

**Tallinna Tehnikaülikool**

Matemaatika-Loodusteaduskond

Keemiainstituut

**LUBJAKIVI JA DOLOMIIDI REAKTSIOONIVÕIME  
MUUTUSED CO<sub>2</sub> TSÜKLILISEL SIDUMISEL**

**Magistritöö**

**Ragnar Übner**

Juhendaja: Andres Triikkel

Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium, vanemteadur

Rakenduskeemia ja biotehnoloogia õppekava YASM(02/12)

Tallinn 2015

*Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus ning kinnitan, et esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.  
Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jmt viidanud.*

Autor: Ragnar Übner

*(allkiri ja kuupäev)*

Juhendaja: Andres Triikkel

Töö vastab bakalaureusetööle/magistritööle esitatavatele nõuetele.

*(allkiri ja kuupäev)*

Kaitsmiskomisjoni esimees:

Lubatud kaitsmisele

.....  
(nimi, allkiri, kuupäev)

## SISUKORD

SISUKORD.....	3
LÜHENDID .....	5
SISSEJUHATUS .....	6
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
1.1 Süsihappegaas atmosfääris .....	7
1.2 Süsiniku kinnipüüdmiss- ning säilitamistehnoloogiad .....	8
1.2.1 Süsihappegaasi kinnipüüdmine .....	8
1.2.2 Ladustamisvõimalused .....	9
1.3 Tsükliline CO <sub>2</sub> sidumine .....	10
1.4 Hapnikus põletamine süsteemi energiaallikana.....	11
1.5 CO <sub>2</sub> sidumist mõjutavad parameetrid.....	12
1.6 CaO sidumisvõimekuse vähenemise vältimine .....	15
1.6.1 Sorbendi reaktiveerimine veeauruga.....	15
1.6.2 Termiline preaktiveerimine .....	16
1.6.3 Sünteetilised sorbendid .....	16
1.7 Pilootjaamad ning saavutatud efektiivsus .....	17
2 TÖÖ EESMÄRK .....	18
3 KASUTATUD MATERJALID JA UURIMISMEETODID .....	19
3.1 Töös kasutatud proovid .....	19
3.2 Kasutatud analüüsimeetodid.....	20
3.2.1 Termogravimeetriline analüüs (TGA).....	20
3.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM).....	20
3.3 Töö käik.....	20
3.4 Arvutusvalemid .....	22
4 TULEMUSTE ANALÜÜS.....	23

4.1	Sidumis ja lagunemiskiiruste muutmine .....	23
4.2	Lagundamistemperatuuri mõju sorbendi sidumisvõimele pikkades tsüklites.....	25
4.3	Eelkuumutamise mõju sidumisvõimele pikkades tsüklites .....	26
4.4	Hellamaa dolomiidi ja Vasalemma lubjakivi SEM analüüs.....	29
4.5	Lubjakivi lagunemise termodünaamiline analüüs .....	30
	KOKKUVÕTE.....	35
	RESÜMEE .....	37
	KASUTATUD KIRJANDUS .....	38
	LISAD .....	42
	Lisa 1. Erinevad süsiniku kinnipüüdmise ja säilitamise meetodid.....	42
	Lisa 2. Hellamaa dolomiit SEM .....	43
	Lisa 3. Vasalemma lubjakivi SEM.....	45

## LÜHENDID

MEA	metüülamiin
<i>in situ</i>	kohapeal
ppm	konsentratsiooni ühik, miljondikosa
et.al	ja teised
wt%	massiosa protsentides
X1, X2, X3...	konversiooniaste vastavalt sidumistsükli 1, 2, 3 ...
X(CO <sub>2</sub> )%	konversiooniaste CO <sub>2</sub> järgi (seotud CO <sub>2</sub> mass lubimaterjali algsel lagunemisel eraldunud CO <sub>2</sub> massist)
SM	CO <sub>2</sub> sidumismahukus, mg CO <sub>2</sub> 100 mg algproovi kohta, mg/100 mg
L.J.	soolhappes lahustumatu jäägi sisaldus
Tsükli tähistus:	
S1, S2, S3 ...	vastavalt esimene, teine, kolmas jne CO <sub>2</sub> sidumistsükkel

## SISSEJUHATUS

Tehnoloogia areng on inimkonna viinud tasemele, kus tahetakse olla järjest rohkem innovaatilisemad ning keskkonnasõbralikumad. Selle näitlikustamiseks on järjest rohkem inimesi hakanud tootma oma majapidamise jaoks elektri- ja soojusenergiat kasutades päikesepaneelide ja riigid pööravad rohkem tähelepanu taastuvenergia osakaalu peale. Kõigest sellest olenemata on globaalne soojenemine jätkuvalt suure tähelepanu all kuna CO<sub>2</sub> kontsentratsioon atmosfääris jätkab suurenemist.

Süsihappegaasi põhiliseks emissiooniallikaks on jätkuvalt fossiilsete kütuste põletamine. Paljud riigid, nende seas ka Eesti, on väga sõltuvad oma fossiilsete kütuste kasutamisest energiatootmiseks. Ühiskondliku ja riikliku surve tõttu on antud riigid võtnud nõuks vähendada oma süsihappegaasi emissiooni atmosfääri. Näiteks on Eestis vähendanud CO<sub>2</sub> emissiooni keevkihtpõletustehnoloogia kasutuselevõtt.

Ühe võimaliku variandina nähakse süsihappegaasi sidumist mineraalseteks kivimiteks. Seda tehnoloogiat kutsutakse tsükliliseks karbonaator-kaltsinaator süsteemiks, mida katsetatakse juba pilootjaamades. Antud süsteemi põhiprobleemiks on karbonaatse kivimi CO<sub>2</sub> sidumisvõime, sorbendi mehhaanilised omadused ja sidumisprotsesside aeglus, millele otsitakse siiani lahendust .

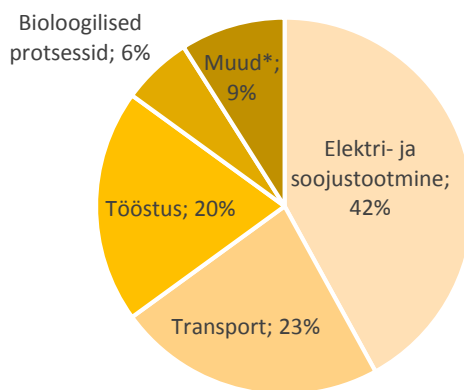
Käesoleva magistritöö eesmärgiks on uurida kuidas käituvad Eesti lubjakivid ja dolomiidid tsüklilises CO<sub>2</sub> sidumises, kui muudetakse reaktsioonideks vajalikke tingimusi. Otsinguliselt uurida kuidas mõjub eelkuumutamine, uudne sorbendi termilise stabiilsuse täiustamise meetod, nimetatud lubimaterjalide sidumisvõimele.

Teema on aktuaalne, sest tehnoloogia kasutamiseks on vaja sorbente täiustada ning dolomiitidele ei ole varasemates uuringutes erilist tähelepanu pööratud.

# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Süsihappegaas atmosfääris

Süsihappegaas on atmosfääris sisalduv komponent, mida peetakse üheks suurimaks globaalse soojenemise põhjuseks. Laboratoorsete uuringute käigus on leitud, et globaalsel soojenemisel võiks täheldada ka positiivset efekti. Kui Maa keskmine temperatuur tõuseb, kasvaksid taimed soojemas kliimas ning rohkemate sademete korral oleks loota uute metsade kasvu. Hetkel oleks väljapakutud stsenaariumi raske saavutada, kuna CO<sub>2</sub> hulk atmosfääris suureneb aastas liiga palju – ca 2ppm/aastas [1]. Atmosfääris peetakse ohutuks 350 ppm CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni, kuna alla selle piirmäära ei toimu arvatavalt liustike ja polaaralade jää sulamist. 2015.a aprilli seisuga on atmosfääris CO<sub>2</sub> kontsentratsioon ületanud 400 ppm piiri ja see kasv jätkub [2].



Joonis 1.1. Maailma CO<sub>2</sub> emissiooni allikad 2012. aastal. Koguhulk 31,7Gt CO<sub>2</sub> [3].

Jooniselt 1.1. selgub, et suurimaks antropogeense CO<sub>2</sub> emissiooni allikaks on elektri- ja soojustootmine. Selle tingib asjaolu, et peamiste kütustena kasutatakse

süsinikurikkaid fossiilkütuseid. Kõige suuremad atmosfääri reostajad on Hiina, USA ja Euroopa, kuid kõik kolm on võtnud kasutusele meetmeid olukorra muutmiseks [4]. Hiinas hakatakse regulatsioone CO<sub>2</sub> emissiooni vähendamiseks alles välja arendama, USA on võtnud endale eesmärgiks vähendada aastaks 2030 CO<sub>2</sub> emissiooni 30% võrreldes 2005 aasta näitajatega ning Euroopa Liit aastaks 2020 20% võrreldes 1990 aasta andmetega ja 40% aastaks 2030 [5],[6],[7]. Euroopa Liit koostas 2008. aastal dokumendi nimega „Euroopa Liidu kliima ja energiapakett“. Antud dokument koosneb neljast põhipunktist, mille täitmisega tahetakse saavutada 2020 aasta plaan. Ühes punktis sätestati direktiiv, millega pannakse alus keskkonda säästvate süsiniku kinni püüdmiss- ning ladustamistehnoloogiate välja arendamiseks ning kasutusele võtmiseks [7].

## **1.2 Süsiniku kinnipüüdmiss- ning säilitamistehnoloogiad**

Süsihappegaasi emissiooni vähendamiseks võetakse järjest rohkem kasutusele energiatõhusamaid lahendusi ja taastuv- ning tuumaenergiat. Süsiniku kinnipüüdmiss- heitgaasidest peetakse võimalikuks lahenduseks suuremate CO<sub>2</sub> emissiooniallikate puhul. Antud tehnoloogia potentsiaal avaldub eelkõige energia- ning soojustootmiss-ektoris. Oma olemuselt jaguneb see tehnoloogia kaheks: süsiniku kinnipüüdmiss-eks ning süsiniku ladustamiseks (CCS, Carbon Capture and Storage). Lisas 1 on kujutatud skemaatiliselt CO<sub>2</sub> kinnipüüdmiss- ja ladustamistehnoloogiate detailsem jaotus [8],[9].

### **1.2.1 Süsihappegaasi kinnipüüdmiss-**

CO<sub>2</sub> kinnipüüdmiss-eks ei ole olemas universaalset lahendust. Näiteks elektrijaamad ning naftatehased, kus tekib suurel hulgal CO<sub>2</sub>, vajavad väga suuri süsteeme ning tsemendi- ja terasetööstus väiksemaid süsteeme. Hetkel kasutusel olevad tehnoloogiad saab jagada kolme suurde kategooriasse (vt ka lisa 1):

- 1) Põletamisjärgne kinni püüdmiss- – Süsihappegaas eraldatakse heitgaasidest, mis tekivad fossiilsete kütuste põletamisel. Antud tehnoloogia ei mõjuta seega



põletamisprotsesse. Põhilised meetodid, mida kasutatakse on CO<sub>2</sub> absorptsioon/adsorptsioon erinevate solventide ning sorbentidega, krüogeenne eraldamine ja adsorptsioon vaakumis. Selle tehnoloogia põhiprobleemiks on suur energiavajadus [8].

- 2) Põletamiseelne kinni püüdmine – selle meetodi puhul muudetakse kõigepealt gaasistamisprotsessi käigus tahke, vedel või gaasiline kütus vesiniku ja süsihappegaasi seguks. Saadud kõrge kontsentratsiooniga CO<sub>2</sub> voog eraldatakse ning tekkinud H<sub>2</sub> suunatakse edasi energia tootmiseks. Selles meetodis nähakse suurt arendamispotentsiaali, kuna tekkinud vesinikku saaks kasutada autokütusena [8], [10].
- 3) Hapnikus põletamine – antud meetodit saab kasutada ainult protsessides, mis kasutavad põletamist. Põhimõte on selles, et kütus põletatakse puhtas hapnikuvoos või temperatuuri kontrollimiseks selle segus suitsugaasidega, et toota kõrge kontsentratsiooniga CO<sub>2</sub> ja ilma lämmastikulisanditega. Süsihappegaas on suitsugaasides küll segus veeauruga, kuid viimane on kondenseerimise teel kergesti eraldatav. Antud meetodi puuduseks on, et süsteem vajab suurt õhuseparaatorit, et toota suures koguses O<sub>2</sub>. Samas pole nõuded hapniku puhtusele kõrged [11].

### 1.2.2 Ladustamisvõimalused

Peale eraldamist süsihappegaas komprimeeritakse ja suunatakse ladustamisele kas laevade või torustranspordiga. Ladustamiseks kasutatakse järgmisi võimalusi:

- 1) Geoloogiline ladustamine – Süsihappegaas juhitakse geoloogilistesse moodustistesse nagu kasutatud nafta ja gaasimaardlad. Olenevalt koha omadustest on ka meetodid erinevad kuidas CO<sub>2</sub> sisestatakse. CO<sub>2</sub> saab nn. „caprock“ meetodiga ladustada *in situ* vedelike ja orgaaniliste ainete alla [8]
- 2) Ookeanidesse ladustamine - Üle 25 aasta on uuritud suure potentsiaaliga sügavale ookeanikihtidesse ladustamist. Teostatud on palju teoreetilisi mudeleid ning mõned laboratoorsed ja väikesemahulised katsetused, aga

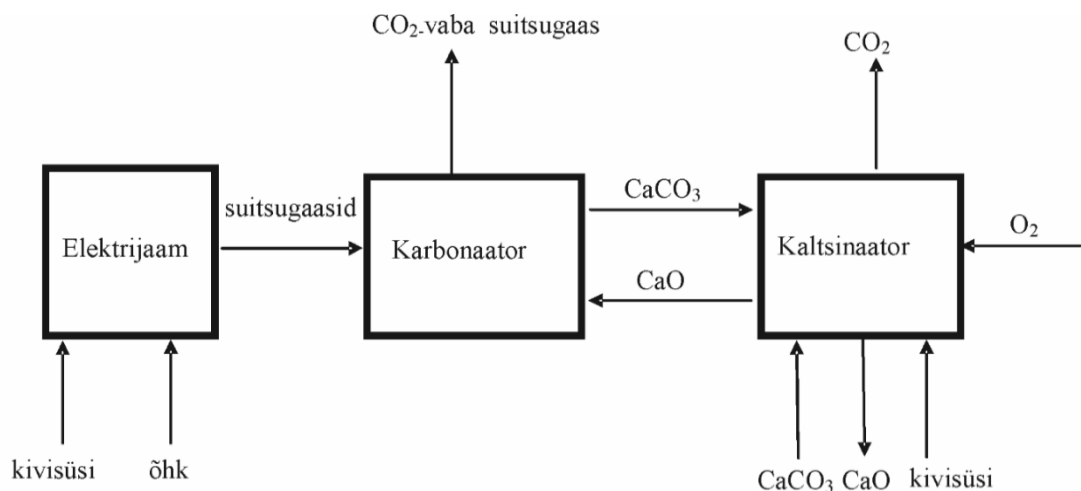
pilootkatseteni jõutud ei ole. Põhiprobleemina nähakse võimalikku lekke teket ookeani põhjakihist, mis põhjustaks süsihappegaasi lahustumist vees ja seetõttu ookeani taimestiku ning loomastiku hävimist [8], [12].

