



CCSP Deliverable D529
Turku / Pori, 2016

Ron Zevenhoven
Martin Slotte
Tuukka Kotiranta

**Report on detailed design features for
Mg-silicate carbonation demonstration
at a lime kiln**

Delayed FP3 report



ccsp

Carbon Capture and Storage Program



CLIC Innovation Oy
ETELÄRANTA 10
P.O. BOX 10
FI-00131 HELSINKI
FINLAND
www.clicinnovation.fi



CLIC Innovation Oy
Carbon Capture and Storage Program (CCSP)
Deliverable D529

Ron Zevenhoven, Åbo Akademi University, Turku
Martin Slotte, Åbo Akademi University, Turku
Tuukka Kotiranta, Outotec (Finland) Oy, Pori

Report on detailed design features for Mg-silicate carbonation demonstration at a lime kiln

Delayed FP3 report



Report Title: Report on detailed design features for Mg-silicate carbonation demonstration at a lime kiln

Delayed report for FP3 (scheduled for December 2013)

Key words: mineral carbonation, silicate raw materials, lime kiln application

Abstract:

Earlier work under FP1 and FP2 involved technology assessments on CO₂ mineralisation using Finland's vast resources of Mg-silicate rock, the feasibility of using such technology in Finland and a first focus on application at an industrial lime kiln, as reported in Deliverables D503, D504 and D512¹, respectively.

A next step under FP3 would be to produce a more detailed design based on equipment selection and operation that would bring the so far theoretical evaluations on energy use and Aspen-plus based process lay-out to a more down-to-earth level.

Unfortunately, for project partner Nordkalk, who would be the main beneficiary of the task reported, FP3 became a pause year which did not, however, prevent Outotec to proceed. A report was produced as a first draft in November 2013 (in Finnish); a revised version after processing comments from Åbo Akademi was presented in April 2016 and is enclosed here. Comments by ÅA that are still considered relevant can be seen as footnotes to Outotec's revised report.

One reason for the slow finalisation of this Deliverable D529 was that the source/sink combination lime kiln at Parainen + serpentinite from Hitura had to be reconsidered. During FP4 it was decided not to expand on this source/sink combination much further and instead focus on the final assessment to be reported at the end of FP5 as Deliverable D556.

As will become clear from the enclosed text and annotations as footnotes, much remains to be improved before a significant investment can be motivated, while in fact since 2013 much HAS improved. In the meantime, international developments push CCS up the CO₂ emissions mitigation agenda, motivating further development of this technology for use in Finland and/or abroad.

Turku / Pori, July 2016

Enclosed:

Magnesiumsilikaatti karbonointiprosessin arviointi

Tuukka Kotiranta, Outotec (November 2013; Revised April 2016)

¹ Later that evolved to a journal publication "Challenges in process scale-up of serpentinite carbonation to pilot scale" Slotte, M., Romão, I., Zevenhoven, R. *ENERGY - The International Journal*, 62 (2013) 142-149. doi: 10.1016/j.energy.2013.07.009



Magnesiumsilikaatti karbonointiprosessin arviointi

Tuukka Kotiranta (November 2013; Revised April 2016)

The contents of this document are the sole property of Outotec. Any rights not expressly granted herein to the contents of this document are reserved. Reproduction, transfer, distribution, disclosure or use of part or all of the contents of this document in any form or manner without the prior written permission of Outotec is prohibited.

Abstract

The initial evaluation and the Finnish text was written three years ago and the process has been developed since to be a lot simpler and also more cost efficient. Therefore, comments about the process are comments only for the process at that development stage. So this report is more for lessons learned what needs to be done during early stage of process development. Here are collected few good points:

- Calculate initial investment cost estimation for all processes you present. If better costs are not available use following:
 - o Atmospheric reactors cost about 2000 €/m³
 - o Thickeners cost about 2000 €/m². You need roughly one square meter for one cubic meter of slurry flow per hour.
 - o Filters cost about 2500 €/m². The filtration rate is usually between 100-200 kg/(m²*h).
 - o Evaporators cost about 100 000 €/t of water evaporated per hour.
 - o Compressors and probably turbines and blowers also 300 000 €/MW.
 - o Multiply the equipment costs by three to get the total investment of the plant. For selected equipment when it is known that they have all automation etc. in the equipment price the price multiplier can be smaller.
- Make a model where thickeners and filters are included and the output cake do contain water and washing waters do contain process solution. This way you get too much water to your process and lose your process solution, which would happen in the real process as well. The solid concentration of thickener underflow is usually between 300 – 800 g/l and the moisture content of the cake is usually between 10-40 %.
- In the washing of the cake the process solution inside the cake will go to the washing water. For example if you produce 100 kg/h cake and the moisture is 20% you will have 20 kg/h of process solution to the washing water of the cake. Usually the washing water need is between 1-2 m³/t of dry solids. Washing efficiency (how much of the cake moisture is replaced with the washing water) is usually around 80 to 95%.
- Calculate chemical and utility costs for the plant according to the model. From the model you get the chemical consumptions and heating or cooling need for the process and you can calculate the costs according to the consumption figures.
- When making the test work include thickening and filtration tests every time it is possible. These tests give some indication, but usually in precipitation you get real values only from the continuous tests, where you recycle some precipitated solids as seeds to the precipitation.



If we look at presented process in industrial scale we could multiply the value with 100 and the production would be 39 t/h MgCO_3 . The rough estimate for equipment investment would be 62.7 M€: reactors 2.9 M€, thickeners 1.5 M€, filters 1 M€, evaporation 8.9 M€, drum furnace 5 M€, compressors 3.5 M€, turbines 1.5 M€, blowers 8.4 M€, pumps 1 M€, heat exchangers 1 M€, gas scrubbers 1 M€, cyclone 4 M€, ammonia water production 1 M€, packing of product 1 M€, water treatment 1 M€ and main investment was 20 M€ for 80 bar reactor with 90 t/h throughput. Total investment would be roughly 188 M€. The operating costs would be around 37.3 M€/a: evaporation 10.6 M€/a, compressors minus turbine electricity 6.9 M€/a, blowers 5.2 M€/a, ammonium sulfate addition 4.8 M€/a, heating of carbonation feed 1.3 M€/a, maintenance (5% of equipment investment) 3.1 M€/a, labour 3 M€/a and general electricity (5 MW) 2.4 M€/a. The revenue from the product with 200 t/h price is 62.4 M€/a so the income from the plant would be 25.1 M€/a. This is the most optimistic scenario that do not include any of risks presented later in the report. Also some areas might be missing from the evaluation especially from the operating cost side.

This short example shows that it is important to calculate rough estimate for the project at early stage and update it. This way we always can make the decision based on costs and it is easier to guide the research to cheaper options. The cost should always include the basis of calculation so that they could be reviewed later. At least 11 publications has been made about this process so the cost estimation should have been made a long time ago. As in the short cost evaluation can be seen there are plenty of process areas, in my opinion too many. This should be also indication about the profitability of the process.

Tiivistelmä

Tässä työssä arvioitiin Åbo Akademi karbonointiprosessia, jossa lähtömateriaalina on magnesiumsilikaatti ja meesauunin savukaasua. Prosessista on suunniteltu pilotointilaitosta, jonka tuotantokapasiteetti olisi 358 kg MgCO_3 tunnissa. Tavoitteena oli löytää prosessin ongelmakohdat ja antaa arvio miten pitkällä prosessikehityksessä ollaan. Pääpaino on ollut prosessista tehdyn Aspen mallin tarkastelussa ja vertaamisessa muualla esitettyihin tuloksiin ja prosessitietoihin. Lisäksi arvioitiin prosessin kannattavuutta.

Prosessi koostuu useammasta osasta: Mg liuotus silikaattisesta kivistä ammoniumsulfaattilla 440 °C lämpötilassa, sulfaattien liuotus veteen, raudan saostaminen, magnesium hydroksidin saostaminen, ammoniumsulfaatin kiteytys, meesauunin kaasujen kompressointi 80 bar karbonointia varten ja karbonointi 80 bar paineessa ja 500 °C lämpötilassa. Tuotteena prosessissa on MgCO_3 ja MgO sisältävä kiintoaine sekä hiilidioksidia sidotaan karbonaattiin.

