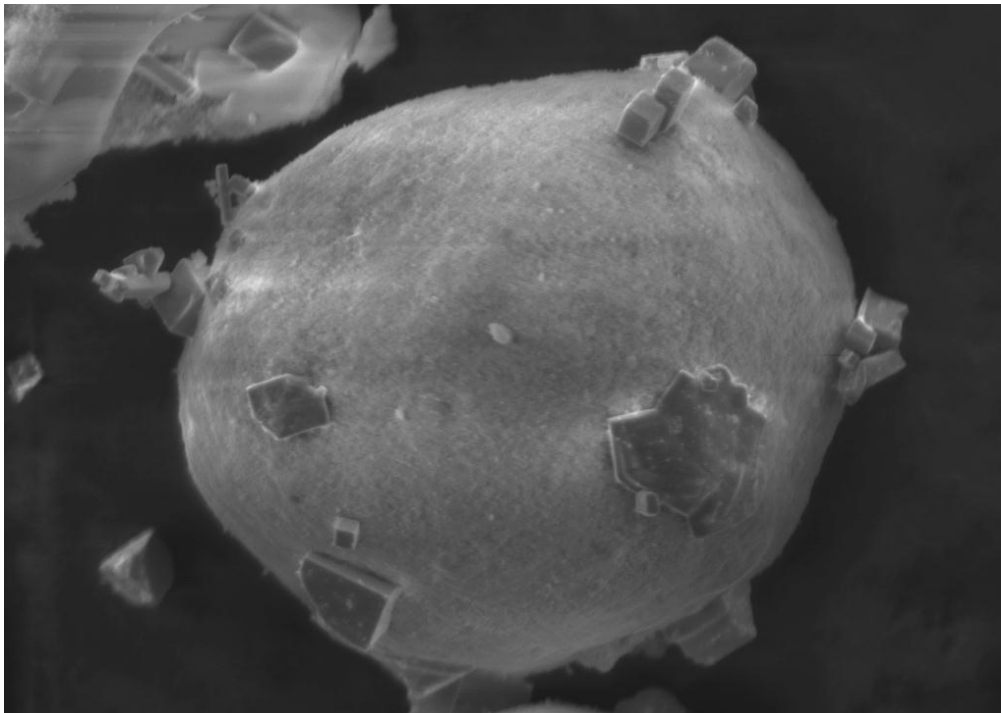




Interaction between oxygen carriers and ash components in a CLC process

Syrebärares interaktion med askkomponenter i en CLC process

Kandidatarbete inom Kemiteknik och Kemiteknik med fysik.

Rikard Edland, Anna Högberg, Tove Karlsson, Robert Larsén, Anna Östberg, Martin Östergren

Institutionen för Kemi- och Bioteknik

Handledare: Henrik Leion, Mehdi Arjmand och Martin Keller

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2012

Kandidatarbete KBTX01-12-12

Abstract

One of the main reasons for the Earth's increasing temperature is the amount of carbon dioxide emissions, it is therefore imperative to reduce these. The emissions are mainly derived from combustion processes. An important method for reducing the emissions is to separate carbon dioxide from the exhaust, in order to store the carbon dioxide in the ground. A way to avoid emissions from combustion is a method called Chemical Looping Combustion (CLC). The method uses metal oxides (oxygen carriers) to transport oxygen to a fuel reactor where the fuel is oxidized and the metal oxide is reduced. The oxygen carrier is then regenerated with air in a separate reactor. The flue gas from the fuel reactor consists almost entirely of carbon dioxide and water, where the water may be condensed and pure carbon dioxide collected.

Some oxygen carriers are mixed with a carrier material, which improves the stability and thermal properties of the oxygen carrier. Both gaseous and solid fuels may be used in a CLC process. As a result of higher ash content of solid fuels, this study focus on whether ash components associated with different ashes react or agglomerate with the oxygen carriers. It is also important to study whether the ash affects the carrier material or not.

The study includes four oxygen carriers and how they behave with ten ash components and a lignite ash. Samples with carrier and specific ash components are heated in an oven to 900°C or 750°C, to simulate the temperature of a CLC process. The oxidizing environment is simulated by atmospheric conditions and the fuel reactor with a mixture of 5% hydrogen and 95% argon. The samples are analyzed by X-Ray Diffraction (XRD), some samples are also studied in a Scanning Electron Microscope (SEM).

This method gives basic understanding of the interactions between oxygen carriers and ash components. The study shows that ilmenite is the oxygen carrier which is best suited for fuel conversion of carbon fuel in a CLC process. It also indicates that CuO/MgAl₂O₄ is the oxygen carrier that is best suited for fuel conversion of biomass. The most expensive oxygen carrier, CuO/MgAl₂O₄ has to do better than the other oxygen carriers in respect of reaction and agglomeration with ash components, to be economic viable. According to the results, copper oxide is not the most appropriate oxygen carrier for all ash components. The study shows that the carrier materials are not always inert. Also, the results show that the ash components silica and montmorillonite do not react with any oxygen carrier.

Sammanfattning

En av orsakerna till att temperaturen ökar på jorden är koldioxidutsläppen, därför är det av största vikt att försöka reducera dessa utsläpp. Stor del av dagens utsläpp kommer från förbränningsprocesser. En viktig metod för att minska utsläppen är att separera koldioxiden från andra avgaser, för att därefter lagra denna i berggrunden. Ett sätt att separera koldioxiden är en metod som kallas kemcyklisk förbränning (Chemical Looping Combustion, CLC). Denna metod går ut på att låta metaller, så kallade syrebärare, oxideras i luft för att därefter transportera syre in i en bränslereaktor, där bränslet oxideras och syrebäraren reduceras. Syrebäraren återoxideras därefter i luft. Vid bränsleomvandlingen bildas nästan enbart koldioxid och vatten, där ren koldioxid kan samlas upp.

Vissa syrebärare blandas med ett bärmaterial, vilka ökar syrebärarens egenskaper i form av stabilitet och termiska egenskaper. Både gasformiga och fasta bränslen går att använda i en CLC-process. Då fasta bränslen har en större askhalt undersöks det i denna studie huruvida olika askor och tillhörande askkomponenter påverkar syrebärarna. Det är också av vikt att studera om askan påverkar bärmaterialet.

I denna studie undersöks hur fyra olika syrebärare reagerar med tio olika askkomponenter, samt en brunkolsaska. Proverna med syrebärare och specifika askkomponenter värms upp i en ugn till 900°C, alternativt 750°C, för att efterlikna temperaturen i en riktig CLC-reaktor. Den oxiderande delen simuleras med luft och den reducerande med en blandning av 5 % vätgas och 95 % argon. Proverna analyseras med hjälp av röntgendiffraktion (X-Ray Diffraction, XRD), vissa prover studeras även med svepelektronmikroskop (SEM).

Denna metod ger en grundlig förståelse för hur komponenter reagerar med syrebärare. Studien visar att ilmenit är den syrebärare som är bäst lämpad för bränsleomvandling av kolbränsle i en CLC-process. Den indikerar även att CuO/MgAl₂O₄ är den syrebärare som lämpar sig bäst för bränsleomvandling av biobränsle. Då CuO/MgAl₂O₄ är den dyraste syrebäraren innebär det att denna, med avseende på reaktion och agglomeration, måste prestera bättre än de andra syrebärarna för att vara ekonomisk hållbar. Enligt resultatet från studien är så ej fallet för CuO/MgAl₂O₄, i kombination med alla askkomponenter. I studien visade det sig också att bärmaterialen inte är inerta. Resultat visar även att askkomponenterna kvarts och montmorillonit inte reagerar med någon syrebärare.

Innehåll

1. Inledning	1
1.1. Syfte	1
2. Bakgrund	2
2.1 Lagring och infångning av koldioxid	2
2.2 Olika metoder för koldioxidseparation	2
2.2.1 Avgasseparation	2
2.2.2 Oxy-fuel förbränning	2
2.2.3 Pre-combustion separation	3
2.3 Chemical Looping Combustion	3
2.4 Syrebärare	4
2.5 Bärarmaterial	5
2.6 Askor	5
2.6.1 Brunkol/stenkol	6
2.6.2 Bioaska	6
2.6.3 Kvarts	7
2.6.4 Kaolinit	7
2.6.5 Illit	7
2.6.6 Pyrit	7
2.6.7 Kalcit	7
2.6.8 Siderit	7
2.6.9 Montmorillonit	7
2.6.10 Kaliumklorid	8
2.6.11 Kaliumsulfat	8
2.6.12 Kaliumkarbonat	8
3. Utförande	9
3.1 Metod	9
3.2 Material	10
4. Resultat	11
4.1 Askkomponenter	13
4.2 Brunkolsaska	17
4.3 Övriga resultat	17
5. Diskussion	18
5.1 Metodval	18

5.2 Material	18
6. Slutsatser	21
Källförteckning.....	22
Bilaga A – Resultattabeller över syrebärare	
Bilaga B – Diffraktogram	
Bilaga C – SEM-bilder	

1. Inledning

Att temperaturen på jorden stiger är idag ett allmänt accepterat faktum, där den största orsaken till detta är den ökade mängden koldioxid som släpps ut i atmosfären ^[1]. En viktig metod för att minska koldioxidutsläppen är att separera koldioxiden som bildas vid förbränning och ta tillvara på den, då främst genom att lagra den i berggrunden ^[2].

Det existerar idag tekniker för avskiljning av koldioxid, men de flesta av dem är dyra, vilket leder till att utveckling av nya och alternativa metoder är av stort intresse. En av dessa nya tekniker är kemcyklisk förbränning (Chemical Looping Combustion, CLC) ^[3].

CLC är bränsleomvandling med hjälp av metalloxider, där koldioxid och vatten genereras som rökgas. Metalloxiden som används kallas syrebärare, då den förflyttar syret från luften till bränslereaktorn ^[3]. I vissa fall kan metallen som ska förflytta syret ha otillräckliga fysikaliska egenskaper och behöver då blandas ut med andra ämnen, vilka betecknas bärarmaterial ^[3]. CLC är en relativt ny teknik under utveckling, där flera områden ännu ej är undersökta. Exempelvis är det inte säkert fastställt vilken effekt förbränningsaska har på processen, vilket kan vara väldigt viktigt och kanske avgörande för dess framtida användning.

1.1. Syfte

Syftet med projektet är att undersöka hur askor, som erhålls vid bränsleomvandling i en CLC-reaktor interagerar med syrebärare och bärarmaterial, samt att utveckla en metod för att undersöka detta. Frågeställningar projektet hoppas kunna besvara är:

- *Mellan vilka kombinationer av askkomponenter och syrebärare förekommer starka respektive svaga interaktioner?*
- *Vilka av de utvärderade enskilda komponenterna i askan interagerar med bärarmaterialet?*
- *Finns det några kombinationer av askkomponenter och syrebärare som agglomererar eller på annat sätt kan störa processen?*

2. Bakgrund

För att få en djupare förståelse för studien följer här ett kapitel innehållande metoder för koldioxidavskiljning, fakta om syrebärare samt askkomponenter.

2.1 Lagring och infångning av koldioxid

För att minska koldioxidutsläppen till atmosfären kan koldioxiden avskiljas och lagras i berggrunden. Denna teknik kallas Carbon Capture and Storage (CCS), vilken består av tre steg: avskiljning, transport och lagring av koldioxid [4]. Vid lagring av koldioxid används exempelvis tömda gas- och oljekällor, djupa kollager och saltvattenakvifärer, ofta på mer än 800 meters djup [4][5].

Hur länge koldioxid kan lagras i berget beror på flera olika faktorer. En är bergarten i vilken slutförvaringen sker, där sedimentära bergarter är att föredra. Detta beror på att dessa typer av bergarter består av porösa sandstenar, där koldioxiden kan lagras i de små utrymmena i porerna [4]. Tiden som koldioxiden kan förvaras är väldigt svår att bedöma, det handlar om tusentals år [6].

2.2 Olika metoder för koldioxidseparation

Det finns tre huvudsakliga sätt att separera koldioxid [7], *avgasseparation* (post-combustion separation), där separationen sker via absorption av föreningar i rökgasen. *Oxy-fuel förbränning*, där förbränningen sker med ren syrgas. *Pre-combustion separation*, där bränslet först förgasas till syntesgas, för att därefter skiftas med ånga till vätgas [7].

2.2.1 Avgasseparation

Avgasseparation sker genom absorption av koldioxid till ett vätskemedium. Det vanligaste vätskemediet som används idag är monoetanolamin (MEA) [2]. Denna process är mycket energikrävande, då förångning och kylning krävs av olika medier, för att få ut ren koldioxid [2][7].

Fördelen med avgasseparation gentemot andra tekniker är att apparaturen går att montera direkt på den befintliga anläggningen [2]. En stor nackdel är att separationen är dyr [7]. Mycket forskning sker kring denna process från både ett tekniskt och ekonomiskt perspektiv [2]. En viktig del av forskningen är att utveckla membran som kan skilja koldioxiden från vätskemediet [8].

2.2.2 Oxy-fuel förbränning

Oxy-fuel förbränning innebär förbränning med ren syrgas eller syrgas i recirkulerade rökgaser [2]. I en vanlig förbränning tillsätts ett överskott av luft, som består av ca 21 % syrgas. Detta ger 3-15 % koldioxid i avgaserna [2]. Vid förbränning med ren syrgas minskas volymerna av gas och avgaserna består till största delen av koldioxid och vatten.

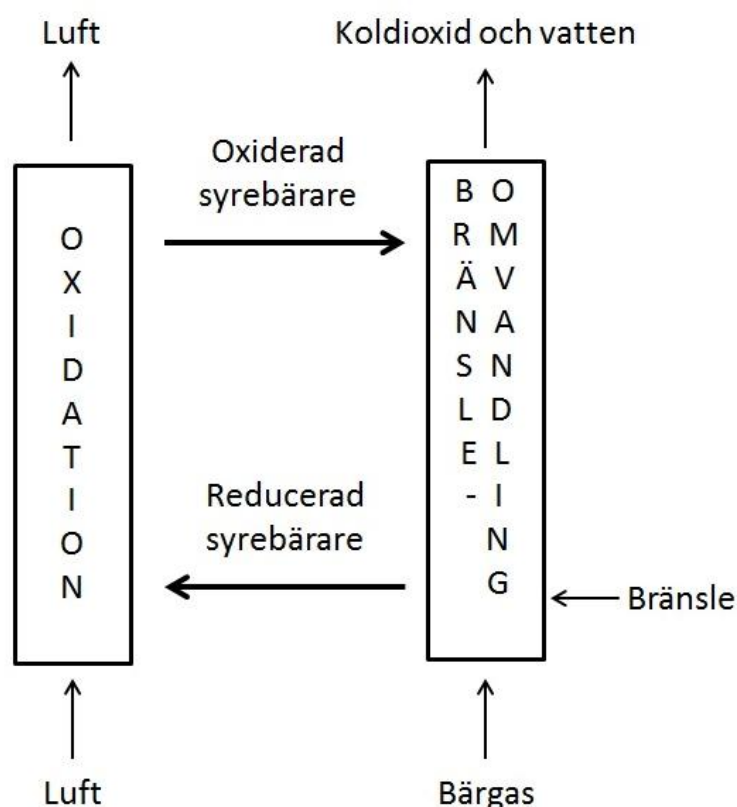
Problemet med processen är att det finns risk för kraftig överhettning i pannan och en återcirkulation av rökgas är därför ofta nödvändig [2]. De avgaser som inte återcirkuleras kylls så att vattnet kondenserar ut och koldioxid kan därefter tas tillvara. Även om kostnaderna minskar med mindre volymflöden är den största kostnaden framställningen av syrgas, vilken är mycket energikrävande [2].

2.2.3 Pre-combustion separation

I en pre-combustion separation förgasas först bränslet till en syntesgas, bestående av vätgas och kolmonoxid [9]. Kolmonoxiden reagerar därefter vidare med vatten och bildar koldioxid och vätgas. Vätgasen och koldioxiden separeras därefter och ren koldioxid erhålls. Fördelar med processen är att det redan finns fungerande teknik för produktionsskala, för kraftanläggningar krävs dock ytterligare uppskalning. Infångningsfaktorn för koldioxidutsläppen ligger mellan 90-95% och en ren vätgasström kan erhållas. Höga investeringskostnader, hög energiförbrukning och utsläpp av kväveoxider är tydliga nackdelar [7].

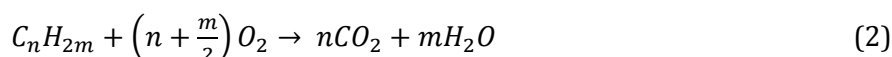
2.3 Chemical Looping Combustion

CLC är bränsleomvandling med hjälp av metalloxid eller metallsulfater, som i teorin endast genererar rökgas bestående av koldioxid och vatten. Vanligast är att metalloxid används, vilken benämns syrebärare, då den förflyttar syret från luften till bränslereaktorn. Processen sker i två steg, se **Figur 1**.



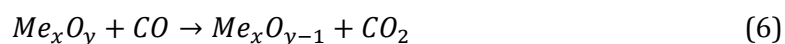
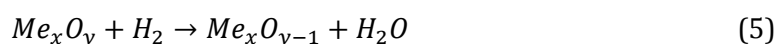
FIGUR 1 SCHEMATISK BILD ÖVER EN CLC-PROCESS

Först oxideras syrebärarna enligt reaktion (1) i en ström av luft. Den oxiderade syrebäraren skickas därefter in i bränslereaktorn, där omvandlingen av bränslet sker, genom att syrebärarna reduceras och bränslet oxideras [11]. Omvandlingen sker enligt reaktion (2).



Då syrebärarna och bränslet reagerar bildas nästan uteslutande koldioxid och vatten, där vatten kondenseras och ren koldioxid kan samlas upp. I och med att syre binds till syrebäraren och transporteras till bränsleomvandlingen undviks dyra gasseparationer [3].

Ett problem med bränsleomvandling i CLC är att då ett fast bränsle används måste det ske en reaktion mellan två fasta faser, syrebärare och bränsle. Reaktionen är generellt sett långsammare än den mellan en fast fas och en gas. Det är därför vanligt att först förgasa bränslet enligt reaktion (3) och (4). Detta förgasade bränsle kan därefter oxideras med hjälp av syrebärarna, enligt reaktion (5) och (6) [10].



Ett annat sätt att undvika reaktionen mellan två fasta faser är att använda ett koncept kallad Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). Tekniken går ut på att syrebäraren släpper ifrån sig syrgas i bränslereaktorn, syrgasen kan i sin tur reagera i en gas- och fastfasreaktion. Detta kräver dock syrebärare med speciella termodynamiska egenskaper [10], vilka beskrivs i avsnitt 2.4.

Ett vanligt sätt att realisera CLC är att använda fluidiserade bäddar. Vid användning av bränsle i fast fas krävs en bärgas för att upprätthålla fluidisationen. Då ett gasformigt bränsle används kan detta utnyttjas som fluidiserande gas, dock krävs ofta även i detta fall en viss mängd annan bärgas, till exempel recirkulerande koldioxid eller vattenånga [10].

2.4 Syrebärare

Vid val av syrebärare är bland annat reaktionshastigheter, syrebärarens smältpunkt och kapacitet att transportera syre viktiga egenskaper att ta hänsyn till [11]. Det är också av högsta vikt att syrebäraren är motståndskraftig mot såväl fysisk som kemisk förslitning. Fysisk förslitning innebär till exempel att syrebäraren nöts sönder, medan kemisk förslitning kan innebära att syrebäraren deaktiveras. Det senare problemet kan till exempel ske på grund av föroreningar, så som aska, i bränslet [12].

Vissa syrebärare kan av termodynamiska orsaker inte omvandla bränslet fullständigt, till exempel nickel [11]. Detta resulterar i att det bildas en viss mängd kolmonoxid och vätgas, istället för koldioxid och vatten. Bildas det höga halter av kolmonoxid och vätgas vid bränsleomvandlingen går en stor del av energin ut som gas istället för värme. Om för höga halter av kolmonoxid och vätgas bildas är syrebäraren alltså ej att föredra [11].

Tester har utförts på en rad syrebärare. Vanligt förekommande metallföreningar är kopparoxid, järnoxid, manganoxid, koboltoxid, nickeloxid med flera [11]. Dessa oxider är mer eller mindre lämpade för användning inom industrin. Kobolt används generellt inte då den är relativt dyr [13] och likt vissa andra syrebärare, till exempel nickel, kan uteslutas på grund av miljö- och

hälsorisker ^{[14][15]}. Även kostanden för syrebäraren är givetvis av stor vikt, vilket också är relaterat till syrebärarens livslängd ^[3].

Fe_2O_3 är en billig och väl beprövad syrebärare för CLC ^{[11][16][17]}. Mn_3O_4 är något dyrare men har bättre reaktivitet ^[18]. Ett alternativ till industriellt förädlade syrebärare är användning av naturligt förekommande malmer. Ilmenit är ett billigt naturmineral bestående av FeTiO_3 , som fungerar bra som syrebärare till CLC ^{[3][19]}. Den oxiderade formen av ilmenit har formeln $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$ ^[20]. Syrebärare med termodynamiska egenskaper för CLOU är: $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ och $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ ^[10]. $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ är dock den enda syrebäraren som visat sig fungera.

Det är termodynamiskt önskvärt att en CLC-process körs vid så höga temperaturer som möjligt. Några metaller som av denna anledning inte passar för CLC är till exempel Cd, Zn, Ce och MoO_3 , då dessa har för låga smälttemperaturer. Även koppar har en låg smälttemperatur på 1085°C , vilket gör att processer där koppar ingår måste arbeta vid en något lägre temperatur ^[21].

Kostnaden för de olika syrebärarna skiljer sig mycket åt. Exempelvis ligger kostnaden på 0.03 \$/kg för Fe_2O_3 och 2.9 \$/kg för Cu. Kostnaden för att tillverka syrebärare ligger på ca 1 \$/kg syrebärare, för det inerta bärmaterialet Al_2O_3 runt 0.5 \$/kg ^[22]. Enligt *Consensus Economics* ligger priset på ilmenit runt 0.2 \$/kg, år 2011 ^[23]. Kostnaden för CLC processen beror dock mycket på syrebärarens livslängd. Bärmaterial beskrivs mer utförligt i avsnitt 2.5.

2.5 Bärmaterial

För att få stabila syrebärare kan syrebärmaterialet blandas med ett inert material, ett så kallat bärmaterial, vilka tillsammans utgör den slutliga syrebärarpartikeln. Det inerta materialet är tänkt att öka livslängden, jonledningsförmågan och prestandan hos syrebäraren, samt hjälpa till att bevara strukturen hos partikeln. Även porositeten ökar, vilket i sin tur kan leda till att reaktiviteten mellan bränsle och syre i CLC-processen tilltar. De inerta materialen som visat sig fungera bäst är ofta baserade på aluminium eller zirkonium ^[18].

2.6 Askor

Vid förbränning av i stort sett alla bränslen erhålls slaggprodukter i form av aska, där gasformiga bränslen producerar förhållandevis lite aska jämfört med fasta bränslen. I askan finns en stor mängd olika komponenter som kan reagera med syrebäraren. Beroende på var i reaktorn bränsleomvandlingen sker och vilket bränsle man använder erhålls olika askor. Alla askor har olika sammansättning och egenskaper, vilket kan vara en viktig aspekt i valet av syrebärare ^[24].

En preliminär studie visade att ett lager av aska kan bildas runt syrebäraren ^[12]. Enligt denna studie påverkade detta lager dock inte syrebärarens förmåga att oxideras/reduceras negativt, vid låga till medelhöga koncentrationer av aska. Studien visade tvärtom att den ökade porositeten till följd av asklagret underlättade utbytet mellan gaser och syrebärare. Huruvida en eller flera av dessa komponenter var aktiva i interaktionen mellan aska och syrebärare är ej utrett. Studien var dock mycket begränsad, bland annat på grund av att den ej utfördes i en fluidiserad bäddreaktor. Vidare undersökte studien enbart interaktionen mellan en kolaska och två järnoxid-syrebärare, FeO och bränt järn.

2.6.1 Brunkol/stenkol

Fast kolbränsle innehåller en blandning av organiskt material och mineraler som bildas under anaeroba förhållanden, höga tryck och höga temperaturer [25]. Kolbränsle kan innehålla upp till 76 av de 92 ämnena i det periodiska systemet, där de flesta ämnena återfinns i så liten mängd att de räknas som spårämnen. I vissa kolbränslen finns stora mängder värdefulla ämnen så som silver, zink eller germanium, vilka kan utvinnas ur kolet. Ämnen som kan finnas i kol och som anses hälsofarliga är exempelvis arsenik, beryllium, kadmium, kobolt, bly, selen, torium och uran. Kol från olika platser på jorden innehåller olika ämnen, där de vanligaste mineralerna är [25]:

- Kvarts (SiO_2)
- Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)
- Illit ($\text{KAl}_4(\text{AlSi}_7\text{O}_{20})(\text{OH})_4$)
- Pyrit (FeS_2)
- Kalcit (CaCO_3)
- Siderit (FeCO_3)
- Montmorillonit ($(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$)

Enligt studier på sydafrikanskt kol kan mängden CaO som uppkommer vid förbränning ge en indikation om hur mycket syre askan kommer ta upp under förbränningsprocessen, alltså hur mycket mineralerna kommer öka i massa på grund av oxidation [26].

Mineralerna i kol uppvisar olika fysikaliska egenskaper vid uppvärmning. Kolaska med hög halt av järnmineraler har ofta låga smälttemperaturer, medan kol med mycket aluminium generellt har högre smältpunkter [25].

2.6.2 Bioaska

Förbränning av biobränslen genererar askor med varierat innehåll, beroende på vad för typ av biobränsle som använts [27]. Vilket biobränsle som används beror oftast på var i världen processen är belägen, då det som används är det som finns nära till hands. I Asien utgörs en stor del av biobränslepotentialen av restprodukter från risproduktion, så som risblast och risstjälkar [28]. I Nordamerika utgörs biobränslet nästan uteslutande av restprodukter från skogsindustrin. Afrika producerar en stor mängd energigrödor, som utgör huvuddelen av regionens biobränsle [27].

Till skillnad från kolbränslen innehåller biobränslen relativt höga halter syre, i förhållandet till andelen kol. Detta faktum avspeglar sig i vilka föreningar som återfinns i askan, där kolaskan innehåller högre halter av aluminium, titan och järn, gentemot aska från biobränslen [27]. Vanliga askkomponenter från bioaska är CaO, K₂O, P₂O₅, SO₃, Na₂O, MgO, MnO och Fe₂O₃ [29]. Även SiO₂ är vanligt förekommande och utgör tillsammans med K₂O och CaO huvuddelen av askan [29][30][31]. Komponenterna i askorna är liknande i de flesta fall, men mängden varierar [32].

Agglomeration av askkomponenter associeras med bränslen innehållandes alkali- och alkaliska jordartsmetaller. Vid höga temperaturer och i kombination med framförallt silikater och svavelföreningar bildar metallerna slaggprodukter, på grund av ämnernas låga smältpunkter [33]. Även den jämförelsevis höga klorhalten i viss biomassa innebär ökad risk för agglomeration [27].

Likt kolaska innehåller även bioaska spårämnen av miljö- och hälsofarlig karaktär, som kadmium, bly och kvicksilver [27].

2.6.3 Kvarts

Kvart är den näst vanligaste komponenten i jordskorpan, med den kemiska sammansättningen SiO_2 . Mineralet förekommer i två olika varianter, α -kvarts (lågkvarts) och β -kvarts (högkvarts). Dessa olika varianter är stabila vid olika temperaturer, lågkvarts vid 573°C och högkvarts mellan 573 och 867°C [34].

2.6.4 Kaolinit

Kaolinit är ett lermineral, som oftast förekommer i hexagonalformade kristaller. Kristallerna är uppbyggda av kisel och aluminiumlager, vilka hålls samman av hydroxylgrupper [35]. Den kemiska formeln för kaolinit är $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [25]. Då kaolinit värms upp till 500 - 600°C avgår en del av vattnet och kaoliniten genomgår en endoterm omvandling till meta-kaolinit [36]. När meta-kaoliniten därefter värms upp ytterligare övergår den till mullit, via en exotermisk reaktion. Mullit kan i sin tur också sönderfalla, vilket dock sker först vid närmare 1650°C [37]. Denna temperatur är mycket högre än vad en CLC-reaktor kommer att arbeta vid.

2.6.5 Illit

Illit är en glimmerliknande mineral som återfinns i lerhaltiga sediment [38]. Illit är en vanlig komponent i kolbränsle och har en kristallin struktur med en dioktaedrisk form [39][40]. Den exakta sammansättningen av illit varierar, beroende på vilket ursprung kolbränslet har, men den allmänna sammansättningen är $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,\text{H}_2\text{O}]$ [38]. Vid temperaturer över 1127°C förlorar illit sin kristallstruktur, där reaktionen är endotermisk, på grund av att illit förlorar sina hydroxylgrupper. Då föroreningar förekommer smälter illiten till en glasaktig form [39].

2.6.6 Pyrit

Pyrit är ett mineral bestående av järn och svavel (FeS_2), med en smältpunkt på 1444°C [41]. Beroende på omgivande miljö och temperatur sönderfaller pyrit till olika föreningar. I en oxiderande miljö oxideras pyriten till hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) eller magnetit (Fe_3O_4), medan pyrrhotit (Fe_{1-x}S , $x \leq 0.125$) är den vanligast förekommande produkten i en icke-oxiderande miljö [42].

2.6.7 Kalcit

Kalcit, kalkspat, är ett mineral bestående av kalciumkarbonat (CaCO_3). Mineralet sönderfaller vid högre temperaturer till kalciumoxid och koldioxid. Temperaturen då detta börjar ske beror på en mängd olika faktorer, däribland tryck och koncentration av koldioxid i omgivningen. Generellt ligger denna temperatur mellan 740°C och 777°C [43].

2.6.8 Siderit

Siderit är ett mineral bestående av järnkarbonat (FeCO_3). Vid en atmosfärs tryck och temperaturen 459°C är siderit i jämvikt med wustit (FeO) [44]. Vid högre temperaturer, runt 500°C , kan FeO antingen reagera vidare med syrgas, där järnoxid (Fe_2O_3) bildas. Alternativt kan reaktion ske med koldioxid, vilket resulterar i bildandet av magnetit (Fe_3O_4) [44].

2.6.9 Montmorillonit

Montmorillonit är ett lermineral tillhörandes smektitgruppen, med den allmänna formen $(\text{Na},\text{Ca})_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [45]. Montmorillonit har en vattenabsorberande förmåga, vilket kan leda till svällning. Mineralet kan även absorbera vissa organiska vätskor, till exempel aminer, glyceroler och glykoler [46]. Montmorillonit faller sönder vid högre temperaturer och kan återbildas vid nedkylning, där även reaktion med andra ämnen kan ske [25].

2.6.10 Kaliumklorid

Kaliumklorid (KCl) är vid normala förhållanden ett stabilt salt, med en smältpunkt på 771°C [47]. Jämfört med andra för studien relevanta mineraler innebär denna relativt låga smältpunkt att risk för agglomeration finns, inom temperaturintervallet för en CLC-reaktor. Kokpunkten för kaliumklorid är 1500 °C [47], vilket är en högre temperatur än vad en CLC-reaktor normalt arbetar vid. Det föreligger därför ingen risk för förångning av kaliumkloriden.

2.6.11 Kaliumsulfat

Kaliumsulfat (K_2SO_4) är ett vitt salt med en romboedrisk struktur. Saltet smälter vid 1069°C och har relativt hög löslighet i vatten. Kaliumsulfat finns naturligt i olika salta sjöar och kan även hittas i viss vulkanisk lava [48]. Kaliumsulfat genomgår olika fasförändringar inom temperaturintervallet 25°C till 660°C [49]. Under biomassförbränning sker ofta en avlagring av kaliumsulfat, vilket är en anledning till att partiklar i flygaska agglomererar [50].

2.6.12 Kaliumkarbonat

Kaliumkarbonat (K_2CO_3) är ett vitt salt som löst i vatten bildar kaliumoxid (K_2O) [51][52]. Kaliumkarbonat har en smältpunkt på 891-896°C, vilket eventuellt innebär risk för agglomeration, då temperaturen överstiger smältpunkten [53]. Vid temperaturer runt 900°C börjar kaliumkarbonat att sönderfalla till koldioxid och kaliumoxid. Löst i vatten kan kaliumkarbonat reagera med vissa metaller, så som aluminium och zink, där vätgas avgår [54].

3. Utförande

Projektet omfattar fyra av de vanligaste syrebärarna och tio askkomponenter, vilka testas mot varandra. De fyra valda syrebärarna är: $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ och ilmenit. Nämnda material har alla tidigare används inom forskning på Chalmers Tekniska Högskola [10][55][56]. CuO väljs på grund av dess CLOU-egenskaper, medan Mn_3O_4 , ilmenit och Fe_2O_3 väjs då de är vanligt förekommande och billiga syrebärare med bra egenskaper för CLC, se avsnitt 2.4.

De undersökta askkomponenterna studerades på grund av återkommande närvaro i kolaska och bioaska, samt att de överlag utgör största delen av de askkomponenter som finns i de flesta bränslen, enligt avsnitt 2.6. De komponenter i kolaska som inkluderas är: kvarts, kaolinit, illit, pyrit, kalcit, siderit samt montmorillonit. Trots komplexiteten ingår även en fullständig brunkolsaska i provserien för att komma en riktig CLC-process så nära som möjligt. Kvarts, kalciumoxid och kaliumoxid utgör tillsammans den största delen av vanliga bioaskor. Vid upphettning sönderfaller kalcit och kaliumkarbonat till kalciumoxid respektive kaliumoxid, varför karbonaterna används vid testerna. Även kaliumklorid och kaliumsulfat inkluderas, på grund av förekomst i bioaskan och den risk för agglomeration som dessa utgör. Många andra ämnen som återfinns i askorna innefattas ej i denna studie, då endast ett begränsat antal kan testas. De reaktioner som ligger i fokus är interaktioner mellan askkomponenter och syrebärare eller bärarmaterial. Studien tar ej hänsyn till huruvida askkomponenterna oxideras eller reduceras.

Processen i ett CLC-system innebär att syrebäraren både reduceras och oxideras, därför utförs tester både i reducerande miljö och under oxiderande förhållanden. För att simulera den reducerande miljön används en blandning bestående av 5 % vätgas och 95 % argon. Den oxiderande miljön utgörs av luft, öppen mot atmosfären.

3.1 Metod

För att simulera hur syrebärare och askor interagerar i en fluidiserad bäddreaktor blandas dessa och hettas upp i en ugn. Eftersom partiklarna ligger stilla i ugnen erhålls mer kontaktyta än i en fluidiserad bädd, vilket ökar reaktionshastigheten mellan syrebärare och askkomponenter. Om reaktion uteblir vid detta test uteblir den troligen i en fluidiserad bädd, där kontaktytan och kontakttiden är mindre.

Det laborativa arbetet utförs enligt angivelser nedan:

1. Askkomponenten mortlas.
2. Den mortlade askkomponenten blandas med önskad syrebärare, med ett viktförhållande på 1:1.
3. Blandning förs in i en ugn som värms upp till 900°C , där temperaturen hålls konstant i 9 timmar. Då komponenter har en smältpunkt under angiven temperatur justeras denna till en lämplig nivå.
4. Blandningen får svalna och undersöks därefter med hjälp av pulver röntgendiffraktion (X-ray Diffraction, XRD).
5. Diffraktogrammen som erhålls från XRD-undersökningen analyseras och komponenterna i provet identifieras.

Referensprov erhålls från rena komponenter. Intressanta prover studeras även med svepelektronmikroskop (SEM), för att på detta sätt studera den fysiska påverkan på provet.

Mellan testerna i ugn tvättas provbehållarna i syrabad under värmning. Då tillgången på syra varierar i laboratoriet används periodvis salpetersyra respektive saltsyra.

3.2 Material

De valda syrebärarna är alla syntetiskt framställda genom frysgranulering och har en partikelstorlek på 125-180 µm. I frysgranulering mals en vattenbaserad blandning av syrebärare och bärarmaterial, för att därpå sprayas ner i flytande kväve där en momentan frysning av dropparna sker. Därefter värmebehandlas materialet vid en temperatur under dess smältpunkt och slutligen siktas partiklarna, för att erhålla rätt storlek [21]. CuO/MgAl₂O₄ är värmebehandlad vid 950°C och innehåller 40 % CuO och 60 % MgAl₂O₄. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ är syntetiserad av 60 % Fe₂O₃ och 40 % MgAl₂O₄ samt värmebehandlad vid 1150°C. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ är värmebehandlad vid 1150°C och innehåller 40 % Mn₃O₄ och 60 % MgO-ZrO₂. Ilmeniten är tillverkad från 47.4 % Fe₂O₃ och 52.6 % TiO₂ och är värmebehandlad vid 1100°C.

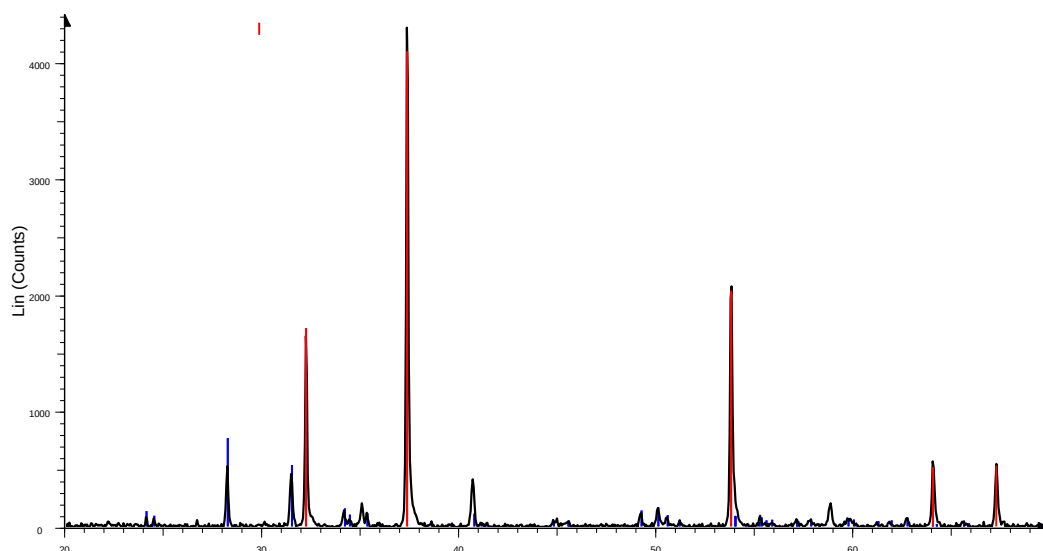
Syrebärarna upphettas både i luft och i reducerande gas, därefter analyseras det i sin rena form, för att erhålla referensprov. Varje askkomponent analyseras var för sig med XRD. Vissa askkomponenterna visade sig innehålla flera föreningar, se **Tabell 1**. Brunkolsaskan som används i projektet är i pulverform och kommer från Welzow, Tyskland.

TABELL 1. ASKKOMPONENTERNAS INNEHÅLL VID XRD-ANALYS

Askkomponenter	XRD resultat	Tillverkare	Ursprungsform
Illit	Kvarts (SiO ₂), Ferrogedrit (Fe ₅ Al ₄ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂), Illit (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂), Magnesiumsilikathydroxid (Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), K,Mg,Al-silikathydroxid (K(Mg,Al) _{2.04} (Si _{3.34} Al _{0.66})O ₁₀ (OH) ₂)	Argiletz Laboratoire, Frankrike	Ansiktsmask, pulverform
Kalcit	CaCO ₃	Imerys, Frankrike	Pulverform
Kaliumkarbonat	K ₂ CO ₃	Sigma Aldrich, USA	Pulverform
Kaliumklorid	KCl	Merck, Tyskland	Pulverform
Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	Merck, Tyskland	Pulverform
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Merck, Tyskland	Pulverform
Kvarts	SiO ₂	Merck, Tyskland	Pulverform
Montmorillonit	Kvarts(SiO ₂), Anortit (Ca _{0.8} Na _{0.2} Al _{1.77} Si _{2.23} O ₈) Kordierit (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (H ₂ O) _{0.75}), Montmorillonit (Na _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *8H ₂ O)	Alfa Aesar, Tyskland	Pulverform
Pyrit	FeS ₂ samt S	N.N.	Solitt mineral
Siderit	FeCO ₃	Iourien Mine, Marocko (Akka)	Solitt mineral

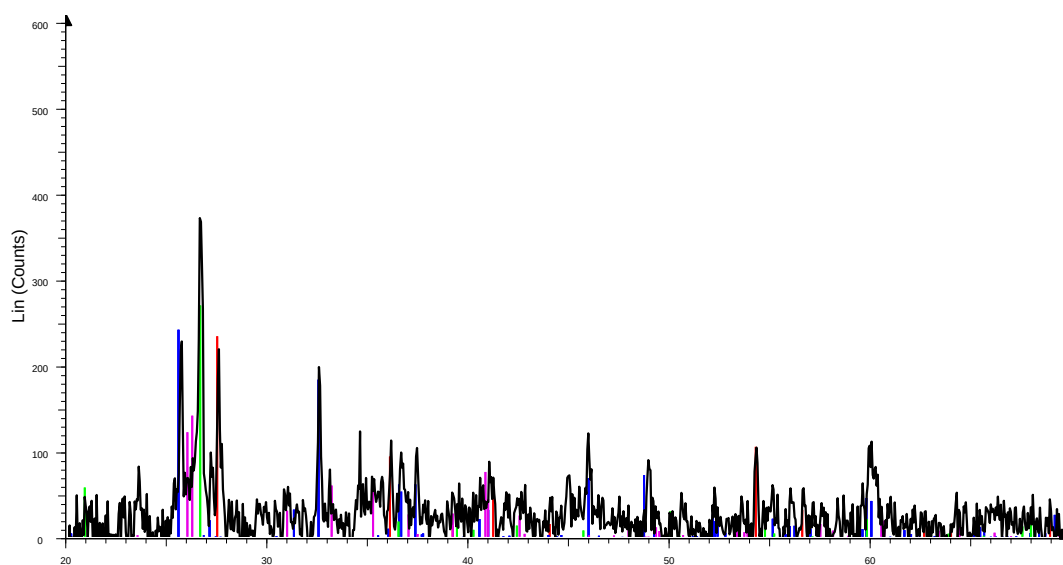
4. Resultat

Vid analys med XRD erhålls diffraktogram, se **Figur 2** och **3** nedan. Dessa utvärderas med hjälp av olika databaser för att identifiera topparna, samt för att undersöka vilka ämnen som finns i provet.



FIGUR 2. LÄTTAVLÄST DIFFRAKTOGRAM

Olika prov ger olika bra diffraktogram. Vissa är lättavlästa, som i **Figur 2**, däremot finns prov med mycket brus vilket kan ses i **Figur 3**. Problem med brus kan generera problem vid tolkning av resultat. Vissa ämnen har toppar på samma ställen och kan då lätt förväxlas, exempelvis har järnaluminiumoxid exakt samma toppar som järnoxid. En bedömning över vilken förening som är rimligast utförs genom antagandet att så lite som möjligt reagerar.

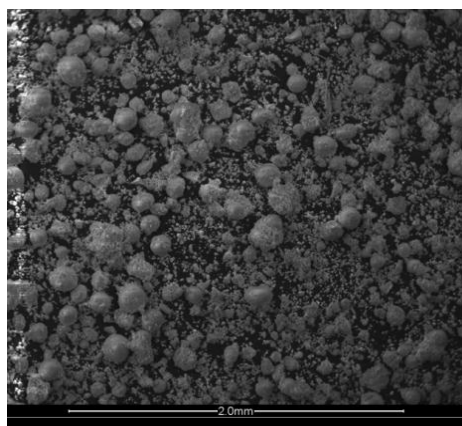


FIGUR 3. SVÅRAVLÄST DIFFRAKTOGRAM

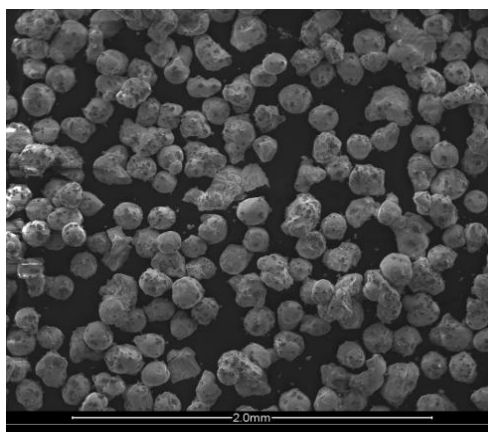
Vid svåravlästa och anmärkningsvärda resultat jämförs diffraktogrammet även med diffraktogram för askkomponenten, samt för den rena syrebäraren. Referensprovet för syrebäraren har genomgått samma uppvärmningsförhållanden som provet. På detta sätt kan toppar som bildas av enbart syrebäraren eller askkomponenten uteslutas.

På några av proven utförs SEM, detta för att studera agglomerationen mellan partiklar och syrebärare på närmare håll. Proven delas in i fyra olika typer - ingen agglomeration, lätt agglomeration, stark agglomeration och förstörd syrebärare. Se **Figur 4**.

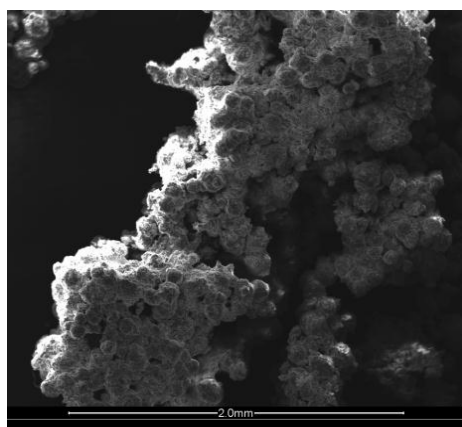
I **Figur 4A** visas ett prov där ingen agglomeration sker. Syrebärapartiklarna är mer eller mindre separerade från varandra och askkomponenten ligger som ett tunt lager över hela provet. **Figur 4B** demonstrerar hur ett prov med lätt agglomeration kan se ut, där ett flertal syrebärare sitter ihop med varandra och bildar enstaka kluster. **Figur 4C** visar ett prov med stark agglomeration. Det går att urskilja syrebärapartiklarna, dock har provet smält samman till ett stort kluster. I **Figur 4D** illustreras ett exempel på en fullständigt förstörd syrebärare, där ingen syrebärapartikel längre går att observera.



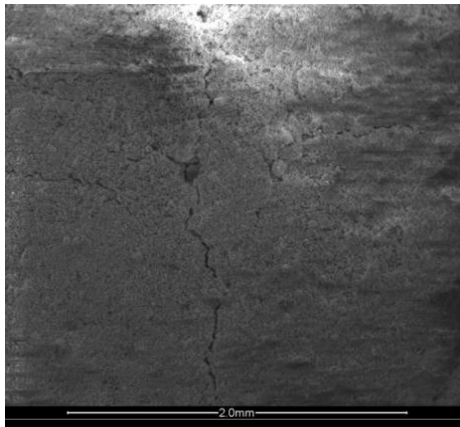
FIGUR 4A. INGEN AGGLOMERATION



FIGUR 4B. LÄTT AGGLOMERATION



FIGUR 4C. STARK AGGLOMERATION



FIGUR 4D. FÖRSTÖRD SYREBÄRARE

Resultattabellerna, **Tabell 2-10** visar enbart vad som bildas när syrebäraren eller bärarmaterialet reagerar med askkomponenten. De fall där dessa reaktioner uteblir betecknas "Inget reagerar". Vid studie med SEM är ingen agglomeration beskriven med **A**, lätt agglomeration med **B**, stark agglomeration med **C** och förstörd syrebärare med **D**, se i **Figur 4A-D**. Prov där SEM ej är utfört beskrivs med **N**. I de fall där agglomeration observeras efter ugnen anges detta i form av * (lätt agglomeration) och ** (hög grad av agglomeration). Låg grad av agglomeration innebär att provet lätt mortlas sönder och hög agglomeration när provet får mejslas ut ur provhållaren.

Resultaten från projektet finns i tabeller i Bilaga A, vilka är uppdelade efter vad som händer för varje syrebärare. I Bilaga B återfinns alla diffraktogram och Bilaga C innehåller de erhållna SEM-bilderna.

4.1 Askkomponenter

De sex första resultattabellerna som följer är provkombinationer med askkomponenter från kolaska (**Tabell 2-7**). Därefter kommer tre tabeller med bioaskakomponenter (**Tabell 8-10**) och slutligen en resultattabell över prov mellan syrebärare och en fullständig kolaska (**Tabell 11**).

Eftersom KCl och K₂CO₃ har smälttemperaturer under den generella ugnstemperaturen sänks den till lämplig nivå. Därav tillkommer en extra kolumn i **Tabell 8-10**, vilken betecknar temperaturen som provet uppvärms till. Värdet är angivet i grader Celsius.

TABELL 2. KOMBINATIONER MELLAN KAOLINIT OCH SYREBÄRARE

Kaolinit	Luft		Reducerande miljö	
CuO/MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Inget reagerar	A
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Fe ₂ SiO ₄	N
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Ilmenit	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N

Kaolinit reagerar bara med Fe₂O₃/MgAl₂O₄ i reducerande miljö (**Tabell 2**).

TABELL 3. KOMBINATIONER MELLAN ILLIT OCH SYREBÄRARE

Illit	Luft		Reducerande miljö	
CuO/MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	* N	Inget reagerar	* N
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Al _{0.7} Fe ₃ Si _{0.3}	D
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Inget reagerar	* N	Mn ₂ (SiO ₄)	C
Ilmenit	Inget reagerar	* D	Inget reagerar	* N

Enligt **Tabell 3** reagerar, i reducerad miljö illiten med Fe₂O₃/MgAl₂O₄ och Mn₃O₄/MgO-ZrO₂, där agglomeration sker i den sistnämnda blandningen. Vid undersökning med SEM av Fe₂O₃/MgAl₂O₄ har illiten förstört hela syrebäraren, vilket också är fallet med ilmenit i luft. Anmärkningsvärt är att för ilmenit i luft tycks ingen reaktion ske, trots förstörd syrebärare.

TABELL 4. KOMBINATIONER MELLAN PYRIT OCH SYREBÄRARE

Pyrit	Luft		Reducerande miljö	
CuO/MgAl ₂ O ₄	Cu _{0.94} Fe _{2.06} O ₄ , CuFe ₂ O _{3.954}	N	Cu ₅ FeS ₄ , CuS ₂	N
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Inget reagerar	A	Mn _{0.59} Fe _{0.41} S, Zr _{0.75} S	N
Ilmenit	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N

Tabell 4 visar att i både luft och reducerande miljö reagerar pyrit med CuO/MgAl₂O₄. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ reagerar med pyrit i reducerad miljö, där både syrebäraren och bärrarmaterialet reagerar.

TABELL 5. KOMBINATIONER MELLAN KALCIT OCH SYREBÄRARE

Kalcit	Luft		Reducerande miljö	
CuO/MgAl ₂ O ₄	Ca ₂ (CuO ₃)	* A	Inget reagerar	N
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Ilmenit	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N

Tabell 5 påvisar att kalcit endast reagerar med CuO/MgAl₂O₄ i luft. När provet med kalcit och CuO/MgAl₂O₄ tas ur ugnen observeras agglomeration, dock kan detta ej styrkas vid analys med SEM. Agglomerationen var troligen så lätt att den föll sönder.

TABELL 6. KOMBINATIONER MELLAN SIDERIT OCH SYREBÄRARE

Siderit	Luft		Reducerande miljö	
CuO/MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Mn _{0.176} Fe _{1.824} O ₃ , Mn _{2.7} Fe _{0.3} O ₄	A	Inget reagerar	N
Ilmenit	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N

Siderit reagerar med syrebäraren Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ i luft, däremot uteblir reaktion i den reducerade miljön för alla syrebärare (**Tabell 6**).

TABELL 7. KOMBINATIONER MELLAN MONTMORILLONIT OCH SYREBÄRARE

Montmorillonit	Luft		Reducerande miljö	
CuO/MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Inget reagerar	N	Inget reagerar	N
Ilmenit	Inget reagerar	B	Inget reagerar	N

Tabell 7 visar att ingen reaktion mellan montmorillonit och syrebärare sker, dock inträffar viss agglomeration i fallet med ilmenit.

TABELL 8. KOMBINATIONER MELLAN KALIUMKLORID OCH SYREBÄRARE

Kaliumklorid	Luft			Reducerande miljö		
CuO/MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	750	Inget reagerar	* A	750
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	** C	750	Inget reagerar	N	750
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Inget reagerar	** N	750	Inget reagerar	* B	750
Ilmenit	K _{1.46} Ti _{7.2} Fe _{0.8} O ₁₆	** N	750	Inget reagerar	N	750

I **Tabell 8** påvisas det att kaliumklorid endast reagerar med ilmenit i luft. Tre av fyra syrebärare ger hög agglomeration i luft, endast CuO/MgAl₂O₄ agglomererar ej. Anmärkningsvärt är att syrebärarna och kaliumklorid agglomererar utan att reagera, i fallen med Fe₂O₃/MgAl₂O₄ och Mn₃O₄/MgO-ZrO₂. Vid undersökning av prover i reducerande miljö med SEM observeras i fallet med CuO/MgAl₂O₄ små partiklar av kaliumklorid på ytan av syrebäraren. På ytan av Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ finns dock ett lager av kaliumklorid.

TABELL 9. KOMBINATIONER MELLAN KALIUMSULFAT OCH SYREBÄRARE

Kaliumsulfat	Luft			Reducerande miljö		
CuO/MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	900	KAlO ₂ , KAl(SO ₄) ₂	N	900
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Inget reagerar	N	900	KAlO ₂	N	900
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Inget reagerar	N	900	Inget reagerar	A	900
Ilmenit	Inget reagerar	N	900	K ₂ Ti ₂ O ₅	N	900

Enligt **Tabell 9** reagerar kaliumsulfat inte med syrebärarna i luft, däremot sker reaktion i reducerad miljö med CuO/MgAl₂O₄, Fe₂O₃/MgAl₂O₄ och ilmenit. Kaliumsulfat reagerar med ilmenit, samt bärarmaterialen i CuO/MgAl₂O₄ och Fe₂O₃/MgAl₂O₄. Efter ugn är provet med Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ i reducerande miljö tydligt tvåfärgat, vilket kan bero på den kraftiga temperaturgradienten.

TABELL 10. KOMBINATIONER MELLAN KALIUMKARBONAT OCH SYREBÄRARE

Kaliumkarbonat	Luft			Reducerande miljö		
CuO/MgAl ₂ O ₄	KAlO ₂	* C	900	Inget reagerar	N	850
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	KFeO ₂	B	900	MgAl ₂ C ₂	A	850
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	K ₂ (MnO ₄), K ₃ (MnO ₄)	* C	900	K ₂ ZrO ₃	* N	900
Ilmenit	K ₂ Ti ₂ O ₅ , KFeO ₂	** N	900	Inget reagerar	** D	850

Tabell 10 påvisar att i luft reagerar kaliumkarbonat med ilmenit, Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ och Fe₂O₃/MgAl₂O₄, samt bärarmaterialen i CuO/MgAl₂O₄. I SEM är det inte möjligt att urskilja syrebärarna i provet med Mn₃O₄/MgO-ZrO₂, vilka är strakt agglomererade och helt täckta med mineral. I reducerande miljö reagerar kaliumkarbonat endast med bärarmaterialet i Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ och i Fe₂O₃/MgAl₂O₄. Provet med ilmenit och kaliumkarbonat har hög grad av agglomeration i både oxiderande och reducerande miljö, vilket även bekräftas i SEM för den reducerande miljön, där syrebäraren inte kan urskiljas. Provet med CuO/MgAl₂O₄ i luft är tydligt tvåfärgat efter ugn, vilket även i detta fall antas bero på kraftig temperaturgradient.

Kvarts reagerar inte med någon av syrebärarna eller bärarmaterialen, varken i luft eller reducerande miljö och agglomeration sker ej. Se tabeller i Bilaga A.

4.2 Brunkolsaska

En mindre analys görs på syrebärare och brunkolaska, vilket illustreras i **Tabell 11**. Brunkolaska har många toppar i diffraktogrammet och innehållet i brunkolaskan är svåridentifierat, jämförs endast diffraktogram för rena syrebärare med diffraktogram för brunkolaskan.

TABELL 11. KOMBINATION MELLAN SYREBÄRARE OCH BRUNKOLASKA

Brunkolsaska	Luft		Reducerande miljö	
CuO/MgAl ₂ O ₄	Ingen förändring	N	Ingen förändring	N
Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄	Ingen förändring	N	Förändring	N
Mn ₃ O ₄ /MgO-ZrO ₂	Förändring	N	Ingen förändring	N
Ilmenit	Ingen förändring	A	Förändring	N

Resultatet visar endast på om det är någon synlig förändring i diffraktogrammen som sker, inte vilken förening som bildas eller förbrukas under testet. **Tabell 11** visar att ingen förändring kan iakttas för CuO/MgAl₂O₄ och Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ i reducerande miljö, för de andra två syrebärarna uppstår dock en förändring vars orsak ej går att klargöra. Även i luft inträffar förändring i ett av fallen, Mn₃O₄/MgO-ZrO₂.

4.3 Övriga resultat

Tre prover med syrebärare mortlas innan de placeras i ugnen, för att senare studeras med XRD. Syrebäraren som används är CuO/MgAl₂O₄ kombinerat med kalcit, kvarts samt kaolinit. Endast provet med kalcit reagerar och bildar ett flertal olika föreningar med både syrebäraren och bärrarmaterialet, exempelvis bildas samma förening som i det omdömda fallet, Ca₂(CuO₃).

5. Diskussion

Studiens syfte är att undersöka interaktionerna mellan askkomponenter och syrebärare, samt bärarmaterial i en CLC-process. I diskussionen berörs endast de interaktioner vilka anses relevanta för att besvara frågeställningarna i syftesformuleringen. Mer grundlig information om vilka kombinationer som reagerar visas i resultatavsnittet ovan. Diskussionen är uppdelad i två separata delar med avseende på metodval och materialval.

5.1 Metodval

Metoden som valts simulerar svåra förhållanden för syrebärarna i ett CLC-system, eftersom partiklarna ligger stilla och därmed får de en stor kontaktyta och lång kontakttid. Förhållandena gynnar eventuella reaktioner, samt agglomeration mellan de två fasta faserna, vilket ej är önskvärt. För att illustrera förloppet då syrebärarna slits kan syrebärarna mortlas. Studien fokuserar dock på hela syrebärare, varför endast ett fåtal fall av mortlad syrebärare undersöks. De undersökta fallen tyder inte på att fler reaktioner sker med mortlad syrebärare. Metoden som valts är lätt att genomföra med få delsteg och kräver inga stora mängder material. För att få en mer realistisk bild av förloppet i en CLC-reaktor skulle en fluidiserad bädd kunna användas under uppvärmning av blandningen. Detta skulle medföra mindre kontaktyta, som i sin tur bör leda till färre reaktioner mellan de fasta partiklarna. Dock krävs grundläggande kunskap om interaktioner mellan askkomponenter och syrebärare för att vidareutveckla metoden med en fluidiserad bädd, då denna har fler variabler och aspekter att ta hänsyn till vid analys av resultat.

I studien tas det ej hänsyn till interaktion mellan askkomponenterna, vilket kan inträffa vid reaktion med syrebärare och en fullständig aska. Dessa interaktioner behandlas endast i ett fall, på grund av svårigheter med XRD-analys av en fullständig aska, då det blir mycket brus i diffraktogrammen.

Under studiens gång har metoden utvecklats, vilket medför att anteckningar om provens agglomeration efter ugn har tillkommit efter hand. I ett fåtal fall har provet varit tydligt tvåfärgat efter ugn, vilket antas tyda på att reaktion har skett endast i ena delen av provbehållaren. Innan analys med XRD blandas därför dessa provdelar. Då metoden att jämföra diffraktogram tillämpas kan analysen på så sätt underlättas, i och med att fokus läggs på nytillkomna toppar. Denna metod används vid undersökning av ett fåtal prov i projektet senare del.

5.2 Material

Syrebärarna som används i detta projekt är alla syntetiskt framställda, vilket innebär att den fullständiga sammansättningen av startmaterialen är känd. I en verklig CLC-process används antagligen den naturliga formen av ilmenit, vilket medför att dess sammansättning kan variera. Om den naturliga formen av ilmenit hade används skulle resultatet blivit mer svåranalyserat, då fler komponenter kan delta vid reaktion.

Askkomponenternas renhet varierar kraftigt. Ett exempel på detta är illit, vilken i denna studie erhålls från en ansiktsmask. Orsaken till variationen av kvalitet är tillgängligheten på mineraler, då dessa kan vara svåra att hitta i sin rena form. Variationen i renhet gör att resultatets kvalitet och tillförlitlighet påverkas. Flera föreningar tillsammans med askkomponenten gör det svårare

att veta vilka interaktioner som sker med syrebäraren, därför är en ren askkomponent att föredra för att säkerställa resultat. Om det går att säkerställa att ingen reaktion sker mellan syrebärare och askkomponent, bestående av flera föreningar, är detta ett positivt resultat. Detta på grund av att i en verklig CLC-process återfinns många olika komponenter, där det är önskvärt att syrebäraren reagerar med så få som möjligt.

I CLC-processen återfinns större delen av askan i den reducerade delen, då det är där bränslet tillförs. Någon form av separation mellan askan och syrebäraren måste ske för att undvika ett ackumulerande system. Separationen bör ligga innan syrebäraren återgår till den oxiderande miljön. På grund av detta är resultat från den reducerande miljön av störst intresse i denna studie.

I kolaska reagerar flertalet askkomponenter kemiskt med syrebärarna $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ och $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$. Den enda askkomponenten som påverkar dessa fysiskt är illit. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ och illit agglomererar i både reducerande miljö och i luft, med olika grad av agglomeration. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ agglomererar ej vid blandning av illit, vid undersökning med SEM uppfattas dock syrebäraren vara förstörd i den reducerade miljön. Däremot bör kvalitén på resultatet för reaktioner med illit uppmärksammas, vilket diskuteras ovan. Ilmenit reagerar inte med någon komponent i kolaska, varken i luft eller reducerad miljö. Ett intressant resultat är att ilmenit agglomererar med illit och montmorillonit, trots utebliven reaktion vid undersökning med XRD. Dessa askkomponenter visade sig innehålla flertalet föreningar, vilka kan ha bidragit till resultatet. Den syrebärare som lämpar sig bäst för att användas med kolbränsle är ilmenit, då syrebärarpartikeln ej reagerat med någon askkomponent. Agglomerationen med illit och montmorillonit anses inte vara av samma betydelse, då kvalitén på resultatet kan diskuteras.

Bioaskkomponenterna har överlag lägre smältpunkter än kolaskkomponenterna, vilket medför att temperaturen i ugnarna regleras till en lägre nivå för bioaskkomponenterna i vissa fall. För att få en välfungerande CLC-process är det dock önskvärt att köra denna vid högre temperatur än de som valts för vissa av bioaskkomponenterna. Det kan alltså bli problematiskt att använda biomassa i en CLC-process då askkomponenternas låga smältpunkter kan leda till agglomeration och i vissa fall helt förstöra syrebäraren. Detta medför kort livslängd för syrebäraren och ett billigt alternativ bör användas, då syrebäraren förmodligen kommer behöva bytas ut mer frekvent.

Vid reaktion med komponenter från bioaska sker både fysiska och kemiska reaktioner med syrebärarna. Ilmenit är den syrebärare där själva syrebärarpartikeln reagerar flest gånger med de tre komponenterna, alltså lämpar sig ilmenit ej för en process med biomassa. Ett intressant resultat är att ilmenitpartiklarna är förstörda vid interaktion med kaliumkarbonat i den reducerande miljön, trots utebliven reaktion enligt XRD-analys. Att ilmenitpartiklarna förstörs kan vara relaterat till kaliumkarbonatets smältpunkt, som ligger strax under temperaturen i ugnen. Förmodligen har kaliumkarbonatet smält och på så vis skadat syrebäraren. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ och $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ reagerar vid tre tester vardera och de agglomererar kraftig vid flera tillfällen. I reducerad miljö reagerar bärmaterialet hos $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ med kaliumsulfat, samt med kaliumkarbonat i luft. Enda agglomerationen som sker med $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ är i oxiderande miljö med kaliumkarbonat, vilket innebär att $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ förmodligen är den syrebärare som lämpar sig bäst för användning i en CLC-process med biobränsle.

Flera föreningar innehållande järn har bildats under tester utförda på syrebärarna $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ och ilmenit, tillsammans med askkomponenterna pyrit och siderit, vilka innehåller järn. Det är i dessa fall svårt att säkerställa vart ifrån järnet har sitt ursprung och då också om reaktion mellan syrebäraren och askkomponent sker. Ett möjligt sätt att lösa denna problematik kan vara att märka de olika järnföreningarna, genom exempelvis någon form av isotopmärkning, för att kunna erhålla ett mer exakt resultat.

Bärarmaterialet reagerar i flertalet tester med askkomponenter, trots tidigare antaganden om deras inerta egenskaper. Detta beteende sker relativt frekvent genom studien, med olika askkomponenter och syrebärare. Vid reaktion med bärarmaterial MgAl_2O_4 och kalium bildas i tre prov föreningen KAlO_2 . Vid förbränning med material innehållandes höga halter kalium kan det vara bra att byta ut bärarmaterialet för att undvika reaktionen.

Kostnad är en viktig aspekt vid valet av syrebärare, då en CLC-process måste vara ekonomiskt hållbar. De olika syrebärarmaterialen skiljer sig avsevärt i pris, där ilmenit är det billigaste alternativet och $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ är det dyraste. Detta innebär att $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ måste prestera mycket bättre än de övriga syrebärarna för att kunna appliceras i en verklig process. I resultat från denna studie håller ilmenit samma, om inte högre, standard som $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, åtminstone för kolaskorna.

6. Slutsatser

Metoden i studien är ett bra val för att få en grundlig förståelse för hur komponenter reagerar med syrebärare. Metoden simulerar ett scenario med stor kontaktyta och lång kontaktid för syrebärare och askkomponenter. Det som generellt kan sägas om resultatet i denna studie är:

- Ilmenit är den syrebärare som är lämpar sig bäst för bränsleomvandling av kolbränsle i en CLC-process.
- $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ är den syrebärare som lämpar sig bäst för bränsleomvandling av biobränsle i en CLC-process.
- Den reducerande miljön anses vara av större vikt än fallet med luft, då merparten av askkomponenterna troligtvis separeras bort innan oxidationsprocess i en CLC.
- Kvarts och montmorillonit reagerar inte med någon syrebärare.
- Enligt resultatet i studien är inte bärarmaterialen inerta.
- I de fall där syrebäraren mortlas observeras ingen ökning i reaktionsbenägenhet, vilket tyder på att försöken med intakta syrebärare illustrerar mycket svåra förhållande ur reaktionssynpunkt.
- Då en CLC-process körs på biobränsle måste arbetstemperaturen sänkas jämfört mot i de fall då kolbränslen används. Detta för att undvika risker för agglomeration av askkomponenter, främst från kalium.
- Enligt studien presterar inte $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ bättre än andra syrebärare med kolaska, trots högre pris.