- 3) Mineraliseerimine – CO<sub>2</sub> seotakse mineraalse kivimiga ja saadud karbonaatset kivimit võib lisaks ladustamisele kasutada ka taaskasutatava ehitusmaterjalina. Mainitud tehnoloogia on alles varajases staadiumis kuna ei ole leitud sobivat lahendust, et muuta süsteem energiatõhusaks [8], [13].

Ladustamise puhul on oluline vastavate geoloogiliste moodustiste ligidus, mida Eestis paraku ei leidu. Uuringute käigus on leitud, et Eestile kõige lähemal on Läti ning Venemaa ladustamiskohad [14].

### 1.3 Tsükliline CO<sub>2</sub> sidumine

Üks efektiivsemaid süsiniku kinnipüüdmissüsteeme on põletamisjärgne süsihappegaasi kinni püüdmine. Ühe võimaliku tehnoloogilise lahendusena pakkusid Shimizu et.al välja tsüklilise karbonaator-kaltsinaator ehk Ca-Looping süsteemi (Joonis 1.2), kus kaltsiumoksiidi kasutatakse sorbendina, et siduda heitgaasidest süsihappegaasi [15].



Joonis 1.2 Karbonaator-kaltsinaator süsteem

Selle tehnoloogilise lahenduse põhikomponentideks on kaks reaktsioonikambrit. Esimesse reaktorisse ehk kaltsinaatorisse sisestatakse  $\text{CaCO}_3$  sisaldav mineraal, mis temperatuuri mõjul laguneb kaltsiumoksiidiks ja süsteemist eraldub  $\text{CO}_2$  voog. Süsihappegaas suunatakse ladustamisele või utiliseerimisele. Tekkinud kaltsiumoksiid juhitakse teise reaktorisse ehk karbonaatorisse. Karbonaatoris seob vaba  $\text{CaO}$  suitsugaasides leiduva süsihappegaasi ning moodustub uuesti  $\text{CaCO}_3$ , mis suunatakse tagasi kaltsinaatorisse, et protsessi korrata. Karbonaatorist lahkuvad suitsugaasid sisaldavad sõltuvalt sorbendi efektiivsusest oluliselt vähem süsihappegaasi [11], [16], [17].

Kaltsinaator-karbonaator süsteem eristub teistest alternatiivsetest tehnoloogiatest selle poolest, et süsihappegaasi sidujana kasutatav sorbent on odav ning meetod on energiatõhusam.  $\text{CO}_2$  sidumine on eksotermiline protsess, mille käigus eraldunud soojust saab ära kasutada näiteks lisaelektrienergia tootmiseks auru retsükli või superkriitilise auru tsükli. Erinevate uurimistööde käigus on välja toodud ka, et tsüklikuline  $\text{CO}_2$  sidumine vajab tunduvalt vähem lisaenergiat kui alternatiivne MEA-ga sidumine [18], [19].

#### **1.4 Hapnikus põletamine süsteemi energiaallikana**

Kaltsinaatoris toimub karbonaatse kivimi lagunemine atmosfäärirõhul temperatuuridel üle  $900^\circ\text{C}$  [20], [21]. Vajaliku temperatuuri saamiseks on kaltsinaatorisse vaja lisaenergiat. Sobilikud variandid energia saamiseks on:

- otsene kuumutamine (kütuse põletamine toimub reaktoris endas)
- kaudne kuumutamine (kütuse põletamine toimub mujal ja soojus juhitakse erinevate kandjate abil reaktorisse või kasutatakse elektrienergiat).

Otsest kuumutamist peetakse soojuskandjate puudumise tõttu efektiivsemaks. Ühe sobiliku variandina tsüklikulisse  $\text{CO}_2$  sidumisprotsessi on välja toodud kütuse (nt. kivisüsi, gaas, põlevkivi) hapnikus põletamine (oxy-fuel combustion) [22]. Hapnikus põletamise kõige suurem probleem on energiakulu, mis on vajalik puhta hapnikuvoo

saamiseks õhu separaatoris. Selle tehnoloogilise lahenduse puhul põletatakse kütust gaasikeskkonnas, kus on segus ringlevate suitsugaasidega soovituslikult kuni 30% O<sub>2</sub>. Põletamisprotsessi tulemusel saadakse kõrge kontsentratsiooniga CO<sub>2</sub> voog (peamiselt koos veeauruga), mida on hõlpsam utiliseerida. Samas kaltsinaatoris laguneb karbonaatne kivim CO<sub>2</sub> suurema osarõhu tõttu kõrgemal temperatuuril kui õhus põletamisel, mis võib mõjutada sorbendi omadusi. Õhus on ca 78% N<sub>2</sub>, mistõttu tekiks selles keskkonnas kütuse põletamisel tunduvalt väiksema kontsentratsiooniga süsihappegaasi voog ja olulist efekti püüdmiseefektiivsuse osas ei saavutataks. Seega on hapnikus-põletamine otsese kuumutamise korral pea vältimatu. Hapnikus põletamise puhul tekib aga kaltsinaatori temperatuuridel rohkem SO<sub>2</sub>. Vääveldioksiidi võimalik suurenev emissioon ja selle püüdmisvajadus on antud lahenduse miinuspoolel. CaO sidumisvõime puhul on SO<sub>2</sub> üheks limiteerivaks faktoriks (SO<sub>2</sub> reageerib vaba kaltsiumoksiidiga karbonaatoris eelistatult võrreldes süsinikdioksiidiga), kuid võrreldes CO<sub>2</sub> sisaldusega gaasiseigus on SO<sub>2</sub> sisaldus tavaliselt madal [22],[23].

Hapnikus põletamist on seni peamiselt uuritud kui kütusena kasutatakse sütt. Eesti energiasektori jaoks on viimastel aastatel ka uuritud põlevkivi, mis on teistsuguse koostisega kui kivisüsi, sobivust hapnikus põletamiseks. Uuringute käigus leiti, et põlevkivi ja kivisüsi ei erine nii õhus kui hapnikus põletamise korral märkimisväärselt oksüdatsiooni temperatuuride ja tekkivate produktide hulga poolest, mistõttu sobiks teda kasutada kivisüsi põletamise asemel. Lisaks tekib põlevkivi põletamisel tuhk, milles on kõrge vaba CaO sisaldus, mis hakkab süsteemis samuti osaliselt ringlema ja mis omakorda võib siduda karbonaatoris täiendava koguse süsihappegaasi [24], [25].

### **1.5 CO<sub>2</sub> sidumist mõjutavad parameetrid**

Selleks, et süsteem oleks efektiivne, on vaja piisaval hulgal aktiivset sorbenti. Peale süsihappegaasi sidumist karbonaatoris moodustub sorbendi pinnale ca 50 nm paksune CaCO<sub>3</sub> kiht. Suure tsüklite arvu juures väheneb CO<sub>2</sub> sidumine, kuna suur osa vabast

oksiidist jääb eelmainitud kihi all ning sulgunud pooride tõttu kättesaamatuks [16]. Erinevad parameetrid, mis võivad mõjutada CO<sub>2</sub> siduvust on esitatud järgnevalt:

1) Sorbendi keemiline koostis

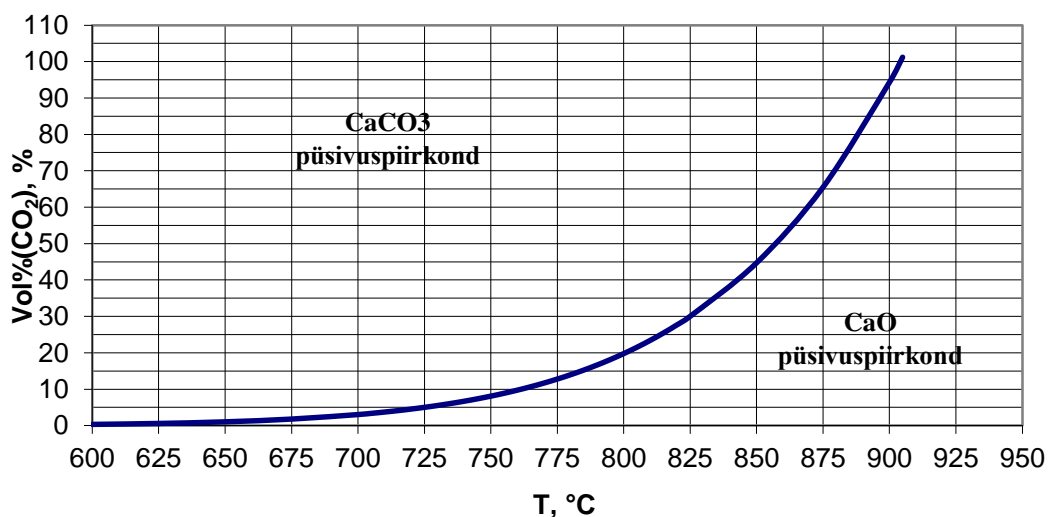
Kaltsinaator-karbonaatori põhiliseks sorbendiks on välja pakutud looduslikku lubjakivi. Abanades et.al leidsid, et kui kasutada erineva koostisega lubjakivisid, siis muutub küll sidumisvõimekus, aga sidumisvõimekuse vähenemine tsüklite arvu suurenedes jääb üldjuhul samaks [16]. Vähesed katsed on tehtud ka dolomiitidega, mille puhul on leitud, et nad seovad süsihappegaasi vähem kui lubjakivid (seob vaid CaO, aga mitte MgO). Teisalt on dolomiidid termiliselt stabiilsemad pikkadele tsüklitele, mille põhjuseks on välja toodud MgO sisaldus proovis [23], [26].

2) CO<sub>2</sub> osarõhk ja temperatuur

Hills tõi oma uurimustöö käigus välja võrrandi, mis kirjeldab kuidas CaCO<sub>3</sub> lagundamiseks vajalik temperatuur on seotud CO<sub>2</sub> osarõhuga (võrrand 1) [27].

$$\ln(P_{CO_2}) = -\frac{19680}{T} + 21,337 \quad (1)$$

mille alusel on arvatud järgmine graafik (Joonis 1.3).



Joonis 1.3 CaCO<sub>3</sub> ja CaO püsivuspiirid sõltuvalt CO<sub>2</sub> sisaldusest gaasifaasis

Lähtudes võrrandist (1) on võimalik kirjeldada süsteemi tasakaaluolekut (joonis 1.3). Tingimustel allpool kõverat toimub karbonaatse kivimi lagunemine ning joonest kõrgemal süsihappegaasi sidumine.

Abanades et.al varieerisid 20 tsükli puhul CO<sub>2</sub> osarõhkusid vahemikus 0.01-0.1 MPa. Nende tööst tuli välja, et CO<sub>2</sub> osarõhk ei mõjuta täielikku süsihappegaasi sidumist vaid sidumisprotsessi esimest ehk kineetilist osa. Kõik valitud osarõhud andsid sarnased tulemused ja saadi tüüpiline pikkade tsüklite puhul esinev sidumisastmete kõver [16].

Abanades et.al leidsid lisaks, et sorbendi sidumisvõimekust ei mõjuta eriti temperatuurid kuni 950°C-ni. Samas oli temperatuuridel 1000°C ja üle näha, et sidumisvõime vähenemine suurenes drastiliselt. Seda põhjendatakse nähtusega, et sorbendis olevad CaO osakesed hakkavad kokku sulama [16]. CO<sub>2</sub> sidumist on uuritud temperatuurivahemikus 550°C -700°C, mida peetakse optimaalseks vahemikuks kus antud protsess võiks efektiivselt toimuda [17], [26].

### 3) Sorbendiosakeste suurusjaotus ja poorsus

Abanades et.al katsetasid viie erineva fraktsioonivahemikuga alustades 0.1mm lõpetades 1mm. Nende katsest järeldus, et osakese suurus ei mõjuta sorbendi sidumisvõimekust oluliselt. Ainuke erinevus tuli sisse kiires süsihappegaasiga sidumise etapis (1-3 minutit) esimeste tsüklite jooksul, mille korral oli väiksemate osakeste sidumisvõime veidi parem. [16] Ühes hilisemas uuringus selgus, et esimestes tsüklites esinevat erinevust saab põhjendada proovide poorsusega. Mida väiksemad on osakesed, seda väiksem on ka poorsus, mistõttu on sorbendiosakestel suurem eripind (osakeste pind ja pooride pind) [17].

### 4) Kaltsineerimisaeg

Olenevalt temperatuurist on täheldatud lagundamiseks kuluva aja mõju sorbendi tekstuurile. Abanades et.al leidsid, et temperatuuridel üle 900°C on sorbent esimeste tsüklite jooksul tunduvalt vastuvõtlikum lagunemisajale. Mida pikemalt viibis sorbent lagunemistemperatuuril, seda väiksem oli ta CO<sub>2</sub> sidumisvõime [16]. Manovic et.al teostasid see-eest katsed, kus sorbenti hoiti vahemikus 6-24 tundi kõrgetel

temperatuuridel. Nende tulemustest lähtus, et saadud nõ. eelkuumutatud sorbent omas teatud kaltsineerimisaegade ja -temperatuuride puhul hilisemates tsüklites paremat vastupidavust kui algsorbent. Seda nähtust põhjendati termiliselt stabiilse sisemise CaO struktuuri saavutamise [28].

## **1.6 CaO sidumisvõimekuse vähenemise vältimine**

Sorbent, mis reageerib CO<sub>2</sub>-ga kaotab tsüklite arvu suurenedes reaktsioonivõimet. Seda on põhjendatud sellega, et proovi sidumisvõime on suur kui tal on suur eripind ja väikeste pooride hulk. Tsüklite arvu suurenedes eripind väheneb ja väikesed poorid kaovad [28]. Süsteem on tõhus ainult siis, kui ta on majanduslikult otstarbekas, mistõttu on välja pakutud meetodeid, kuidas suurendada proovide termilist stabiilsust.