Esitetty prosessilaskelma sisältää kokoelman optimistisia odotuksia ja laskentavirheitä, joiden seurauksena on saatu jokseenkin toimivan näköinen prosessi aikaiseksi. Missään ei ole esitetty kustannuksia prosessille,² joten kannattavuutta ei lähtötietojen perusteella voi arvioida. Työ prosessin saamiseksi teolliseen mittakaavaan on aloitettu, mutta missään nimessä seuraava vaihe ei voi olla esitetyn mittakaavan demolaitoksen rakentaminen.

Prosessista tehtiin suppea kannattavuustarkastelu. Tulokseksi saatiin, että pelkkä karbonoinnin kaasunkompressoinnin sähkönkulutus vähennettynä turbiinien tuottamalla sähköllä johtaa 115 €/t CO_2 kustannukseen. Kompressorien kustannus voidaan katsoa kohdistuvan pelkästään hiilidioksidin talteenottoon koska Mg tuote ennen karbonointia ja sen

² It was planned that this would be done in cooperation with Nordkalk, Parainen, during FP3.



jälkeen ³ on suunnilleen samanhintainen. Kustannus on huomattavasti isompi kuin päästökaupan hiilidioksiditonin hinta (11/2013 alle 5 €/t CO₂).

Johtopäätös prosessin taloudellisuudesta voidaan vetää jo tehdyn suppean kannattavuustarkastelun pohjalta: Prosessi ei ole missään olosuhteissa taloudellisesti kannattava eikä siitä saa taloudellisesti kannattavaa vaikka prosessivaiheita saataisiin toimivammiksi. Prosessin tuotteet ovat liian halpoja suhteessa prosessivaiheiden lukumäärään eikä edes integrointi ilmaisen lämmön lähteen lähelle auta.

Sisällysluettelo

Abstract	3
Tiivistelmä	4
Sisällysluettelo	5
1. Johdanto	6
2. Prosessin tekninen tarkastelu	6
2.1. Virtauskaavio	6
2.2. Laiteluettelo	7
2.3. Prosessivaiheiden tekninen tarkastelu ja kulutusluvut	9
2.3.1. Serpentiinitin reaktio.....	9
2.3.2. Magnesiumsulfaatin liuotus ja saostukset.....	9
2.3.3. Mg(OH) ₂ karbonointi.....	9
2.3.4. Ammoniumsulfaatin kiteytyminen.....	10
3. Taloudellinen tarkastelu	10
4. Prosessin ongelmakohdat	12
4.1. Mg(OH)₂ karbonointi	12
4.1.1. MgCO ₃ pitoisuus tuotteessa.....	13
4.1.2. CO ₂ osapaine karbonoinnissa.....	13
4.1.3. MgO esiintyminen tuotteessa	14
4.2. Serpentiinitin reaktori	16
4.2.1. Reaktorin hyötysuhde	16
4.2.2. Reaktorin lämmitys.....	16
4.2.3. Reaktorin laiteratkaisu.....	17
4.2.4. Tuotevirtojen jäädytys	17
4.2.5. Ammoniumsulfaatin hajoamistuotteet	18
5. Tutkimustulosten vaikutus ympäristöön	18
6. Johtopäätökset	19
7. Jatkotoimenpiteet	20
Lähdeluettelo	21

³ This means: Mg(OH)₂ and MgCO₃

1. Johdanto

Tässä työssä arvioitiin Åbo Akademi karbonointiprosessia, jossa lähtömateriaalina on magnesiumsilikaatti ja meesauunin savukaasua. Prosessista on suunniteltu pilotointilaitosta, jonka tuotantokapasiteetti olisi 358 kg MgCO₃ tunnissa. Tavoitteena oli löytää prosessin ongelmakohdat ja antaa arvio miten pitkällä prosessikehityksessä ollaan. Tässä työssä ei ole arvioitu esitettyjen reunaehtojen oikeellisuutta, kuten vaadittavia paineita prosessivaiheissa. Pääpaino on ollut prosessista tehdyn Aspen mallin tarkastelussa ja vertaamisessa muualla esitettyihin tuloksiin ja prosessitietoihin.

Pääasiassa tässä raportissa käydään läpi raportissa ”Design and feasibility ⁴ study of a magnesium silicate carbonation demo-plant at an industrial lime kiln” (Slotte, Romão, Zevenhoven, CCSP WP5.2, D510, Turku 2013) [1] esitettyjä tietoja ⁵.

2. Prosessin tekninen tarkastelu

Kappaleessa on esitetty prosessin virtauskaavio, laiteluettelo ja yksityiskohtaisempi kuvaus prosessialueista. Myös kemikaalien ja energian kulutusta on pyritty arvioimaan.

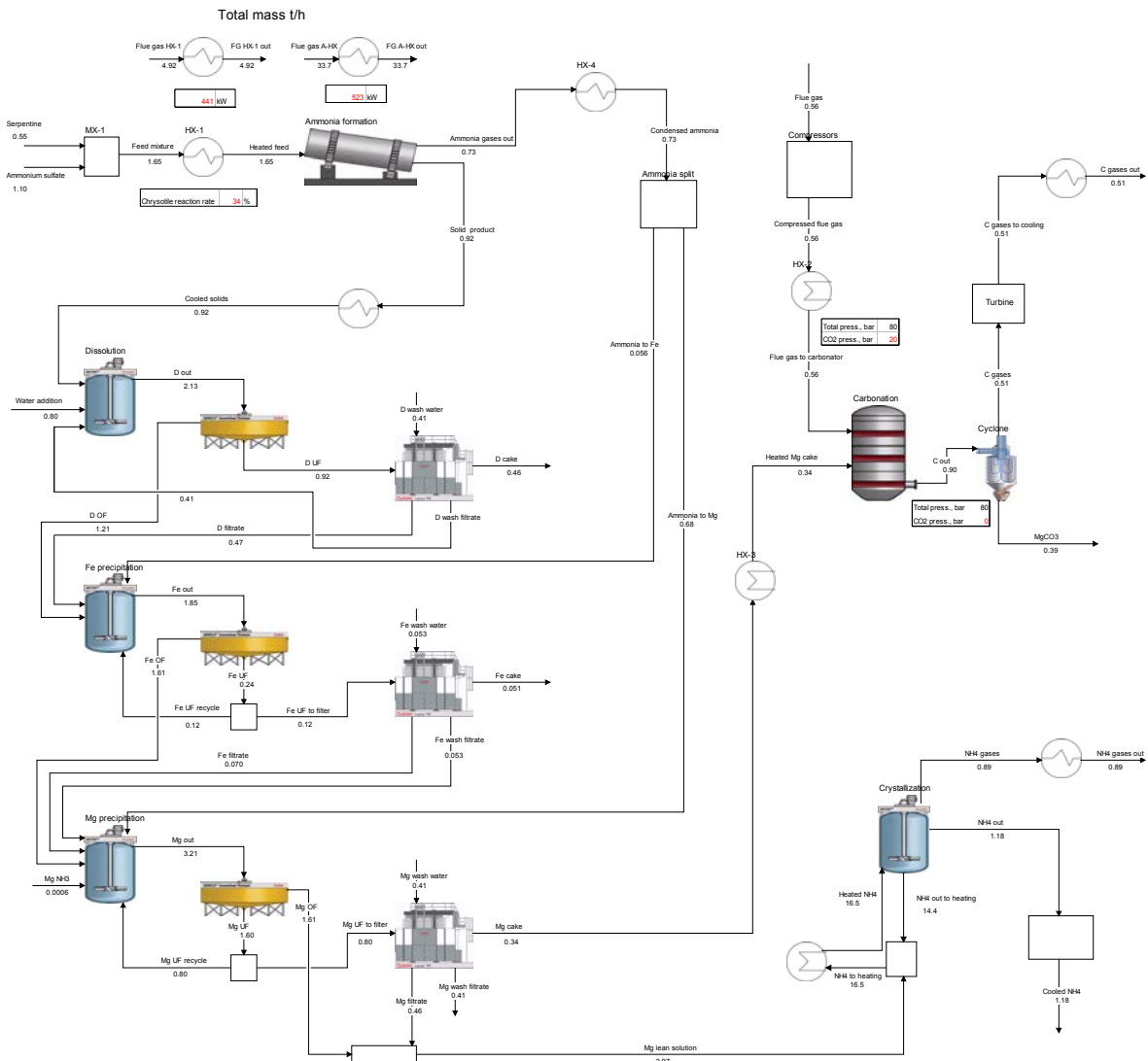
2.1. Virtauskaavio

Tässä kappaleessa on esitetty virtauskaavio. Kaavio on HSC:llä tehdystä prosessista ja kaikkia laitteita ei ole kaaviossa esitetty.