Källförteckning

- ¹Mitchell, J.F. B. (1989) The “greenhouse” effect and climate change. Meteorological Office, Vol.27, nr.1, ss.115-139
- ²Herzog, H. Golomb, D. (2004) *Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use*. Encyclopedia of Energy. Vol.1, ss.1-11
- ³Berguerand, N. Lyngfelt, A. (2007). *The use of petroleum coke as fuel in a 10kWth chemical-looping combustor*. International journal of greenhouse gas control. Vol.2, nr 2. ss. 169-179
- ⁴Sveriges geologiska undersökning, M. Koldioxidlagring.
<http://www.sgu.se/sgu/sv/geologi/koldioxidlagring.html> (hämtat 2012-02-03)
- ⁵Orr, F.M. (2004) *Storage of Carbon Dioxide in Geologic Formations*. Journal of Petroleum Technology. Vol. 56, nr. 9, s.90
- ⁶Szulczewski, M.L. MacMinn, C.W. Herzog, H.J. and Juanes, R. (2012), *Lifetime of carbon capture and storage as a climate-change mitigation technology*, Proceedings of National academy of Sciences of the United States of America, Vol.109, nr.14, ss. 5185-5189
- ⁷Gibbins, J. Chalmers, H. (2008) *Carbon capture and storage*. Energy Policy, volume 36, issue 12, ss. 4317-432. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421508004436>, (hämtat 2012-04-25)
- ⁸Scholes, C.A. Kentish, S.E. and Stevens, G.W. (2008) *Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications*. Recent Patents on Chemical Engineering, vol. 1, nr. 1 ss. 52-66.
- ⁹Scottish Carbon Capture and Storage, *Pre-Combustion Capture*
<http://www.geos.ed.ac.uk/sccs/capture/precombustion.html> (hämtat 2012-02-09)
- ¹⁰Mattisson, T. Lyngfelt, A. Leion, H. (2009) *Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 3, nr. 1, ss. 11-19
- ¹¹Jerndal, E. Mattisson, T. Lyngfelt, A. (2006) *Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion*. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 84, nr. 9, ss. 795-806
- ¹²Rubel A et al. (2011) *Effect of Ash on Oxygen Carriers for the Application of Chemical Looping Combustion to a High Carbon Char*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 66, nr. 2, ss. 291-300
- ¹³Consensus Economics, http://www.consensuseconomics.com/Cobalt_Price_Forecasts.htm (hämtat 2012-05-16)
- ¹⁴Cempel, M. Nikel, G. (2006) *Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology*. Polish J. of Environ. Stud, Vol. 15, nr. 3, ss. 375-382
- ¹⁵Lauwerys, R. Lison, D. (1994) *Health risks associated with cobalt exposure - an overview*, Science of The Total Environment, Vol. 150, nr. 1-3, ss. 1-6
- ¹⁶Mattisson, T. Lyngfelt, A. Cho, P. (2001), *The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO₂*, Fuel, Vol. 80, nr. 13, ss. 1953–1962
- ¹⁷Abad, A. Adánez, J. Cuadrat, A. García-Labiano, F. Gayán, P. Diego, L.F (2010) *Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science. Vol. 66, nr. 4, ss. 689-702

-
- ¹⁸Johansson, M. (2007) *Screening of oxygen-carrier particles based on iron-, manganese-, copper- and nickel oxides for use in chemical-looping technologies*. Göteborg: Chalmers Tekniska Högskola
- ¹⁹Cuadrat, A. Abad, A. Adánez, J. Diego, L.F. Gracia-Labiano, F. Gayán, P. (2011) *Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Fuel Processing Technology, Vol. 94, nr. 1, ss. 101-112
- ²⁰Leion, L. Lyngfelt, A. Johansson, M. Jerndal, E. Mattisson, T. (2008) *The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Chemical engineering research and design, Vol. 89, nr. 9, ss. 1017-1026
- ²¹Arjmand, M. Azad, A. Leion, H. Lyngfelt, A. Mattisson, T. (2011) *Prospects of Al₂O₃ and MgAl₂O₄-Supported CuO Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion (CLC) and Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)*, Energy and Fuels, Vol. 25, nr. 11, ss. 5493-5502
- ²²Abad, A. Adánez, J. García-Labiano, F. Diego, L.F. Gayán, P., Celaya, J., (2006) *Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion*, Chemical Engineering Science, Vol. 62, nr. 1, ss. 533-549
- ²³ Consensus Economics, http://www.consensuseconomics.com/Ilmenite_Price_Forecasts.htm (hämtat 2012-05-07)
- ²⁴TortosaMasiá, A.A. Buhre, B.J.P. Gupta, R.P. Wall, T.F (2007) *Characterising ash of biomass and waste*. Fuel Processing Technology, Vol. 88, nr. 11, ss. 1071-1081
- ²⁵Schweinfurth, S.P. (2003) *Coal-a complex natural resource, an overview of factors affecting coal quality and use in the United States*. Washington: United States Government Printing Office
- ²⁶Dyke, J.C. Waandersb, F.B. Heerden, J.H.P. (2008) *Quantification of oxygen capture in mineral matter during gasification*. Science direct. Vol. 87, nr. 12, ss. 2735-2744
- ²⁷A.Demirbas (2005). *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*. Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 31, nr. 2, ss. 171-192
- ²⁸Binod, P. Sindhu, R. Singhanian, R.R. Vikram, S. Devi, L. Nagalakshmi, S. Kurien, N. Sukumaran, R. K. Pandey, A. (2010). *Bioethanol production from rice straw: An overview*. Bioresource Technology, Vol. 101, nr. 13, ss. 4767-4774
- ²⁹Liao, C. Wu, C. Yan, Y. (2007) *The characteristics of inorganic elements in ashes from a 1 MW CFB biomass gasification power generation plant*, Vol. 88, nr. 2, ss. 149-156
- ³⁰Capablo, J. Arendt Jensen, P. Hougaard Pedersen, K. Hjuler, K. Nikolaisen, L. Backman, R. Frandsen, F. (2009) *Ash Properties of Alternative Biomass*. Energy & Fuels Vol. 23. nr. 11, ss. 1965-1976
- ³¹Wang, G. Shen, L. Sheng, C. (2012) *Characterization of Biomass Ashes from Power Plants Firing Agricultural Residues*. Energy Fuels Vol. 26, nr.1, ss. 102-111
- ³²Obernberger, I. Brunner, T. Bärnthaler, G. (2006) *Chemical properties of solid biofuels—significance and impact*. Biomass and Bioenergy Vol. 30, nr. 11, ss. 973-982
- ³³Scala, F. Chirone, R. (2008) *An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during bed combustion of three biomass fuels*. Science direct, Vol. 32, nr. 3, ss. 252-266
- ³⁴Loberg, B.L. Kvarts. Nationalencyklopedin <http://www.ne.se/lang/kvarts> (hämtat 2012-03-29)
- ³⁵Schroeder, P.A. (2003) *Kaolin*. The New Georgia Encyclopedia. <http://www.georgiaencyclopedia.org/nge/Article.jsp?id=h-1178> (hämtat 2012-04-19)

-
- ³⁶Srikrishna, K. Thomas, G. Martinez, R. Corral, M.P. De Aza, S. Moya, J.S. (1990) *Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study*. Journal of Materials Science, Vol. 25, nr. 1B, ss. 607-612
- ³⁷Davis, R.F. Aksay, I.A. Pask, J.A. (1972) *Decomposition of mullite*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, nr. 2, ss. 98-101
- ³⁸Nationalencyklopedin, *illit*, <http://www.ne.se/illit> (hämtat 2012-05-11)
- ³⁹Helble, J.J. Boni, A.A. Shah, N. Huffman, G.P. Huggins, F.E. (1990) *Mineral behavior during coal combustion. Illite transformations*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 16, nr. 4, ss. 293-302
- ⁴⁰de Araújo, J.H. da Silva, N.F. Acchar, W. Gomes, U.U. (2004) *Thermal decomposition of Illite*, Materials of Science, Vol. 7, nr. 2, ss. 359-261
- ⁴¹R. Boehler. (1992) *Melting of the Fe-FeO and the FeS systems at high pressure*. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 111, nr. 2-4, ss. 217-227
- ⁴²Bhargava, S.K. Garg, A. Subasinghe, N.D. (2009) *In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite*. Fuel, Vol. 88, nr. 6, ss. 988-993
- ⁴³Black & Veatch Corporation (2002), *Furnace adapted to produce lime for use in downstream flue gas desulfurization process*, 6146607
- ⁴⁴Kissinger, H.E. McMuride, H.F. Simpson, B.S. (2006), *Thermal Decomposition of Manganous and Ferrous Carbonates*, Journal of The American Ceramic Society, Vol. 39, No. 5, ss. 168-172
- ⁴⁵RRUFF Project Database (2001), *Montmorillonit*, <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/montmorillonite.pdf> (hämtat 2012-04-19)
- ⁴⁶Encyclopedia Britannica, *Montmorillonit*, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/391037/montmorillonite> (hämtat 2012-04-16)
- ⁴⁷PubChem, *Potassium Chloride*, http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=4873&loc=ec_rcs#x27 (hämtat 2012-04-11)
- ⁴⁸Patnaik, P (2003), *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, s. 774
- ⁴⁹Miyake, M. Minato, I and Iwai, S (1979). *Thermal phase transition of potassium sulfate, K₂SO₄*. Physics and Chemistry of Minerals, Vol. 4, nr. 4, ss. 307-315
- ⁵⁰Nielsen, H.P. Baxter, L.L. Scilpab, G. Morey, C. Frandsen, F.J. Dam-Johansen, K (2000), *Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study*. Fuel, Vol. 79, nr. 2, ss. 131-139
- ⁵¹Chemistry Daily (2005) *Potassium Carbonate*, http://www.chemistrydaily.com/chemistry/Potassium_carbonate (hämtat 2012-03-20)
- ⁵²Burke, R.A. (2002), *Hazardous Materials Chemistry for emergency Responders, Second Edition*. ss. 37-112 Lewis Publishers
- ⁵³Lehman, R.L. Gentry, J.S. Glumac, N.G. (1998) *Thermal stability of potassium carbonate near its melting point*. Thermochemical Acta, Vol. 316, nr. 1, ss. 1-9
- ⁵⁴Chemical Book (2010), *Potassium Carbonate*, http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb4853879.htm (hämtat 2012-03-21)

⁵⁵ Moldenhauer, P, Rydén, M. Lyngfelt, A.(2012) *Testing of minerals and industrial by-products as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor*. Fuel, Vol. 93, ss. 351–363

⁵⁶ Johansson, M. Mattisson, T. Lyngfelt, A. (2004) *Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for Chemical-Looping Combustion*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 43, nr. 22, ss. 6978-6987

Bilaga A – Resultattabeller över syrebärare

TABELL 1. ILMENIT MED KOMPONENTER DEL 1 AV 2

Syrebärare	FeTiO ₃ - Ilmenit				
Förening	Kvarts - (SiO ₂)	Kaolinit - (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Illit	Pyrit - (FeS ₂ samt S)	Kalcit - (CaCO ₃)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Kvarts (SiO ₂), Järntitanoxid (Fe ₃ Ti ₃ O ₁₀)	Rutile (Ti _{0.924} O ₂), Järntitanoxid (Fe ₂ (TiO ₅)) Mullit (Al _{4.64} Si _{1.36} O _{9.68}), Kvarts (SiO ₂)	Kvarts alfa, syn (SiO ₂), Pseudobrookite, syn (Fe ₂ TiO ₅), Armalcolite, syn (MgTi ₂ O ₅), Muscovite (2M1 KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂), Protoenstatite (MgSiO ₃)	Järntitanoxid (Fe ₉ TiO ₁₅), Pseudobrookite (TiFe ₂ O ₅), Titanoxid (TiO ₂), Järnsulfid (FeS), Järntitanoxid (Fe ₃ Ti ₃ O ₁₀)	Kalciumoxid (CaO), Kalciumtitanoxid (CaTi ₄ O ₉), Järntitanoxid (Fe ₂ (TiO ₅))
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Kvarts (SiO ₂), Hongquiite ((Ti _{0.127}) _{0.79}), Järnoxid (FeO), Titan (Ti), Rutile (TiO ₂)	Rutile (TiO ₂), Ilmenit (Fe ₂ +TiO ₃), Maghemite (Fe ₂ O ₃), Mullit (Al _{2.4} Si _{0.604}), Kvarts (SiO ₂)	Kvarts (SiO ₂), Ilmenit, syn (Fe+2TiO ₃), Microcline (KAlSi ₃ O ₈), Sapphirine II (Mg _{3.8} Al _{8.4} Si _{1.8020}), Hydrosodalite (K-exchange) (K ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(H ₂ O) ₈), Oerthoenstatite (Mg(SiO ₃))	Ilmenit (Fe ₂ +TiO ₃), Järnsulfid (FeS)	Kalciumoxid (CaO), Ilmenit (Fe ₂ +TiO ₃)
Observation (luft) (reducerande miljö)			Proverna var hårda kakor både i reducerad miljö och i luft.		

TABELL 2. ILMENIT MED KOMPONENTER DEL 2 AV 2

Syrebärare	FeTiO ₃ - Ilmenit				
Förening	Siderit - (FeCO ₃)	Montmorillonit - (Kvarts (SiO ₂), Anorthite (Ca _{0.8} Na _{0.2} Al _{1.77} Si _{2.23} O ₈) Cordierite (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (H ₂ O) _{0.75}), Montmorillonit (Na _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *8H ₂ O))	Kaliumklorid – (KCl)	Kaliumsulfat – (K ₂ SO ₄)	Kaliumkarbonat – (K ₂ CO ₃)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Järnoxid (Fe ₂ O ₃), Magnetite (Fe ₃ O ₄), Ilmenit (TiFeO ₃)	Armcolite ((MgFe)(TiFe)O ₁₀), Rutile (TiO ₂), Järntitanoxid (Fe ₃ Ti ₃ O ₁₀), Anorthite ((Ca, Na)(Al, Si) ₂ Si ₂ O ₈), Gismondine (CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O), Järntitanoxid (Fe ₃ Ti ₃ O ₁₀), Spinell (Mg _{0.41} Al _{2.40})	Kaliumklorid (KCl), Järntitanoxid (Fe ₂ TiO ₅), Priderite (K _{1.46} Ti _{7.2} Fe _{0.80} 16), Titaniumoxid (TiO ₂)	Kaliumsulfat (K ₂ SO ₄), Rutile (Ti _{0.936} O ₂), Ilmenit (TiFeO ₃)	Kaliumtitanoxid (K ₂ Ti ₂ O ₅), Kaliumjärnoxid (KFeO ₂), Titanjárn (Ti _{0.65} Fe _{0.35})
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Järnoxid, syn (Fe _{0.944} O), Ilmenit, syn (Fe+ TiO ₃), Titanjárn (Ti _{0.023} Fe _{0.977})	Ilmenit (TiFeO ₃), Magnesiumaluminumsilikat (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈), Kiseloxide (SiO ₂), Mullit (Al _{4.68} Si)	Magnetit, syn (Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄), Rutile (TiO ₂), Kaliumoxid (K ₂ O), Járn (Fe)	Kaliumsulfat (K ₂ SO ₄), Järntitanoxid ((Fe _{2.5} Ti _{0.5}) _{1.04} O ₄), Kaliumtitanoxid (K ₂ Ti ₂ O ₅)	Titanjárn (Ti _{0.023} Fe _{0.977}), Kaliumkarbonat (K ₂ CO ₃), Titaniumjärnoxid (TiFe ₂ O ₅), Kaliumkarbonat (K ₂ CO ₃)
Observation (luft) (reducerande miljö)			Provet i luft var hårt och fick huggas ut med hammare och mejsel.		I luft smälte provet och blev en hård kaka som var svart på ytan och gul under. Fick skrapas ut med en mejsel. I reducerande miljö evaporerade nästan hela provet och kvar var en liten del "gegga" som bara gav brus vid XRD. Provet luktade även bränt járn.

TABELL 3. MN3O4/MGO-ZR02 MED KOMPONENTER DEL 1 AV 2

Syrebärare	Mn3O4/MgO-ZrO2 (Hausmannite (Mn3O4), Baddeleyite (ZrO2))				
Förening	Kvarts - (SiO2)	Kaolinit - (Al2Si2O5(OH)4)	Illit	Pyrit - (FeS2 samt S)	Kalcit - (CaCO3)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Kvarts (SiO2), Baddeleyite (ZrO2), Hausmannit (Mn3O4)	Husmannit (Mn3O4), Zirkonium Oxid (ZrO2), Kvarts (SiO2), Mullit (Al4.68Si1.32O9.66)	Kaliummagnesiumsilikat (K2Mg(SiO4)), Kvarts (SiO2), Zirkoniumoxid (ZrO2), Sapphirine II (Mg3.8Al8.4Si1.8O20), Clinoenstatite (MgSiO3), Magnesiummanganoxid (MgMn2O4)	Magnesiumjärnoxid (Mg0.16Fe1.9O3), Magnesiummangan oxid (Mg0.4Mn2.6O3), Zirkoniumsulfid (Zr3S4), Baddeleyit (ZrO2)	Kalciumoxid (CaO), Hausmannit (Mn3O4), Baddeleyit (ZrO2), Magnesium manganoxid (Mg0.4Mn2.6O4)
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Kvarts (SiO2), Baddeleyite, syn (ZrO2), Manganosite (Mn0.95O), Manganmagnesiumoxid ((MgO)0.305(MnO)0.695)	Zirkoniumoxid (ZrO2), Tephroite, syn (Mn2(SiO4)), Mullite, syn (Al2.25Si0.75O4.88), Donpeacorite (Mg0.7Mn0.3SiO3), Kvarts(SiO2)	Zirkonium Oxid (ZrO2), Kvarts (SiO2), Tephroit, syn (Mn2(SiO4)), Wadsleyite, syn (Mg2(SiO4)), Järnmanganoxid, syn ((FeO)0.198(MnO)0.802), Kaliummagnesiumsilikat (K1.14Mg0.57Si1.43O4), Kaliumkiselaluminiumoxid (K41.6K96(Si96.96Al9.04O384)), Kaliummanganhydrid (K3(MnH4)H)	Baddeleyit (ZrO2), Alabandite-ferroan (Mn0.59Fe0.41S), Zirkoniumsulfid (Zr0.75S), Magnesiumoxid (Mg6MnO8), Iron (Fe)	Kalciumoxid (CaO), Zirkoniumoxid (ZrO2), Manganoxid (MnO), Magnesiumoxide (MgO)
Observation (luft) (reducerande miljö)			I luft blev provet en kaka som ej var särskilt hård.		

TABELL 4. MN3O4/MGO-ZR02 MED KOMPONENTER DEL 2 AV 2

Syrebärare	Mn3O4/MgO-ZrO2 (Hausmannite (Mn3O4), Baddeleyite (ZrO2))				
Förening	Siderit - (FeCO3)	Montmorillonit - (Kvarts (SiO2), Anorthite (Ca0.8Na0.2Al1.77Si2.23O8) Cordierite (Mg2Al4Si5O18(H2O)0.75), Montmorillonit (Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2*8H2O))	Kaliumklorid - (KCl)	Kaliumsulfat - (K2SO4)	Kaliumkarbonat - (K2CO3)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Zirkoniumoxid (ZrO2), Magnetit (Fe3O4), Manganjärnoxid (Mn0.176Fe1.824O3), Manganjärnoxid (Mn2.7Fe0.304)	Baddeleyit (ZrO2), Hausmannit (Mn3O4), Suolunit (CaSiO3(H2O)), Manganoxid (Mn3O4), Spinell, manganian, syn (Mg0.887Mn0.302Al1.808O4)	Baddeleyite (ZrO2), Kaliumklorid (KCl), Magnesiummanganoxid (Mg0.4Mn2.6O4), Hausmannite (Mn3O4)	Kaliumsulfat (K2SO4), Baddeleyite (ZrO2), Bixbyite-C (Mn2O3), Zirkonium (Zr)	Baddeleyite, syn (ZrO2), Kaliummanganoxid (K2(MnO4)), Hausmannite, syn (Mn2.907O4), Kaliummanganoxid (K3(MnO4)), Magnesiumoxid (MgO)
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Baddeleyite (ZrO2), Manganoxid (Mn2O3), Wuestite (FeO)	Baddeleyit, syn (ZrO2), Magnesiumaluminiumsilikat (MgAl2Si4O12), Manganoxid (Mn0.95O), Natriumaluminiumhydrid (NaAlH4), Gismondine (CaAl2Si2O8*4H2O)	Baddeleyite (ZrO2), Kaliumklorid (KCl), Manganosite (Mn0.95O)	Kaliumsulfat (K2SO4), Zirkoniumoxid (ZrO2), Mangan (Mn), Mangansulfid (MnS), Manganmagnesiumoxid ((MgO)0.165(MnO)0.835), Kaliumsulfid (K2S)	Baddeleyite, syn (ZrO2), Manganosite (MnO), Kaliumkarbonat (K2CO3), Magnesiumzirkoniumoxid (Mg2Zr5O12), Kaliumkarbonat (K2CO3), Kaliumzirkoniumoxid (K2ZrO3)
Observation (luft) (reducerande miljö)			I luft var provet hårt och fick huggas ut med hammare och mejsel. Reducerande miljö var en halvhård kaka som mortlades lätt.	Provet i reducerad miljö var tvåfärgat, gröngrått samt brunrött.	I luft och reducerande miljö var proven hårda kakor som gick att mortla till pulver innan XRD.

TABELL 5. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ MED KOMPONENTER DEL 1 AV 2

Syrebärare	Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄ (Järnoxid (Fe ₂ O ₃), Spinell (MgAl _{1.53} Fe _{0.47} O ₄))				
Förening	Kvarts - (SiO ₂)	Kaolinit - (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Illit	Pyrit - (FeS ₂ samt S)	Kalcit - (CaCO ₃)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Kvarts (SiO ₂), Järnoxid (Fe ₂ O ₃), Spinell (MgFe _{0.6} Al _{1.4} O ₄)	Järnoxid (Fe ₂ O ₃), Ringwoodite (Mg ₂ SiO ₄), Hercynite, magnesian (Fe _{0.75} Mg _{0.29} Al _{1.88} O ₄) Kvarts (SiO ₂)	Kvarts (SiO ₂), Järnoxid (Fe ₂ O ₃), Sapphirine (1A Al _{3.8} Mg _{3.15} Fe _{1.05} (Si _{1.75} Al _{4.25} O ₂₀)), Spinell, ferrian syn (MgFe _{0.6} Al _{1.4} O ₄), Ensttite, ferroan (MgFeSi ₂ O ₆), Orthoenstatite (Mg(SiO ₃))	Järnoxid (Fe ₂ O ₃), Pyrit (FeS ₂) Hercynite-magnesian (Fe _{0.75} Mg _{0.29} Al _{1.92} O ₄)	Kalciumoxid (CaO), Järnaluminiumoxid (Fe _{1.84} Al _{0.16} O ₃), Hercynite-magnesian (Fe _{0.75} Mg _{0.29} Al _{1.92} O ₄)
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Kvarts alfa, syn (SiO ₂), Spinel, ferrian, syn (MgAl _{1.53} Fe _{0.47} O ₄), Wustite, syn (FeO), Järn (Fe)	Spinell (MgAl _{1.41} Fe _{0.59} O ₄), Järnoxid (FeO), Dickite-2M1 (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), Fayalite, syn (Fe ₂ SiO ₄), Mullite (Al _{4.64} Si _{1.36} O _{9.68})	Spinell-ferrian (MgAl _{1.53} Fe _{0.47} O ₄ , MgFe _{0.2} Al _{1.8} O ₄), Kvarts (SiO ₂), Aluminium Järn Kisel (Al _{0.7} Fe ₃ Si _{0.3}), Microcline (KAlSi ₃ O ₈)	Spinell, Troilite, Pyrrhotite	Kalciumoxid (CaO), Spinel-ferrian (MgAl _{1.53} Fe _{0.47} O ₄), Aluminiumjärn (Al ₂ Fe), Wustit (Fe _{0.902} O), Spinell-ferrian (MgFe _{0.4} Al _{1.6} O ₄)
Observation (luft) (reducerande miljö)					

TABELL 6. Fe2O3/MgAl2O4 MED KOMPONENTER DEL 2 AV 2

Syrebärare	Fe2O3/MgAl2O4 (Järnoxid (Fe2O3), Spinell (MgAl1.53Fe0.47O4))				
Förening	Siderit - (FeCO3)	Montmorillonit - (Kvarts (SiO2), Anorthite (Ca0.8Na0.2Al1.77Si2.23O8) Cordierite (Mg2Al4Si5O18(H2O)0.75), Montmorillonit (Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2*8H2O))	Kaliumklorid - (KCl)	Kaliumsulfat - (K2SO4)	Kaliumkarbonat - (K2CO3)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Hematite, syn (Fe2O3), Järnaluminiumoxid (Fe1.78Al0.22O3), Järnoxidkarbonat (Fe2O2CO3), Magnesiumjärnoxid (Mg1.5Fe1.5O3.75), Magnesiumaluminium (Mg1.2Al1.8), Hercynite, magnesian, syn (Fe.77Mg.29Al1.94O4), Magnesiumoxid (MgO), Siderit (Fe(CO3))	Järnoxid (Fe2O3), Ringwoodite (Mg2SiO4), Stellerite (Ca2Al4Si14O36(H2O)19), Natriumaluminiumsilikat (NaAl(SiO4))	Kaliumklorid (KCl), Kaliumaluminiumkloroxid (K0.5Al0.5ClO0.5), Järnoxid (Fe2O3) Spinell, ferrian (MgFe0.6Al1.4O4)	Kaliumsulfat (K2SO4), Järnoxid (Fe2O3), Spinell, ferrian (MgFe0.6Al1.4O4)	Kaliumjärnoxid (KFeO2), Aluminiumoxid (Al2O3), Järnoxid (Fe11O12), Periclase, syn (MgO), Magnesiumaluminiumoxid (MgAl26O40)
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Wustit, syn (Fe0.95O), Magnesia, syn (MgO), Hercynite, syn ((Fe0.867Al0.133)(Fe0.235Al1.765)O4), Järn, syn (Fe)	Spinell Ferrian (MgFe0.2Al1.8O4), Wustite (Fe0.95O), Magnesia (MgO), Magnesiumaluminiumsilikat (MgAl2Si4O12), Albite ((Na, Ca)Al(Si, Al)3O8), Mullit (Al4.44Si1.56O9.78), Magnesiumaluminiumoxid (MgAl2O4), Natriumaluminiumsilikathydrat ((Na5.7Al5.7Si10.3)*12H2O)	Kaliumklorid (KCl), Järn (Fe), Magnesiumaluminiumoxid (MgAl2O4)	Kaliumaluminiumoxid (KAlO2), Magnesiumjärnoxid (Mg1-xFexO), Kaliumsulfat (K2SO4), Kaliumaluminiumoxid (KAlO2), Bartonite (K5.68Fe20.368S26.925), Kaliumsulfid (K2S5), Järn (Fe), Corundum (Al2O3)	Järn, syn (Fe), Kaliumkarbonat (K2CO3), Järnoxid (Fe2O3), Magnesiumoxid (MgO), Magnesiumaluminiumkarbid (MgAl2C2), Spinell, syn (Mg0.80Al0.18)(Al1.86Mg0.14)O4
Observation (luft) (reducerande miljö)			I luft var det en mycket hård kaka.		Provet i luft var grönfärgat och påminde lite om mossor.

TABELL 7. CuO/MgAl₂O₄ MED KOMPONENTER DEL 1 AV 2

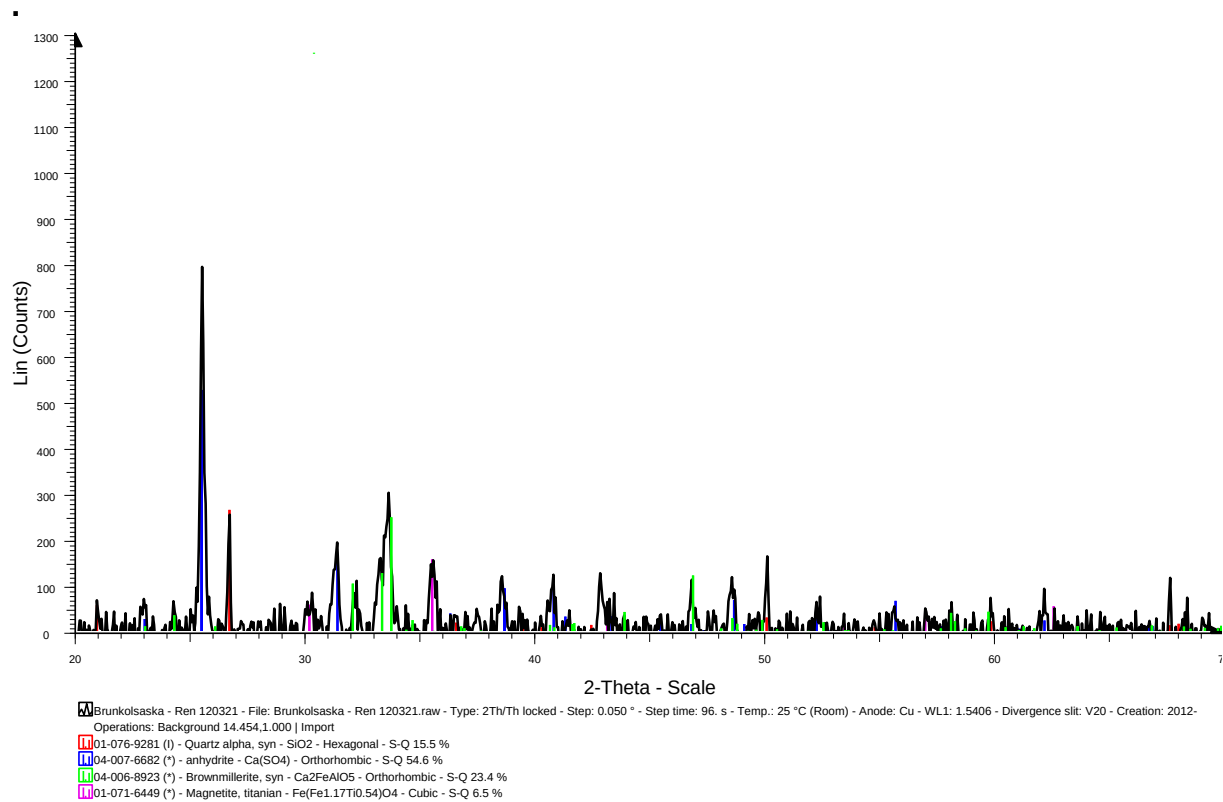
Syrebärare	CuO/MgAl ₂ O ₄				
Förening	Kvarts - (SiO ₂)	Kaolinit - (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Illit Kvarts (SiO ₂), Ferrogedrite (Fe ₅ Al ₄ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂), Illit (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂), Magnesiumsilikathydroxid (Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), K,Mg,Al-silikathydroxid (K(Mg,Al) ₂ ,O ₄ (Si _{3.34} Al _{0.66})O ₁₀ (OH) ₂)	Pyrit - (FeS ₂ samt S)	Kalcit - (CaCO ₃)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Kvarts (SiO ₂), Kopparoxid (CuO), Spinell (MgAl ₂ O ₄)	Kopparoxid (CuO), Spinell (MgAl ₂ O ₄), Mullit (Al _{4.64} Si _{1.36} O _{9.68}), Kvarts (SiO ₂)	Kopparoxid (CuO), Spinell (MgAl _{1.98} Fe _{0.04} O ₄), Kvarts (SiO ₂), Ferrosilite, magnesian (Mg _{0.47} Fe _{1.54})Si ₂ O ₆ , Micricline (KAlSi ₃ O ₈)	Spinell (MgAl ₂ O ₄), Kopparjärnoxid (Cu _{0.94} (1)Fe _{2.06} (2)O ₄ (3.954))	Kalciumoxid (CaO), Kopparoxid (CuO), Spinell (MgAl ₂ O ₄), Kalciumkopparoxid (Ca ₂ (CuO ₃))
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Koppar (Cu _{0.99}), Kvarts (SiO ₂), Spinell ((Mg _{0.8} Al _{0.18})(Al _{1.86} Mg _{0.14})O ₄)	Koppar, syn (Cu _{0.99}), Spinell, syn (MgAl ₂ O ₄), Kvarts (SiO ₂)	Koppar (Cu _{0.99}), Magnesiumkopparaluminumoxid (Mg _{0.6} Cu _{0.4} Al ₂ O ₄), Kvarts (SiO ₂), Illit ((K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂), Kaliumkisel (K _{3.5} Si ₂ 3)	Bornite(Cu ₅ FeS ₄), Chalcocite (Cu ₂ S), Troilite (Fe _{0.985} S), Spinell (MgAl ₂ O ₄)	Koppar, syn (Cu _{0.99}), Kalciumoxid (CaO), Spinel, syn ((Mg _{0.725} Al _{0.272})(Al _{1.727} Mg _{0.271})O ₄)
Observation (luft) (reducerande miljö)		Provet i luft var en hård kaka.	Provet i luft och reducerande miljö var hård kaka som mortlades innan XRD.		Provet i luft var en mjuk kaka som mortlades lätt.

TABELL 8. CuO/MgAl₂O₄ MED KOMPONENTER DEL 2 AV 2

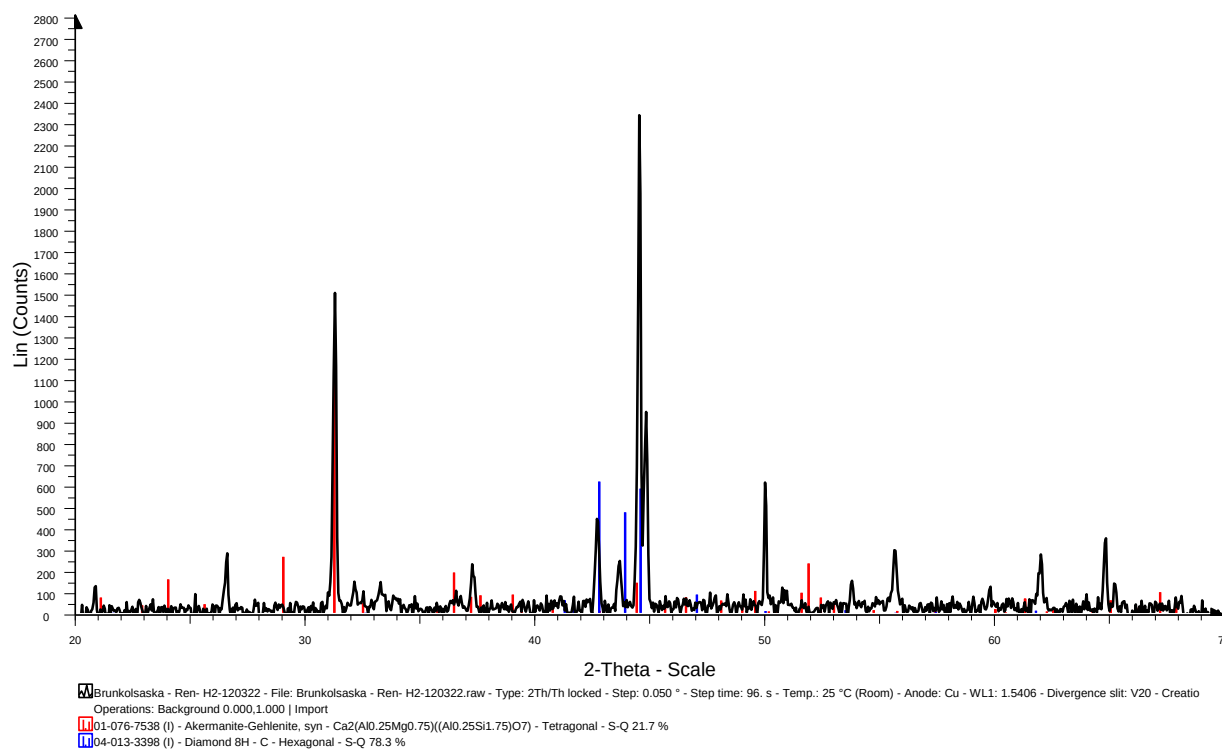
Syrebärare	CuO/MgAl ₂ O ₄				
Förening	Siderit - (FeCO ₃)	Montmorillonit - (Kvarts (SiO ₂), Anorthite (Ca _{0.8} Na _{0.2} Al _{1.77} Si _{2.23} O ₈) Cordierite (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (H ₂ O) _{0.75}), Montmorillonit (Na _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *8H ₂ O))	Kaliumklorid - (KCl)	Kaliumsulfat - (K ₂ SO ₄)	Kaliumkarbonat - (K ₂ CO ₃)
Fanns i provet efter ugn (luft)	Spinell ((Mg _{0.85} Al _{0.145})(Al _{1.853} Mg _{0.145})O ₄), Kopparoxid, syn (CuO), Järnoxid (Fe ₃ O ₄)	Tenorit (CuO), Magnesiumaluminiumoxid (Mg _{0.4} Al _{2.4} O ₄), Kopparaluminiumoxid (CuAl ₂ O ₄ , Cu ₂ Al ₄ O ₇), Magnesiumaluminiumsilikat (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈), Albite ((Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈)	Kopparoxid (CuO), Kaliumklorid (KCl), Magnesiumaluminiumoxid (Mg _{0.4} Al ₂ O ₄)	Kopparoxid (CuO), Spinell ((Mg _{0.725} Al _{0.272})(Al _{1.727} Mg _{0.271})O ₄), Kaliumsulfat (K ₂ SO ₄)	Kaliumaluminiumoxid (KAlO ₂), Kopparoxid (CuO), Magnesiumoxid (MgO), Kaliumkarbonat (K ₂ CO ₃), Spinell, syn (Mg _{0.409} Al _{2.394} O ₄)
Fanns i provet efter ugn (reducerad omgivning)	Spinell, syn ((Mg _{0.588} Fe _{0.188} Al _{0.224})(Mg _{0.27} Al _{1.766} Fe _{0.0007})O ₄), Koppar, syn (Cu _{0.99}), Järnoxid, syn (Fe _{0.95} O)	Kopparaluminium (Cu _{0.96} Al _{0.04}), Spinell ((Mg _{0.851} Al _{0.145})(Al _{1.853} Mg _{0.145})O ₄), Kalciumnatriumaluminiumsilikat ydrat (Ca _{2.5} Na ₂ Al ₇ Si ₄ O ₁₉ *24H ₂ O)	Kaliumklorid (KCl), Aluminiummagnesium (Al ₁₄ Mg ₁₃), Kaliumkopparklorid (K ₂ CuCl ₃), Magnesiumaluminiumklorid (MgAl ₂ Cl ₈), Aluminiumkoppar (Cu _{11.2} Al _{8.88})	Spinell ((Mg _{0.851} Al _{0.145})(Al _{1.853} Mg _{0.145})O ₄), Kaliumaluminiumoxid (KAlO ₂), Magnesiumoxid (MgO), Magnesiumaluminiumoxid (MgAl ₂ O ₄), Koppar (Cu), Kaliumaluminiumsulfat (KAl(SO ₄) ₂), Kopparsulfid (CuS), Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃), Kopparoxid (Cu ₆₄ O)	Koppar(Cu _{0.99}), Kaliumkarbonat (K ₂ CO ₃), Magnesiumaluminiumoxid (MgAl ₂ O ₄), Kaliumaluminiumoxid (KAlO ₂), Magnesiumkopparoxid (Mg _{0.80} Cu _{0.20})
Observation (luft) (reducerande miljö)			I reducerande miljö satt provet fast vid provhållaren men behövde ej malas inför XRD.		I luft hade provet agglomererat men kunde lätt separeras. Provet var svart med inslag av grön men längst från mitten av ugnen var blandningen vit.

Bilaga B - Diffraktogram

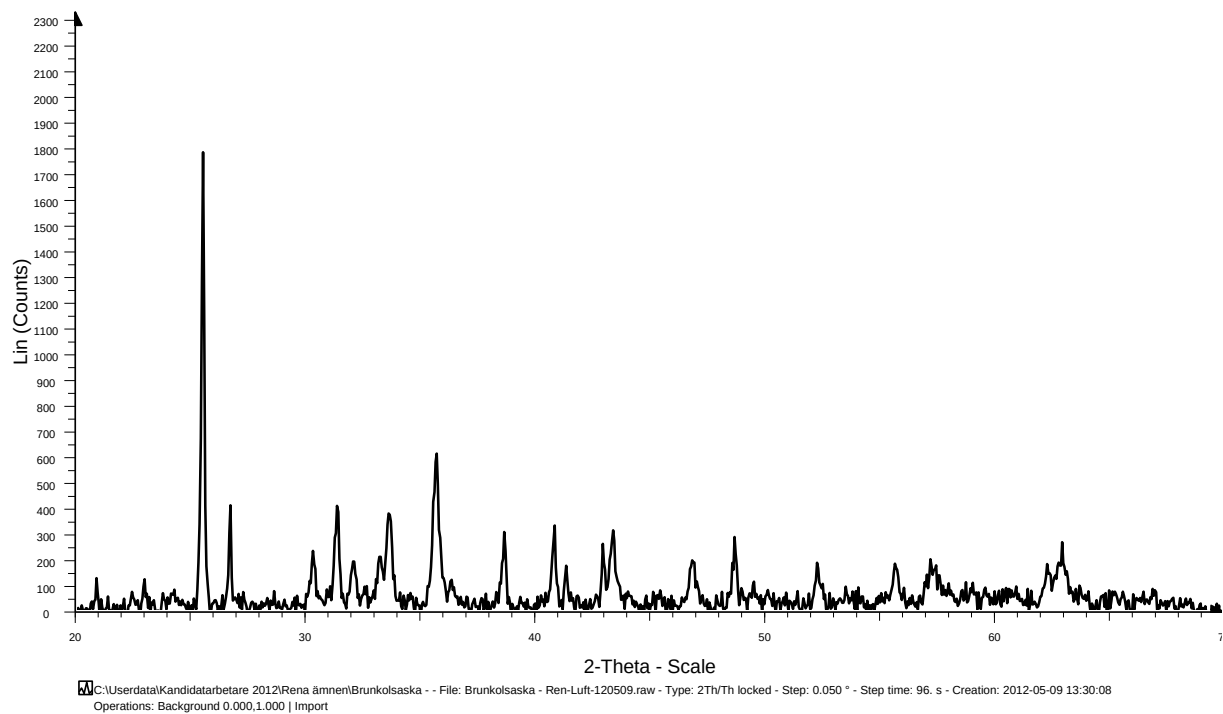
Diffraktogram för aska samt askkomponenter



