

2014•2015
FACULTEIT INDUSTRIËLE INGENIEURSWETENSCHAPPEN
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterproef

Karakteriseren en optimaliseren van gespreidroogde mangaanoxiden als zuurstofdrager voor chemical-looping combustion

Promotor :
dr. ir. Kristel SNIEGOWSKI

Promotor :
dr. ir. MARIJKE JACOBS
ing. YORAN DE VOS

Pieter Weltens

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie

Gezamenlijke opleiding Universiteit Hasselt en KU Leuven

2014•2015
Faculteit Industriële
ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterproef

Karakteriseren en optimaliseren van gespreeidroogde
mangaanoxiden als zuurstofdrager voor chemical-looping
combustion

Promotor :
dr. ir. Kristel SNIEGOWSKI

Promotor :
dr. ir. MARIJKE JACOBS
ing. YORAN DE VOS

Pieter Weltens

*Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële
wetenschappen: chemie*

Woord vooraf

Het afronden van deze masterproef betekent het einde van mijn interessante opleiding tot master in de industriële ingenieurswetenschappen chemie. Tijdens de afgelopen maanden heb ik op vele mensen beroep kunnen doen en daarvoor wil ik hen hartelijk danken.

In de eerste plaats wil ik mijn promotoren dr. ir. Marijke Jacobs en dr. ir. Kristel Sniegowski bedanken voor hun begeleiding tijdens mijn onderzoeksstage. Met vragen kon ik altijd bij hen terecht en hun leerrijke opmerkingen hielpen mij tot het schrijven van dit eindwerk. Ik zou hen met nadruk willen bedanken voor het (meermaals) tussentijds nakijken van de verwerking van de resultaten.

Graag wil ik doctoraatstudent Yoran De Vos bedanken voor de hulp tijdens het sproeidrogen. Bij hem kon ik met alle vragen terecht en door samen te redeneren konden we er altijd uitkomen. Zijn begeleiding en tips hebben ervoor gezorgd dat ik veel nieuwe inzichten heb ontdekt en maken dit eindwerk tot het huidige resultaat.

Verder wil ik alle medewerkers van de VITO afdeling Materiaaltechnologie bedanken voor hun hulp en medewerking om tot de huidige resultaten te komen. Voor elk probleem kende er iemand wel een oplossing. De sfeer onder elkaar zat er zoals ze in Mol zeggen *'Boenk op!'*. Dank jullie wel voor de fijne stageperiode.

Tot slot wil ik mijn ouders, broer, vrienden en voornamelijk Lieze bedanken. Zij hebben niet alleen de afgelopen maanden, maar de afgelopen jaren ervoor gezorgd dat de moeilijke momenten omgezet werden in positieve herinneringen. Zonder jullie had ik nooit zo ver gestaan!

Inhoudsopgave

Woord vooraf	1
Lijst van tabellen	5
Lijst van figuren	7
Verklarende woordenlijst	9
Abstract	11
Abstract in English	13
1 Inleiding	15
1.1 Situering.....	15
1.2 Probleemstelling.....	16
1.3 Doelstelling	17
1.4 Vooruitblik	19
2 Literatuurstudie	21
2.1 Globaal probleem	21
2.2 Chemical-looping combustion.....	21
2.2.1 Verschillende reactoren.....	22
2.2.1.1 Vast-bed	22
2.2.1.2 Bewegend bed	24
2.2.1.3 Gefluidiseerd bed	25
2.3 CO ₂ -opslag	26
2.3.1 Verwijderen van CO ₂	26
2.3.2 Verwerken van CO ₂	27
2.4 Zuurstofdrager	28
2.4.1 Zuurstofdrager in CLC.....	28
2.4.2 Type zuurstofdragers.....	30
2.4.3 <i>Chemical-looping with oxygen uncoupling</i>	30
2.4.4 Mangaan gebaseerde zuurstofdragers.....	31
2.5 Sproeidrogen.....	32
2.5.1 Druppelversnelling	33
2.5.2 Druppelstraal.....	34
2.5.3 Stabiliteit van de suspensie	34
2.5.4 Sinteren.....	35
2.5.5 Alternatieve aanmaakmethodes.....	35

3	Materialen en methoden	39
3.1	Aanmaak zuurstofdragers	39
3.1.1	Aanmaak en karakterisatie suspensie	39
3.1.2	Sproeidroogparameters	39
3.1.3	Zeven	41
3.1.4	Sinteren	41
3.2	Beeldanalyse	43
3.3	Fysische eigenschappen	43
3.3.1	Dichtheidsbepaling	43
3.3.2	Porositeit	44
3.4	Mechanische eigenschappen	44
4	Karakteriseren en resultaten	49
4.1	Aanmaak zuurstofdragers	49
4.1.1	Bereiding suspensie	49
4.1.2	Sproeidrogen	51
4.1.3	Zeven	53
4.1.4	Sinteren	55
4.2	Beeldanalyse	56
4.2.1	Optische microscopie	56
4.2.2	SEM	61
4.3	Fysische eigenschappen	65
4.3.1	Tapdichtheid	65
4.3.2	Helium pycnometrie	66
4.3.3	Porositeit	69
4.3.4	Deeltjesgroottemeting	69
4.4	Mechanische eigenschappen	70
4.4.1	Druktesten	70
4.4.2	Attritie	73
5	Besluit	77
	Literatuurlijst	79
	Bijlagen	85

Lijst van tabellen

Tabel 1: Voor- en nadelen van de verschillende types reactoren.....	26
Tabel 2: Grondstofprijzen voor de meest gebruikte metalen bij chemical-looping combustion.....	30
Tabel 3: Basiseigenschappen van het metaaloxide Mn_3O_4	31
Tabel 4: Voor- en nadelen van de aanmaakmethoden	37
Tabel 5: Experimentele waarnemingen tijdens het sproeidrogen met de grote nozzle	51
Tabel 6: Experimentele waarnemingen tijdens het sproeidrogen met de kleine nozzle.....	53
Tabel 7: Afgewogen fracties van het zeven	54
Tabel 8: Experimenten met de grote nozzle	57
Tabel 9: Experimenten met de kleine nozzle	58
Tabel 10: Resultaten van de XRF-analyse.....	65
Tabel 11: Resultaten van de tapdichtheidsmetingen	66
Tabel 12: Procentuele hoeveelheid <i>finer</i> na het verlagen van het luchtdebiet.....	73
Tabel 13: Resultaten attritietest referentiestaal en eigen staal	74
Tabel 14: Vergelijking diameter en rondheid voor en na attritie	75
Tabel 15: OM-experimenten van het gesinterde materiaal.....	91
Tabel 16: T-test van de diameters	93
Tabel 17: T-test van de Feret ratio	93

Lijst van figuren

Figuur 1: Blokschema van het onderzoek	16
Figuur 2: Vorm van de zuurstofdragers	17
Figuur 3: Sproeidrooginstallatie met gevarieerde parameters	18
Figuur 4: Schematische voorstelling van het CLC-systeem	22
Figuur 5: Schematische opbouw van een roterendbedreactor	23
Figuur 6: Schematische weergave van een bewegendbedreactor	24
Figuur 7: Schematische weergave van de gefluidiseerdebedreactor.....	25
Figuur 8: Scheidingsprocessen voor het verwijderen van CO ₂	26
Figuur 9: Het effect van attritie op een zuurstofdrager	29
Figuur 10: Verschillende fasen van mangaanoxiden bij gegeven temperaturen	32
Figuur 11: Flow van product in een sproeidrooginstallatie	32
Figuur 12: Patroon van het vriezen in granulaten	36
Figuur 13: Experimenten met de grote nozzle met diameter 2,6 mm.....	40
Figuur 14: Experimenten met de kleine nozzle met diameter 2,0 mm	40
Figuur 15: TGA van groen materiaal.....	41
Figuur 16: Vergelijking van de drie sinterprofielen	42
Figuur 17: Opstelling van de trekbank	44
Figuur 18: Ordenen van zuurstofdragers voor druktesten	45
Figuur 19: Instellingen voor nulpuntberekening bij trekbank.....	45
Figuur 20: Opstelling van de attritietest	46
Figuur 21: Deeltjesgrootteverdeling na 15 minuten malen.....	49
Figuur 22: Viscositeit in functie van de <i>shear rate</i>	50
Figuur 23: Logaritme van de viscositeit in functie van de tijd op verschillende tijdstippen na aanmaak van de suspensie	50
Figuur 24: Contactpunt ontstaan door het sinteren.....	55
Figuur 25: Massaverliezen tijdens het sinteren	56
Figuur 26: Foto via optische microscopie van een groen staal.....	57
Figuur 27: Foto via optische microscopie van een gesinterd staal	59
Figuur 28: Gemiddelde diameter van het gesinterde materiaal t.o.v. het groen materiaal ..	60
Figuur 29: Gemiddelde Feret ratio van het gesinterde materiaal t.o.v. het groen materiaal	61
Figuur 30: Zuurstofdragers bekeken via SEM	62
Figuur 31: SEM-beeld van gesinterd referentiestaal (grote nozzle 2,6 mm).....	63
Figuur 32: SEM-beeld van niet ingebedde zuurstofdragers.....	64
Figuur 33: Helium pycnometrie van het groen materiaal: grote nozzle 2,6 mm	67
Figuur 34: Helium pycnometrie van het groen materiaal: kleine nozzle 2,0 mm.....	67
Figuur 35: Vergelijking van de dichtheden van de gesinterde stalen	68
Figuur 36: Vergelijking van de dichtheden tussen groen en gesinterd materiaal	68
Figuur 37: Poriegrootteverdeling via kwikporosimetrie.....	69
Figuur 38: Deeltjesgroottemeting van aangemaakt materiaal via grote en kleine nozzle ..	70
Figuur 39: Drukcurve van twee zuurstofdragers	71
Figuur 40: Zuurstofdrager voor en na breuk	71
Figuur 41: Invloed van sinterprofiel op sterkte van de zuurstofdrager	72
Figuur 42: Foto via optische microscopie van de zuurstofdragers voor en na attritietest..	75

Figuur 43: Geldart-poederklassen.....	86
Figuur 44: TGA met pieken van groen materiaal.....	87
Figuur 45: TGA van laag massadebiet grote nozzle.....	89
Figuur 46: TGA van laag massadebiet kleine nozzle	89
Figuur 47: TGA van hoog massadebiet kleine nozzle	90
Figuur 48: XRD van Ca(OH) ₂	92

Verklarende woordenlijst

%rH: relatieve vochtigheid

CLC: *chemical-looping combustion*

CLOU: *chemical-looping with oxygen uncoupling*

DSC: *differential scanning calorimetry*

Fines: fijne deeltjes zuurstofdrager die afbreken door botsen of schuren van de zuurstofdragers onderling

IEP: iso-elektrisch punt

RO-water: water gezuiverd door omgekeerde osmose

SEM: Rasterelektronenmicroscop

SLPM: standaard liter per minuut

SUCCESS: *Scale-Up of oxygen Carrier for Chemical-looping combustion using Environmentally SuStainable materials*

TGA: thermogravimetrische analyse

VITO: Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek

XRD: röntgendiffractie

XRF: röntgenfluorescentie

Abstract

CO₂ is het meest aanwezige broeikasgas en speelt een grote rol in de opwarming van de aarde. Tijdens verbrandingsreacties komt veel CO₂ in de atmosfeer terecht omdat bestaande gasscheidingsprocessen te duur zijn en niet toegepast worden. Chemical-looping combustion is een techniek waarbij zuurstofdragers (metaaloxiden) gebruikt worden om energieproductie en CO₂-afvang te combineren. Het doel van deze masterproef is het optimaliseren van het sproeidroogproces om mangaangebaseerde (Mn₃O₄) zuurstofdragers, met een optimale rondheid, dichtheid en sterkte te produceren.

Volgende parameters van de sproeidroogtechniek werden geoptimaliseerd: diameter nozzle, druk nozzle, temperatuur lucht, massadebiet lucht en massadebiet suspensie. Telkens werden de bekomen zuurstofdragers gekarakteriseerd wat betreft hun sterkte, dichtheid, porositeit, attritieweerstand, vorm en samenstelling.

Karakterisatie van het aangemaakt materiaal toont aan dat experimenten met nozzle diameter 2,0 mm de sterkste deeltjes geven, met een sterkte tot 1,91 daN/mm. De grotere nozzle daarentegen zorgt voor meer poreuze deeltjes met een lagere sterkte als gevolg. Verder liggen de dichtheden tussen 4,36 en 4,44 g/cm³, maar de rondheid blijft 0,9 ongeacht de ingestelde parameters. CaMnO₃, CaTiO₃, MgO en Ca₃(SiO)₄O komen als fasen voor in de gevormde perovskietstructuur. In het algemeen levert sproeidrogen met kleine nozzle op laag massadebiet de sterkste zuurstofdragers waarbij het aantal fines na attritie gereduceerd wordt van 49 % naar 15 %.

Abstract in English

CO₂ is the most prominent greenhouse gas and has a major share in global warming. During combustion reactions a lot of CO₂ is released into the atmosphere because existing gas separation processes are expensive and not applied. Chemical-looping combustion is a technique which uses oxygen carriers (metal oxides) to combine energy production and CO₂ capture. This master's thesis investigates the optimization of the spray drying technique to produce manganese-based (Mn₃O₄) oxygen carriers with an optimal roundness, density and strength.

The following parameters of the spray drying technique were optimized: nozzle diameter, nozzle pressure, air temperature, air mass flow and slurry mass flow. The obtained oxygen carriers were characterized in terms of their strength, porosity, attrition resistance, shape and composition.

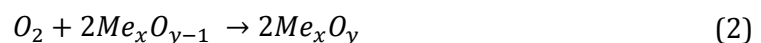
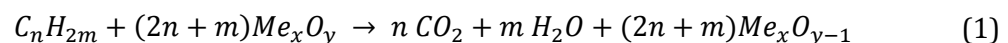
Characterization of the produced material shows that experiments with a nozzle diameter of 2.0 mm result in the strongest particles, having a strength up to 1.91 daN/mm. However, the larger nozzle causes more porous particles with a lower strength as a result. Furthermore, the densities are between 4.36 and 4.44 g/cm³, whereas the roundness remains 0.90 irrespective of the set parameters. CaMnO₃, CaTiO₃, MgO and Ca₃(SiO)₄O are the phases in the arising perovskite structure. In general, spray drying with a small nozzle at low mass flow yields the strongest oxygen carriers in the course of which the number of fines after attrition is reduced from 49 % to 15 %.