⁴ After request from Nordkalk a revision for D510 was uploaded into the CCSP Portaali in September 2013 with, title ”Design and technical feasibility study.....

⁵ See for more detailed reporting: “Challenges in process scale-up of serpentinite carbonation to pilot scale” Slotte, M., Romão, I., Zevenhoven, R. *ENERGY - The International Journal*, 62 (2013) 142-149. doi: 10.1016/j.energy.2013.07.009,

For more detail on the compression / expansion of the gas before / after the carbonation: “Total lime kiln gas compression for CO₂ mineral sequestration” Slotte, M., Zevenhoven, R., *Proc. of ECOS’2013, 26th Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, July 15-19, 2013, Guilin, China, paper F005



Kuva 1. Prosessin virtauskaavio. Kaikkia laitteita ei ole tässä esitetty.

2.2. Laiteluettelo

Tässä on esitetty raportin [1] laiteluettelo päivitettyinä versioina. Laiteluettelosta on jätetty pumput ja syöttölaitteet pois, jotta siitä saadaan helppolukuisempi. Myös kommentteja laiteratkaisusta, käsiteltävästä prosessista tai puuttuvista laitteista on lisätty. Laitteiden lukumääriin ei ole otettu kantaa tässä taulukossa koska kaikkien prosessivaiheiden viipymääikoja ei tiedetä.

Taulukko 1. Prosessin päälaitteet lukuun ottamatta pumppuja ja syöttölaitteita. Kalleimmat laitteet on lihavoitu.

Laite	Kommentit laiteeseen liittyen
Serpentiniitin mylly	Kokeissa partikkelikoko vaikuttaa huomattavasti Mg saantiin. Partikkelikoolla 0-74 µm saatiin paras tulos (65%). Partikkelikoolla 75-124 µm saanti oli n. 46%. [4]
Myllyn jälkeiset laitteet	Yleensä luokitin (isot partikkelit takaisin myllyyn) ja sakeutin koska jauhatusta tehdään märkäjauhatuksena.
Ammonium sulfaatin varastosäiliö	Kierrätettävälle lietteelle, sekoitettu säiliö.
Serpentiniitin reaktori	Rumpu-uuni. Tämä sisältää esilämmitysvaiheen.
Ammoniakin kondensointi	Jos ammoniumsulfaatti ei tässä voi kiteytyä niin tavallinen lämmönvaihdin käy, muuten suorakontaktilauhdutin (direct contact condenser).
Ammoniakkiveden varastosäiliö	
Liuotusreaktori	Sekoitettu reaktori, jossa jäähdytys.
Liuotuksen sakeutin	Yleensä sakeutin + suodatin on halvempi kuin pelkkä suodatin.
Liuotuksen suodatin	
Lämmönvaihdin ennen raudan saostusta	Jäähdytetään liuos 30 °C
Raudan saostuksen reaktori	Sekoitettu reaktori
Raudan saostuksen sakeutin	Sakeutin tarvitaan lietteen kierrättämiseksi.
Raudan saostuksen suodatin	Voi olla mahdollista, että rautasakkaa kerätään sakeuttimeen ja panostoimisesti suodatetaan se Mg saostuksen suodattimella.
Mg saostuksen reaktori	Sekoitettu reaktori
Mg saostuksen sakeutin	Sakeutin tarvitaan lietteen kierrättämiseksi.
Mg saostuksen suodatin	
Ammoniiumsulfaatin kiteytys	Kiteytys tai haihdutus + kiteytys.
Kiteytyksen lämmönvaihtimet	Ennen kiteytystä ja/tai kiteyttimessä ja kaasujen kondensoinnissa.
Karbonoinnin esilämmitys	
Meesauunin kaasujen kompressointi	5 vaiheinen kompressointi + vaiheiden väliset jäähdytykset
Kaasujen esilämmitys	
Mg karbonoinnin syöttösiilo	Syöttösiilo ja tarvittava välivarasto
Mg karbonointi	Paineistettu leijupetireaktori, 80 bar
Sykloni	Kiintoaineiden erotus kaasusta, 80 bar
Pölyn erotussuodatin	Kiintoaineiden erotus kaasusta ennen turbiinia, 80 bar. Tähän luultavasti tarvitaan kaksi laitetta, jotta suodatin voidaan tyhjentää ajamatta prosessia alas.
Turbiini	Sähkön tuotanto
Lämmönvaihdin kaasulle	



2.3. Prosessivaiheiden tekninen tarkastelu ja kulutusluvut

Tässä kappaleessa on esitetty miten prosessivaihe voitaisiin toteuttaa ja arvioitu toteutuksen aiheuttamat käyttöhyödyke ja kemikaalikustannukset.

2.3.1. Serpentiiniin reaktio

Syötettävä serpentiini pitää jauhaa melko hienoksi, jotta Mg saadaan reagoimaan. Kokeissa [4] alle 74 µm partikkelikoolle päästiin n. 65% saantiin. Kokoluokka on tyypillinen rikasteille, joten teollisen laiteratkaisun löytäminen ei ole ongelma. Mylly on vain iso investointi.

Reaktoriin laitteeksi sopisi rumpu-uuni. Käyttökustannukset tässä prosessivaiheessa ovat: ammoniumsulfaatin tuoresyöttö korvaamaan hajonnutta ammoniumsulfaattia ja laitteiden kuluttama sähkö. Lämmitys tapahtuu meesauunin kaasuilla. Meesauunin kaasujen käyttämisessä lämmitykseen voi tulla ongelmaksi painehäviö lämmönsiirtimessä. Se ei saa olla liian iso tai joudutaan puhaltimilla imemään kaasua siitä läpi. Jos ammoniumsulfaatista hajoaa termisesti (=ei pystytä regeneroimaan takaisin ammoniumsulfaatiksi) 5% niin määränä se on 41.2 kg/h. Hinnalla 150 €/t⁶ kulutus maksaa 6.2 €/h = 49 000 €/a (8000 h/a).⁷

Kaasun kondensoimiseksi tarvitaan joko lämmönvaihdin tai suorakontaktilauhdutin, jos ammoniumsulfaatin kiteytyminen lämmönvaihtopinnoille aiheuttaa ongelmia. Kiintoainevirtaan lämmönvaihtimia ei kannata laittaa.

2.3.2. Magnesiumsulfaatin liuotus ja saostukset

Magnesiumsulfaatin liuotus tapahtuu vedellä ja saostukset tapahtuvat aiemmassa prosessivaiheessa tuotetulla ammoniakkivedellä. Prosessivaiheen käyttöhyödykekustannus muodostuu siis vain laitteiden kuluttamasta sähköstä.

2.3.3. Mg(OH)₂ karbonointi

Karbonoinnissa kaasu esilämmitetään samoin kuin syötettävä kiintoaine. Reaktorin ulostulossa kiintoaine erotetaan syklonilla ja pölysuodattimella. Tämän jälkeen kaasu menee turbiiniin ja lopuksi lämmönvaihtimeen. Kiintoainevirtaa ei kannata jäähdyttää lämmönvaihtimella sillä se olisi liian kallista suhteessa saatuun energiaan.

⁶ Costs according to Alibaba.com (Spring 2016): 100 – 160 US\$/ton

⁷ See more recent assessments on ammonium sulphate recovery, for example “Comparison of a mineral carbonation process with geological carbon dioxide storage using a life cycle assessment tool” I. Stasiulaitiene, A. Babarskaite, D. Martuzevicius, R. Zevenhoven, Proceedings of ACEME13, Leuven, Belgium, April 10-12, 2013, pp. 501-504



Karbonoinnissa suurin käyttöhyödykekulutus tulee kompressoinnin sähkökulutuksesta. Raportin [1] mukaan se on 118 kW. 60 €/MW hinnalla rahaa kuluu 7.1 €/h = 57 000 €/a (8000 h/a).

