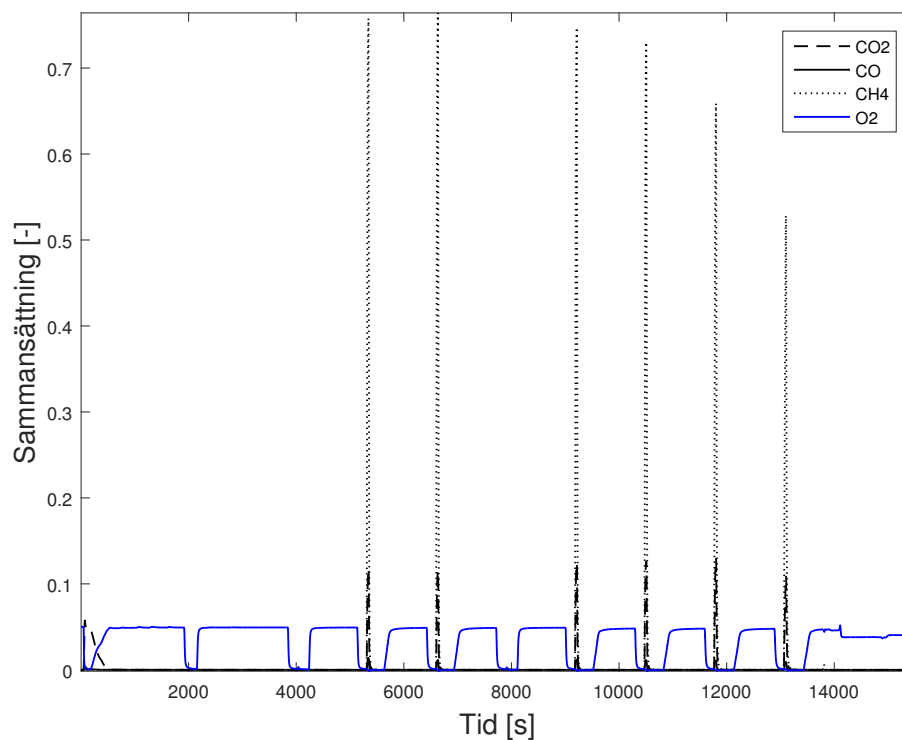
- [25] A. Abad, F. García-Labiano och P. Gayan. "Ilmenite as oxygen carrier in a Chemical Looping Combustion system with coal". I: *Energy Procedia* Vol. 4.2 (2011), s. 362–369.
- [26] V. Belgiorno m. fl. "Energy from gasification of solid wastes". I: *Waste management* Vol. 23.20 (2003), s. 1–15.
- [27] Technologies Council Gasification & syngas. *Gasification vs. Pyrolysis*. 2017. URL: <http://www.gasification-syngas.org/applications/gasification-vs.-pyrolysis> (hämtad 2017-05-02).
- [28] P. McKendry. "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies". I: *Bioresource Technology* Vol. 83.1 (2002), s. 55–63.
- [29] X.T. Lia m. fl. "Biomass gasification in a circulating fluidized bed". I: *Biomass and Bioenergy* Vol. 26.2 (2004), s. 171–194.
- [30] S. V. Vassilev m. fl. "An overview of the chemical composition of biomass". I: *Fuel* Vol. 89.5 (2010), s. 913–933.
- [31] A. Corcoran m. fl. "Ash Properties of Ilmenite Used as Bed Material for Combustion of Biomass in a Circulating Fluidized Bed Boiler". I: *Energy & Fuels* Vol. 28 (2014), s. 7672–7679.
- [32] H. Gu m. fl. "Iron ore as oxygen carrier improved with potassium for chemical looping combustion of anthracite coal". I: *Combustion and Flame* Vol. 159.7 (2012), s. 2480–2490.
- [33] H. Gu m. fl. "Chemical Looping Combustion of Biomass/Coal with Natural Iron Ore as Oxygen Carrier in a Continuous Reactor". I: *Energy & Fuels* Vol.25 (2011), s. 446–455.
- [34] K.O. Davidsson m. fl. "Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler". I: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), s. 5314–5329.
- [35] H. Ge m. fl. "Effect of co-precipitation and impregnation on K-decorated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier in Chemical Looping Combustion of bituminous coal". I: *Chemical Engineering Journal* Vol. 262 (2015), s. 1065–1076.
- [36] H. Leion, A. Lyngfelt och T. Mattisson. "Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion". I: *Energy & Fuels* Vol. 23.10 (2009), s. 2307–2315.
- [37] A. Abad m. fl. "Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion". I: *Chemical Engineering Science* Vol. 62.1-2 (2007), s. 533–549.
- [38] G. Azimi m. fl. "Experimental evaluation and modeling of steam gasification and hydrogen inhibition in Chemical-Looping Combustion with solid fuel". I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* Vol. 11 (2012), s. 1–10.
- [39] Livsmedelsverket. *Livsmedelsverkets livsmedelsdatabas version 2017-01-20*. 2017. URL: <https://www.livsmedelsverket.se/> (hämtad 2017-02-10).
- [40] Bodystore. *Alg-Börjes algtabletter*. 2017. URL: <http://www.bodystore.com/algtabletter> (hämtad 2017-01-31).