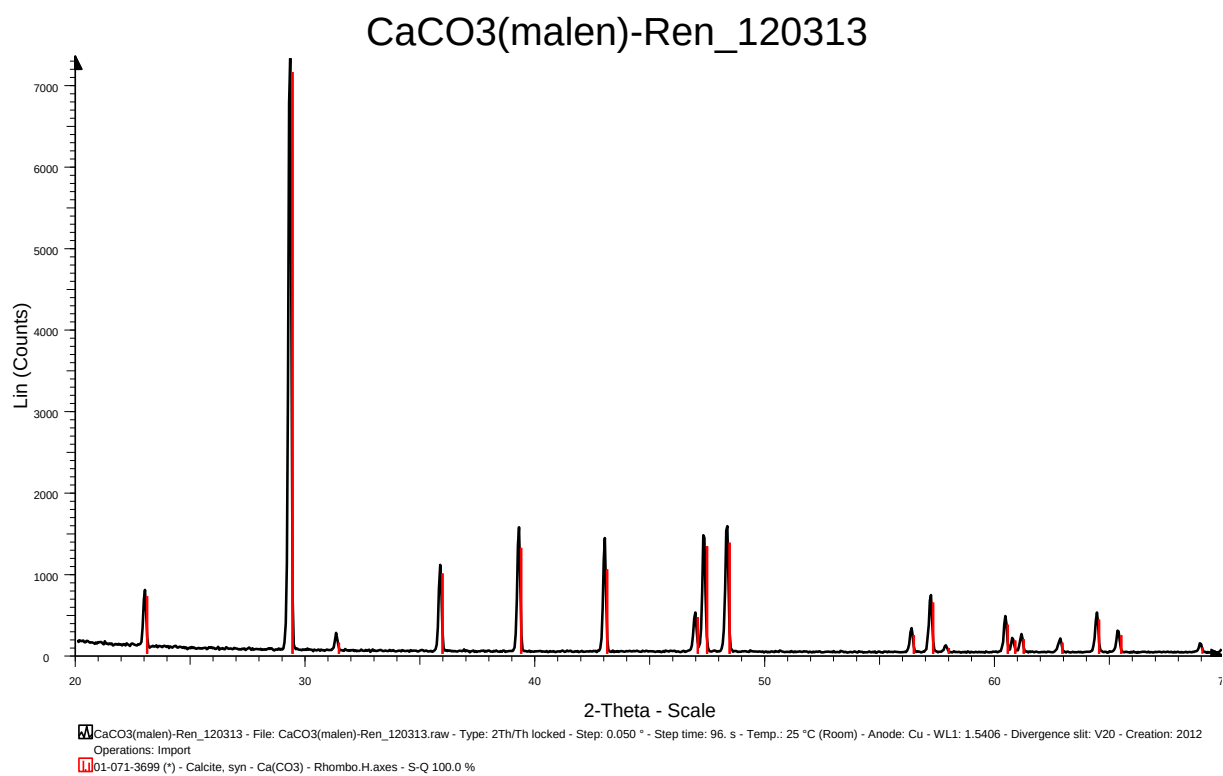
Figur 1. Brunkolsaska – Ren



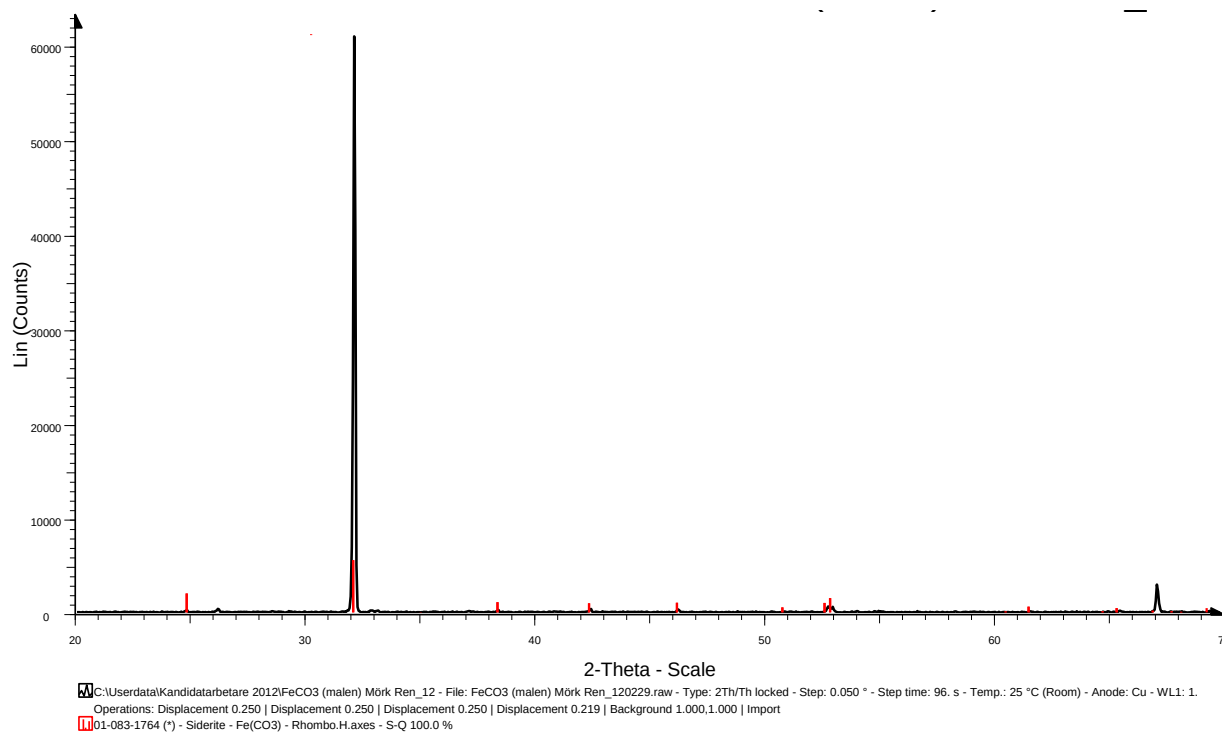
FIGUR 2. BRUNKOLSASKA - REN- H2



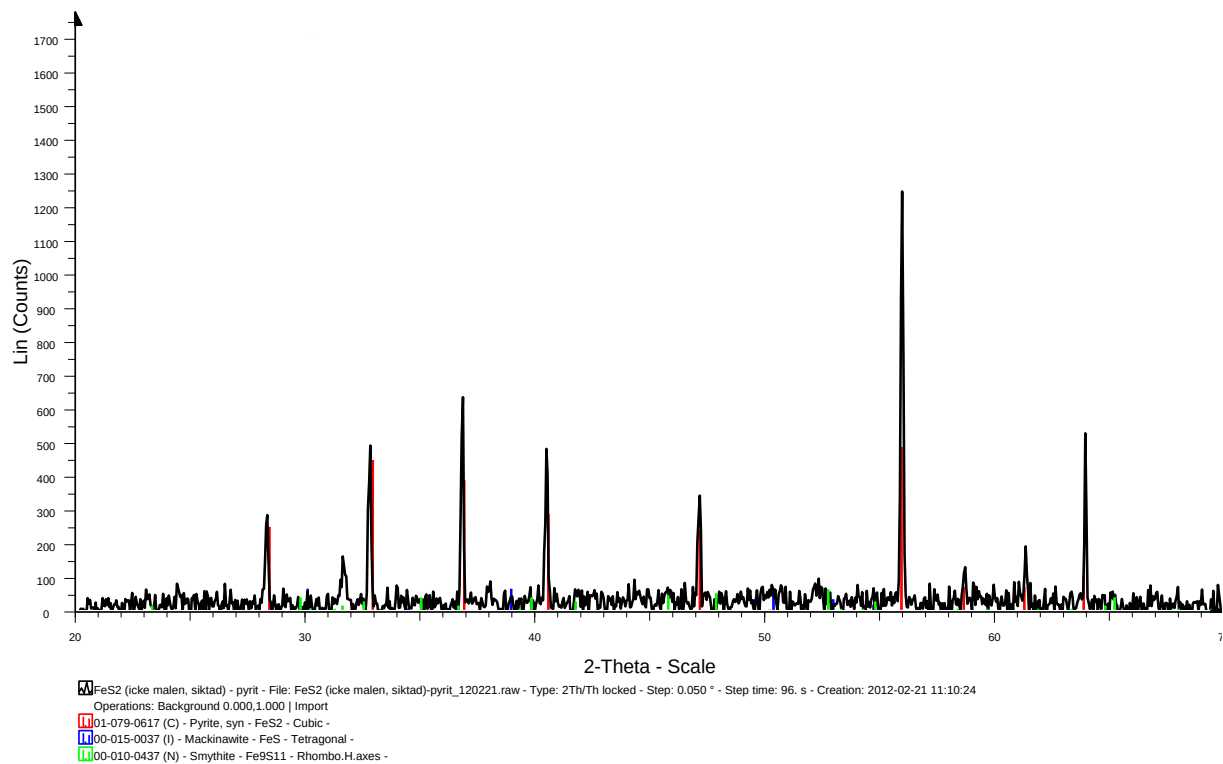
FIGUR 3. BRUNKOLSASKA - REN-LUFT



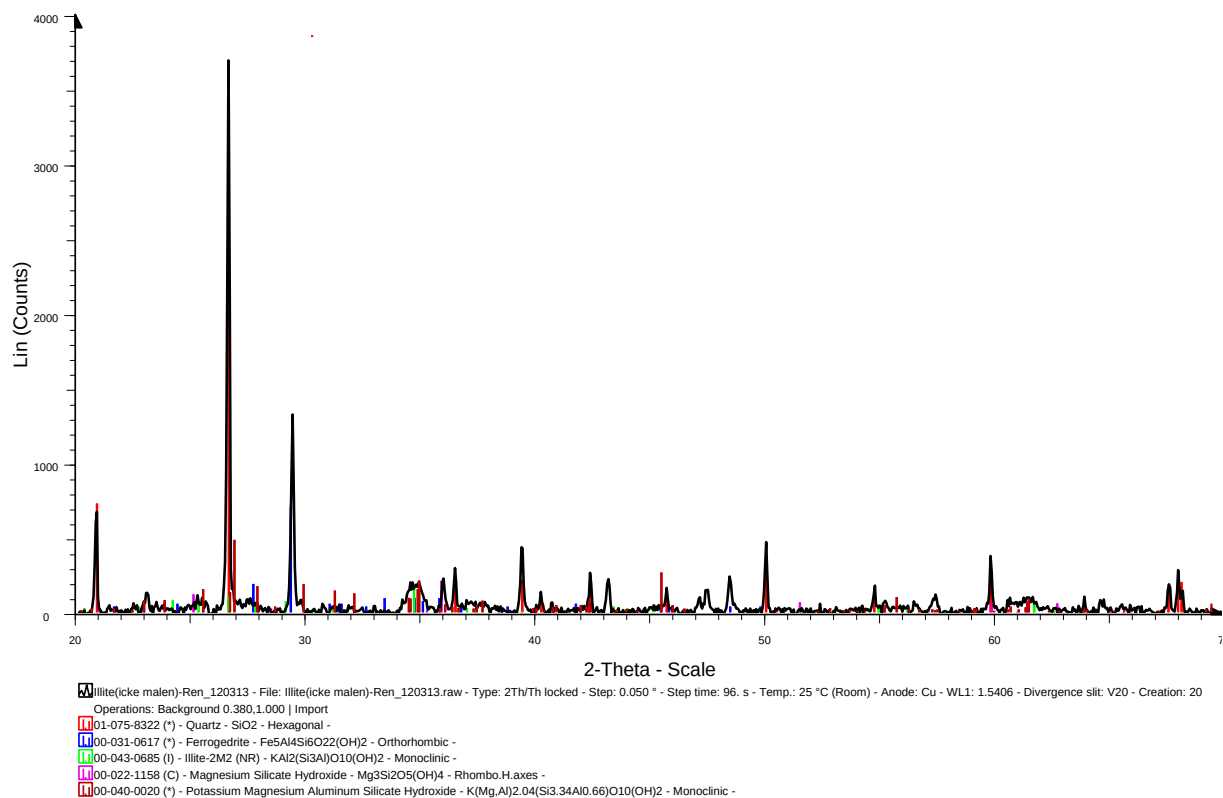
FIGUR 4. CaCO₃-REN



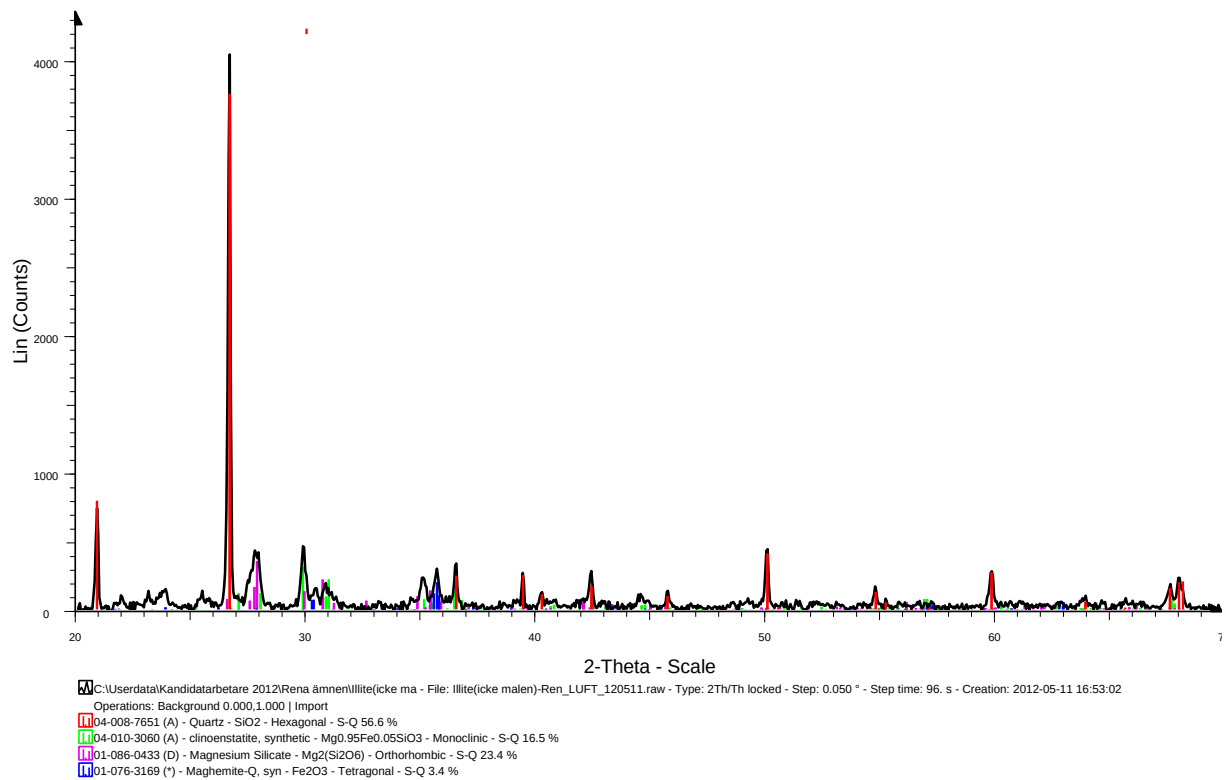
FIGUR 5. FeCO₃- REN



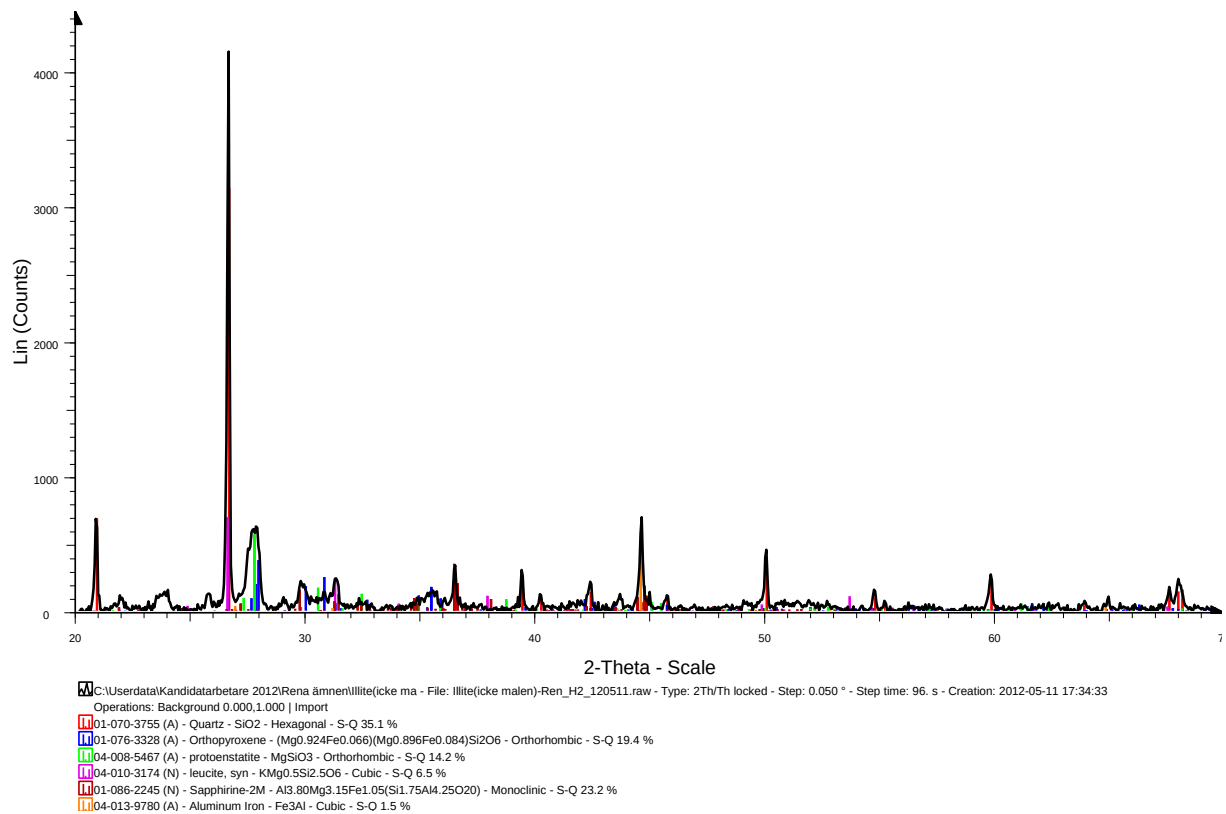
FIGUR 6. FES2-(PYRIT) – REN



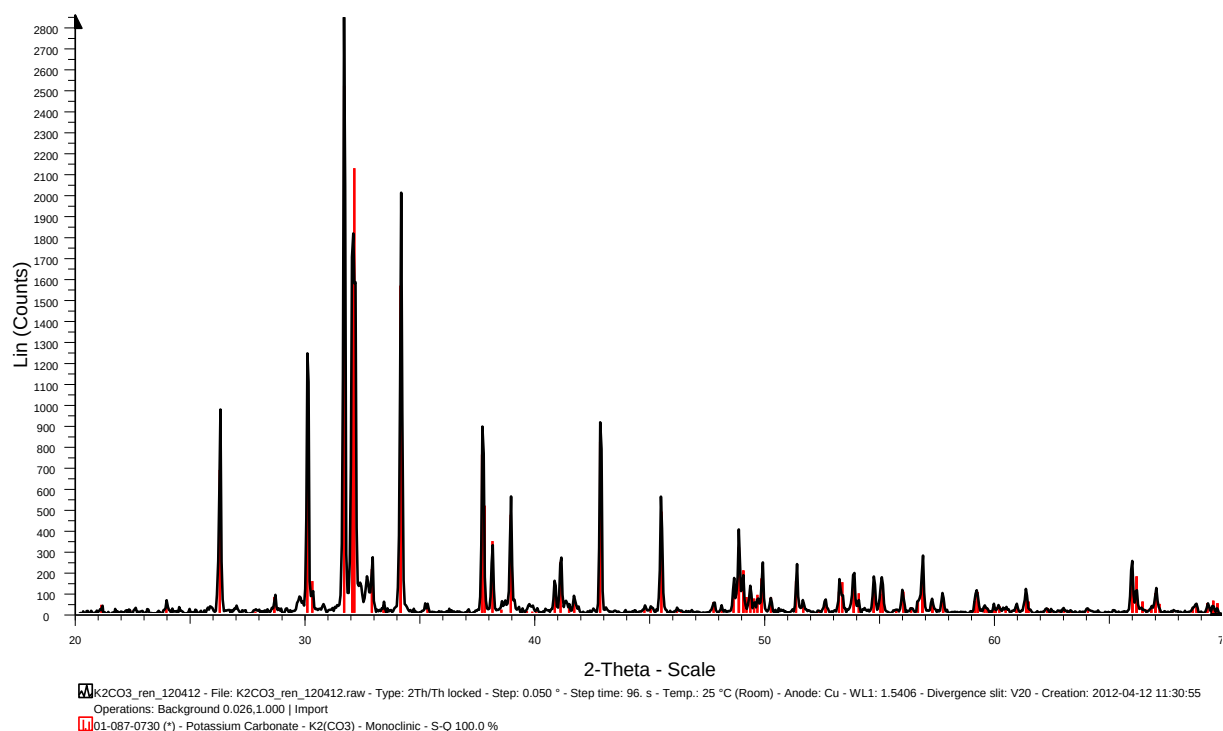
FIGUR 7. ILLIT-REN



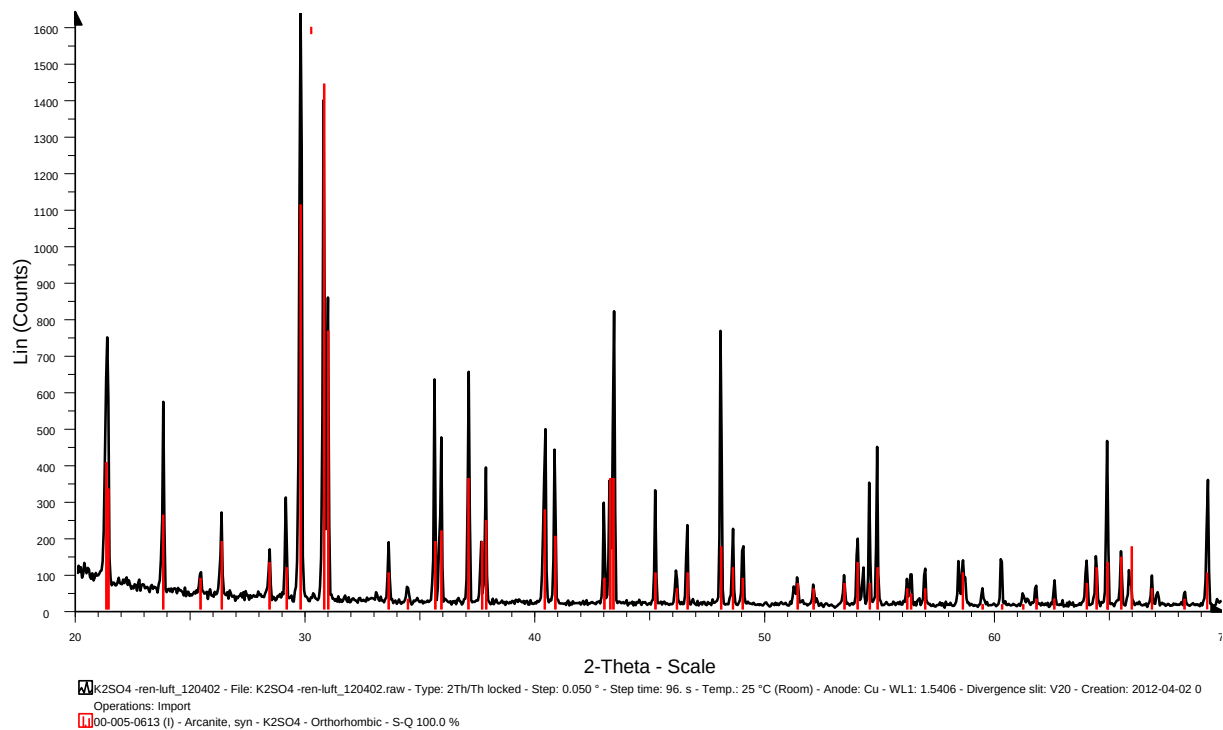
FIGUR 8. ILLIT - REN - LUFT



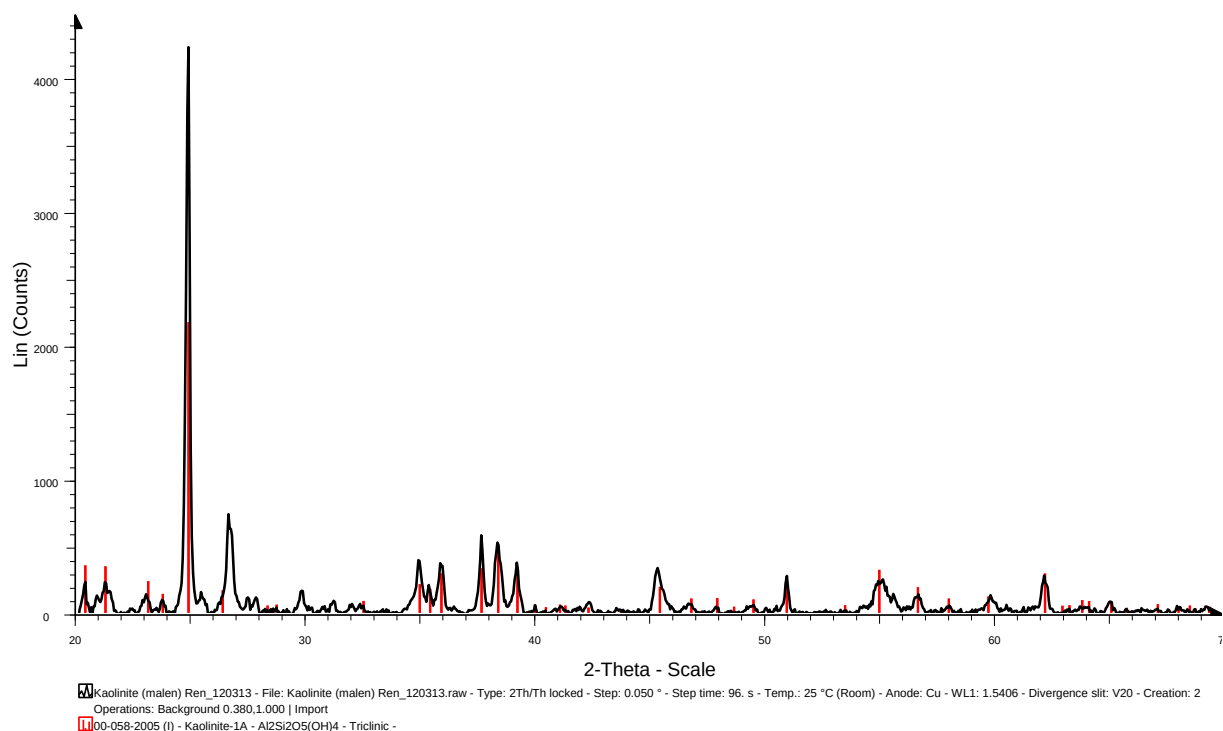
FIGUR 9. ILLIT - REN - H2



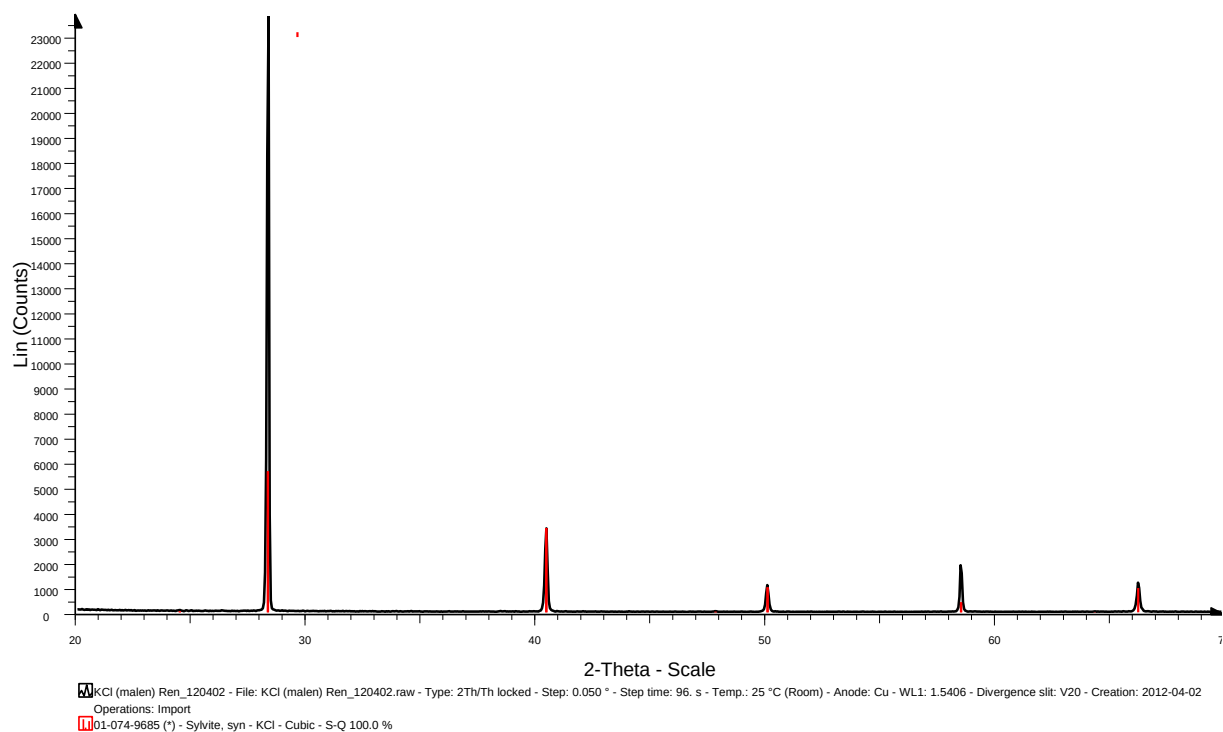
FIGUR 10. K₂CO₃-REN



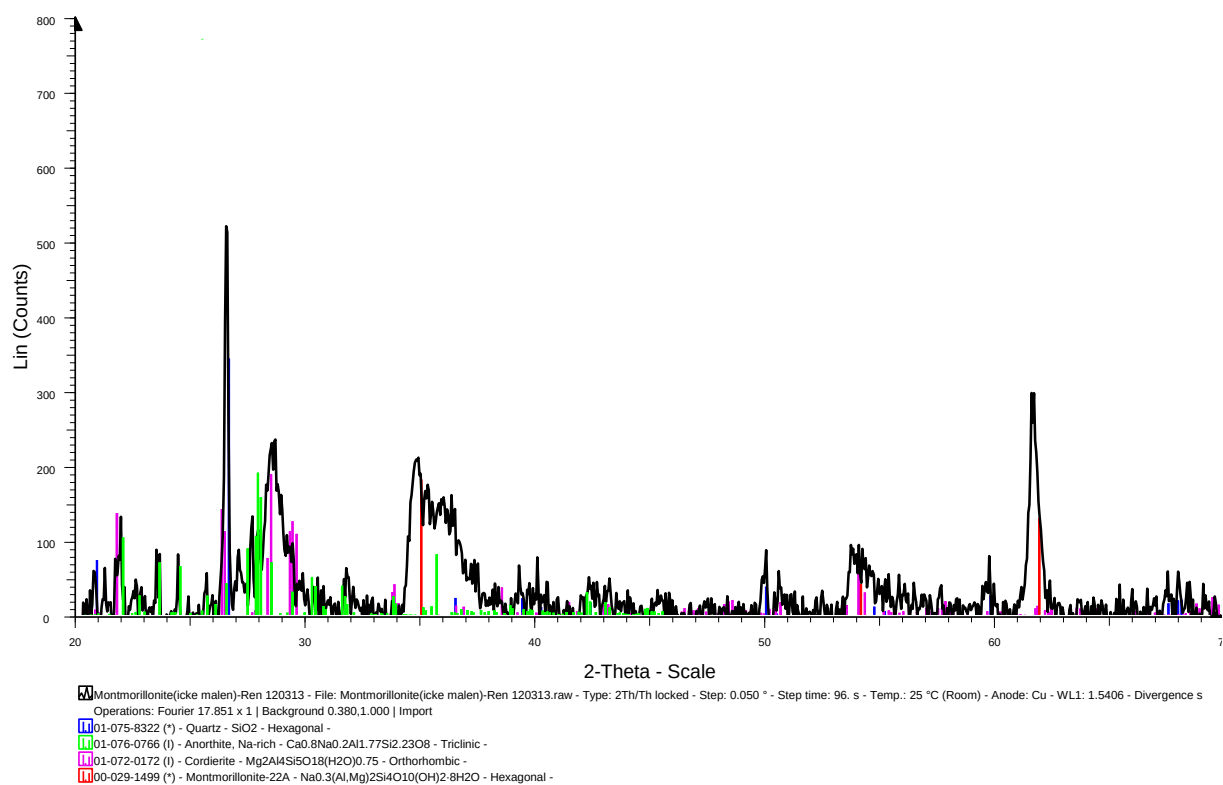
FIGUR 11. K₂SO₄ – REN



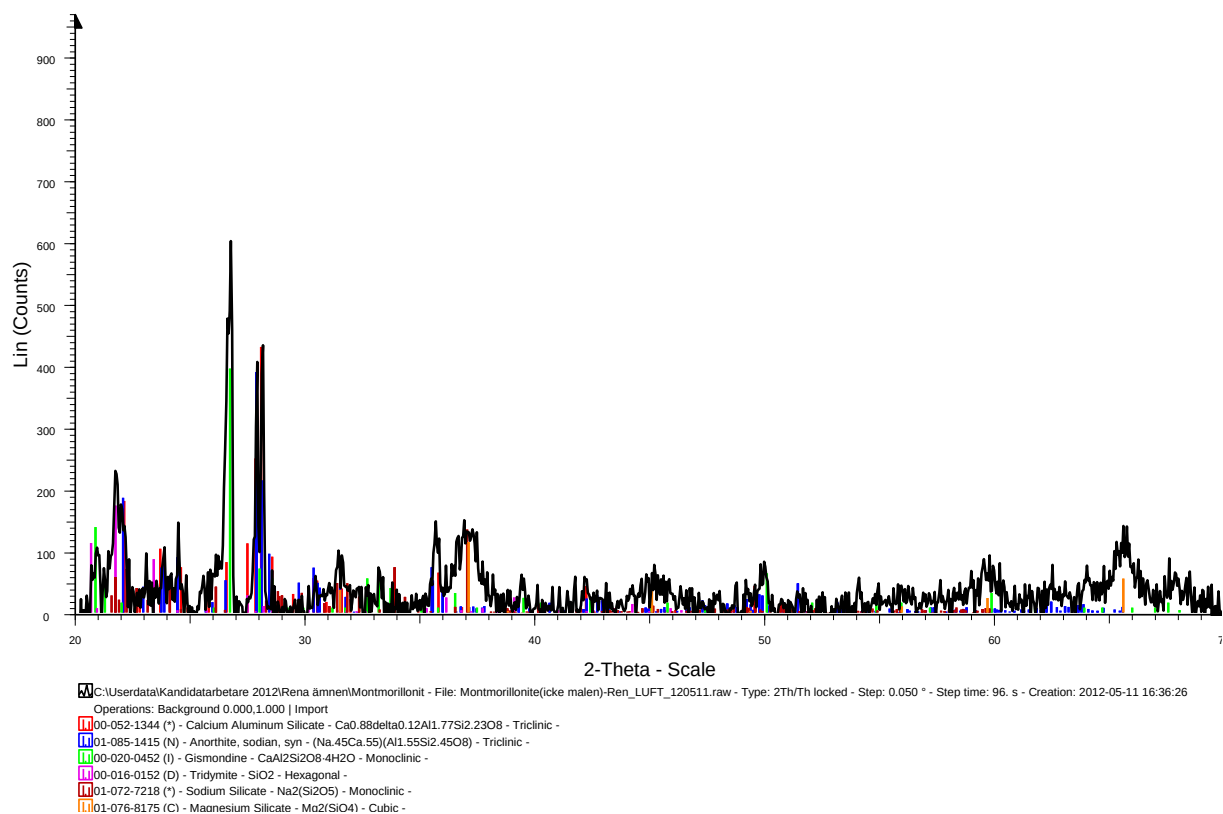
FIGUR 12. KAOLINIT – REN



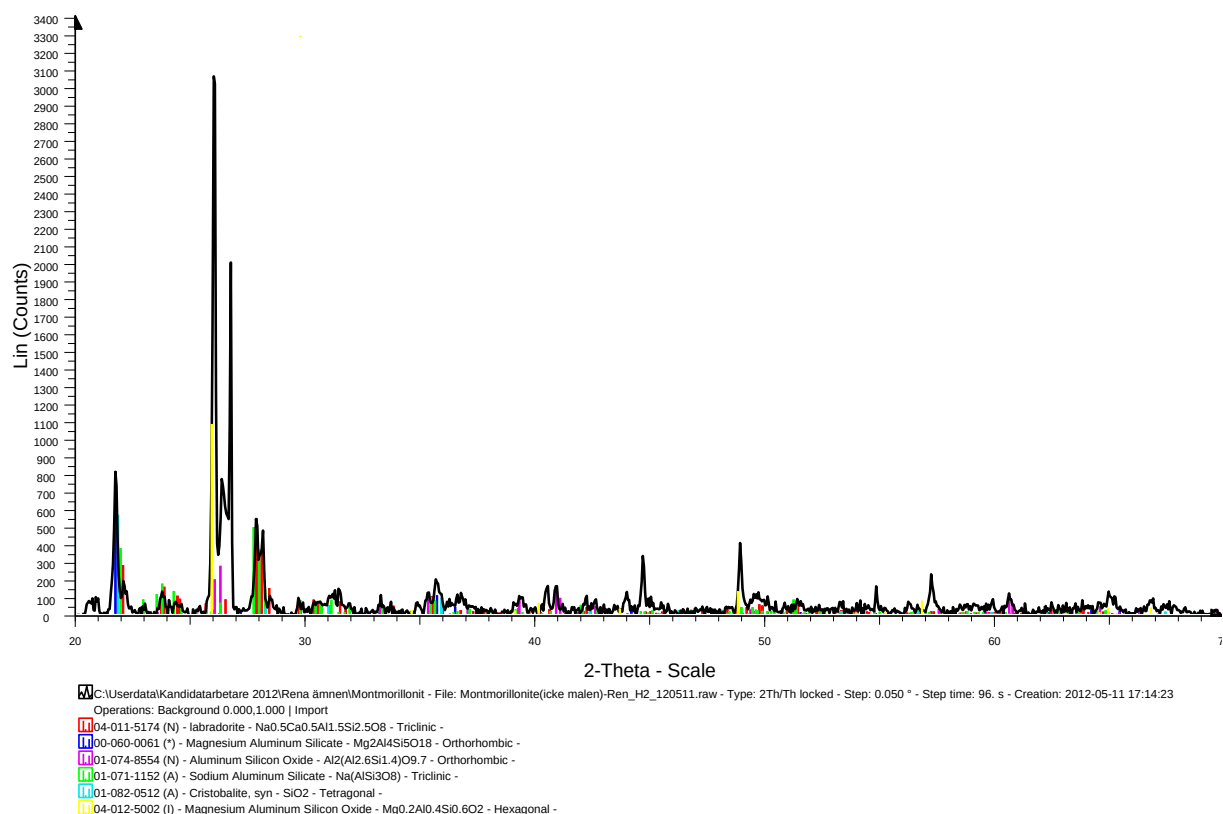
FIGUR 13. KCL – REN



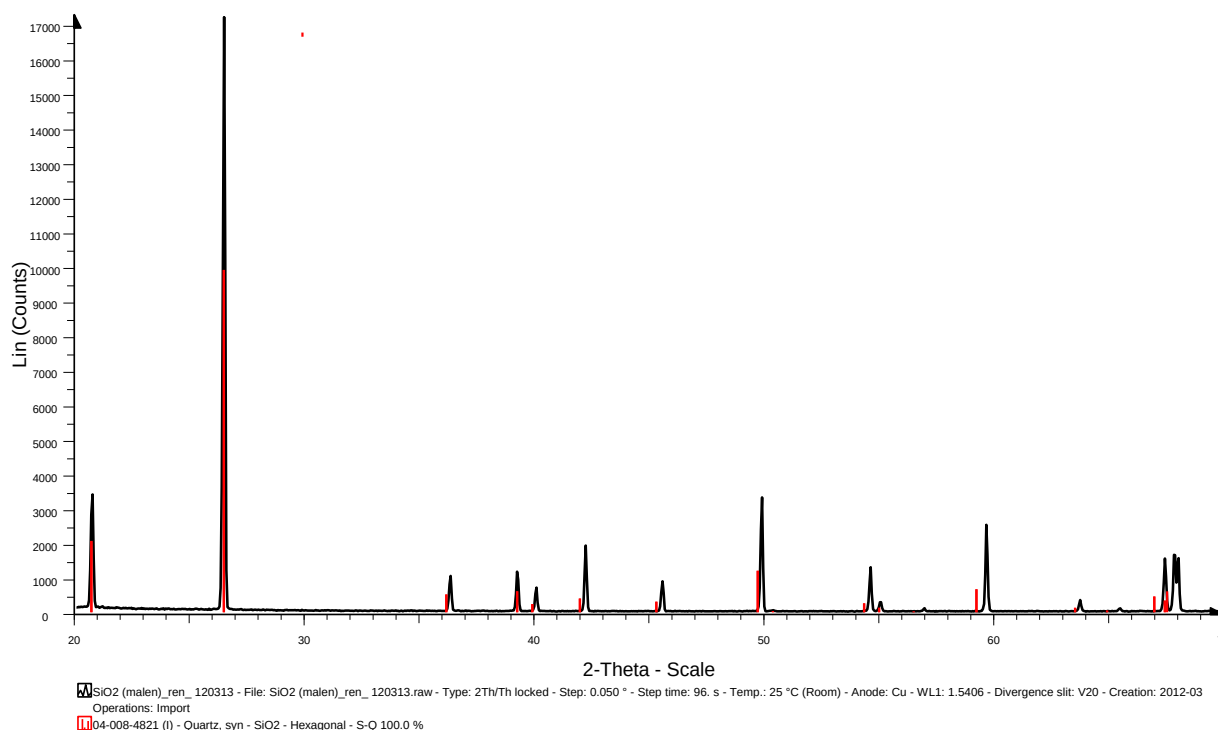
FIGUR 14. MONTMORILLONIT-REN



FIGUR 15. MONTMORILLONIT - REN - LUFT

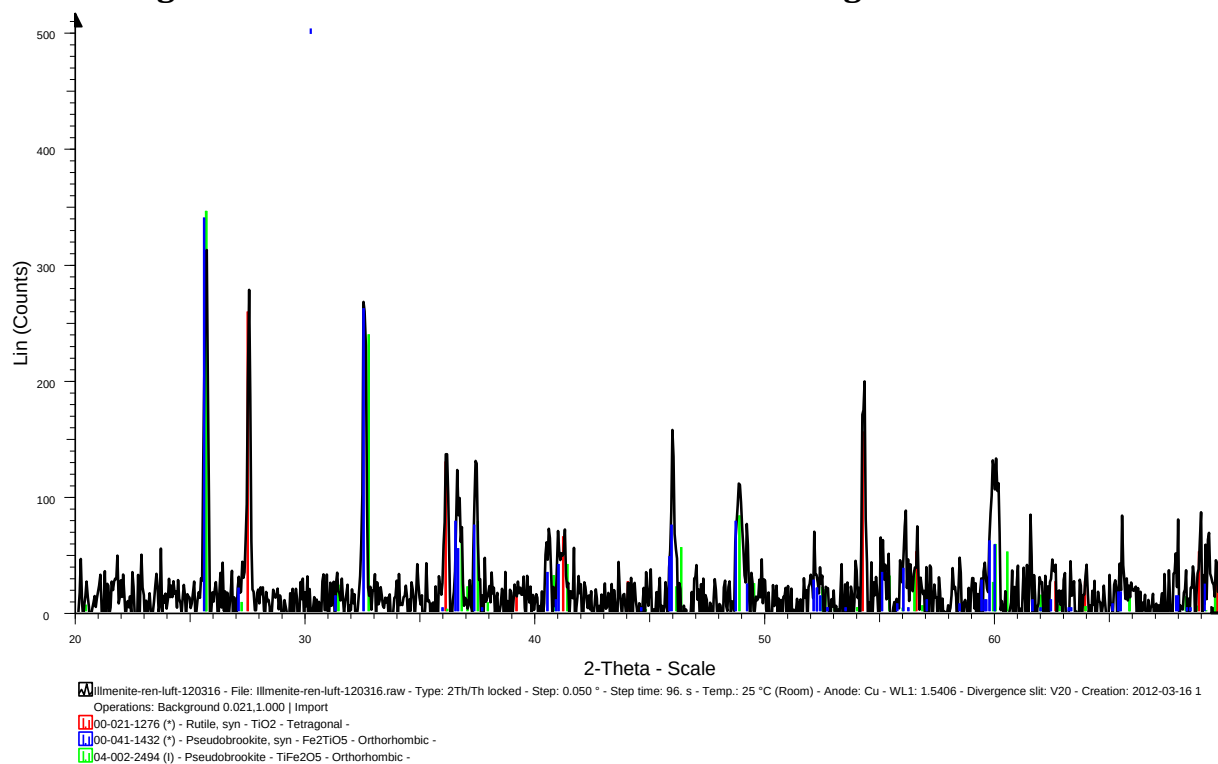


FIGUR 16. MONTMORILLONIT - REN - H2

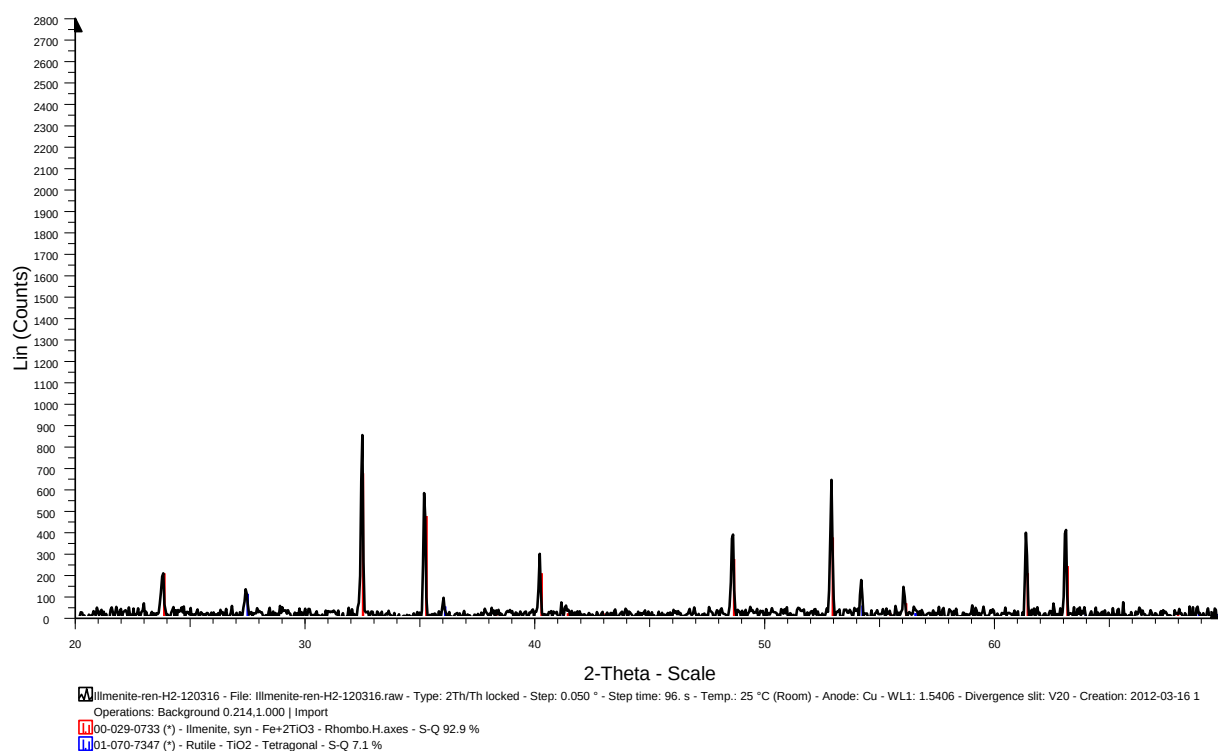


FIGUR 17. SiO2 - REN

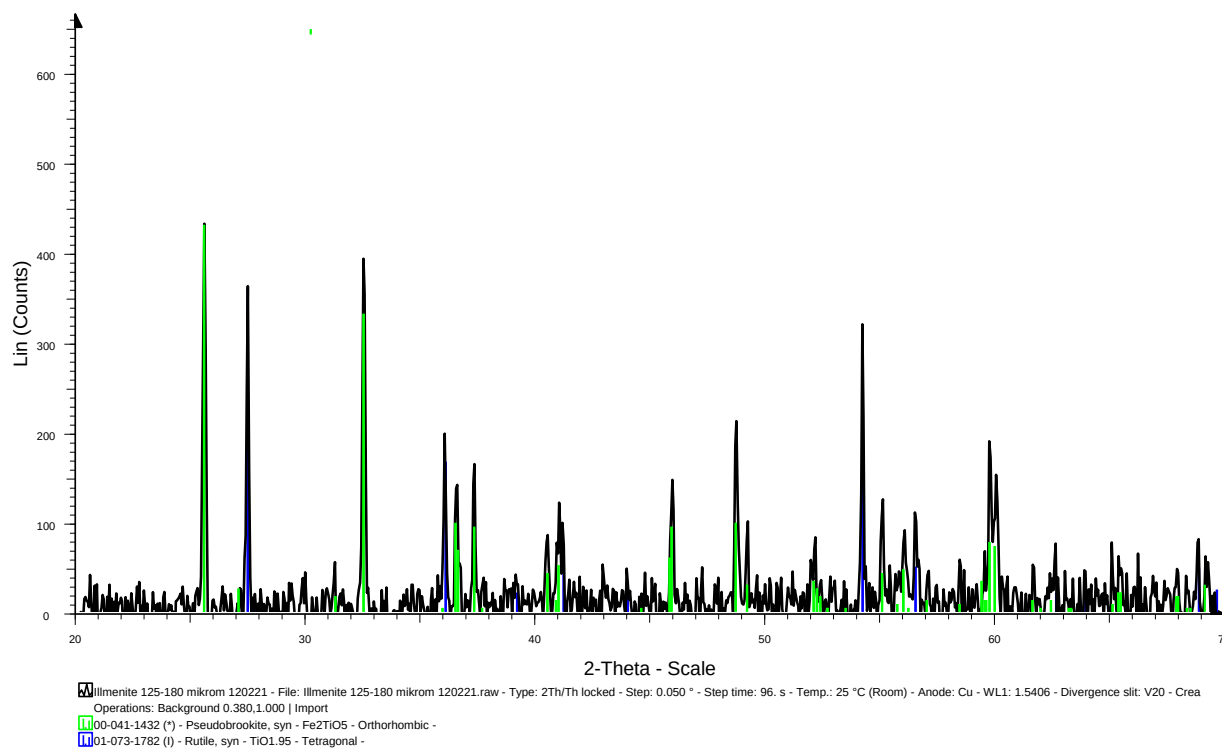
Diffraktogram för ilmenit dels ren och dels blandningar



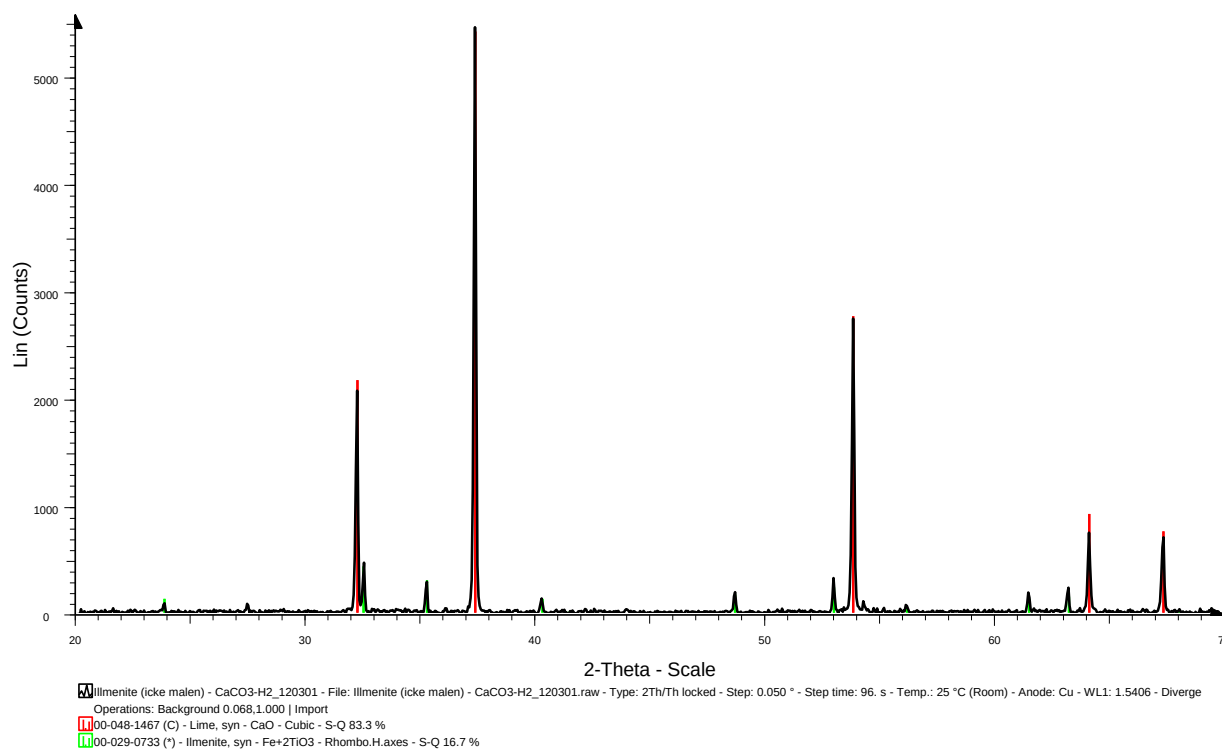
FIGUR 18. ILMENIT - REN – LUFT



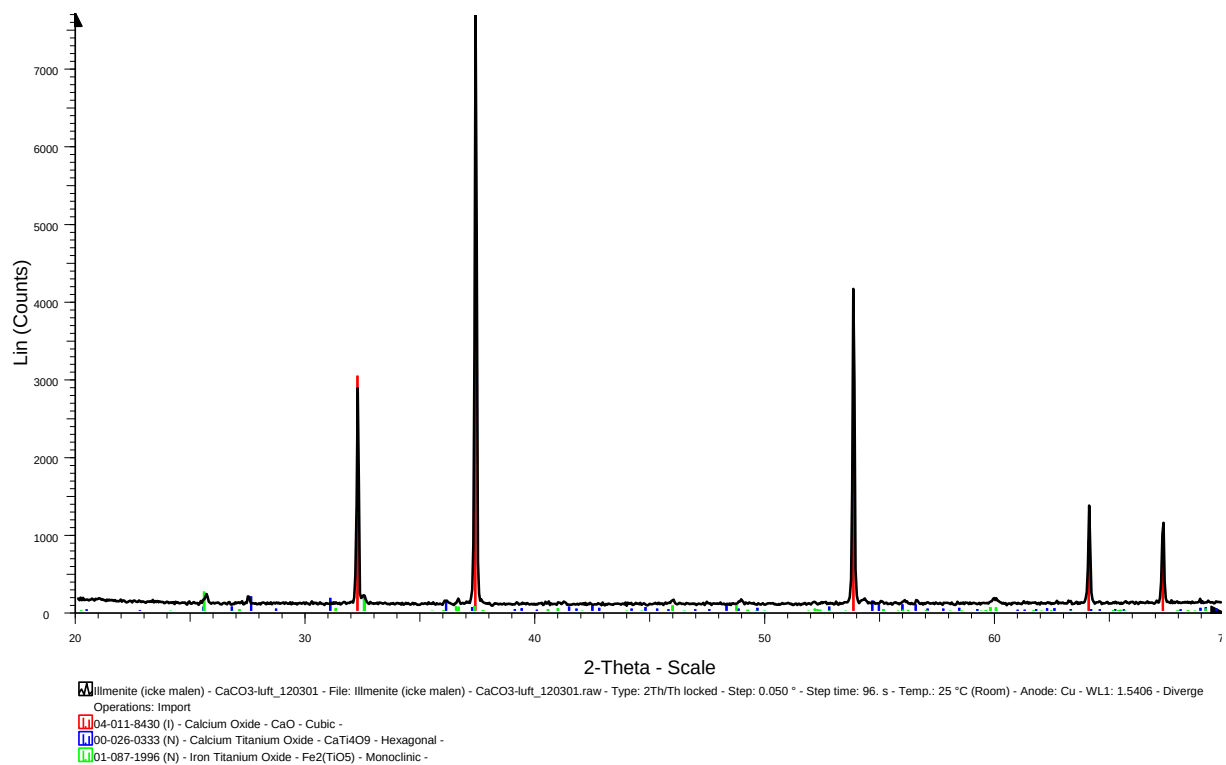
FIGUR 19. ILMENIT - REN - H2



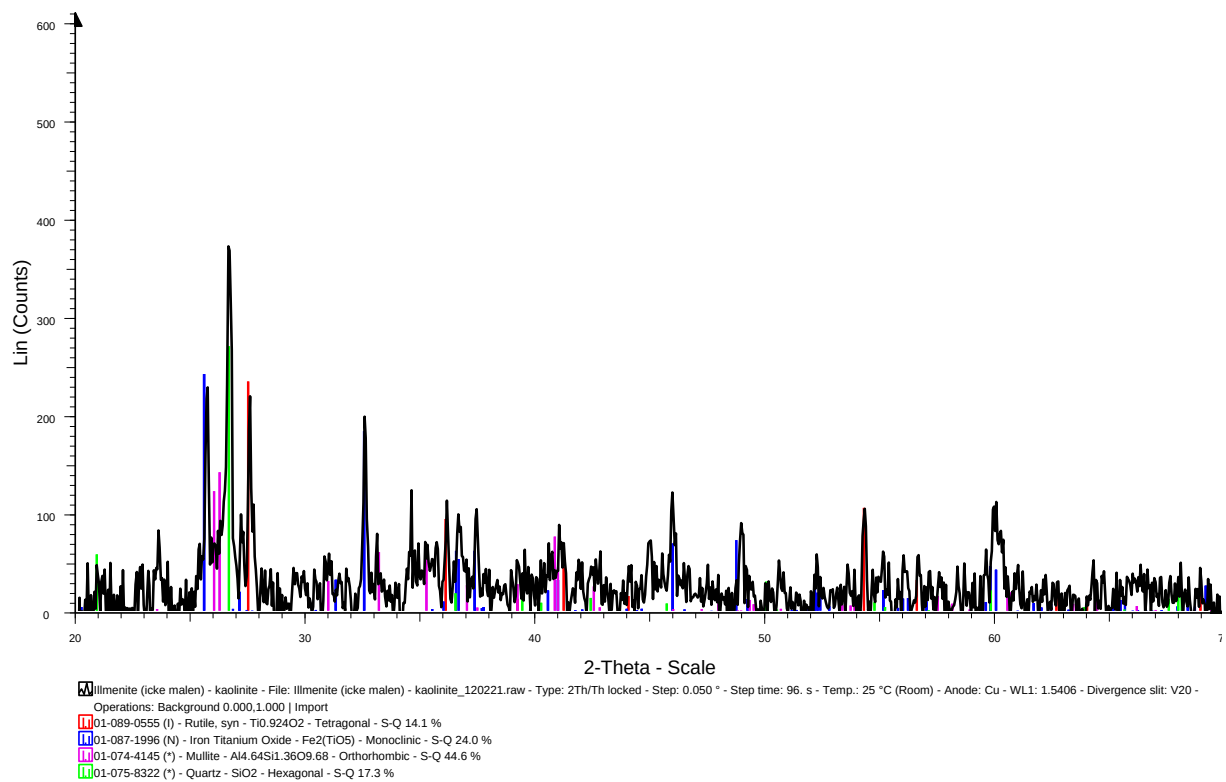
FIGUR 20. ILMENIT – REN



FIGUR 21. ILMENIT - CaCO3 - H2

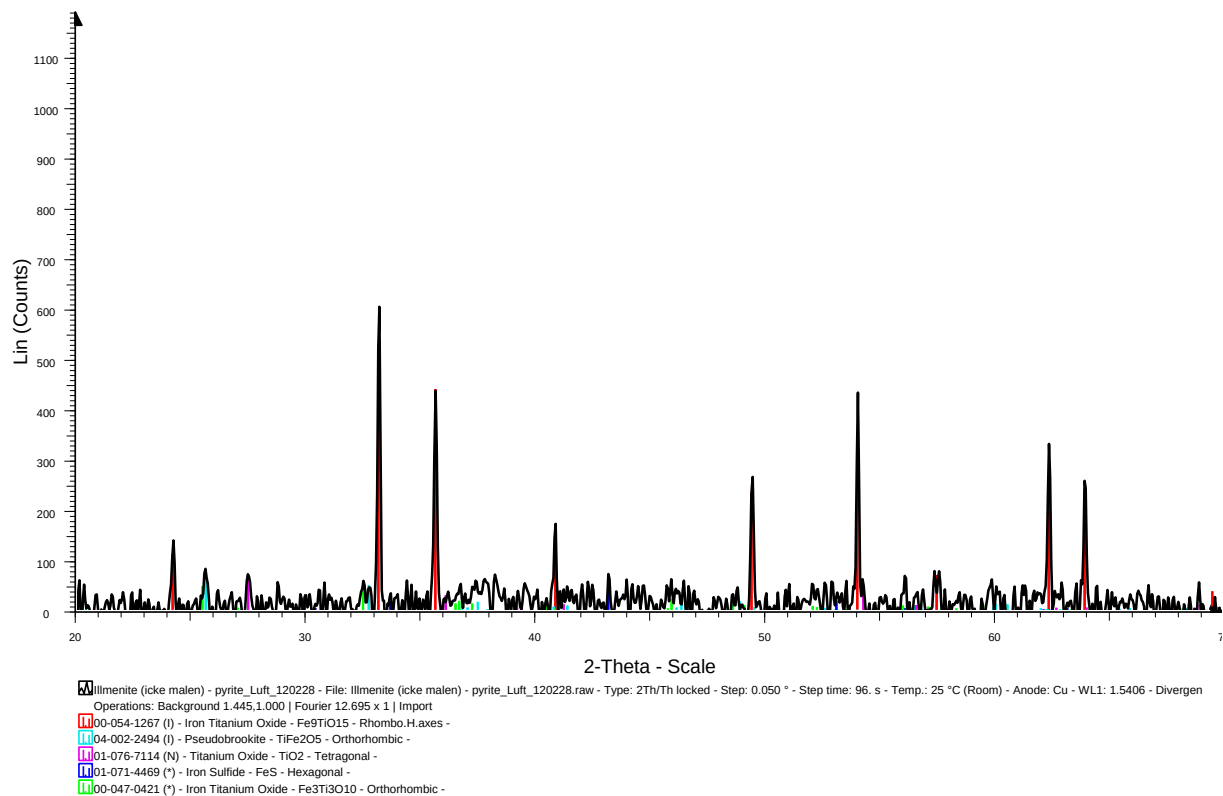


FIGUR 22. ILMENIT - CaCO3 – LUFT

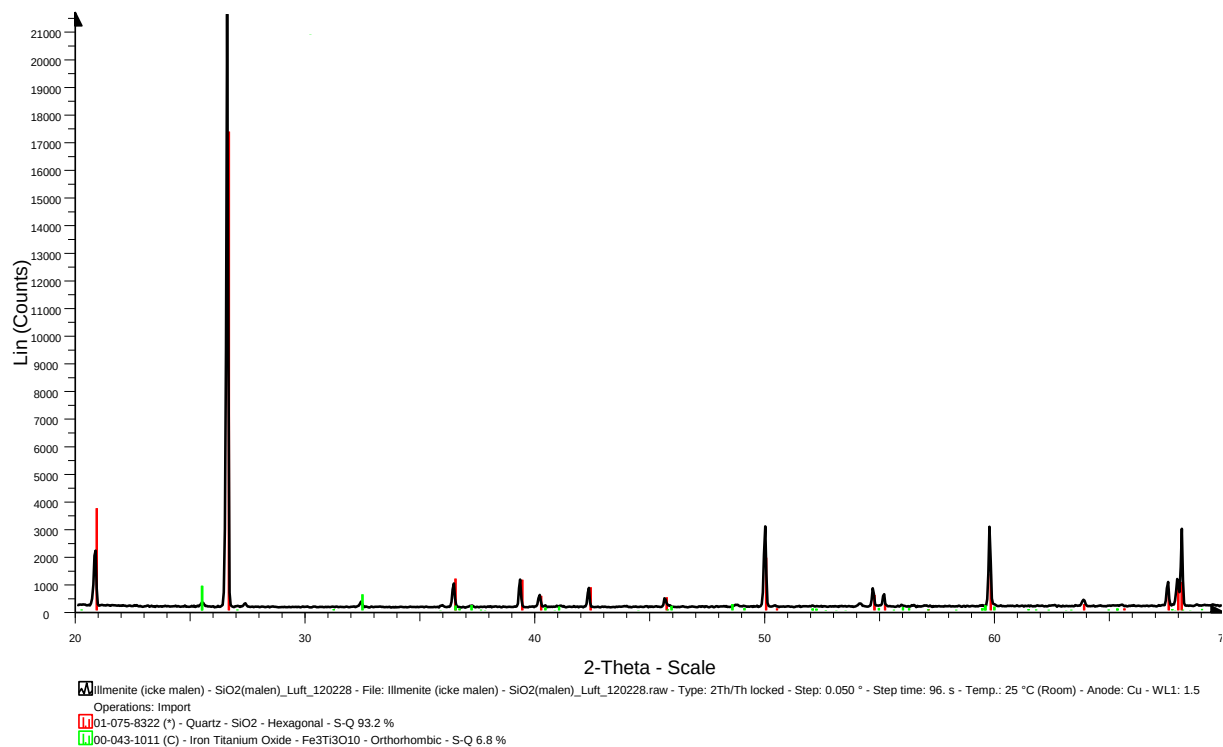


FIGUR 23. ILMENIT- KAOLINIT – LUFT

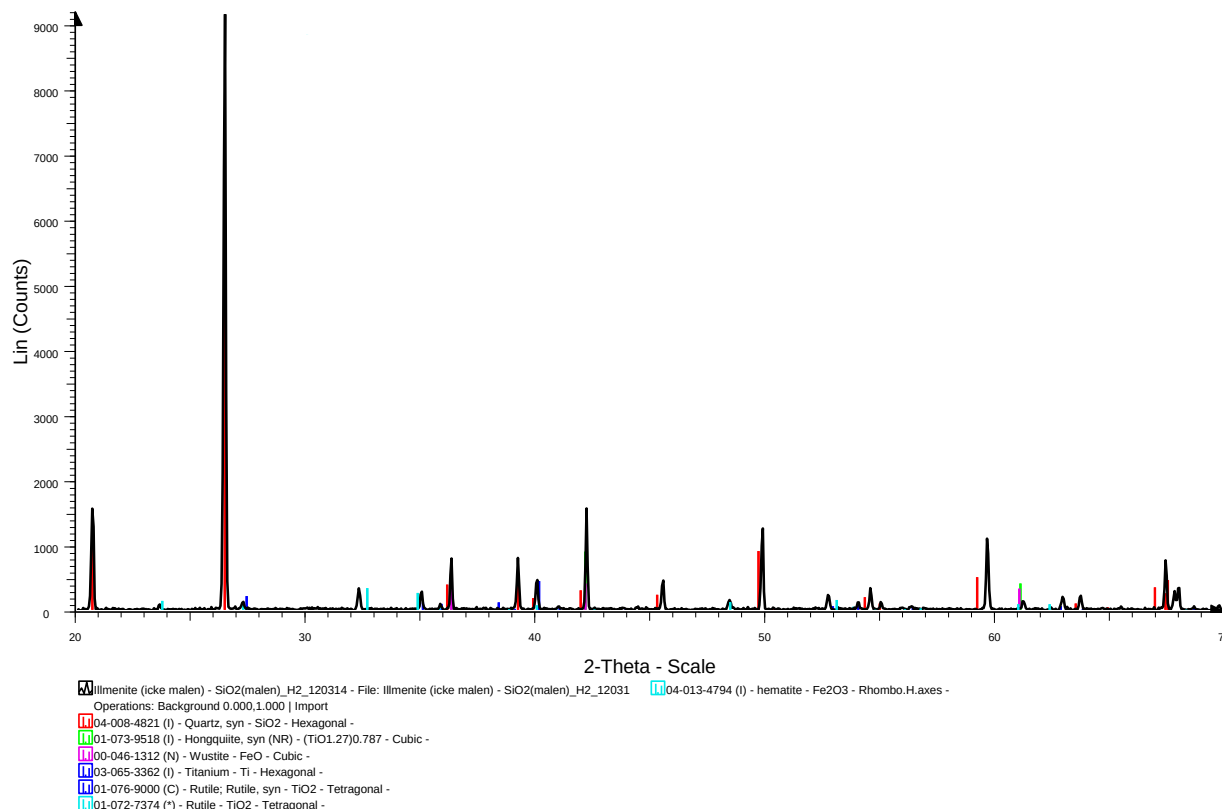




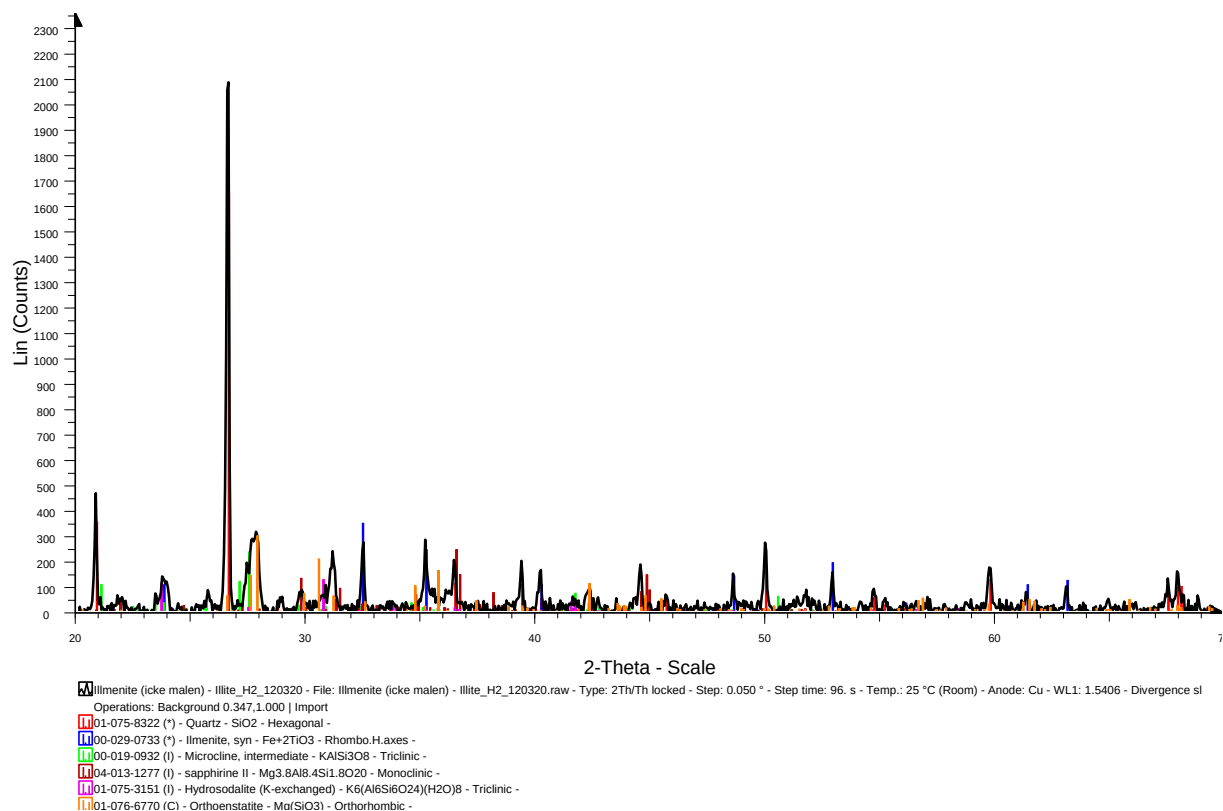
FIGUR 26. ILMENIT – PYRIT – LUFT



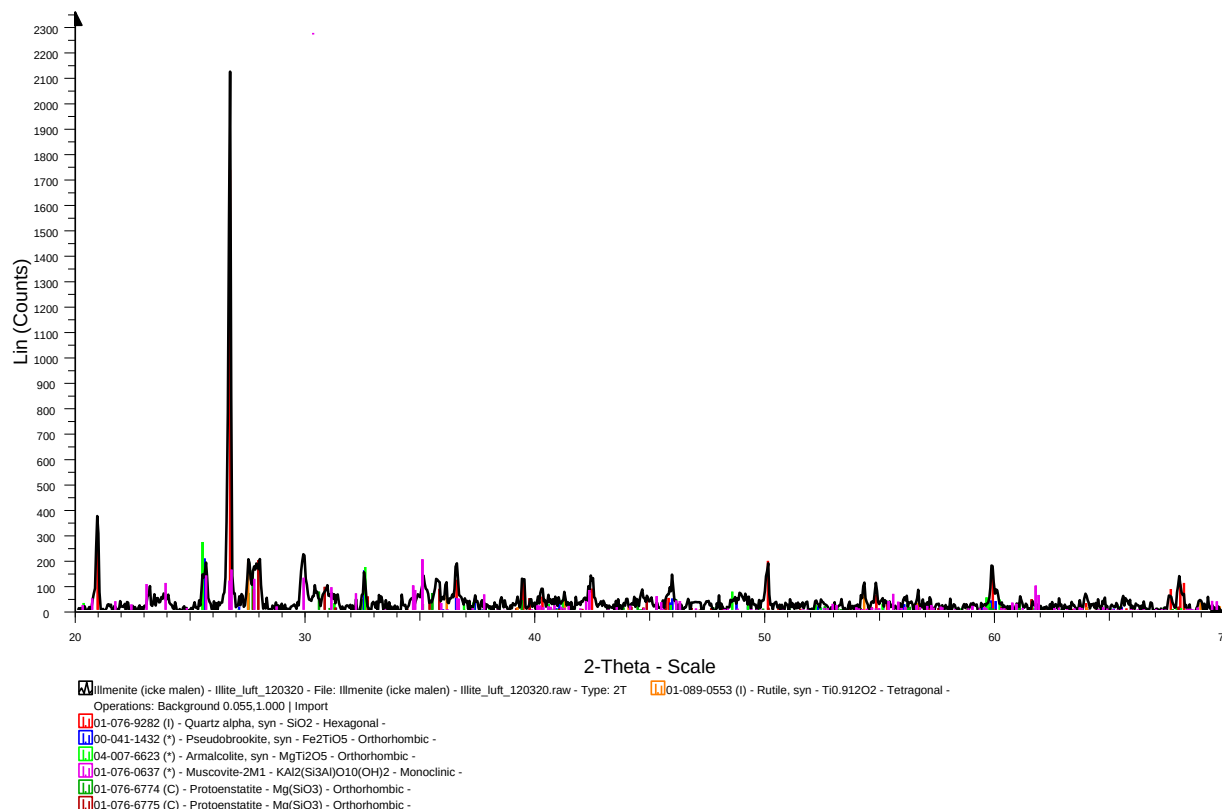
FIGUR 27. ILMENIT - SiO2 – LUFT



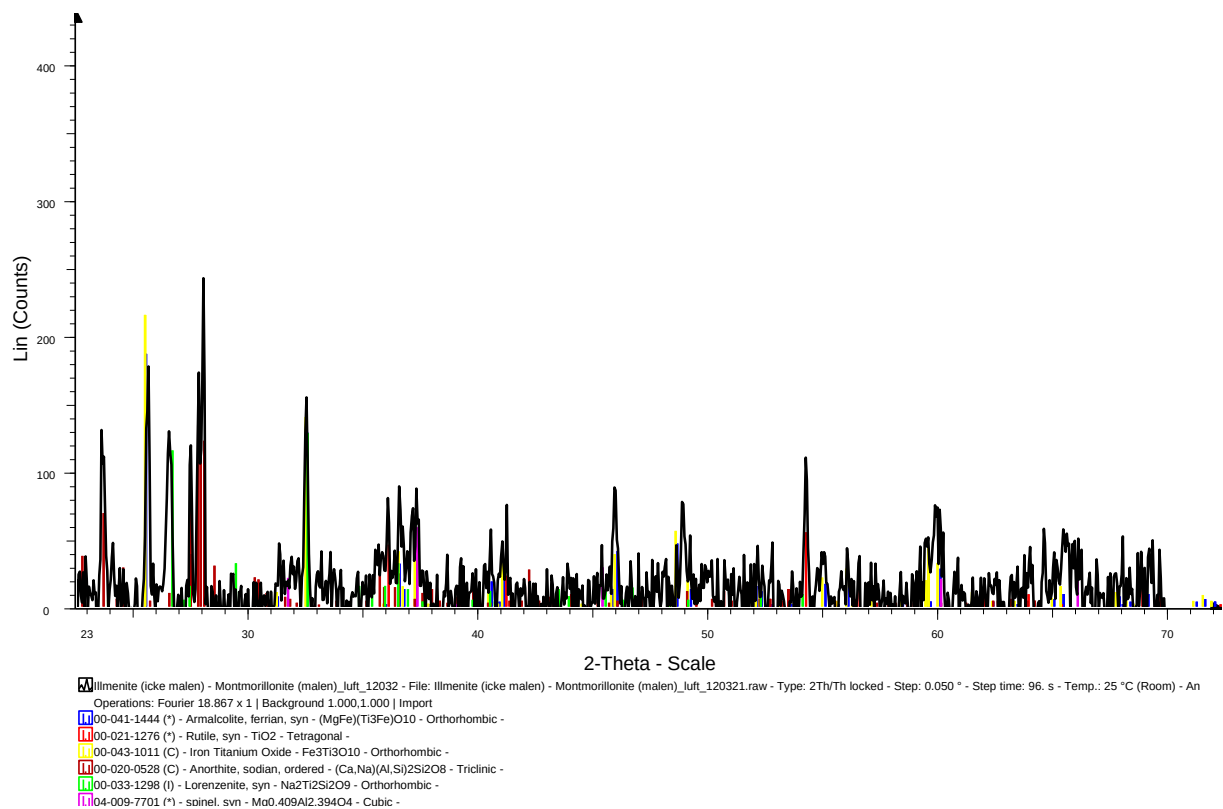
FIGUR 28. ILMENIT - SiO2 - H2



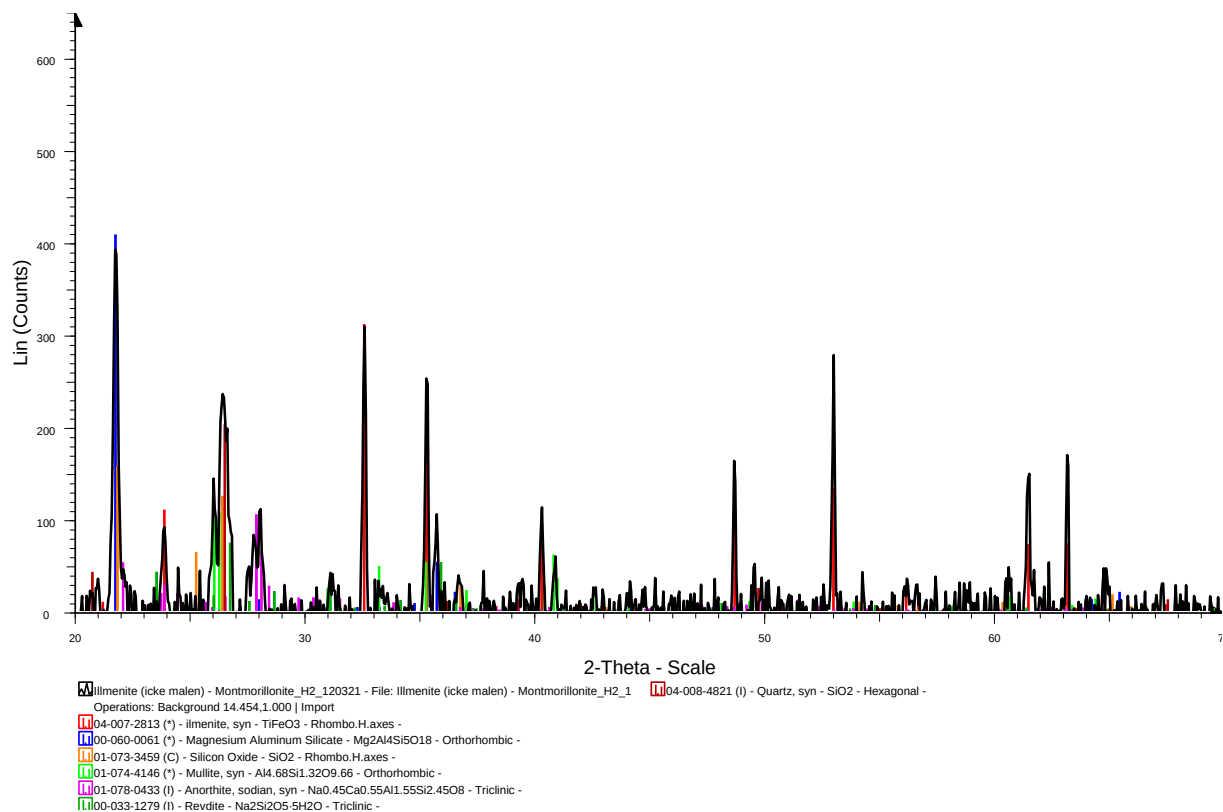
FIGUR 29. ILMENIT - ILLIT - H2



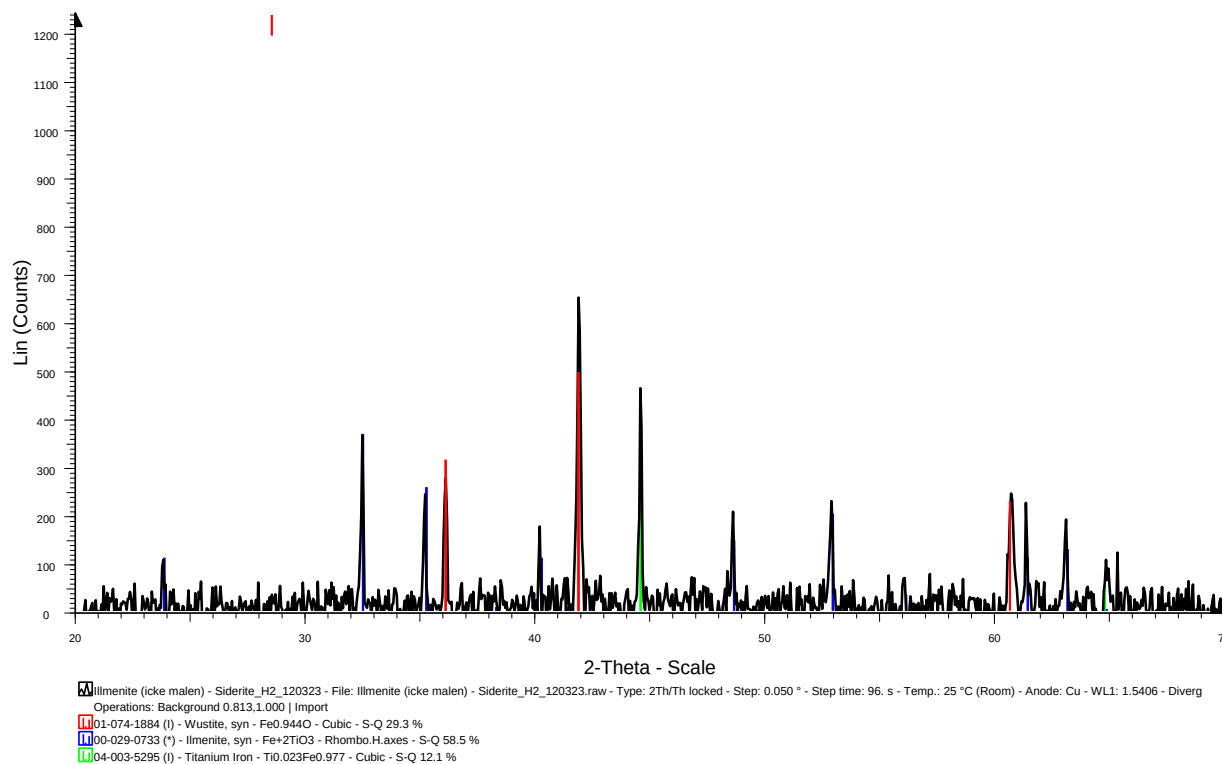
FIGUR 30. ILMENIT - ILLIT – LUFT



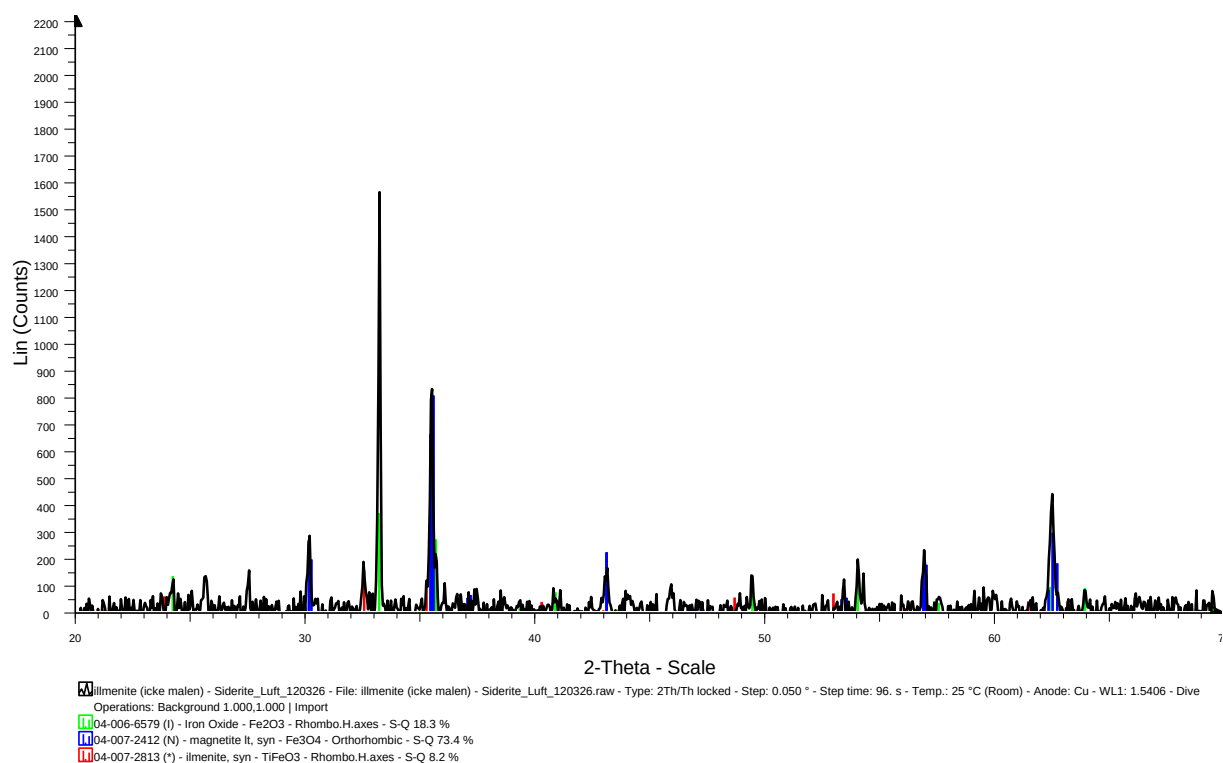
FIGUR 31. ILMENIT - MONTMORILLONIT – LUFT