Turbiinilla saatavan sähkön määräksi on raportissa [1] arvioitu 72.1 kW. Laskelmassa on ilmeisesti oletettu 100% hyötysuhde sillä teho on otettu suoraan eksergiasta. Oletuksena on ollut myös 80 bar syöttöpaine ja 1 bar ulostulopaine eli paine-ero turbiinin yli olisi 79 bar. Tämä ei kuitenkaan voi pitää paikkansa sillä syklonilla ja pölysuodattimilla tapahtuu painehäviötä sekä turbiinin jälkeen kaasuun pitää jäädä korkeampi paine kuin ympäröivässä ilmassa. Karbonoinnin jälkeisen syklonin painehäviö on suuruusluokkaa 20-25 bar (korkean tehokkuuden sykloni) [5].⁸ Lisäksi turbiinin jälkeen jää Aspen mallin mukaan 5 bar paine, joka kuulostaa realistiselta. Tällä tavalla laskettuna paine-eroksi turbiinin yli saadaan 54 bar eli sähkön tuottomääräksi noin 49 kW. 90% hyötysuhteella ja 60 €/MW sähkön hinnalla saadaan tuotannon arvoksi 2.6 €/h = 21 000 €/a (8000 h/a).

2.3.4. Ammoniumsulfaatin kiteytys

Kiteytys⁹ on laitteena kallis investointi ja se kuluttaa myös paljon energiaa. Energian tarve on 663 kW, josta 570 kW saadaan haihtuneen veden kondensoinnista jos hyötysuhteen oletetaan olevan 100% (uuden HSC mallin mukaan). Erotuksen verran lämpöä täytyy tuoda kiteytykseen. Kiteytyksessä käytetään mielellään höyryä lämmittämiseen sillä silloin saadaan lämmönvaihtopintojen pinta-ala mahdollisimman pieneksi.

3. Taloudellinen tarkastelu

Tähän kappaleeseen on kerätty yhteenveto prosessin käyttökustannuksista. On myös esitetty muutama esimerkkilaskelma miten käyttökustannuksia voisi hyödyntää. Prosessin investointikustannusta ei voitu arvioida sillä prosessin laitteet ovat niin pieniä, ettei niihin löydy referenssejä.

Taulukkoon 3 on kerätty kustannusvertailu kahdelle prosessivaihtoehdolle. Ensimmäinen vaihtoehto on Åbo Akademi oletuksilla laskettu prosessi (oletukset on saatu raportista [1] ja Aspen mallista, jos nämä ovat olleet ristiriitaisia niin oletus on otettu Aspen mallista) ja toisessa on käytetty koetuloksia prosessin lähtötietoina. Taulukkoon 2 on kerätty erot prosessien välillä. Serpentiiniin syöttömäärä on pidetty samana molemmissa prosesseissa.

⁸ ÅA considers this pressure drop unrealistic / unlikely.

⁹ Apparently, evaporation of water is assumed here, which is not what would be done. Rather, a membrane separation will be applied. See for example, Mikael Virtanen – “Energy - efficient solutions for concentrating or separating dissolved ammonium sulphate” ÅA Thermal and Flow Engineering MSc thesis. (October 2015).

Taulukko 2. Prosessivaihtoehtojen erot. ÅA prosessi on Aspen mallista otetuilla oletuksilla laskettu prosessi ja koetuloksiin pohjautuvaan prosessiin on lähtötiedot kerätty koetuloksista.

Prosessiarvo	ÅA prosessi	Koetuloksiin pohjautuva prosessi ¹⁰
Magnesiumin saanti serpentiniitistä	92%	65%
Mg(OH) ₂ karbonointi MgCO ₃	93%	50%
Mg(OH) ₂ konversio MgO	0%	50%
Meesauunin kaasujen syöttö karbonointiin	559 kg/h *	1118 kg/h **

* CO₂ syötetään stoikiometrinen määrä reagoivaan Mg(OH)₂ nähden.
Ulostulossa CO₂ osapaine 0 bar.

** Ulostulossa CO₂ osapaine 14 bar.

Taulukko 3. Prosessien taloudellinen vertailu. Vertailussa on mukana vain muutama käyttöhyödykekustannus, joiden pohjalta hiilidioksidin hinta on laskettu. Näiden lisäksi prosessin kustannuksia ovat mm. investointi, työvoima, huolto, laitteiden sähkönkulutus, ...
Prosessien erot on esitetty taulukossa 2. Vuosikulutuksia arvioitaessa on käytetty toiminta-aikana 8000 tuntia vuodessa.

Käyttöhyödyke	Hinta	ÅA prosessi		Koetuloksiin pohjautuva prosessi	
		kg/h, kW	€/a	kg/h, kW	€/a
Ammoniumsulfaatin tuoresyöttö *	150 €/t	0	0	30	36300
Karbonoinnin kompressorit	60 €/MW	118	56640	236	113280
Karbonoinnin turbiinin tuotto	60 €/MW	49	-23520	98	-47040
Yhteensä			33120		102540
Talteenotettu CO ₂		187		72	
CO₂ talteenoton hinta **			22 €/t		115 €/t
Mg tuotteesta saatu hinta	200 €/t	390	624000	210	336000

* Oletetaan, että 5% ammoniumsulfaatista hajoaa ja sitä kautta menetetään.

** Hiilidioksidin hintaan on otettu vain karbonoinnin kustannukset sillä Mg tuotteen hinta on karbonoinnin jälkeen suunnilleen sama kuin ennen karbonointia koska puhdasta MgCO₃ ei pystytä tuottamaan. Tämän vuoksi karbonoinnin kustannukset pitää pystyä kattamaan pelkästään hiilidioksidin talteenotolla.

¹⁰ Incorrect numbers already for November 2013. More correct is 80%, 70%, 30%, for the process considered here, known as "the ÅA route". For an "alternative ÅA route" see Deliverable D547 (June 2016).

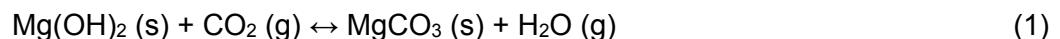
Taulukosta pystytään vetämään johtopäätös, että pelkästään karbonoinnin kompressorien sähkönkulutus vähennettynä turbiinien sähköntuotolla johtaa hiilidioksiditonin talteenoton hinnaksi ÅA prosessilla 22 €/t CO₂. Jos korjataan prosessissa tehdyt optimistiset oletukset koetuloksia vastaaviksi, saadaan hiilidioksidin talteenoton hinnaksi 115 €/t CO₂.

4. Prosessin ongelmakohdat

Suurin ongelma tässä työssä oli, että tieto prosessista on hajallaan eri julkaisuissa ja tiedostoissa (ainakin 11 julkaisua, joista 2 väitöskirjaa ja 2 diplomityötä). En voinut tutustua koko materiaaliin ¹¹ vaan luotin pääasiassa Fagerlundin [2] tekemiin yhteenvetoihin. Lisäksi monissa paikoissa raporttia [1] esitetään lukuarvoja perustelematta niitä mitenkään ja lukuarvo voi olla ristiriidassa koetulosten kanssa kuten esim. Mg(OH)₂ konversioasteeksi esitetty 90% luku. Vain kahdessa kokeessa on päästy konversiossa yli 50%.¹² Monesti myös lukuarvojen sijaan käytetään sanallista ilmaisua, josta ei voi päätellä onko luku iso vai pieni. Lisäksi laskennassa on tehty myös runsaasti virheitä. Seuraavissa kappaleissa pyrin esittämään prosessista vakavimmat puutteet ensin.

4.1. Mg(OH)₂ karbonointi

Karbonoinnille on esitetty 3 reaktioyhtälöä:



Ensimmäinen reaktioyhtälö on haluttu pääreaktioyhtälö. Vaadittava CO₂ osapaine, jotta haluttu tuote saadaan on 20-30 bar 500 °C lämpötilassa [1]. Fagerlund [2] on koonnut koetulokset seuraavanlaiseen kuvaajaan:

¹¹ ÅA comment: why not?

¹² See footnote 10.