1 Inleiding

1.1 Situering

Opwarming van de aarde is een hedendaags probleem, met als voornaamste oorzaak de uitstoot van broeikasgassen. CO₂ speelt hierin een belangrijke rol met een aandeel van 74% van alle broeikasgassen [1]. Het opvangen van CO₂ na verbrandingsreacties zou al een groot deel van de CO₂-uitstoot kunnen verminderen. Een interessante CO₂-afvangroute die steeds meer aandacht krijgt, is verbranding door middel van *chemical-looping combustion* (CLC). Deze technologie combineert de productie van energie met CO₂-afvang in één enkele stap en produceert een zuivere CO₂-stroom zonder extra scheidingsstappen van verbrandingsgassen. Bij dit proces worden metaaloxiden gebruikt als zuurstofdragers die selectief zuurstof overbrengen van de lucht naar de brandstof. Omdat enkel de zuurstof wordt overgebracht door deze deeltjes, zullen andere gassen uit de lucht niet mee in de verbrandingsreactie komen. Hierdoor ontstaat een zuivere verbranding.

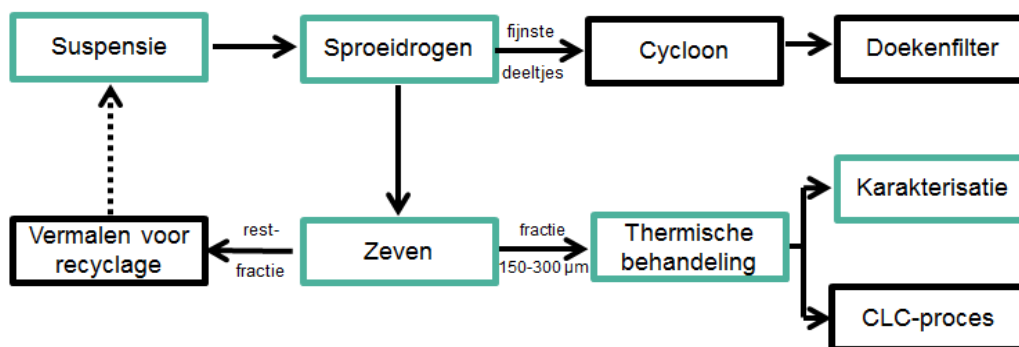
Deze zuurstofoverdracht gebeurt tijdens twee reacties bij het CLC-proces, namelijk een reductie- en oxidatiereactie. De reductiereactie van de metaaloxidedeeltjes gebeurt in een verbrandingsreactor. Hier gaat het metaaloxide zorgen voor zuurstoftoevoer voor de verbranding van een brandstof. Dit gebeurt met vorming van CO₂ en H₂O als gassen [2]. Vervolgens wordt de zuurstofdrager overgebracht naar een tweede reactor, de luchtreactor, waar deze geregenereerd wordt door lucht door te blazen. De reductiereactie en oxidatiereactie (regenereren) worden voorgesteld door reactie (1) respectievelijk reactie (2).



Aangezien lucht en brandstof niet rechtstreeks gemengd worden, ontstaat er een CO₂-stroom die vrij is van N₂ en andere gassen. Wel is er behalve CO₂ nog water in de vorm van stoom aanwezig. De kookpunten van de betreffende vloeistoffen liggen ver uit elkaar: 100 °C voor water en -78,5 °C voor CO₂, zodat water sneller condenseert [3]. CO₂ kan makkelijk verwijderd worden, zonder als broeikasgas terecht te komen in de atmosfeer. Een duur en energieverslindend gasscheidingsproces is hierbij niet nodig [4]. Deze processen zouden wel nodig zijn bij de reactie met lucht in plaats van zuurstof, aangezien er dan nevenreacties (o.a. met stikstof) plaatsvinden en de andere aanwezige gassen – doch in lage concentraties – de verbrandingsgassen verdunnen. Indien stikstofoxiden gevormd worden en vrijkomen in de atmosfeer kan, door reactie met water, salpeterzuur (en salpeterigzuur) gevormd worden. Wanneer vorming van stikstofoxiden vermeden wordt, is scheiding van gassen niet nodig.

VITO is binnen Europa een belangrijke speler in het aanmaken en optimaliseren van zuurstofdragers. Dit onderzoeksproject vindt plaats bij de afdeling Materiaaltechnologie in Mol. Deze afdeling focust op duurzaam materiaalbeheer en duurzame energie/chemie, waaronder CLC behoort [5]. Men gaat steeds op zoek naar nieuwe materialen en technieken om materiaalkringlopen te sluiten en verspilling tegen te gaan.

In het kader van een Europees project (SUCCESS) werkt VITO aan een onderzoek naar mangaangebaseerde metaaloxiden als zuurstofdragers. Die worden gemaakt via sproeidrogen, een proces waarbij een suspensie verneveld wordt. Door middel van warme lucht in tegenstroom wordt het vocht uit de druppels verdampt en blijven er vaste korrels over. Belangrijk hierbij is het verkrijgen van zo rond mogelijke zuurstofdragers. Hoe ronder de deeltjes, hoe minder kans op het afbreken van stukjes door wrijving/botsing van deeltjes (attritie) en hoe beter bestand tegen drukkrachten. De belangen van bovenstaande eigenschappen worden verder uitgelegd in de probleemstelling. Figuur 1 geeft het volledige onderzoeksproces weer.

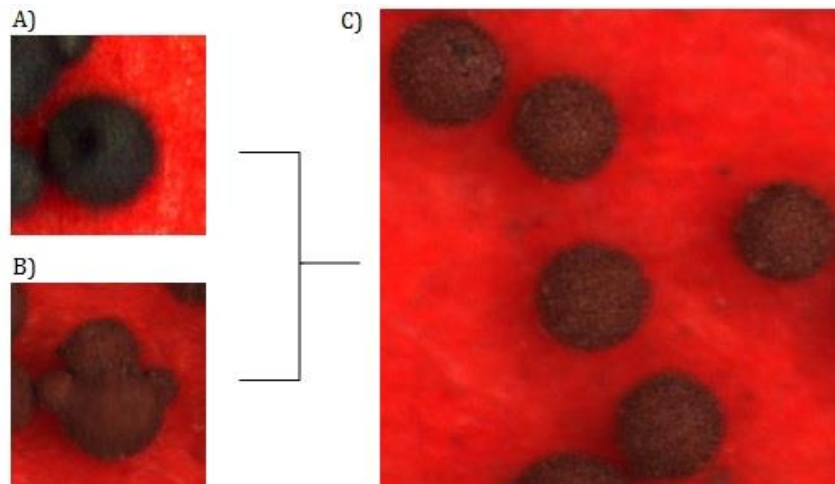


Figuur 1: Blokschema van het onderzoek

De groengekleurde vakken geven weer welke stappen specifiek zijn uitgevoerd. Deze worden later verder uitgediept.

1.2 Probleemstelling

Zoals hierboven beschreven moeten de zuurstofdragers circuleren tussen een verbrandingsreactor en een luchtreactor. Dit gebeurt voornamelijk in een gefluidiseerdbedreactor. Een belangrijke vereiste van de deeltjes is dat ze een bepaalde sterkte moeten bezitten. Aangezien de zuurstofdragers constant circuleren, mogen er geen deeltjes afschuren of mogen ze niet breken om voldoende levensduur te garanderen. Momenteel zijn de zuurstofdragers niet goed van vorm (zie figuur 2). Holle sferen of sferen met satellieten zijn ongewenste vormen, met als gevolg dat ze attritiegevoelig zijn. Dit leidt tot kleinere deeltjes die het fluidiseerbaar karakter beïnvloeden.



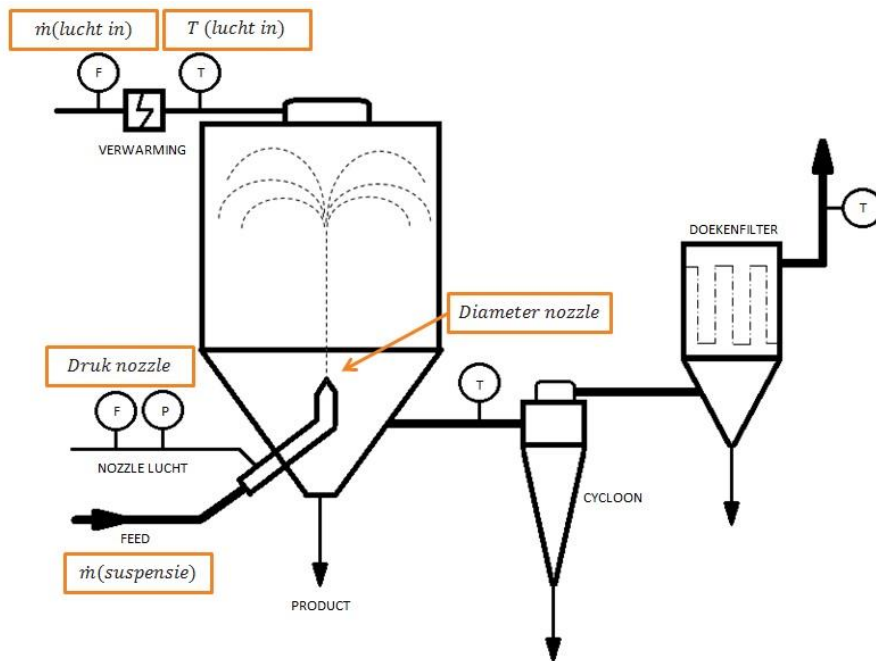
Figuur 2: Vorm van de zuurstofdragers. A) Holle deeltjes, B) deeltjes met satellieten, C) gewenste ronde deeltjes

De zuurstofdragers zijn niet rond genoeg, waardoor de krachten niet goed over het oppervlak verdeeld worden. Dit brengt met zich mee dat de zuurstofdragers te zwak zijn en dus niet goed bestand zijn tegen drukkrachten. Tijdens het aanmaken en bewaren van deeltjes moeten ze een heel aantal keer hun eigen gewicht kunnen verdragen zonder dat ze mogen breken. Afgebroken sferen geven deeltjes die niet meer binnen de gewenste deeltjesgrootte liggen waardoor ze niet meer kunnen rondcirculeren en geen bijdrage meer leveren aan het CLC-proces. Drukproeven geven een indicatie van de drukbestendigheid van de sferen.

Naast de rondheid en sterkte is ook de deeltjesgrootte een belangrijke eigenschap van de zuurstofdrager om goed fluidiseerbaar te zijn bij een bepaalde gassnelheid. Deze deeltjesgrootte is afhankelijk van de dichtheid van het materiaal en voor de Mn-gebaseerde zuurstofdrager ligt de gewenste grootte tussen 150 en 300 μm om te kunnen rondcirculeren in gefluïdiseerdbedreactoren. De aanmaak van sferen via het sproeidroogproces geeft echter deeltjes met een bredere grootteverdeling. Om de gewenste fractie van deeltjesgrootte te verkrijgen, wordt de aangemaakte batch van de sproeidroger gezeefd, waarbij een groot deel van het materiaal verloren gaat. Variatie van de sproeidroogparameters moet uitwijzen of de deeltjesgrootteverdeling beïnvloed kan worden naar het werkbare gebied. Zo is er een optimale benutting van de hoeveelheid aangemaakte stof.

1.3 Doelstelling

Het doel van deze masterproef is om zuurstofdragers te maken met een rondheid zo dicht mogelijk bij 1 ($> 0,85$), een attritieweerstand met minder dan 50 massaprocent verlies, een breeksterkte groter dan 1 newton en een goede reactiviteit [2, 6, 7]. De invloed van de sproeidroogparameters (diameter nozzle, druk nozzle, temperatuur ingaande lucht, massadebiet lucht en massadebiet suspensie) op het sproeidroogproces wordt onderzocht. Figuur 3 toont de parameters die aangepast kunnen worden aan de sproeidrooginstallatie.



Figuur 3: Sproeidrooginstallatie met gevarieerde parameters

Een verandering in temperatuur kan zorgen voor snellere of tragere verdamping van vocht. Verschillen in debieten geven ook verschillen in verblijftijden. Een andere druk zorgt voor een verschil in verneveling.

Karakterisatie van de gesproeidroogde deeltjes zal uitwijzen welke parameterinstelling optimaal is om zo gunstig mogelijke zuurstofdragers te verkrijgen, zoals besproken in de probleemstelling. Om dit te verduidelijken worden de deelonderzoeksdoelstellingen hieronder verder besproken.

- Zo rond mogelijke zuurstofdragers: de rondheid van een sfeer kan worden uitgedrukt in een grootte genaamd *Feret ratio*. De Feret ratio is de verhouding van de langste diameter over de kortste diameter van het tweedimensionale beeld van een deeltje. Deze waarde ligt dus tussen 0 en 1. Het doel is om na microscopietesten van alle batches, een parameterinstelling te vinden waarbij de gemiddelde Feret ratio zo dicht mogelijk bij 1 ligt.
- Maximale breeksterkte vergroten: de drukkracht die een deeltje moet kunnen weerstaan moet hoger zijn dan 1 newton. Ook hier is het doel weer om na de druktesten van alle batches, een parameterinstelling te vinden waarbij de te verdragen drukkracht zo groot mogelijk is. Een andere mogelijkheid om sterkere deeltjes te bekommen is een wijziging in de thermische behandeling. Op basis van TGA worden sinterprofielen (profielen voor thermische behandeling in de oven) opgesteld die daarna uitgevoerd worden en de zuurstofdragers worden hierna op hun maximale drukkracht getest.
- Optimaliseren van de deeltjesgrootteverdeling naar het werkingsgebied: de opgevangen fractie na het sproeidrogen wordt gezeefd tot een gewenste fractie van 150-300 μm . Deze fractie is gewenst binnen het project waarin het onderzoek loopt en is deels gebaseerd op de Geldart-poederklassen en dus de dichtheid van de deeltjes [8, 9]. Echter, er wordt veel meer materiaal gevormd buiten de grenzen van deze fractie. Verdere uitleg over de verdeling van de deeltjesgrootte op basis

van de Geldart-poederklassen is terug te vinden in bijlage A. Het doel is om na het zeven van de fracties een parameterinstelling te vinden waarbij de deeltjesgrootteverdeling maximaal is binnen de gewenste fractie. Dit gebeurt door middel van het wegen van alle materiaal.