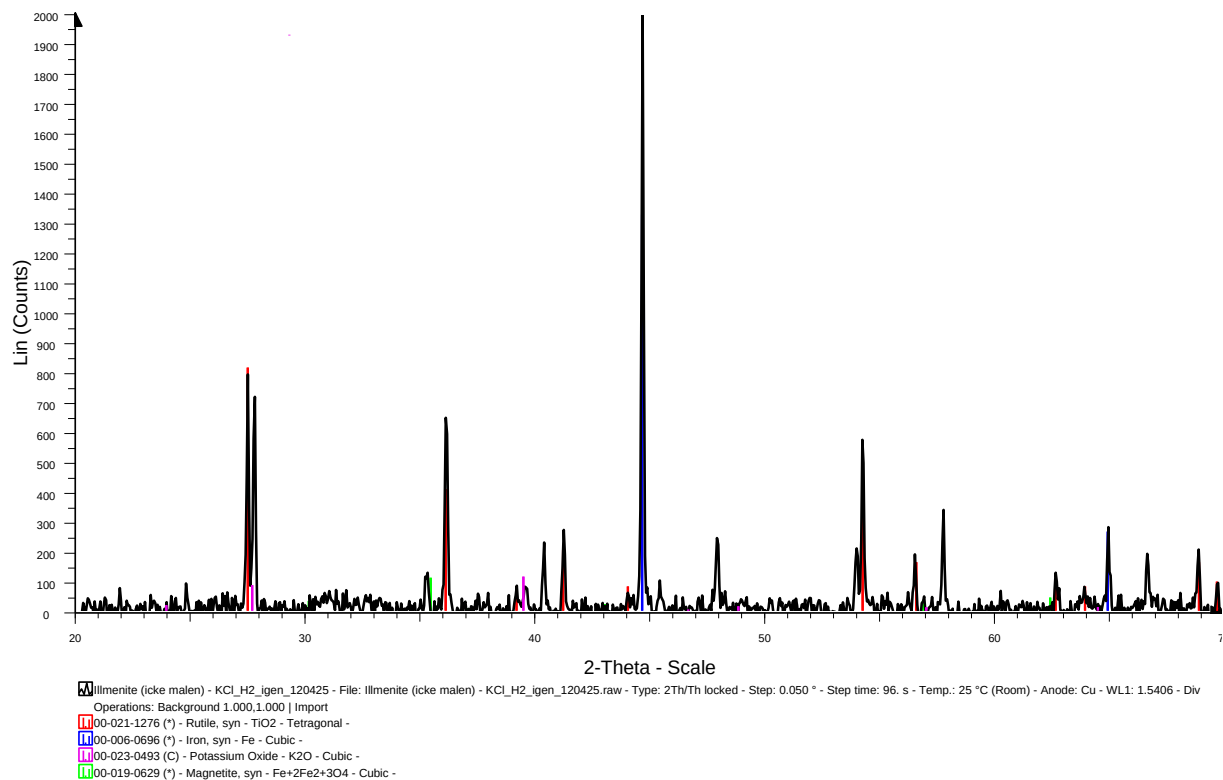
FIGUR 32. ILMENIT - MONTMORILLONIT - H2



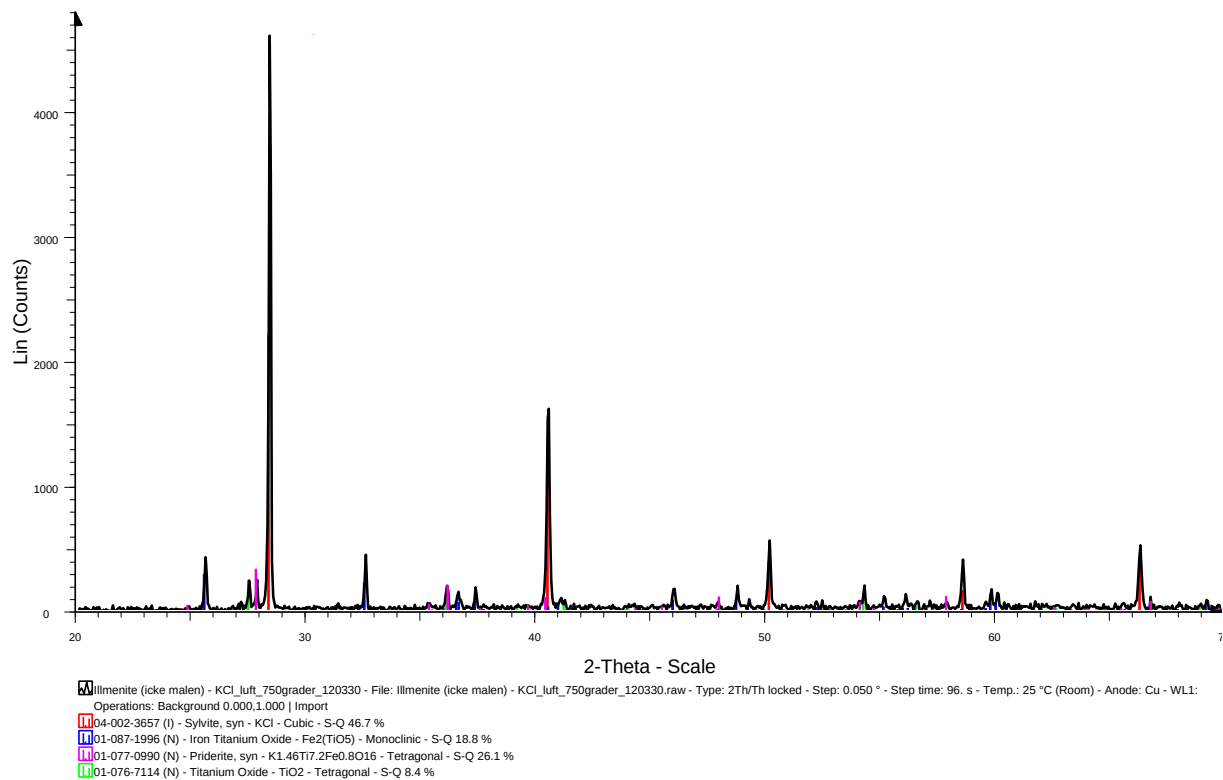
FIGUR 33. ILMENIT - SIDERIT - H2



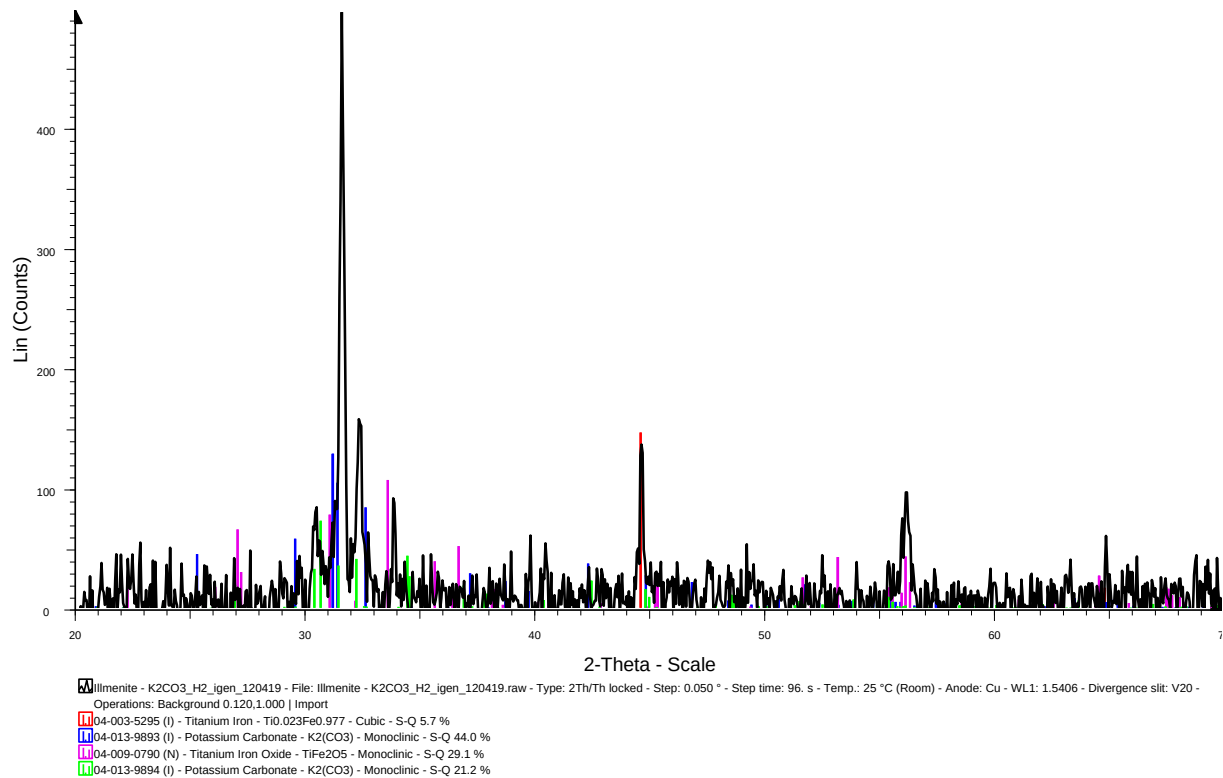
FIGUR 34. ILMENIT - SIDERIT – LUFT



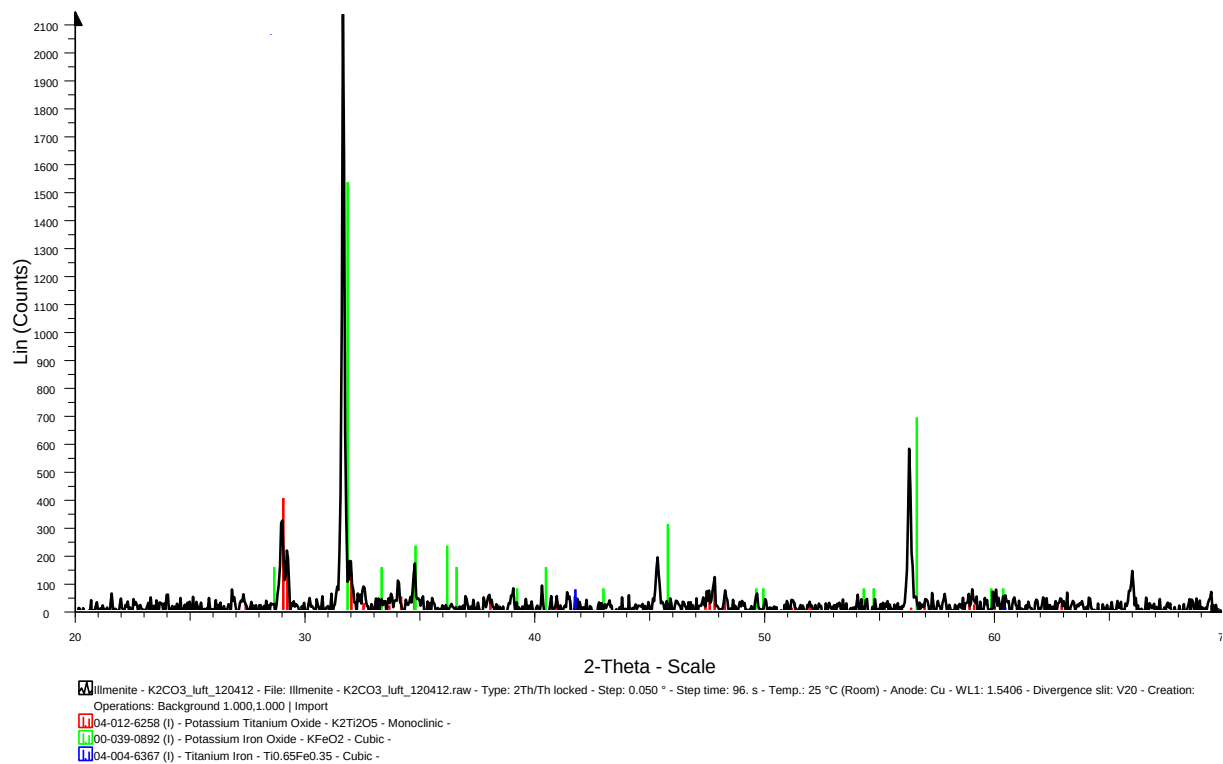
FIGUR 35. ILMENIT - KCL - H2



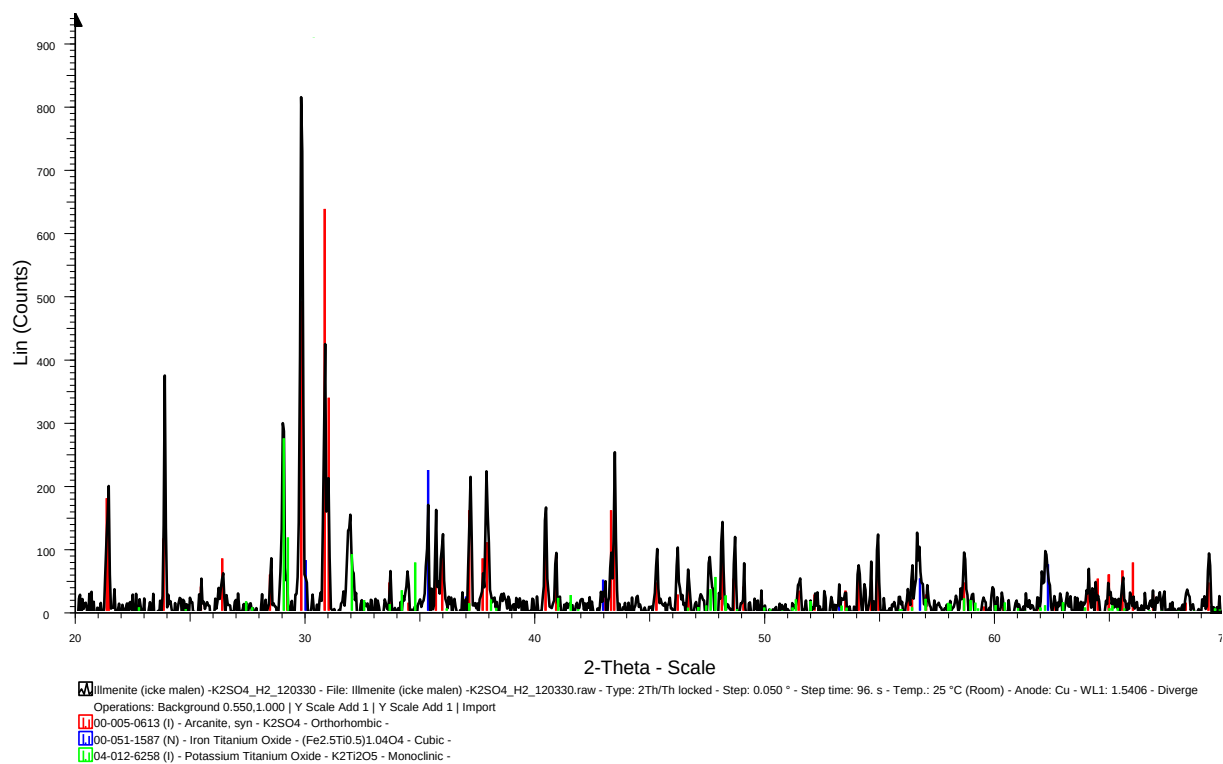
FIGUR 36. ILMENIT - KCL – LUFT



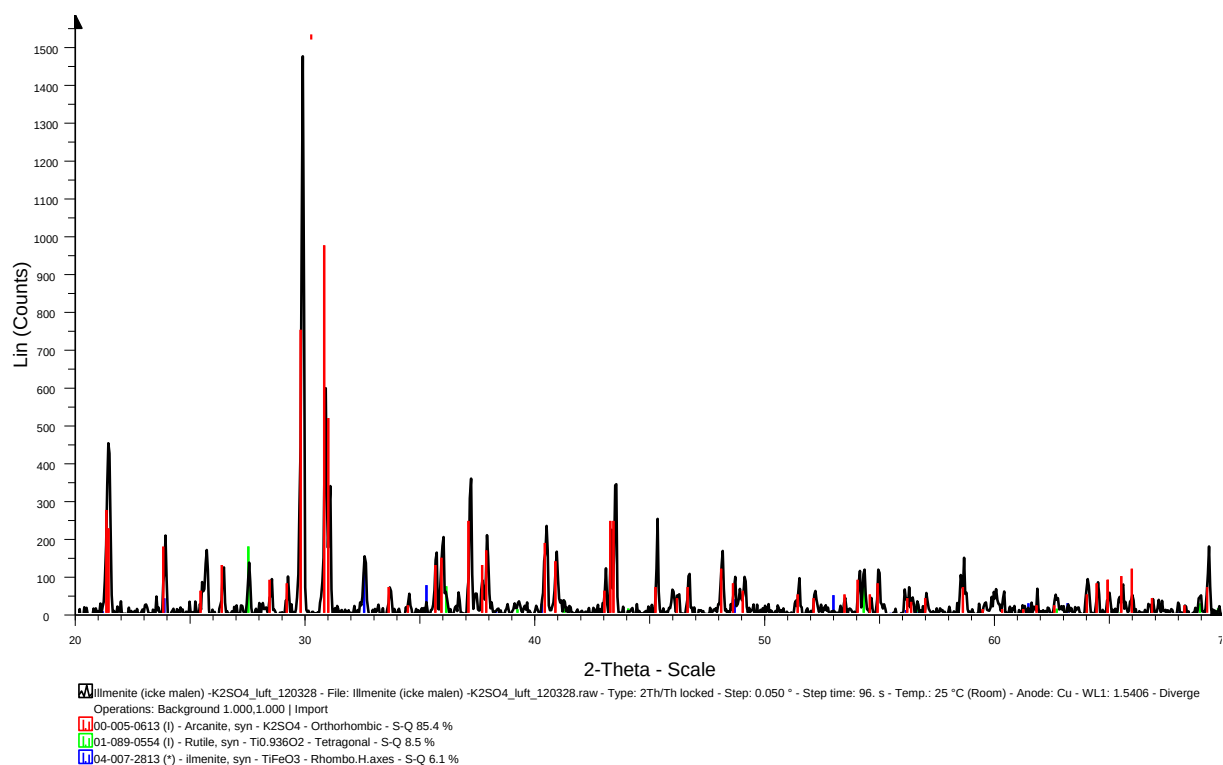
FIGUR 37. ILMENIT - K2CO3 - H2



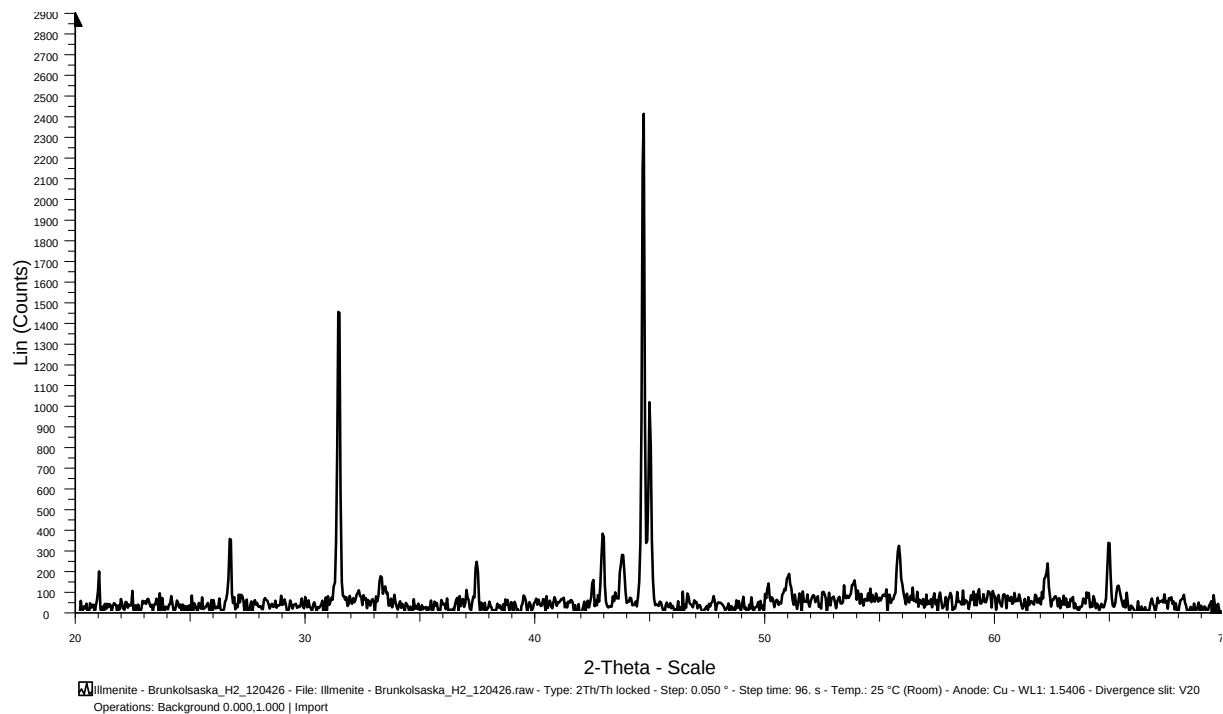
FIGUR 38. ILMENIT - K₂CO₃ - LUFT



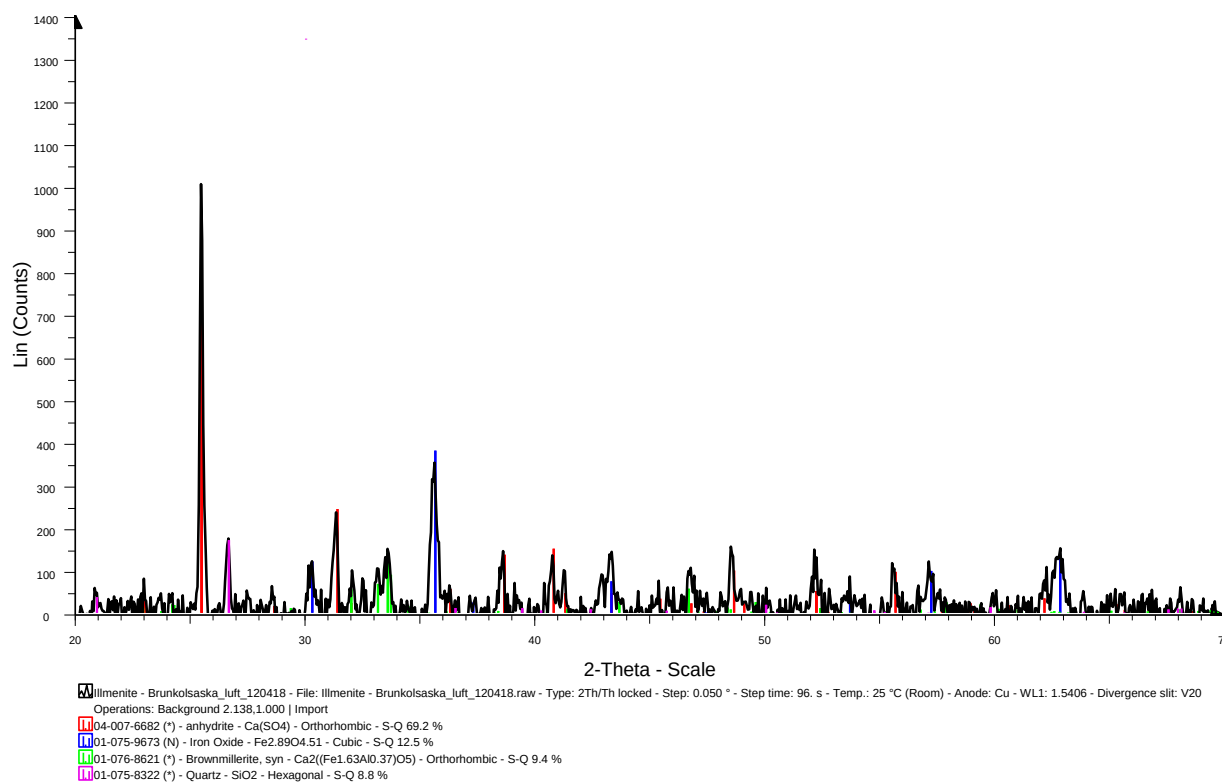
FIGUR 39. ILMENIT - K₂SO₄ - H₂



FIGUR 40. ILMENIT - K2SO4 – LUFT

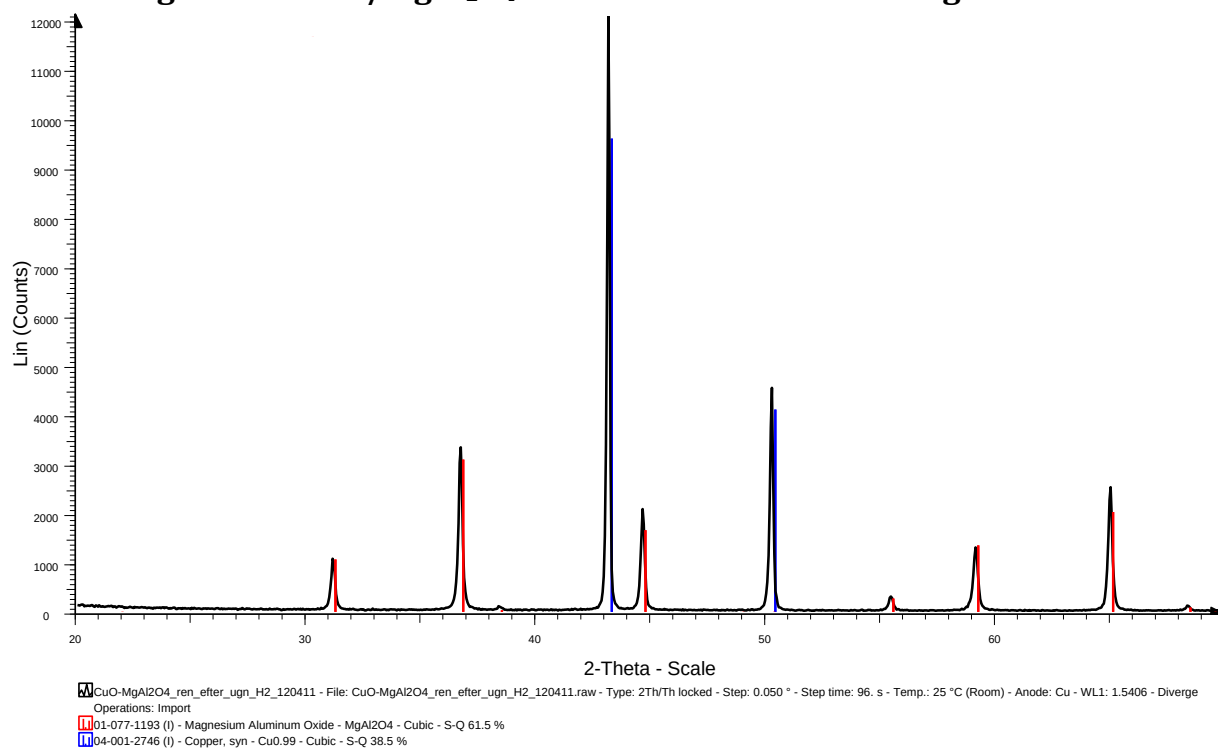


FIGUR 41. ILMENIT - BRUNKOLSASKA - H2

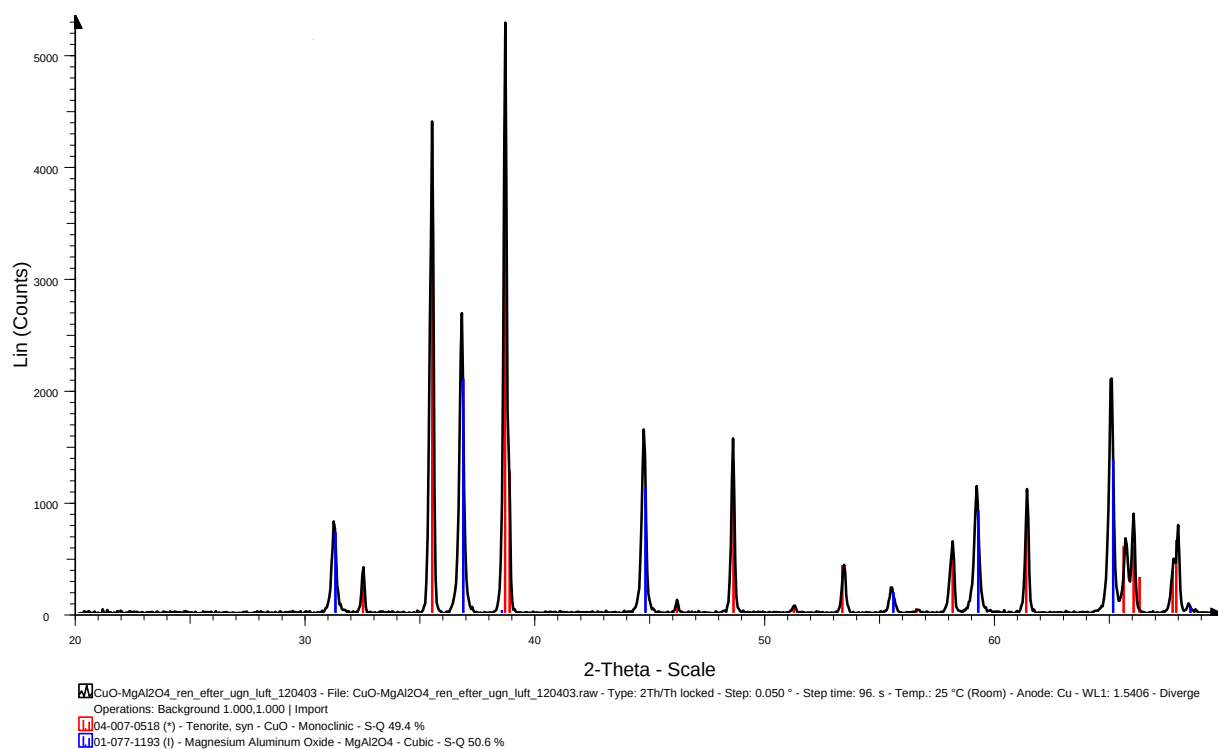


FIGUR 42. ILMENIT - BRUNKOLSASKA – LUFT

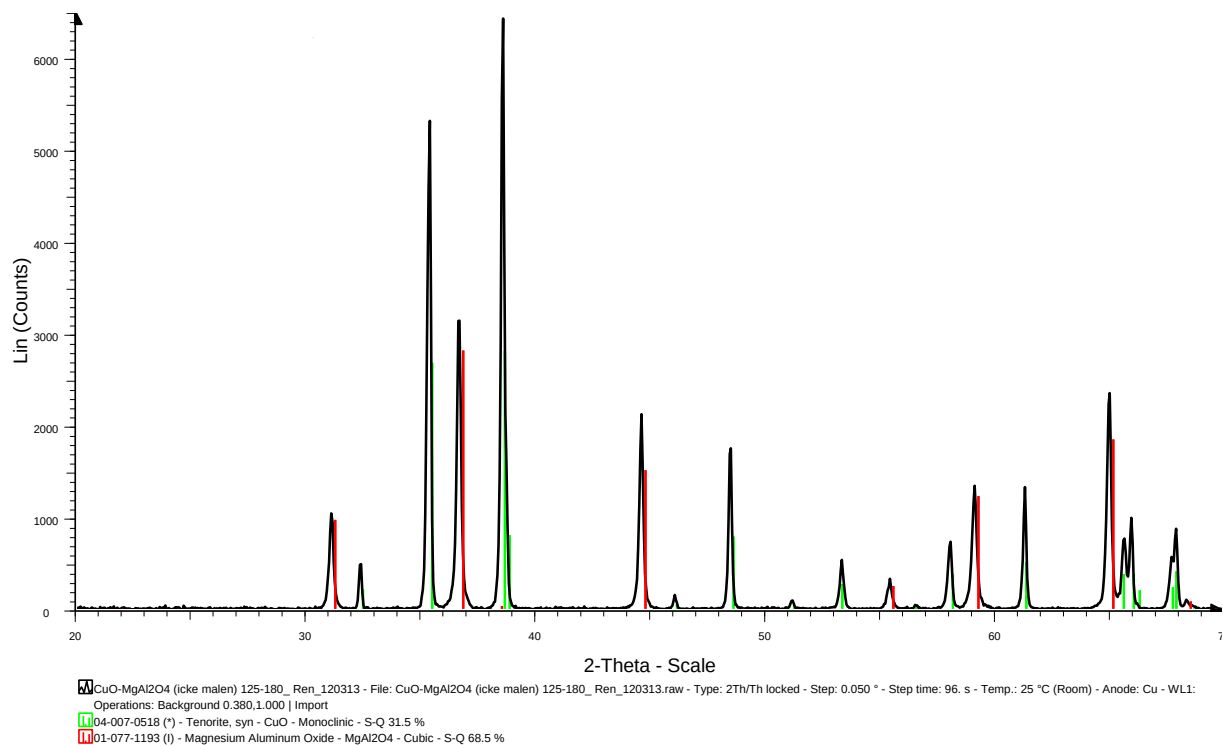
Diffraktogram för CuO/MgAl₂O₄ dels ren och dels blandningar



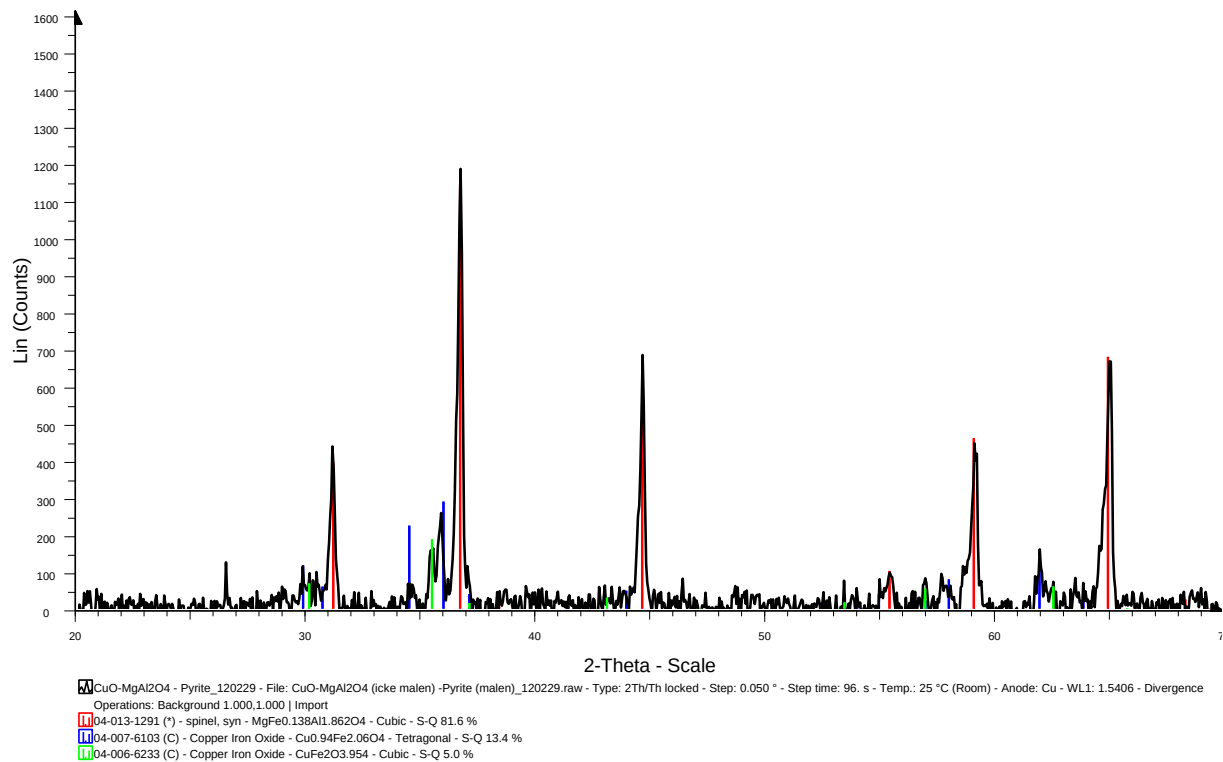
FIGUR 43. CUO/MGAL2O4 - REN - H2



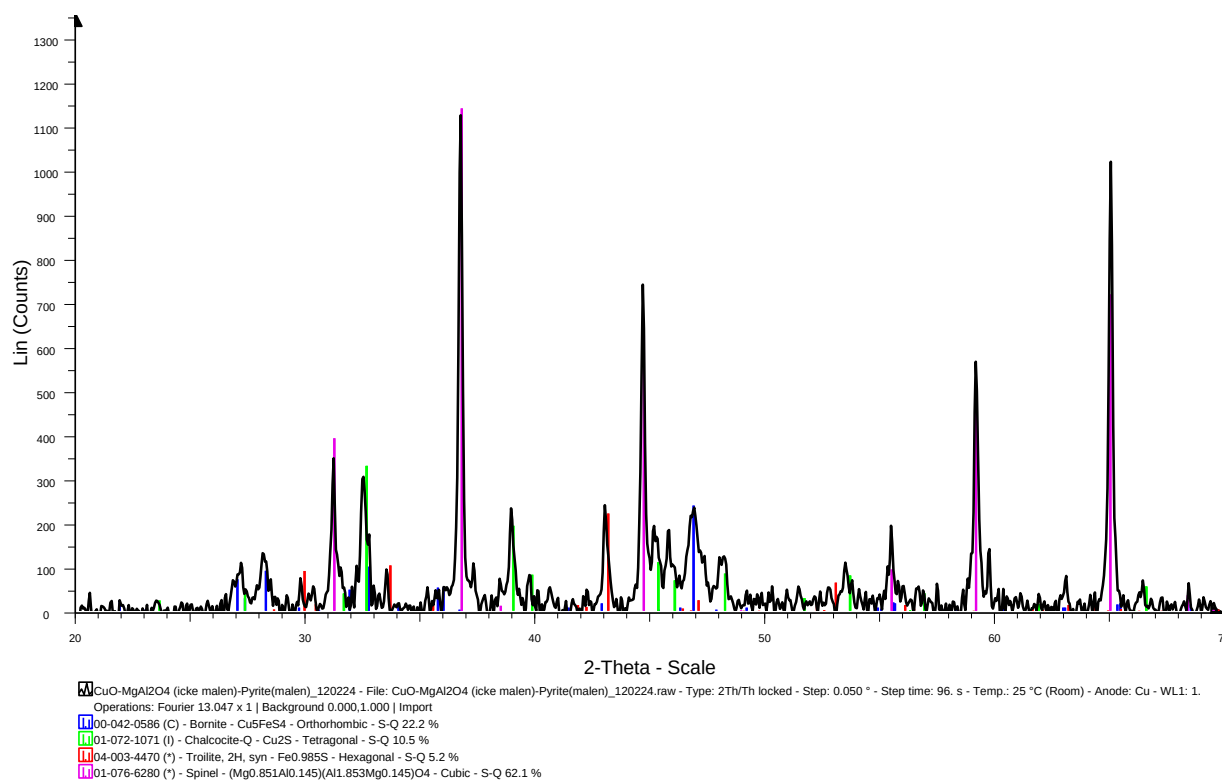
FIGUR 44. CUO/MGAL2O4 - REN - LUFT



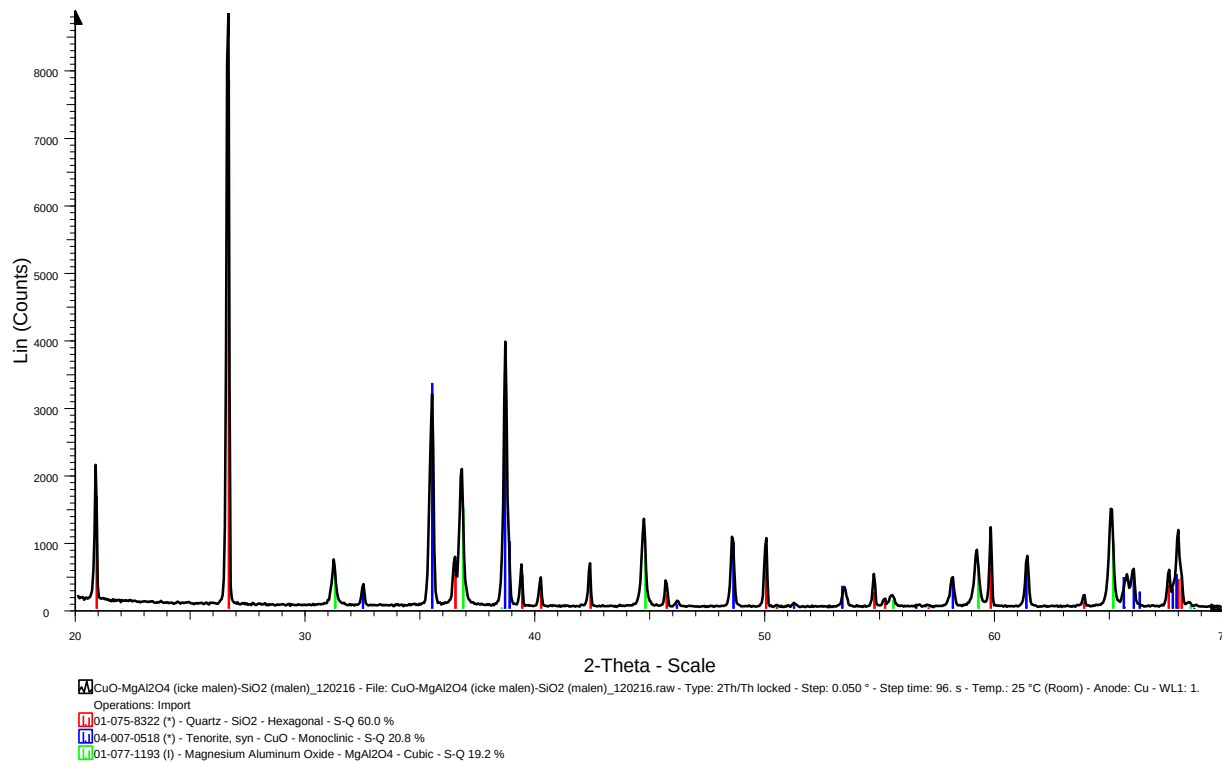
FIGUR 45. CuO/MgAl₂O₄ - REN



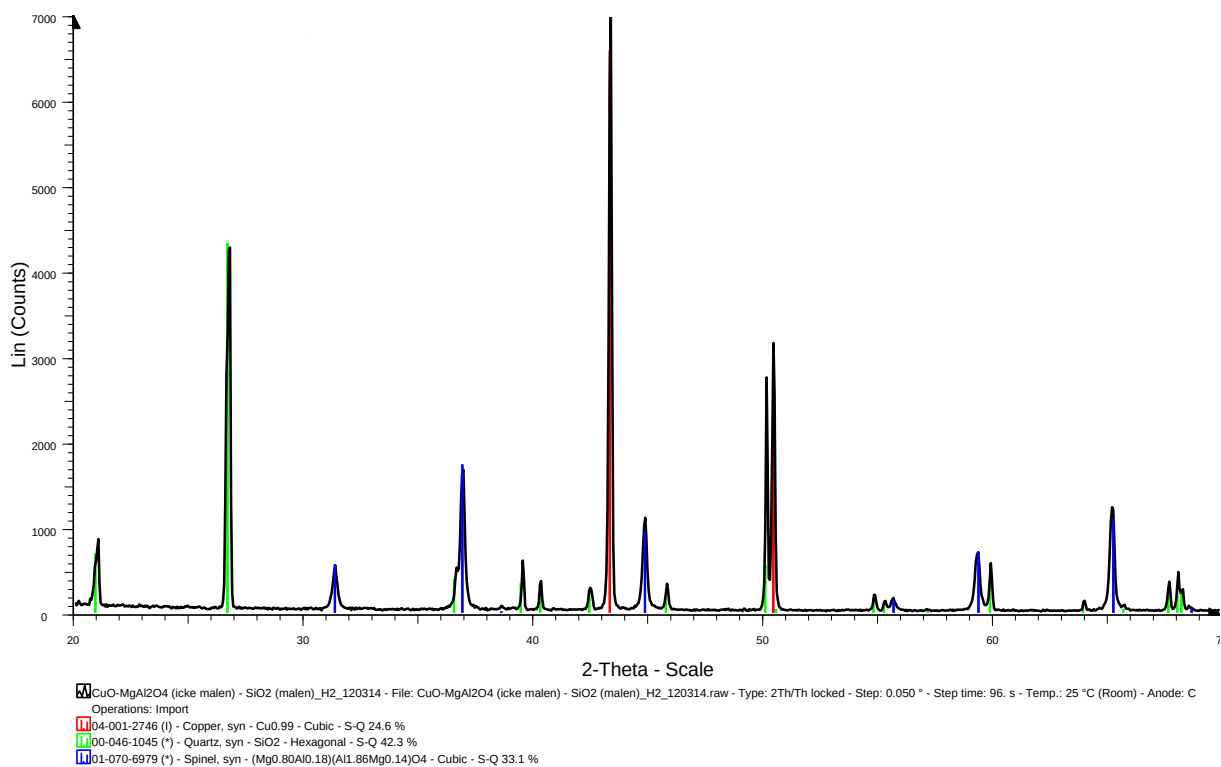
FIGUR 46. CuO/MgAl₂O₄ - PYRIT - LUFT



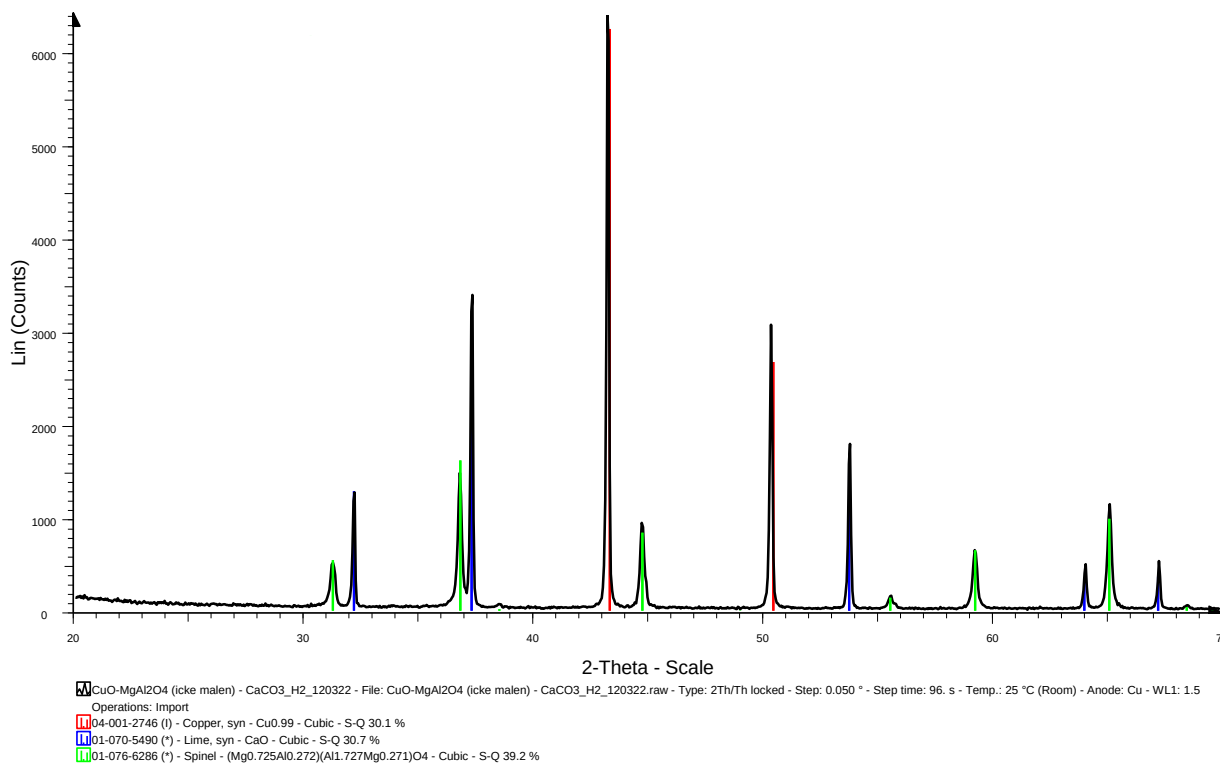
FIGUR 47. CuO/MgAl₂O₄ - PYRIT - H2



FIGUR 48. CuO/MgAl₂O₄ - SiO₂ - LUFT

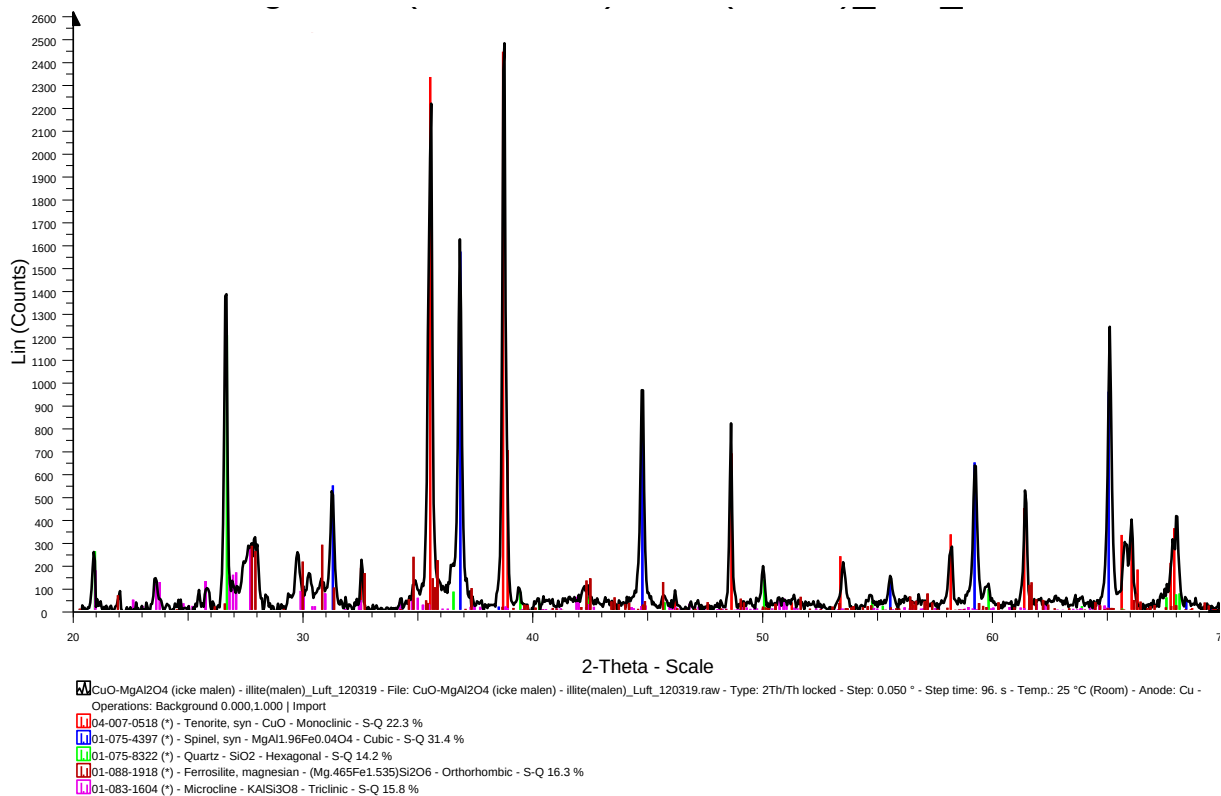


FIGUR 49. CuO/MgAl₂O₄ - SiO₂ - H₂

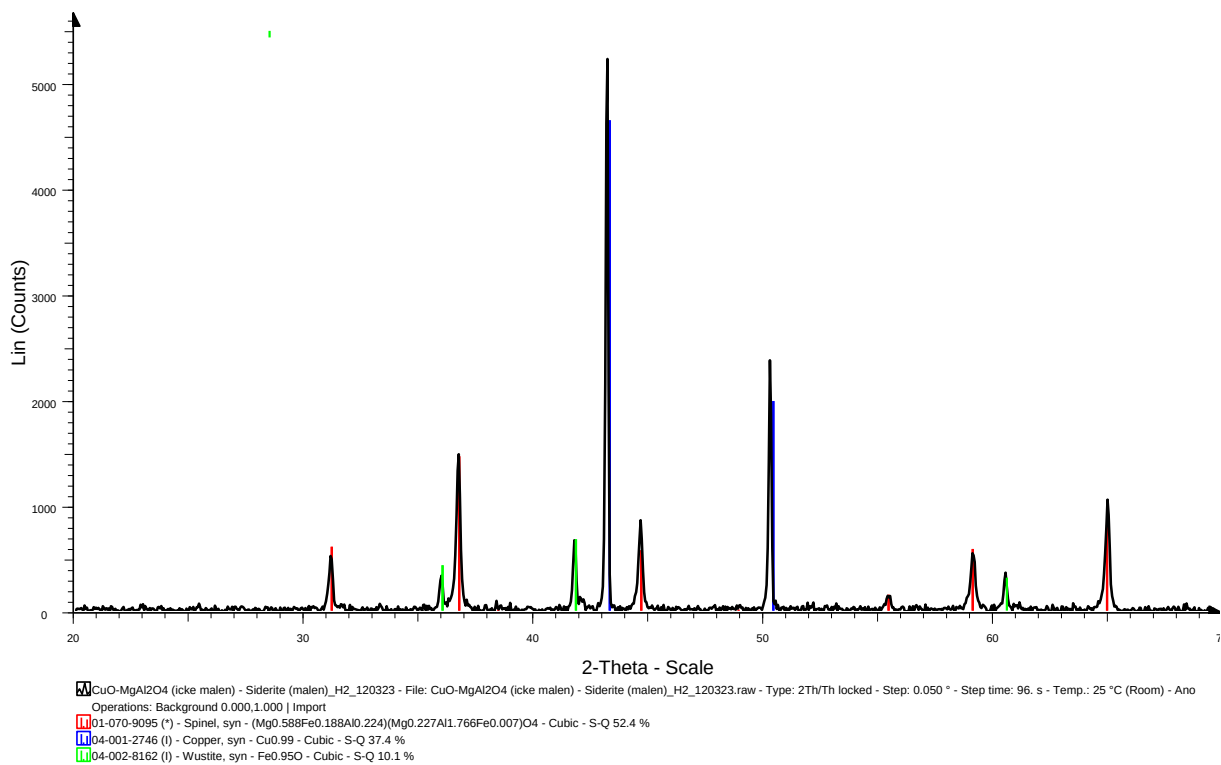


FIGUR 50. CuO/MgAl₂O₄ - CaCO₃ - H₂

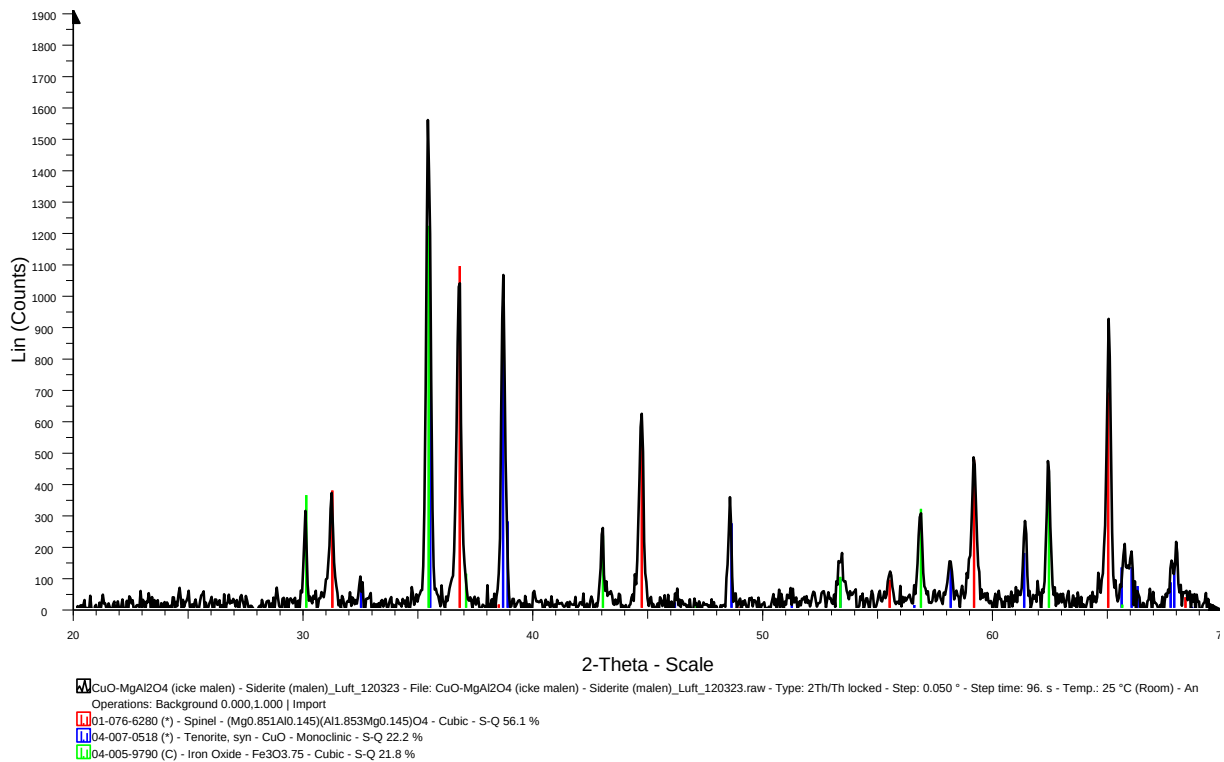




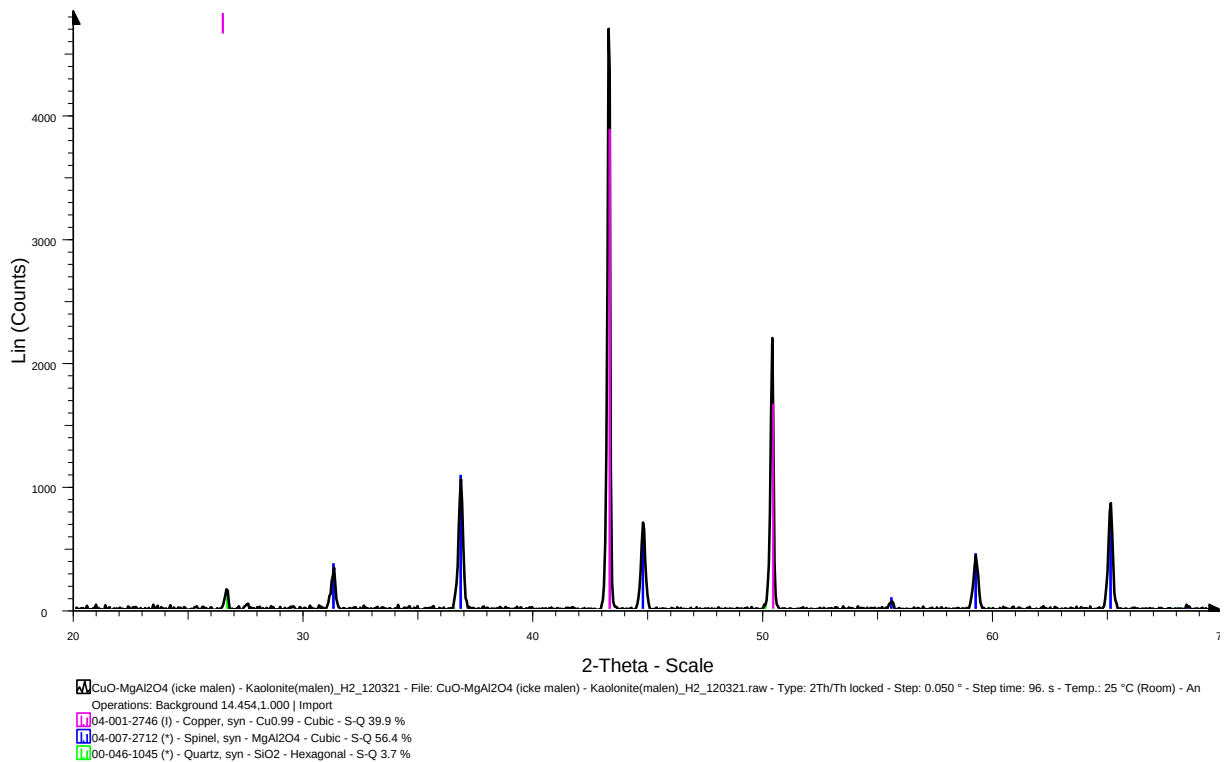
FIGUR 53. CuO/MgAl₂O₄ - ILLIT - LUFT



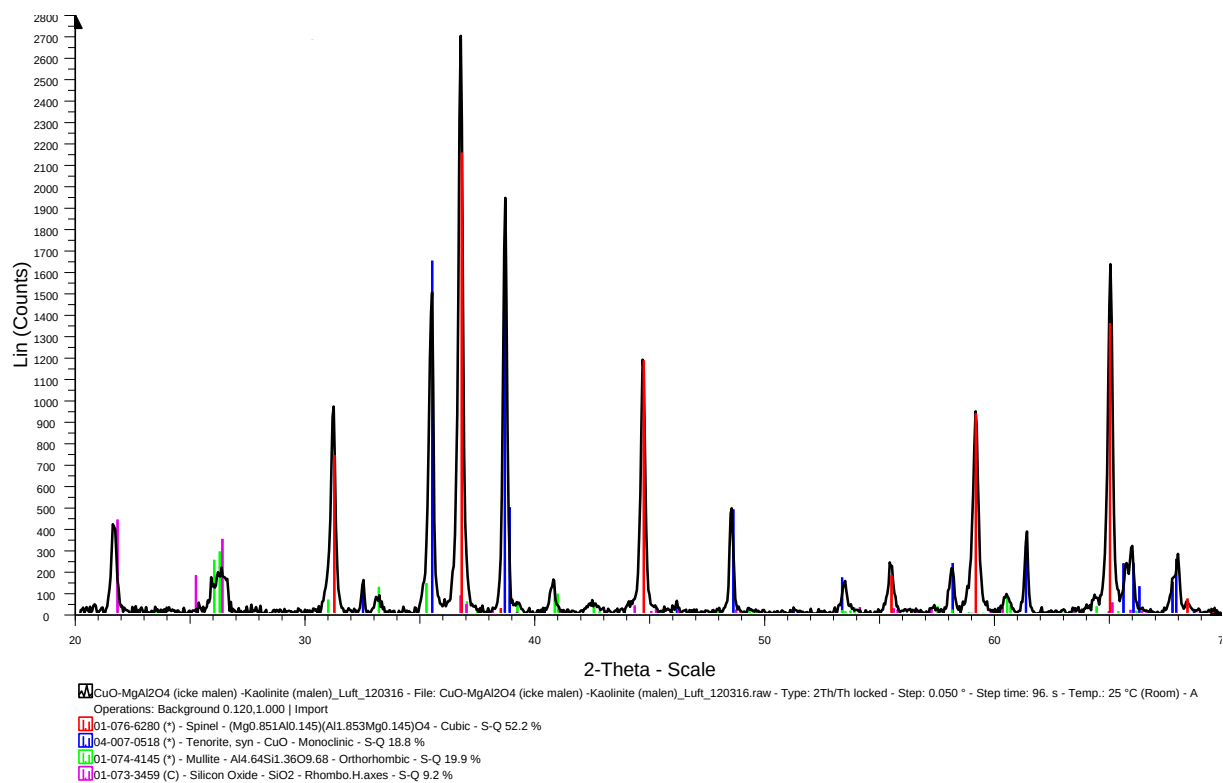
FIGUR 54. CuO/MgAl₂O₄ - SIDERIT - H₂



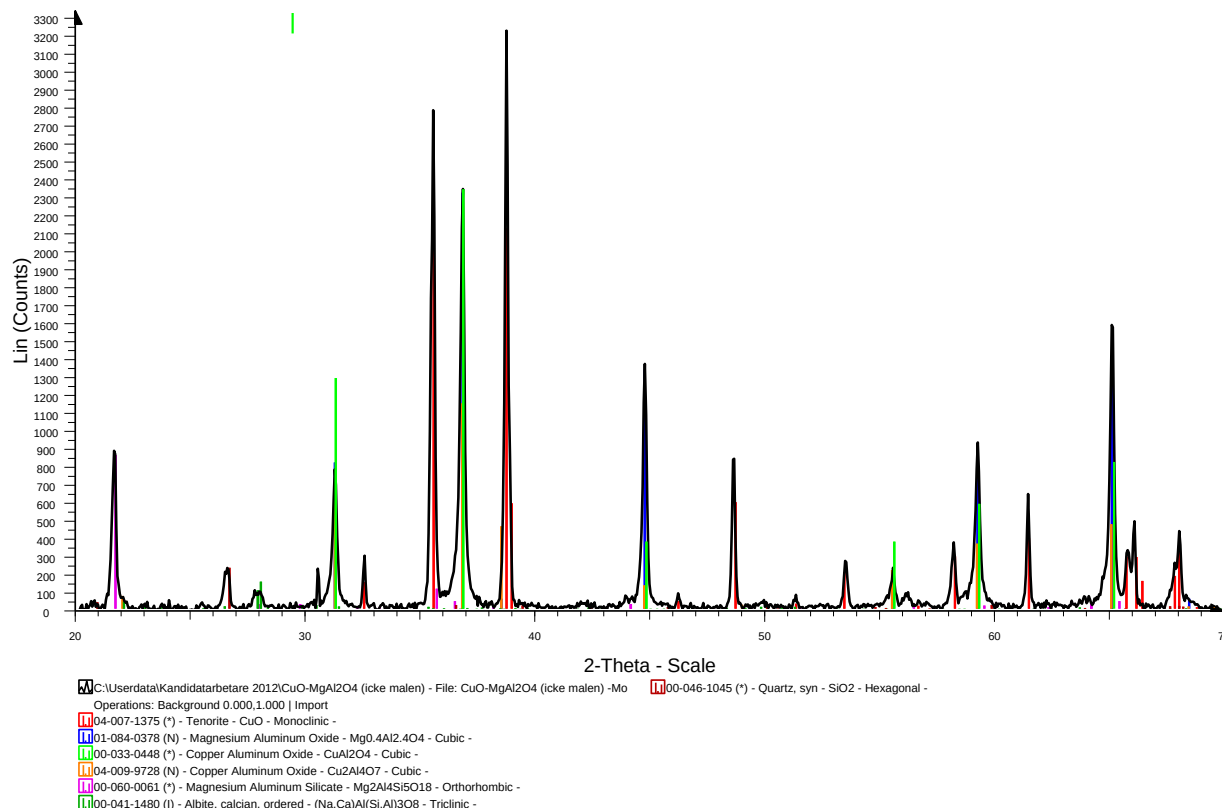
FIGUR 55. CUO/MGAL2O4 - SIDERIT – LUFT



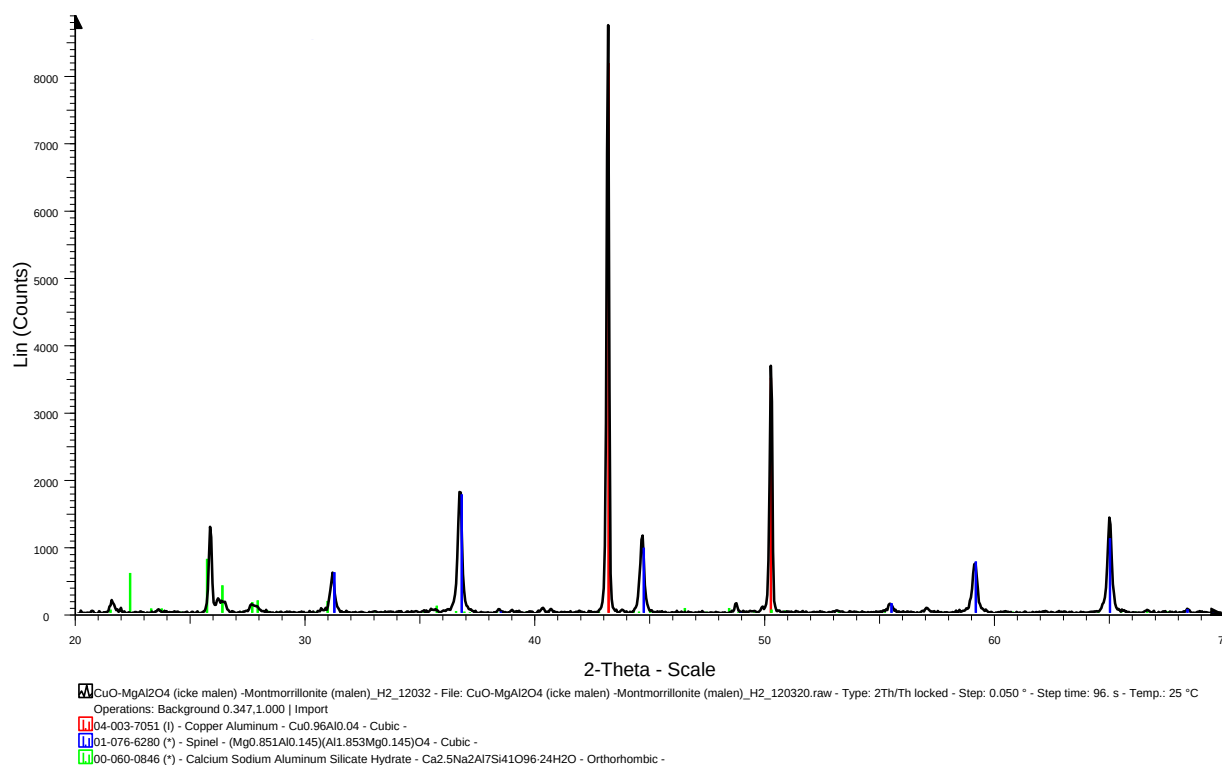
FIGUR 56. CUO/MGAL2O4 - KAOLONIT - H2



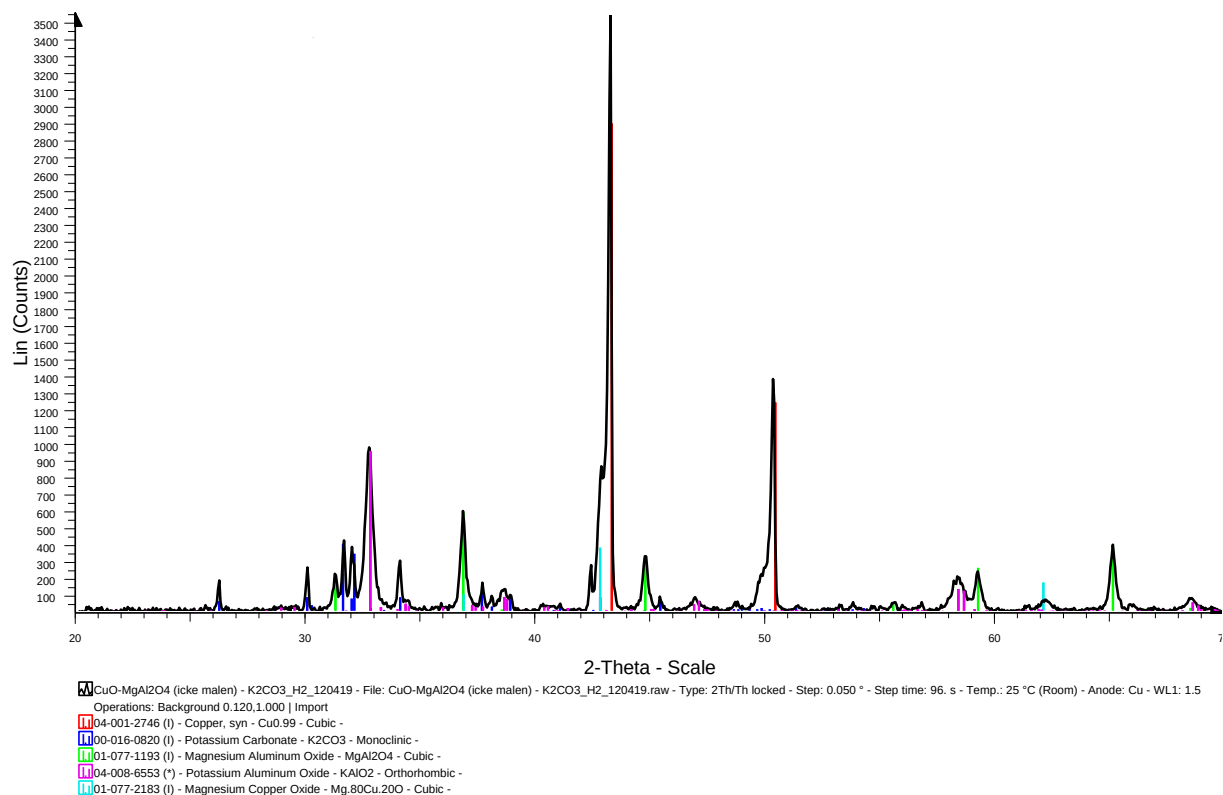
FIGUR 57. CuO/MgAl₂O₄ - KAOLINIT - LUFT



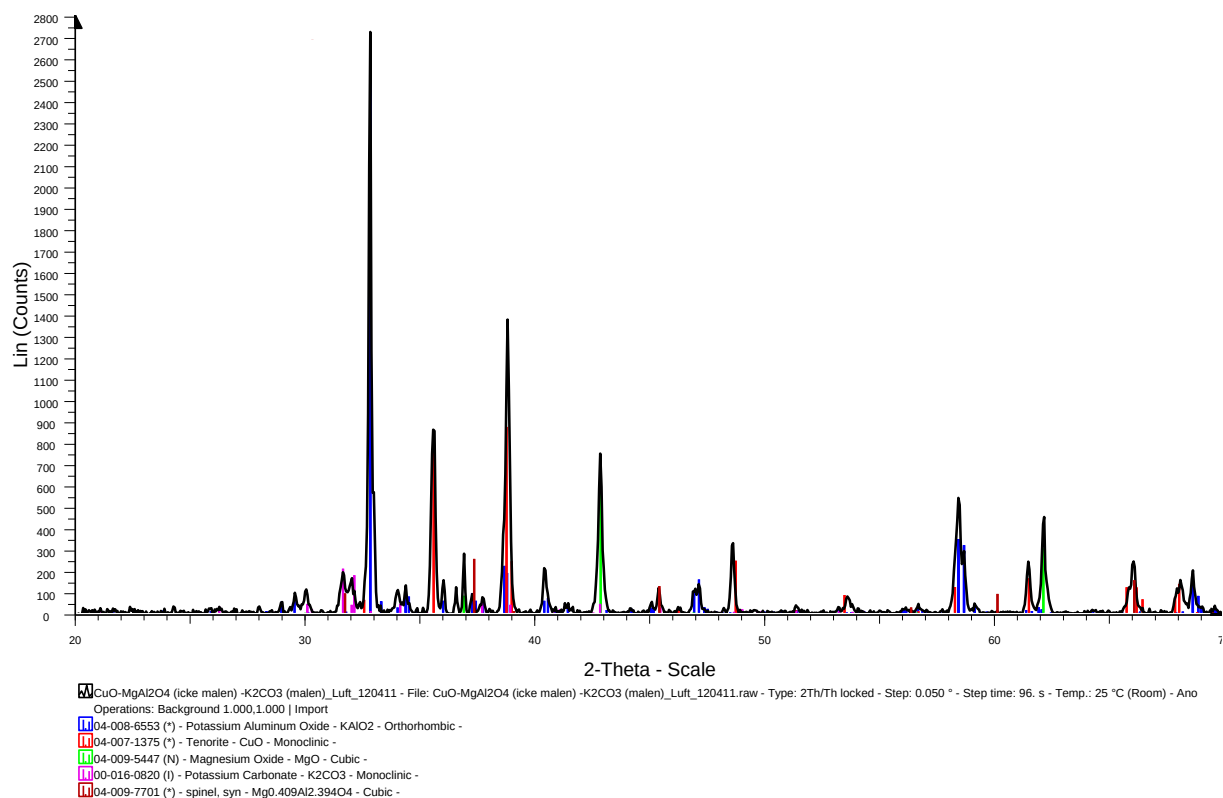
FIGUR 58. CuO/MgAl₂O₄ - MONTMORRILLONIT - LUFT