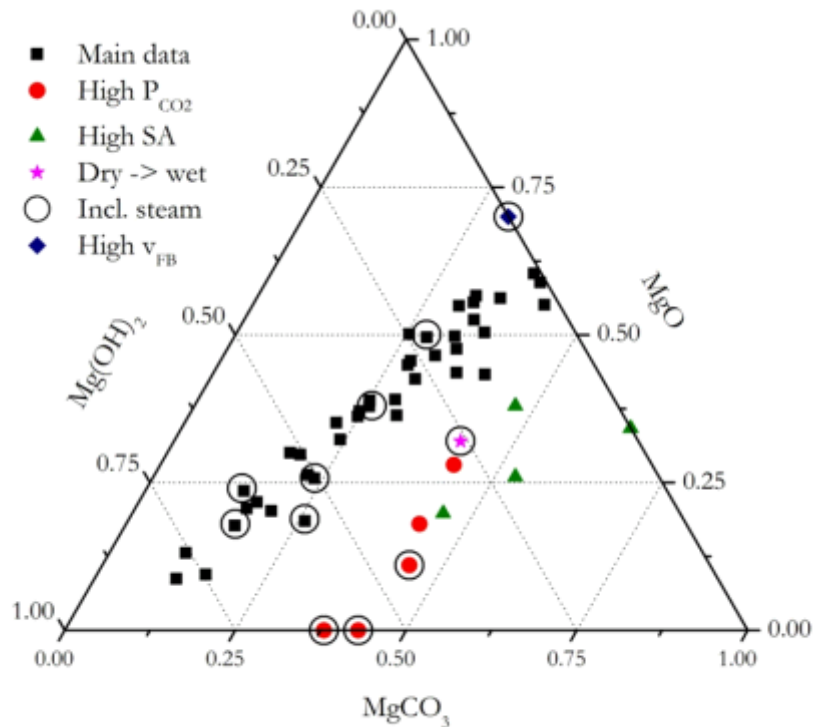


Figure 16. Ternary diagram of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ carbonation results obtained using a PFB at various conditions (Paper VII). Main data consists of experiment performed using DSP- $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 Kuva 2. Koetulokset Fagerlundin [2] esittämänä.

4.1.1. MgCO_3 pitoisuus tuotteessa

Kuvasta 2 nähdään, että MgCO_3 pitoisuus on saatu nostettua kahdessa kokeessa yli 50%. Oletus, että MgCO_3 pitoisuus tuotteessa on yli 90% perustuu kokeen aikana syklonista kerätyn materiaalin analyysiin, joissa karbonointiaste oli lähes kaksinkertainen pedin karbonointiasteeseen (kuva 2) verrattuna [2]. Analyysijä tai määriä kokeen aikana syklonista kerätylle materiaalille ei esitetä. Fagerlund [2] esittää myös epäilyn, että MgCO_3 ei välttämättä lähde kaasuvirran mukana pedistä niin helposti kuin on oletettu. Kokeita on myös tehty pidemmällä viipymäajoilla ja niissäkin konversioaste on ilmeisesti ollut samanlainen. Johtopäätöksenä voidaan todeta, että yli 90% MgCO_3 pitoisuus tuotteessa on hyvin optimistinen arvio eikä se perustu tehtyihin kokeisiin. Prosessista tehdyssä Aspen mallissa käytettiin 93% MgCO_3 pitoisuutta tuotteessa ¹³.

4.1.2. CO_2 osapaine karbonoinnissa

Prosessista on tehty Aspen malli, jonka tulokset ovat raportin [1] pohjana. Aspen mallissa käytetään meesauunin kaasua hiilidioksidilähteenä. CO_2 osapaine karbonoinnin syötessä on vaadittu 20 bar ja kokonaispaine on 80 bar. Meesauunin kaasua syötettiin vain sen verran kuin CO_2 stoikiometrinen tarve oli 93% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ konversioasteella. Eli CO_2 osapaine karbonoinnin ulostulossa oli

¹³ In Slotte et al., ENERGY 2013 a value of 90% was used.



alle 1 bar. Näin pienessä hiilidioksidin osapaineessa pitäisi tapahtua reaktion (3) mukainen MgO muodostuminen.¹⁴ Jotta vaadittava CO₂ osapaine (20 bar) saavutetaan myös karbonointireaktorin ulostulossa, pitäisi meesauunin kaasun syöttömäärä kaksinkertaistaa ja kokonaispaine nostaa 160 bar:iin. Tällaisella muutoksella olisi merkittävä vaikutus raportissa [1] laskettuihin energiankulutuksiin. Myös laitteiden tekeminen 160 bar paineeseen tulisi olemaan hyvin haastavaa.

4.1.3. MgO esiintyminen tuotteessa

MgO on aina esiintynyt tuotteissa jokaisessa koetuloksessa. Sitä miksi sen pitäisi hävitä tuotteesta oikeissa olosuhteissa, ei ole juuri perusteltu. Ainoa maininta löytyy Fagerlund et. al. [3] artikkelista: "Note that according to thermodynamics (Gibbs energy minimisation), MgO should not be a stable phase under the partial pressure of CO₂ and H₂O used in the tests." Mitään laskentaa ei ole väitteen tueksi esitetty.¹⁵

Tein tasapainolaskelman HSC:llä (versio 7.189) käyttäen kaikkia yhdisteitä, jotka löytyvät alkuaineille Mg, H, O ja C. HSC käyttää Gibbsin vapaan energian minimointia tasapainon laskentaan. Syötettävät aineet on esitetty alla ja paineena käytin 30 bar¹⁶, kaasut oli jaoteltu omaan faasiinsa ja kiintoaineet viimeiseen faasiin ja viimeinen faasi oli määritelty puhtaiksi aineiksi (=jokainen yhdiste on oma faasinsa).

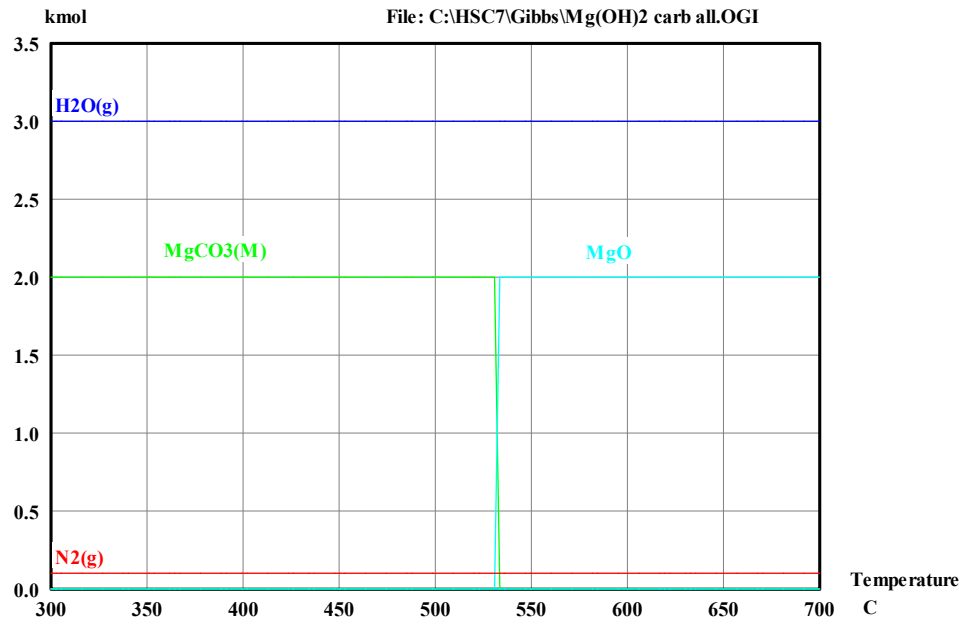
- 2 kmol Mg(OH)₂
- 1 kmol H₂O
- 50 kmol CO₂(g)
- 0.1 kmol N₂(g)

Tulokset on esitetty kuvissa 3 ja 4. Kuvassa 3 on kaikki yhdisteet ja kuvassa 4 on MgCO₃(M) poistettu. MgCO₃(M) yhdisteen luotettavuusluokka on 3 ja MgCO₃ yhdisteen luotettavuusluokka on 1 neliportaisella asteikolla. 1 on paras luotettavuusluokka. Tästä syystä on perusteltua poistaa MgCO₃(M) yhdiste laskelmasta.