7 Bilagor

Här nedan följer de rökgasdata som gavs av försöken med metan och syngas samt de tabeller över de vikter som uppmättes vid försöken samt sammansättningarna i rökgaserna ut från respektive bränsleförsök.

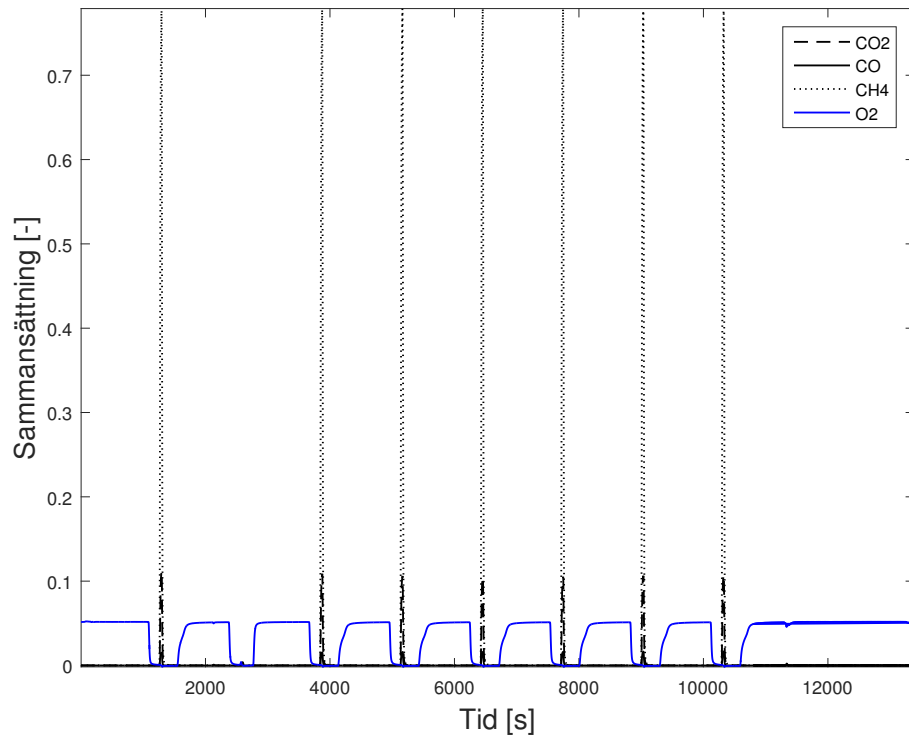
I de fall där kommentarer så som "behövde upprepas" nämns i vikttabellerna gäller vikten för det mer lyckade försöket. Dessa har vanligen uppkommit pga att första doseringen inte nådde reaktorn eller att det varit problem med ventilerna som reglerar mellan oxiderande och inert flöde.

