

## **Förbättrad massöverföring i CLC med hjälp av inerta element**

Jesper Aronsson\*, MSc.

Magnus Rydén, Docent

Energiteknik, Chalmers

*\*Kontaktuppgifter:*

*Energiteknik*

*Hörsalsvägen 7B, 412 96 Göteborg*

*031-772 52 52/070-211 79 18*

*jesper.aronsson@chalmers.se*

### **Sammanfattning**

Kemcyklisk förbränning (chemical-looping combustion, CLC) är en kostnadseffektiv metod för att fånga in koldioxid från kraft- och värmeproduktion från till exempel biomassa.

Tekniken är under utveckling och har testats framgångsrikt i pilotenheter av flera forskningsgrupper i olika länder. Kemcyklisk förbränning använder sig av två reaktorkärl, i form av fluidiserade bäddar med en metalloxid som bäddmaterial, vilket bränsle och luft kan reagera med. Vid nyttjande av biomassa som bränsle frigörs stora mängder brännbar substans i gasform (så kallad flykt). Om denna flykt tillåts bilda stora bubblor riskerar den passera bädden utan att komma i direkt kontakt med metalloxid och kunna reagera med denna. Detta har identifierats som ett problem i labbförsök och antas bli än större när man ser på fullskaliga kraftverk. Syftet med aktuellt projekt är att undersöka en innovativ metod som begränsar bubblornas storlek, för att på så sätt öka kontakten i bädden och därmed omvandla bränslet mer effektivt. Genom att låta keramiska kulor vila i den fluidiserade bädden tror vi det går att bryta bubblorna på ett effektivt sätt, och vi skulle därför vilja undersöka detta mer i detalj genom experiment.

- Negativa utsläpp är möjliga genom att kombinera förbränning av biomassa med CLC
- Erfarenhet finns på labbskala.
- Vid uppskalning riskerar dålig kontakt mellan gas och partiklar att ge låg bränsleomvandling.
- Vår idé är att använda inerta element så som keramiska kulor i reaktorn för att på så sätt förbättra kontakten.
- Vi vill undersöka fenomenet i detalj genom experiment i varmt och kallt tillstånd.

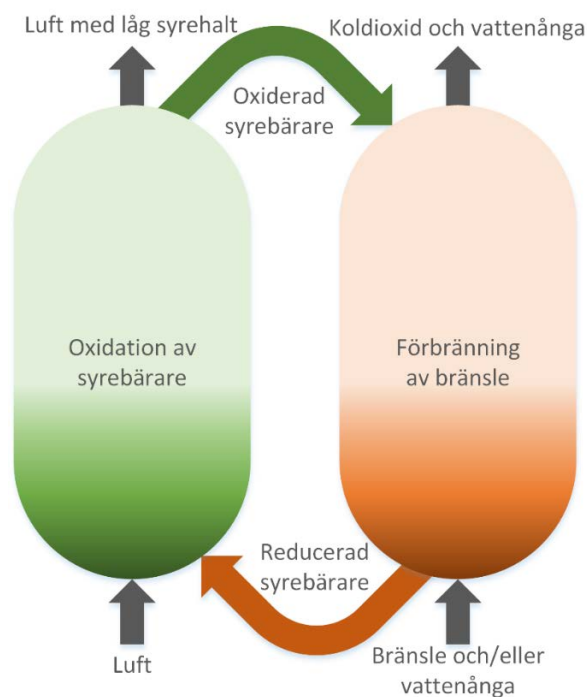
### **Bakgrund och syfte**

Syftet med detta projekt är att lägga grunden för vidare forskning inom negativa CO<sub>2</sub>-utsläpp från förbränning av biomassa genom koldioxidinfångning med kemcyklisk förbränning (Chemical-Looping Combustion, CLC). Resultaten kommer att användas av forskningsgruppen för kemcyklisk förbränning på avdelningen för Energiteknik, Chalmers, för vidareutveckling av processen. Den forskning som kommer att utföras inom projektet är också av generiskt intresse för andra tekniska applikationer som utnyttjar fluidbäddteknik såsom exempelvis förbränning, förgasning, pyrolys, katalys, torkning, frysning med mera.