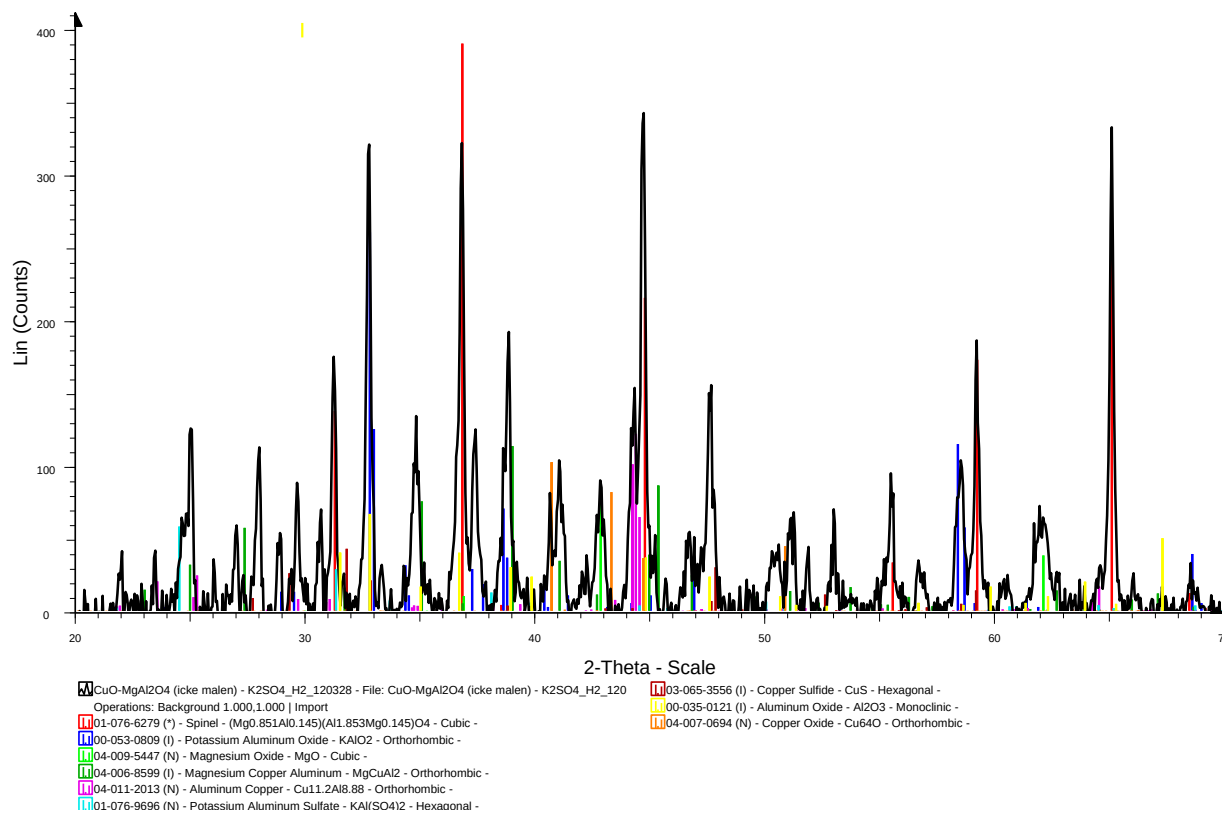
FIGUR 59. CuO/MgAl₂O₄ - MONTMORRILLONIT - H2



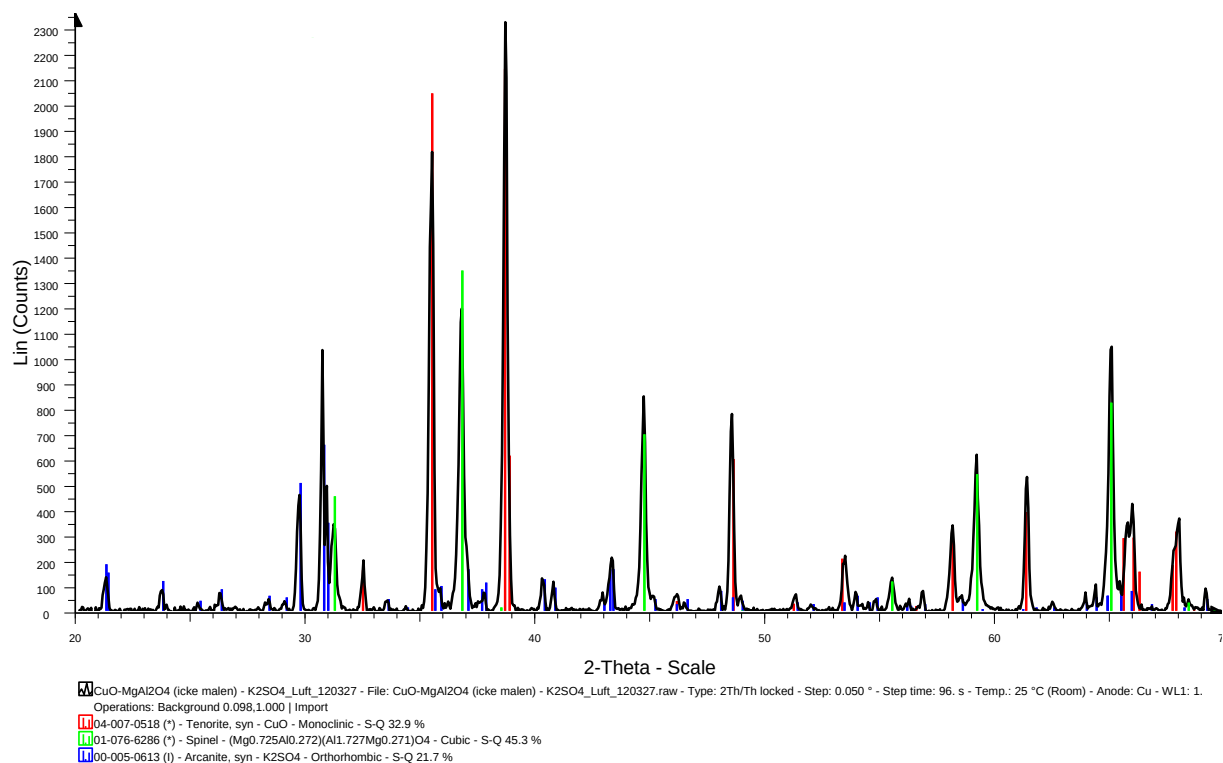
FIGUR 60. CuO/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - H2



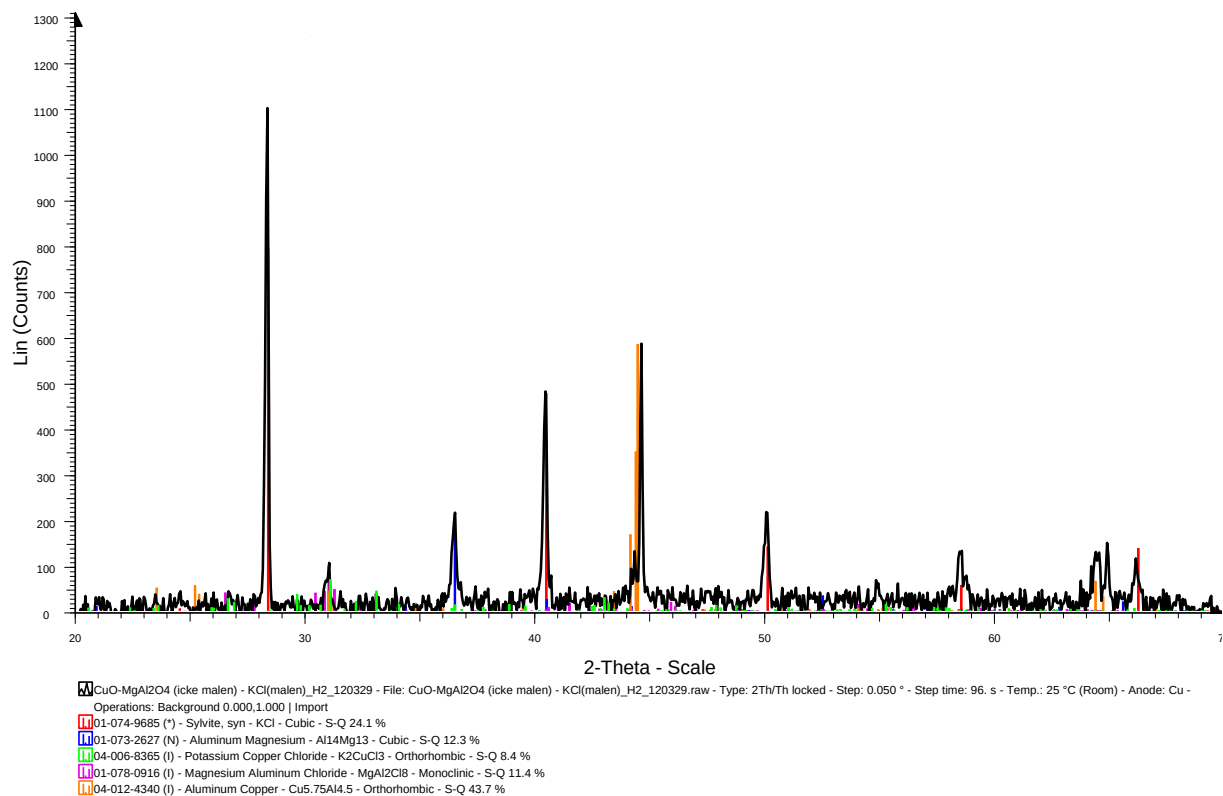
FIGUR 61. CuO/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ – LUFT



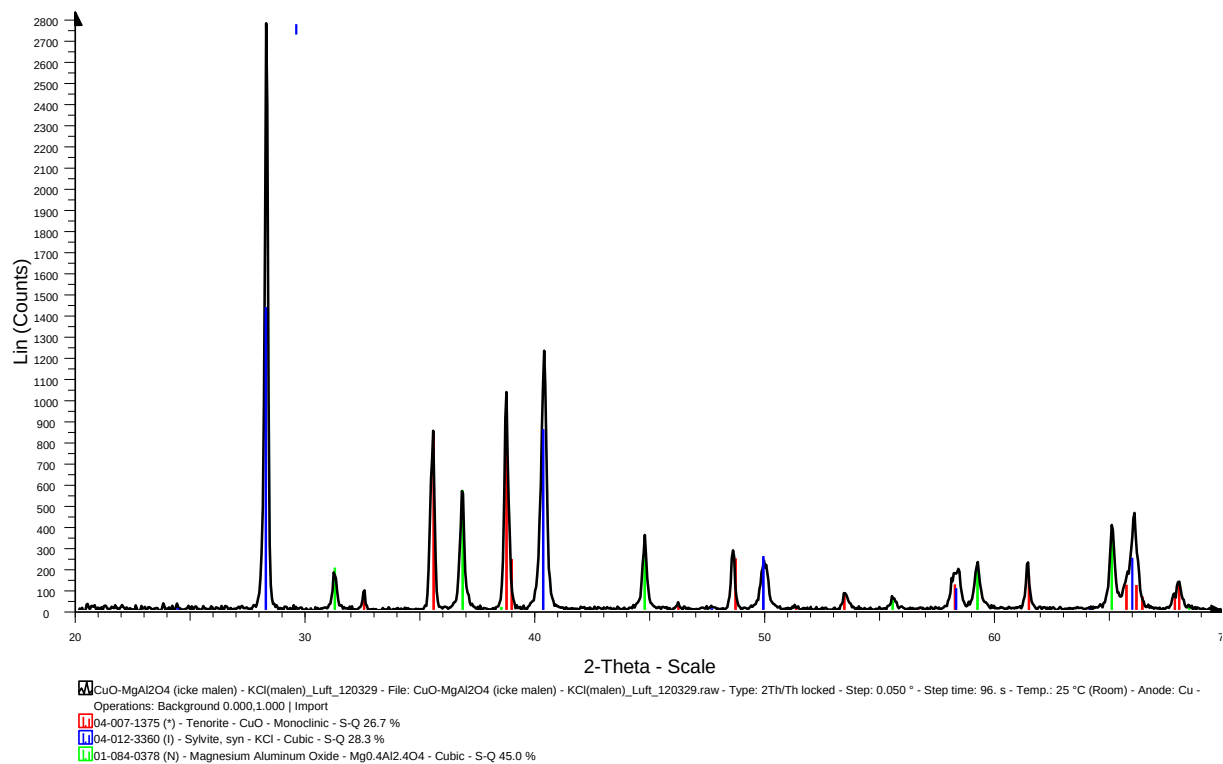
FIGUR 62. CuO/MgAl₂O₄ - K₂SO₄ - H₂



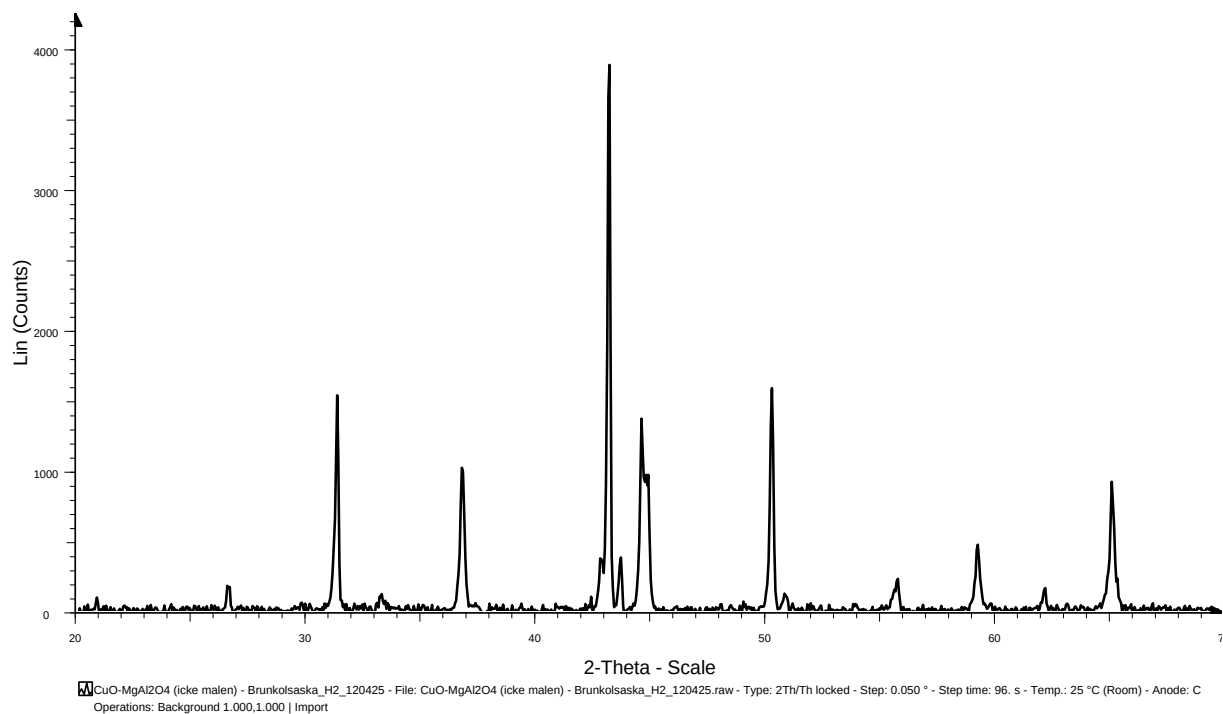
FIGUR 63. CuO/MgAl₂O₄ - K₂SO₄ - LUFT



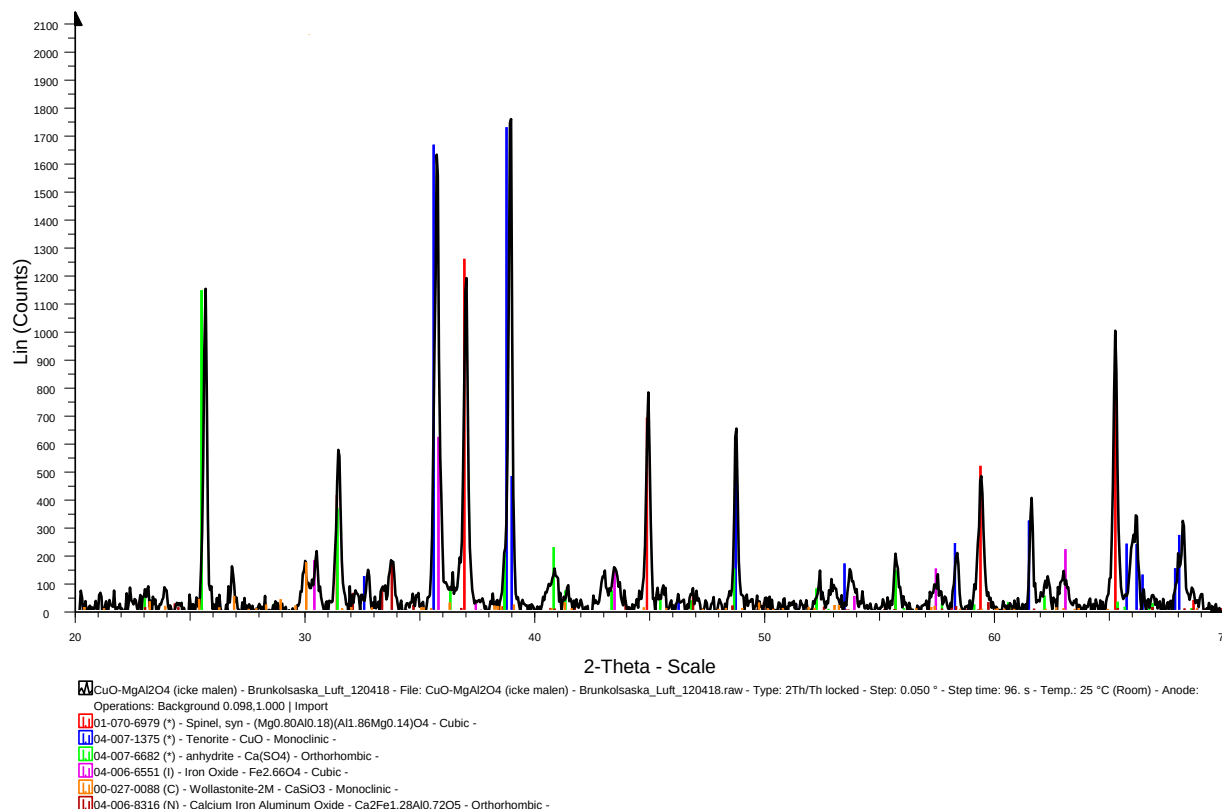
FIGUR 64. CuO/MgAl₂O₄ - KCl - H₂



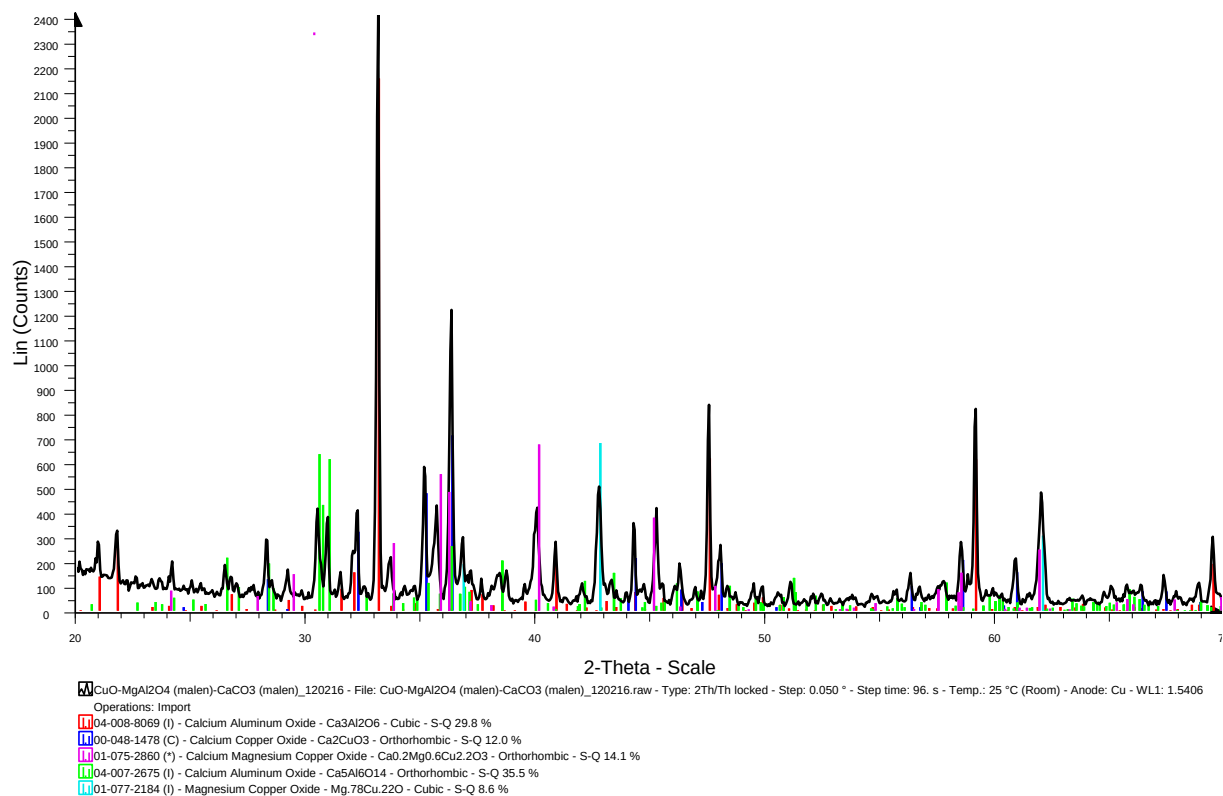
FIGUR 65. CuO/MgAl₂O₄ - KCl - LUFT



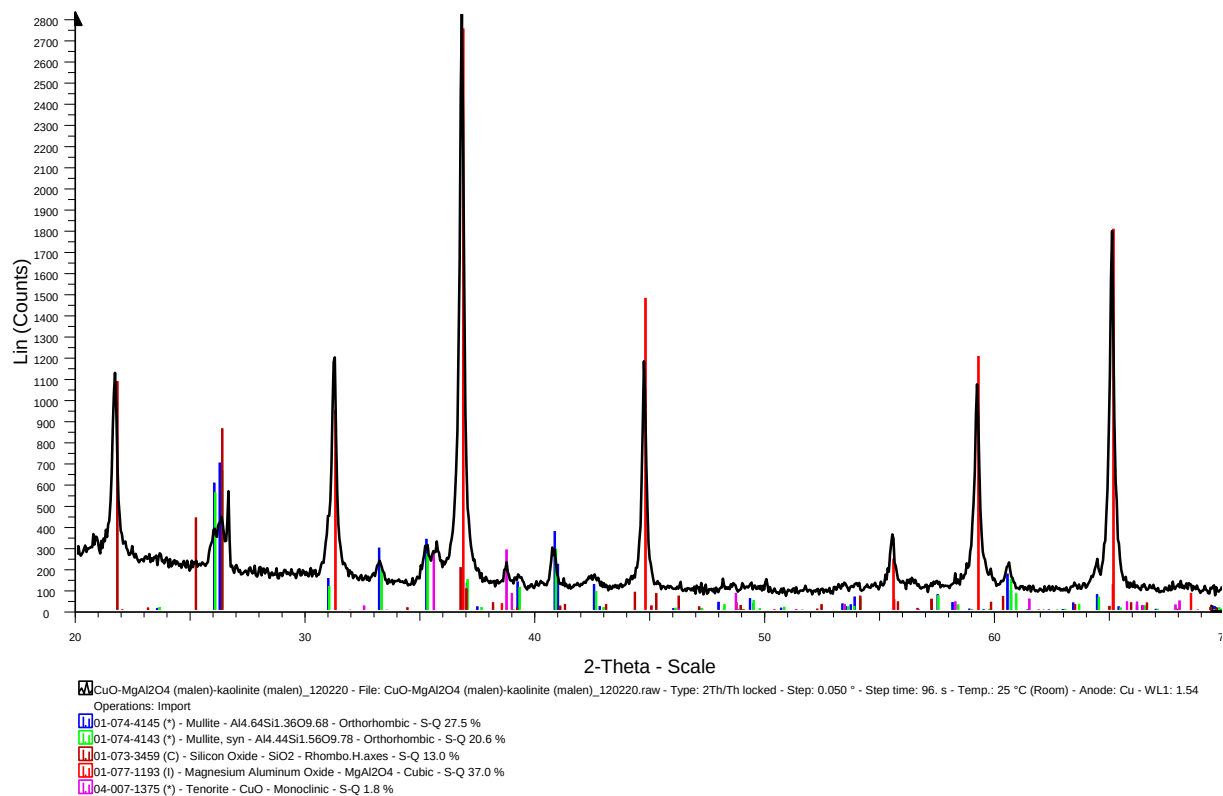
FIGUR 66. CuO/MgAl₂O₄ - BRUNKOLSASKA - H2



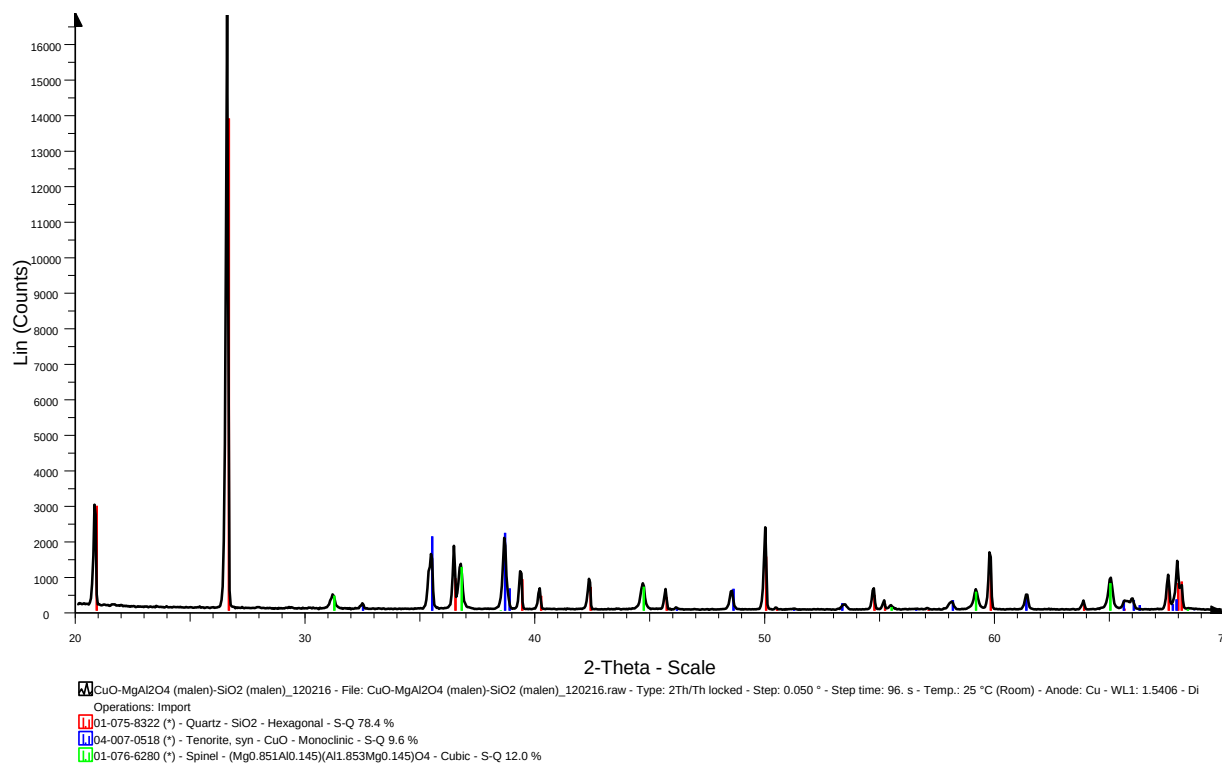
FIGUR 67. CUO/MGAL2O4 - BRUNKOLSASKA – LUFT



FIGUR 68. CUO/MGAL2O4 (MALEN) - CaCO3 – LUFT

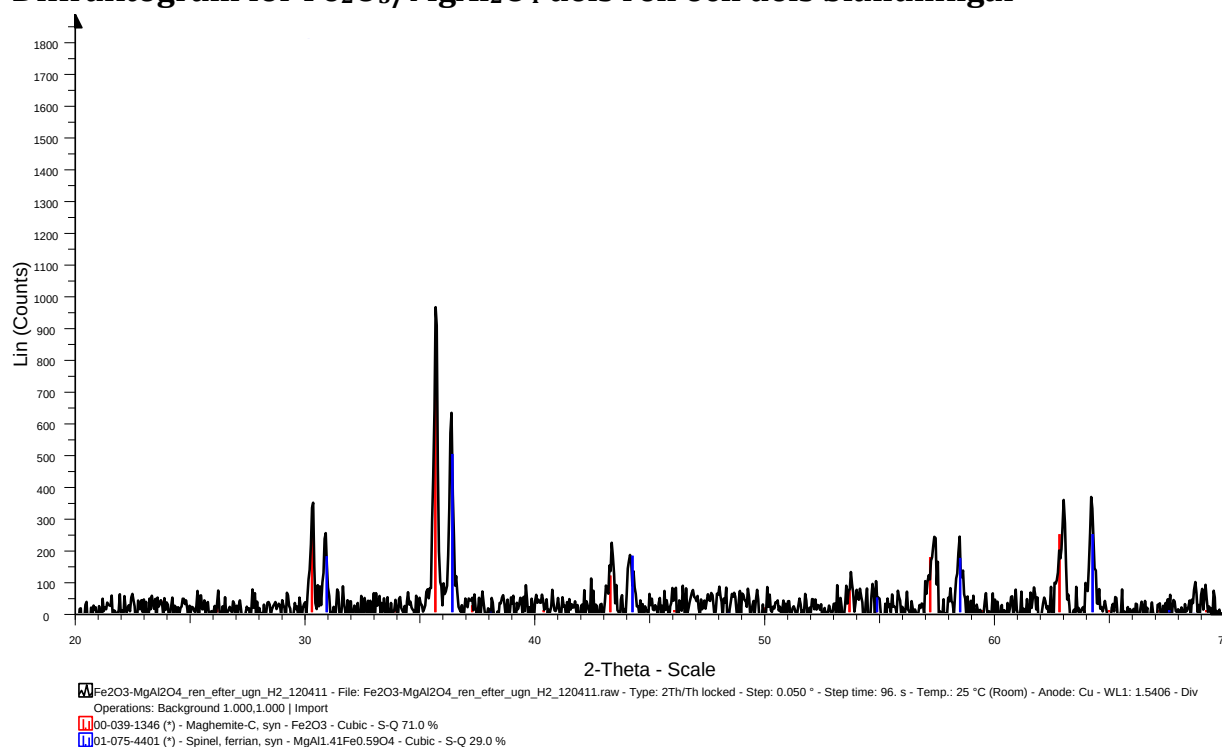


FIGUR 69. CUO/MGAL2O4 (MALEN) - KAOLINIT – LUFT

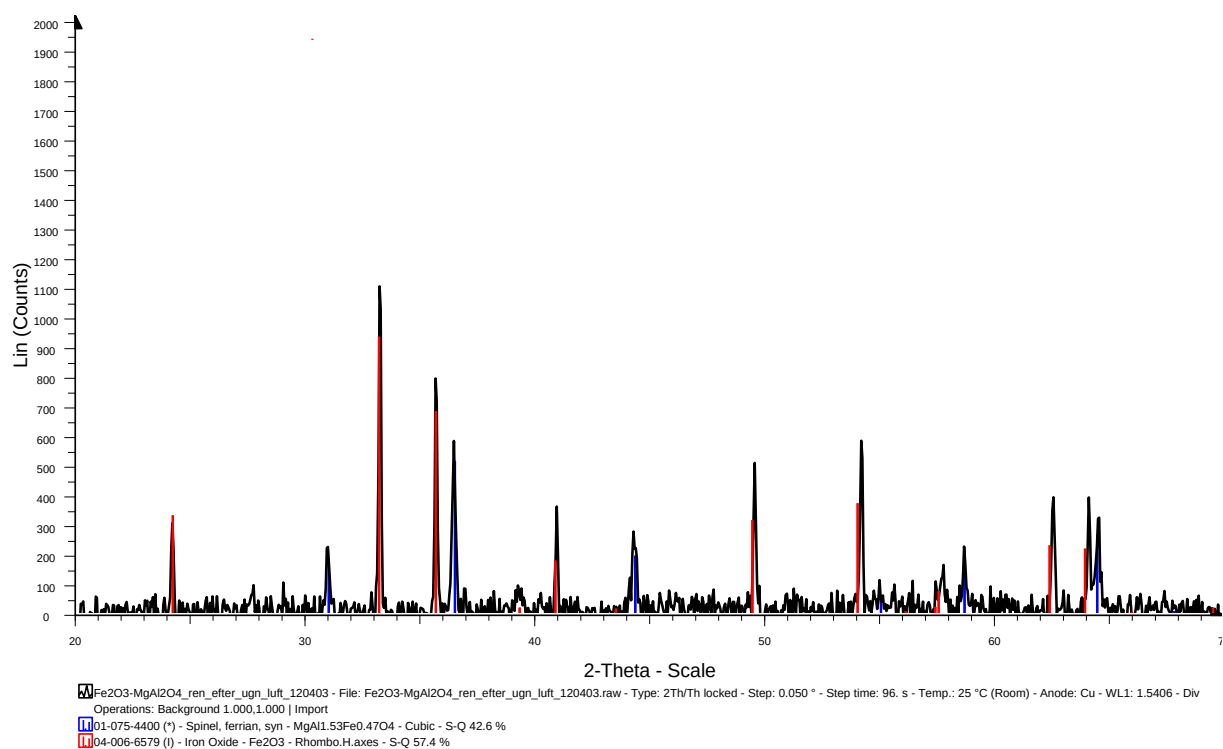


FIGUR 70. CUO/MGAL2O4 (MALEN) - SiO2 – LUFT

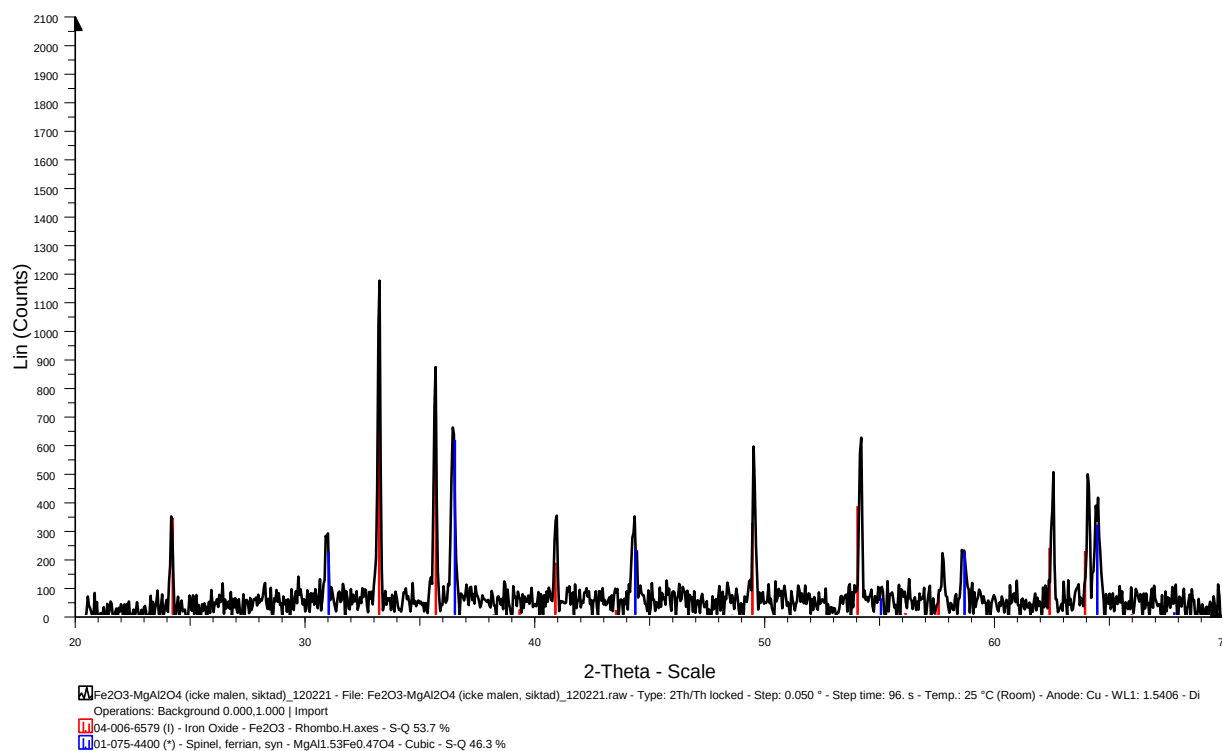
Diffraktogram för $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ dels ren och dels blandningar



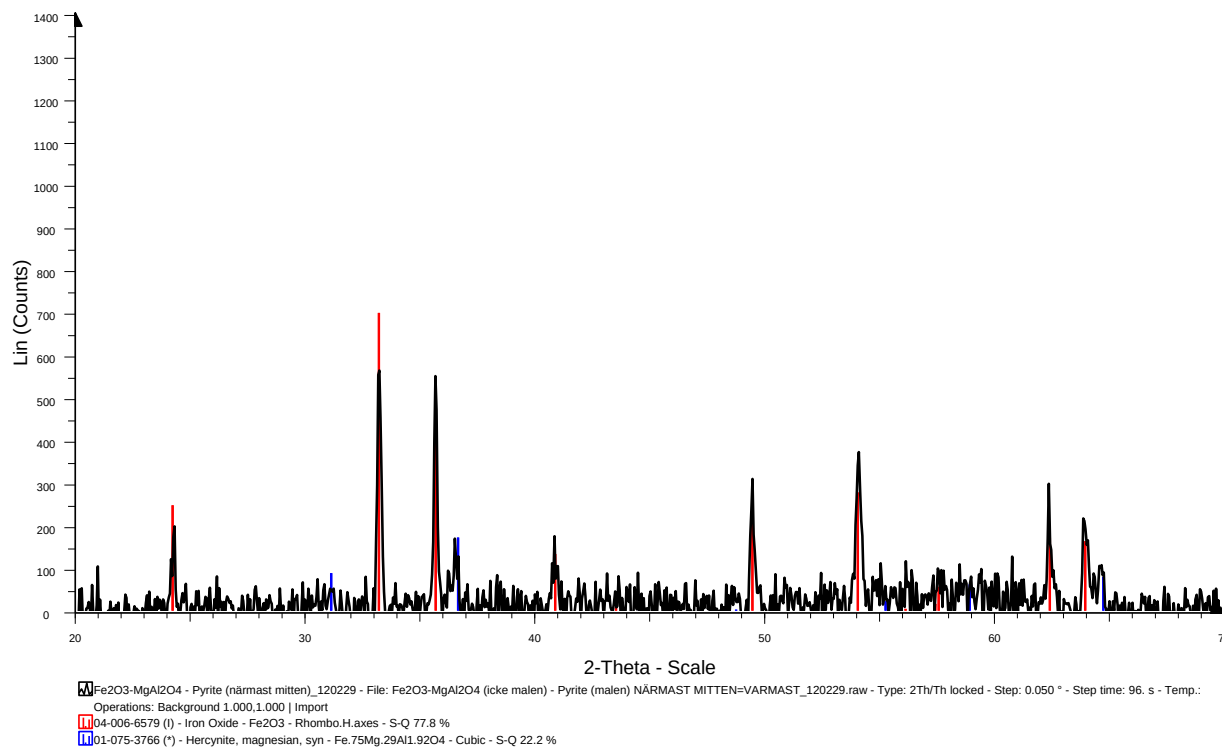
FIGUR 71. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - REN - H2



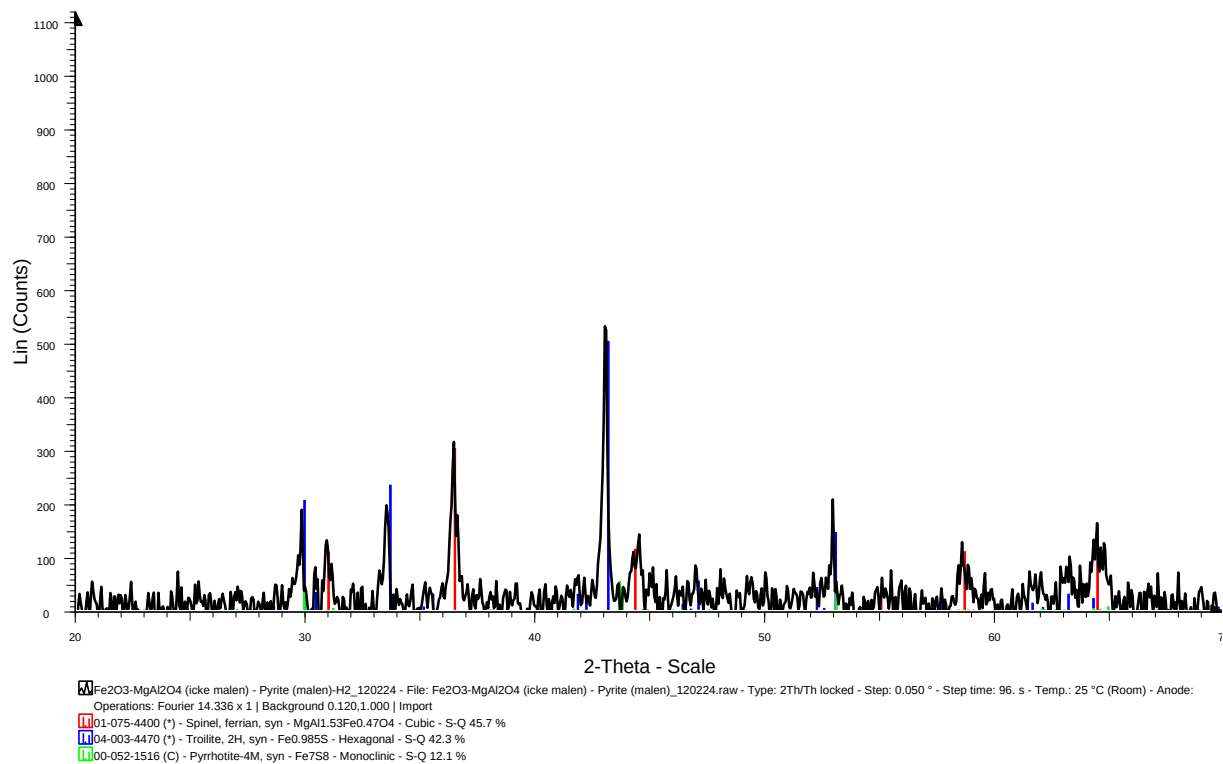
FIGUR 72. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - REN - LUFT



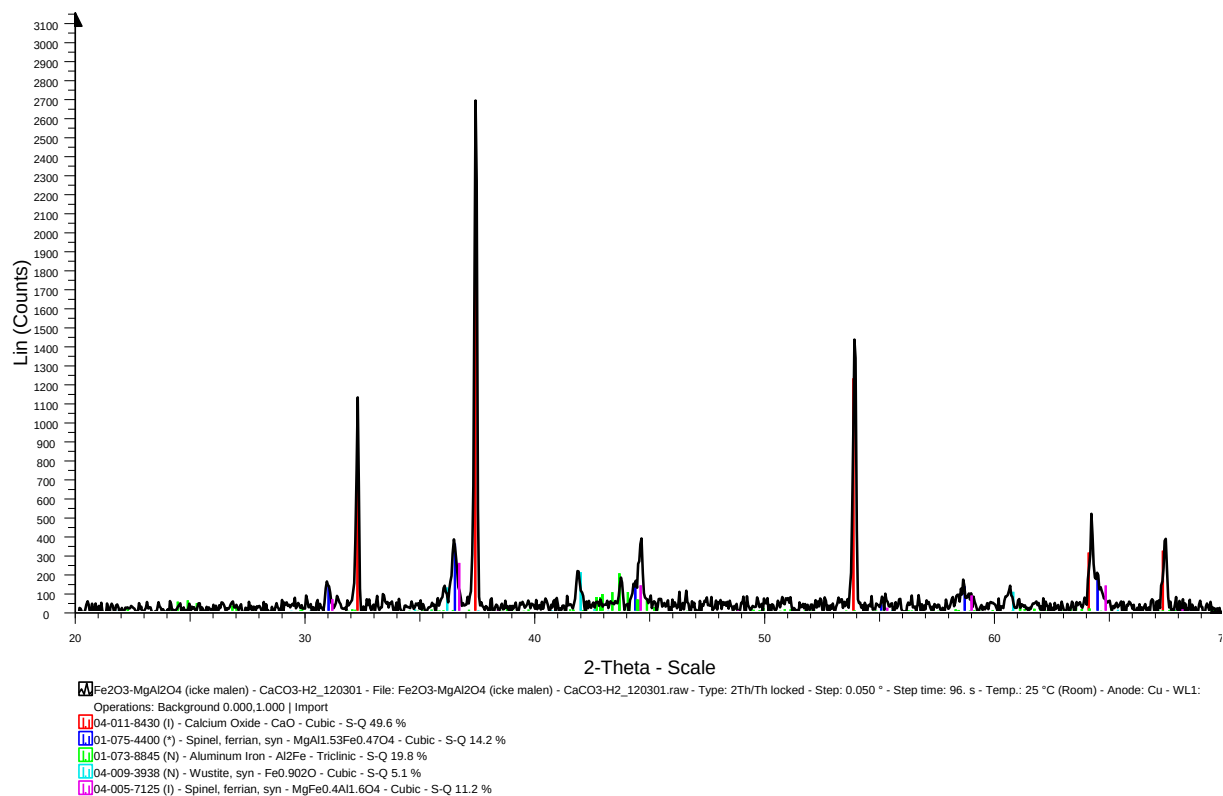
FIGUR 73. Fe2O3/MgAl2O4 – REN



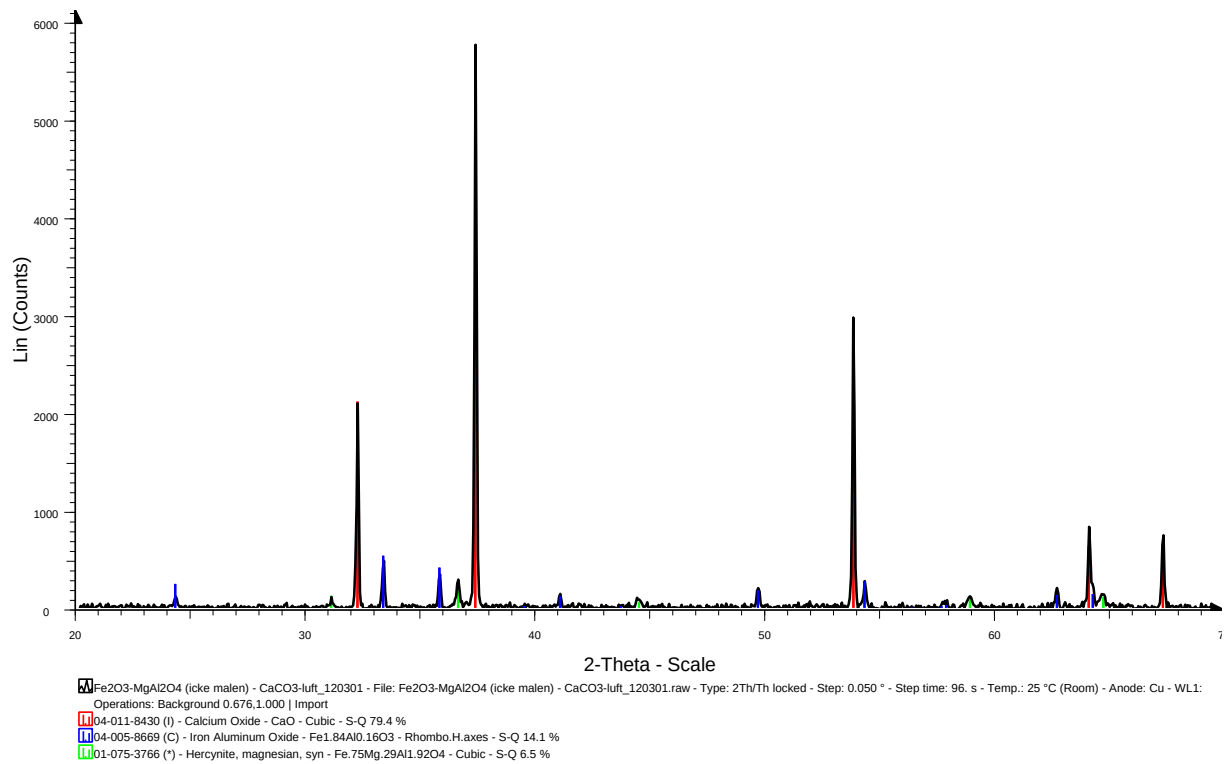
FIGUR 74. Fe2O3/MgAl2O4 - PYRIT – LUFT



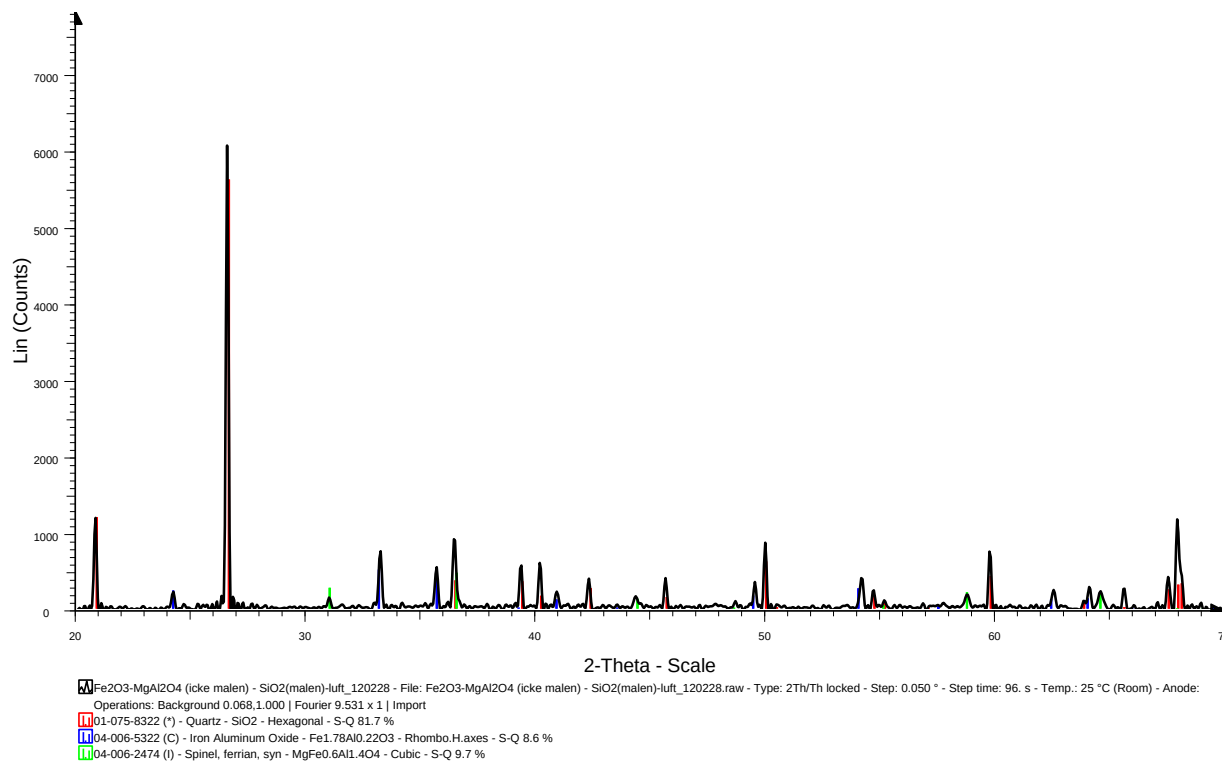
FIGUR 75. Fe2O3/MgAl2O4 - PYRIT - H2



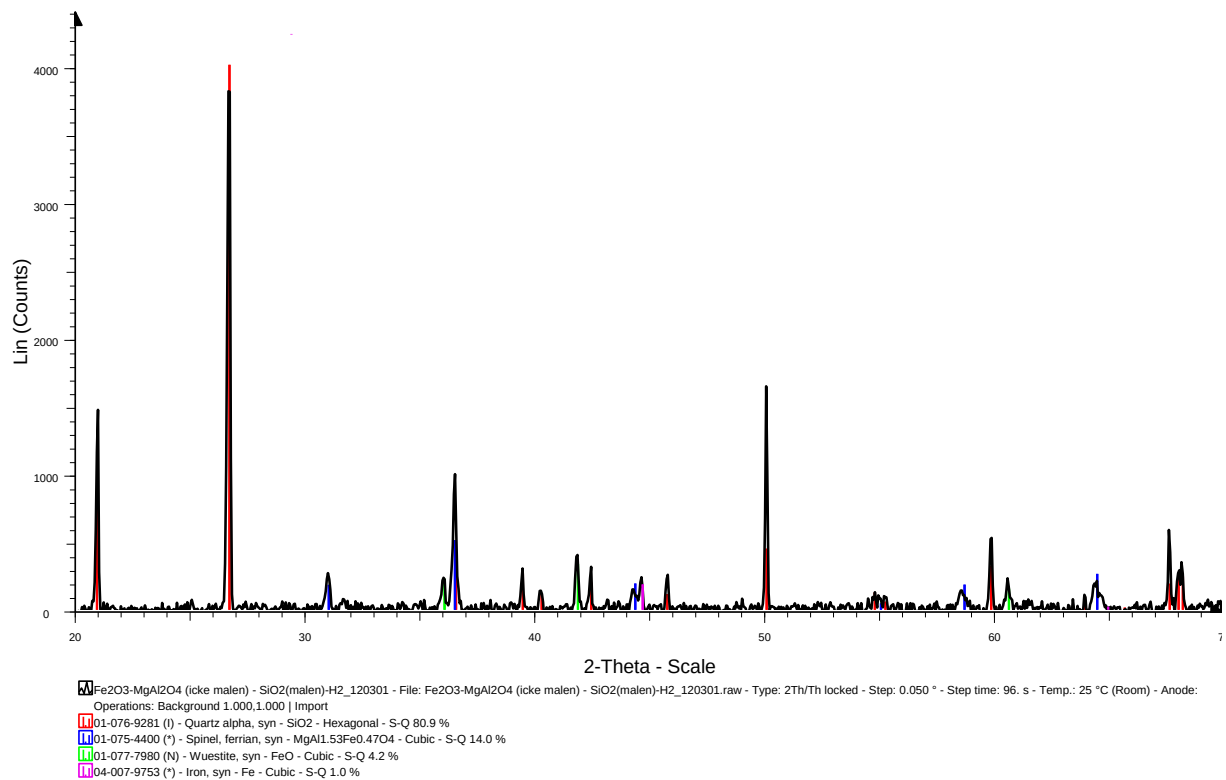
FIGUR 76. Fe2O3/MgAl2O4 - CaCO3 - H2



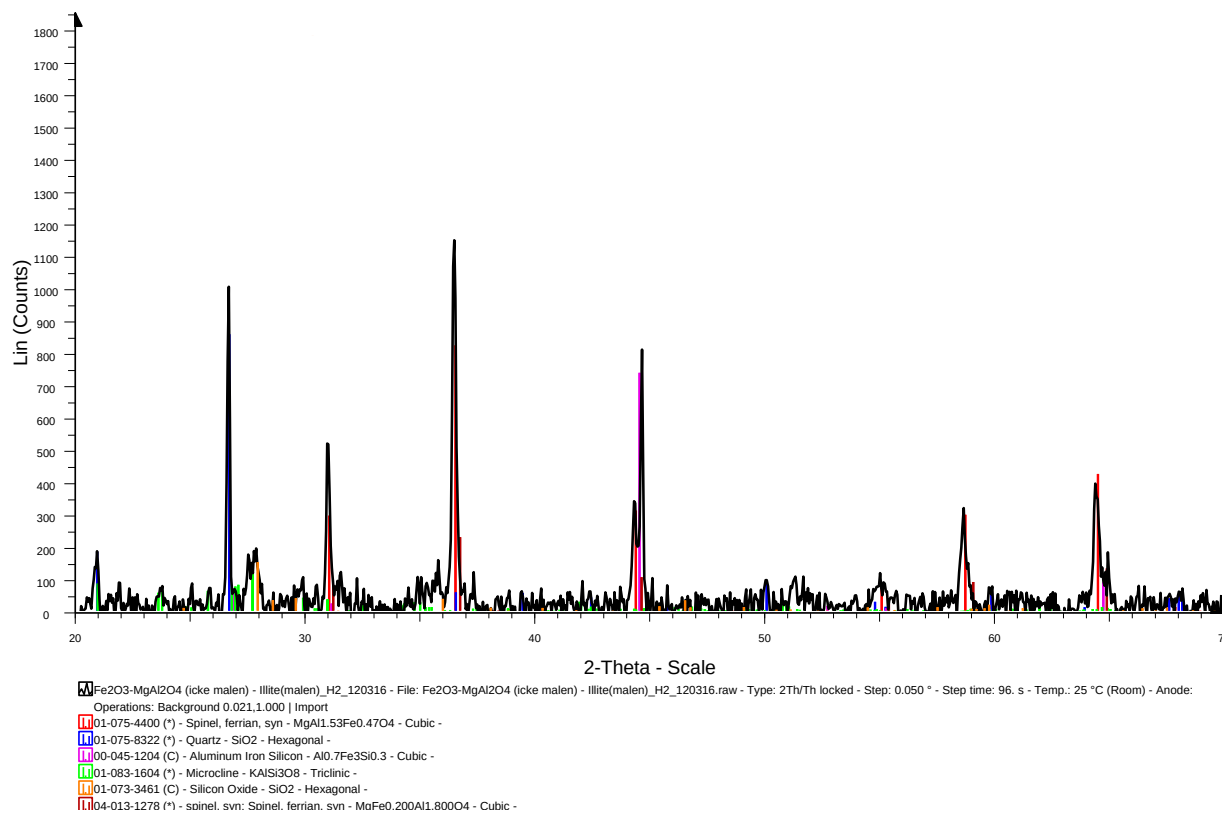
FIGUR 77. FE2O3/MGAL2O4 - CaCO3 – LUFT



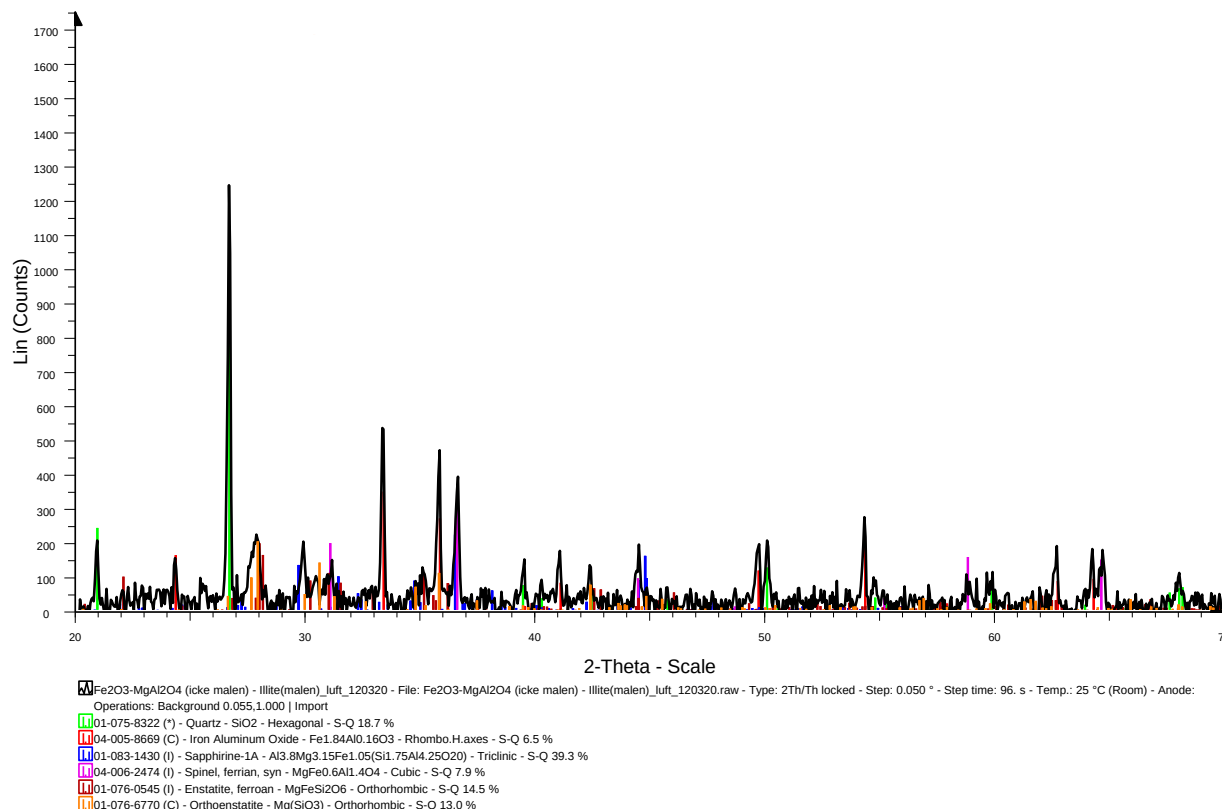
FIGUR 78. FE2O3/MGAL2O4 - SiO2 – LUFT



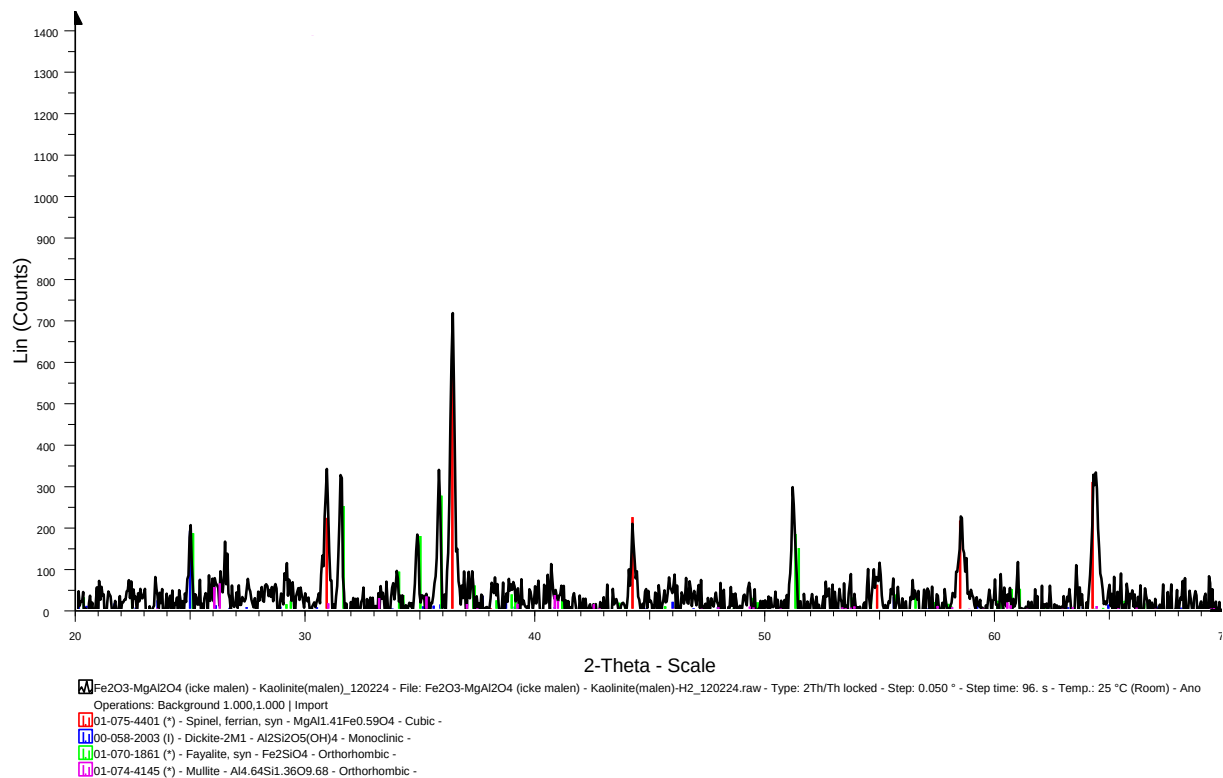
FIGUR 79. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - SiO₂ - H₂