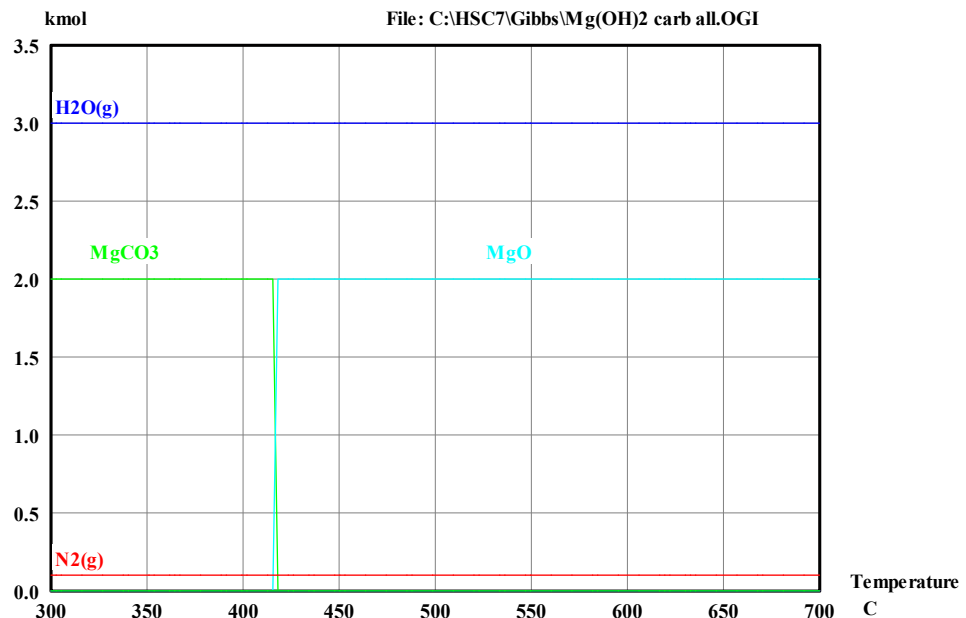
¹⁴ Indeed, conversion of CO₂ will remove CO₂ and give a too low CO₂ pressure. However, in a fluidized bed the gas and solid phases have different fluid mechanics. A simple view would be plug flow for the gas and a perfect mixed tank for the solids (see Kunii & Levenspiel's "Fluidization engineering") but it is more complicated than that. At least contact between the phases is far from perfect, and also these arguments do not explain why we experimentally did reach 70% conversion to carbonate – see "CO₂ sequestration with serpentinite and metaperidotite from North-East Portugal" Romão, I.S., Gando Ferreira, L.M., da Silva, M.M.V.G, Zevenhoven, R. *Minerals Engineering* 94 (2016) 104-114 doi: 10.1016/j.mineng.2016.05.009. The assumptions on what type of equilibrium to use in Aspen or HSC are clearly incorrect.

¹⁵ This was done a long time ago, when the idea was still to produce MgO from Mg(OH)₂ and carbonate MgO: "Heat optimisation of a two-stage gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage" R. Zevenhoven, S. Teir, S. Eloneva, *ENERGY - The International Journal* 33(2) (2008) 362-370. doi: 10.1016/j.energy.2007.11.005

¹⁶ Pure CO₂? Note that the AA routes operate on flue gas, should here be Nordkalk's lime kiln off gas.



Kuva 3. HSC laskelma karbonoinnista.¹⁷ Syötössä oli kuvan aineiden lisäksi myös CO₂(g) 50 kmol. Paine oli 30 bar. Laskelmaan otettiin kaikki yhdisteet, jotka sisälsivät alkuaineita Mg, H, O tai C.



Kuva 4. HSC laskelma karbonoinnista. Syötössä oli kuvan aineiden lisäksi myös CO₂(g) 50 kmol. Paine oli 30 bar. Laskelmaan otettiin kaikki yhdisteet, jotka sisälsivät alkuaineita Mg, H, O tai C paitsi yhdistettä MgCO₃(M).

¹⁷ ÅA uses data for MgCO₃ from Robie, Hemingway and Fisher, 1979; because HSC data at least up to v. 5.11 gives wrong results.



Laskelmista voi päätellä, että MgO voi esiintyä stabiilina faasina tuotteessa. Tasapainolaskelmat ovat herkkiä eri aineiden lähtötiedoille, kuten näimme tässäkin laskelmassa; eri MgCO₃ yhdisteet antavat eri tuloksen. En ole nähnyt alkuperäisiä laskelmia, joten en voi kommentoida niitä, mutta kummankaan kuvan (3 ja 4) perusteella en menisi tekemään johtopäätöstä, että MgO ei ole stabiili faasi 500 °C lämpötilassa. Laskelmiin pitää aina suhtautua kriittisesti ja jos laskelmien tulos hieman poikkeaa koetuloksesta, niin koetulosta on pidettävä luotettavampana.

4.2. Serpentiiniin reaktori

Tässä prosessivaiheessa serpentiiniitti mineraali (chrysotile) sekoitetaan ammoniumsulfaattilietteen kanssa ja lämmitetään 440 °C. Reaktion päätuotteet ovat magnesiumsulfaatti ja ammoniakkia. Reaktio tapahtuu atmosfäärisessä paineessa. Prosessiin on ajateltu esilämmitys syötteille ja jäähdytys kiintoaine- ja kaasuvirralle erikseen.

4.2.1. Reaktorin hyötysuhde

Reaktorin hyötysuhteeksi (Mg erotusaste serpentiiniitistä) Aspen mallissa, joka on raportin [1] pohjana on oletettu 92%.¹⁸ Fagerlundin [2] mukaan kokeissa tähän mennessä saavutettu hyötysuhde on ollut n. 65%.¹⁹ Kokeita tälle prosessivaiheelle on tehty ainakin yhteen väitöskirjaan, yhteen diplomityöhön ja useaan artikkeliin liittyen, joten yrittämisen puutteesta matala hyötysuhde ei voi johtua. Materiaalia voidaan toki syöttää enemmän prosessiin, jotta matalampi hyötysuhde saadaan kompensoitua, mutta se taas vaikuttaa prosessin kokonaistalouteen.

4.2.2. Reaktorin lämmitys²⁰

Reaktorin lämmityksestä esitetään raportissa [1], että meesauunin kaasu on 500 °C, reaktorin jälkeen lämpötila on 440 °C ja esilämmityksen jälkeen 380 °C. Kaasu kiertää ensin reaktoriin ja sen jälkeen esilämmitykseen. Kaasun määrä on 28 t/h. Kaasuvirran entalpiasta voidaan laskea, että prosessivaiheen lämmitystarve on 1023 kW. Toisin sanoen puolet lämmitystarpeesta on reaktorissa ja puolet esilämmityksessä. Aspen tuloksissa esilämmityksen lämmitystarve on 472 kW ja reaktorin 522 kW, yhteensä 994 kW. Esilämmityksessä ei ole reaktioita. Korkea energian tarve esilämmityksessä johtunee ammoniumsulfaatin hajoamisesta (muodostuu ainakin ammoniumbisulfaattia ja ammoniakkia, joista ensimmäinen voi hajota eteenpäin) ja sulamisesta. Fagerlund [2] mainitsee, että reaktio serpentiiniin kanssa alkaa jo 200 °C lämpötilassa.

¹⁸ Should be 90%

¹⁹ Should be 90% too

²⁰ Outdated section from AAs point of view. For heat integration of the AA routes: Deliverable D547.



Esilämmityksessä lämmitetään ainetta, josta n. puolet on ammoniumsulfaattia. Nostettaessa lämpötila 430 °C ammoniumsulfaatti hajoaa sekä sulaa ja muodostuu ainakin ammoniakkia sekä vesi haihtuu. Virran tilavuus kasvaa 1.5 m³/h → 891 m³/h. Jotta haluttu 430 °C lämpötila saavutetaan 440 °C kaasulla, täytyy lämmönvaihdin toimia vastavirtaperiaatteella (= jonkinlainen putki). Tällaiseen tilanteeseen on hyvin haastavaa suunnitella vastavirtaperiaatteella toimivaa lämmönvaihdinta sillä tilavuus kasvaa 590-kertaiseksi ja osa materiaalista on nestemäistä. On hyvin suuri riski, että materiaali jämähtää putkeen kiinni. Tosin voimakas kaasunmuodostus varmasti jossain vaiheessa räjäyttää mahdolliset tukokset auki.