Kemcyklisk förbränning är en teknik för att avskilja koldioxid vid förbränning av fasta, flytande eller gasformiga bränslen. Det är för närvarande den enda koldioxidavskiljningstekniken som inte kräver utrustning för gasseparation, vilket ger den en

stor potentiell kostnadsfördel. Den uppskattade kostnaden för att avskilja och lagra ett ton CO<sub>2</sub> med CLC är i storleksordningen 200 kronor, att jämföra med i storleksordningen 500 kr för andra tekniker (Lyngfelt & Leckner, 2015). Global erfarenhet av CLC-experiment uppgår till minst 9000 timmar (Lyngfelt, 2014). Chalmers var först i världen att demonstrera CLC i kontinuerlig drift (2003) och står för ungefär hälften av dessa drifttimmar. Pilotanläggningar i storleksordningen 0.5-100 kW dominerar, men enstaka kampanjer i anläggningar upp till 3 MW har också utförts. Enligt Abanades et al. har CLC gått från TRL (technology readiness level) 3 till 6 på en tiogradig skala mellan 2005 och 2015 (Abanades et al., 2015).

I CLC används två sammankopplade fluidiserade bäddar i en reaktoruppsättning mycket lik konventionella CFB (Circulating Fluidized Bed) anläggningar. En pulverformig metalloxid kallad syrebärare, som kan bestå av till exempel avfall från metallindustrier eller naturligt förekommande mineraler, tillåts cirkulera mellan reaktorerna och på så sätt transportera syre mellan dessa (se figur 1). I den större bädden, kallad luftreaktor, oxideras syrebäraren varpå värme frigörs. Den oxiderade syrebäraren transporteras via en cyklon och ett gastätt partikellås till den mindre bränslereaktorn, som utgörs av den andra fluidiserade bädden. I bränslereaktorn tillförs bränsle och, beroende på bränslets tillstånd, ånga eller återcirkulerad koldioxid. Detta skapar en reducerande miljö där bränslet kan reagera med syrebäraren som då reduceras. Syrebäraren transporteras tillbaka till luftreaktorn där den återoxideras och på så sätt sluter cykeln. Ut från bränslereaktorn får man således en ström bestående av främst vattenånga – som lätt kan avskiljas genom kondensering – och koldioxid. Kvävgasen från luften lämnar luftreaktorn och blandas alltså inte med koldioxiden. På så vis kan nästan ren koldioxid erhållas utan energi- och kapitalintensiv gassetparation. Oxider av flera olika övergångsmetaller är möjliga som syrebärare men huvudkandidaterna är järn och mangan, vilka är billiga och tillgängliga och dessutom har begränsad miljöpåverkan. En heltäckande beskrivning av CLC-tekniken och sammanfattning av forskningsläget (så som det var för några år sedan) återfinns i en review-artikel av Adanez et al (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & De Diego, 2012).



Figur 1. Principskiss över kemcyklisk förbränning

Inom forskningsgruppen på Chalmers har framgångsrika försök med bibränslen i form av träkol och träpellets bedrivits. Vissa av dessa försök finns publicerade, se till exempel (Linderholm & Schmitz, 2016; Schmitz & Linderholm, 2016).