### **1.6.1 Sorbendi reaktiveerimine veeauruga**

Sidumisvõime kaotanud CaO osakeste reaktiveerimine veeauruga käidi välja juba 1970ndatel ja on seni kõige levinum meetod. Antud metoodika põhimõte seisneb selles, et kasutatakse CaO omadust paisuda hüdreerimise käigus, mille tagajärjel saadakse Ca(OH)<sub>2</sub>. Peale Ca(OH)<sub>2</sub> lagundamist kaltsinaatoris või karbonaatoris vabaneb CaO, mis seni on jäänud kättesaamatuks. Peale hüdreerimist on lagundatud sorbentidel suurem eripind ja pooride ruumala ja need on seetõttu paremad CO<sub>2</sub> sidujad. Antud tehnoloogilise lahenduse puhul tuleb arvestada tema majanduslikku otstarbekust kuna hüdratsiooni jaoks on vaja eraldi reaktorit ning vee- ja energiakulu suureneb. Yin et.al näitasid oma uurimustöö käigus, et hüdreerimistemperatuur, -aeg ning osakese suurus ei mõjuta lubjakivi aktiveerimistulemusi. Küll aga selgus, et hüdreerimise puhul annab kõige parema efekti peaaegu täielikult deaktiveerunud sorbent. Arias et.al arvutasid teoreetilise mudeli järgi välja, et kui sorbendid hüdreeritakse osaliselt (60% ulatuses), siis on vastava sorbendi sidumiseefektiivsus parem kui täieliku hüdratsiooni puhul. Blamey et.al katsetasid Ariase poolt välja pakutud teoreetilist lahendust ja leidsid, et sidumiseefektiivsus on isegi parem, aga

hüdreerimiseks vajamineva temperatuuri ja tsüklite arvu osas tuleb sisse erinevusi, mida tulevikus tuleks uurida [29],[30],[31].

### **1.6.2 Termiline preaktiveerimine**

Termilise eeltöötlemise käigus kuumutatakse sorbenti kindla temperatuuri juures teatud aja vältel. Manovic et.al pakkusid oma uurimistöö käigus välja, et lubjakivi termilise eeltöötlemise käigus inertses gaasikeskkonnas tugevneb sorbendi nõ. skelett, mille tõttu ei lagune sorbendiosake tsükliliste sidumis-lagunemistsüklite käigus nii kiiresti kui varem. CO<sub>2</sub> sidumisvõime on esimese tsükli puhul küll madalam, aga ei vähene võrreldes töötlemata prooviga tsüklite käigus [28]. Valverde et.al leidsid, et termiliselt eeltöödeldud proovi sattumisel õhukeskkonda, sidus see õhust veeauru ja tekitas seega Ca(OH)<sub>2</sub>. Tsükliliste protsesside käigus said nad Manovic'i tulemustega põhimõttelised sarnasused – eelkuumutatud sorbendid olid tsüklite käigus stabiilsemad kui töötluseta ning Ca(OH)<sub>2</sub>-te sisaldanud proov andis esimeste tsüklite käigus veel paremaid tulemusi kuid sidumisvõime vähenes tunduvalt kiiremini.[32]

### **1.6.3 Sünteetilised sorbendid**

Üheks võimaluseks kuidas parandada loodusliku CaO sidumisvõimet ja tsüklites sidumisvõime vähenemist on välja pakutud metallilisandite või metallioksiidide lisamist kaltsiumoksiidile. Antzara et.al katsetasid nelja erineva metalli, Al, Mg, La ja Zr, lisamist kaltsiumoksiidile 30% sisalduse juures. Esimestes tsüklites oli CO<sub>2</sub> sidumisvõime metallilisandiga CaO ühenditel ligi 30% madalam, aga kui 20 tsükli juures oli naturaalne CaO kaotanud oma sidumisvõimest ligi 50%, siis sünteesitud ühendid olid kaotanud ca 5% ja 100 tsükli möödudes 13-30% [33]. Florin ja Fennell lisasid CaO-le maksimaalselt 25% alumiiniumi ja leidsid, et kõige paremate sidumisnäitajatega on sorbent, milles on 15% alumiiniumi. Võrdluseks võetud naturaalse lubjakiviga oli sidumisvõime vähenemine 30 tsükli jooksul 85% asemel 50%. Küll aga oli kõige vähem sidumisvõime vähenemist näha 15% Al sisaldusega proovis [34]. Sanchez-Jimenez et.al sünteesisid CaO ühendi kuhu nad sidusid nanostruktuurilise räni. Selle tulemusena vähenes esimestes tsüklites CO<sub>2</sub>



sidumisvõime kuid sidumisvõime vähenemist tsüklite arvu suurenedes ei olnud praktiliselt näha. Kui nanopõhist maatriksit oli rohkem (40wt% CaO vs 10wt%CaO), siis hakkas tsüklite arvu suurenedes sidumisvõime suurenema kuni saavutas 25 tsükli möödudes stabiilsuse (0,6 vs 0,3). Tavalisel lubjakivil on see näitaja tavaliselt 0.07-0.08.

### **1.7 Pilootjaamad ning saavutatud efektiivsus**

Tsüklilise CO<sub>2</sub> sidumise kontseptsioon pakuti välja aastal 1999. Kuni aastani 2010 arendati tehnoloogiat edasi laboritingimustes ja väikesemõõtmelistes reaktorites. Esimene suurem edasimineku oli aastal 2010 ja Duelli et.al kirjeldasid oma töödes reaalses tingimustes vajalike parameetreid 10kW<sub>th</sub> süsteemis. Nende uuringutest selgus, et süsteemi parim CO<sub>2</sub> sidumiseefektiivsus oli 90% kui karbonaatoris kasutati temperatuure 600°C-660°C [35].

Saadud info põhjal on konstrueeritud 2 pilootjaama – 200kW<sub>th</sub> pilootjaam Stuttgardi ülikooli juures (Saksamaa) ja 1,7MW<sub>th</sub> pilootjaam La Peredas (Hispaania). 200kW<sub>th</sub> pilootjaam töötas üle 600h ja selle aja jooksul eemaldati heitgaasidest 90% CO<sub>2</sub>. 1,7MW<sub>th</sub> pilootjaam töötas üle 800h ja efektiivsus oli sama nagu Saksamaa pilootjaama puhul. Lisaks pidevale puhta lubjakivi lisamisele kaltsinaatorisse testiti La Peredase jaamas ainult süsteemis ringlevat lubjakivi ning leiti ka, et SO<sub>2</sub> sidumiseefektiivsus oli 95%. Mõlemas jaamas kasutati kaltsinaatoris temperatuuri hoidmiseks hapnikus põletamist [36], [37].

## 2 TÖÖ EESMÄRK

Seni on vähe uuritud, kuidas sobiksid Eesti erinevad lubimaterjalid antud süsteemis kasutamiseks modelleerides tsüklilisele ringlusele iseloomulikku pidevat kuumutamist-jahtumist. Samuti pole uuritud kuidas sobiks Eesti energiatööstuses kütusena kasutatav põlevkivi kaltsinaatoris hapnikus põletamise realiseerimiseks. Sellest lähtuvalt sai paika pandud töö eesmärgid:

- Uurida kuidas mõjub sorbendi CO<sub>2</sub> sidumisvõimele järjestikusel kuumutamisel-jahtumisel temperatuuri muutmise kiirus ja sellega seotud viibimisaeg madalamatel ja kõrgematel temperatuuridel.
- Leida Eesti tüüpiliste dolomiitide puhul sobilik kaltsineerimistemperatuur hapnikus põletamisele lähedaste CO<sub>2</sub> sisalduste juures gaasifaasis.
- Uurida eelkuutamise mõju Eesti lubimaterjalide CO<sub>2</sub> sidumise võimele ja selle muutustele tsüklites, seda eelkõige erinevate dolomiitide korral, mida varem piisavalt uuritud pole.
- Teostada termodünaamiline analüüs hapnikus ning õhus põletamise tüüpilistel tingimustel, et uurida võrdlevalt eri faaside tasakaaluliste koostiste muutusi.

### 3 KASUTATUD MATERJALID JA UURIMISMEETODID

#### 3.1 Töös kasutatud proovid

Antud töö teostamiseks kasutati Eesti leiukohtadest võetud proove. Katseseeriade jaoks valiti kokku 6 erineva maardla ning keemilise koostisega proove, mis on kirjeldatud tabelis 3.1. Valitud proovide fraktsioon oli 100...200 µm. Katsetulemuste võrdlemiseks kirjanduses avaldatud andmetega valiti üks tüüpiline Eesti lubjakivi – suhteliselt puhas Vasalemma lubjakivi. Lubjakivist veidi kõrgema MgCO<sub>3</sub> sisalduse poolest valiti Tamsalu kaldoliit ning mõningad dolomiitide variandid. Hellamaa dolomiit on oma keemilisest koostisest lähtuvalt suhteliselt puhas dolomiit ning Kurevere dolomiit tüüpilise lisandite sisaldusega. Adavere dolomiit on kõige madalama MgCO<sub>3</sub> sisaldusega dolomiit. Pajusi dolomiit erineb teistest dolomiitidest, kuna on väga suure lisandite sisaldusega kaevandusjääk.

Lähtudes kirjandusest saab eeldada, et lubjakivi puhul võib näha kõige suuremat sidumisvõime vähenemist tsüklites. Dolomiitide puhul võib oletada, et MgCO<sub>3</sub> sisaldus stabiliseerib sorbendi sidumisvõimet tsüklite jooksul [11], [16], [26].

*Tabel 3.1. Proovide iseloomustus [14].*

Proov	CaO (%)	MgO (%)	CO <sub>2</sub> * (%)	L.J. (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Vasalemma L	53,48	0,7	44,22	0,76	0,11	0,27
Tamsalu K	47,05	8,81	42,12	0,9	0,62	0,3
Hellamaa D	28,82	25,52	48,6	0,53	-	0,61
Kurevere D	29,04	24,4	41,87	3,17	0,64	0,21
Adavere D	37,1	17,7	43,3	1,7	0,3	0,5
Pajusi1 D	25,34	18,4	38,18	19,32	0,52	0,9

\*- CO<sub>2</sub> on määratud TC/TIC meetodiga

## **3.2 Kasutatud analüüsimeetodid**

### **3.2.1 Termogravimeetriline analüüs (TGA)**

Katsed erinevate lubimaterjalide CO<sub>2</sub> sidumisvõime analüüsimiseks viidi läbi termogravimeetrilisel analüsaatoril Linseis PTA ST1600 (MFC). Termogravimeetriline analüüs on meetod, mille käigus jälgitakse uuritava aine massi muutust temperatuuri või aja funktsioonina etteantud temperatuuriprogrammi ja atmosfääri tingimustes. Analüüsi tulemusena saadakse termogramm, mis kujutab massikao, massikao kiiruse ja soojusefekti sõltuvust temperatuurist. Antud meetod on laialdaselt kasutatav polümeeriteaduses, anorgaanilises keemias, kütuste uurimisel ja geoloogias, et uurida lenduvate ühendite kadu proovist või termilist stabiilsust [38], [39].

### **3.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)**

Skaneerivat elektronmikroskoopilist analüüsi kasutatakse eelkõige heterogeensete orgaaniliste ja anorgaaniliste materjalide pinna- ja struktuurivaatluseks ning karakteriseerimiseks nanoskaalast kuni mikroskaalani. SEM koosneb kahest põhikomponendist – elektronide allikast (filament) ja detektorist. Elektronkahurist saadakse kontsentreeritud elektronide magnetvälja abil suunatav voog, et skaneerida objekti ning registreerida signaalid detektoris. Kasutatakse erinevaid analüütilisi signaale: peegeldunud elektronid, sekundaarelektronid ja röntgenkiirgus. Signaalid, mis on pärit elektron-proov vastasmõjust annavad infot proovi kohta (morfoloogia, keemiline koostis, kristalliline struktuur). Tulemuseks on 2-dimensionaalne pilt ning informatsioon elementkoostise kohta objekti pindadel ja lõigetel [40], [41].

## **3.3 Töö käik**

Antud töö koosneb kolmest erinevast katseblokist, mis viidi läbi termogravimeetrilisel massianalüsaatoril. Süsteemi jaoks valiti gaaside koostis 60% CO<sub>2</sub>/40% Ar, et katsetada hapnikus põletamisel moodustuvat lähedase

süsihappegaasi sisaldusega gaasisegu. Gaasisegu kontsentratsioon oli ühesugune kõigi 3 katseseeria vältel – 30L/min. Soovimatute kõrvalproduktide tekke vältimiseks toimusid katsed inertgaasi kasutamisega segus. Eksperimentide jaoks kaaluti standardsesse alumiiniumtiiglisse proovi  $25 \pm 0,5$ mg.

Esimeses katseseerias hinnati temperatuuri tõstmis- ning langetamiskiiruse mõju sorbendi CO<sub>2</sub> sidumisvõimele, arvestades, et realses süsteemis toimubki sorbendi vahelduv jahtumine ning kuumutamine. Selleks teostati ühe lubjakivi ja ühe dolomiidiprooviga 7 järjestikust sidumis- ja lagunemistsüklit. Temperatuuri muutmise kiiruseks valiti 10, 15, 20, 25, 30 ja 50K/min. Tsüklites toimus temperatuuride muutmine vahemikus 500°C-1000°C. Selle katseseeria üheks eesmärgiks oli võrrelda ka autori bakalaureusetöös teostatud katse reprodutseeritavust teisel seadmel [42].

Teises katseseerias hinnati lagundamistemperatuuri mõju sorbendi CO<sub>2</sub> sidumisvõimele pikkades tsüklites atmosfäärirõhul. Kuna lubjakividele on kirjanduses välja pakutud optimaalseid lagundamiseks sobilikke temperatuure (850°C õhus [43], 900°C-1000°C suuremas CO<sub>2</sub> kontsentratsioonis [11], [23]), siis antud katseseerias kasutati alternatiivina üht tüüpilise koostisega dolomiidiproovi. Teostati 20 järjestikust sidumis- ja lagunemistsüklit esimeses katseseerias leitud optimaalse temperatuuri muutmise kiirusega. Temperatuure muudeti vahemikus 500°C-x, kus x oli 900°C, 950°C ja 1000°C.

Kolmandas otsingulises katseseerias hinnati ühe kirjanduses välja pakutud meetodi – sorbendi eelkuumutamise mõju Eesti lubimaterjalide sidumisvõimele. Selleks kuumutati proovi kõigepealt 950°C juures 12h. Kuumutamiseks vajalik aeg valiti kirjandusest lähtuvalt [27], [31], [44]. Seejärel teostati 20 järjestikust sidumis- ja lagunemistsüklit, kus kasutati eelnevates katseseeriates leitud parameetreid.