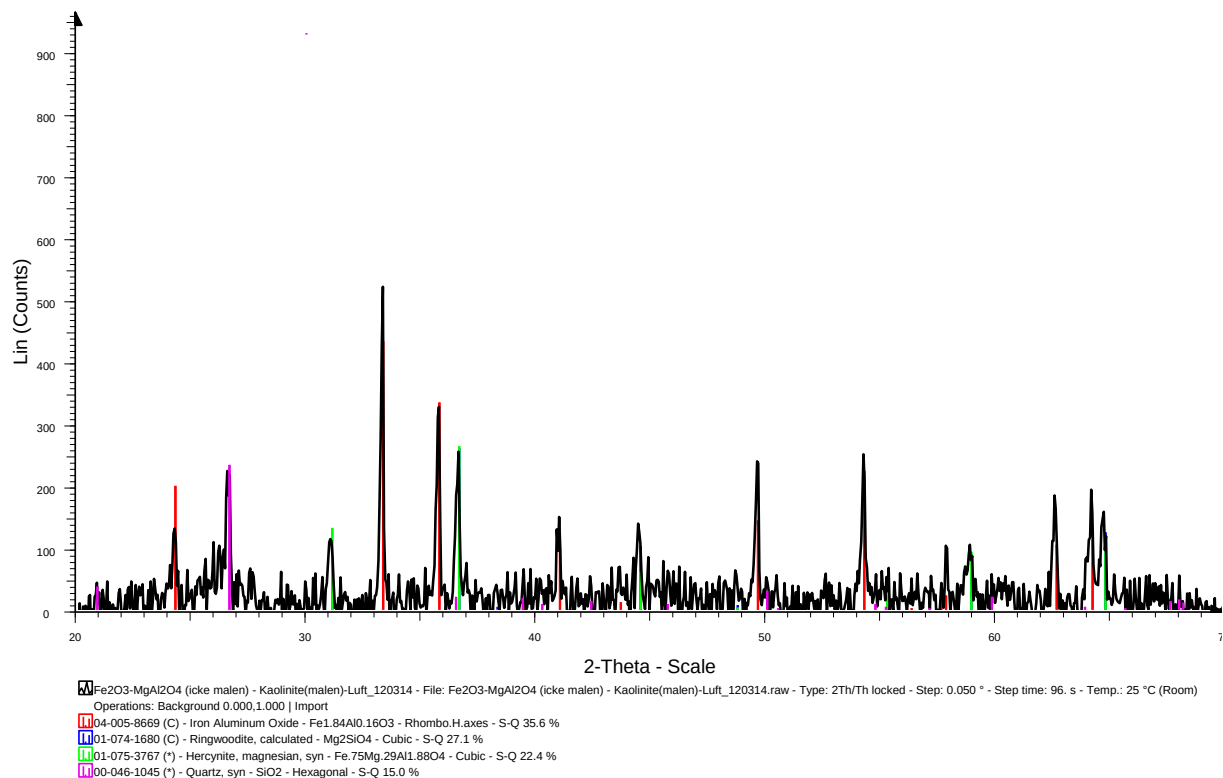
FIGUR 80. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - Illit - H₂



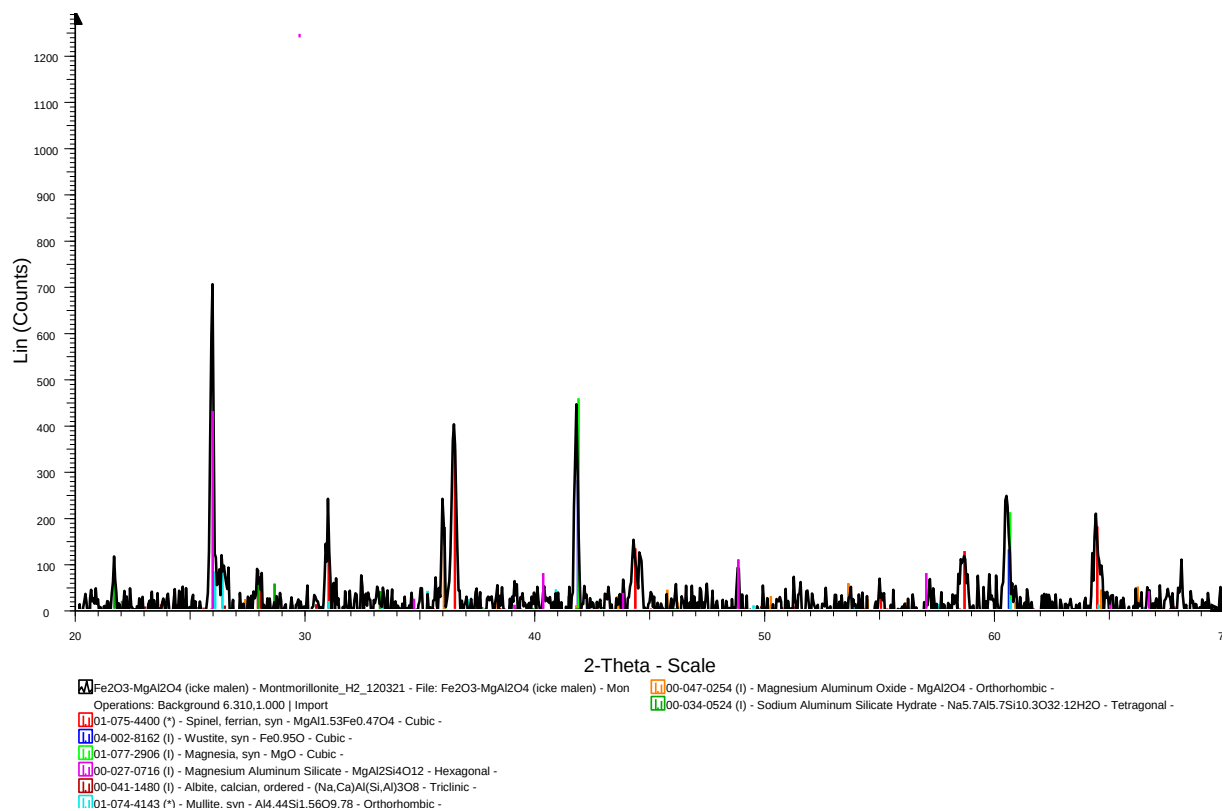
FIGUR 81. FE2O3/MGAL2O4 - ILLIT - LUFT



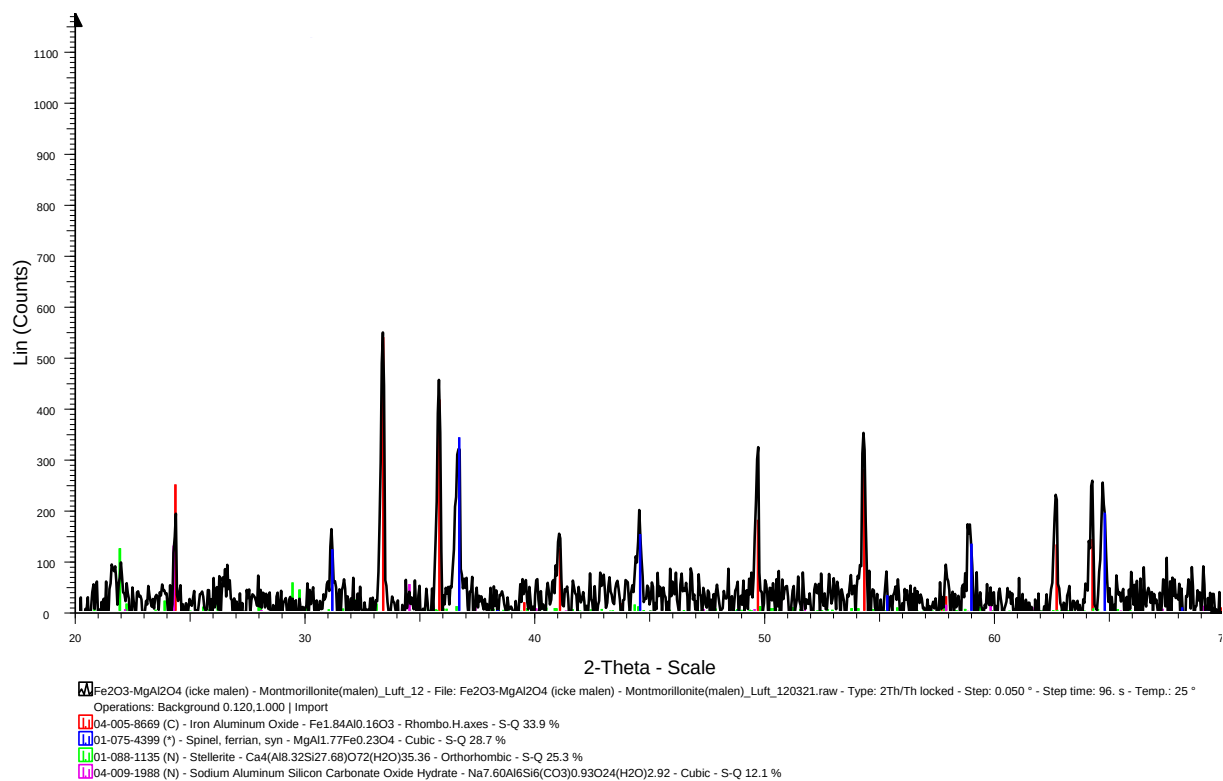
FIGUR 82. FE2O3/MGAL2O4 - KAOLINIT - H2



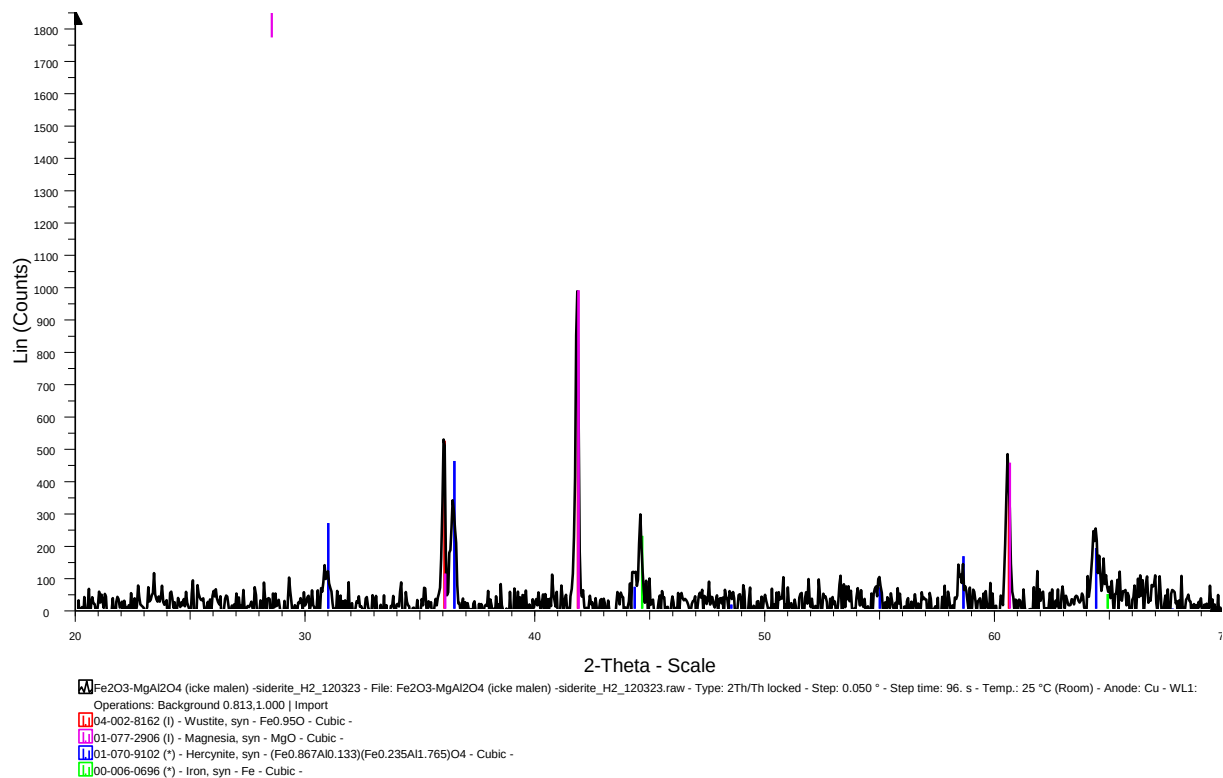
FIGUR 83. FE₂O₃/MGAL₂O₄ - KAOLINIT – LUFT



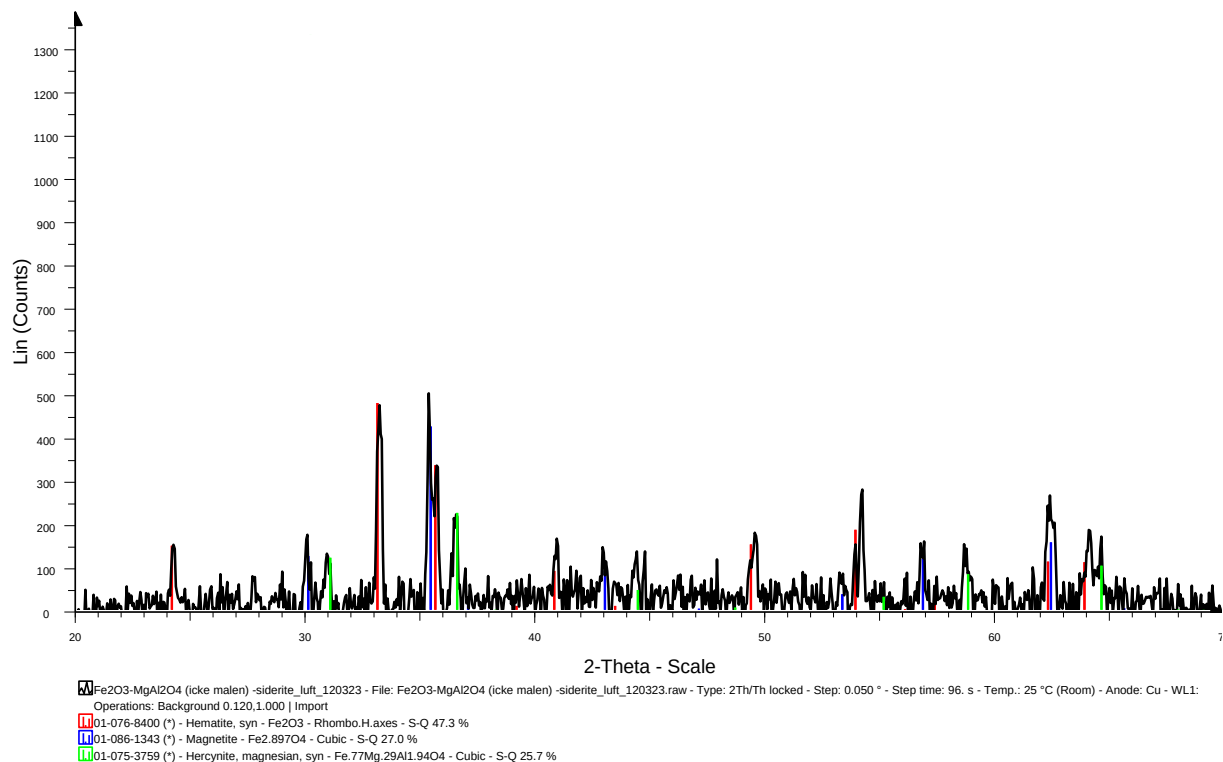
FIGUR 84. FE₂O₃/MGAL₂O₄ - MONTMORILLONIT - H2



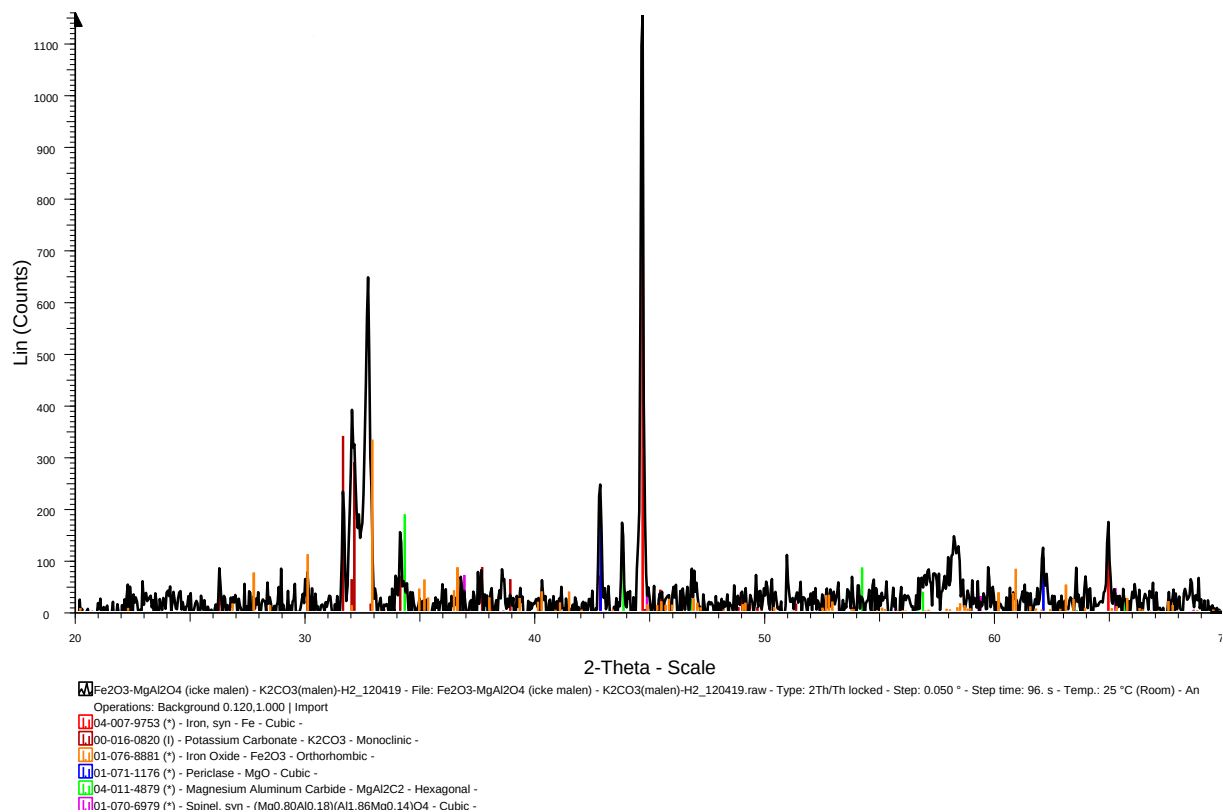
FIGUR 85. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - MONTMORILLONIT – LUFT



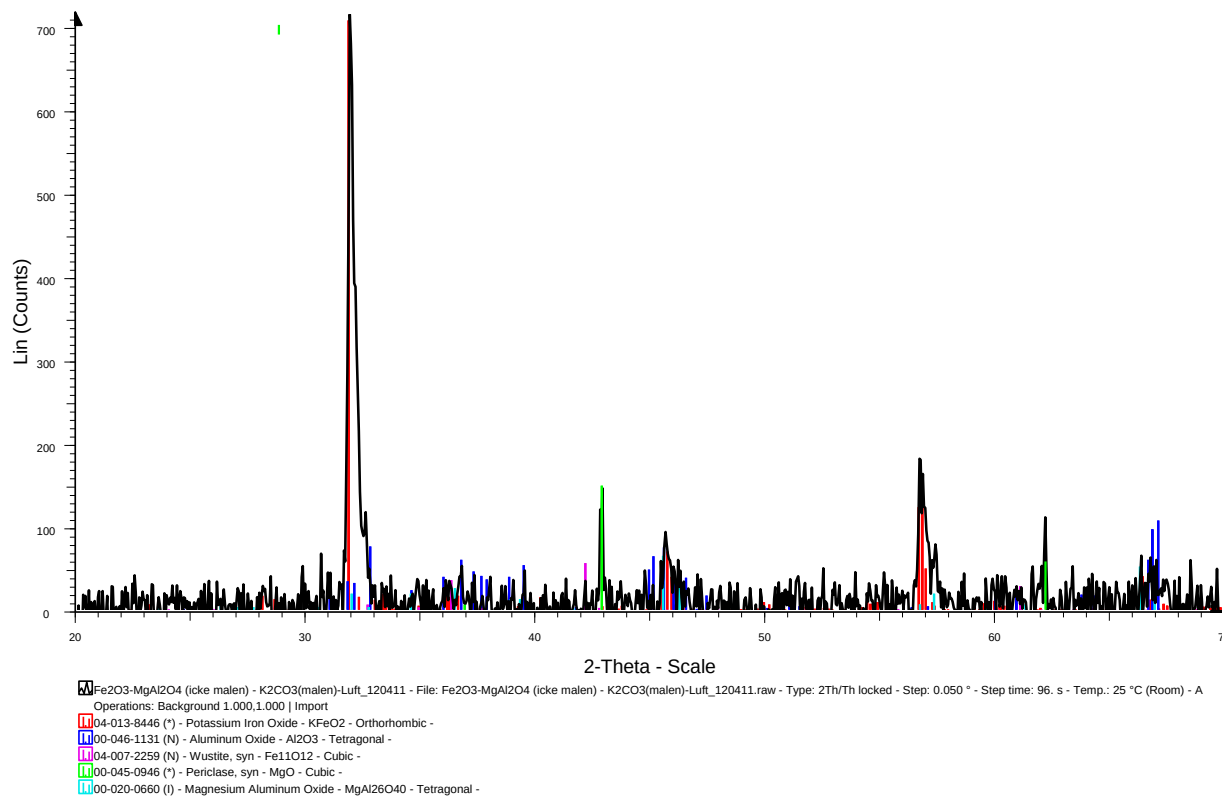
FIGUR 86. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ -SIDERIT - H₂



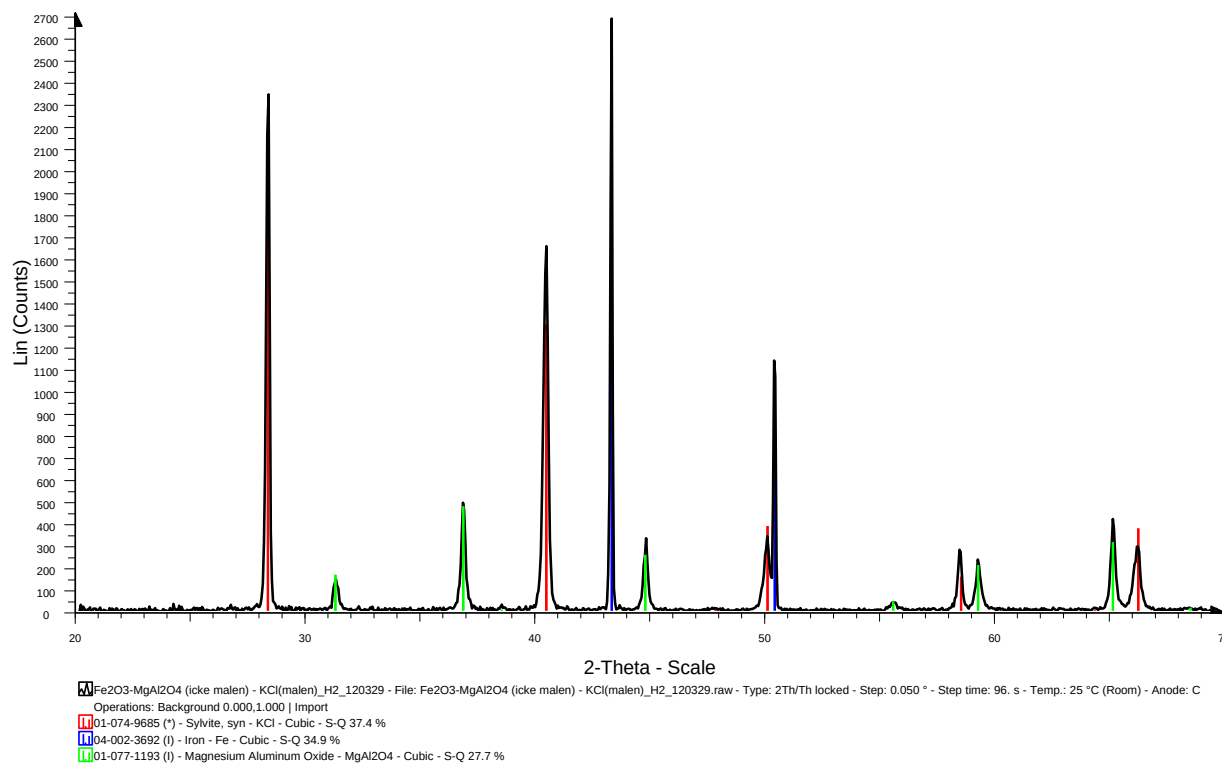
FIGUR 87. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ -SIDERIT – LUFT



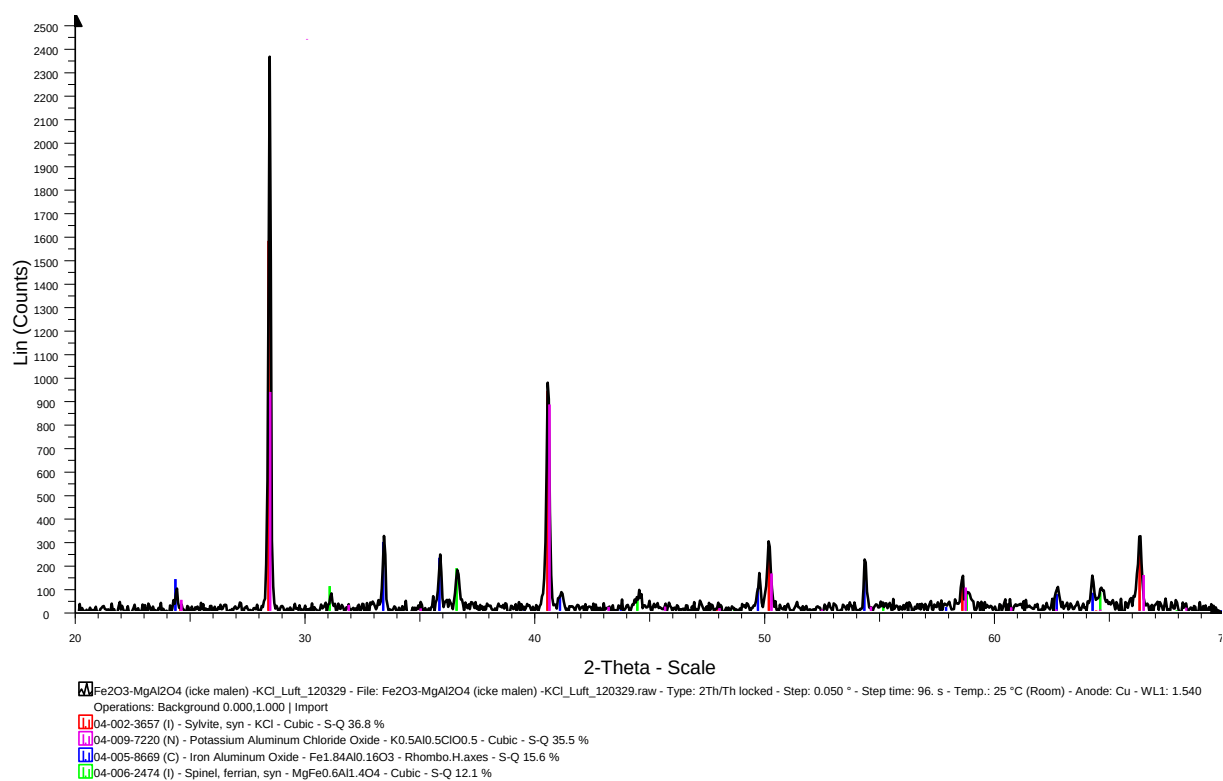
FIGUR 88. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - H₂



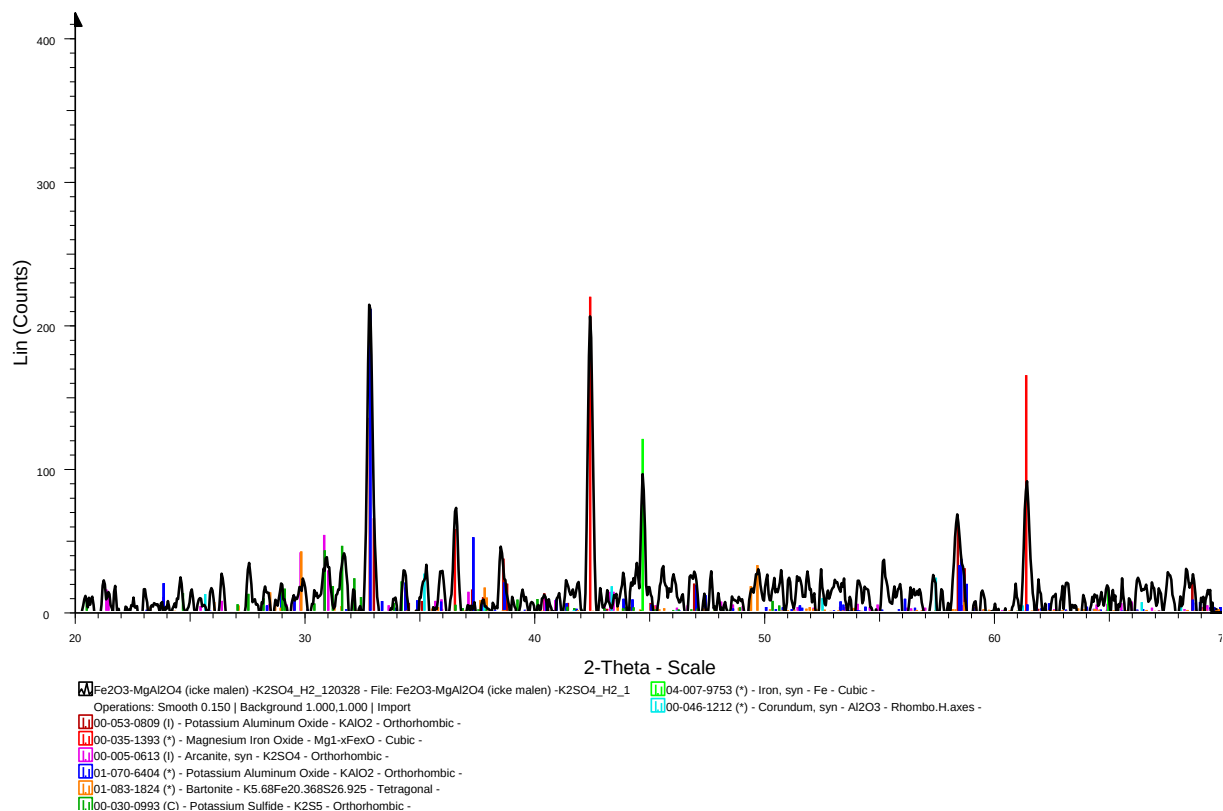
FIGUR 89. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



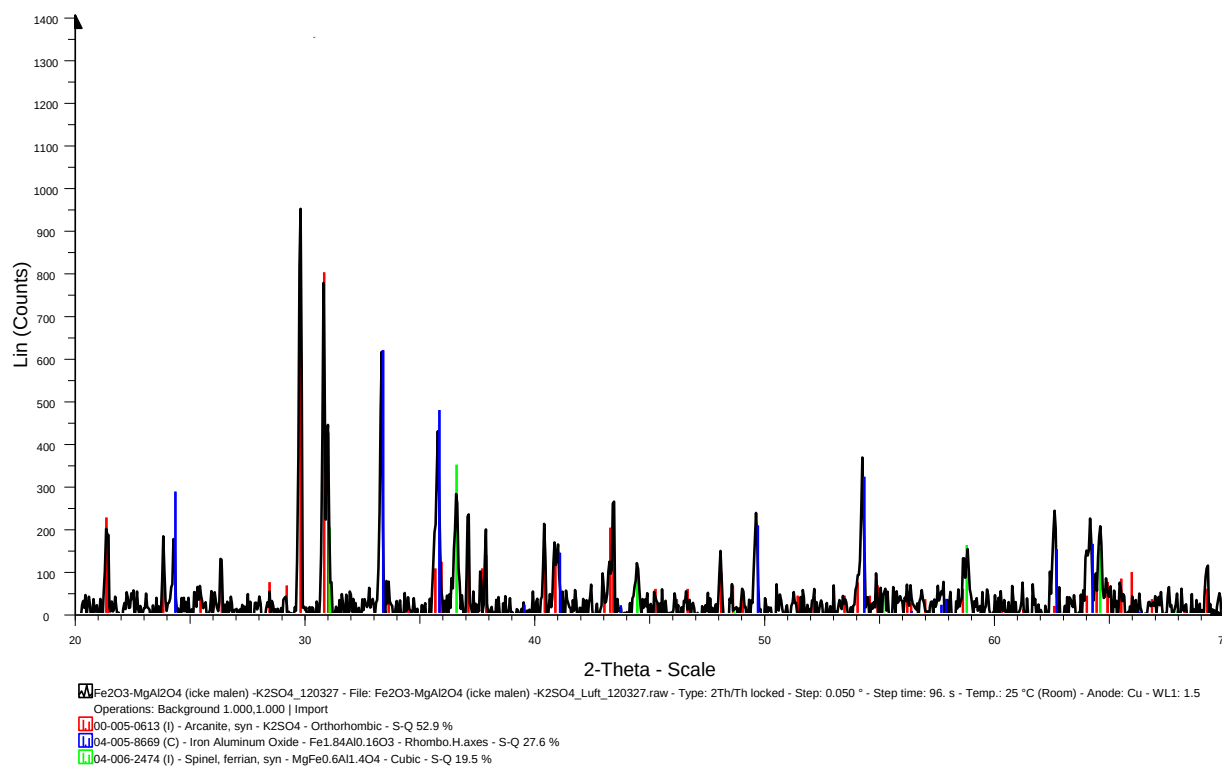
FIGUR 90. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - KCl - H₂



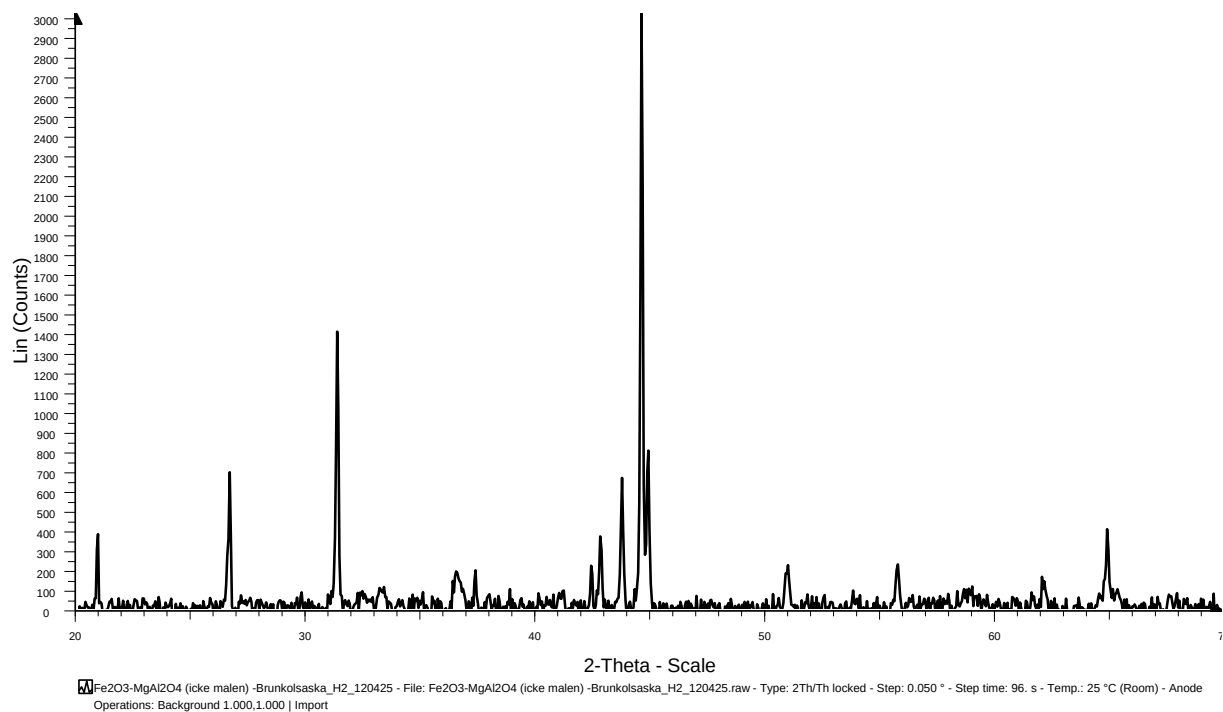
FIGUR 91. FE2O3/MGAL2O4 -KCL – LUFT



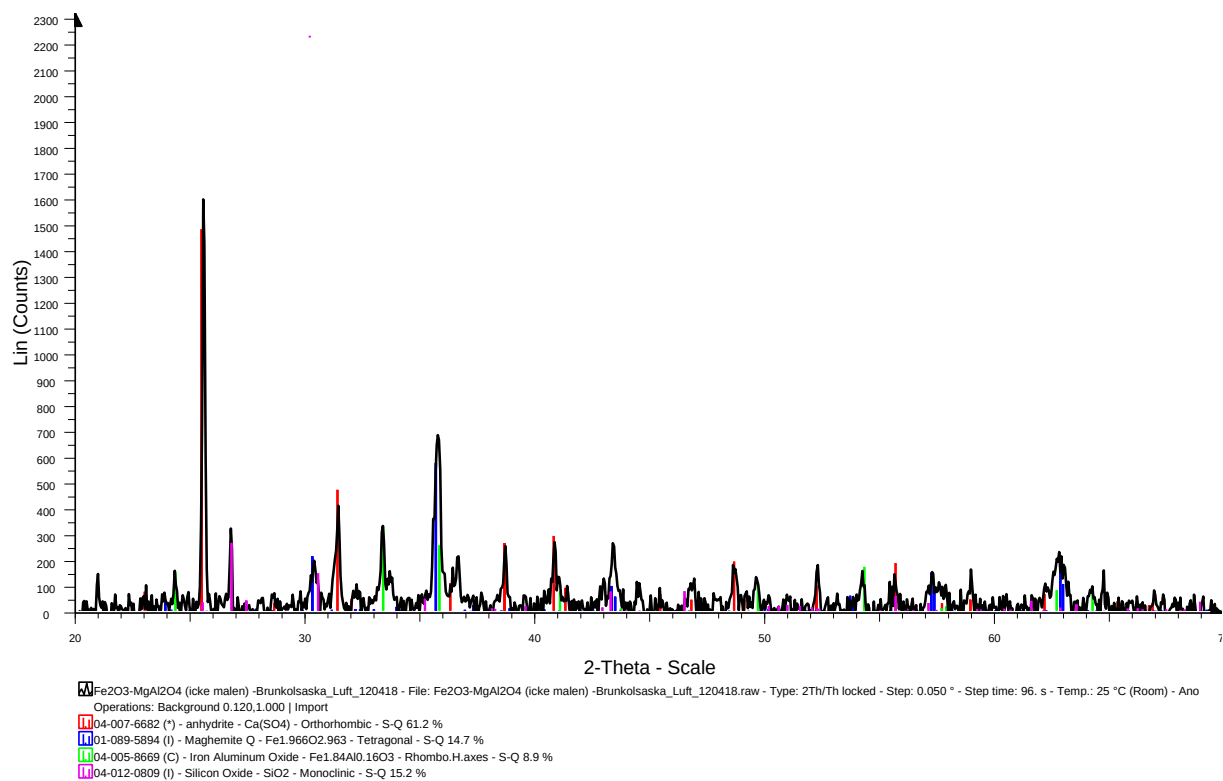
FIGUR 92. FE2O3/MGAL2O4 -K2SO4 - H2



FIGUR 93. Fe₂O₃-MgAl₂O₄ (ICKE MALEN) -K₂SO₄_LUFT

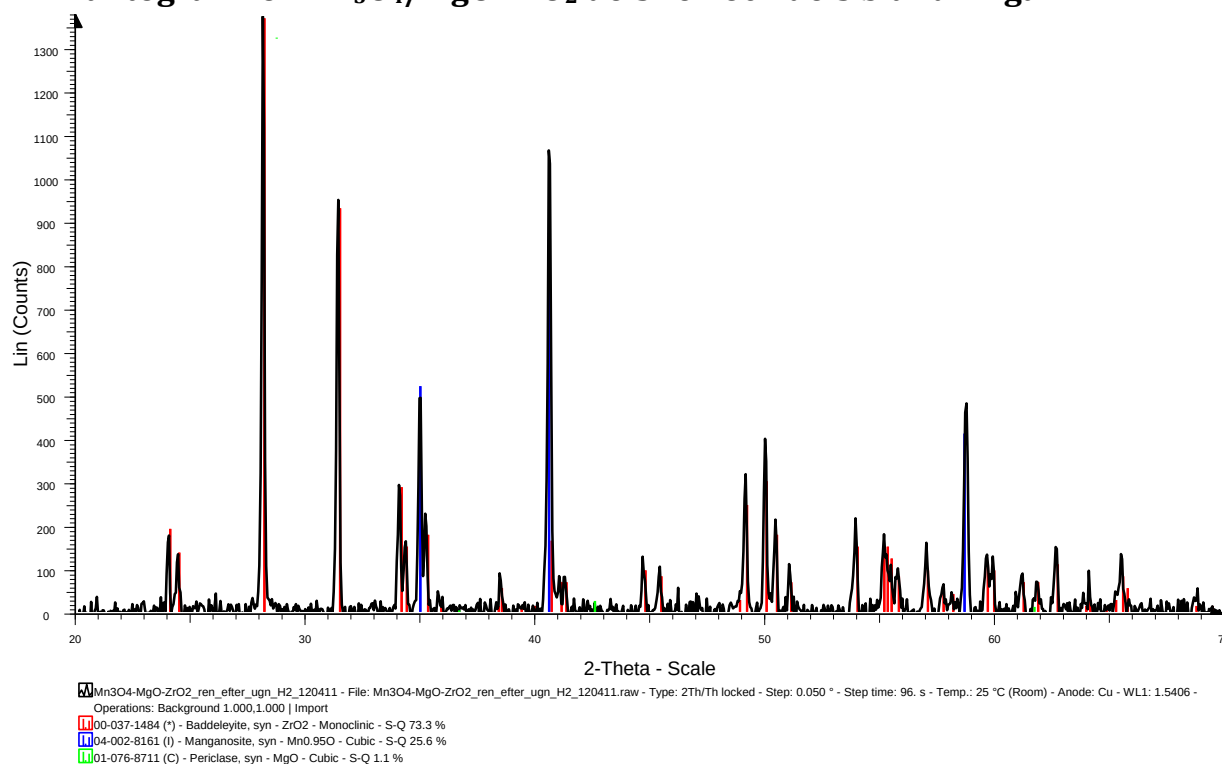


FIGUR 94. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ -BRUNKOLSASKA - H2

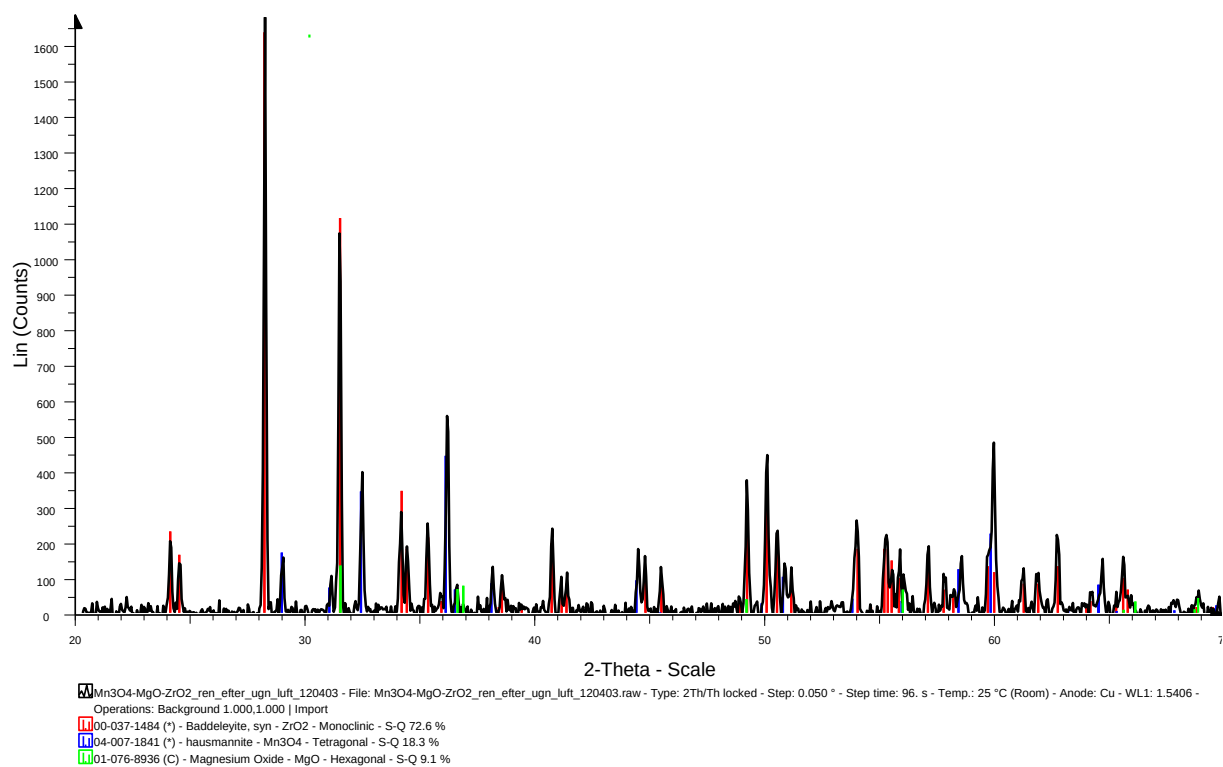


FIGUR 95. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - BRUNKOLSASKA – LUFT

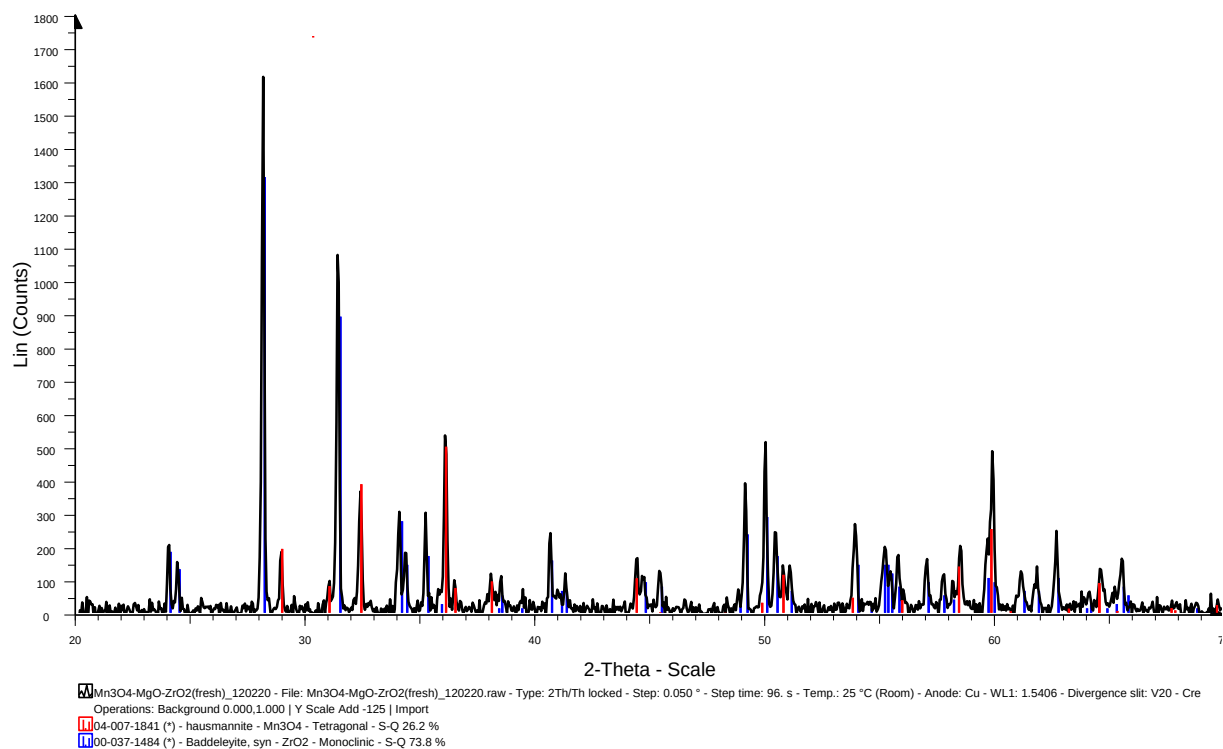
Diffraktogram för Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ dels ren och dels blandningar



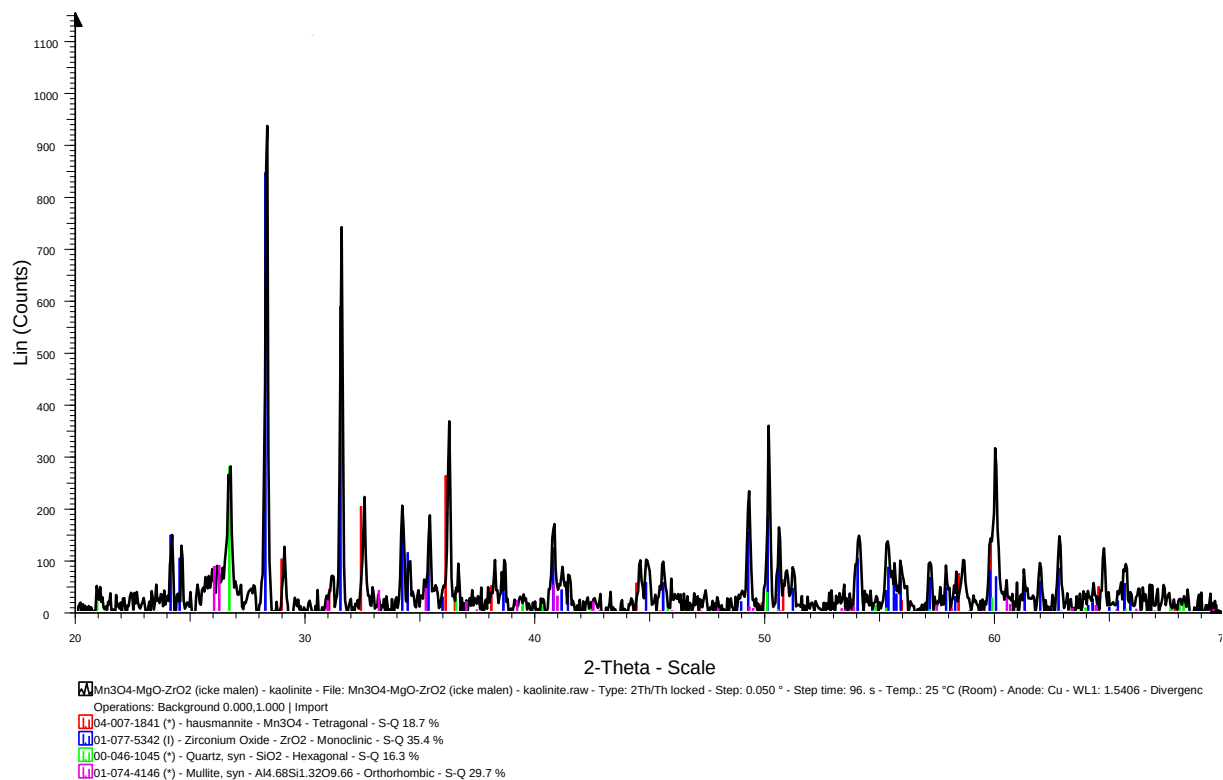
FIGUR 96. MN3O4/MGO-ZR02 - REN - H2



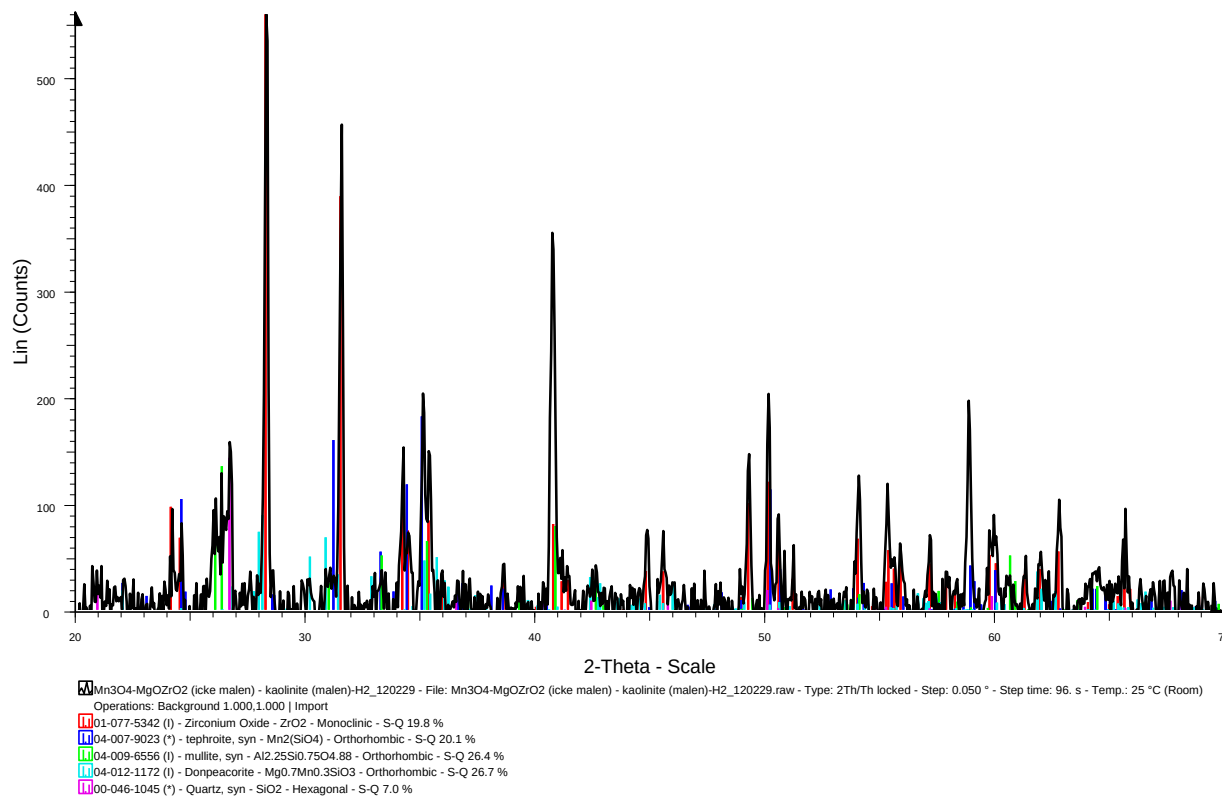
FIGUR 97. MN3O4/MGO-ZR02 - REN - LUFT



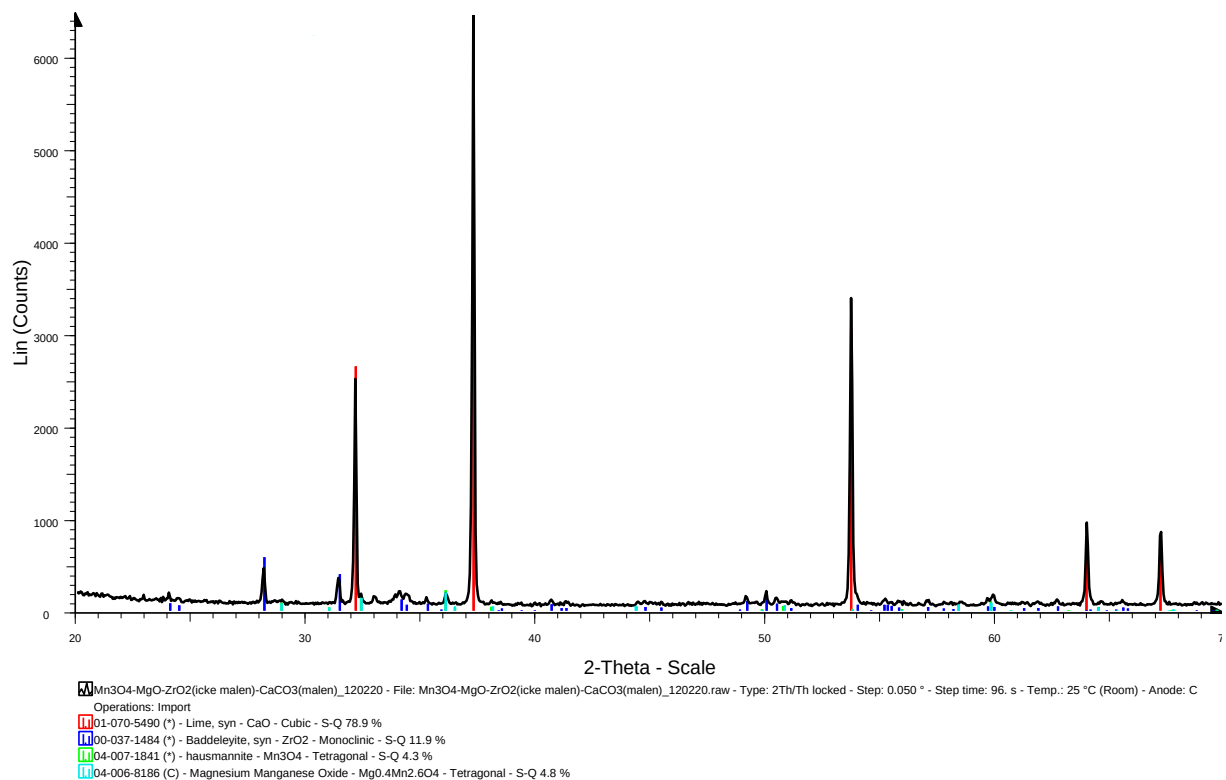
FIGUR 98. MN3O4/MGO-ZR02 – REN



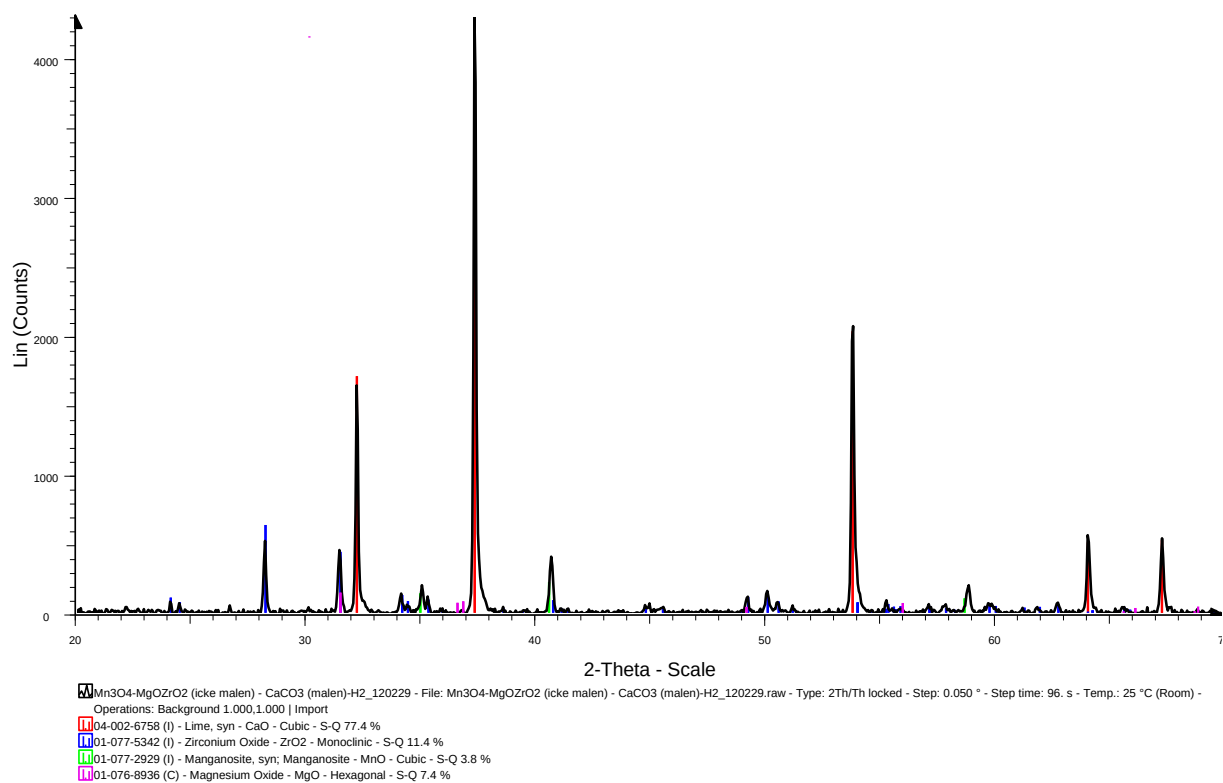
FIGUR 99. MN3O4/MGO-ZR02 - KAOLINIT – LUFT



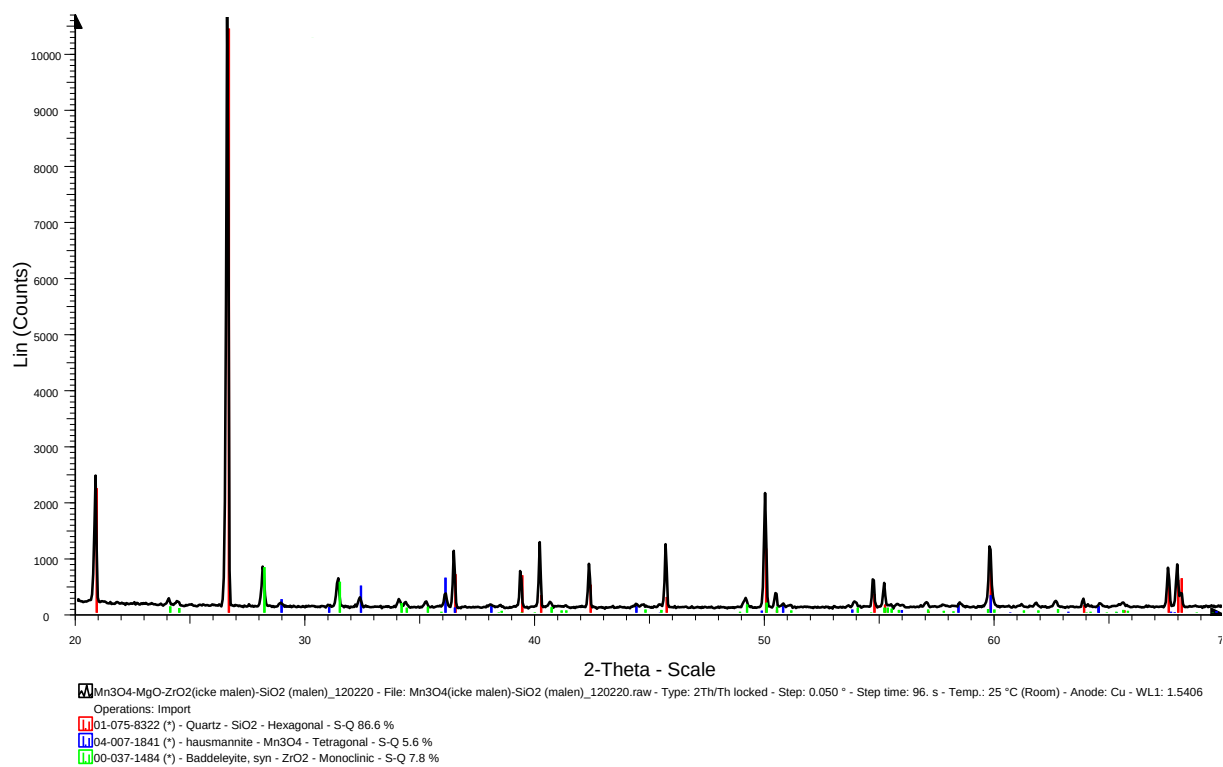
FIGUR 100. MN₃O₄/MGO-ZR₂O₂ - KAOLINIT - H₂



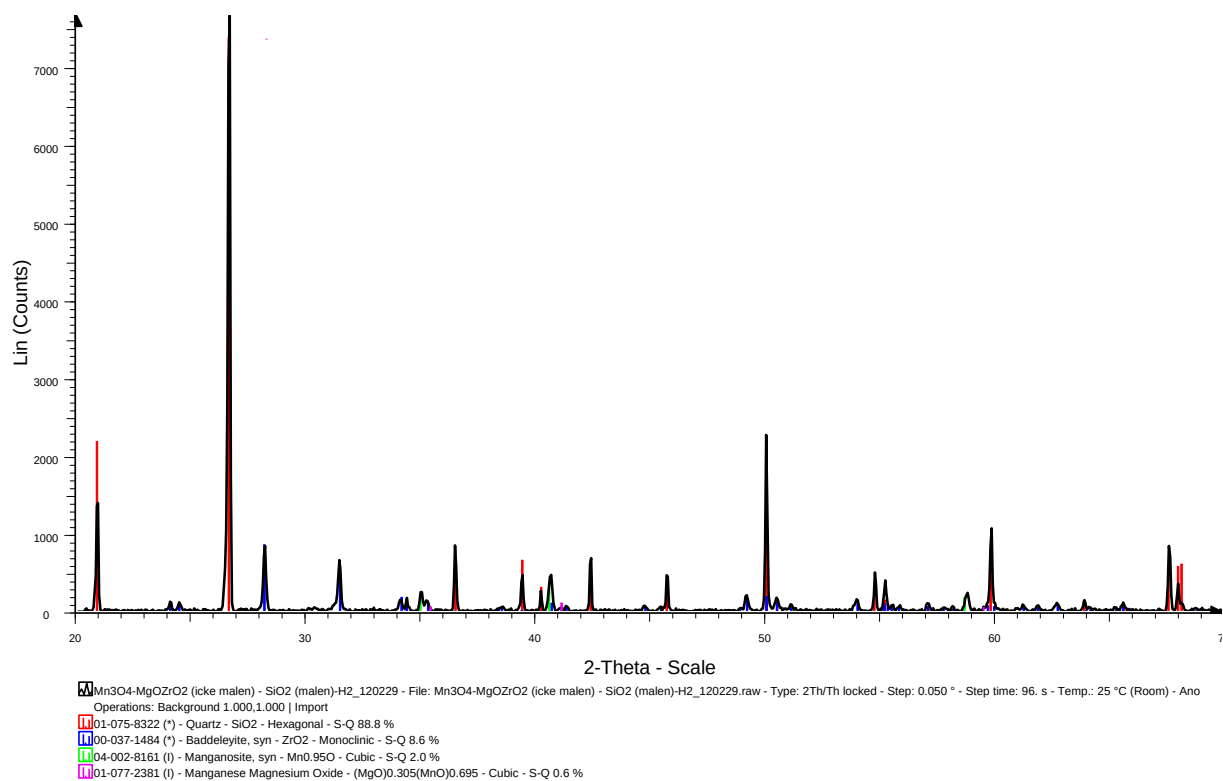
FIGUR 101. MN₃O₄/MGO-ZR₂O₂ - CaCO₃ - LUFT