7.1 Metan vid 950°C i ilmenitbädd



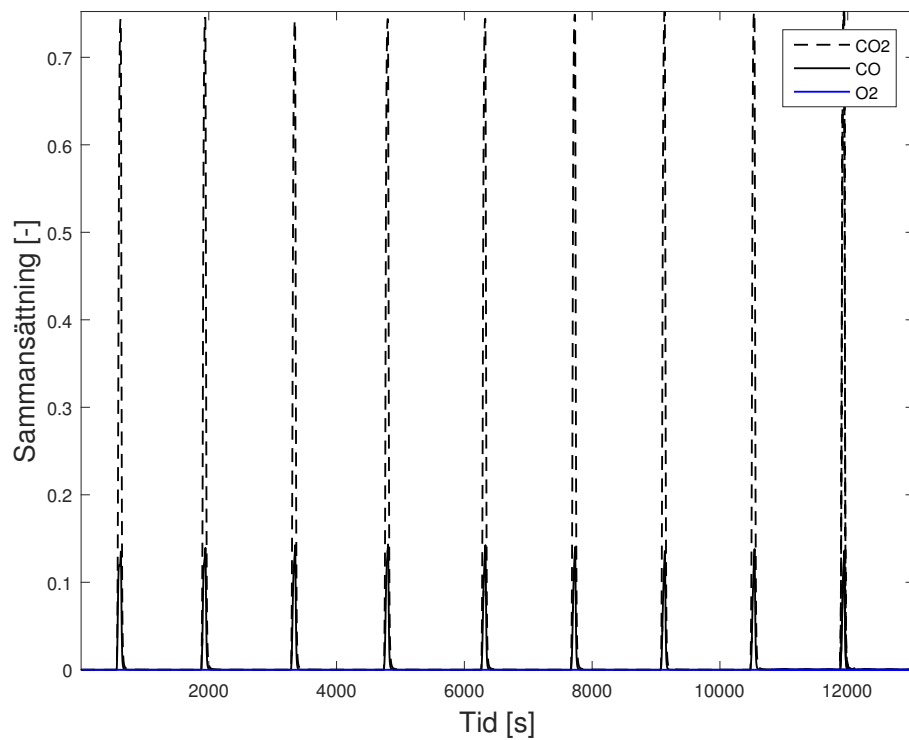
Figur 18: Sammansättningar för test med metan vid 950°C ilmenitbädd.

Figur 19 visar hur sammansättningarna i rökgaserna varierar då metan använts efter att ilmenitbädden använts till algtablettförsöken.



Figur 19: Sammansättningar för test med metan vid 950°C ilmenitbädd använd till test av algtabletter.

7.2 Syngas vid 950°C i ilmenitbädd



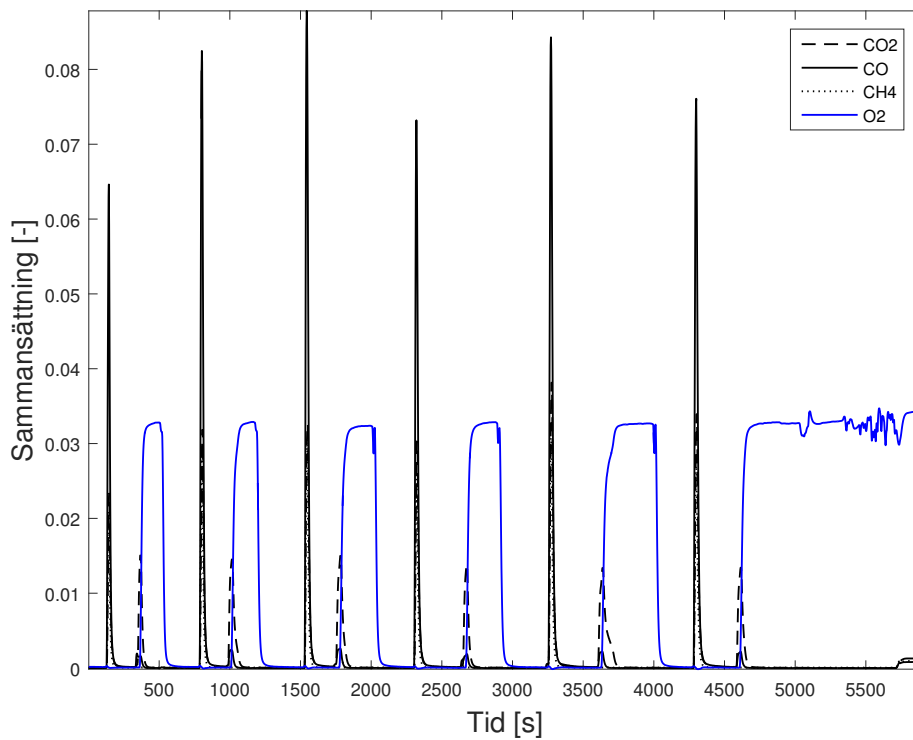
Figur 20: Sammansättningar för test med syngas vid 950°C ilmenitbädd.