Reaktorin lämmityksessä on ilmeisesti tehty samanlainen oletus vastavirtatoimisuudesta ja siten saatu lämmityskaasun ulostulolämpötilaksi 440 °C. Jos kyseessä on reaktori, jota pitää lämmittää, niin vastavirta oletusta ei voi tehdä. Silloin ulostulolämpötila pitäisi olla suurempi kuin reaktorin sisälämpötila, joka on 440 °C. Jokin lämpötilaero lämmitetyn materiaalin ja lämmityskaasun välille tulee ja jos tämä lämpötilaero on 10 °C, niin silloin lämmityskaasun ulostulolämpötila olisi 450 °C ja tarvittava lämmityskaasumäärä olisi n. 38 t/h nyt ilmoitetun 28 t/h sijaan.

4.2.3. Reaktorin laiteratkaisu

Raportissa [1] ei esitetä laiteratkaisua, mutta Nduagu [4] esittää laiteratkaisuksi pyörivän reaktorin (=lasiputki, jota pyöritetään ja lämmitetään). Hän myös esittää, että pilot laitoksen reaktori pitäisi olla samantyylinen. Tästä olen samaa mieltä ja lähin teollinen laite on rumpu-uuni. Käytännössä esilämmitys ja reaktori pitää yhdistää samaan rumpuun sillä osa reaktiosta tapahtuu jo esilämmityksen aikana.

Rumpu-uunin lämmittämiseen voidaan teoriassa käyttää meesauunin kaasuja, mutta jos savukaasujen lämpö halutaan hyödyntää mahdollisimman pitkälle se suurentaa uunia. Eli jos uunissa on alussa matalamman lämpötilan vyöhyke tapahtuu siellä reaktiot hitaammin ja tarvitaan isompi uuni. Tämä on yksi asia mikä pitää optimoida, eikä sitä voi optimoida yksinomaan energiankulutusta tarkastelemalla. Täytyy myös selvittää onko olemassa teollisia rumpu-uuneja, joissa hyödynnetään savukaasuja epäsuoralla lämmityksellä.

Jos meesauunin kaasuja käytetään lämmitykseen niin kaasulinjan poikkipinta-ala pitää olla n. 0.7 m² (kaasua 28 t/h = 19500 Nm³/h ≈ 25000 m³/h, virtausnopeus 10 m/s, paine 2 bar, lämpötila 440 °C). Kaasulinjan suuri koko asettaa omat haasteensa lämmityksen järjestämiseksi rumpu-uunissa.

4.2.4. Tuotevirtojen jäähdytys

Kiintoainevirran jäähdytykseen on esitetty, että ensin se jäähdytetään 440 → 130 °C kuumalla vedellä, joka tulee kompressoreilta. Toisessa vaiheessa jäähdytetään 130 → 80 °C jäähdytysvedellä, jotta saavutetaan lämpötila, jossa

MgSO₄ liukoisuus veteen olisi suurin. Aspen mallista nähdään, että ensimmäisen vaiheen jäähdystarve on 83 kW ja toisen 12 kW.

Kiintoaineen jäähdyttäminen epäsuorasti vedellä on haastavaa ja tässä tapauksessa todennäköisesti myös kannattamatonta. Jos tuotetusta lämpimästä vedestä saisi 10 €/MW, niin tuolla 83 kW teholla se vastaisi 0.8 €/h = 6640 €/a (operointiaika 8000 h/a). Teho on liian pieni, jotta energiaa kannattaisi ottaa talteen.

Kiintoainevirran jäähdyttämiseksi paras ratkaisu on jäähdyttää liuotusreaktoria koska sinne tarvitaan jäähdytys joka tapauksessa liukenemislämmön (55 kW) poistamiseksi. Hintaero 55 kW jäähdytyksen ja 150 kW jäähdytyksen välillä on pieni verrattuna kolmeen erilliseen jäähdytysjärjestelmään.

4.2.5. Ammoniumsulfaatin hajoamistuotteet

Ammoniumsulfaatin hajoamistuotteiksi mainitaan raportissa [1] SO₃ ja NH₃. Kuitenkin kaikki netistä löytämäni artikkelit (hakusana: "thermal decomposition of ammonium sulfate") antavat SO₃ tilalle hajoamistuotteeksi SO₂ kaasun eivätkä edes mainitse SO₃ kaasua. Nduagu:n [4] tutkimukset ovat ilmeisesti pohjana väitteelle, että SO₃ voisi esiintyä kaasuissa. Hän esittää väitöskirjassaan SO₃ kaasun olemassaololle vain kaksi keskenään ristiriitaista tasapainolaskelmaa.²¹

Rikkidioksidi aiheuttaa hieman enemmän ongelmia eri prosessivaiheissa kuin rikkiatrioksidi. Se aiheuttaa pelkistävät olosuhteet prosessiin, joten se täytyy ottaa huomioon materiaalivalinnoissa. Lisäksi hapen tai ilman syöttäminen raudan ja magnesiumin saostukseen voi tulla kyseeseen.

Ammoniumsulfaatin termisen hajoamisen tuotteet ovat ammoniakki, typpi, rikkidioksidi ja vesi. Näistä typpikaasu on ongelmallisin sillä siitä ei pystytä ammoniumsulfaattia regeneroimaan.²² Nduangu [4] raportoimissa panoskokeissa ammoniumsulfaatin regeneroinnin saanti oli 72%,²³joka saavutettiin yhdessä panoskokeessa. Toisin sanoen, jos prosessi toimisi kuten paras tehty panoskoe pitää prosessiin syötettävästä ammoniumsulfaatista 28% olla ostokemikaalia.

5. Tutkimustulosten vaikutus ympäristöön

Tutkimuksella ei ole ympäristövaikutuksia.

²¹ Much more understanding is available now, NH₃ is produced, but no SO₂ or SO₃ will be released as vapours. For example: "Mechanisms of serpentine-ammonium sulfate reactions: Towards higher efficiencies in flux recovery and Mg extraction for CO₂ mineral sequestration" Nduagu E.I., Highfield, J., Chen, J. and Zevenhoven, R. *RSC Advances* 4 (2014) 64494-64505. doi: 10.1039/c4ra08925a

²² All vapours stay in the system, are reabsorbed in water. Thus, no regeneration problem?!

²³ This result is from a test that focussed on something else: a few process samples were analysed what recovery was without specifically aiming at this recovery.

6. Johtopäätökset

Prosessi on kokoelma optimistisia odotuksia ja laskentavirheitä²⁴, joiden seurauksena on saatu jokseenkin toimivan näköinen prosessi aikaiseksi. Missään ei ole esitetty kustannuksia prosessille, joten kannattavuutta ei lähtötietojen perusteella voi arvioida. Työ prosessin saamiseksi teolliseen mittakaavaan on aloitettu, mutta missään nimessä seuraava vaihe ei voi olla esitetyn mittakaavan demolaitoksen rakentaminen.²⁵

Prosessista tehtiin suppea kannattavuustarkastelu. Tulokseksi saatiin, että pelkkä karbonoinnin kaasunkompressoinnin sähkönkulutus vähennettynä turbiinien tuottamalla sähköllä johtaa 115 €/t CO₂ kustannukseen.²⁶ Kompressorien kustannus voidaan katsoa kohdistuvan pelkästään hiilidioksidin talteenottoon koska Mg tuote ennen karbonointia ja sen jälkeen on suunnilleen samanhintainen. Kustannus on huomattavasti isompi kuin päästökaupan hiilidioksiditonnin hinta (11/2013 alle 5 €/t CO₂).

Johtopäätös prosessin taloudellisuudesta voidaan vetää jo tehdyn suppean kannattavuustarkastelun pohjalta: Prosessi ei ole missään olosuhteissa taloudellisesti kannattava eikä siitä saa taloudellisesti kannattavaa vaikka prosessivaiheita saataisiin toimivammiksi. Prosessin tuotteet ovat liian halpoja suhteessa prosessivaiheiden lukumäärään eikä edes integrointi ilmaisen lämmön lähteen lähelle auta. Jos prosessin kehittämistä halutaan jatkaa, niin seuraavaksi on esitetty mitä pitäisi prosessikehityksen aikana tehdä.