Valitud proovidele tehti SEM analüüs. Selle jaoks võeti kolmandas katseseerias saadud andmete alusel üks dolomiidiproov, millest tehti SEM-i jaoks 5 varianti: töötlemata, CO<sub>2</sub> sidumine peale esimest tsüklit, CO<sub>2</sub> sidumine peale esimest tsüklit koos eelkuumutusega, CO<sub>2</sub> sidumine peale 20.tsüklit, CO<sub>2</sub> sidumine peale 20.tsüklit

koos eelkuumutusega. Lisaks võeti lubjakiviproov, millest tehti SEM-i jaoks 3 varianti: töötlemata, CO<sub>2</sub> sidumine peale esimest tsüklit ning CO<sub>2</sub> sidumine peale esimest tsüklit koos eelkuumutamise

Lisaks teostati teoreetilised termodünaamilised võrdlevad arvutused, et uurida kuidas mõjutab õhus põletamine ning hapnikus põletamine gaasifaasi ning tahke faasi tasakaalulist koostist eri temperatuuridel. Arvutused teostati lähtudes töötlemata puhta/värske lubjakiviproovi ning teatud arvu tsükleid läbinud proovi koostist aluseks võttes. Lihtsustatud süsteemi komponentideks valiti elteadmiste alusel olulisemad tahked (CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) ja gaasilised (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, CO) ühendid.

### 3.4 Arvutusvalemid

Kaltsineeritud lubimaterjalide süsihappegaasi sidumise iseloomustamiseks on kasutatud järgmisi sidumisparameetreid:

- Konversiooniaste  $X(\text{CO}_2)\%$  - kaltsineerimisel eraldunud CO<sub>2</sub> tagasisidumise aste.

$$X(\text{CO}_2) = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot 100}{m_{\text{proov}} \cdot \text{CO}_2}$$

- Proovide CO<sub>2</sub> sidumismahukus SM, mg CO<sub>2</sub> 100mg alproovi kohta

$$SM = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot 100}{m}$$

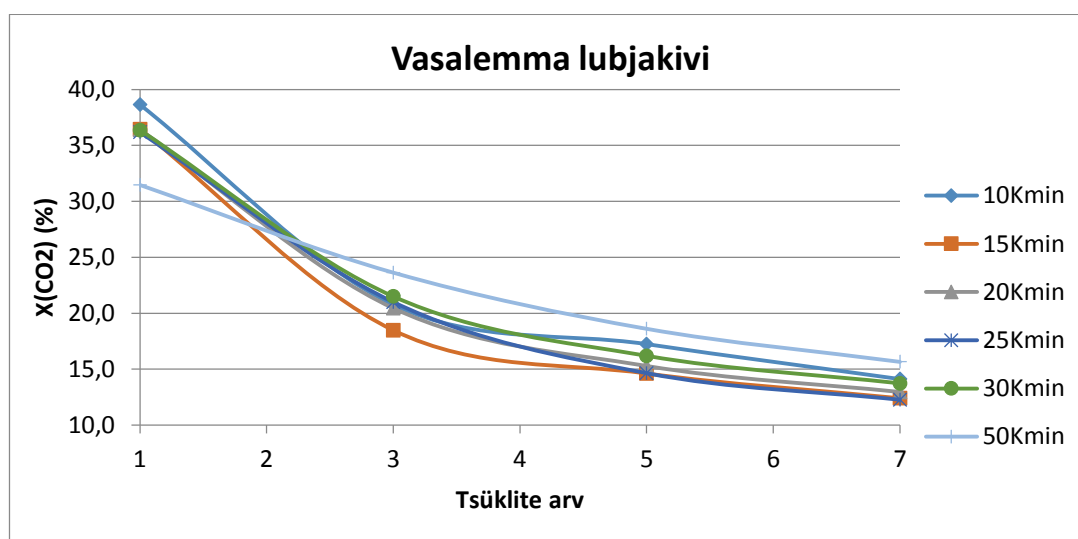
- Proovide sidumisvõimekuse vähenemine

$$\frac{X_N}{X_1}$$

## 4 TULEMUSTE ANALÜÜS

### 4.1 Sidumis ja lagunemiskiiruste muutmine

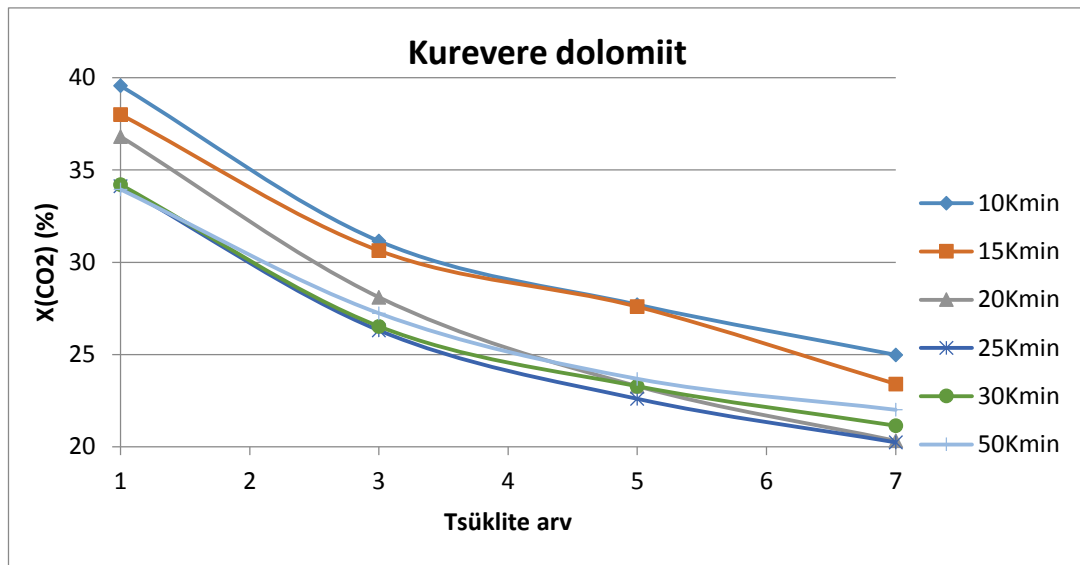
Antud katse teostati kahe erineva prooviga – Vasalemma lubjakivi ning Kurevere dolomiit, millede fraktsioonid olid 100...200  $\mu\text{m}$ . Kuumutamine ning jahutamine toimusid järjest, s.t. proove ei hoitud teatud aja vältel temperatuuriekstreemumites. Ka ei vahetatud gaasikeskkonda, mis oleks võinud põhjustada massimuutuste registreerimisel raskesti arvesse võetavaid häireid.



Joonis 4.1. Kuumutamise-jahtumiskiiruse mõju lubjakivi CO<sub>2</sub> sidumisvõimele

Joonisel 4.1. on näha, et kaltsineeritud Vasalemma lubjakivi süsihappegaasi sidumisvõime on kõige suurem kõige aeglasema kiiruse juures (10K/min), mis on oodatav, kuna ka viibimisaeg madalatel temperatuuridel on sel juhul pikim. Järgnevates tsüklites sidumisvõime langeb ja hakkab stabiliseeruma seitsmenda tsükli korral saavutades 13% sidumisvõime CO<sub>2</sub> järgi. Ülejäänud kiirused on korrelatsioonis mustriaga, kus iga järgneva kiirusastme suurenemisega väheneb proovi täielikuks

lagunemiseks vajaminev ajahulk. Kiirus 50K/min on süsteemist väljas kuna antud kiirusega ei jõudnud proov antud süsteemis enam täielikult laguneda, mistõttu võib arvata, et CaO osakesed sorbendis ei paakunud lühema viibimisaja tõttu kokku ja sorbent omas seetõttu järgnevates tsüklites sobivamat poorsust ja paremaid sidumisnäitajaid.



Joonis 4.2. Kuumutamise-jahtumiskiiruse mõju dolomiidi CO<sub>2</sub> sidumisvõimele

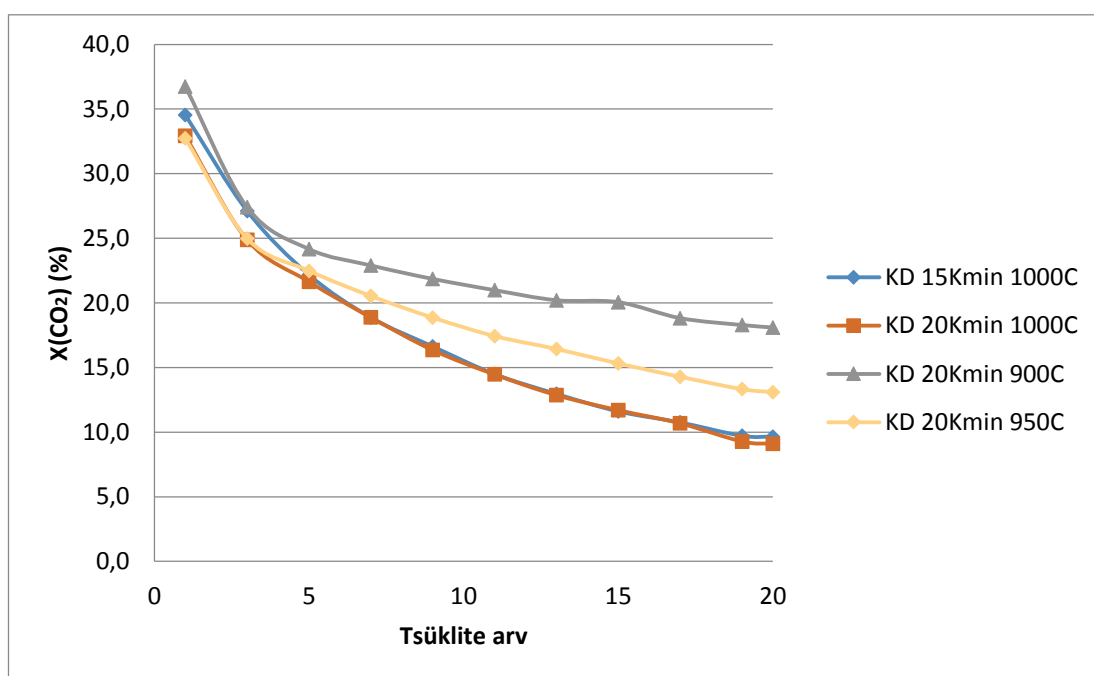
Jooniselt 4.2 selgub, et dolomiidi sidumisvõimekus on samuti suurim kõige aeglasema kiiruse puhul. Lisaks kiirusele 50K/min on dolomiidi puhul näha, et ka kiirus 30K/min on antud katsete puhul ebasobilik. Sorbendid omasid paremaid sidumisnäitajaid nendel kiirustel kuna CaO osakesed ei jõua antud aja jooksul kokku sulada.

Antud katseseeria võimaldas hinnata maksimaalseid kuumutus-jahtumiskiiruseid selle eksperimendi tingimustel (7 sidumis- ja lagunemistsüklit, järjestikune kuumutamine-jahtumine temperatuurivahemikus 500°C-1000°C, gaasikeskkond 60%CO<sub>2</sub>, 40%Ar). Kõige optimaalsemaks kiiruseks järjestikuse kuumutamise-jahtumise korral sai valitud 20K/min. Antud kiiruse juures laguneb proov täielikult, sidumiseks kuluv aeg on piisav ning rohkemate tsüklite arvu korral jäävad eksperimendid mõõdetavasse ajaskaalasse. Saadud sidumisastmed kiirusel 10K/min on ka vastavuses autori poolt bakalaureusetöös teisel aparatuuril sooritatud 7 tsüklilise eksperimendi sooritamisel.



## 4.2 Lagundamistemperatuuri mõju sorbendi sidumisvõimele pikkades tsüklites.

Antud katseseeria viidi läbi Kurevere dolomiidiga kõigepealt kahe erineva kuumutuskiiruse juures kontrollimaks eelmises punktis väidetut, et kiiruse muutus väikeses vahemikus ei muuda proovi sidumisvõimet oluliselt. 20K/min temperatuuri muutmise kiirusega teostati pikad tsüklilised sidumis-lagunemiskatsed, kus lagundamistemperatuuriks oli valitud 900°C, 950°C ja 1000°C. Tsüklite arv suurendati 20 tsüklini (katse kogupikkus 13-16 tundi), et jälgida sidumisvõime muutusi eelmise katseseeriaga võrreldes veelgi pikema aja vältel (joonis 4.3).



Joonis 4.3. Lagunemistemperatuuri mõju sidumisvõimekusele pikkades tsüklites

Saadud tulemustest selgus, et 1000°C lagunemistemperatuuri juures ei olnud peale viiendat tsüklit enam vahet, mis kiirust kasutatud on proovi kuumutamiseks ja jahutamiseks. On näha, et mida kõrgemaks läheb temperatuur, seda rohkem suureneb sidumisvõime vähenemine. See on kooskõlas kirjanduses mainituga, et lagundamiseks piisab temperatuurist >900°C süsihappegaasirikas atmosfääris. Mida kõrgemaks läheb temperatuur, seda rohkem tekib sorbendis sulafaasi ja see vähendab väikeste

pooride osakaalu, kuhu CO<sub>2</sub> põhiliselt seondub. Antud eksperimendi käigus selgus termogrammide pealt vaadates, et 900°C puhul ei olnud sorbendi lagunemine täielik. Antud katseseeria käigus leiti, et katsetingimuste (20 sidumis-lagunemistsüklit, järjestikune kuumutamine-jahutamine, gaasisegu 60%CO<sub>2</sub>/40%Ar) juures, oli optimaalsemaks kaltsineerimistemperatuuriks 950°C. Kõrgemate temperatuuride korral hakkab sidumisvõime vähenema kuna tekib sulafaas ning süsihappegaasi sidumiseks sobilike pooride arv väheneb. Madalamal temperatuuril ei ole teisalt sorbendi lagunemine täielik. See on kooskõlas kirjandusandmetega [25], mille põhjal hapnikus põletamise korral on vajalik kaltsineerimistemperatuur kõrgem kui õhus põletamisel, sest süsteemis on CO<sub>2</sub> osarõhk kõrgem ning CaCO<sub>3</sub> lagunemine nihkub seetõttu kõrgematele temperatuuridele.