Upptäcktes sent under försöket i figur 20 att analysatorn inte mätte syresammansättningen. Dock har syrebäraren till synes oxiderats som vanligt och felet tros bero på något annat.

7.3 Algtabletter vid 950°C i kvartsbädd utan ånga

Tabell 4: Vikttabell för algtabletter vid 950° C i kvartsbädd utan ånga

Försök	Vikt (g)	Kommentar
1	0,100	Mycket av det som vägdes upp spilldes utanför eller fastnade i inmatningen
2	0,101	
3	0,100	
4	0,100	
5	0,100	
6	0,100	

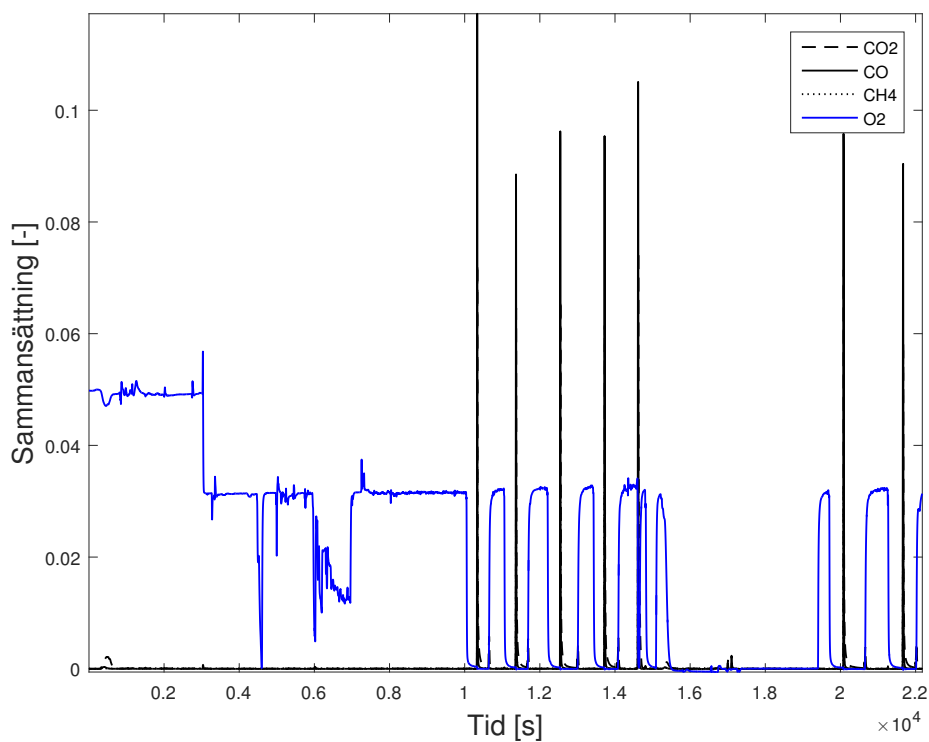


Figur 21: Sammansättningar för test med algtabletter vid 950°C utan ånga i kvartsbädd.

7.4 Algtabletter vid vid 900°C i ilmenitbädd med ånga

Tabell 5: Vikttabell för algtabletter vid vid 900°C i ilmenitbädd med ånga

Försök	Vikt (g)	Kommentar
1	0,100	
2	0,099	Ångflödet höjs då detta var något lågt
3	0,102	
4	0,103	
5	0,112	Råkade köras under oxiderat flöde och ska således inte räknas med
6	0,098	Problem uppstod med ånggeneratorn men lyckades lösas
7	0,097	