Fluidiserade bäddar har använts framgångsrikt i kommersiella kraftverk sedan 1980-talet, inte minst för applikationer med biomassa. Man har då sett att gasbubblor kan växa sig mycket stora i dessa bäddar. För den storleksordning av partiklar som är aktuell för såväl CLC som konventionell förbränning finns ingen känd övre gräns för bubblors storlek och de förväntas därför växa till en storlek av flera meter i diameter med tanke på den betydande bäddhöjd som används. I CLC väntas bottenbäddens höjd vara 3-5 meter eller mer, att jämföra med ca 0.5-1 m vid konventionell förbränning, och bubblorna växer längs bäddens höjd. Hur väl bränsle kan omvandlas i CLC är direkt beroende av kontakt mellan gas och partiklar och det är därför avgörande att bubblornas storlek kan kontrolleras. Detta har tidigare visats genom modellering (Aronsson, Pallarès, & Lyngfelt, 2017).

### **Lösningsförslag**

Genom att introducera keramiska element i form av kulor (eller andra packningsmaterial) i bädden kan bubblornas storlek begränsas samtidigt som syrebäraren, bränslet och gasen tillåts röra sig genom de hålrum som bildas mellan kulorna. Kulorna är tillräckligt stora för att inte fluidisera och bildar en struktur som bärs upp av reaktorbottnen. Kulorna behöver alltså inte fästas i reaktorn och är då inte känsliga för spänningar från termisk expansion av reaktorn. Keramiken är inert och värmetålig och förväntas slitas betydligt mindre än om metall hade använts.

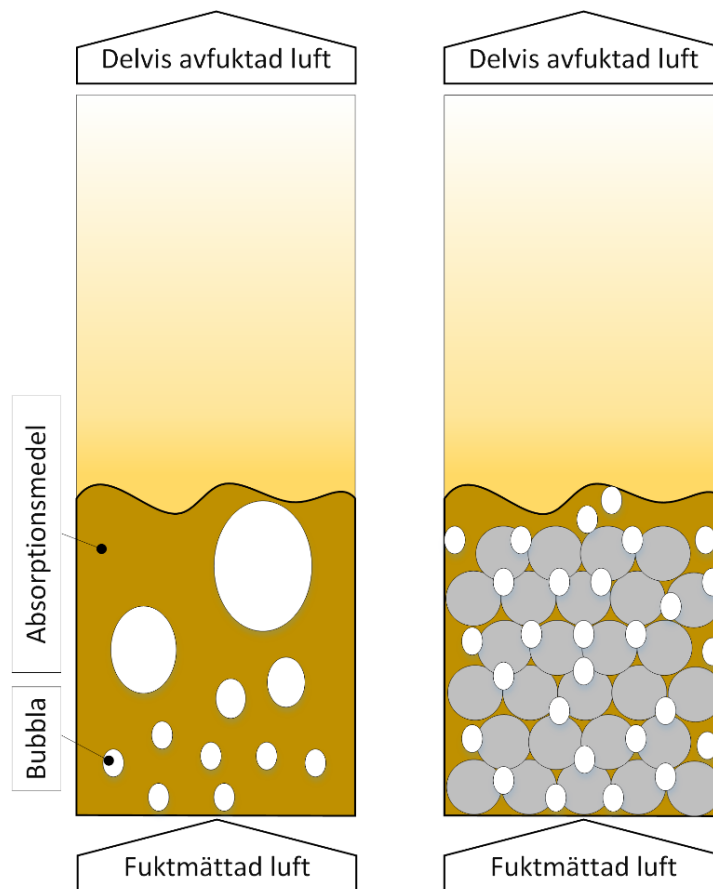
Metoden har undersökts tidigare inom andra applikationsområden, men mycket litet har publicerats sedan 1960-talet. Den kallades då för ”fluidized-packed bed” av John D. Gabor som undersökte den i samband med fluorering av uran, se t.ex. (Gabor & Mecham, 1965). Syftet med Gabors undersökningar var att transportera värme, och inte att begränsa bubbelstorlek eller öka kontakt mellan gas och partiklar. Det finns därför mycket att vinna på ytterligare undersökningar med fokus på CLC. På grund av bristen på aktuell forskning inom området kan resultaten också vara av generiskt intresse för andra applikationer som utnyttjar eller kan tänkas utnyttja fluidisering i framtiden.