### **4.3 Eelkuumutamise mõju sidumisvõimele pikkades tsüklites**

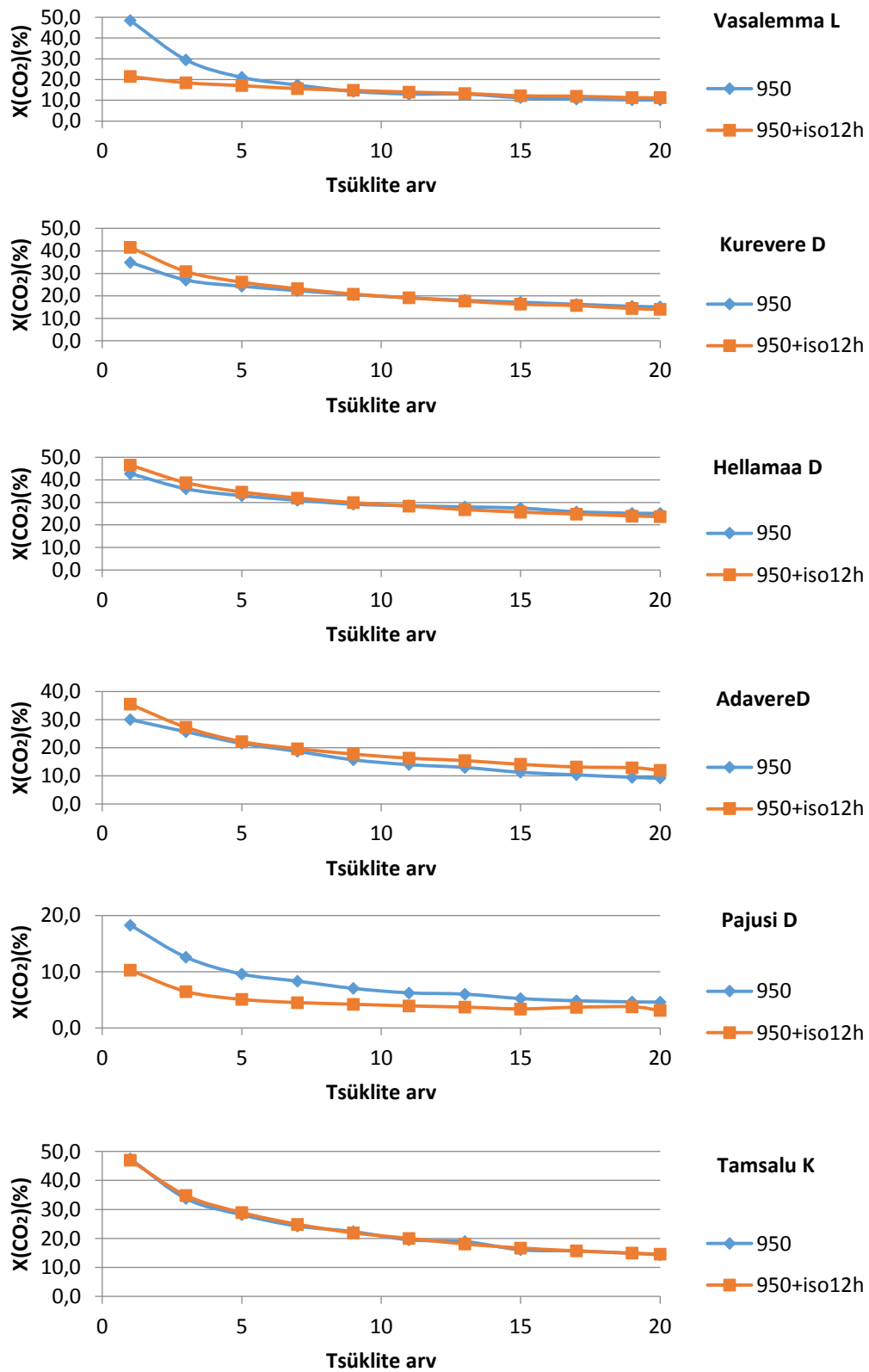
Katseseeriasse valiti 6 proovi – 1 lubjakivi, 4 dolomiiti ning 1 kaldoliit. Antud eksperimenti on sarnastes tingimustes läbi viidud põhiliselt lubjakiviga, mistõttu ei ole teada dolomiidi käitumine eelkuumutamisele. Kõikide proovidega teostati kaks katset. Esimese eksperimendi käigus teostati 20 järjestikust CaCO<sub>3</sub> lagunemis-sidumistsüklit temperatuurivahemikus 500°C-950°C. Lähtudes töö esimese katseseeria järeldusest on nii lagunemis- kui ka sidumiskiiruse valikul võetud optimaalne kiirus 20K/min. Teise katse puhul teostati samade katsetingimuste juures eelnevalt proovi isotermiline töötlemine 950°C juures 12h. Saadud tulemused on kajastatud tabelis 4.1 ja joonisel 4.4.

**Tabel 4.1. Sidumisvõime muutused eelkuumutusega ja eelkuumutamisetä**

Tsüklite arv	Lubjakivi				Dolomiit						Kaldoliit	
	Vasalemma		Kurevere		Hellamaa		Adavere		Pajusi		Tamsalu	
	950	950+iso12h	950	950+iso12h	950	950+iso12h	950	950+iso12h	950	950+iso12h	950	950+iso12h
1	48,4	21,4	34,9	41,6	42,9	46,6	30,0	35,5	18,3	10,3	47,5	46,9
3	29,5	18,4	27,0	30,9	36,1	38,8	25,7	27,3	12,6	6,5	33,7	34,8
5	21,0	17,1	24,3	26,1	33,0	34,7	21,5	22,2	9,6	5,1	28,2	28,9
7	17,3	15,6	22,4	23,2	31,0	32,0	18,7	19,7	8,3	4,5	24,3	24,9
9	14,3	14,7	20,5	20,8	29,2	29,9	15,7	17,8	7,0	4,2	22,4	21,9
11	13,0	13,9	19,2	19,1	28,5	28,4	14,0	16,3	6,2	3,9	19,5	20,0
13	13,0	13,3	18,0	17,7	28,0	26,8	13,0	15,4	6,0	3,7	18,9	18,1
15	11,2	12,2	17,2	16,3	27,5	25,7	11,3	14,1	5,2	3,4	16,1	16,7
17	10,6	11,9	16,3	15,7	25,8	24,8	10,4	13,2	4,8	3,7	15,7	15,7
19	10,2	11,3	15,4	14,4	25,2	24,0	9,5	12,9	4,6	3,8	14,8	14,9
20	10,1	11,2	15,1	14,0	25,2	23,7	9,2	12,0	4,6	3,1	14,4	14,6
X11/X1	0,268	0,650	0,549	0,460	0,666	0,609	0,466	0,460	0,341	0,381	0,411	0,426
X20/X11	0,777	0,804	0,788	0,732	0,883	0,835	0,657	0,736	0,739	0,793	0,738	0,730
SM11	5,4	6,0	8,6	8,4	13,1	13,0	3,1	3,6	2,2	1,4	9,0	9,2

Lubjakivi näitas sarnast käitumist varem kirjanduses avaldatud tulemustega. Esimestes tsüklites on eelkuumutatud proovil tunduvalt väiksem sidumisaste võrreldes töötlemata prooviga. Samas on eelkuumutatud lubjakivi tsüklite arvu suurenedes termiliselt vastupidavam kuna sidumisvõime väheneb aeglasemalt kui algproovil (50% vs 80%). See vastab oletusele, et kuumutamise käigus on CaO nõ. skelett sorbendis kõvenenud, fikseerunud ning esialgsed väikesed poorid on kokku paakunud ja edasistes tsüklites enam sorbendi struktuur oluliselt ei muutu. Samas jäi sidumisaste hilisemates tsüklites ikkagi samale tasemele võrreldes eelkuumutamata prooviga.

Dolomiitide korral on tulemus teistsugune. Kurevere dolomiidi ja Hellamaa dolomiidi puhul, mis on oma omadustelt klassikalised dolomiidid, on eelkuumutamise mõju esimeste tsüklite puhul vastupidine lubjakivile. Esimestes tsüklites on sorbentide sidumisvõime mõnevõrra parem kui eelkuumutamata proovidel. Seda võib põhjendada MgO sisaldusega eelkuumutatud proovis, mis stabiliseerib tekkivat CaO skeletti. Kurevere dolomiit on oma sidumisvõimekuse poolest veidi madalam kui Hellamaa. Seda võib põhjendada veidi suurema lahustamatu jäägi sisaldusega, mis pärsib CO<sub>2</sub> sidumist. Sidumisastme vähenemine tsüklite arvu suurenedes on samas mõlemal eelkuumutatud proovil suurem võrreldes töötlemata sorbentidega, mistõttu on alates üheksandast tsüklist näha, et eelkuumutatud sorbendid omavad sarnast sidumisvõimet algsorbentidega.



Joonis 4.4. Proovide sidumisvõimekus pikkades tsüklites eelkuumutamise ja eelkuumutamiseta

Adavere dolomiit sarnaneb oma käitumiselt pikkades tsüklites tavalisele dolomiidile. Küll on aga näha, et peale eelkuumutamist on igas tsüklis proovi süsihappegaasi sidumisvõime suurem kui töötlemata proovil.

Pajusi dolomiit on kõikidest siin kasutatud proovidest kõige madalama sidumisvõimega. Seda võib põhjendada asjaoluga, et proovis on palju lahustumatut jääki. Tegemist ongi pigem kaevandusjäägiga. On ka teada, et lisandite suur sisaldus tingib juba suhteliselt madalatel temperatuuridel sulafaasi moodustumist, mis sulgeb poorid ja takistab CO<sub>2</sub> difusiooni osakestes. Eelkuumutamine tekitab sidumisvõime muutuste osas sarnase pildi lubjakivile.

Tamsalu kaldoliit on oma omadustelt lubjakivi ja dolomiidi vahepealne. Tsüklilise sidumis-lagunemisprotsessi käigus näitab proov sarnaseid sidumisnäitajaid lubjakivile. Eelkuumutamine sidumisvõimet praktiliselt ei mõjutanud.

Antud katseseeria käigus leiti, et katsetingimuste (20 sidumis- ja lagunemistsüklit, järjestikune kuumutamine-jahutamine, gaasisegu 60%CO<sub>2</sub>/40%Ar, lagunemine 950°C, eelkuumutamine 12h 950°C) puhul on näha, et eelkuumutamine stabiliseerib sorbenti, kus on MgO sisaldus väike. MgO suurem sisaldus proovis, kus on vähe lahustumatut jääki mõjub termilise töötlemise käigus proovi struktuuri tugevdavalt ja termilist püsivust tõstvalt. Tamsalu kaldoliidi näitel võib eeldada, et antud tingimustel ei mõju eelkuumutamine kui sorbendis on CaO ja MgO massisuhe väiksem kui 5,3.

#### **4.4 Hellamaa dolomiidi ja Vasalemma lubjakivi SEM analüüs**

Sorbentide SEM analüüs teostati eesmärgiga uurida eelkuumutamise mõju dolomiitidele ja lubjakividele ning jälgida muutusi nende osakeste pinnastruktuuris. Analüüsiks valiti Hellamaa dolomiit (algproov, S1, S1 eelkuumutamise, S20 ja S20 eelkuumutamise) ning Vasalemma lubjakivi (algproov, S1 ja S1 eelkuumutamise). SEM fotod on toodud lisades (Lisa 2 ja Lisa 3).

Hellamaa dolomiidi puhul (vt. Lisa 2) on algproov suhteliselt ühtlase struktuuriga ning mikroskaalas ei võimalik poore eristada. Kui võrrelda esimest sidumist (S1) ja eelkuumutamise esimest sidumist ( $950^{\circ}\text{C}+\text{S1}$ ), siis S1 puhul on näha nanoskaalasse jäävaid poore. Peale eelkuumutamist esimese sidumise puhul on struktuur sarnane, kuigi on tekkinud üksikuid mikroskaalas poore, kuna CaO osakesed hakkavad arvatavalt paakuma. 20. sidumise (S20) ja eelkuumutamise 20. sidumise ( $950^{\circ}\text{C}+\text{S20}$ ) korral on märgata vähesel määral mikropooride juurde tekkimist.

Vasalemma lubjakivi puhul (vt. Lisa 3) on algproov ühtlase struktuuriga ning poore antud lahutusvõimega märgata pole. Peale esimest sidumist (S1) on pinnale tekkinud rohkem visuaalselt hinnatavaid poore. Peale eelkuumutamist ja esimest sidumist ( $950^{\circ}\text{C}+\text{S1}$ ) on struktuur muutunud. Näha on lubjakividele iseloomulik suurte pooridega käsnyas struktuur, mis tavaliselt kaltsiidi lagunemisel moodustub. Need suured poorid pole ka sidumisel kinni kasvanud..

Sooritatud analüüs näitas, et lubjakivi ja dolomiidi osakeste pinnastruktuurid käituvad termilistes katsetes erinevalt. Isotermilisel kuumutamisel pika aja jooksul kõrgemal temperatuuril paakuvad CaO osakesed ja lisandid soodustavad ka märgataval hulgal sulafaasi teket, kuid dolomiidi puhul võib eeldada, et MgO moodustab sorbendi struktuuris püsiva nõ. skeleti, mis takistab CaO osakeste paakumist ja võimaldab  $\text{CO}_2$  jätkuvat difusiooni. Antud oletuse edasi uurimiseks tuleb laiendada SEM analüüsi erineva MgO ja CaO sisaldusega lubimaterjalidele, mille suurendus võimaldaks näha nanoskaalas olevaid struktuure.

#### **4.5 Lubjakivi lagunemise termodünaamiline analüüs**

Programmi HSC Chemistry 8.1 ja selles sisalduva andmebaasi abil teostati termodünaamiline analüüs eesmärgiga hinnata peamiste komponentide sisaldus tasakaalusegus, nende sisalduse võimalikud muutused sõltuvalt temperatuurist ning võrrelda neid sisaldusi õhus põletamise ja hapnikus põletamise mudeltingimuste juures. Vastavad gaasifaasi koostised olid arvutatud Tallinna Tehnikaülikooli

Anorgaaniliste Materjalide Teaduslaboratooriumis Aspen Plus modelleerimistarkvara kasutades, kuid need pole veel publitseeritud.