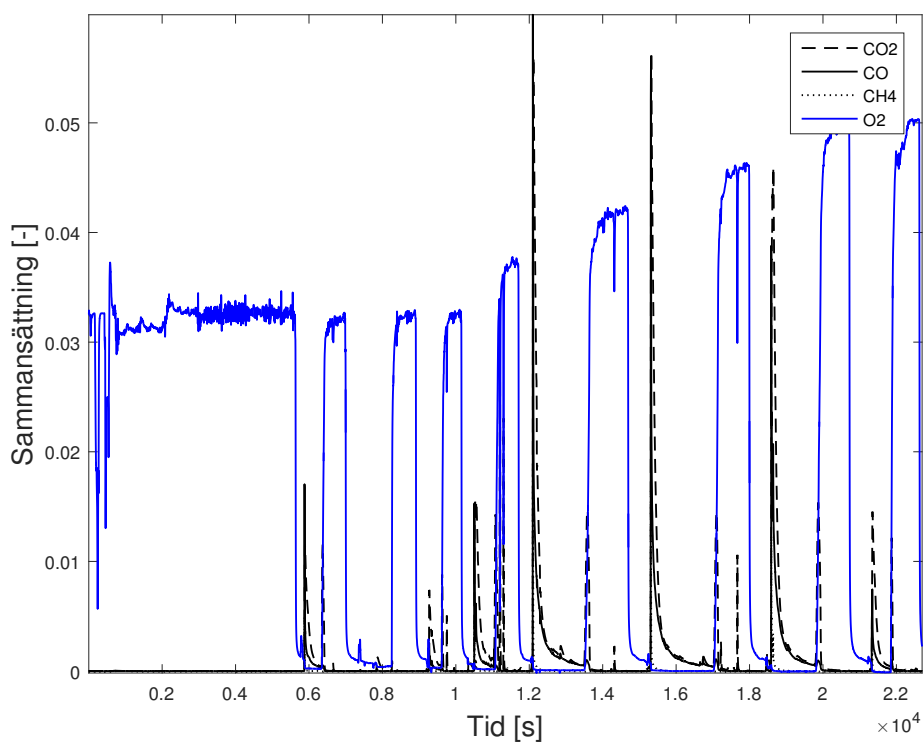
Figur 22: Sammansättningar för test med algtabletter vid 900°C med ånga i ilmenitbädd.

7.5 Grillkol i ilmenitbädd med ånga vid 950°C

Tabell 6: Vikttabell för grillkol i ilmenitbädd med ånga vid 950°C

Försök	Vikt (g)	Kommentar
1	0,100	
2	0,100	Behövde upprepas då majoriteten av grillkolet blåstes bort
3	0,109	
4	0,099	
5	0,103	
6	0,100	
7	0,101	

Under uppvärmningen med grillkol (se tabell 6) stängdes syrgasflödet plötsligt av under uppvärmning av ugnen som omger reaktorn, detta berodde dock på mänsklig faktor och åtgärdades så fort det upptäcktes.



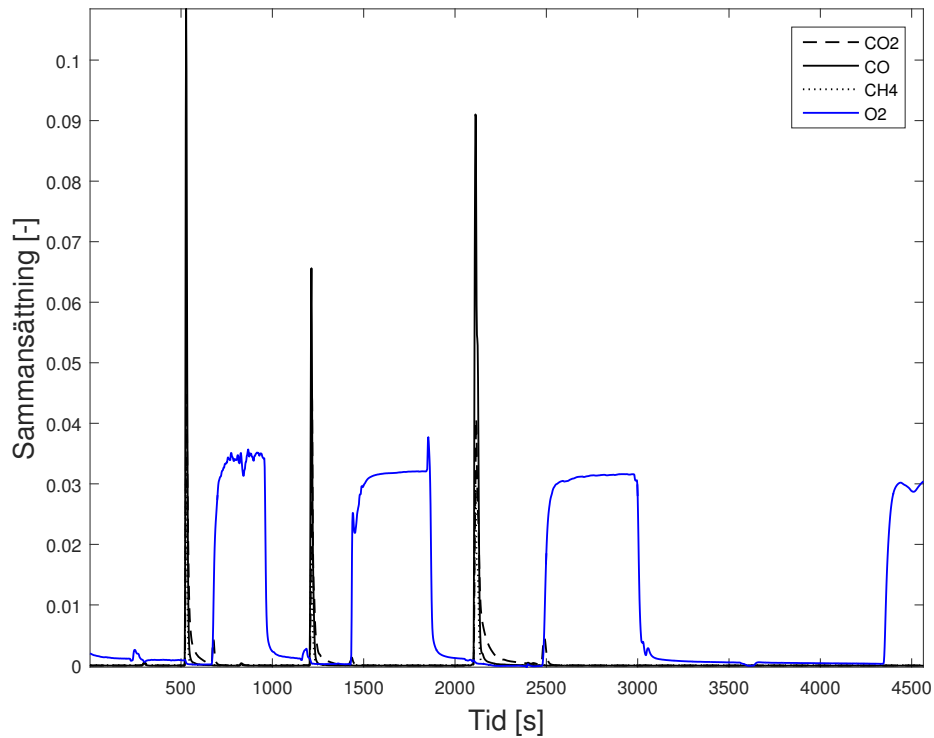
Figur 23: Sammansättningar för test med kolpulver vid 950°C med ånga i ilmenitbädd.