- Weerstand tegen attritie verbeteren: voorlopig zijn de deeltjes nog zeer gevoelig voor attritie. Testen uitgevoerd in het begin van dit onderzoek geven aan dat meer dan 50% van de deeltjes afschuren en als *fines* in de filter belanden. Door optimalisatie van de sproeidroogcondities en door verschillende thermische behandelingen te testen, wordt getracht de zuurstofdragers sterker te maken. Hoe sterker de deeltjes, hoe beter ze bestand zijn tegen attritie.

1.4 Vooruitblik

In het volgende hoofdstuk wordt een literatuurstudie uitgevoerd. Daarin wordt de achtergrond achter het onderzoek dieper uitgelegd en belangrijke eisen aan de zuurstofdrager besproken. Ook wordt dieper op het CLC-proces ingegaan, waarna het vergeleken wordt met bestaande alternatieven. In het derde hoofdstuk worden de gebruikte technieken uitgelegd die gebruikt zijn om tot de resultaten te komen die worden besproken in hoofdstuk 4. Tot slot worden in het laatste hoofdstuk een algemeen besluit en vooruitblik gemaakt.

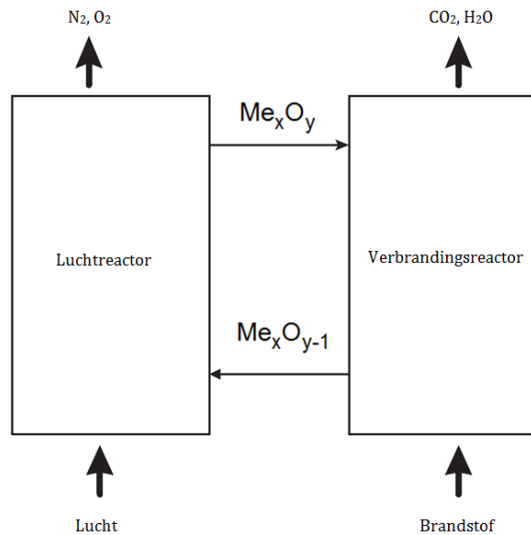
2 Literatuurstudie

2.1 Globaal probleem

Koolstofdioxide (CO_2) is een broeikasgas dat mede verantwoordelijk is voor de opwarming van de aarde. Het grootste deel is afkomstig van de verbranding van fossiele brandstoffen. Ongeveer 74% van alle broeikasgassen is CO_2 [1]. Vermindering van de uitstoot hiervan zou al een groot effect kunnen hebben op de opwarming van de aarde. Bij een verbrandingsproces met lucht worden de verbrandingsgassen (dus de CO_2) echter verontreinigd door de verscheidene gassen die ook nog naast zuurstofgas in de lucht aanwezig zijn (zoals stikstofgas en argon). Deze verontreinigingen zijn ongewenst bij latere verwerking of opslag van CO_2 en om die reden worden er verschillende dure technieken gebruikt om de verbrandingsgassen te zuiveren. Conventioneel vindt dit plaats met bijvoorbeeld aminescrubbing (zie ook 2.3.1 voor verdere uitleg) [12]. Deze techniek is duur en energievereisend omdat CO_2 moet worden opgezuiverd vanuit een verdunde vorm. Momenteel is men op zoek naar nieuwe, alternatieve technologieën die kunnen concurreren met de huidige voor het opzuiveren en afvang van CO_2 bij verbranding. Een interessante CO_2 -afvang route die steeds meer aandacht krijgt is verbranding door middel van het *chemical-looping* proces. *Chemical-looping combustion* (CLC) is een techniek waarbij de productie van energie door middel van een verbranding rechtstreeks gecombineerd wordt met de CO_2 -afvang. Hierbij wordt een zuivere CO_2 -stroom geproduceerd zonder enige extra scheidingsstappen of energieconsumptie.

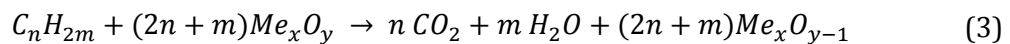
2.2 Chemical-looping combustion

Bij *chemical-looping combustion* (CLC) wordt met behulp van een zuurstofdrager, hier een metaaloxide, zuurstof aan brandstof toegevoegd. Door met een zuurstofdrager in een omgeving zonder lucht de verbrandingsreactie te laten plaatsvinden, wordt een zuivere verbranding bekomen. De originele versie van het systeem is al meer dan 60 jaar geleden bedacht als proces voor het produceren van CO_2 [13]. Het systeem bestaat uit twee reactoren: een verbrandingsreactor en een luchtreactor. Een schematische weergave is te zien in figuur 4.



Figuur 4: Schematische voorstelling van het CLC-systeem [4]

In de verbrandingsreactor reageren de zuurstofdragers met koolwaterstoffen ter vorming van CO_2 en H_2O als gassen [2]. Zo wordt, na condensatie van stoom, zuivere CO_2 bekomen. De reactie, waarbij het metaaloxide wordt gereduceerd, wordt voorgesteld in reactie (3). Vervolgens wordt de zuurstofdrager overgebracht naar de luchtreactor en geregenereerd (reoxideren). Dit hoeft niet noodzakelijk met zuivere zuurstof te gebeuren, maar kan gewoon met lucht. Hierbij komt het voordeel dat lucht goedkoper is dan zuivere zuurstof. Deze reactie wordt voorgesteld door reactie (4).



De hoeveelheid energie die vrijkomt bij deze reacties is gelijk aan de hoeveelheid energie die vrijkomt bij gewone verbranding van dezelfde brandstof want er vindt netto dezelfde reactie plaats.

2.2.1 Verschillende reactoren

Het CLC-proces kan in verschillende reactoren gebeuren: vast-bed, bewegend bed en een gefluidiseerd bed [14].

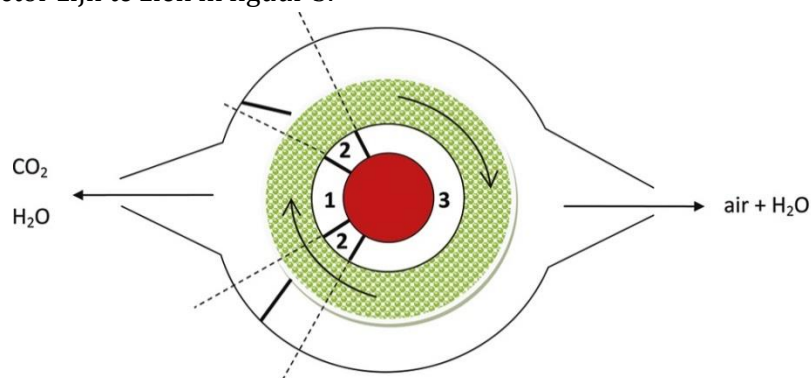
2.2.1.1 Vast-bed

In een vastbedreactor worden brandstof en lucht opeenvolgend gevoed aan de reactor. Zo worden de chemical-looping reductie en oxidatie cycli nagebootst. Om een goede scheiding tussen reductie en oxidatie te bekomen wordt er tussenin inert gas (Argon) doorgeblazen. Keuze voor dit soort reactor is vaak op basis van zijn eenvoud in opbouw/werking. De attritiegevoeligheid speelt hier een minder belangrijke rol. Een vastbedreactor kan slechts drukken tot 15 bar aan. Aangezien drukken in het CLC-proces tot zelfs 30 bar kunnen gaan, is deze reactor niet altijd geschikt [15, 16]. Hoe groter het

bed, hoe groter de drukval en hoe hoger de spanningen in de zuurstofdragers [17]. Het zuurstofdragerbed moet ook steeds verwarmd worden tot de reactietemperatuur. Dit is niet het geval bij andere types reactoren. Vastbedreactoren kunnen worden onderverdeeld in verschillende types. De meest voorkomende vastbedreactoren zijn een roterend bed en een gepakt bed.

Bij een **gepaktbedreactor** zijn voor een continue werking (minstens) twee vaste bedden noodzakelijk. Eentje voor de reductiestap en de andere voor de oxidatiestap. Dit kan gezien worden als een basisversie van de vastbedreactoren. De deeltjes blijven stationair terwijl de gasstroom omwisselt. Als grote voordeel heeft de gepaktbedreactor dat de gas-vast scheiding die nodig is bij een gefluidiseerd bed (zie verder) niet nodig is. Dit is van belang omdat afgebroken deeltjes van de zuurstofdrager niet stroomafwaarts in de gasturbine mogen terechtkomen [16, 18]. Bijkomend kan het design compact gehouden worden, waardoor er een maximale benutting van de zuurstofdragers is [19].

Een **roterendbedreactor** bestaat uit verschillende secties waarbij het gas radiaal naar buiten wordt gevoed en is een soort van vastbedreactor. De verschillende secties van een roterendbedreactor zijn te zien in figuur 5.

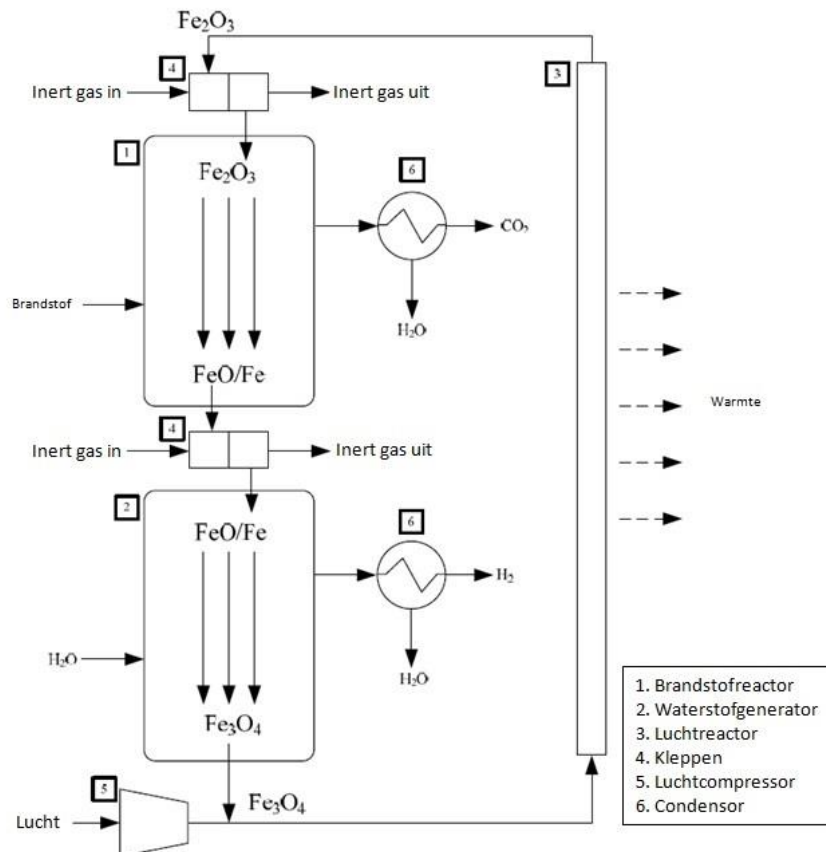


Figuur 5: Schematische opbouw van een roterendbedreactor [20]

Dit type reactor bestaat uit een luchtsectie (sectie 3, 240°), een brandstofsectie (sectie 1, 60°) en twee stoomsecties (sectie 2, ieder 30°). Het groene gedeelte is het roterend zuurstofdragerbed. De stoomsecties dienen, samen met de 2 schotten in het veld van de secties, om menging van lucht en brandstof te voorkomen. In de literatuur wordt Argon als inert gas in de stoomsecties gebruikt. Het centrale, rood gekleurde gedeelte is een oven. Deze wordt gebruikt om de reactor op te warmen tot reactietemperatuur. Scheiding van gassen is in redelijke mate mogelijk, maar interne menging blijft zich toch voordoen. Ondanks de grote omzetting van brandstof ($\pm 90\%$) wordt CO_2 slechts met een zuiverheid van 20 - 65 % opgevangen. Problemen met het bed, zoals onvoldoende doordringvermogen, opvullen van poriën door koolstofafzetting en het volledig reduceren van de buitenste zuurstofdragers, worden geacht te leiden tot een afname in actieve bed lengte. Geleidelijk aan verhogen van de gassnelheden tijdens het proces zou dit probleem kunnen oplossen [20, 21, 22].

2.2.1.2 Bewegend bed

Anders dan een gefluidiseerd bed (zie volgend puntje) heeft een bewegend bed een minimale axiale menging van gas en vaste stoffen. Dit type reactor is ontwikkeld voor Fe-gebaseerde zuurstofdragers in tegenstroom. Echter is deze reactor ook voor andere metaaloxiden geschikt en niet enkel beperkt tot ijzeroxiden. Een schematische weergave van deze reactor is te zien in figuur 6.