Selleks, et hinnata kuidas mõjutab tasakaalusegu koostist ringlev, osaliselt reageerinud sorbent, teostati arvutused nii tüüpilise koostisega töötlemata/värske lubjakivi kui pikkades tsüklites ringleva osaliselt sidumisvõime kaotanud sorbendi (katsetes määratud CaO, MgO ja CaCO<sub>3</sub> sisaldusi eri tsüklites aluseks võttes) koostisest. Saadud tulemused on kujutatud joonistel 4.5, 4.6 ja 4.7

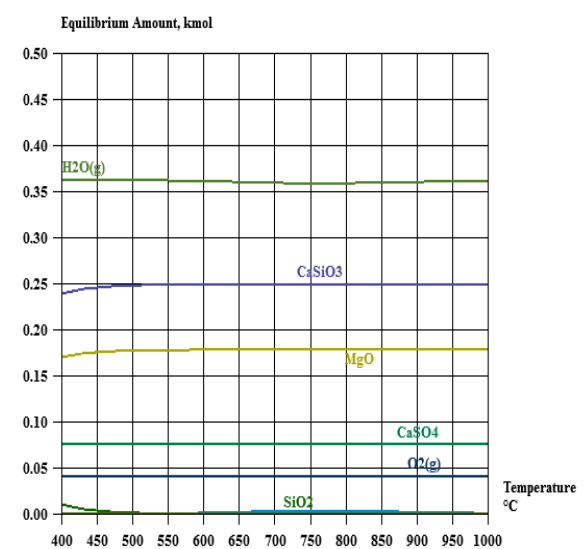
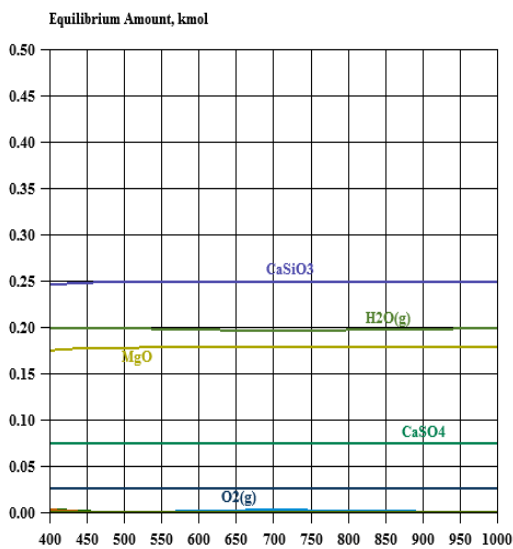
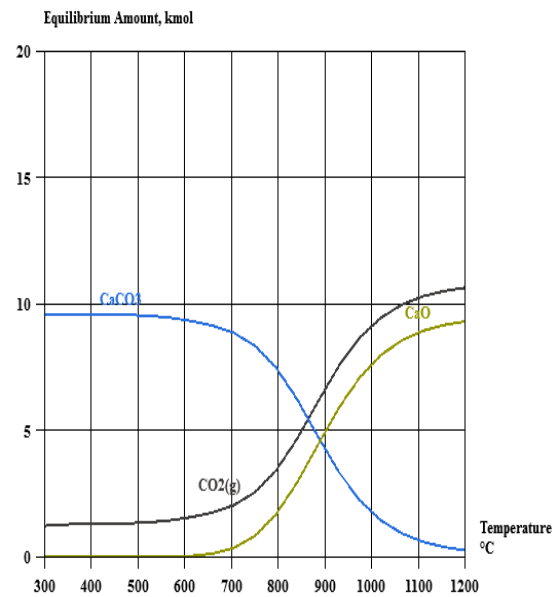
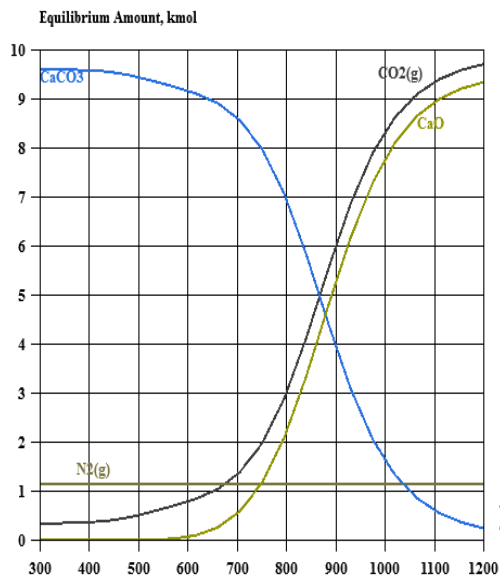
Jooniselt 4.5. on näha, et õhus põletamise puhul algab CaCO<sub>3</sub> lagunemine madalamal temperatuuril (400°C vs 500°C). Samas mõlema põletamise meetodi puhul on näha, et kaltsiumkarbonaat ei lagune täielikult isegi 1200°C juures ning SO<sub>2</sub> on uuritud temperatuurivahemikus püsivalt seotud tahkesse faasi CaSO<sub>4</sub>-na.

Jooniselt 4.6 selgub, et peale viiendat tsüklit toimivas lagunemises on võrreldes töötlemata lubjakiviga CaCO<sub>3</sub> lagunemise alguse temperatuur nihkunud 700°C juurde õhus põletamisel ja 800°C juurde hapnikus põletamisel. Olulise komponendina on süsteemis madalamal temperatuuril näha Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, mis on täielikult kadunud 800°C juures ning tekkinud on CaSiO<sub>3</sub>. See viitab sekundaarsetele reaktsioonidele lagunemisel tekkiva vaba CaO ja kvartsi vahel, mis võivad vähendada sorbendi CO<sub>2</sub> sidumise võimet. Lisaks on süsteemis rohkem kaltsiumhüdroksiidi, mis hakkab lagunema 500°C juures, kuid on süsteemis vähesel hulgal kuni suhteliselt kõrgete temperatuurideni.

Joonisel 4.7. on näha, et kui tahke faasina kasutada 20. sidumise läbinud lubjakivi, erinevad tulemused 5. sidumise tulemustest ainult tekkivate ühendite koguse poolest.

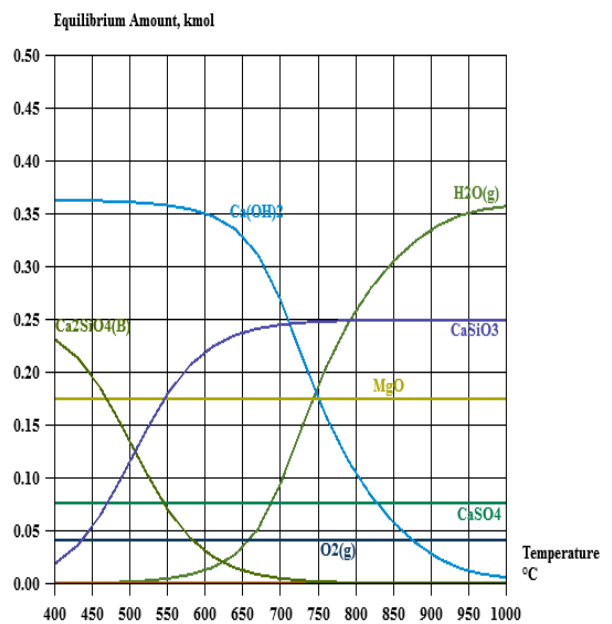
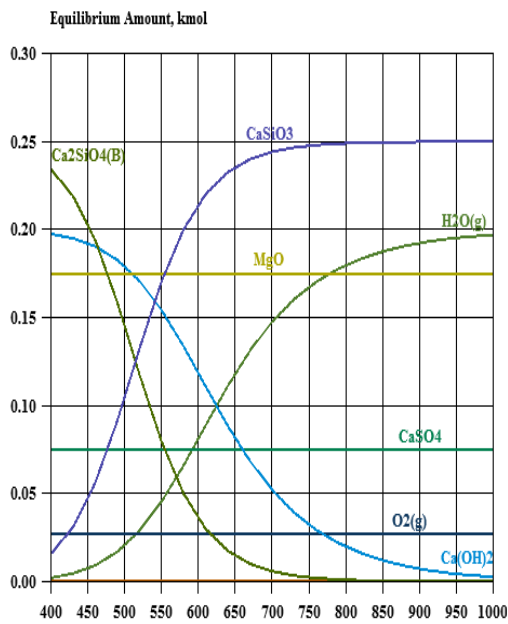
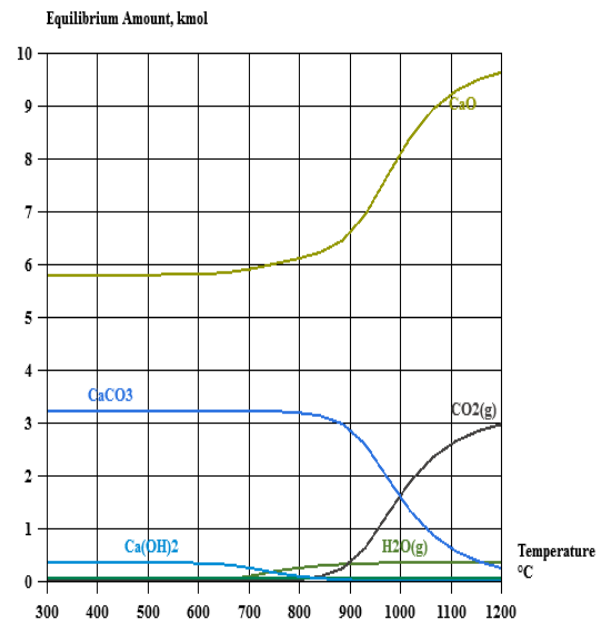
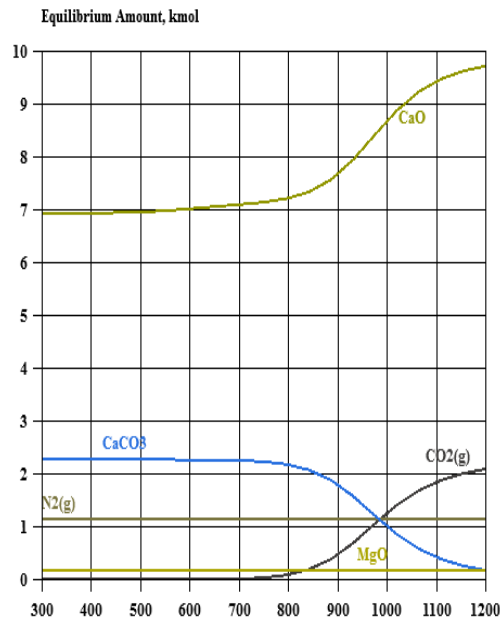
Teostatud termodünaamilistest arvutustest, milles võrreldi õhus ning hapnikus põletamist, võib järeldada, et lubjakivi tsüklilisel CO<sub>2</sub> sidumisel on peamised komponendid tasakaalus samad, erinevad mõnevõrra nende hulgad segus. CaCO<sub>3</sub> lagunemine ei ole lõpuni jõudnud 1200°C juures. Reaalsetes katsetes üritatakse võimaluse korral nii kõrget temperatuuri vältida, kuid siis ei pruugi CaCO<sub>3</sub> ka kaltsinaatoris täielikult laguneda, mis vähendab sorbendi sidumisvõimet. Oluline on

veel märkida, et kuna antud arvutustulemused lähtuvad kaltsinaatoris toimuvatest protsessidest, siis  $\text{SO}_2$  jäi seotuks kaltsiumsulfaati isegi temperatuurini  $1200^\circ\text{C}$ , mis ühelt poolt vähendab vaba  $\text{CaO}$  hulka, aga teisalt piirab  $\text{SO}_2$  emissiooni. Lisaks võib veel mainida, et  $\text{MgO}$  ei osale  $\text{CO}_2$  sidumises, vaid on püsiv temperatuurivahemikus  $500^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ .

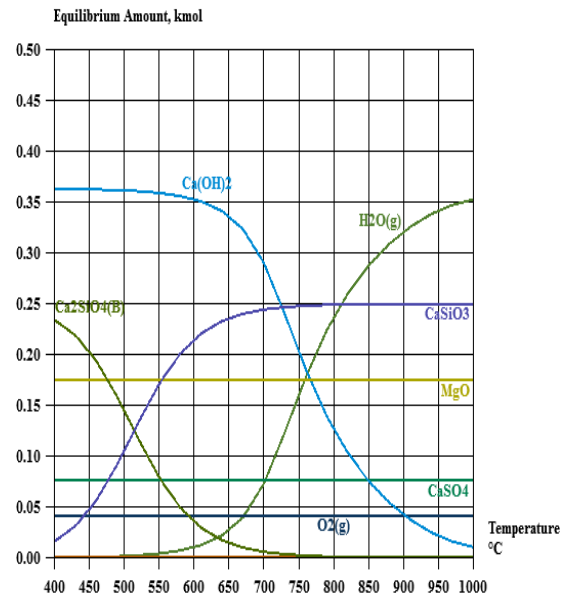
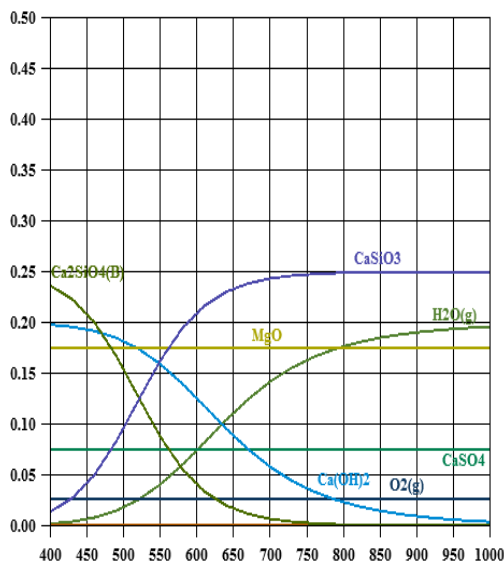
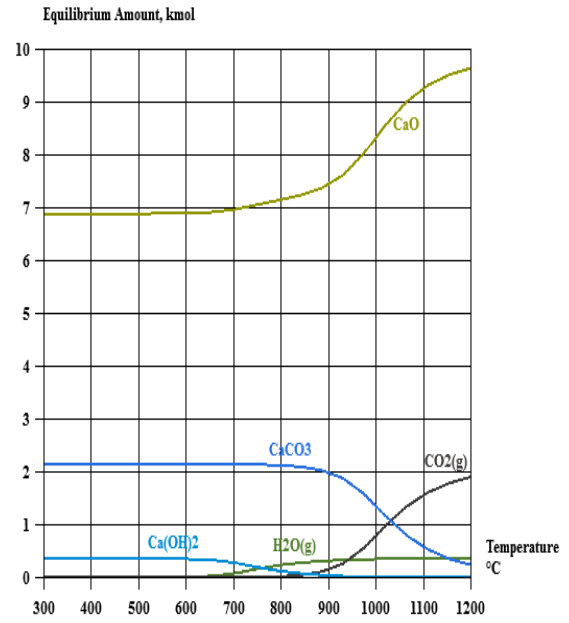
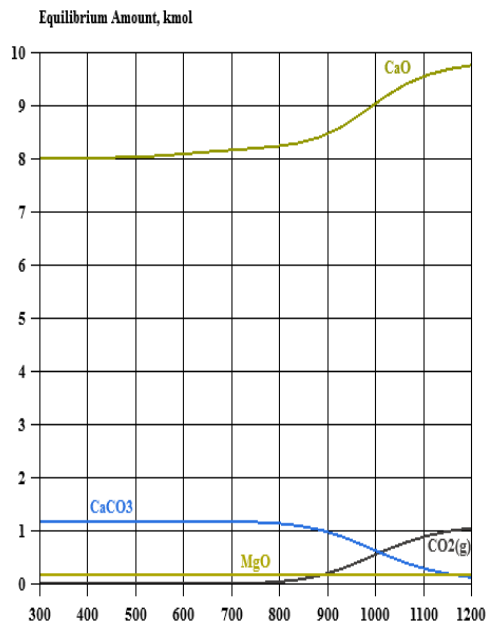


Joonis 4.5. Tahke faasi tasakaalulised koostised termodünaamilise arvutuse järgi algproovis. Vasakul õhus põletamine, paremal hapnikus põletamine.