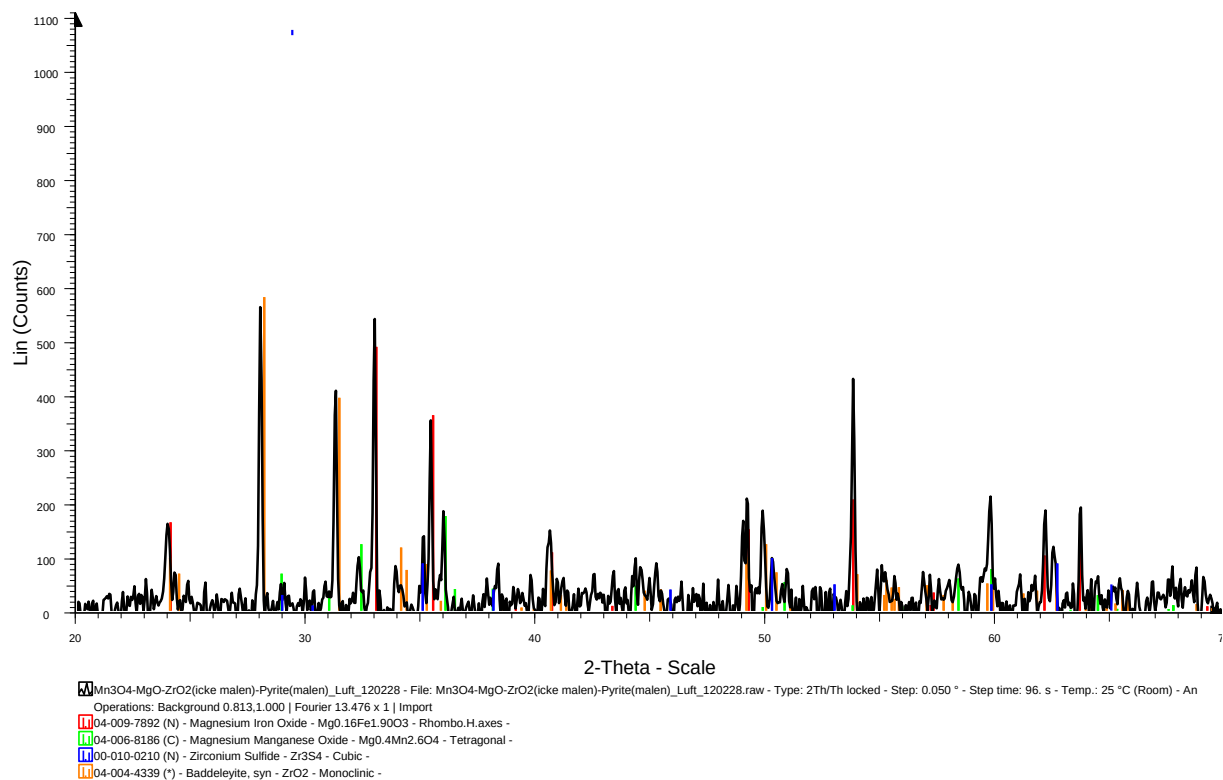
FIGUR 102. MN₃O₄/MGO-ZR₂O₂ - CaCO₃ - H₂



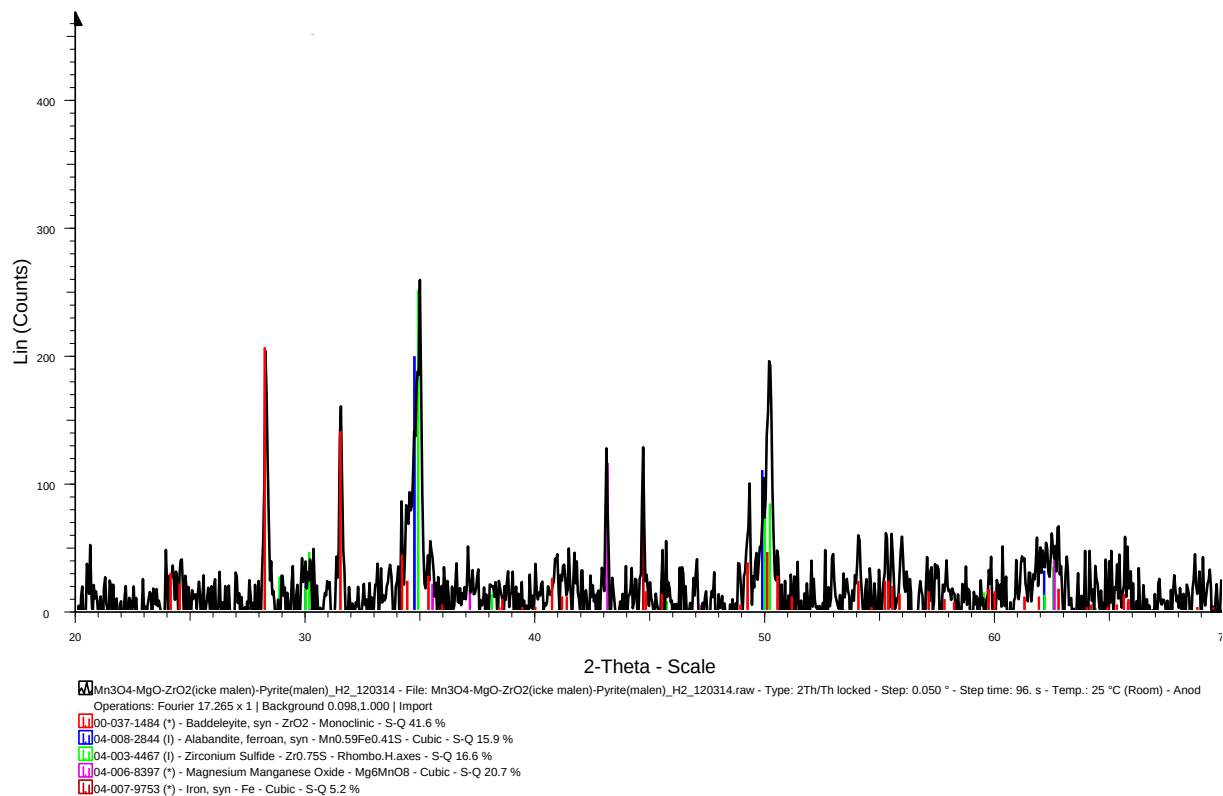
FIGUR 103. MN₃O₄/MGO-ZR₂O₂ - SiO₂ - LUFT



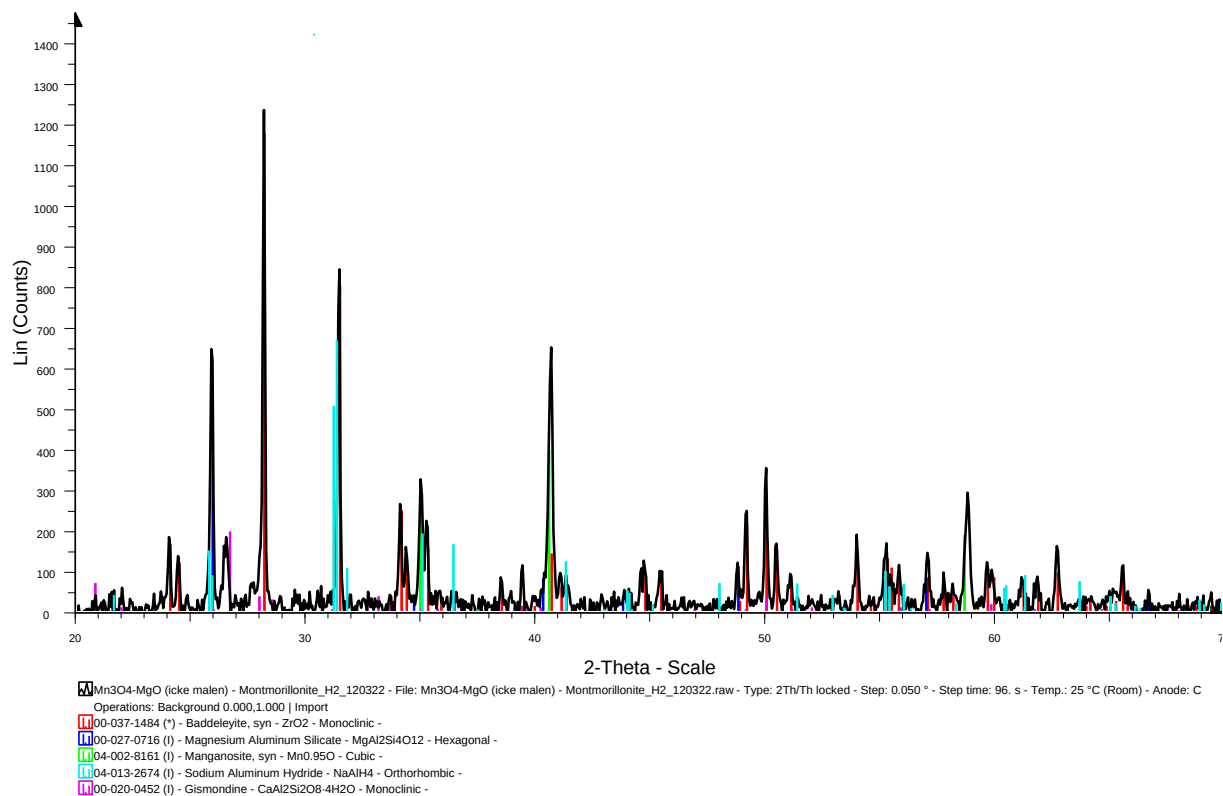
FIGUR 104. MN3O4/MGO-ZR02 - SiO2 - H2



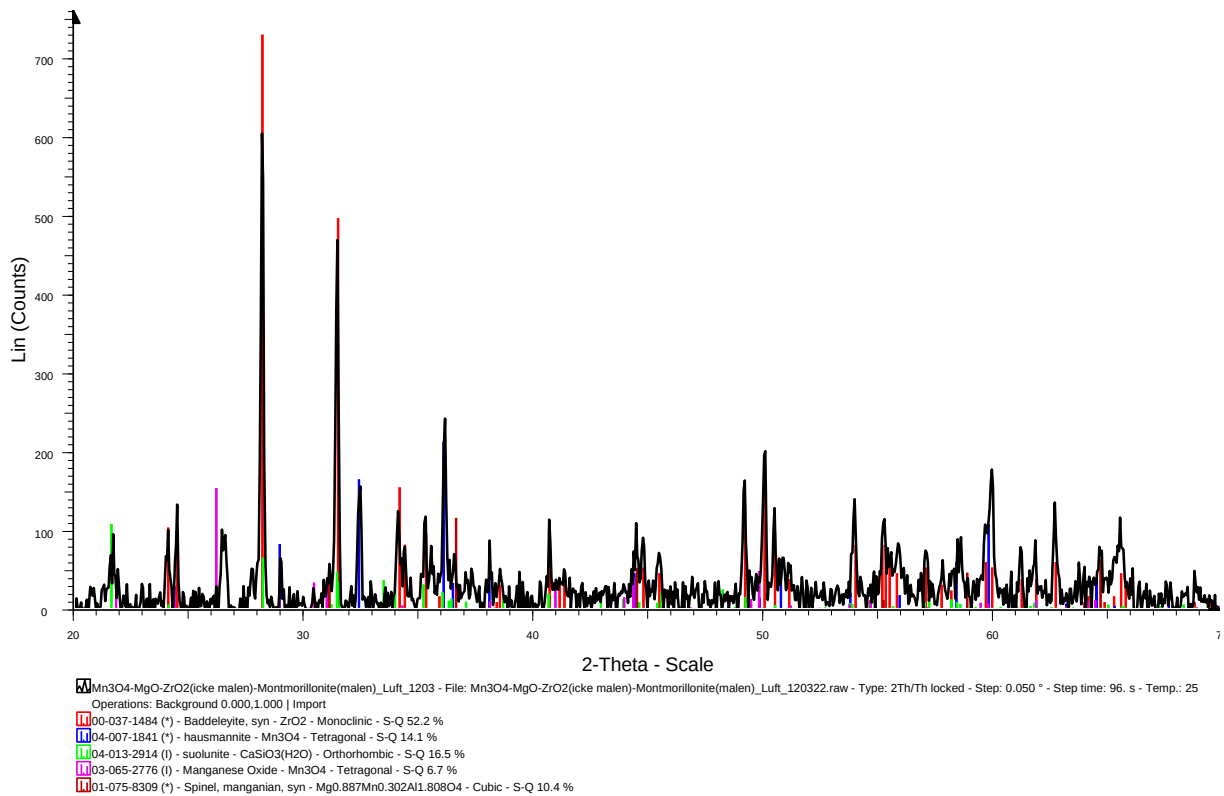
FIGUR 105. MN3O4/MGO-ZR02 - PYRIT - LUFT



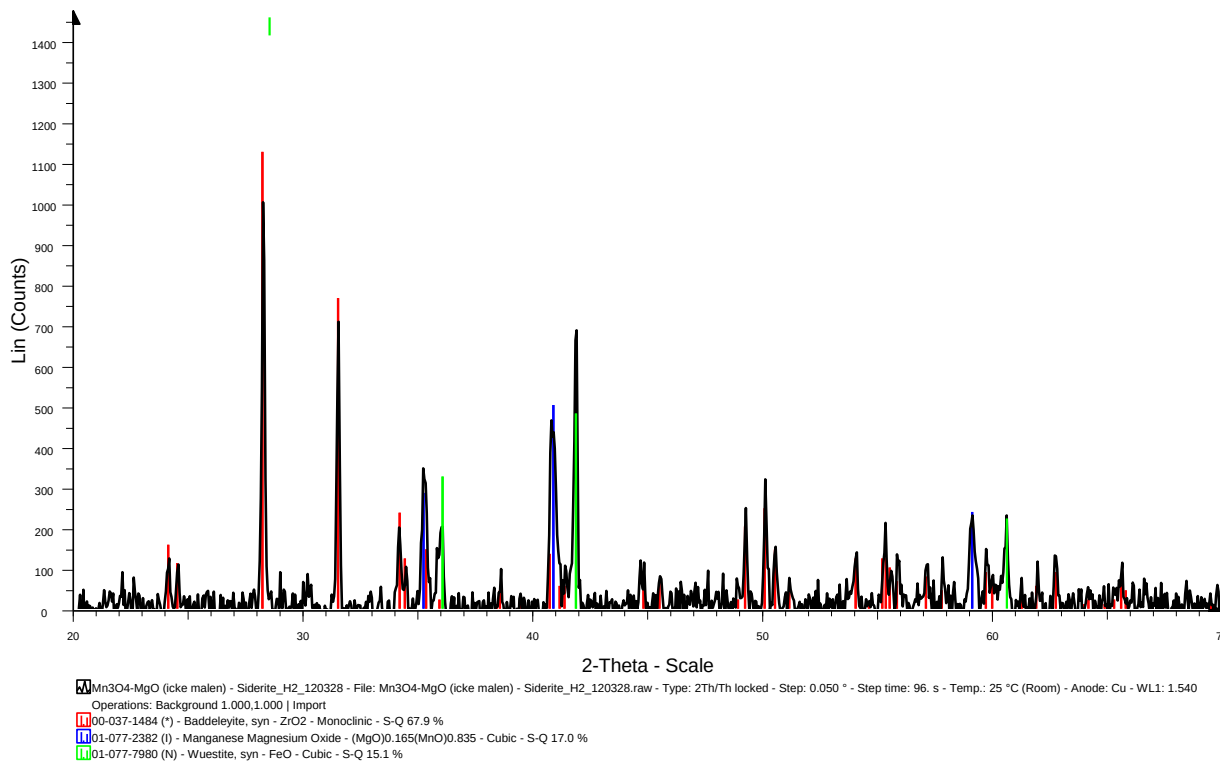
FIGUR 106. MN3O4/MGO-ZRO2 - PYRIT - H2



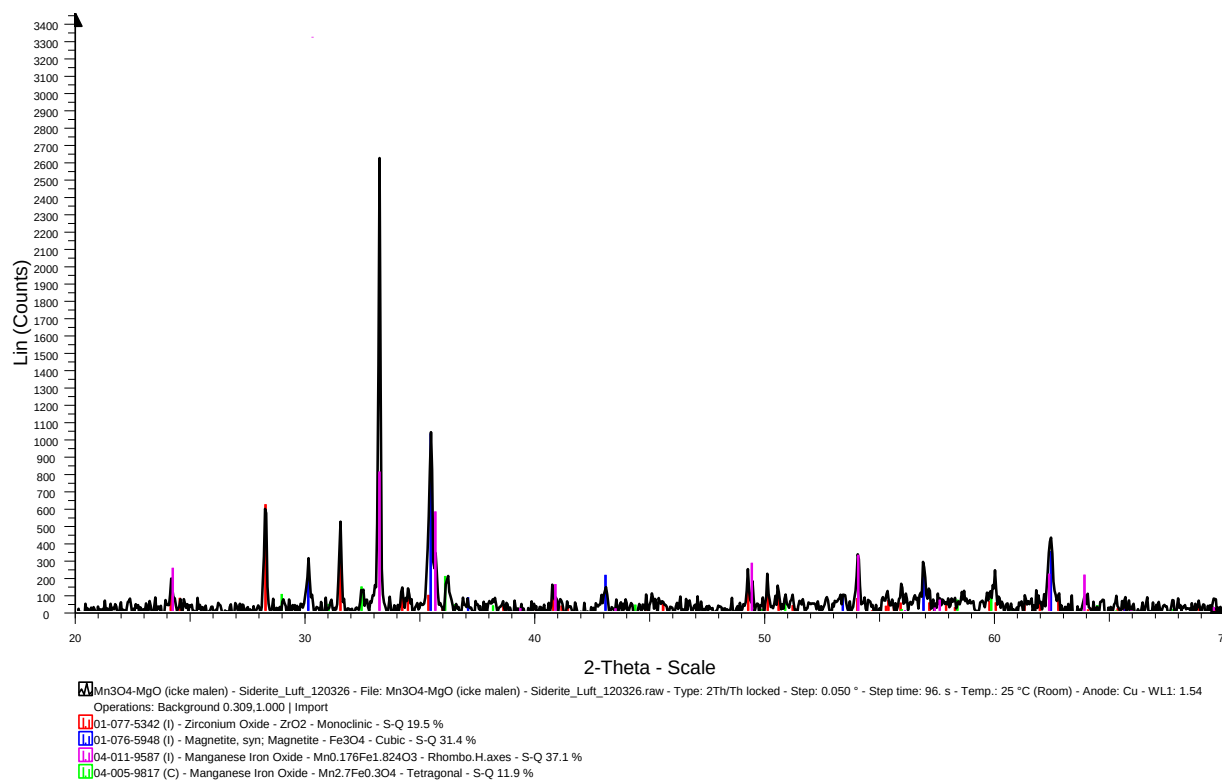
FIGUR 107. MN3O4/MGO-ZRO2 - MONTMORILLONIT - H2



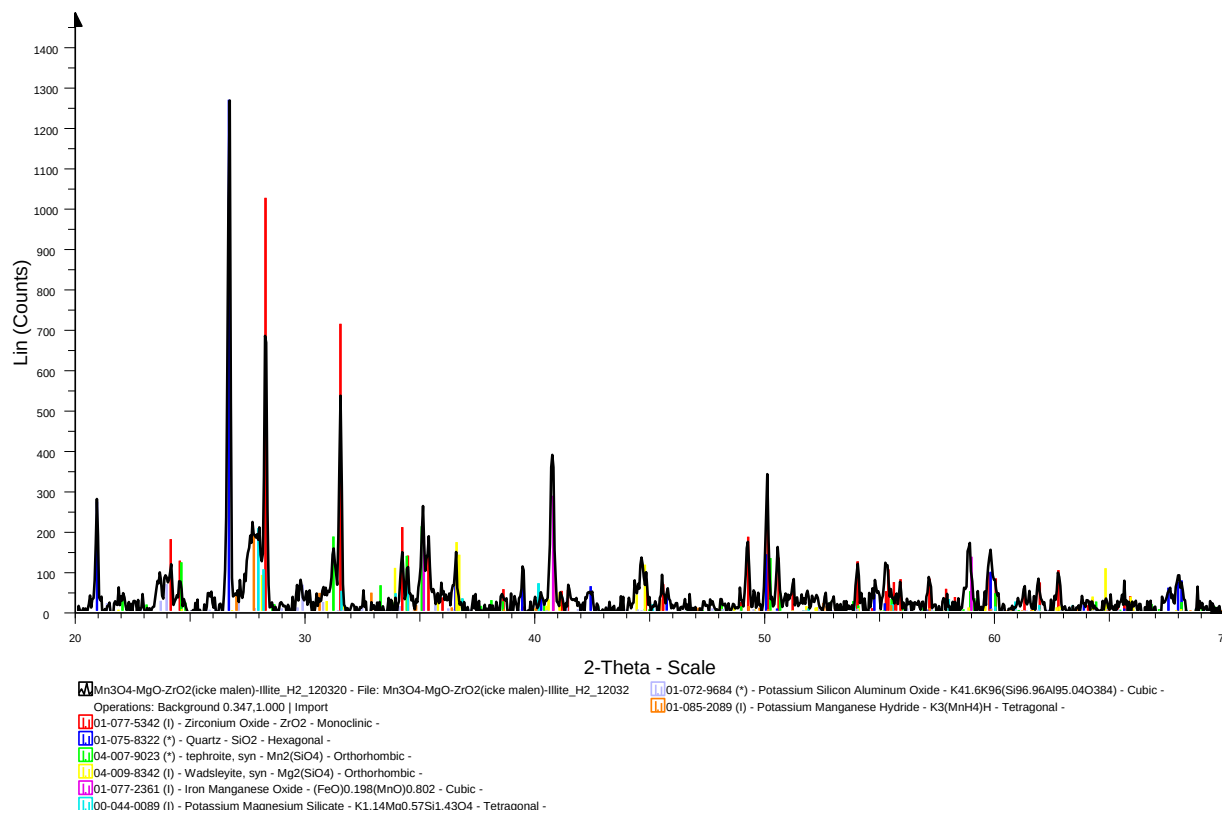
FIGUR 108. MN₃O₄/MGO-ZR₀₂ - MONTMORILLONIT – LUFT



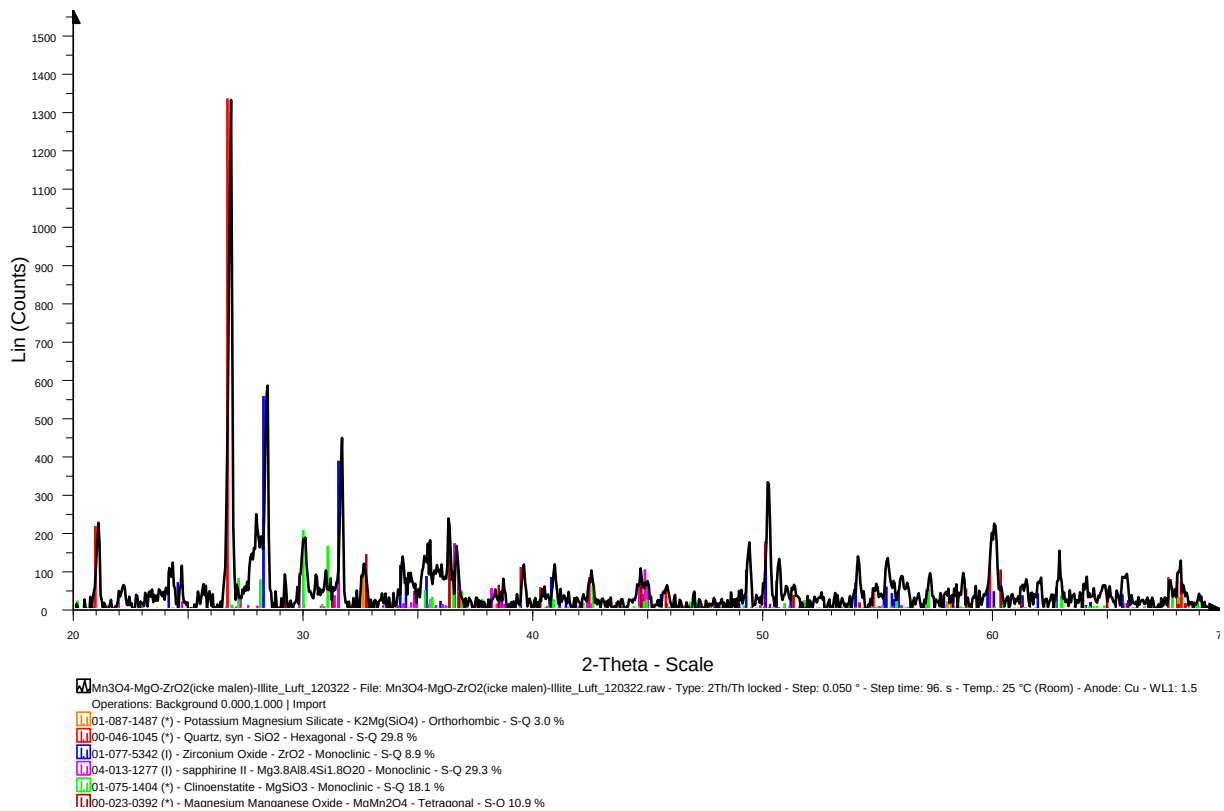
FIGUR 109. MN₃O₄/MGO-ZR₀₂ - SIDERIT - H2



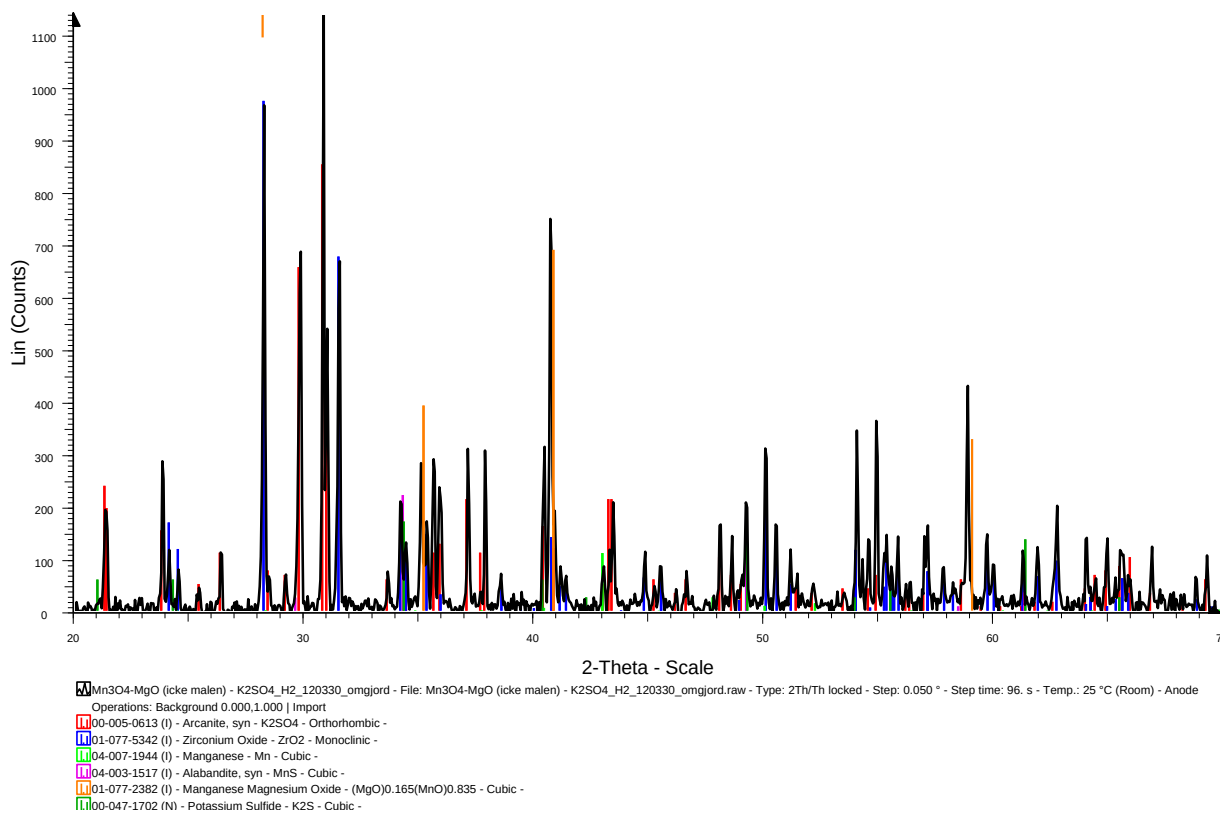
FIGUR 110. MN3O4/MGO-ZRO2 - SIDERIT – LUFT



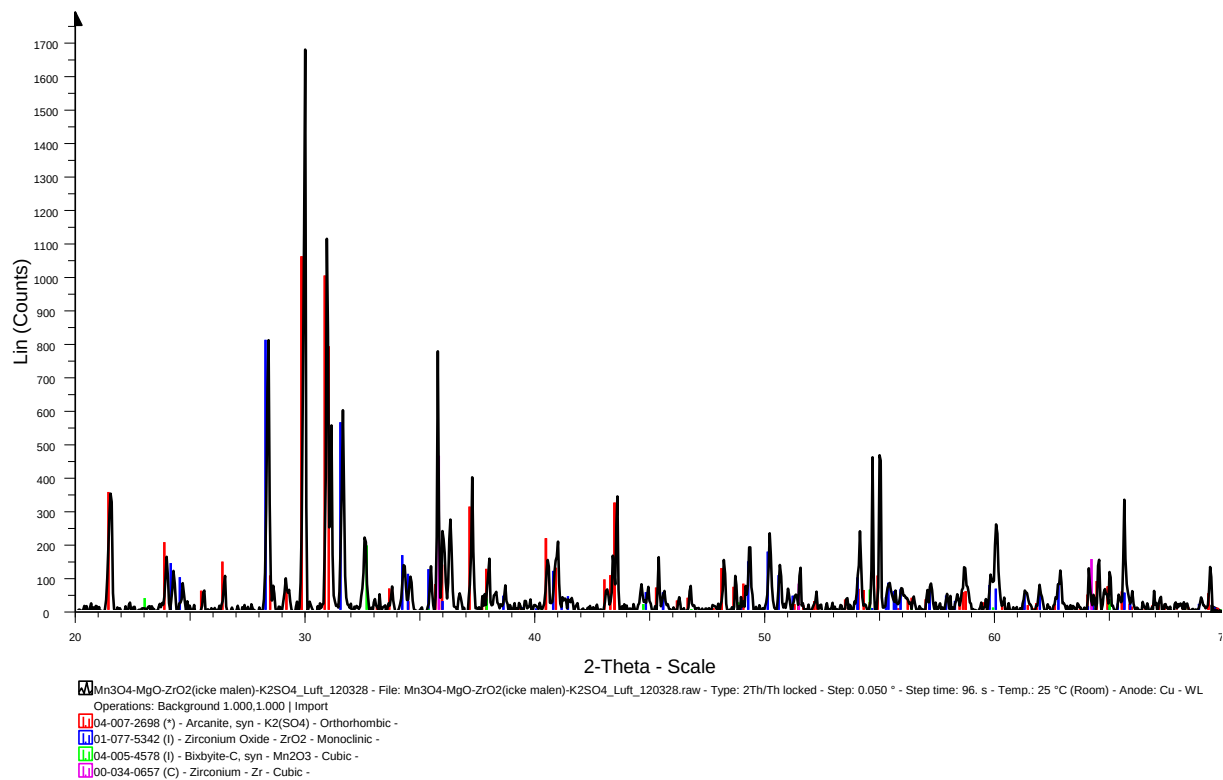
FIGUR 111. MN3O4/MGO-ZRO2 - ILLIT - H2



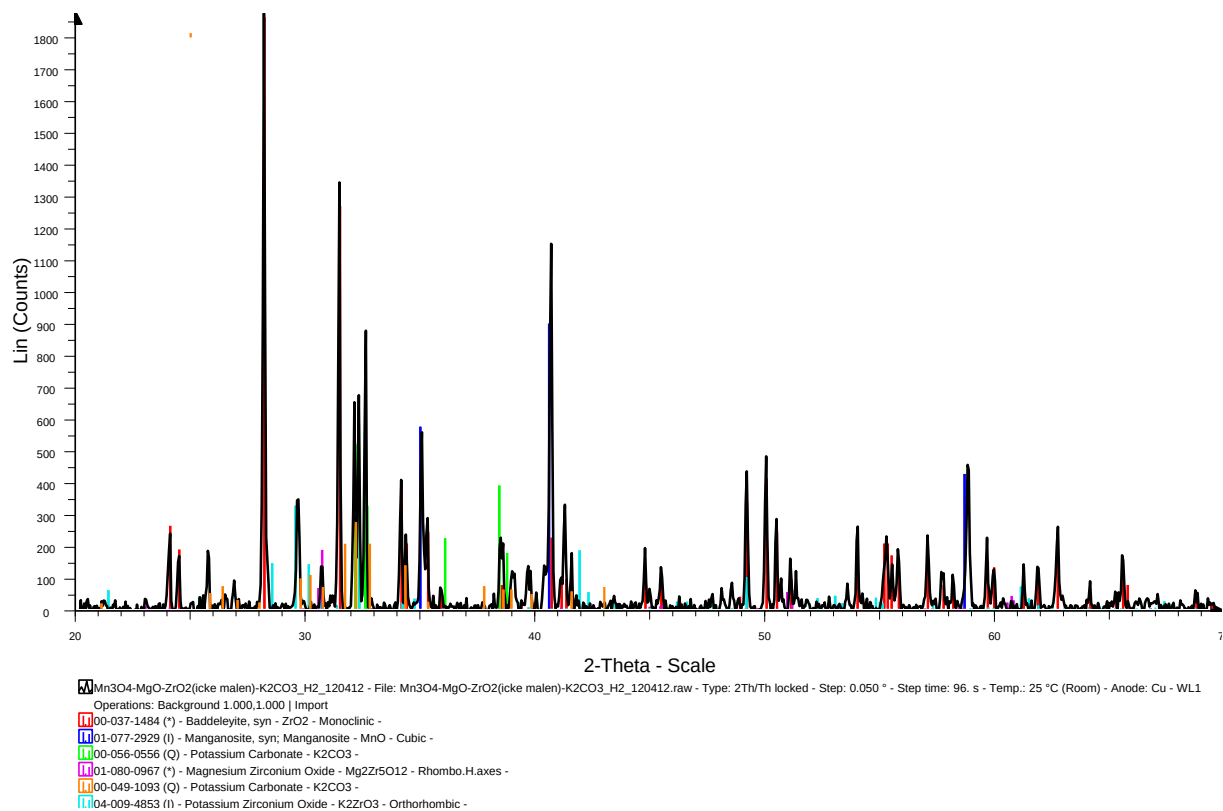
FIGUR 112. MN3O4/MGO-ZR02 - ILLIT – LUFT



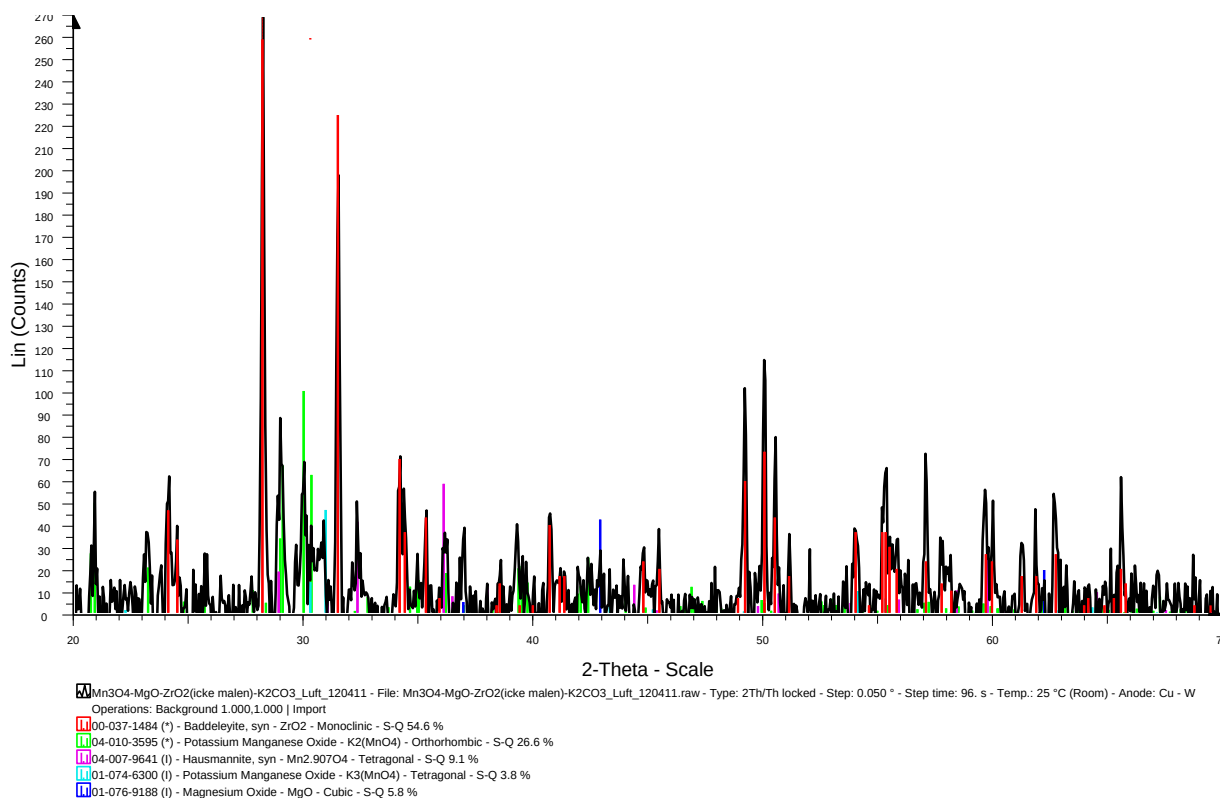
FIGUR 113. MN3O4/MGO-ZR02 - K2SO4 - H2



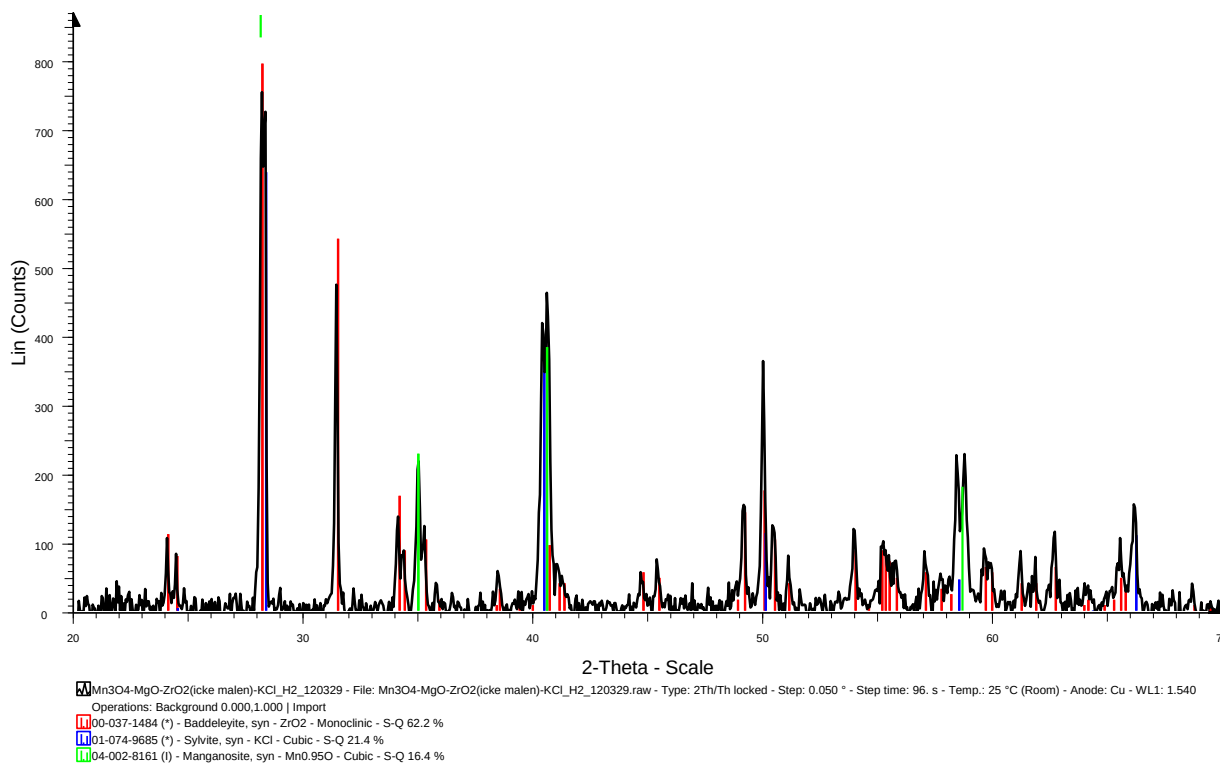
FIGUR 114. MN₃O₄/MGO-ZR₂O₂ - K₂SO₄ - LUFT



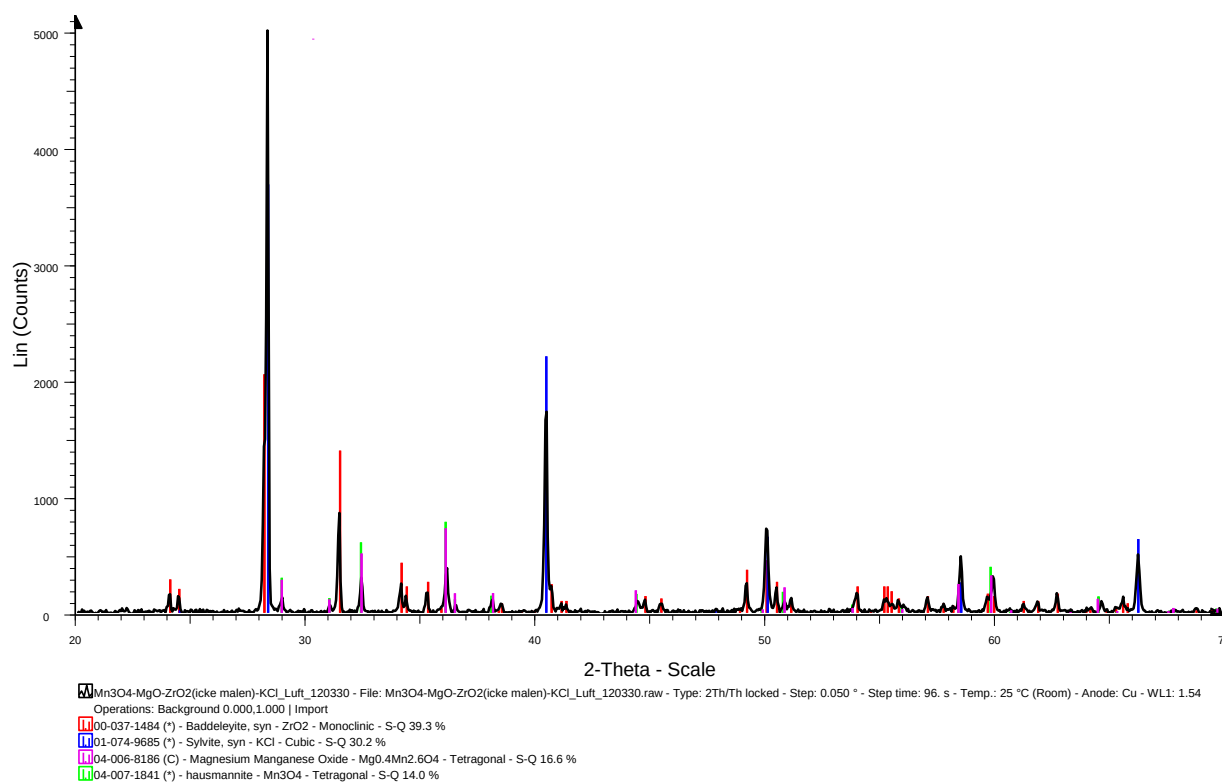
FIGUR 115. MN₃O₄/MGO-ZR₂O₂ - K₂CO₃ - H₂



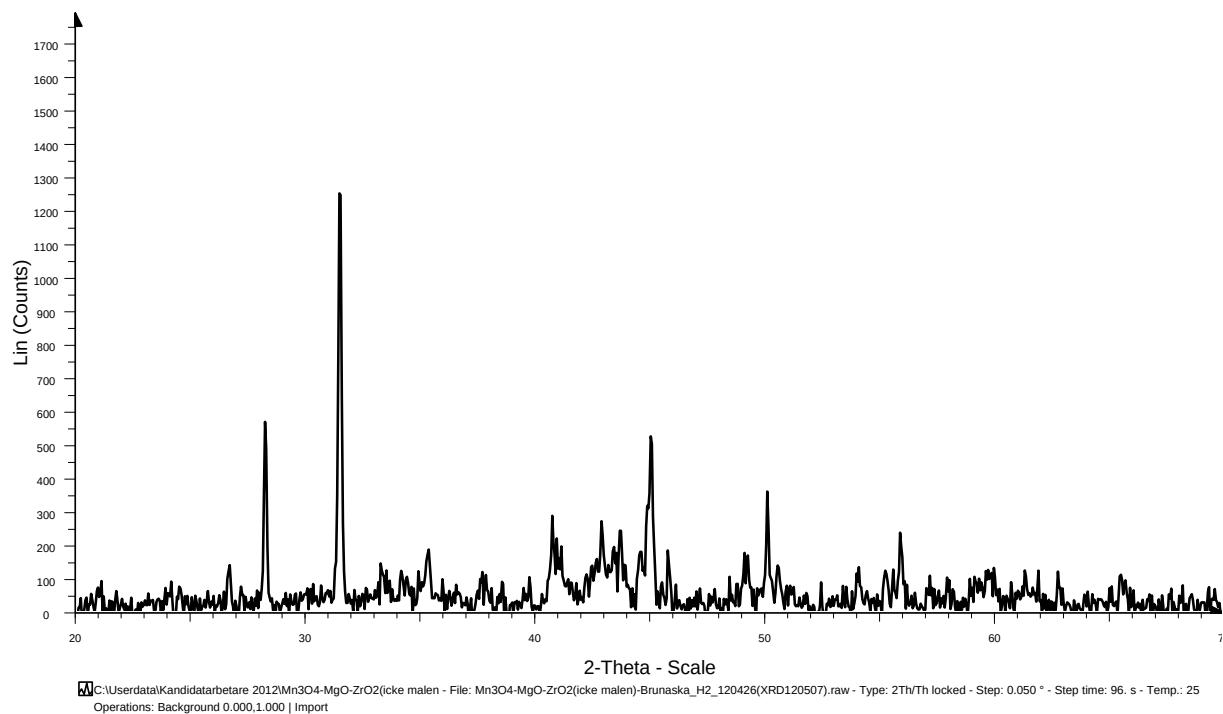
FIGUR 116. MN3O4/MGO-ZR02 - K2C03 – LUFT



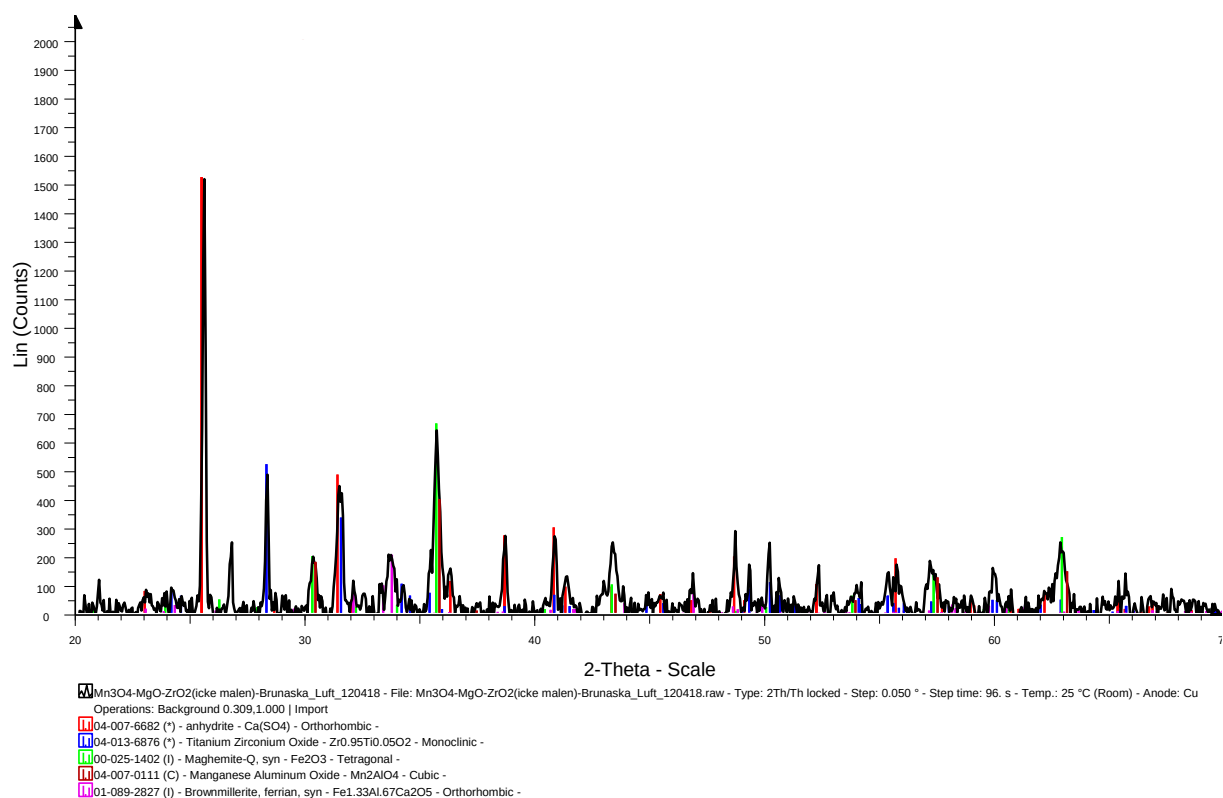
FIGUR 117. MN3O4/MGO-ZR02 - KCL - H2



FIGUR 118. MN₃O₄/MGO-ZR₀₂ - KCL – LUFT

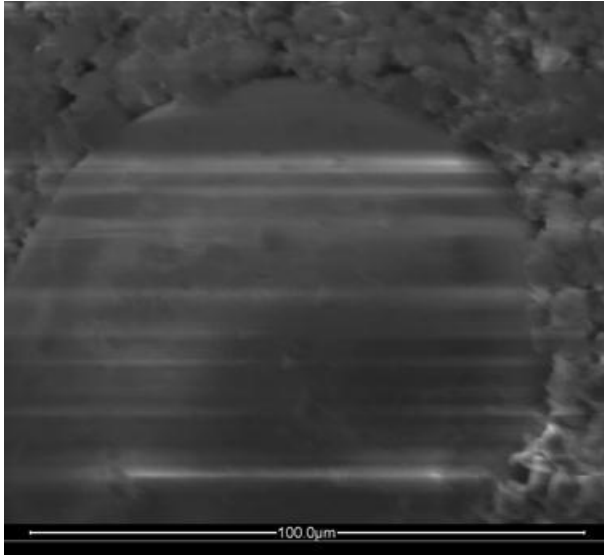


FIGUR 119. MN₃O₄/MGO-ZR₀₂ - BRUNKOLSASKA - H₂

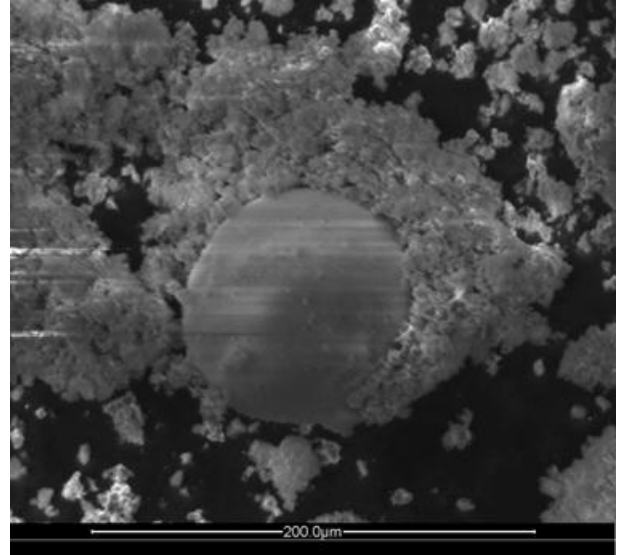


FIGUR 120. MN₃O₄/MGO-ZR₀₂ - BRUNKOLSASKA – LUFT

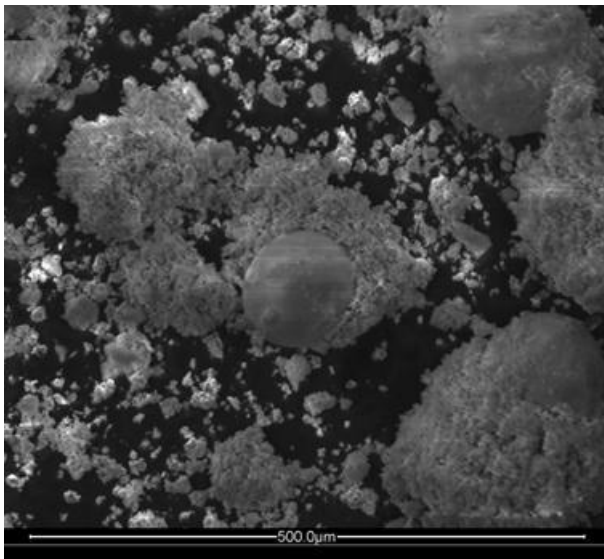
Bilaga C – SEM-bilder



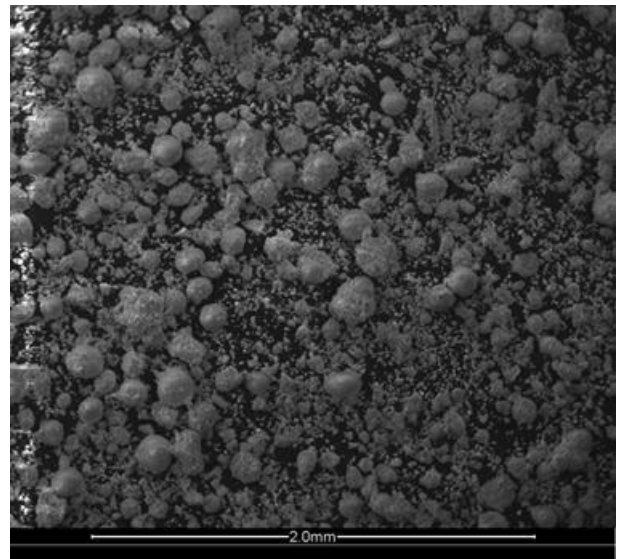
Figur 1. CuO/MgAl₂O₄ - CaCO₃ - LUFT



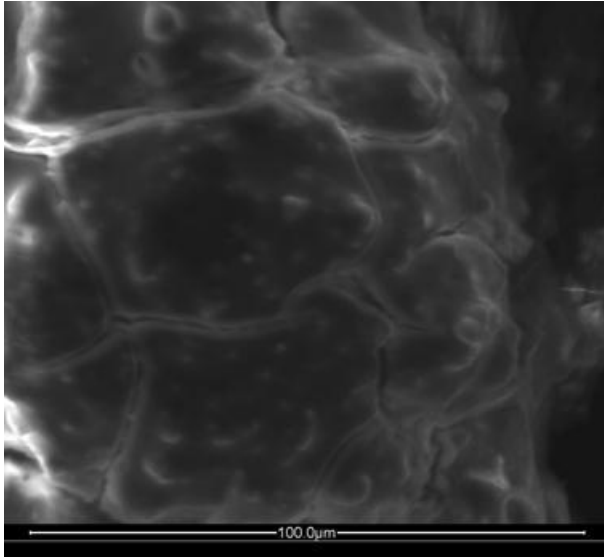
Figur 3. CuO/MgAl₂O₄ - CaCO₃ - LUFT



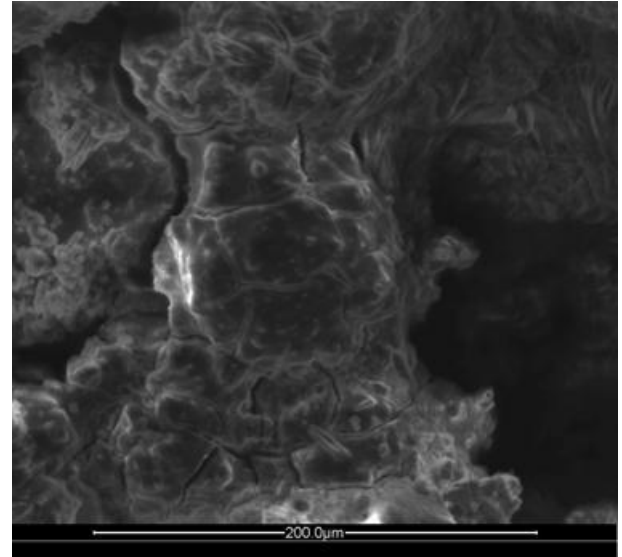
Figur 2. CuO/MgAl₂O₄ - CaCO₃ - LUFT



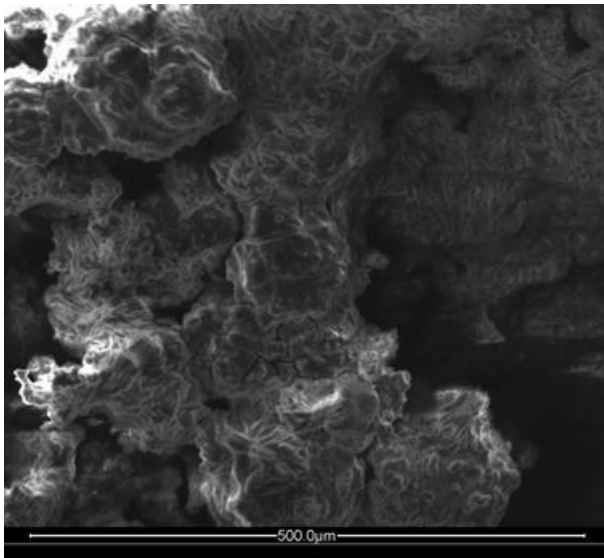
Figur 4. CuO/MgAl₂O₄ - CaCO₃ - LUFT



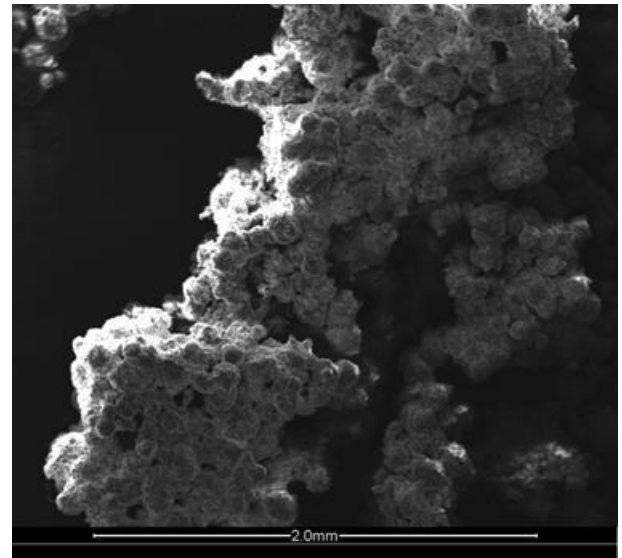
Figur 5. CuO/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



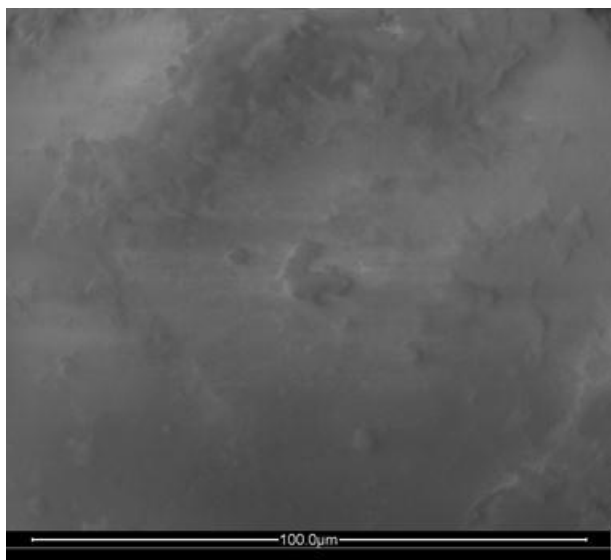
Figur 7. CuO/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



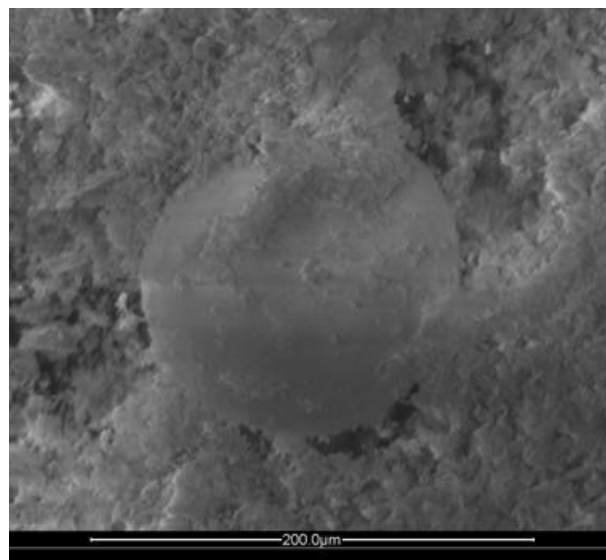
Figur 6. CuO/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



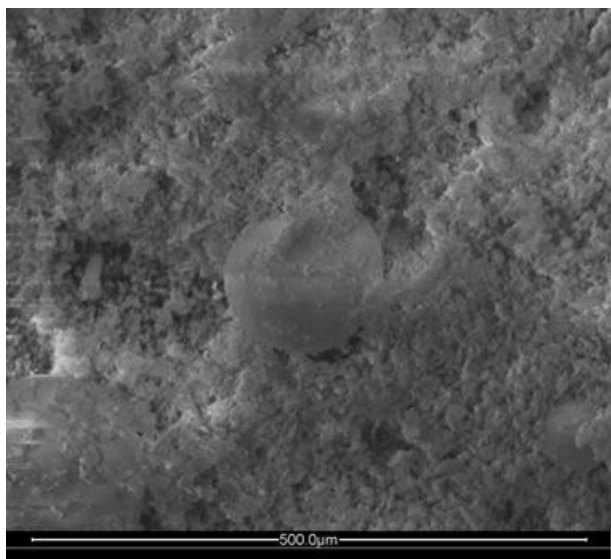
Figur 8. CuO/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



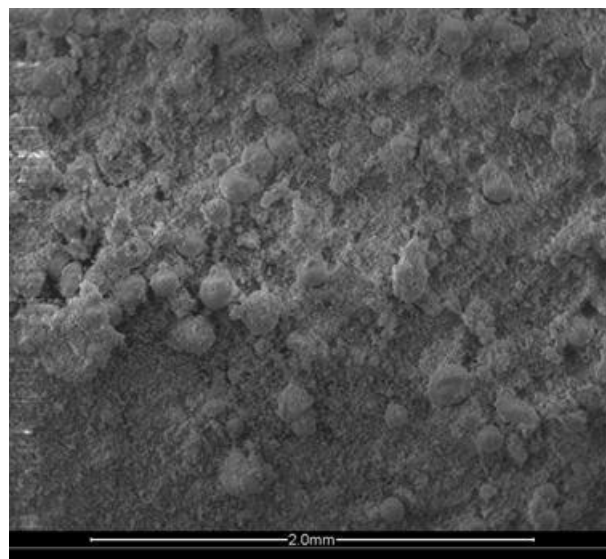
Figur 9. CuO/MgAl₂O₄ - Kaolinit - H2



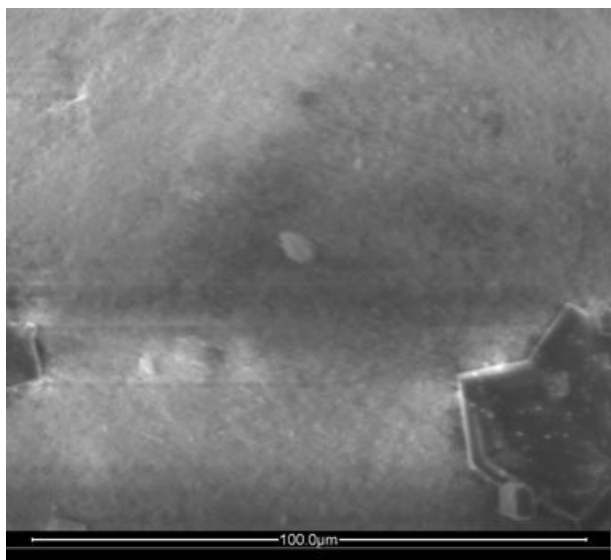
Figur 11. CuO/MgAl₂O₄ - Kaolinit - H2



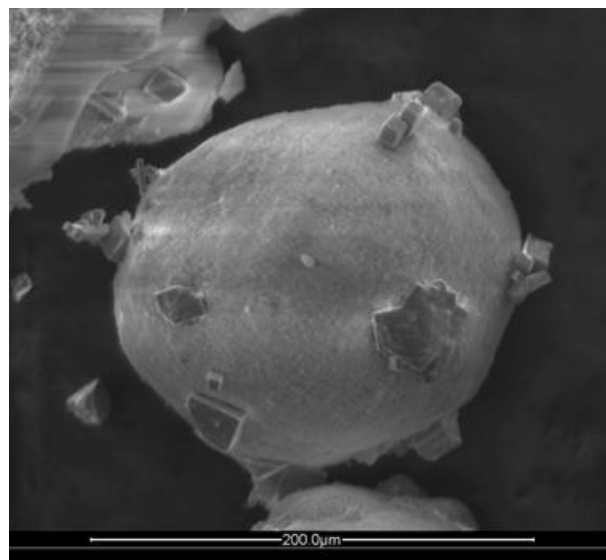
Figur 10. CuO/MgAl₂O₄ - Kaolinit - H2



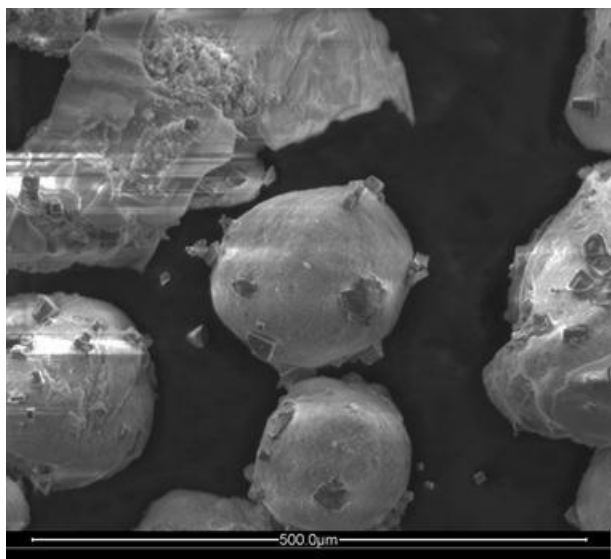
Figur 12. CuO/MgAl₂O₄ - Kaolinit - H2



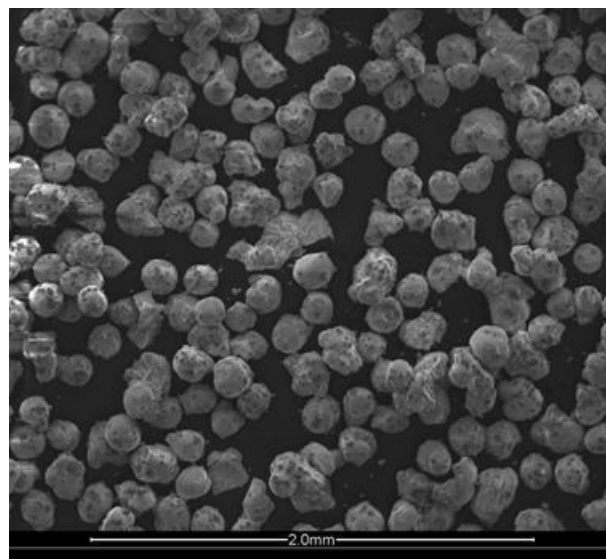
Figur 13. CuO/MgAl₂O₄ - KCl - H₂



Figur 15. CuO/MgAl₂O₄ - KCl - H₂



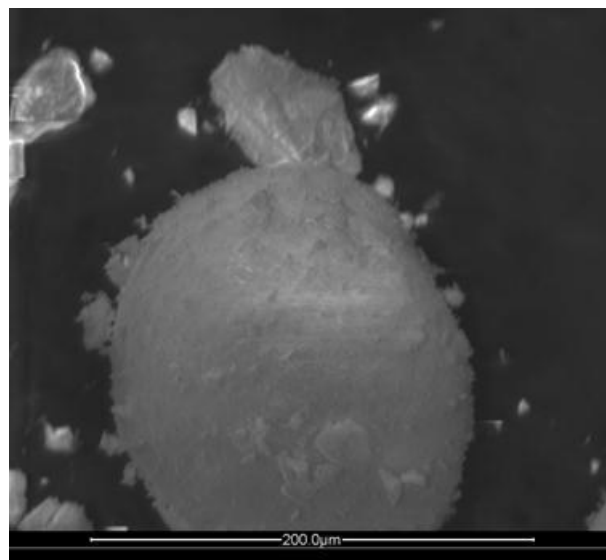
Figur 14. CuO/MgAl₂O₄ - KCl - H₂



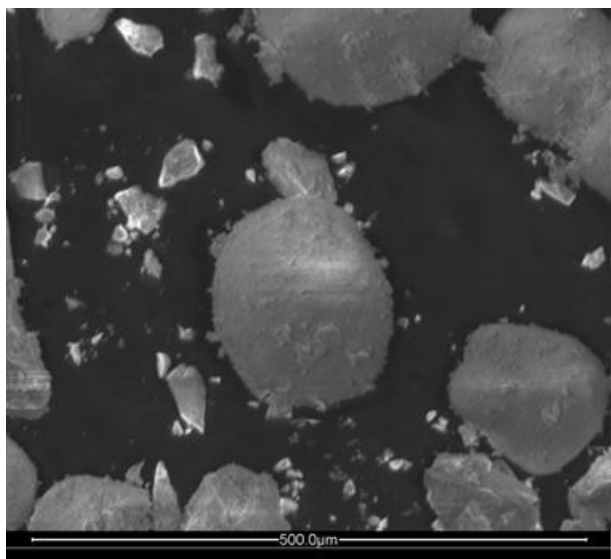
Figur 16. CuO/MgAl₂O₄ - KCl - H₂



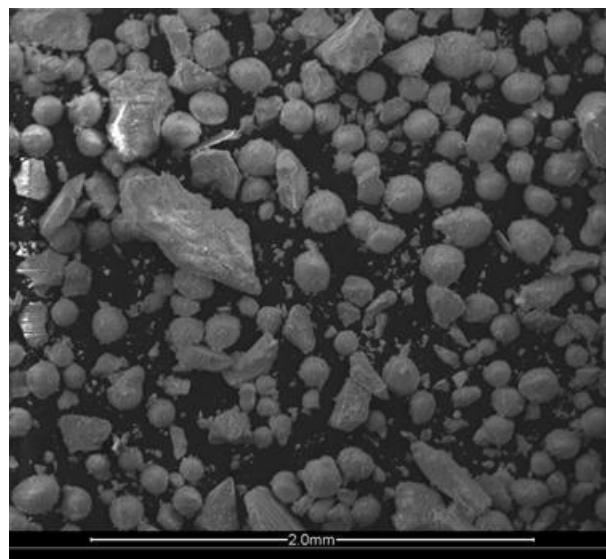
Figur 17. CuO/MgAl₂O₄ - SiO₂ - H₂O



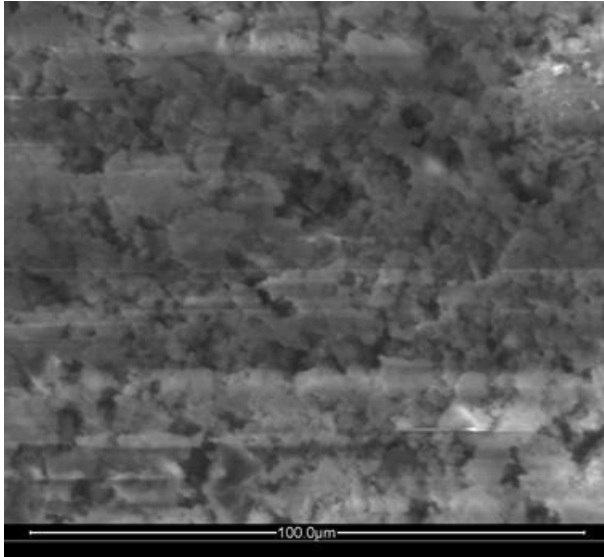
Figur 19. CuO/MgAl₂O₄ - SiO₂ - H₂O



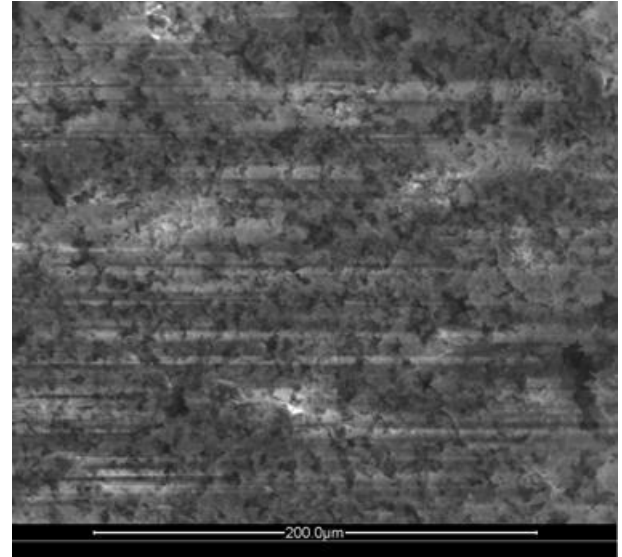
Figur 18. CuO/MgAl₂O₄ - SiO₂ - H₂O



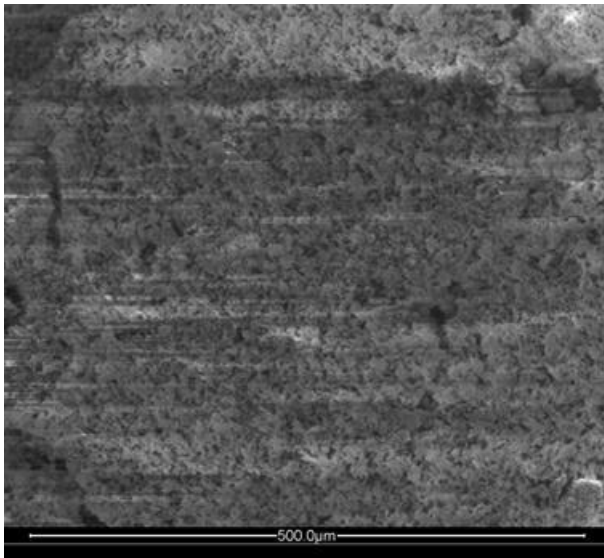
Figur 20. CuO/MgAl₂O₄ - SiO₂ - H₂O



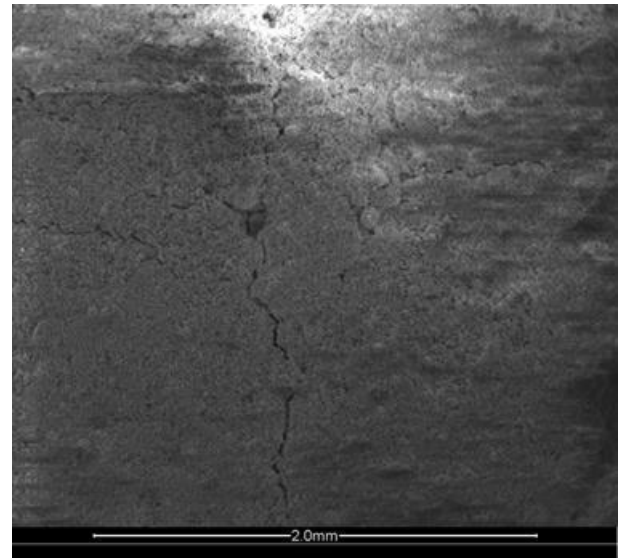
Figur 21. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - Illit - H2