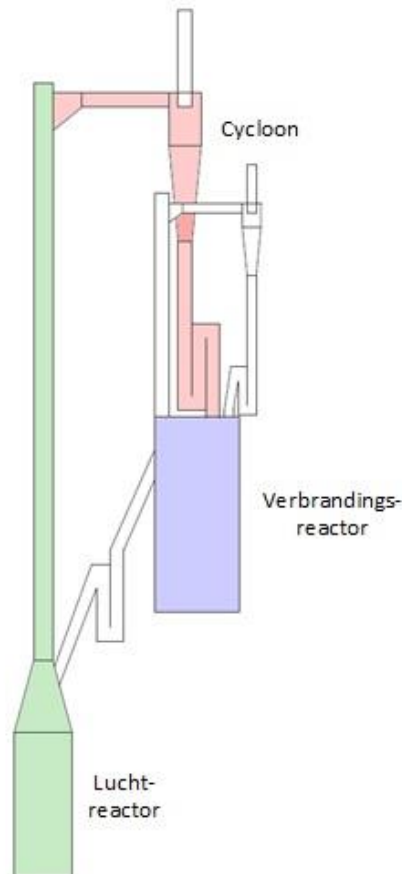


Figuur 6: Schematische weergave van een bewegendbedreactor [23]

Syngas (CO en H_2) wordt in tegenstroom doorheen de reactor gestuurd en zal reageren met de zuurstofdragers die opgebouwd zijn uit ijzeroxiden. Door deze reactie zal het ijzeroxide in een lagere oxidatietoestand terecht komen waarna het verder reageert met vers aangevoerd syngas. Op deze wijze ontstaat een gradiënt aan zuurstofdragers met lagere oxidatietrappen in het bewegend bed. Deze gereduceerde zuurstofdragers kunnen geregenereerd worden met water in een waterstofgenerator nadat ze enkele kleppen passeren (zie puntje 4 in figuur 6) waar een inert gas wordt doorgeblazen. De hoogst bereikbare oxidatietoestand met water is Fe_3O_4 , waardoor verdere regeneratie tot Fe_2O_3 met perslucht nodig is (zie puntje 3 in figuur 6). Het voordeel om toch water te gebruiken bij het eerste gedeelte van de regeneratie is de mogelijkheid om waterstofgas te produceren uit water. Volgens verschillende studies bevoordeelt zulk contactpatroon een maximale omzetting van zowel vaste stof als gas [23, 24, 25].

2.2.1.3 Gefluidiseerd bed

Een gefluidiseerdbedreactor is het meest gebruikte type reactor in de literatuur. Verschillende onderverdelingen bestaan hierin. Deze worden niet besproken aangezien dit te ver van de kwestie zou leiden. Voornamelijk bestaat deze reactor uit twee verbonden gefluidiseerde reactoren waartussen de zuurstofdrager circuleert. Figuur 7 stelt een schematische weergave van de gefluidiseerdbedreactor voor.



Figuur 7: Schematische weergave van de gefluidiseerdebedreactor [26]

De zuurstofdrager circuleert tussen de twee gefluidiseerde bedden. In de verbrandings-reactor gaat het metaaloxide zuurstof afgeven, waarna het onder invloed van zwaartekracht naar de luchtreactor valt. De verbrandingsreactor staat om deze reden hoger geplaatst. In de luchtreactor gaat de zuurstofdrager, zoals eerder besproken, geregenereerd worden. De gassnelheid is in deze reactor belangrijk als drijvende kracht om de deeltjes te doen circuleren tussen de reactoren. Een cycloon zorgt voor het opvangen ervan zodat ze terug naar de verbrandingsreactor geleid kunnen worden [26, 27, 28, 29]. Tabel 1 vat de voor- en nadelen van elk type reactor kort samen.

Tabel 1: Voor- en nadelen van de verschillende types reactoren

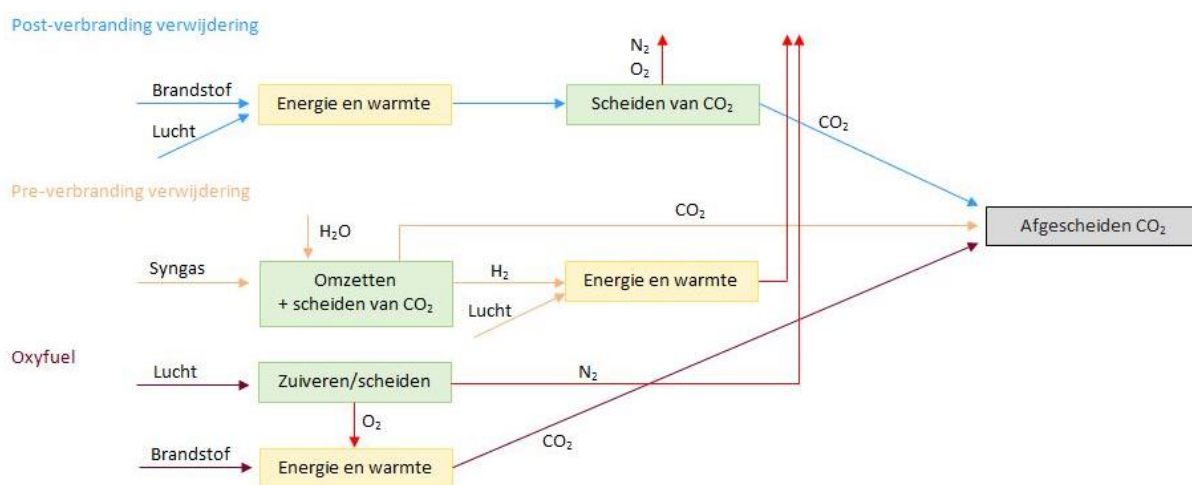
	Vast-bed	Bewegend bed	Gefluidiseerd bed
Voordelen	<ul style="list-style-type: none"> Eenvoudig Attritiegevoeligheid minder belangrijk 	<ul style="list-style-type: none"> Contactpatroon bevoordeelt maximale omzetting 	<ul style="list-style-type: none"> Goede scheiding tussen verbrandings- en luchtreactor Autotherm proces mogelijk
Nadelen	<ul style="list-style-type: none"> Slechts tot 15 bar Zuurstofdragerbed moet verwarmd worden Menging van lucht en brandstof mogelijk 	<ul style="list-style-type: none"> Attritiegevoeligheid Geen axiale menging 	<ul style="list-style-type: none"> Attritiegevoeligheid speelt een belangrijke rol

2.3 CO₂-opslag

Aangezien lucht en brandstof niet rechtstreeks gemengd worden, ontstaat er een CO₂ stroom die vrij is van N₂. Wel is er behalve CO₂ nog water in de vorm van stoom aanwezig. De kookpunten van de betreffende vloeistoffen liggen ver uit elkaar: 100 °C voor water en -78,5 °C voor CO₂, zodat water sneller zal condenseren.

2.3.1 Verwijderen van CO₂

Door het condenseren van water kan CO₂ afgevangen worden. Tijdens een gewoon verbrandingsproces zouden er scheidingsprocessen nodig zijn die het CO₂ van de andere rookgassen scheidt. Dit zijn vaak dure stappen [4]. Het verwijderen van CO₂ tijdens een gewone verbrandingsreactie kan op verschillende manieren gebeuren, een algemene classificatie wordt weergegeven in figuur 8.



Figuur 8: Scheidingsprocessen voor het verwijderen van CO₂ [30]

- **Post-verbranding verwijdering**
Dit proces houdt in dat CO₂ uit rookgassen moet verwijderd worden en heeft, door de lage concentratie (5-15% CO₂), een lage efficiëntie [31].
Deze methode kan uitgevoerd worden op twee manieren. Ten eerste kan CO₂ opgevangen worden via chemische absorptie met behulp van een solvent (bijvoorbeeld een aminesolvent). Sterke bindingen ontstaan tussen het solvent en CO₂, waardoor het breken hiervan enorme hoeveelheden energie kost. Onderzoek naar nieuwe chemische absorbentia, die zwakkere bindingen geven, moet nog gevoerd worden. De tweede manier bestaat uit fysische absorptie, waarbij ook een binding wordt gevormd tussen CO₂ en het solvent, maar deze binding is zwakker en bindt enkel bij verhoogde druk. Wanneer de druk verlaagd wordt, zal de binding lossen [32].
- **Pre-verbranding verwijdering**
In deze methode gaat men water toevoegen aan syngas en het koolstofmonoxide laten omzetten tot CO₂ en H₂. Hierdoor ontstaat CO₂ in een redelijke concentratie (15-50%). CO₂-gas kan dan met grotere efficiëntie geïsoleerd worden ten opzichte van post-verbranding verwijdering en H₂ kan zuiver ontbrand worden [31].
- **Oxyfuel**
Tot slot wordt er nog een derde techniek in de industrie gebruikt. Dit proces houdt in dat de verbranding van koolwaterstoffen (brandstof, fuel) gebeurt met zuivere zuurstof (oxygen). Hierdoor worden hoge concentraties CO₂ gevormd waardoor het met een grote efficiëntie opgevangen kan worden [32]. *Chemical-looping* wordt soms ook ingedeeld onder deze techniek wegens de sterke analogie.

2.3.2 Verwerken van CO₂

Nu de CO₂ opgevangen is, moet er nog een manier gevonden worden om het te stockeren of te gebruiken in andere processen. Hiervoor zijn verschillende mogelijkheden. Tertiaire oliewinning is een manier om de winbaarheidsfactor tijdens het produceren van aardolie uit een olieveld te verhogen. Tijdens deze laatste fase van oliewinning wordt CO₂ (of een ander gas) geïnjecteerd in het reservoir, waardoor de eigenschappen van de olie veranderen en het makkelijker omhoog te halen is [33]. Tegenwoordig is slechts 3% van de oliewinning gebaseerd op deze tertiaire methode, waarvan 10% (dus 0,3% van het totale) met behulp van CO₂ als gas [32]. De overige 97% is gebaseerd op primaire en secundaire methoden.

Een tweede methode voor stockage is de oceaan, een medium met een van de grootste opslagcapaciteiten. Hier zijn 2 mogelijkheden. Ten eerste kan CO₂ opgelost worden in het zeewater op een diepte van ongeveer 1500 m. Een tweede mogelijke methode bestaat uit het injecteren van CO₂ op een diepte vanaf 3000 m onder zeeniveau. Bij deze hoge drukken gaat het CO₂ een vloeibare fase vormen, met een dichtheid groter dan de dichtheid van water. Als gevolg blijft deze fase onder het water [34, 35]. Potentiële risico's hiervan aan het leven en milieu moeten verder onderzocht worden.

Vervolgens is het gebruik van CO₂ in de drankindustrie een mogelijk alternatief. Het

bruisend maken van dranken vereist echter maar een kleine hoeveelheid in vergelijking met de totale uitstoot [36].

Een laatste veel gebruikte techniek van stockeren is *carbon capture and storage* (CCS, vertaald: CO₂-afvang en -opslag). Deze techniek omvat drie stappen: opvangen, transporteren en ondergronds opslaan. CO₂ van een verbrandingsproces wordt in geconcentreerde vorm opgevangen en in ondergrondse reservoirs opgeslagen. Er wordt dus vermeden dat er een uitstoot is in de atmosfeer. Nu kan het via natuurlijke manier omgezet worden in carbonaten [37]. Minerale carbonaten als opslag voor CO₂ is een energievereisende techniek. Meest voorkomend in de literatuur is het binden van MgO met CO₂ tot MgCO₃. Het natuurlijk proces, zoals hierboven besproken, van MgO gebonden aan silica en laten reageren met CO₂ duurt een lange tijd. Gevorderde chemische behandelingen zouden dit proces versnellen [34, 36, 38, 39].

CO₂ kan ook als bron dienen voor tal van reacties. Bestaande toepassingen zijn superkritische CO₂ als solvent gebruiken [40], ureum aanmaken [41] en het gebruik in de organische chemie [42, 43]. In de toekomst wil men proberen CO₂ als bouwsteen te gebruiken in polymeren [41].

2.4 Zuurstofdrager

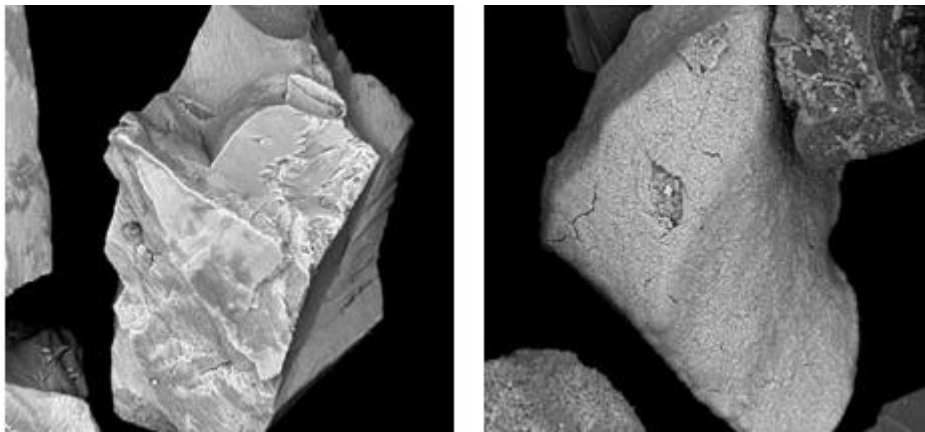
2.4.1 Zuurstofdrager in CLC

De eigenschappen van het metaaloxide zijn van groot belang voor het maximaliseren van de levensduur en essentieel voor het CLC-proces. Volgende eigenschappen zijn belangrijk voor een goede zuurstofdrager [2, 7, 13]:

- hoge reactiviteit met de brandstof en zuurstof,
- selectief naar de reactieproducten (CO₂ en H₂O),
- reversibel,
- lage fragmentatie en attritie, zonder neiging om te agglomereren,
- lage kosten in werking en gebruik,
- milieuvriendelijk,
- fluïdiseerbaar en stabiel.

Zowel in de reductie- als in de oxidatiestap moet er voldoende reactiviteit zijn om enerzijds de brandstof volledig te verbranden en anderzijds een goede zuurstoftransporterende capaciteit (aantal mol O₂/mol metaal) bezitten. Het is de bedoeling een zo hoog mogelijke conversie te bekomen. Ook de selectiviteit naar de gewenste reactieproducten (CO₂ en H₂O) is gewenst. Bij een partiële oxidatie zal namelijk minder energie vrijkomen bij het proces. Reversibiliteit wordt uitgedrukt als het aantal cycli dat de zuurstofdrager kan ondergaan zonder te deactiveren. Verder is de weerstand tegen attritie en fragmentatie niet te onderschatten. De deeltjesgrootte bepaalt het fluïdiserend karakter van de zuurstofdragers. Attritie heeft een grote invloed op de deeltjesgrootteverdeling en is hierdoor een belangrijke factor waar rekening mee gehouden moet worden tijdens het aanmaken van zuurstofdragers. De mechanische sterkte van de metaaloxiden speelt hierbij een belangrijke rol.