Joonis 4.6. Tahke faasi tasakaalulised koostised termodünaamilise arvutuse järgi peale S5. Vasakul õhus põletamine, paremal hapnikus põletamine



Joonis 4.7. Tahke faasi tasakaalulised koostised termodünaamilise arvutuse järgi peale S20. Vasakul õhus põletamine, paremal hapnikus põletamine

## KOKKUVÕTE

CO<sub>2</sub> emissiooni vähendamiseks atmosfääri on arendamisel erinevaid meetodeid. Ühe tehnoloogiana, mida on uuritud juba mõnda aega, on välja pakutud põletamisjärgne süsihappegaasi kinnipüüdmine CO<sub>2</sub> tsüklilise sidumisega. Käesoleva magistritöö käigus uuriti Eesti lubjakivide ja dolomiitide süsihappegaasi sidumise võimet ja selle muutusi CO<sub>2</sub> tsüklilise sidumise protsessis nn. karbonaator-kaltsinaator süsteemis.

Kasutades dünaamilist termilist analüüsi hinnati kuidas mõjutab temperatuuri muutmise kiirus ja sellega seotud viibimisaeg kõrgematel ja madalamatel temperatuuridel nende sorbentide CO<sub>2</sub> sidumise ulatust. Näidati, et kiirustel 10-25K/min olid süsihappegaasi sidumisastmed praktiliselt samad. Suuremate kiiruste puhul jäi tekkinud CaCO<sub>3</sub> kaltsinaatori temperatuuril täielikult lagunemata ja vähenesid ka sidumisastmed madalamatel temperatuuridel.

Leiti optimaalne temperatuur CaCO<sub>3</sub> lagundamiseks. Sobivaimaks osutus 950°C, sest sellel temperatuuril toimus täielik sorbendis sisalduva CaCO<sub>3</sub> lagunemine ning proov oli küllalt vähe aega eksponeeritud kõrgel temperatuuril, millega välditi CaO paakumist ja sulafaaside teket, mis sulgeb sidumiseks sobivad poorid. Kuna reaalses tingimustes peab sorbent vastu pidama palju tsükleid, siis on oluline piirata viibimisaega kõrgetel temperatuuridel.

Põhiliseks probleemiks tsüklilisel CO<sub>2</sub> sidumisel on CaO sisaldavate sorbentide omadus kaotada tsüklite arvu suurenemisel oma sidumisvõimet. Selle mõjutamiseks testiti antud töös ühe võimaliku võttena sorbendi eelkuumutamist, seda eelkõige dolomiitidega, mida varem uuritud pole. Lubjakivide puhul vähenes sidumisvõime nõrgenemine märgatavalt. See-eest esimestes tsüklites olid lubjakivisorbendid

tunduvalt madalama sidumisvõimega. Dolomiidi puhul polnud eelkuumutamise mõju märgatav.

SEM analüüs mikroskaalas näitas, et lubjakivi lagunemisel moodustab suuremate pooridega struktuur ja poorid jäid avatuks ka peale sidumist, kuid näha oli ka sulafaasi teket. Dolomiidi puhul on tekkivad poorid palju väiksemad ning pärast termilist töötlemist on pinnastruktuur sarnane algühendile.

Et hinnata hapnikus-põletamise rakendatavust kaltsinaatoris, kasutades kütusena põlevkivi, viidi läbi termodünaamiline analüüs olulisemate komponentidega gaasifaasis ja tahkes faasis lähtudes nii töötlemata/värskest lubjakivist kui tsüklid läbinud osaliselt reageerinud lubjakivist. Näidati erinevused tasakaalusegude koostises hapnikus põletamisel ning õhus põletamisel. Selgitati tingimused, mis on vajalikud  $\text{CaCO}_3$  täielikuks lagunemiseks.

## RESÜMEE

CO<sub>2</sub> is one of the greenhouse gases, which concentration in atmosphere has the biggest anthropogenic impact on environment. It is mainly emitted from fossil fuel combustion. One method to decrease CO<sub>2</sub> emission into atmosphere is to use a post-combustion capture method called Ca-Looping.

The aim of this research was to find out how the CO<sub>2</sub> capture capacity of Estonian limestones and dolomites changes in numerous CO<sub>2</sub> binding and CaCO<sub>3</sub> decomposition cycles while altering carbonation-calcination conditions.

It was found by thermal analysis methods that temperature changing speed between 10-25K/min and related residence times at higher and lower temperatures does not affect calcination or carbonation process largely. Higher speeds shorten the hold-up time needed for full decomposition of CaCO<sub>3</sub> and, respectively, binding efficiency in carbonator.

It was shown that 950°C is the optimum calcination temperature. At higher temperatures sorbent particles are more affected by sintering and on lower temperatures CaCO<sub>3</sub> does not decompose completely.

Preheating was tested as a promising method to decrease sorbent CO<sub>2</sub> capture decay during the cycles. Preheated limestone showed relatively lower capture efficiency in the first cycles but retained its value in the following cycles. Dolomites, on the contrary, did not show notable differences in binding levels after preheating.

In order to compare oxy-fuel and air combustion of oil shale in the calcinator, thermodynamic calculations were made based on raw and cycled limestone. Equilibrium composition differences were shown depending on calcination temperature.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, 9th ed. CRC Press, 2010.
- [2] “CO2now.” [Online]. Available: <http://www.co2now.org>. [Accessed: 08-May-2015].
- [3] “CO2 emissions from fuel combustion highlights 2014,” Paris, 2014.
- [4] “Trends in global CO2 emissions,” The Hague, 2014.
- [5] B. et. a. Hare, “China, US and EU post-2020 plans reduce projected warming,” 2014.
- [6] “EPA Fact sheet: Clean Power Plan,” 2014.
- [7] “The 2020 climate and energy package.” [Online]. Available: [http://ec.europa.eu/clima/policies/package/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/package/index_en.htm). [Accessed: 10-May-2015].
- [8] R. M. Cuéllar-Franca and A. Azapagic, “Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts,” *J. CO2 Util.*, vol. 9, pp. 82–102, 2014.
- [9] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, and A. Faaij, “Comparative assessment of CO2 capture technologies for carbon-intensive industrial processes,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 87–112, 2012.
- [10] B. Leckner, “Technologies for CO 2 separation,” *Energy Convers.*, pp. 25–35, 1999.
- [11] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang, and P. S. Fennell, “The calcium looping cycle for large-scale CO2 capture,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 260–279, 2010.
- [12] K. Caldeira and M. Akai, “IPCC Special Report on carbon dioxide capture and storage: ocean storage,” p. 6.

- [13] M. Mazzotti, J. Carlos, R. Allam, K. S. Lackner, F. Meunier, E. M. Rubin, J. C. Sanchez, K. Yogo, and R. Zevenhoven, "Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide," *IPCC Spec. Rep. Carbon dioxide Capture Storage*, pp. 319–338, 2005.
- [14] A. Trikkel, "Estonian Calcareous Rocks and Oil Shale Ash as Sorbents for SO<sub>2</sub>," Tallinn Technical University, 2001.
- [15] T. Shimizu, T. HIRAMA, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, "A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO<sub>2</sub> from Combustion Processes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 62–68, 1999.
- [16] G. S. Grasa and J. C. Abanades, "CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 26, pp. 8846–8851, 2006.
- [17] G. Grasa, J. Abanades, M. Alonso, and B. Gonzalez, "Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop," *Chem. Eng. J.*, vol. 137, no. 3, pp. 561–567, Apr. 2008.
- [18] J. Ströhle, A. Galloy, and B. Epple, "Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from coal-fired power plants," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1313–1320, 2009.
- [19] D. Berstad, R. Anantharaman, R. Blom, K. Jordal, and B. Arstad, "NGCC post-combustion CO<sub>2</sub> capture with Ca/carbonate looping: Efficiency dependency on sorbent properties, capture unit performance and process configuration," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 24, pp. 43–53, 2014.
- [20] P. Basinas, Y. Wu, P. Grammelis, E. J. Anthony, J. R. Grace, and C. Jim Lim, "Effect of pressure and gas concentration on CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> capture performance of limestones," *Fuel*, vol. 122, pp. 236–246, 2014.
- [21] J. C. Abanades, M. Alonso, N. Rodríguez, B. González, G. Grasa, and R. Murillo, "Capturing CO<sub>2</sub> from combustion flue gases with a carbonation calcination loop. Experimental results and process development," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1147–1154, Feb. 2009.
- [22] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernández, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, a. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao, and P. S. Fennell, "Carbon capture and storage update," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, p. 130, 2014.

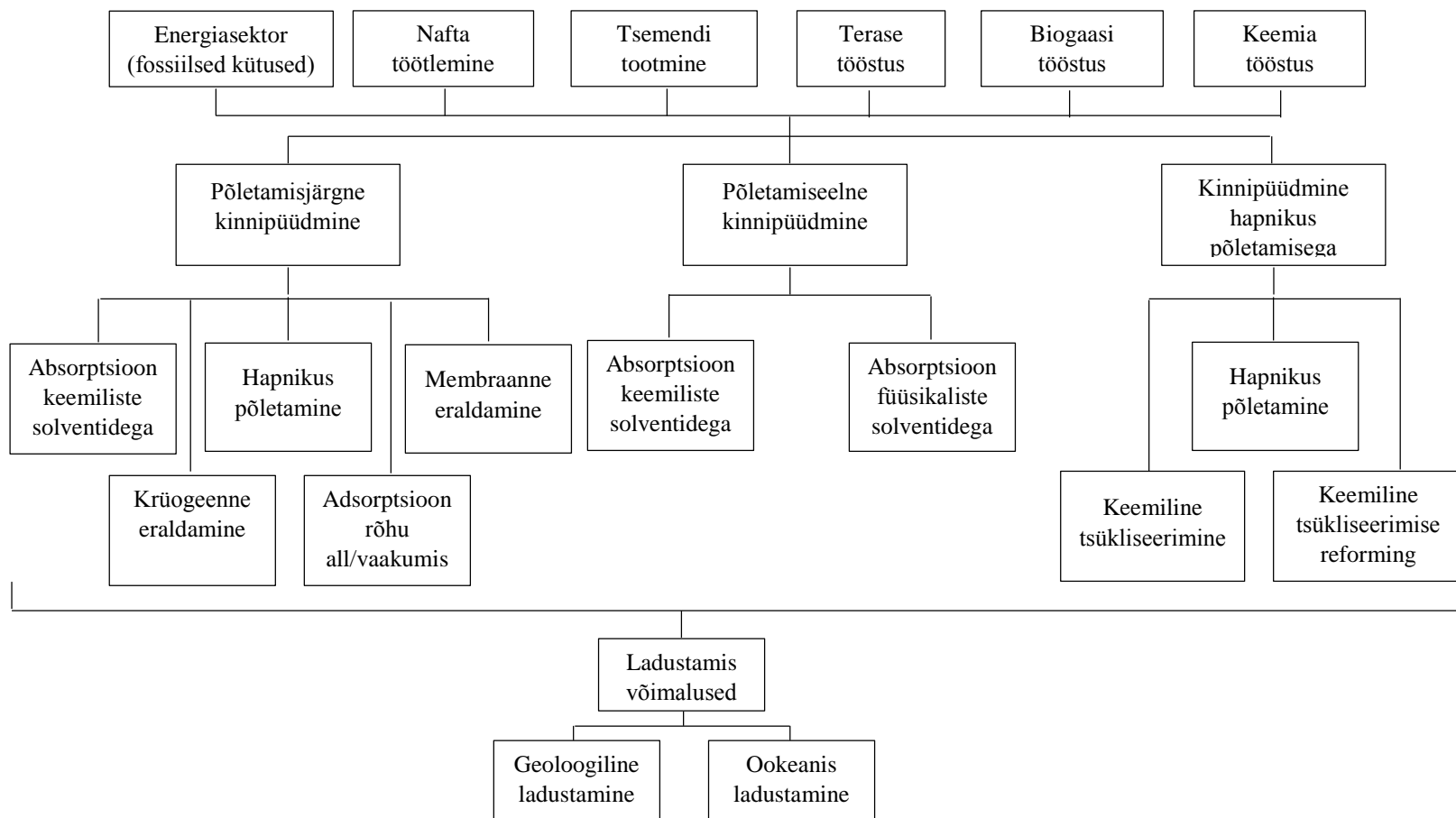
- [23] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, and L. a. Perez-Maqueda, "Ca-looping for postcombustion CO<sub>2</sub> capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone," *Appl. Energy*, vol. 138, pp. 202–215, 2015.
- [24] B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, and T. F. Wall, "Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 283–307, 2005.
- [25] T. Meriste, C. R. Yörük, a. Trikkel, T. Kaljuvee, and R. Kuusik, "TG-FTIR analysis of oxidation kinetics of some solid fuels under oxy-fuel conditions," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 2, pp. 483–489, 2013.
- [26] K. Chrissafis, "MULTICYCLIC STUDY ON THE CARBONATION OF CaO USING DIFFERENT LIMESTONES," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 89, no. 2, pp. 525–529, 2007.
- [27] A. W. D. Hills, "The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 297–320, 1968.
- [28] V. Manovic and E. J. Anthony, "Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO<sub>2</sub> capture looping cycles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 4170–4174, 2008.
- [29] J. Yin, C. Zhang, C. Qin, W. Liu, H. An, G. Chen, and B. Feng, "Reactivation of calcium-based sorbent by water hydration for CO<sub>2</sub> capture," *Chem. Eng. J.*, vol. 198–199, pp. 38–44, 2012.
- [30] J. Blamey, V. Manovic, E. J. Anthony, D. R. Dugwell, and P. S. Fennell, "On steam hydration of CaO-based sorbent cycled for CO<sub>2</sub> capture," *Fuel*, vol. 150, pp. 269–277, 2015.
- [31] B. Arias, G. S. Grasa, and J. C. Abanades, "Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system," *Chem. Eng. J.*, vol. 163, no. 3, pp. 324–330, 2010.
- [32] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, and L. a. Perez-Maqueda, "High and stable Co<sub>2</sub> capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy," *Fuel*, vol. 123, pp. 79–85, 2014.
- [33] A. Antzara, E. Heracleous, and A. a. Lemonidou, "Development of CaO-based Mixed Oxides as Stable Sorbents for Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Via Carbonate Looping," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 2160–2169, 2014.