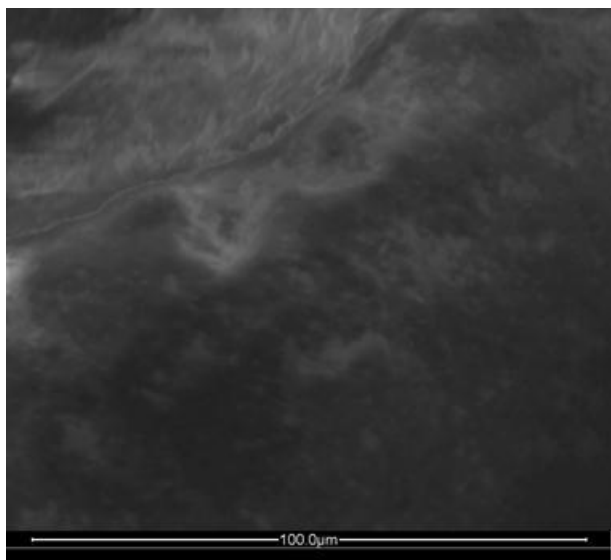
Figur 23. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - Illit - H2



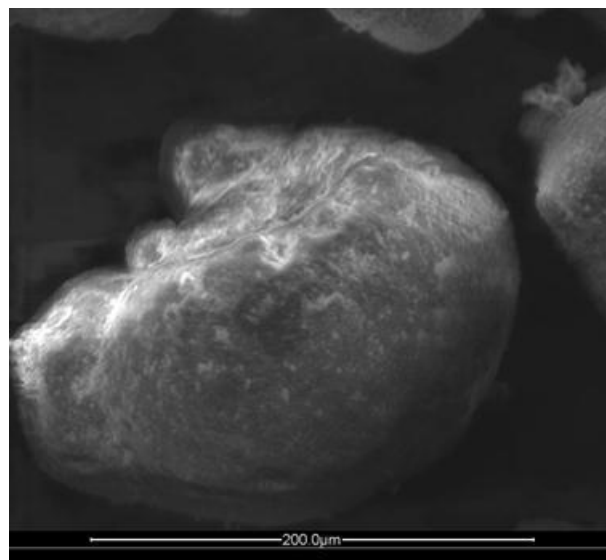
Figur 22. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - Illit - H2



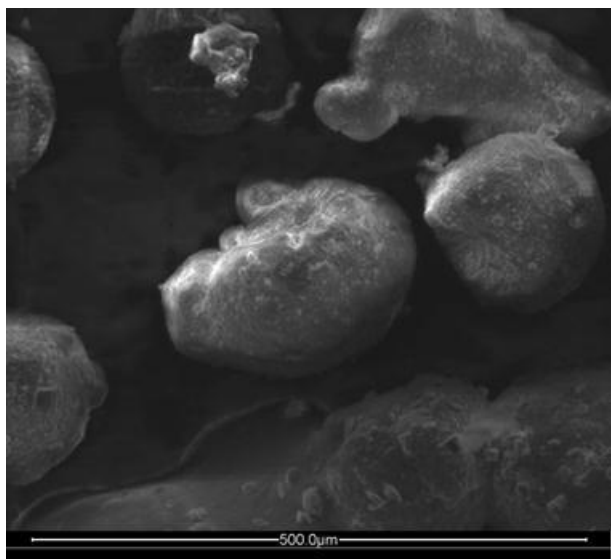
Figur 24. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - Illit - H2



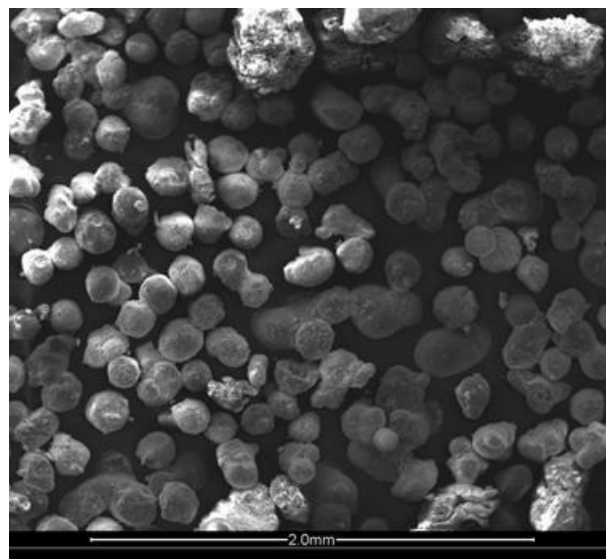
Figur 25. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - H₂



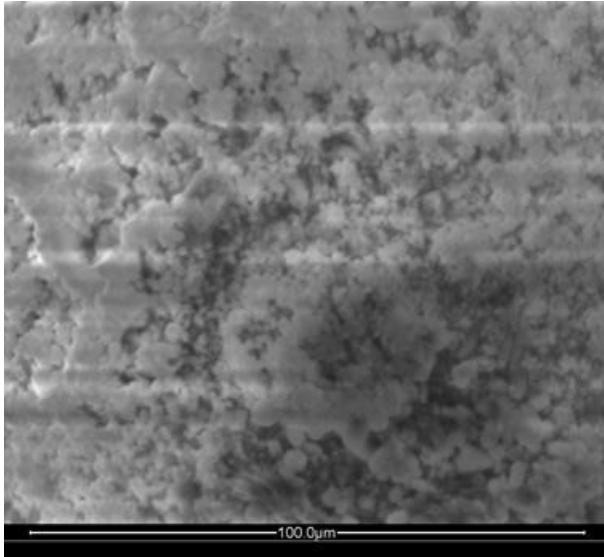
Figur 27. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - H₂



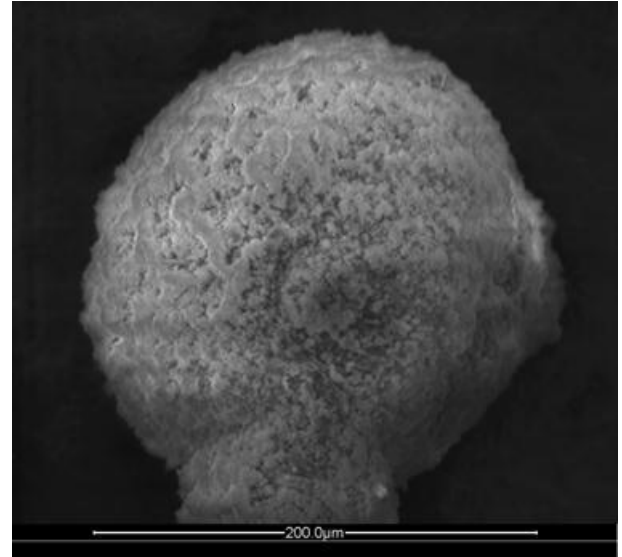
Figur 26. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - H₂



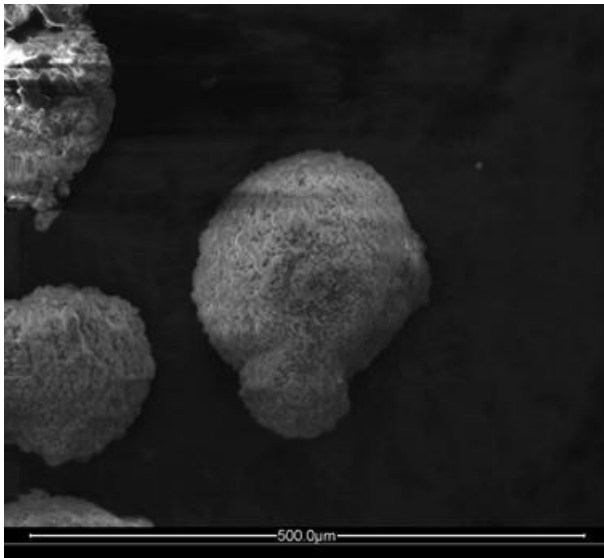
Figur 28. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - H₂



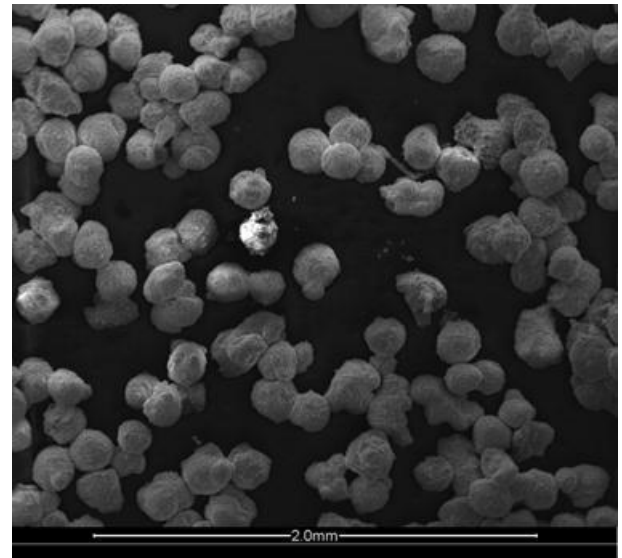
Figur 29. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



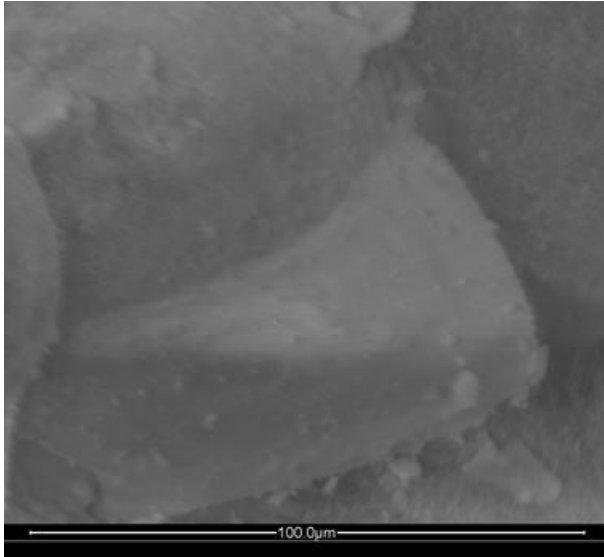
Figur 31. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



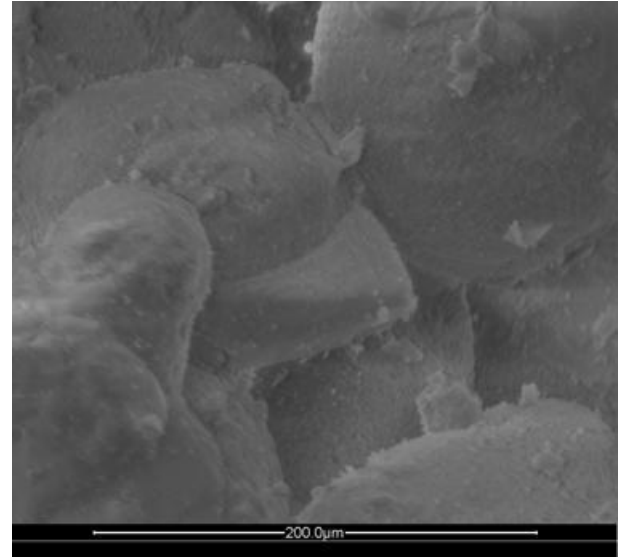
Figur 30. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



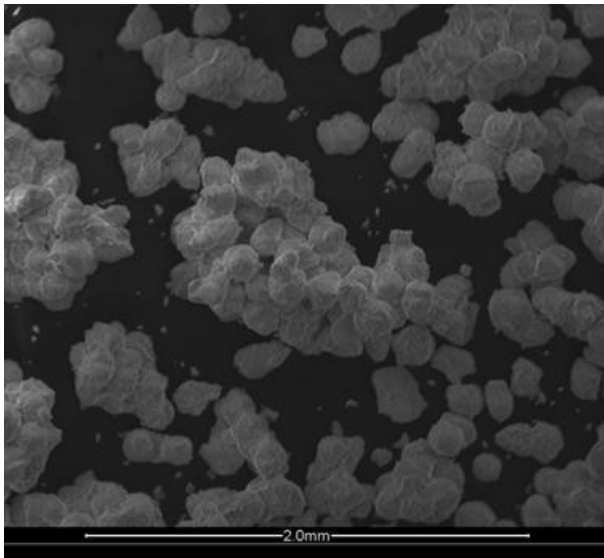
Figur 32. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - K₂CO₃ - LUFT



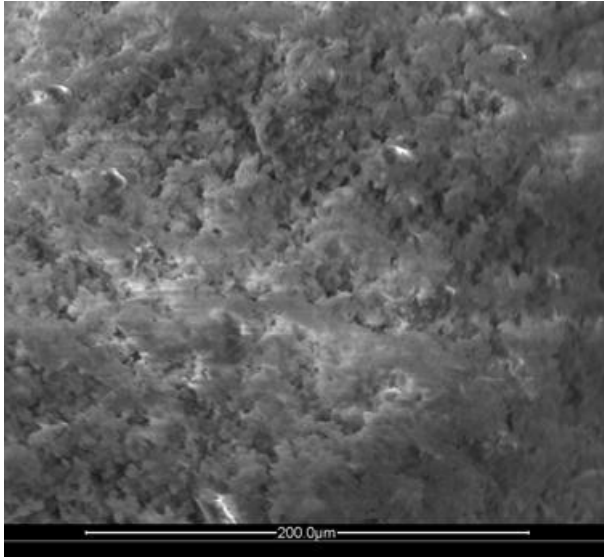
Figur 33. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - KCl - LUFT



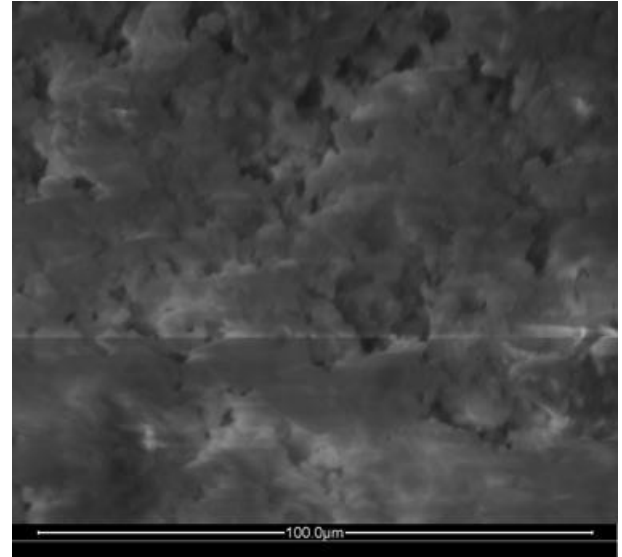
Figur 35. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - KCl - LUFT



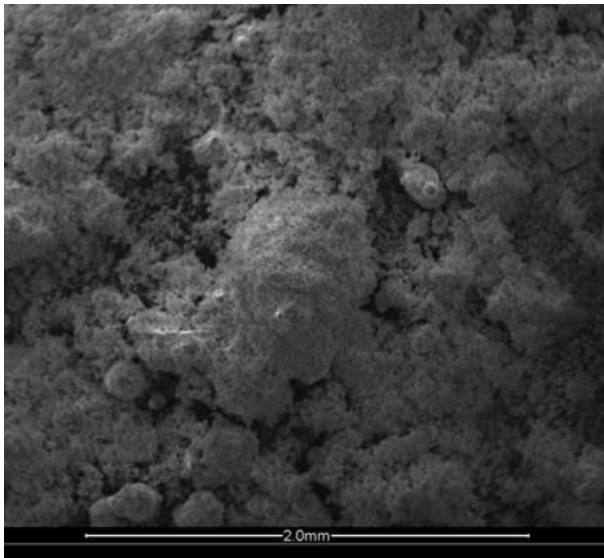
Figur 34. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ - KCl - LUFT



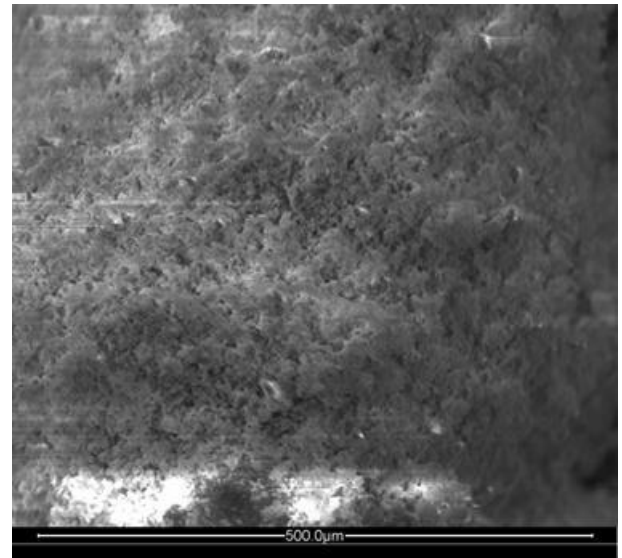
Figur 36. Ilmenit - Illit - LUFT



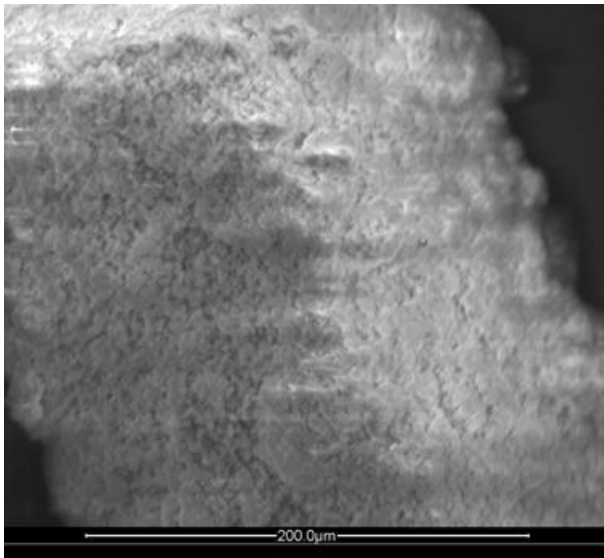
Figur 38. Ilmenit - Illit - LUFT



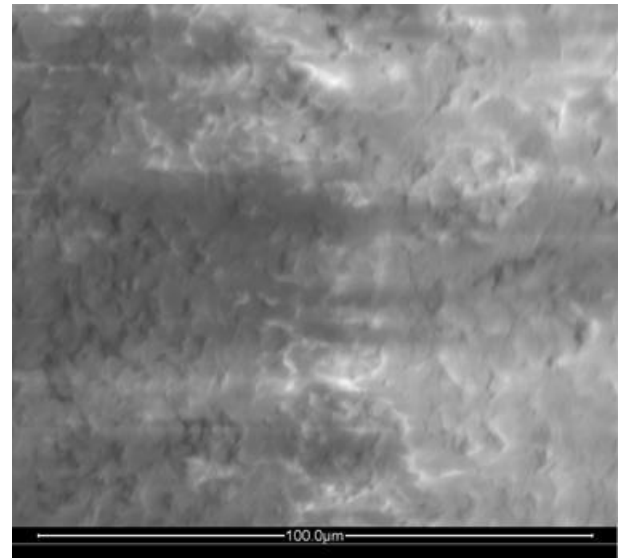
Figur 37. Ilmenit - Illit - LUFT



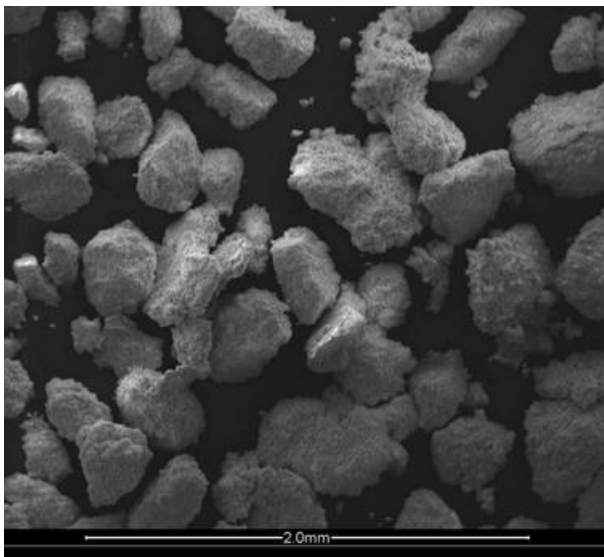
Figur 39. Ilmenit - Illit - LUFT



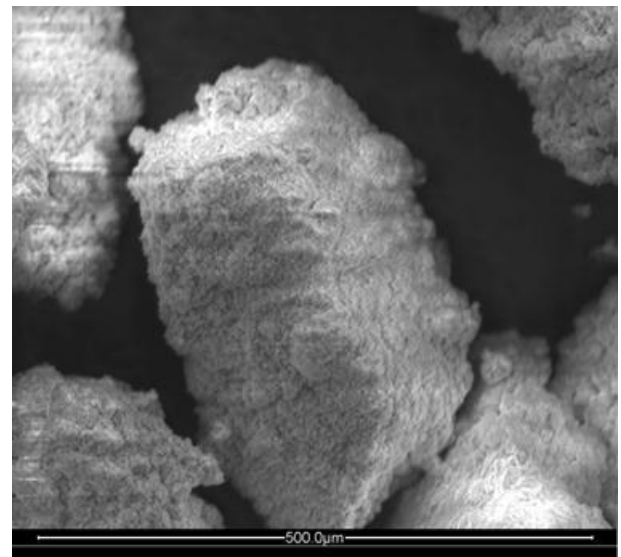
Figur 40. Ilmenit - K₂CO₃ - H₂



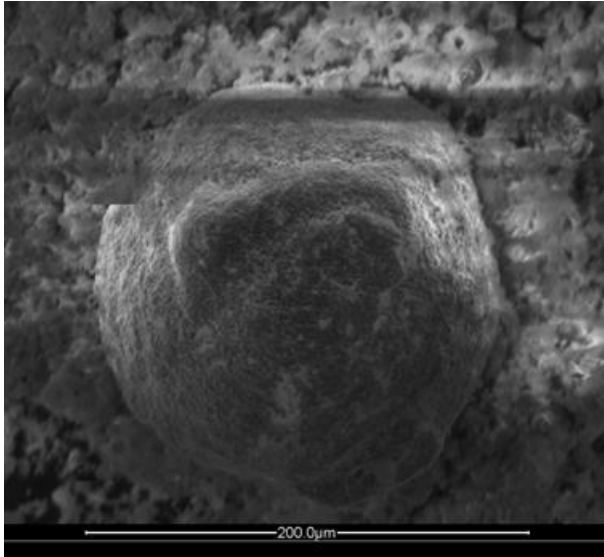
Figur 42. Ilmenit - K₂CO₃ - H₂



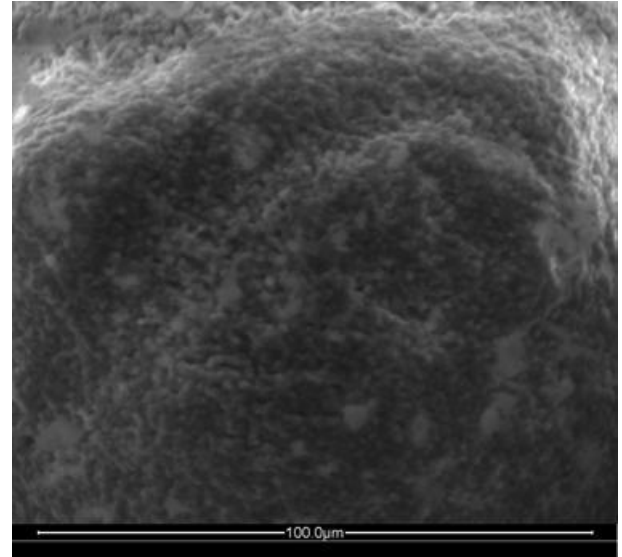
Figur 41. Ilmenit - K₂CO₃ - H₂



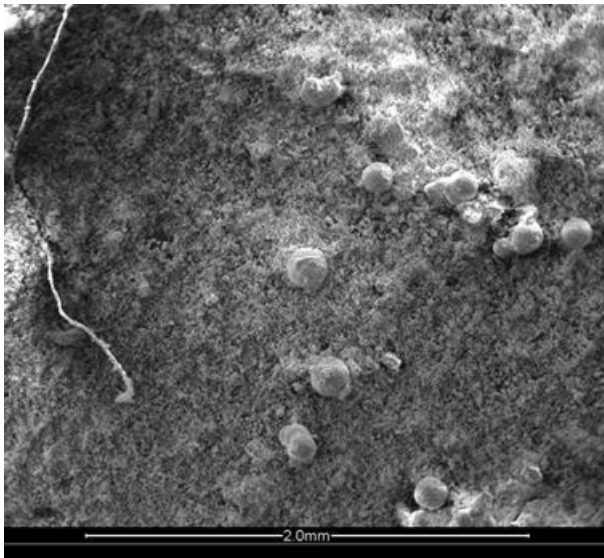
Figur 43. Ilmenit - K₂CO₃ - H₂



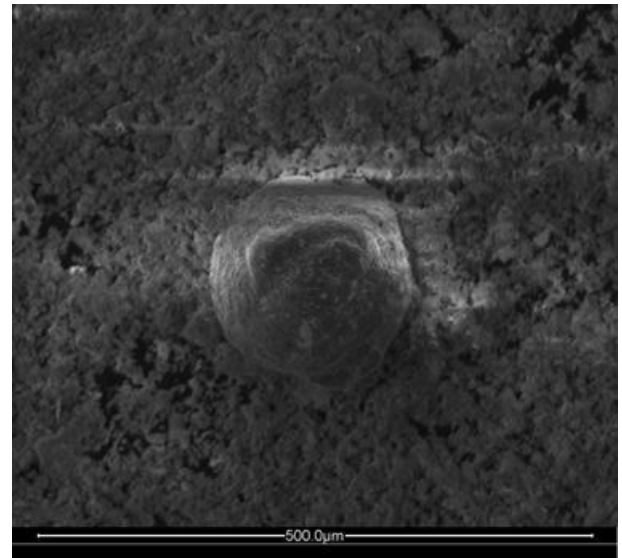
Figur 44. Ilmenit - Kolaska - LUFT



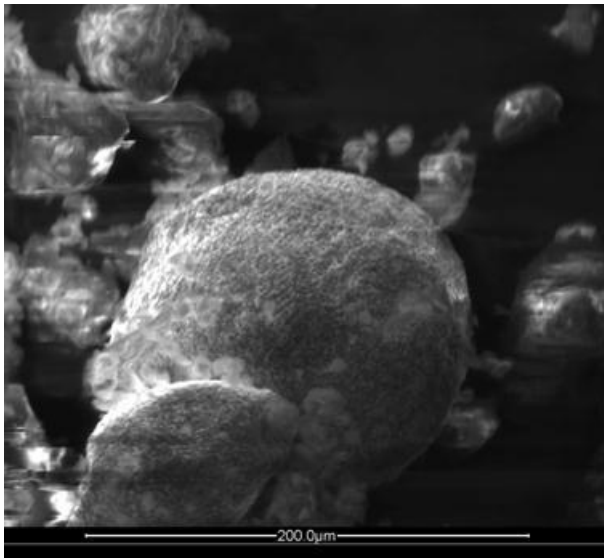
Figur 46. Ilmenit - Kolaska - LUFT



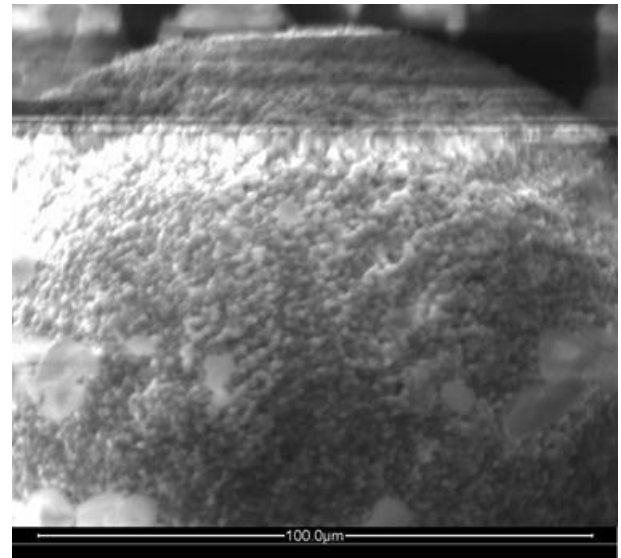
Figur 45. Ilmenit - Kolaska - LUFT



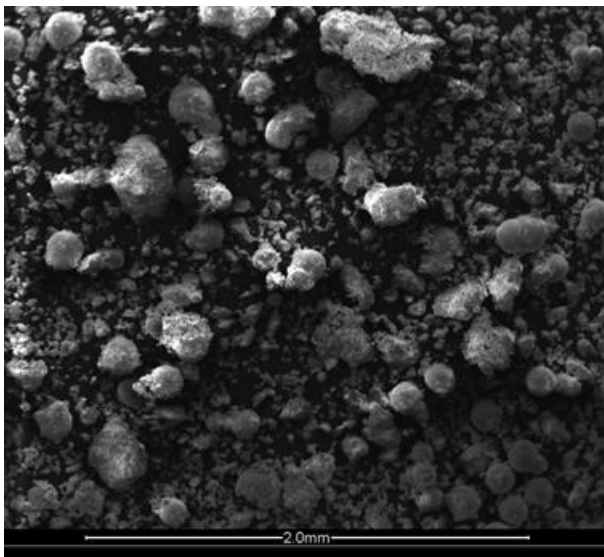
Figur 47. Ilmenit - Kolaska - LUFT



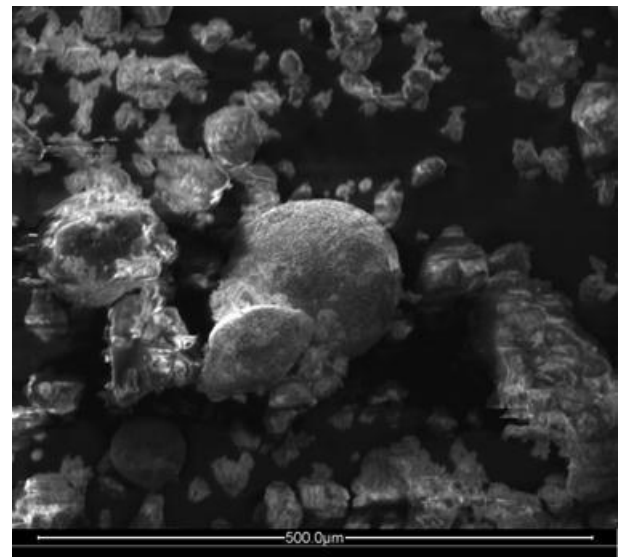
Figur 48. Ilmenit - Montmorillonit - LUFT



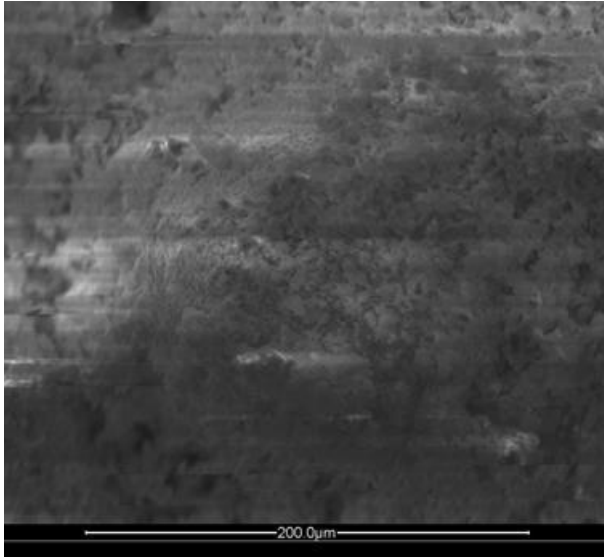
Figur 50. Ilmenit - Montmorillonit - LUFT



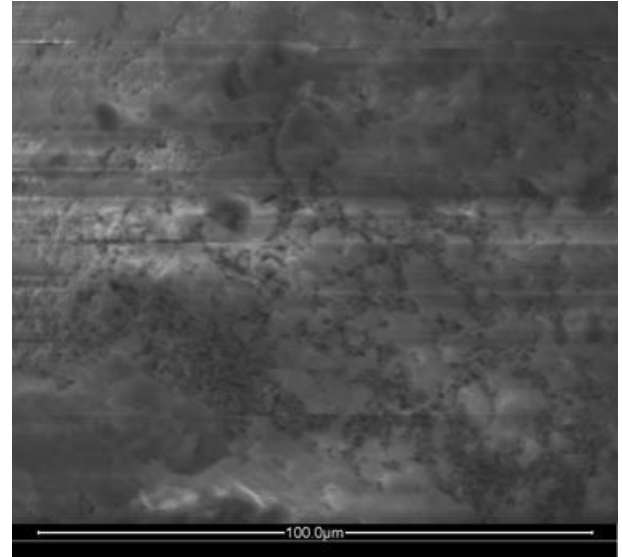
Figur 49. Ilmenit - Montmorillonit - LUFT



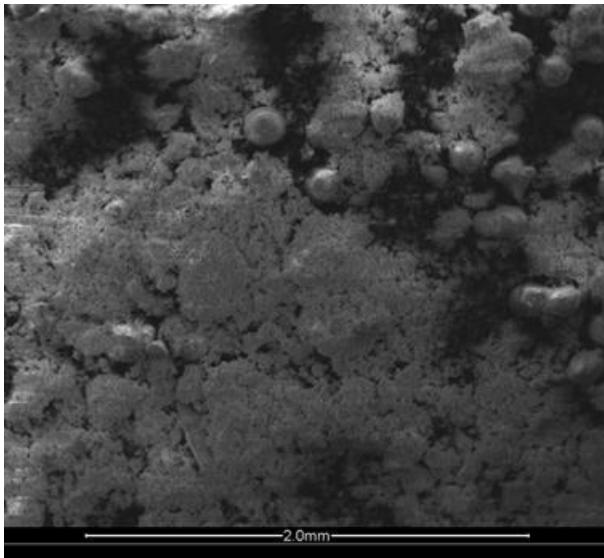
Figur 51. Ilmenit - Montmorillonit - LUFT



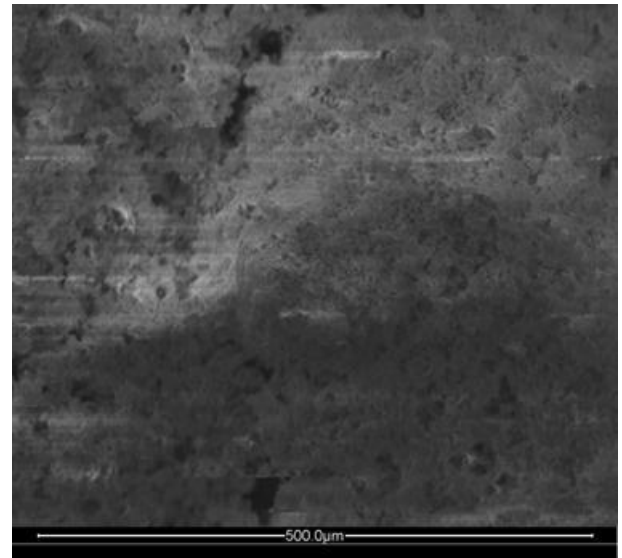
Figur 52. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Illit - H2



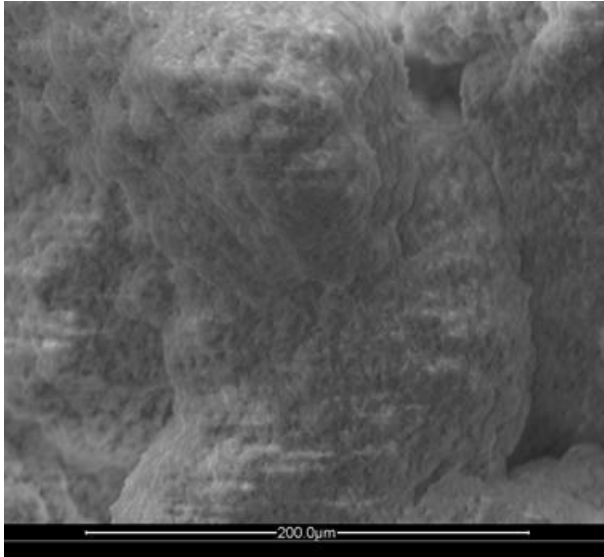
Figur 54. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Illit - H2



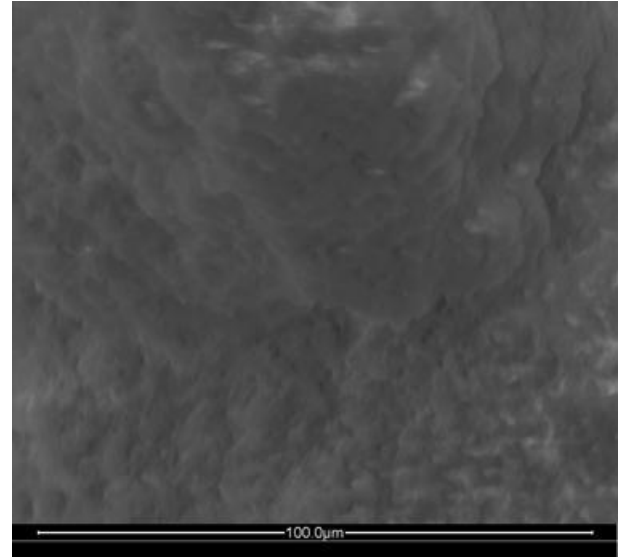
Figur 53. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Illit - H2



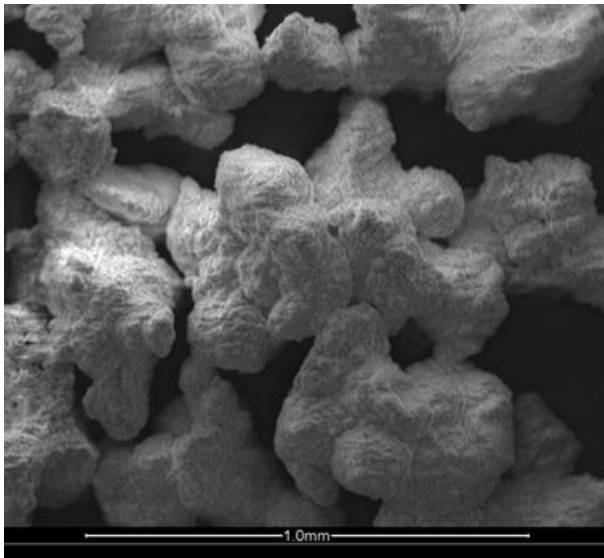
Figur 55. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Illit - H2



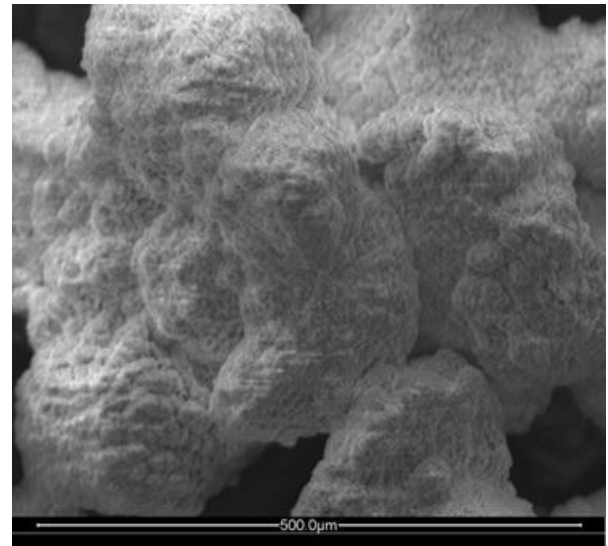
Figur 56. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - K₂CO₃ - LUFT



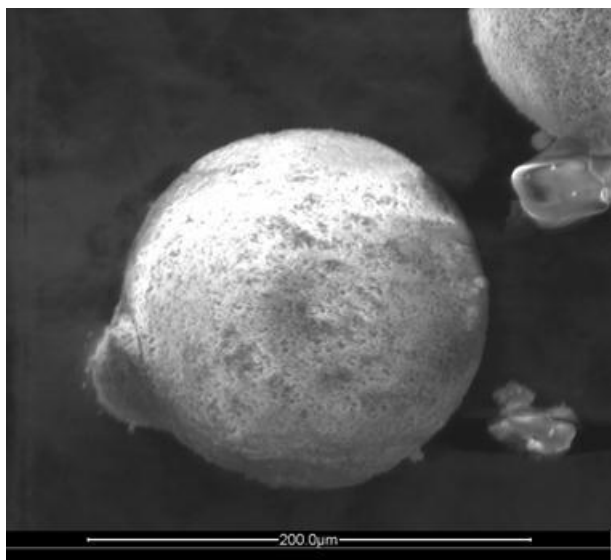
Figur 58. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - K₂CO₃ - LUFT



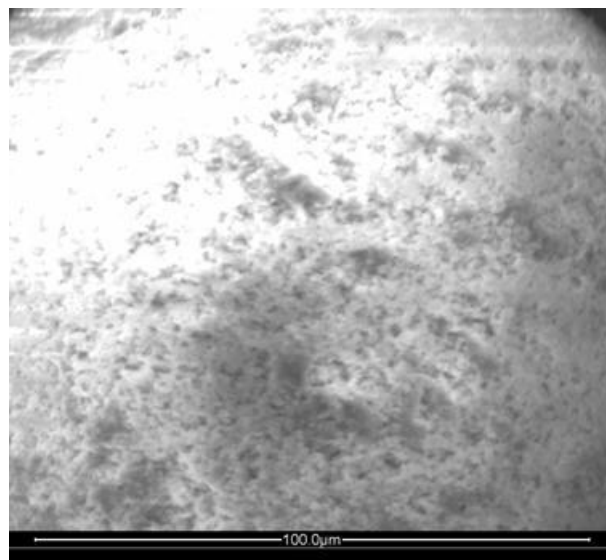
Figur 57. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - K₂CO₃ - LUFT



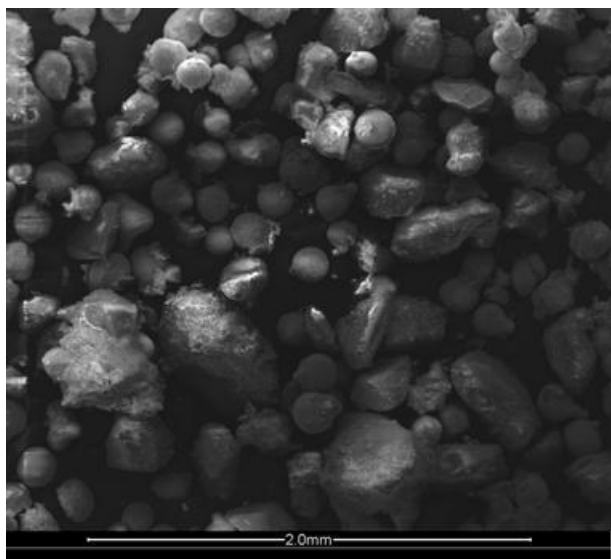
Figur 59. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - K₂CO₃ - LUFT



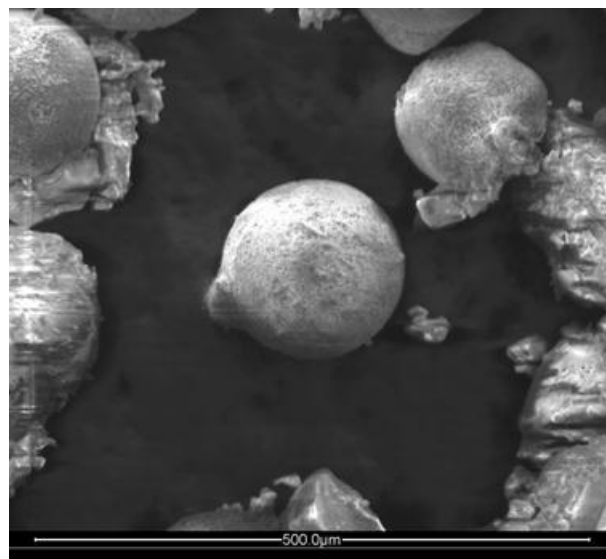
Figur 60. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - K_2SO_4 - H2



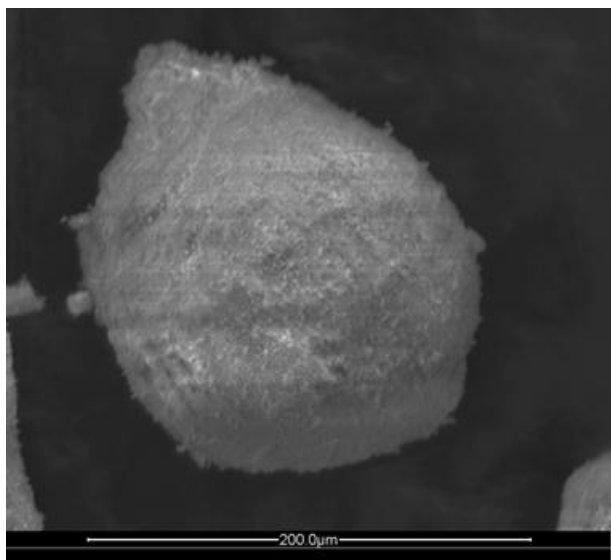
Figur 62. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - K_2SO_4 - H2



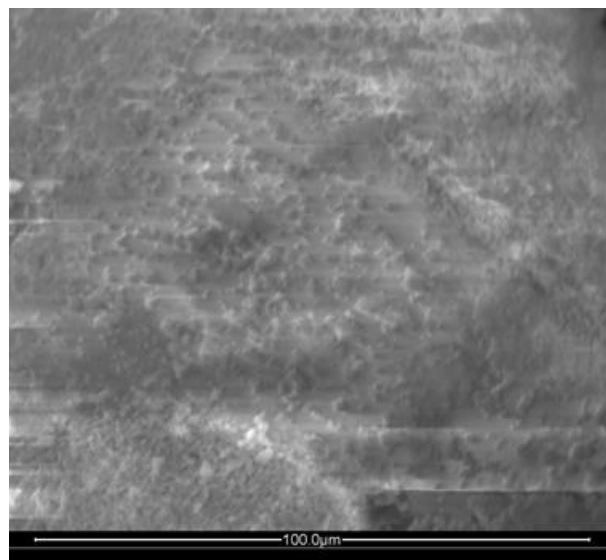
Figur 61. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - K_2SO_4 - H2



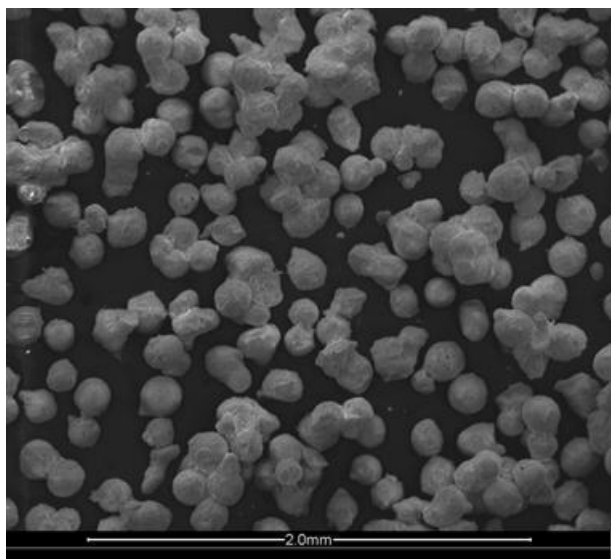
Figur 63. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - K_2SO_4 - H2



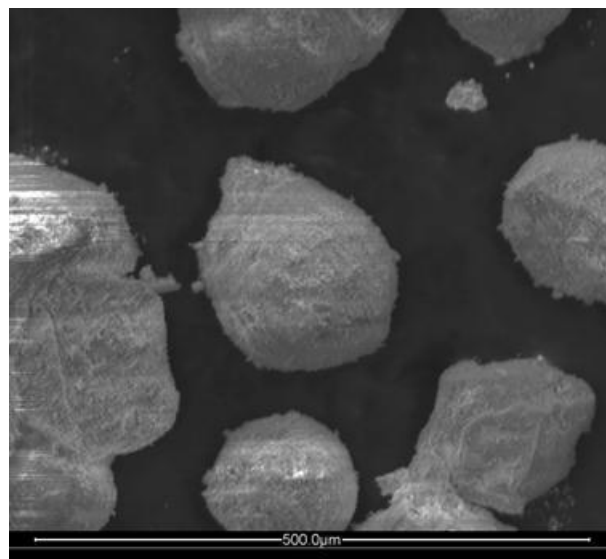
Figur 64. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - KCl - H_2



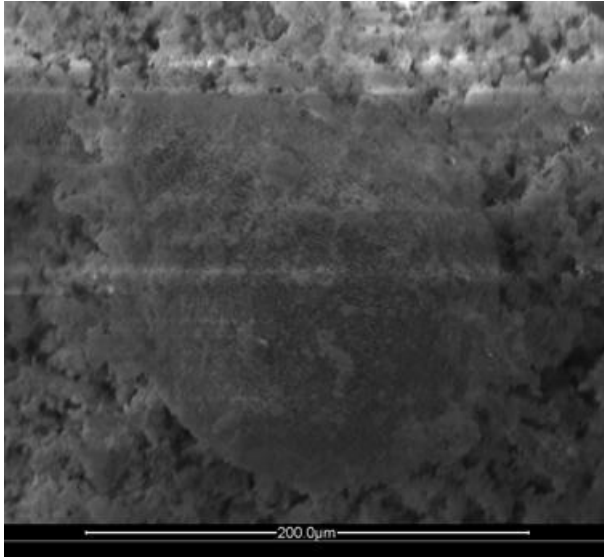
Figur 66. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - KCl - H_2



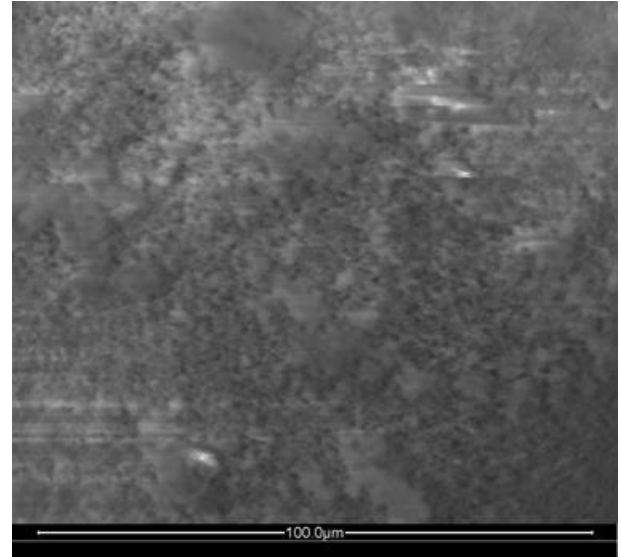
Figur 65. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - KCl - H_2



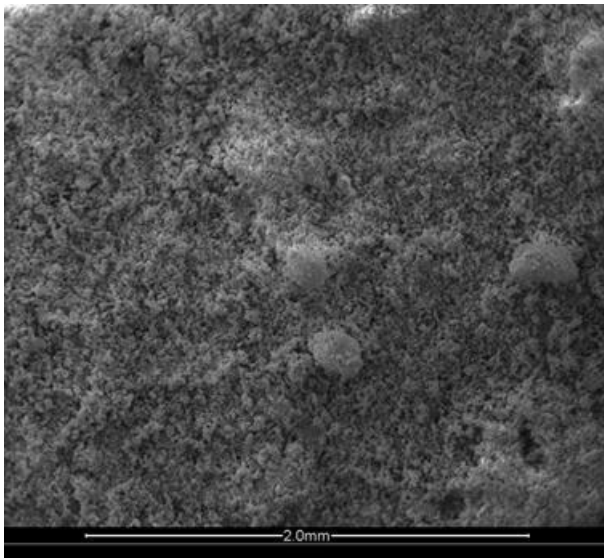
Figur 67. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO-ZrO}_2$ - KCl - H_2



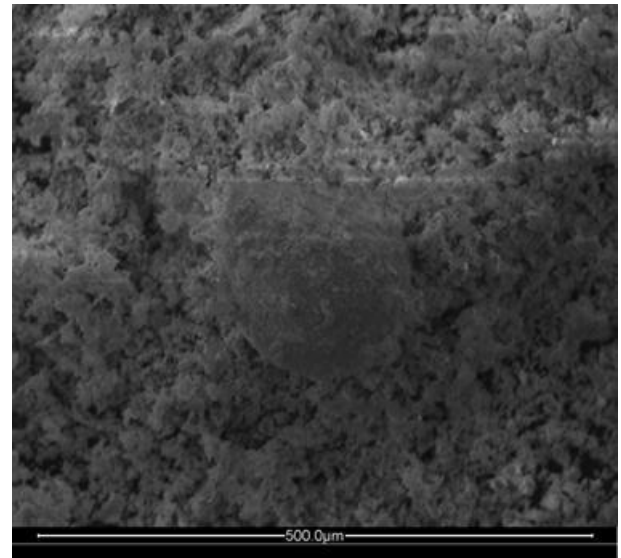
Figur 68. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - Kolaska - LUFT



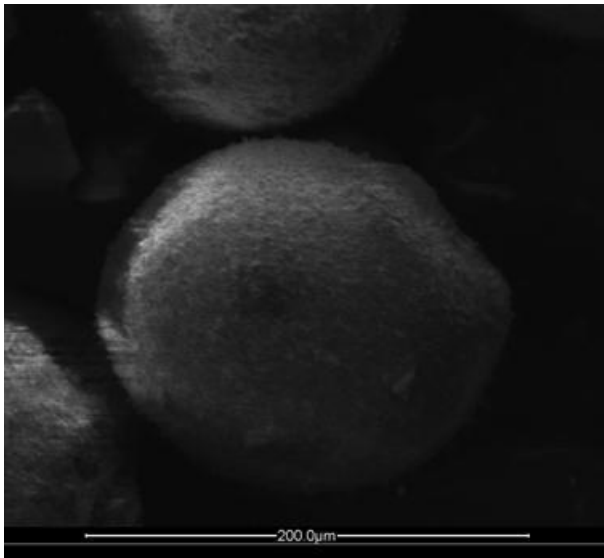
Figur 70. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - Kolaska - LUFT



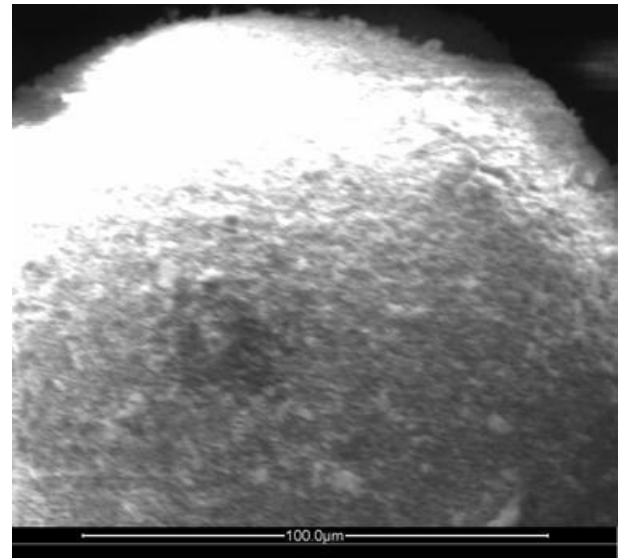
Figur 69. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - Kolaska - LUFT



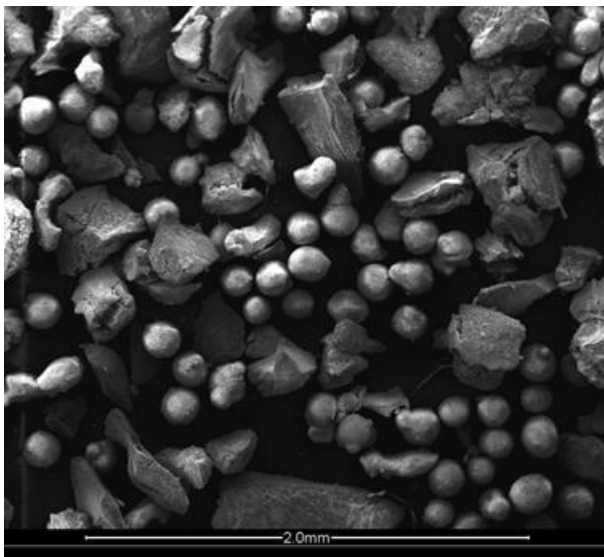
Figur 71. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - Kolaska - LUFT



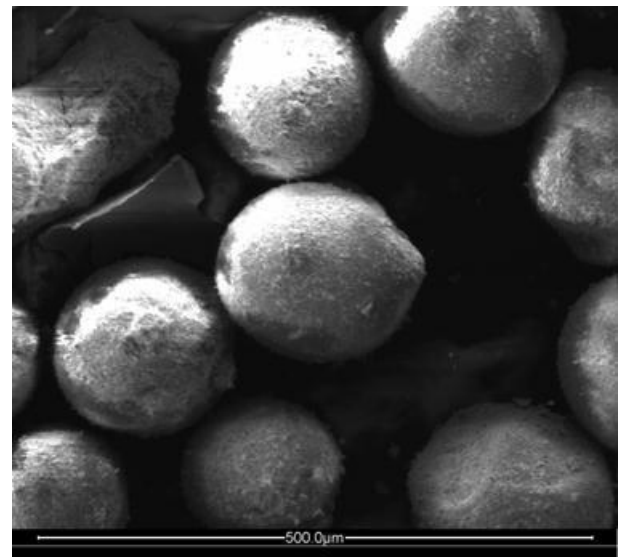
Figur 72. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Pyrit - LUFT



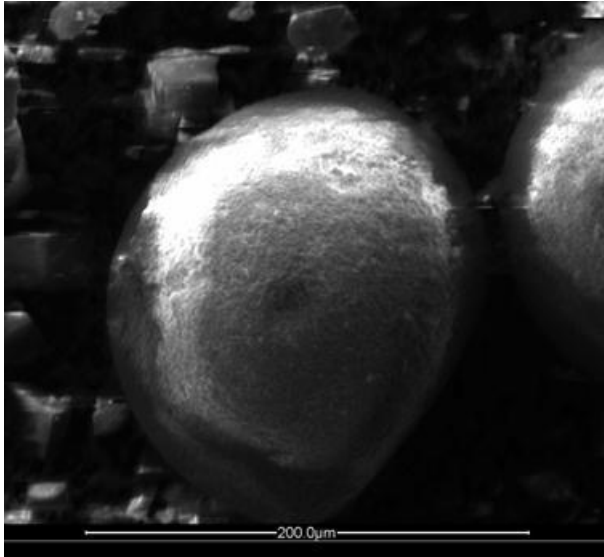
Figur 74. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Pyrit - LUFT



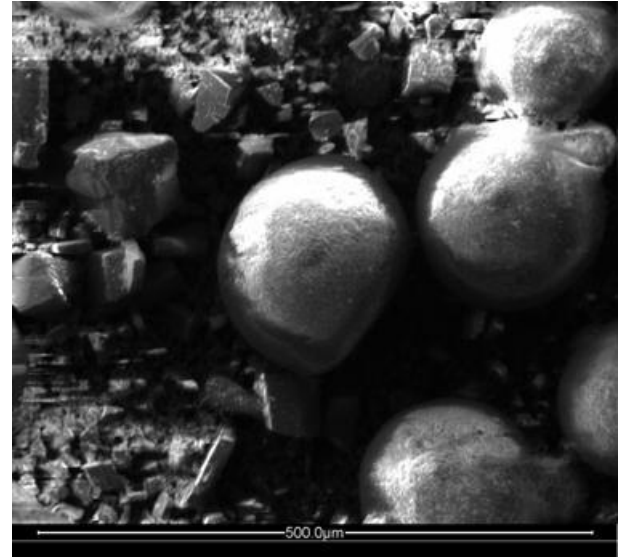
Figur 73. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Pyrit - LUFT



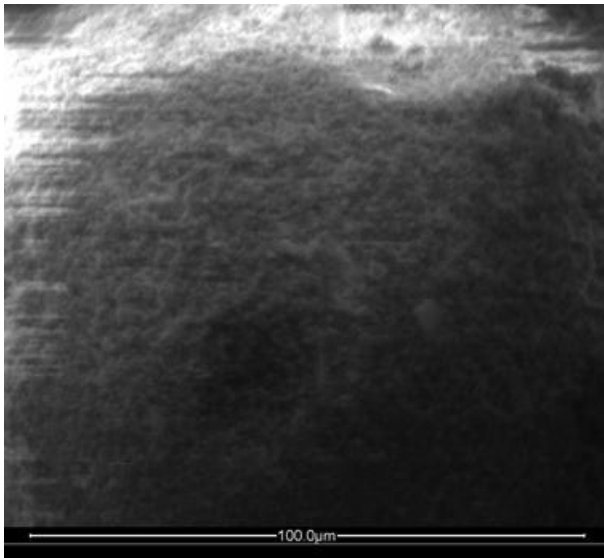
Figur 75. Mn3O4/MgO-ZrO2 - Pyrit - LUFT



Figur 76. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - Siderit - LUFT



Figur 78. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - Siderit - LUFT



Figur 77. Mn₃O₄/MgO-ZrO₂ - Siderit - LUFT