Bij lage gassnelheden is het belangrijkste mechanisme van attritie het afschaven van oppervlakken. Hier komen fijne deeltjes bij vrij. Wanneer er bij hogere gassnelheden gewerkt wordt, is fragmentatie het belangrijkste mechanisme. De zuurstofdragers gaan breken in kleinere delen, waardoor ze niet meer circuleerbaar zijn in de gefluidiseerde bedden. Snelle temperatuursveranderingen leiden tot inhomogene uitzettingen van de zuurstofdragers. Inwendige spanningen worden hierdoor opgebouwd en dit kan leiden tot het breken van de deeltjes. Deze vorm van attritie wordt thermische attritie genoemd [44, 45]. Figuur 9 geeft een voorstelling van hoe een deeltje eruit kan zien voor (links) en na (rechts) het ondergaan van attritie. De zuurstofdrager in onderstaande figuur is echter niet bereid via sproeidrogen.



Figuur 9: Het effect van attritie op een zuurstofdrager [46]

Er is een afname van attritie tijdens het verloop van het proces omdat oneffenheden op het oppervlak ondertussen afgebroken zijn. Onderzoek heeft aangetoond dat er een verband kan zijn tussen de afname van conversie en de hoeveelheid attritie [44]. Dit is een bijkomende motivatie om attritie te minimaliseren.

Om attritie tegen te gaan en de zuurstofdragers sterker te maken, kunnen de actieve materialen in de zuurstofdrager gemengd worden met een inerte fase (een support). De mechanische sterkte zal toenemen en in sommige gevallen is er zelfs toename in reactiviteit [47]. Het sinterproces heeft ook een belangrijke invloed op de sterkte. Hogere temperaturen bevorderen de sterkte, maar er moet ook rekening gehouden worden met de support. Hoe hoger de maximale sintertemperatuur, hoe meer kans op interacties met de support [47].

Deeltjes mogen niet samenklitten en zo een groter deeltje vormen. Om de totale productkost van een zuurstofdrager zo laag mogelijk te houden, mag de aankoop prijs van de grondstoffen niet te hoog zijn, evenals de verwerking ervan in het verdere proces. Een andere belangrijke factor is dat de gebruikte zuurstofdragers geen schade mogen toebrengen aan het milieu, niet toxisch mogen zijn en geen gevaar voor de gezondheid mogen opleveren. Tot slot is het goed fluidiseerbaar zijn van de deeltjes belangrijk. Dit wil zeggen dat ze zich als een vloeistof moeten gedragen (circuleerbaar zijn) en stabiel blijven.

2.4.2 Type zuurstofdragers

Tijdens de beginfase van CLC werden vooral nikkeloxides (NiO) als zuurstofdrager gebruikt. Deze NiO/Ni zijn dan ook uitgebreid bestudeerd. Nikkeloxides scoorden minder goed op het gebied van herhaaldelijk oxideren en reduceren omwille van agglomeratie, waardoor de reactiviteit daalde. Om het toch te kunnen gebruiken in het CLC-proces, werd er een support op gezet [34]. Alumina (Al_2O_3) is in de literatuur beschreven als support met de meest geschikte fluïdiseerbare eigenschappen en thermische stabiliteit. Later bleek er kans op vorming van NiAl_2O_4 , wat de reactiviteit niet ten goede kwam. Naast alumina zijn onder andere ook nog MgAl_2O_4 [48], bentoniet [49] en TiO_2 [50, 51] onderzocht geweest als support, met elk zijn voor- en nadelen. Nog andere nadelen van nikkel zijn onder andere: de thermodynamische beperking (omzetting van methaan van maximaal 99%), toxiciteit voor de omgeving en de daardoor bijkomende veiligheidskosten en tot slot de kostprijs van nikkel als grondstof [13]. Om deze nadelen te overkomen, wordt meer en meer overgeschakeld op andere metaaloxides die ook geschikt zijn voor CLC, namelijk oxides gebaseerd op kobalt, koper, mangaan en ijzer. Een belangrijke eigenschap voor CLC op grote schaal is de kostprijs van de metaaloxiden. Grondstofkosten bepalen voor een groot deel de totale kostprijs. Indien het aankopen van grondstoffen duur is, zal de zuurstofdrager en dus ook het CLC-proces duur zijn. Als de levensduur van het materiaal verhoogd kan worden, kan het effect van de materiaalkost worden gedrukt. Tabel 2 geeft de kostprijs van de meest courante metalen die gebruikt zijn bij CLC weer. Hieruit blijkt dat mangaan en ijzer de goedkoopste grondstoffen zijn voor zuurstofdragers.

Tabel 2: Grondstofprijzen voor de meest gebruikte metalen bij chemical-looping combustion [52]

Grondstof (metaal)	Kostprijs (€/kg)
Kobalt	26
Nikkel	13
Koper	5,5
Mangaan	2
Ijzer	0,063

2.4.3 Chemical-looping with oxygen uncoupling

Het afgeven van zuurstof (O_2) bij een bepaalde temperatuur tijdens het proces wordt *chemical-looping with oxygen uncoupling* (CLOU) genoemd [2, 28, 53, 54]. Deze vrijgave van zuurstof gebeurt volgens reactie (5). Door het feit dat er een zuurstofdruk ontstaat, kan deze vrije O_2 reageren met de brandstof en mag het metaaloxide desnoods minder reactief zijn of is er minder materiaal nodig om eenzelfde of hoger rendement te bekomen. Mangaan, kobalt en koper hebben een gunstige evenwichtsligging van de zuurstofdruk. Kobalt is echter duur (tabel 2), met als bijkomend nadeel dat het toxisch is [53]. Ijzer vertoont dit vrijgeven van O_2 niet en zal als gevolg hiervan zo geoptimaliseerd moeten worden, dat het als zuurstofdrager toch een hoog rendement haalt. Koper zou ook een interessante piste zijn om te onderzoeken. Echter zijn de smeltpunten van koper ($1084\text{ }^\circ\text{C}$)

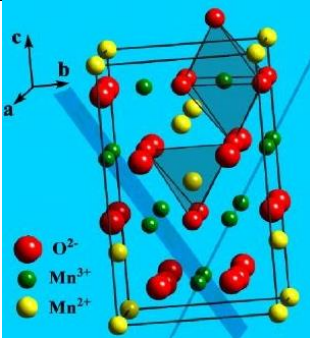
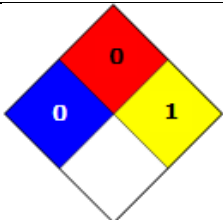
en koper(II)oxide (1326 °C) te laag zodat deze materialen niet bruikbaar zijn in het werkingsgebied van het CLC-proces, er treedt namelijk agglomeratie op [55, 56, 57].



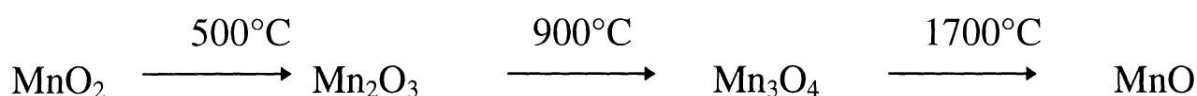
2.4.4 Mangaan gebaseerde zuurstofdragers

Mangaan is, na ijzer, het goedkoopste metaal in de prijsorde en heeft als voordeel dat het wel het CLOU-effect vertoont. Combinatie van mangaanoxide met nikkel, calcium, ijzer en magnesium kunnen er voor zorgen dat de zuurstofdrager betere eigenschappen krijgt vanuit mechanisch en thermodynamisch standpunt, met behoud van reactiviteit [53]. In de proeven die in dit onderzoek besproken zijn, wordt Mn_3O_4 als metaaloxide gebruikt. Na het sinteren wordt niet meer gesproken van mangaanoxide maar van de perovskietstructuur. Tabel 3 geeft de belangrijkste eigenschappen van dit mangaanoxide weer.

Tabel 3: Basiseigenschappen van het metaaloxide Mn_3O_4 [55, 58]

Naam en brutoformule	Trimangaantetraoxide Mn_3O_4	
Kristalstructuur		<p>Het tweewaardig mangaan heeft een tetraëderstructuur. Het driewaardig mangaan heeft een octaëderstructuur.</p>
Molecuulmassa	228,81 g/mol	
Gevarendiamant		
Dichtheid	4,856 g/cm ³	
Kleur	Bruin	
Smeltpunt	1564 °C	
Milieu	Niet biologisch afbreekbaar in de bodem	
Beschermingsmaatregelen bij gebruik	Laboschort Handschoenen Veiligheidsbril Stofmasker	

Mangaan is een interessant materiaal vanwege de lage kostprijs en niet-toxische eigenschappen. Figuur 10 toont de meest voorkomende fasen bij bepaalde temperaturen.



Figuur 10: Verschillende fasen van mangaanoxiden bij gegeven temperaturen

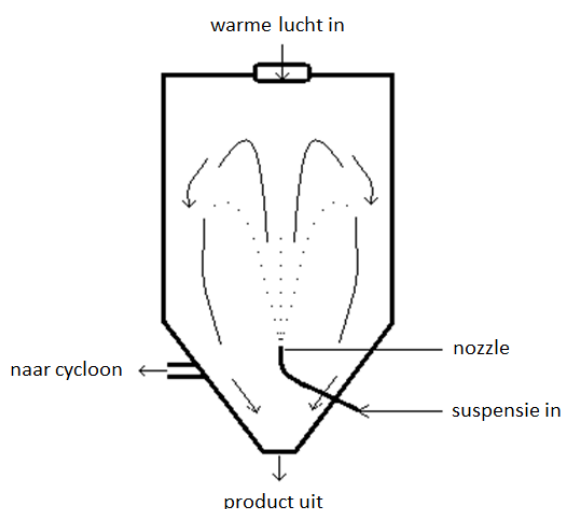
Mangaanoxides kunnen gereduceerd worden met methaan tot mangaan(II)oxide vanaf temperaturen van 450 °C. Dit MnO kan terug geoxideerd worden tot Mn₂O₃ bij 600 °C. Bij 800 °C zet MnO om tot Mn₃O₄ (hausmanniet), dewelke in dit onderzoek gebruikt wordt. De valentie van hausmanniet is lager dan men thermodynamisch zou verwachten, maar bij deze temperaturen is Mn₃O₄ de meest stabiele vorm [59].

2.5 Sproeidrogen

Het sproeidroogproces bestaat volgens Masters [60] uit 4 stages:

- 1) vernevelen van suspensie tot een spray,
- 2) contact tussen de spray en lucht,
- 3) drogen van de spray (vluchtige componenten verdampen),
- 4) scheiding van droog product en lucht.

Een spray is een verzameling van gedispergeerde vloeibare druppels in een gasvormige omgeving, gemaakt door een nozzle. Het gedrag van de druppels wordt beïnvloed door druppel-druppel en druppel-gas interacties. In de directe omgeving van de nozzle (het type nozzle gebruikt in dit onderzoek) is de druppeldensiteit groter dan verder in de stroom. Figuur 11 geeft weer hoe de flow van het sproeidroogproces eruit ziet.



Figuur 11: Flow van product in een sproeidrooginstallatie

De suspensie wordt aangezogen en onder verhoogde druk naar de nozzle gestuurd. De nozzle vernevelt de suspensie in fijne druppels. Wanneer de druppels naar boven worden gestuwd, komen ze in contact met hete lucht in tegenstroom. Het aanwezige vocht zal verdampen en kleine vaste sferen blijven over. Onder invloed van zwaartekracht vallen de

sferen in een opvangbak onderaan de installatie. Door kleine druppels of afbraak van stukjes sfeer, ontstaan er kleine deeltjes, *finest* genoemd, die naar de cycloon afgevoerd worden.

Het verdampen van het aanwezige vocht gebeurt in twee fasen [60]. Ten eerste is er diffusie van vocht van de binnenkant van de druppel naar de buitenkant, waar het vocht verdampt. Zo lang er voldoende vocht aanwezig is, blijven verzadigde oppervlakte condities gelden. Masters [60] toont aan dat wanneer het vochtgehalte te laag is om verzadigde condities te behouden, het kritisch punt bereikt wordt. Vanaf nu wordt het omhulsel van de druppel hard. Verdere verdamping is afhankelijk van de diffusie doorheen deze korst. Tijdens deze tweede fase wordt de dikte van het verhard omhulsel steeds groter [60]. Het design van de installatie en de parameters van het sproeidrogen zijn bepalend voor graad van verdamping en vorm van de deeltjes. Deeltjes van verschillende grootte worden opgevangen onderaan de installatie. Naargelang de gewenste grootte kan die fractie eruit gezeefd worden. Het zeven van de sferen gebeurt in dit onderzoek tussen de 150-300 μm , dit is gewenst binnen het Europese SUCCESS-project en deels gebaseerd op de Geldart-poederklassen en dus op de dichtheid van de deeltjes. Verdere info over de Geldart-poederklassen is terug te vinden in bijlage A. Verder onderzoek moet uitwijzen of deze deeltjes, samen met de niet gebruikte fracties na het zeven ($< 150\mu\text{m}$ en $> 300 \mu\text{m}$), gerecycleerd kunnen worden tot nieuwe zuurstofdragers.

2.5.1 Druppelversnelling

Vergelijking (6) geeft de druppelversnelling weer

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v} = \frac{3}{8} C_D \frac{\rho_g \|\mathbf{v}_r\|}{\rho_d r} \mathbf{v}_r + \mathbf{g} \quad (6)$$

met C_D de weerstandscoefficiënt, ρ_g de dichtheid van het gas, ρ_d de dichtheid van de druppel, $\mathbf{v}_r = \mathbf{u} - \mathbf{v} + \mathbf{u}'$ de relatieve snelheid van de druppel ($\mathbf{u}-\mathbf{v}$ is het verschil tussen de druppelsnelheid en gassnelheid, \mathbf{u}' geeft de fluctuaties weer). De weerstandscoefficiënt wordt weergegeven door

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_d} \left(1 + \frac{Re_d^2}{6} \right) & \text{als } Re_d \leq 1000 \\ 0,424 & \text{als } Re_d > 1000 \end{cases}$$

met Re_d het Reynoldsgetal van de druppel gegeven door vergelijking (7). De viscositeit is in functie van 'weighted gas temperature' (moleculair gas temperatuur, via ideale gaswet $pV=nRT$) en voorgesteld door de wet gegeven door vergelijking (8) [61].

$$Re_d = \frac{2r\rho_g v_r}{\mu_g(\bar{T})} \quad (7)$$

$$\tilde{T} = \frac{(T + 2T_d)}{3} \quad (8)$$

De druppels die verneveld worden, worden versneld naar de aanwezige gassnelheid [62]. Een waarde voor de druppelversnelling of druppelsnelheid is niet terug te vinden in de literatuur. Deze zal experimenteel bepaald worden in het onderzoek.