### **Metod**

På avdelningen för Energiteknik på Chalmers finns ett laboratorium med flera CLC-reaktorer i olika storlek för både fasta och gasformiga bränslen. Vår största anläggning har en bränsleeffekt på 100 kW och den minsta 300 W. Vi har inom gruppen flera tusen timmars erfarenhet av att bruka de här anläggningarna och avser därför att använda en eller flera av dem till det här projektet. Vi har även erfarenhet av kallflödesexperiment som kan användas för att undersöka fluiddynamik och massöverföring vid rumstemperatur.

Vi avser att köpa in och introducera keramiska kulor, t.ex. av typen Duranit tillverkade av VFF, i våra kalla och varma anläggningar. Effekten kan karaktäriseras i detalj genom kallflödesexperiment. Figur 2 visar ett förslag på en analysmetod där ett absorptionsmedel utsätts för luft mättad med fukt. Hur mycket fukt som övergår till absorptionsmedlet kommer stå i direkt relation till hur effektiv masstransporten är i reaktorn. Detta kan mätas genom att jämföra partiklarnas vikt före, under och efter experimentet. Genom att jämföra resultaten med och utan kulor i bädden kan effekten utvärderas. Detta är bara en av de mätmetoder som

kan användas. Vi kan med befintlig utrustning, så som trycksensorer och optiska sonder, även mäta flera andra bubbelkaraktäristika.



Figur 2. Schematisk bild av experiment i kallt tillstånd, utan respektive med inerta element

I de varma anläggningarna kan vi med hjälp av vår analysutrustning direkt se om bränsleomvandlingen påverkas. Analyser i varmt tillstånd medför ett stort merarbete i form av underhåll av utrustning och kommer därför att begränsas till ett fåtal experiment.

Experimenten planeras för enkelhets skull att utföras i en anläggning med gasformigt bränsle, men är ändå mycket relevant i förhållande till fasta biobränslen. Detta på grund av att den stora mängd brännbar substans i gasform (ca 70-80% av massan) som frigörs vid förbränningen utsätts för likadana förhållanden som gasen vid de tilltänkta experimenten.

Experimenten kommer avgränsas till att använda befintliga varma anläggningar och, om möjligt, befintliga kallflödesmodeller. Vidare kommer endast beprövade bränslen och syrebärare att användas.

### Tids- och resursplan

En tidsplan presenteras i tabell 1. Projektet väntas löpa över 6 månaders tid och uppta en personalresurs om 60% fördelat på en person. Exakt startdatum är ännu inte satt och tabell 1 är att se som preliminär.

Tabell 1. Tids- och resursplan

Datum	Personalresurs	Uppgift
2017-07-01	60%	Projektets början
	60%	Framtagande av plan för experiment
2017-08-01	60%	Modifikation av befintlig utrustning
2017-09-01	60%	Experiment i kallt tillstånd
2017-10-01	60%	Analys av experimentdata från kallmodellförsök
2017-11-01	60%	Experiment med gas i varmt tillstånd
2017-12-01	60%	Analys av experimentdata, rapportering
2017-12-31	60%	Projektet avslutas

### Värdering av nytta för Göteborg Energi

För att möta det mål på global höjning av medeltemperatur om maximalt 2°C som satts upp och ratificerats i klimatförhandlingar (UNFCCC, 2015) behöver vi gå mot ett fossilfritt samhälle. Forskning har visat att negativa utsläpp genom biobaserad CCS kan vara ett kraftfullt verktyg för att nå de mål som satts upp, både på en europeisk (Solano Rodriguez, Drummond, & Ekins, 2016) och en västsvensk (Kjärstad & Johnsson, 2016) skala. För en kraft- och värmeproducent som Göteborg Energi är vår forskning därför av kritiskt intresse. Kemcyklisk förbränning är den teknik, av de få som kan användas för negativa koldioxidutsläpp, som visar störst potential för låg kostnad och hög energieffektivitet. För att i framtiden möjliggöra produktion av elektricitet och värme från biomassa i storskaliga anläggningar är denna forskning en nödvändighet.