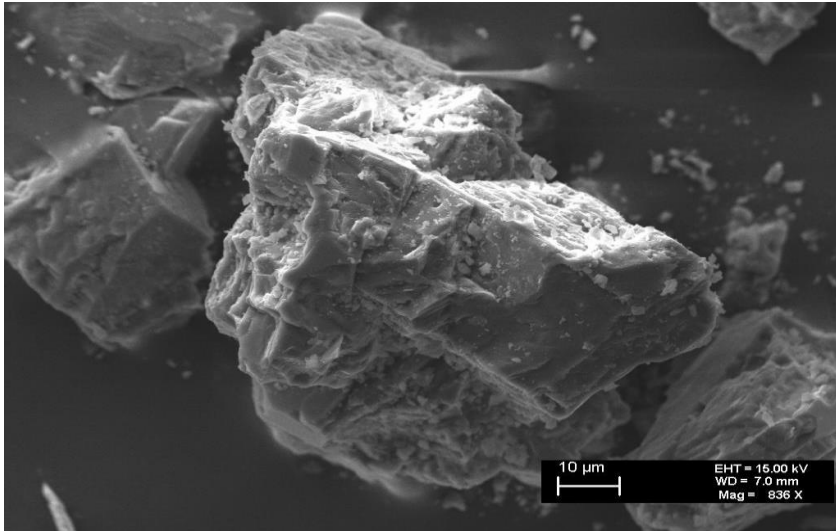
- [34] N. Florin and P. Fennell, "Synthetic CaO-based Sorbent for CO<sub>2</sub> Capture," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 830–838, 2011.
- [35] G. Duelli (Varela), A. Charitos, M. E. Diego, E. Stavroulakis, H. Dieter, and G. Scheffknecht, "Investigations at a 10kWth calcium looping dual fluidized bed facility: Limestone calcination and CO<sub>2</sub> capture under high CO<sub>2</sub> and water vapor atmosphere," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 33, pp. 103–112, 2015.
- [36] H. Dieter, C. Hawthorne, M. Zieba, and G. Scheffknecht, "Progress in Calcium Looping post combustion CO<sub>2</sub> Capture: Successful pilot scale demonstration," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 48–56, 2013.
- [37] a. Sánchez-Biezma, J. Paniagua, L. Diaz, M. Lorenzo, J. Alvarez, D. Martínez, B. Arias, M. E. Diego, and J. C. Abanades, "Testing postcombustion CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 1.7 MW t pilot facility," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 1–8, 2013.
- [38] "Thermographic Analysis A Beginners Guide," *PerkinElmer*, 2010. [Online]. Available: [http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde\\_tgabeginnersguide.pdf](http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf). [Accessed: 18-May-2015].
- [39] "Thermal analysis Service," *Macquarie University*. [Online]. Available: <http://cbms.mq.edu.au/~caf/thermal.html#principle>. [Accessed: 18-May-2015].
- [40] S. Swapp, "Scanning Electron Microscopy (SEM)." [Online]. Available: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html). [Accessed: 18-May-2015].
- [41] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Third. New York: Springer Science + Business Media New York, 2003.
- [42] R. Übner, "Eesti lubjakivi ja dolomiit CO<sub>2</sub> tsüklilises sidumises," Tallinn University of Technology, 2012.
- [43] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, and L. a. Perez-Maqueda, "Constant rate thermal analysis for enhancing the long-term CO<sub>2</sub> capture of CaO at Ca-looping conditions," *Appl. Energy*, vol. 108, pp. 108–120, 2013.
- [44] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, and L. a. Perez-Maqueda, "Role of precalcination and regeneration conditions on postcombustion CO<sub>2</sub> capture in the Ca-looping technology," *Appl. Energy*, vol. 136, pp. 347–356, 2014.

## LISAD

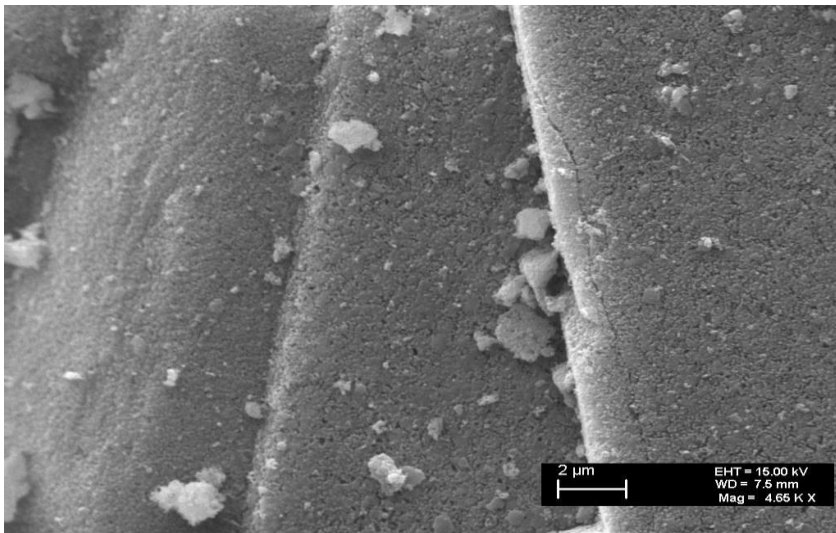
Lisa 1. Erinevad süsiniku kinnipüüdmise ja säilitamise meetodid



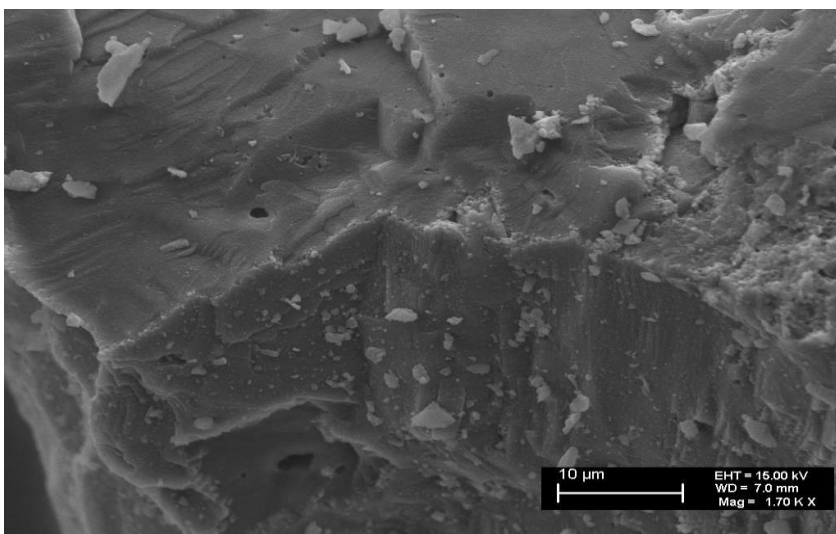
**Lisa 2. Hellamaa dolomiit SEM**



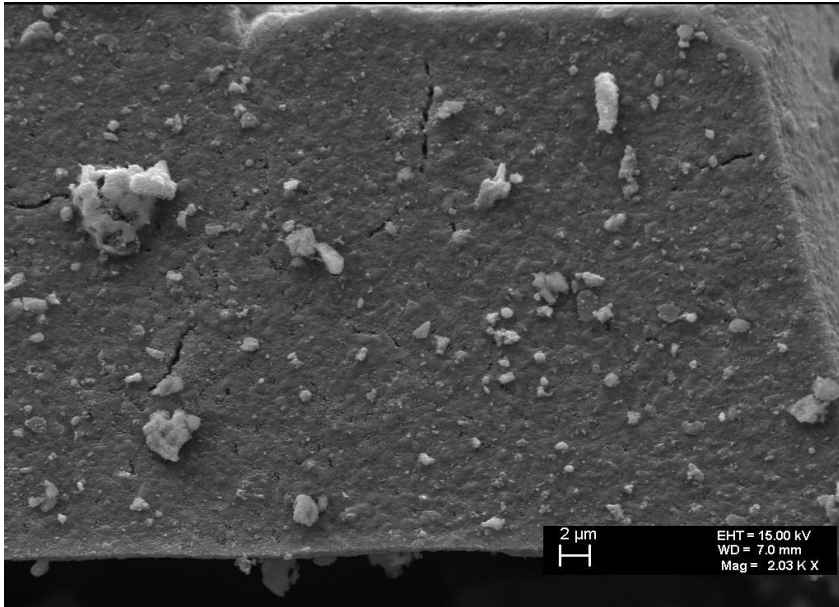
Alproov



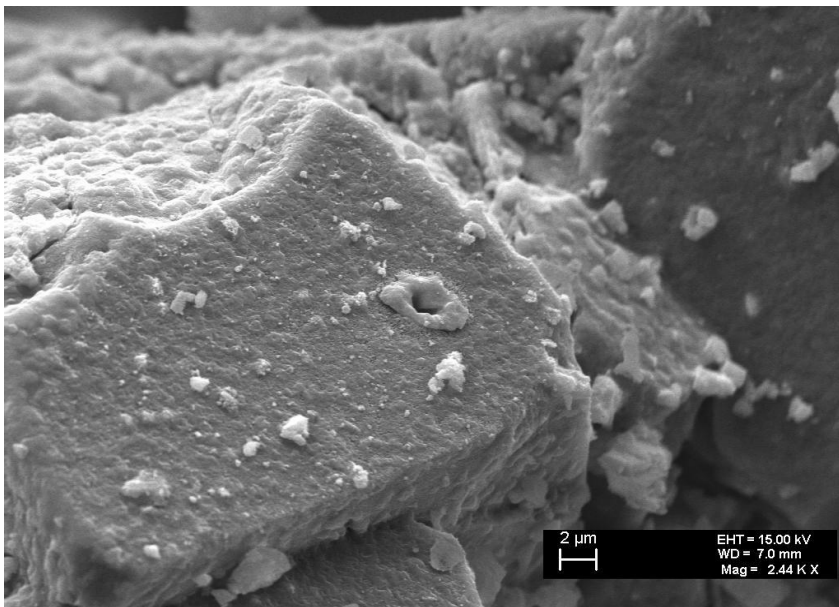
S1



12h 950°C + S1

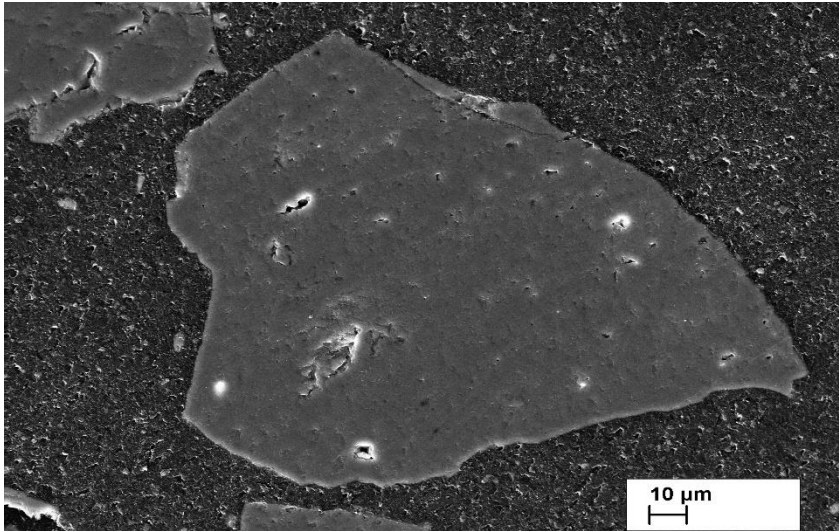


S20

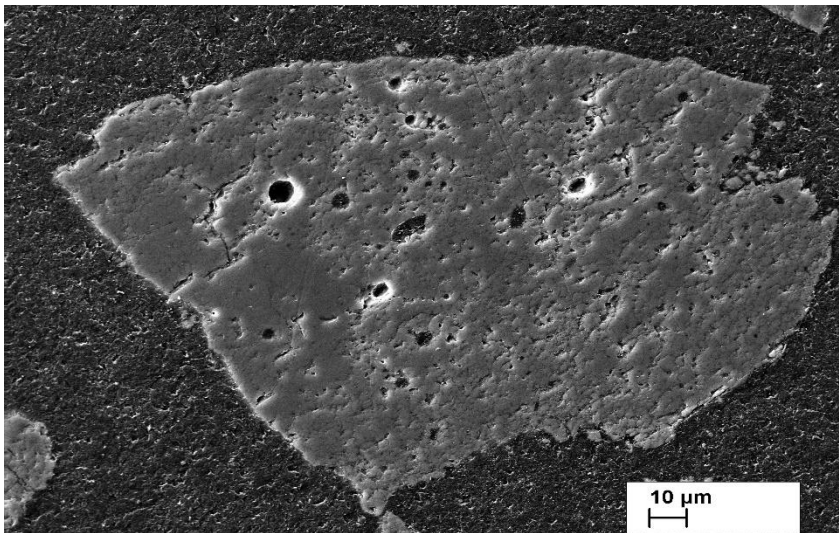


12h 950°C + S20

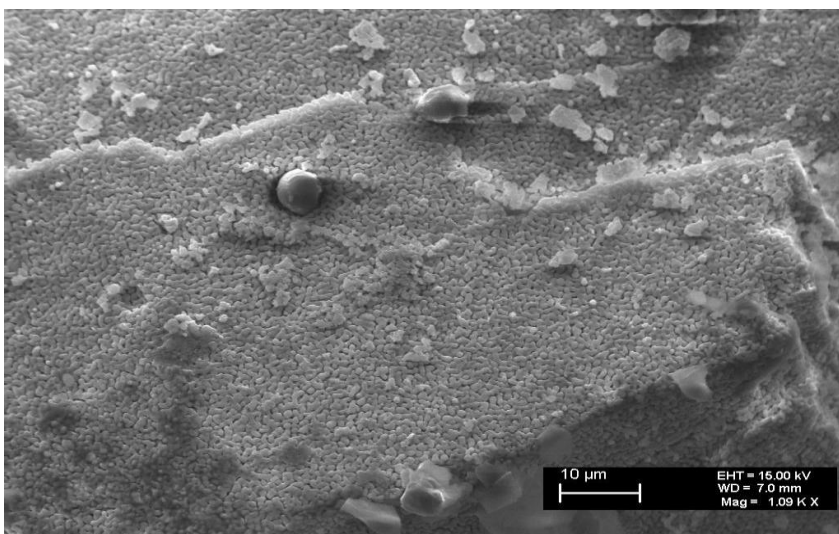
**Lisa 3. Vasalemma lubjakivi SEM**



Alproov



S1



12h 950°C + S1