2.5.2 Druppelstraal

Verdamping en condensatie zijn de voornaamste parameters die de druppelstraal bepalen. Rekening houdend met convectieve massatransfer, kan dit beschreven worden door de Frössling vergelijking gegeven door vergelijking (9) [61].

$$\frac{d}{dt}r^2 = \frac{\rho_v}{\rho_d} D_v B_d S h_d \quad (9)$$

Hierin is D_v de dampdiffusiteit in het gas, B_d het Spalding massatransfergetal en $S h_d$ het Sherwoodgetal. Bij een druk van 10 bar varieert de druppelstraal van 48 tot 180 μm [60].

2.5.3 Stabiliteit van de suspensie

Om een constante toevoer van dezelfde verhouding deeltjes te verkrijgen in de sproeidroger, dient de suspensie zo stabiel mogelijk te zijn. Particles Sciences [63] zegt dat de stabiliteit van een systeem afhangt van de weerstand tegen de gedispergeerde toestand van dat systeem.

Door agglomeratie en/of coalescentie neemt de deeltjesgrootte toe met de tijd. Dit kan vermeden worden door het toevoegen van additieven die verhinderen dat de poederdeeltjes gaan agglomereren. Veel deeltjes, vooral oxiden, hebben een hoge dichtheid en zullen onder invloed van de zwaartekracht naar beneden zakken. Wanneer deze niet goed gestabiliseerd zijn, kunnen ze samenklonteren.

Deeltjes van gelijke lading stoten elkaar af, deeltjes van tegengestelde lading trekken elkaar aan. Wanneer een poederdeeltje bijvoorbeeld een positieve lading heeft, zal het vanuit de suspensie een negatieve lading aantrekken die er zich rondom vormt. Zo ontstaat er een dubbellaag [63, 64]. Hoe sterker geladen de dubbellaag, hoe meer de deeltjes elkaar gaan afstoten. Wanneer de aantrekkingskracht tussen twee deeltjes groter is dan de afstotingskracht, zullen de deeltjes samenklonteren. Om een zo stabiel mogelijke suspensie te bekomen, moeten de aantrekkingskrachten tussen de deeltjes zo klein mogelijk zijn. Er zijn twee methoden om dit te doen: sterisch en elektrostatisch. Dit gebeurt in de vorm van disperseermiddelen. Bij de elektrostatische methode wordt er een lading op het oppervlak geplaatst en zal dit leiden tot afstoting van de deeltjes. Deze methode kan zowel kationisch (positieve lading) als anionisch (negatieve lading).

De tweede manier om een stabiele suspensie te bekomen is de sterische methode. Hier gaan ongeladen moleculen met lange ketenlengte tussen de deeltjes zitten en ze zo verhinderen samen te komen. Vaak vindt stabilisatie van metaaloxiden plaats door middel van een combinatie van deze twee effecten. Men zal namelijk disperseermiddelen

gebruiken waarbij de lange polymeerketens (die zorgen voor de sterische hindering) ook geladen zijn in een waterig milieu. Deze dispergeermiddelen zullen dus een elektrosterisch effect uitoefenen.

Zoals hierboven reeds aangehaald is de stabiliteit van deeltjes in een suspensie (deels) afhankelijk van de ladingen aan het oppervlak van deze deeltjes. De hoeveelheid ladingen aan een oppervlak van een materiaal kan worden uitgedrukt door middel van de ladingsdichtheid. Als een materiaal een even grote dichtheid heeft van positieve ladingen als van negatieve ladingen, zit het materiaal op zijn iso-elektrisch punt (IEP). Op het IEP dragen de deeltjes als het ware netto geen lading. Het IEP van een materiaal kan worden opgemeten door middel van zetapotentialmetingen. Bij zo een meting wordt de zetapotential in functie van de pH uitgezet. Gewenst is om zo ver mogelijk van het IEP te zitten [65]. Bij een pH zo ver mogelijk van het IEP zal dan de suspensie stabiel zijn.

2.5.4 Sinteren

Tijdens het gebruik van zuurstofdragers zullen door attritie kleine fracties afbreken. Om de gesproeidroogde deeltjes hiertegen te wapenen en meer sterkte te geven, worden ze thermisch behandeld. Dit gebeurt door ze te sinteren in een hogetemperatuuroven. Gedurende dit sinterproces wordt het materiaal geleidelijk aan opgewarmd tot een temperatuur groter dan 0,5 maal de smeltemperatuur. Echter mag het materiaal nooit te dicht bij zijn smeltemperatuur komen. Tijdens het CLC-proces is dit eveneens gevaarlijk omdat zuurstofdragers dan aan elkaar kunnen agglomereren en de deeltjesgrootte toeneemt terwijl de reactiviteit afneemt (daling in actieve oppervlakte) [11].

Er zijn verschillende veranderingen die de zuurstofdrager ondergaat tijdens het sinteren. De hardheid neemt toe (initieel), scherpe randen worden afgerond, poriën worden afgerond, rekristallisatie vindt plaats samen met eventuele kiemgroei en de dichtheid wordt groter [10, 66].

Menad [10] zegt dat sinteren, thermodynamisch gezien, een irreversibel proces is waarbij de vrije oppervlakte energie van poeders daalt als gevolg van een daling in oppervlakte.

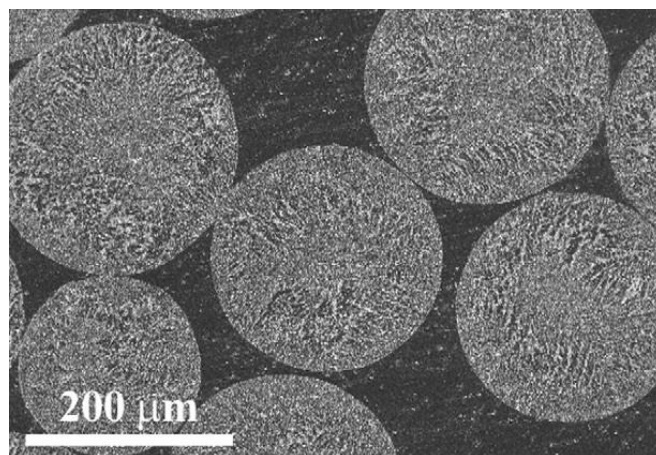
2.5.5 Alternatieve aanmaakmethodes

Als nadeel van de sproeidroogtechniek kan gezegd worden dat het bindmiddel gaat migreren onder verdamping van het water, indien de binder onvoldoende geadsorbeerd is. Hierdoor kunnen er variaties in homogeniteit ontstaan [67]. Er zijn verschillende alternatieve methoden voor sproeidrogen om zuurstofdragers aan te maken. De belangrijkste alternatieven zijn *freeze granulation*, impregneren, co-precipitatie [68].

Freeze granulation

Een eerste alternatief voor sproeidrogen is *freeze granulation*. Druppels van de suspensie worden doorheen een nozzle gepompt en snel bevroren in vloeibaar stikstof. Vervolgens worden ze gecollecteerd en gevriesdroogd (water verwijderen). Doordat het vriesproces zo snel verloopt, wordt migratie van het bindmiddel tegengegaan en een betere homogeniteit behouden. De gevormde granulaten behouden hun vorm (vertonen geen

krimp) en dichtheid tijdens het proces. Afhankelijk van de samenstelling van de suspensie zullen de granulaten meer of minder sferisch of hol zijn. Afwijkingen van de vorm kan voorkomen door inhomogene massadebietten, instabiele suspensie of verstoppingen in de nozzle. Vloeibare stikstof is echter duur, dit benadeelt de keuze voor dit proces voor opschaling. Homogeniteit van de granulaten is goed, maar zoals te zien in figuur 12 is een patroon van het vriezen wel duidelijk aanwezig [67, 69, 70].



Figuur 12: Patroon van het vriezen in granulaten [67]

Impregneren

Impregneren is een tweede methode die als alternatief voor sproeidrogen gebruikt kan worden. De poreuze support kan, indien nodig, eerst verhit worden om het aanwezige vocht te verdampen. Vervolgens worden deze deeltjes aan een warme, geconcentreerde waterige oplossing van metaalzouten blootgesteld. Een volume van deze oplossing, overeenkomstig met het totale porievolume, wordt hieraan toegevoegd. Tot slot is er een calcinatie bij 500 °C, gevolgd door het sinteren van het materiaal. Als voordelen heeft deze methode een toename van reactiviteit en het bekomen van grote sterkte [71, 72].

(Co-)precipitatie

Dit derde alternatief voor sproeidrogen is gebaseerd op neerslagreacties. Bij precipitatie zal een neerslag gevormd worden omdat een oplosbaarheidsproduct overschreden wordt. Dit kan enerzijds door de oplossing te laten afkoelen, maar de meest frequent gebruikte mogelijkheid is het stijgen van de concentratie van een bepaalde verbinding. Deze opconcentratie kan gebeuren door het toevoegen van een extra reagens (vaak een base) of door het opwarmen van de oplossing waardoor het solvent verdampt. Tijdens co-precipitatie worden verschillende componenten tegelijk of opeenvolgend neergeslagen. Vaak wordt door het veranderen van de pH de hoeveelheid OH^- in de oplossing vergroot totdat er een hydroxideneerslag gevormd wordt. Vervolgens wordt de neerslag gefilterd, gewassen met RO-water (ongewenste ionen verwijderen uit de neerslag), gedroogd, gecalceerd (hydroxiden omzetten tot oxiden) en gezeefd naar de gewenste fractie [73].

In tabel 4 worden de voor- en nadelen van elke aanmaakmethode kort overlopen om een overzicht te geven van de besproken methoden.

Tabel 4: Voor- en nadelen van de aanmaakmethoden

	Sproeidrogen	<i>Freeze granulation</i>	Impregnatie	Co-precipitatie
Voordelen	<ul style="list-style-type: none"> • Goede rondheid • Homogene deeltjes • Opschaalbaar 	<ul style="list-style-type: none"> • Goede rondheid • Homogene deeltjes 	<ul style="list-style-type: none"> • Opschaalbaar 	<ul style="list-style-type: none"> • Homogene deeltjes
Nadelen	<ul style="list-style-type: none"> • Migreren van niet geadsorbeerd bindmiddel door verdamping van water 	<ul style="list-style-type: none"> • Patroon van het vriezen aanwezig • Vloeibare stikstof is een dure stof 	<ul style="list-style-type: none"> • Correctheid van de stappen respecteren • Attritie door onvoldoende rondheid 	<ul style="list-style-type: none"> • Deeltjesgrootte en rondheid minder goed in de hand

3 Materialen en methoden

Gedurende dit onderzoek zijn een brede waaier van analysetechnieken gebruikt voor het analyseren van zowel de suspensie voor het aanmaken van zuurstofdragers als de aangemaakte zuurstofdragers zelf. Het karakteriseren gebeurde via beeldanalyse en bepaling van fysische en mechanische eigenschappen. In de volgende paragrafen worden deze technieken besproken.

3.1 Aanmaak zuurstofdragers

3.1.1 Aanmaak en karakterisatie suspensie

Het aanmaken van de zuurstofdragers verliep via de sproeidroogtechniek, waarbij een suspensie verneveld werd. De suspensie werd bereid volgens een bestaand recept. Bij een bepaalde hoeveelheid water werden een dispergeermiddel en de basiscomponenten van de zuurstofdrager toegevoegd: mangaanoxide Mn_3O_4 , $Ca(OH)_2$, MgO en TiO_2 .

Daarna werd een **deeltjesgroottemeting** op deze suspensie uitgevoerd met de Microtrac S350 deeltjesgroottemeter. Dit toestel werkt via laserdiffractie en meet de deeltjesgrootte op basis van de lichtverstrooiing van de laserstraal. Vervolgens werd de suspensie vermalen. Dit gebeurde in de NETSCH attritor met behulp van maalkogels. Er zijn verschillende redenen voor het fijnmalen van de suspensie. Ten eerste worden de deeltjes in de suspensie kleiner, wat het vloeigedrag tijdens het sproeidrogen gunstig beïnvloedt. Daarbovenop gaat de suspensie homogener worden, wat de stabiliteit bevoordeelt.

Viscositeitsmetingen werden uitgevoerd op de HAAKE MARS modular advanced rheometer system van Thermo Scientific. Deze meting gaf een indicatie over de stabiliteit van de suspensie, maar nog belangrijker ook over het vloeigedrag. Viscositeitsmetingen werden uitgevoerd meteen na aanmaak van de suspensie, na het malen en enkele uren na het malen.

Na het malen werd er een polymeer als bindmiddel toegevoegd. Dit kan pas op het einde gebeuren omdat anders de werking van het bindmiddel teniet gedaan kan worden tijdens het malen.

3.1.2 Sproeidroogparameters

Het sproeidrogen werd uitgevoerd met de GEA NIRO sproeidroger. De suspensie werd verneveld door een nozzle. Het type nozzle in dit onderzoek is een *two-fluid nozzle*. Dit is een nozzle waar de verneveling tot stand komt door de suspensie te mengen met perslucht.