Göteborg Energi har tidigare visat intresse för negativa emissioner och vår forskning. Göteborg Energi deltar som partner i det nyligen beviljade "OxyCar-FBC" projektet, vilket finansieras av EU via Era-Net bioenergy och Energimyndigheten. Detta projekt behandlar kemcyklisk förbränning av biomassa liksom den relaterade fluidbäddtekniken Oxygen Carrier Aided Combustion (OCAC) av biomassa. Göteborg Energis roll i detta projekt är att utvärdera förutsättningarna för att använda sin fluidbäddanläggning Sävenäsverket HP3 för den sistnämnda av dessa tekniker och eventuellt demonstrera den i full skala. Göteborg Energi är också representerade i styrgruppen för det nordiska flaggskeppsprojektet "Negative CO<sub>2</sub>", vilket specifikt handlar om CLC med biomassa för att generera negativa CO<sub>2</sub>-emissioner.

### Rapportering och information

Utöver rapport till Göteborg Energi föreslås disseminering ske genom publikation av resultaten vid en vetenskaplig konferens eller i peer-granskad vetenskaplig tidskrift. Vid publikation i tidskrift kommer open access principen tillämpas, om möjligt, för att förenkla för allmänheten att få tillgång till resultaten. En populärvetenskaplig sammanfattning kommer även att författas med syfte att lättare kunna kommunicera resultaten till personer som inte är insatta i det aktuella forskningsområdet.

### Bibliografi

Abanades, J. C., Arias, B., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Wiley, D. E., Li, H., ... Brandani, S. (2015, October 1). Emerging CO<sub>2</sub> capture systems. Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.018>

- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & De Diego, L. F. (2012, April). Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. <http://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
- Aronsson, J., Pallarès, D., & Lyngfelt, A. (2017). Modeling and scale analysis of gaseous fuel reactors in chemical looping combustion systems (accepted for publication). *Particuology*, *To be anno*.
- Gabor, J. D., & Mecham, W. J. (1965). *ENGINEERING DEVELOPMENT OF FLUID-BED FLOURIDE VOLATILITY PROCESSES. PART 4. FLUIDIZED-PACKED BEDS: STUDIES OF HEAT TRANSFER, SOLIDS-GAS MIXING, AND ELUTRIATION*. Argonne, IL (United States). Retrieved from <http://www.osti.gov/servlets/purl/4588288/>
- Kjärstad, J., & Johnsson, F. (2016). The role of biomass to replace fossil fuels in a regional energy system: The case of west Sweden. *Thermal Science*, *20*(4), 1023–1036. <http://doi.org/10.2298/TSCI151216113K>
- Linderholm, C., & Schmitz, M. (2016). Chemical-looping combustion of solid fuels in a 100 kW dual circulating fluidized bed system using iron ore as oxygen carrier, *4*(1), 1029–1039. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.006>
- Lyngfelt, A. (2014). Chemical-looping combustion of solid fuels - Status of development. *Applied Energy*, *113*, 1869–1873. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.043>
- Lyngfelt, A., & Leckner, B. (2015). A 1000 MWth boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs. *Applied Energy*, *157*, 475–487. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.057>
- Schmitz, M., & Linderholm, C. J. (2016). Performance of calcium manganate as oxygen carrier in chemical looping combustion of biochar in a 10 kW pilot, *169*, 729–737. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.088>
- Solano Rodriguez, B., Drummond, P., & Ekins, P. (2016, November 26). Decarbonizing the EU energy system by 2050: an important role for BECCS, pp. 1–18. Taylor and Francis Ltd. <http://doi.org/10.1080/14693062.2016.1242058>
- UNFCCC. (2015). Adoption of the Paris Agreement. *United Nations Framework Convention on Climate Change*, (FCCC/CP/2015/L.9).