Eventuellt kan en läcka vid svepgasen ha uppstått då syrenivån successivt ökade tillbaka till 5%, detta illustreras i figur 23.

7.6 Algtabletter vid 970°C i ilmenitbädd med ånga

Tabell 7: Vikttabell för algtabletter vid 970°C i ilmenitbädd med ånga

Försök	Vikt (g)	Kommentar
1	0,100	Upprepades direkt utan oxidationscykel emellan då all algtablett fastnade på väggarna i inmatningen och således inte nådde reaktorn.
2	0,100	
3	0,106	
4	0,099	Efter försök 4 upptäcks bubblor i vatteninmatningen och ångflödet är borta. Försöken avbryts därför härefter.

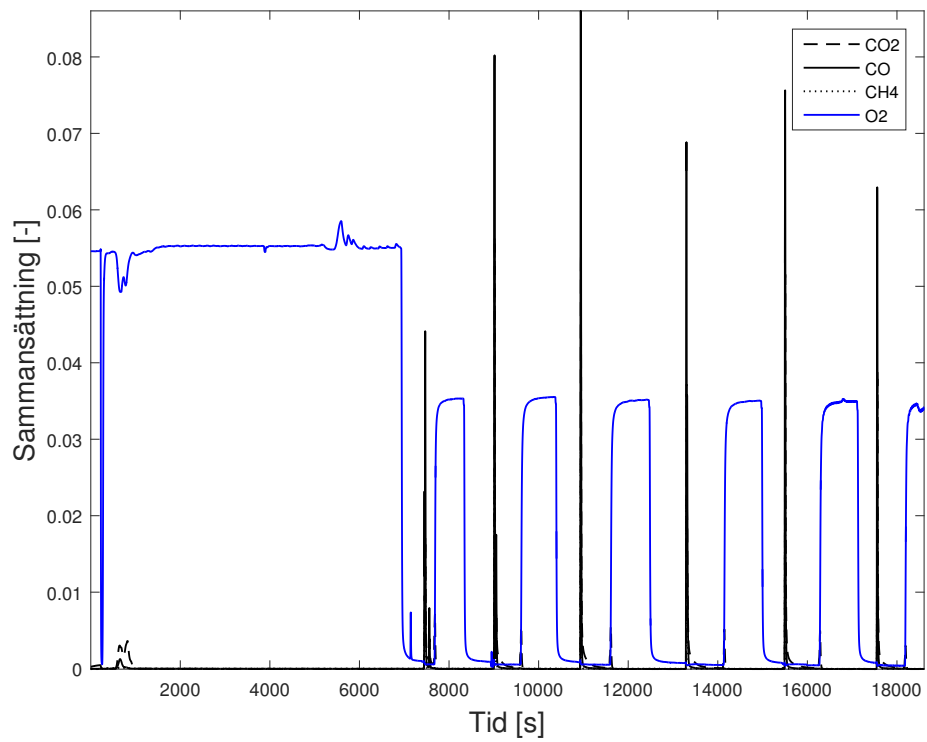


Figur 24: Sammansättningar för test med algtabletter vid 970°C med ånga i ilmenitbädd.

7.7 Algtabletter vid 950°C i ilmenitbädd utan ånga

Tabell 8: Vikttabell för algtabletter vid 950°C i ilmenitbädd utan ånga

Försök	Vikt (g)	Kommentar
1	0,100	Lite fastnad på vägen ner i reaktorn men det mesta går ner
2	0,101	
3	0,100	
4	0,101	
5	0,102	
6	0,100	



Figur 25: Sammansättningar för test med algtabletter vid 950°C utan ånga i ilmenitbädd.