Er werden twee reeksen experimenten uitgevoerd. Elke reeks experimenten had zijn eigen nozzle diameter. De nozzle diameter is dus de eerste gewijzigde parameter. Overige parameters die gewijzigd werden zijn de temperatuur van de ingaande lucht, de luchtdruk op de nozzle, het massadebiet van de nozzle (= massadebiet van de suspensie) en het massadebiet van de lucht. Voor elke parameter werd een vaste instelling gekozen (niveau 0). Daarbovenop werd ook een hoge (niveau +1) en lage (niveau -1) waarde gekozen waarop een experiment werd uitgevoerd. Deze vaste waarden waren:

- temperatuur: 220 °C (laag: 190 °C, hoog: 250 °C),
- druk nozzle: 1 barg (laag: 0,5 barg, hoog: 1,5 barg),
- massadebiet nozzle (op basis van het vermogen van de pomp): 9% (laag: 7%, hoog: 11%),
- massadebiet lucht: 10 mm H₂O (laag: 7,5 mm H₂O, hoog: 12,5 mm H₂O).

Figuren 13 en 14 stellen een overzicht van de experimenten met de grote respectievelijk kleine nozzle voor.

Parameters Experimenten	Parameters		massa- debiet (nozzle)	massa- debiet (lucht)
	T(in)	p(nozzle)		
1	0	0	0	0
2	0	0	0	-1
3	0	0	1	0
4	0	0	0	0
5	0	-1	0	0
6	0	1	0	0
7	0	0	-1	0
8	0	0	0	1
9	-1	0	0	0
10	1	0	0	0

Figuur 13: Experimenten met de grote nozzle met diameter 2,6 mm. Met 0 de vast gekozen instelling, +1 het hoge niveau en -1 het lage niveau.

Parameters Experimenten	Parameters		massa- debiet (nozzle)
	p(nozzle)		
1	0		0
2	1		0
3	-1		0
4	0	-1	
5	0	1	

Figuur 14: Experimenten met de kleine nozzle met diameter 2,0 mm

In figuur 13 is te zien dat niet alle parameters in volgorde na elkaar zijn uitgevoerd. Na het veranderen van een parameter moet de sproeidroger stabiel worden. De experimenten zijn zo uitgevoerd dat de proeven waar lang gestabiliseerd moest worden, eerst plaatsvonden. Vervolgens werd het aangemaakte materiaal gezeefd.

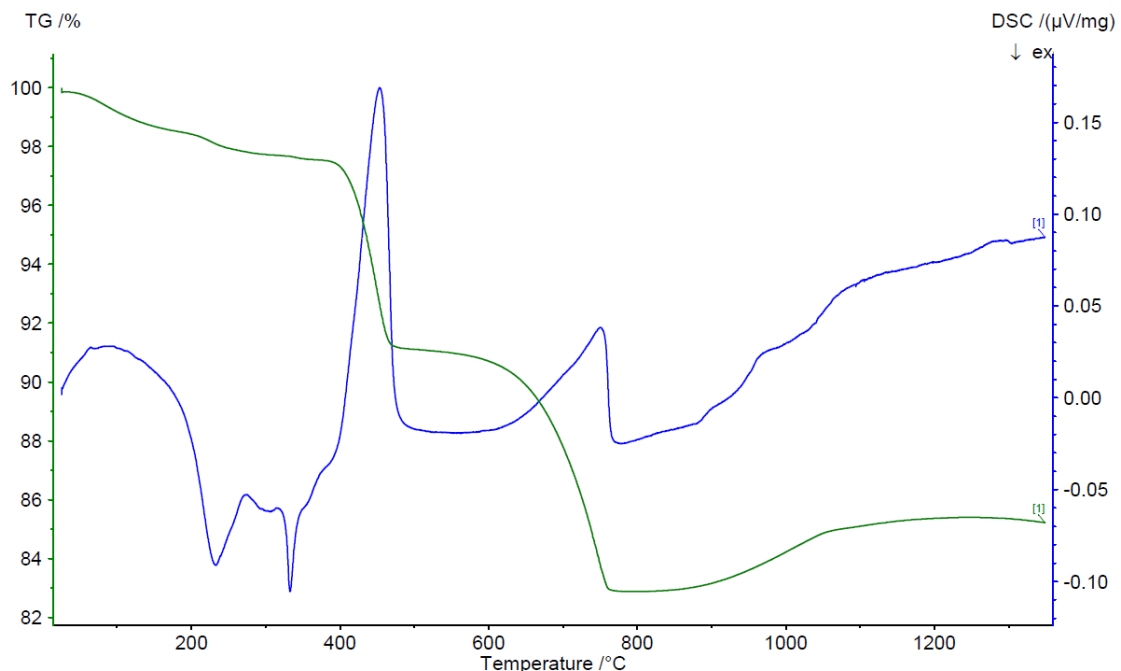
3.1.3 Zeven

Om een fluidiseerbare fractie van zuurstofdragers te verkrijgen werd de aangemaakte hoeveelheid materiaal gezeefd. Dit gebeurde volgens de ISO 3310-1 norm. De gewenste fractie binnen het onderzoek was van 150 tot 300 μm . Het materiaal werd over een zeef van 300 μm gezeefd, gevolgd door een zeef van 150 μm met daaronder een opvangbank voor de fijnste deeltjes. De grote fractie ($> 300\mu\text{m}$) en gewenste fractie (150-300 μm) werden nog een tweede maal gezeefd om eventueel achterblijvende fijne deeltjes te verwijderen. De gewenste fractie werd verder gebruikt voor te karakteriseren. Tot slot werd gekeken hoe de gewenste fractie op massabasis binnen ligt de totale hoeveelheid.

3.1.4 Sinteren

Het sinteren gebeurde in een Nabertherm lh60/14 hogetemperatuuroven. Tijdens dit proces gingen de verschillende korrelgrenzen van alle begincomponenten aan elkaar groeien ter vorming van een uniforme structuur. Hierbij nam het aantal verschillende fasen af. De structuur die in dit onderzoek gevormd werd, is de perovskietstructuur met als brutoformule $\text{CaMn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Om een temperatuurprofiel voor het sinteren op te stellen, werd een TGA-DSC uitgevoerd op een staal van het groen materiaal. Tijdens deze analyse werd een kleine hoeveelheid staal op een microbalans gelegd. Terwijl de temperatuur met een gradiënt van 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ steeg, werd de massa steeds gewogen. Zo kon het massaverlies per temperatuur uitgezet worden. De resultaten van de TGA zijn te zien in figuur 15.

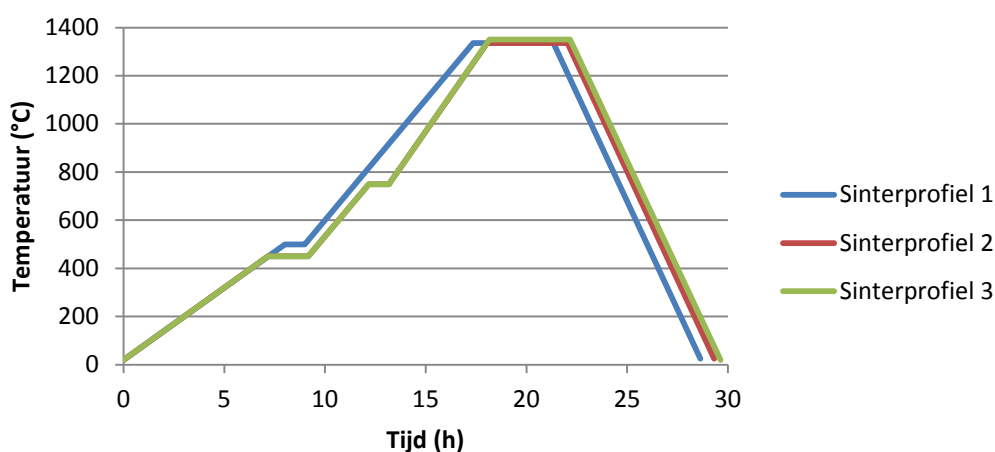


Figuur 15: TGA van groen materiaal

In figuur 15 zijn verschillende pieken te zien op de blauwe grafiek (DSC-curve) die aantonen waar een exotherm (piek naar beneden) en endotherm (piek naar boven) proces

plaatsvindt. De groene curve (TGA-curve) geeft weer hoeveel procentueel massaverlies er bij die temperatuur optreedt. In bijlage B is dezelfde grafiek, met aanduiding van de pieken, weergegeven om een idee te krijgen van de hoeveelheid massaverlies. In dit stuk wordt het niet verder besproken.

Bij de TGA in figuur 15 zijn twee duidelijke massaverliezen te zien. Een eerste vindt plaats tussen de 400 en 500 °C, hier wordt Ca(OH)_2 omgezet naar CaO ter afsplitsing van gebonden water. Het andere massaverlies valt tussen de 650 en 750 °C, hier wordt CaCO_3 afgebroken. Volgens de DSC-curve ligt deze laatste piek op 750 °C. Op basis van deze gegevens werden drie sinterprofielen opgesteld. De drie sinterprofielen zijn weergegeven in figuur 16.



Figuur 16: Vergelijking van de drie sinterprofielen

In het eerste sinterprofiel lag de nadruk op het omzetten van Ca(OH)_2 naar CaO . Hier werd de temperatuur eerst, met een gradiënt van 60 °C per uur, naar 500 °C gebracht en één uur op dezelfde temperatuur gehouden. Vervolgens werd met een gradiënt van 100 °C/h gestegen naar 1335 °C, waar vier uur dezelfde temperatuur behouden bleef. Na die vier uur werd afgekoeld met 180 °C/h naar kamertemperatuur.

Om ook rekening te houden met de tweede piek in de TGA bij 750 °C, werd dit eerste profiel nog verder uitgebreid. In dit tweede sinterprofiel werd er naar 450 °C gegaan in plaats van 500 °C en bleef deze temperatuur aangehouden gedurende twee uur. Met deze langere tijd werd er geprobeerd meer Ca(OH)_2 om te zetten naar CaO . Vervolgens werd met 100 °C/h naar 750 °C gestegen, waar deze temperatuur een uur behouden bleef. Bij deze temperaturen worden carbonaten omgezet ter afsplitsing van CO_2 . Een laatste temperatuurstijging tot 1335 °C gebeurde met een gradiënt van 120 °C/h. Opnieuw werd deze temperatuur gedurende vier uur aangehouden. Tot slot werd er met 180 °C/h terug afgekoeld naar kamertemperatuur.

Ten slotte is er een derde sinterprofiel getest om het effect van de sintertemperatuur op een zuurstofdrager te onderzoeken. Sinterprofiel 3 is volledig analoog aan sinterprofiel 2, met uitzondering van de maximumtemperatuur. Er werd in plaats van 1335 °C een

temperatuur van 1350 °C aangehouden gedurende vier uur. Op de TGA is dan een lichte toename in massa te zien. Deze werd waarschijnlijk veroorzaakt door absorptie van zuurstof.

In figuur 16 is duidelijk het verschil tussen sinterprofiel 1 en sinterprofiel 2 en 3 te zien. Tussen sinterprofiel 2 en sinterprofiel 3 is ook het verschil in maximumtemperatuur te zien. Voor de rest (opwarmingsnelheid, afkoelingsnelheid en verblijftijden) zijn de laatste twee profielen identiek.

3.2 Beeldanalyse

Een eerste vorm van beeldanalyse werd uitgevoerd via **optische microscopie**. Met een ZEISS SteREO Discovery.V12 met Axiocam MRC 5 microscoop werden telkens een voldoende aantal foto's getrokken van elk staal om een representatieve analyse te verkrijgen. Een softwareprogramma verwerkte deze foto's, door de sferen te selecteren en de diameter en Feret ratio te berekenen. Een kleine hoeveelheid staal werd verspreid over een rood blad om een goede fotoverwerking via het programma mogelijk te maken. Een witte achtergrond gaf namelijk te weinig contrast in zwartwaarden om onderscheid te maken tussen de zuurstofdrager of zijn schaduw. Zowel het groen staal als de gesinterde stalen werden geanalyseerd en de vergelijking hiertussen werd gemaakt.

Als tweede vorm van beeldanalyse werd gebruikt gemaakt van **SEM**. De SEM-analyse werd uitgevoerd op de FEI Nova NanoSEM 450 rasterelektronenmicroscoop. Samen met het QUANTAX EDS-systeem (energiedispersieve röntgenspectroscopie) werd de elementaire samenstelling bepaald. Tijdens deze analyse werden zuurstofdragers beschoten door een fijne elektronenbundel. Wanneer deze elektronen op het staal invallen, kan een elektron van de zuurstofdrager van zijn plaats gestoten worden. Vervolgens zal een elektron van een hoger energieniveau terugvallen naar deze plaats met een lager energieniveau, waardoor röntgenstralen vrijkomen. Deze vorm van elektromagnetische straling is karakteristiek voor een element en zo kwam een beeld van de samenstelling tevoorschijn.

3.3 Fysische eigenschappen

3.3.1 Dichtheidsbepaling

Het bepalen van de dichtheid werd aanvankelijk uitgevoerd via helium pycnometrie op de Micrometrics AccuPyc II 1340 Gas Pycnometer. Een afgewogen hoeveelheid staal werd in een gekend volume gebracht. Het toestel voegde helium toe; dit gas ging zich nestelen in alle open poriën zodat alle open structuren opgevuld zijn. Door middel van de gekende massa en het toegevoegde volume helium ten opzichte van het gekende volume berekende het toestel de dichtheid van de stalen.

Naast helium pycnometrie werd nog een tweede soort van dichtheid bepaald, namelijk de tapdichtheid. De tapdichtheid werd bepaald door een maatcilinder tot een vast volume te vullen en de massa te wegen. Vervolgens werd met deze cilinder 100 maal getapt zodat het staal zich kon rangschikken. Het nieuwe volume kon dan afgelezen worden en zo kon de bulkdichtheid berekend worden.

3.3.2 Porositeit

In dit onderzoek werd de porositeit bepaald via Hg-porosimetrie. Aangezien kwik niet zomaar de poriën zal binnendringen, enkel onder externe druk, is het een ideale stof om poriën op te meten. Hoe groter de poriën, hoe makkelijker de kwik er in geperst kan worden. Daartegenover staat dat voor de kleinere poriën meer druk nodig is. De aangelegde druk om kwik te penetreren is omgekeerd evenredig met de poriegrootte.

Deze analyse verschaftte info over het totale porievolume, specifieke oppervlakte en gemiddelde poriediameter. Achter deze info zitten bepaalde formules en theorieën die door het toestel zelf uitgevoerd werden. De porositeitsmetingen werden enkel uitgevoerd op het gesinterde materiaal.