Ensimmäiseksi pitää prosessista tehdä malli sellaisilla tiedoilla, jotka on todistettu kokeilla oikeiksi. Jos 50 panoskokeessa ei saada kuin kahdessa yli 50% konversioaste Mg(OH)₂ niin malliin ei voida laittaa konversioasteeksi 93%. Panoskokeet kuvaavat parhaiten prosessin olosuhteita ja pitää olla erittäin hyvät perusteet jos mittavan panoskoeohjelman tulokset sivuutetaan. Lisäksi tarvitsee tehdä selkeä prosessikaavio, josta käy ilmi kaikki päälaitteet ja niihin tulevat virrat. Koska prosessissa energiatase on tärkeässä osassa, pitää tähän kaavioon ottaa mukaan myös lämmönvaihtimet.

Toiseksi tarvitaan prosessilaittekohtaiset virtaustiedot, lämmitystarpeet²⁷ ja viipymääajat. Nämä saadaan suurimmaksi osaksi prosessimallista ja kokeista. Tämän jälkeen pitää lämmityksille ja prosessin syötteille laskea hinnat. Hintojen lisäksi esitetään kulutusmäärät ja laskennassa käytetty yksikköhinta. Kulutuksia optimoitaessa pitää ottaa huomioon myös laitteiden investointikustannus. 12 kW

²⁴ ÅA must, of course, see this as a harsh and unreasonable assessment from a project partner. It suggests indifference and disapproval towards this CCS technology for use in Finland, a country without other CCS options, and denial of ÅA and Finland in general as international leader in this field after more than a decade of R&D.

²⁵ During FP4 it was decided that for Nordkalk's activities the lime kiln at Rautaruukki (now SSAB) in Raahе gives a better source/sink combination with Hitura serpentinite. Besides this, Nordkalk preferred to use side-stone from Nordkalk's own mining activities – see Deliverables D548 and D555. After summer 2015 this preference was sharpened into a requirement.

²⁶ Seems to disagree with Slotte et al., *ENERGY*, 2013; and Slotte and Zevenhoven, *ECOS2013* (see footnote 5).

²⁷ Comment ÅA: Streams, temperatures and heat data can be taken from the Aspen Plus models.



jäähdyttäminen erillisellä laitteella kiintoainevirrasta ei ole taloudellisesti kannattavaa!

Ennen kuin prosessia lähdetään suunnittelemaan demolaitos mittakaavaan, on jokainen prosessivaihe suunniteltava. Prosessilaitteista täytyy tietää millaista materiaalia laitteesta laitetaan läpi ja millainen laite voisi soveltua tälle materiaalille. Tämän selvittämiseksi jonkinlainen koe on usein paikallaan. Jos tiedetään, että syötettävä materiaali sulaa prosessilaitteessa on tähän kiinnitettävä erityistä huomiota.

Lopuksi selvitetään minkä hintaisia laitteista voisi tulla. Lisäksi tarvitaan taloudellinen tarkastelu prosessin kannattavuudelle. Prosessin tekninen toimivuus ei yksin riitä, vaan prosessin pitää myös olla tuottavampi suhteessa vaihtoehtoihin. Mielestäni prosessikehitys on siinä vaiheessa, että tällainen kannattavuustarkastelu voidaan tehdä. Tässä raportissa esitetty kannattavuustarkastelu on hyvin suppea, eikä ota kovin monia asioita huomioon. Vasta kannattavuustarkastelun pohjalta voi tehdä päätöksen isomman mittaluokan pilotista.

Prosessia skaalattaessa kohti tuotantomittakaavaa kannattaa muistaa, että isompi skaalauskerroin tarkoittaa isompia riskejä. Nyt kokeet on tehty n. 20 g panoksilla ja ehdotettu mittakaava on 275 kg/h $Mg(OH)_2$ karbonoinnissa. Skaalaero on mielestäni liian suuri ja aiheuttaa sen, että demolaitoksen ajamisessa tultaisiin keskittymään enemmän laiteongelmien ratkaisuun ja prosessin kemian tutkiminen jäisi vähemmälle. On totta, että esitetty demolaitosmittakaava on riittävän iso, jotta seuraavassa vaiheessa voitaisiin siirtyä suoraan tuotantomittakaavaan. Mielestäni pienien panoskokeiden ja demolaitosmittakaavan välissä pitäisi olla yksi väliporras.

Työtä tehdessä jouduin useaan otteeseen katsomaan netistä miten jokin minulle vieraampi laite toimii ja mitkä ovat toiminnan reunaehdot tai millaisia kustannuksia laitteesta syntyy. Toisin sanoen prosessin taloudesta ja teknisestä toimivuudesta pystyy jo netin perusteella sanomaan aika paljon. Ehdottaisinkin, että tällainen tarkastelu tehtäisiin prosessi-ideoille jo huomattavasti aikaisemmassa vaiheessa, jolloin kokeita pystytään suuntaamaan asioihin tai tekemään olosuhteissa, jotka ovat teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoisempia.

7. **Jatkotoimenpiteet** ²⁸

Jotta prosessista saataisiin kehitettyä esitettyyn pilot mittakaavaan sopiva, seuraavat asiat pitää saada kuntoon ²⁹:

²⁸ Outotec's, not necessarily ÅA's point of view, partly because input data and applied information on *state-of-the-art* are outdated.

²⁹ Note that for FP4 an alternative for carbonation of $Mg(OH)_2$, was considered namely carbonation of $MgSO_4$, in aqueous solution so no heat recovery from carbonation. That will also operate on flue gas (again, no CO_2 capture !), but no compression needed.



- Panoskoe todellisella kaasun koostumuksella. Nyt kaikki kokeet on tehty puhtaalla hiilidioksidilla, jossa on ollut höyryä lisänä. Tällaisella kokeella saadaan varmistettu karbonoinnissa tarvittava kokonaispaine.
- Prosessimalli on päivitettävä ja pidettävä ajan tasalla silloin kun prosessimuutoksia tulee. Prosessimalliin laitetaan koetulokset.
- Laskelmat on tehtävä todelliselle tuotteen koostumukselle. Jos tuotetta ei saada tuotettua panostoisesti, niin ei se onnistu jatkuvatoimisestikaan.
- Prosessin tiedot on kerättävä helposti saatavaan formaattiin. Nyt tiedonmurusia joutuu metsästäämään artikkeleista ja väitöskirjoista. Esitetyille tiedoille pitää myös pystyä löytämään perustelut.
- Laskelmissa on esitettävä prosessilaittekohtaisesti miten lämpö tuodaan prosessilaitteeseen ja arvioitava eri tapojen järkevyyttä. Lämpöä ei kannata ottaa talteen joka paikasta sillä lämmönvaihtimetkin maksavat.

Lähdeluettelo

1. Slotte, M., Romão, I., Zevenhoven, R. Design and feasibility³⁰ study of a magnesium silicate carbonation demo-plant at an industrial lime kiln. CCSP WP5.2, D510, Turku 2013.
2. Fagerlund, J., Carbonation of Mg(OH)₂ in a pressurized fluidized bed for CO₂ sequestration. OhD thesis, Åbo Akademi University, Turku Finland (2012). Available at: www.doria.fi/handle/10024/74477
3. Fagerlund, J., Zevenhoven, R. An experimental study of Mg(OH)₂ carbonation. Int. J. of Greenhouse Gas Control 2011; 5:1406-1412
4. Nduagu, E., Production of Mg(OH)₂ from Mg-silicate rock for CO₂ mineral sequestration. PhD thesis, Åbo Akademi University, Turku Finland (2012). Available at: www.doria.fi/handle/10024/86170
5. Air pollution control technology fact sheet, United States Environmental Protection Agency, EPA-452/F-03-005. Cited 18.11.2013. Available at: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fcyclon.pdf>

³⁰ After request from Nordkalk a revision for D510 was uploaded into the CCSP Portaali in September 2013 with, title Design and technical feasibility study.....