3.4 Mechanische eigenschappen

Omdat de zuurstofdragers voortdurend moeten kunnen rondcirculeren tussen reactoren tijdens het CLC-proces, zijn de mechanische eigenschappen van groot belang. Druktesten en een attritietest werden uitgevoerd om de sterkte en fluïdiseerbaarheid van de aangemaakte zuurstofdragers te bepalen.

Druktesten (*crushtesten*) werden uitgevoerd op de Instron 5582 trek- en drukbank. Een foto van deze opstelling is terug te vinden in figuur 17.



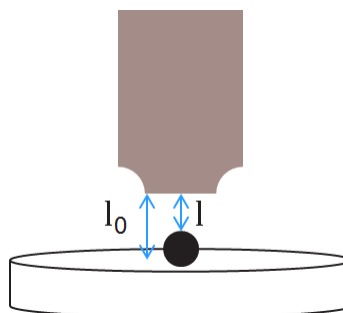
Figuur 17: Opstelling van de trekbank

Onderaan de trekbank werd een *loadcel* van 10 N geplaatst. Het bovenste gedeelte kon verticaal bewegen. Hier hing een drukstempel met een diameter van 3 mm, die de zuurstofdragers *crushte*. Op een keramisch plaatje werden zuurstofdragers langs elkaar gelegd zoals te zien op figuur 18.



Figuur 18: Ordenen van zuurstofdragers voor druktesten

Op bovenstaande figuur zijn de zuurstofdragers op het keramisch plaatje te zien. De volgorde, hoe de zuurstofdragers lagen, was niet zo belangrijk. Er diende voldoende ruimte tussen de verschillende sferen te zijn zodat de stempel maar één zuurstofdrager per test raakte. De deeltjesdiameter werd door het toestel berekend op basis van een nulpuntinstelling. Figuur 19 geeft weer hoe de diameter gemeten werd.



Figuur 19: Instellingen voor nulpuntberekening bij trekbank

Ten eerste werd de drukstempel tot op het keramisch plaatje gebracht. Vervolgens werd de stempel omhoog bewogen tot op een gekende afstand boven het plaatje en groter dan de te verwachten diameter. Deze afstand werd ingesteld als nulpunt en is in bovenstaande figuur gegeven door l_0 . Wanneer een drukproef uitgevoerd werd, was een stijging in drukkracht op de *loadcel* zichtbaar. De afstand van het nulpunt tot het punt waar de eerste kracht werd opgemeten is afstand l . Het verschil tussen l_0 en l is de diameter van de zuurstofdrager.

Om een zo representatief mogelijk resultaat te verkrijgen, werden zestien drukproeven uitgevoerd per staal. Uiteindelijk werd zo een druksterkte, of beter gezegd breeksterkte, bekomen.

Attritietesten werden uitgevoerd op de Ma.Tech. Materials & Technologies Attri-AS/MFC ATT-100M. Een foto van deze opstelling is te zien in figuur 20.



Figuur 20: Opstelling van de attritietest [74]

Deze opstelling simuleerde versnelde attritie in een gefluidiseerdbedreactor. Onderaan bevond zich een nozzle waar perslucht door gestuurd werd. De lucht fluidiseerde een hoeveelheid staal dat zich in de opstelling bevond. Fijne stukjes van de zuurstofdrager braken af door botsing/wrijving van de deeltjes onderling. Deze werden opgevangen in een filter (bovenaan figuur 20).

Deze testen werden uitgevoerd volgens de norm D5757-00. Echter, deze norm vereiste 50 gram staal en een luchtdebiet van 10 SLPM (standaard liter per minuut, volume lucht bij standaardomstandigheden). Eerdere testen, vóór dit onderzoek, toonden aan dat bij deze hoge waarden van staal en luchtdebiet er veel deeltjes afbraken, waardoor er meer filters nodig waren dan voorgeschreven door de norm. Ook was 50 gram een behoorlijke hoeveelheid staal die verloren ging aangezien het gaat om een destructieve test.

Eerder had men op de VITO de staalhoeveelheid al kunnen verminderen naar 20 gram bij de originele instelling van 10 SLPM. Dit gaf nog steeds een representatief beeld van de hoeveelheid *finest* (opgevangen deeltjes) in de filter op het einde van de test. Eerdere testen hebben aangetoond dat de methode herhaalbaar was en dat het voldoende was om de testen in enkelvoud uit te voeren.

Aangezien de staalhoeveelheid verminderd was, werd onderzocht of het luchtdebiet ook verlaagd kon worden. Dit werd onderzocht door het luchtdebiet per één SLPM te laten afnemen. Optimalisatie van de attritietest gebeurde met referentiemateriaal dat aanwezig was op de VITO. Dit was hetzelfde mangaangebaseerde materiaal (perovskietstructuur), gesinterd gedurende vier uur op 1350 °C volgens het eerste sinterprofiel. Tot slot werd het eigen staal getest. Spijtig genoeg waren wegens een tekort aan filters meerdere testen niet mogelijk. Het experiment met het eigen staal werd uitgevoerd met 20 g staal en 8 SLPM.

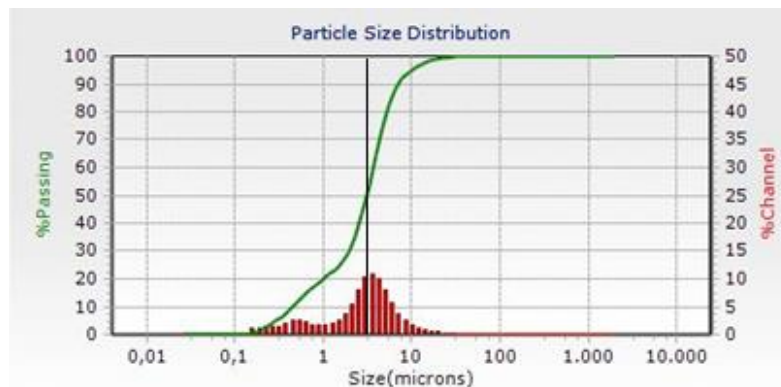
4 Karakteriseren en resultaten

Om een zo duidelijk mogelijk beeld van de aangemaakte zuurstofdragers te verkrijgen, worden verschillende karakterisaties en testen uitgevoerd. Deze testen omvatten zowel de uiterlijke kenmerken als inwendige structuren, beiden belangrijk voor een goede zuurstofdrager.

4.1 Aanmaak zuurstofdragers

4.1.1 Bereiding suspensie

Na het toevoegen van de keramische poeders, binder en dispergeermiddel aan het water, wordt de suspensie vermalen en een deeltjesgroottemeting uitgevoerd. Er wordt getracht te malen totdat 50 % van de deeltjes kleiner zijn dan 3 micron (d_{50} van de suspensie). In figuur 21 is het resultaat van de deeltjesgroottemeting te zien na 15 minuten malen van de suspensie.

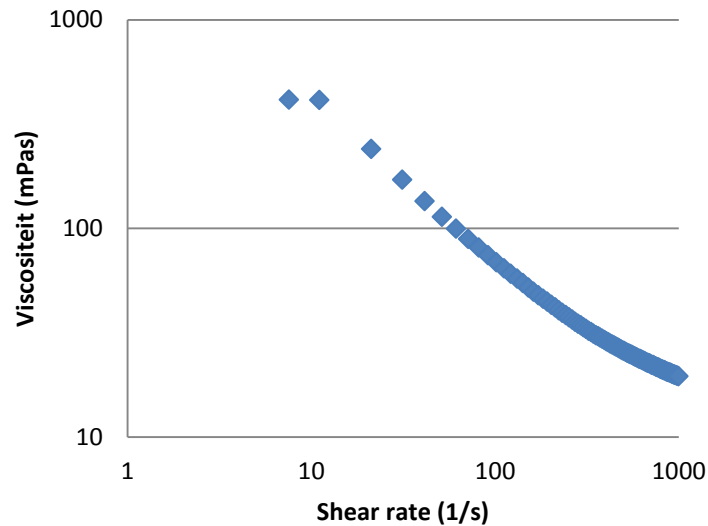


Figuur 21: Deeltjesgrootteverdeling na 15 minuten malen

In bovenstaande figuur is te zien dat na 15 minuten malen een d_{50} van 3,09 micron behaald is. 99 % van de deeltjes heeft een grootte kleiner dan 19,59 micron.

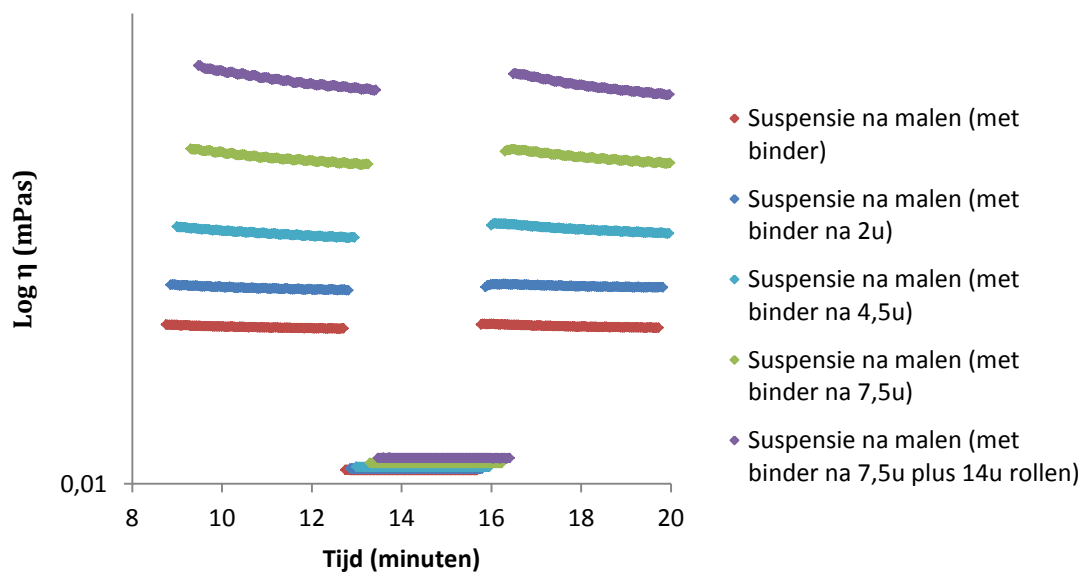
Tijdens het aanmaken van de zuurstofdragers zorgt het bindmiddel voor een voldoende viscositeit van de suspensie (zie verder bij het vloeigedrag) en porositeit van de zuurstofdrager. De grootste reden van het toevoegen van een binder is echter dat het groen materiaal een voldoende sterkte heeft om het verder te kunnen behandelen totdat de zuurstofdragers gesinterd zijn.

Op verschillende momenten na aanmaak van de suspensie zijn viscositeitsmetingen uitgevoerd. De bedoeling is om het vloeigedrag te bepalen en de stabiliteit van de suspensie in de tijd te achterhalen. Viscositeit kan gezien worden als de verhouding van de afschuifspanning over de *shear rate*. Het verloop van de viscositeit in functie van de *shear rate* is weergegeven in figuur 22.



Figuur 22: Viscositeit in functie van de *shear rate* (logaritmische assen)

De afname van viscositeit bij toenemende *shear rate* in bovenstaande figuur wijst op shearthinninggedrag. Dit gedrag zorgt ervoor dat de suspensie makkelijk verpompt kan worden voor het sproeidrogen en viskeuzer wordt eens de suspensie tot stilstand komt. Om de stabiliteit van de suspensie te bepalen, zijn de resultaten van de viscositeitsmetingen in functie van de tijd weergegeven in figuur 23.



Figuur 23: Logaritme van de viscositeit in functie van de tijd op verschillende tijdstippen na aanmaak van de suspensie

In bovenstaande grafiek is te zien dat na het aanpassen van de *shear rate* (snelheid) er meteen een stabiele rechte bekomen wordt. Dit wijst op een stabiele suspensie waar geen tijdsafhankelijke interacties plaatsvinden. Ook valt op dat hoe ouder de suspensie, hoe hoger de viscositeit. Dit kan twee redenen hebben. Ten eerste kan de binder beter geadsorbeerd zijn. Een andere reden is dat de deeltjesgrootte gedaald is. Door deze twee factoren stijgt de viscositeit.

Na aanmaak wordt de pH van de suspensie gemeten, deze bedraagt 13. Door het toevoegen van een grote hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is een basische pH te verwachten. Deze pH is ook gunstig voor de stabiliteit van de suspensie. Iedere suspensie heeft een zetapotential in functie van de pH. Waar de curve de x-as snijdt, ligt het iso-elektrisch punt. Op dit punt worden dezelfde deeltjes in de suspensie het makkelijkst tot elkaar aangetrokken en is de suspensie het minst stabiel. Hoe groter het verschil tussen de pH en het IEP, hoe stabiel de suspensie. Bij pH 13 is de aangemaakte suspensie om te sproeidrogen zeker stabiel.

4.1.2 Sproeidrogen

Eens de suspensie aangemaakt is, kan er gesproeidroogd worden. Eerst wordt er gesproeidroogd bij de referentie-instelling met een druppelsnelheid (zie 2.5.1) van ongeveer 8,5 m/s. Deze waarde is experimenteel bepaald en de resultaten hiervan zijn terug te vinden in bijlage C. Nadien worden de verschillende parameters gevarieerd waarbij de sproeidroger tussen de experimenten telkens gedurende 15 minuten gestabiliseerd wordt. Dit wil zeggen dat de suspensie verneveld wordt op de gewenste parameterinstelling, maar de opgevangen fractie niet verder gebruikt wordt. Er wordt gestabiliseerd tot de uitgaande temperatuur en vochtigheid (uit de sproeidroger) niet meer wijzigen. Vanaf dat moment wordt gedurende 10 minuten staal opgevangen dat wel verder gebruikt wordt. De resultaten van de experimenten met de grote nozzle zijn terug te vinden in tabel 5.

Tabel 5: Experimentele waarnemingen tijdens het sproeidrogen met de grote nozzle (2,6 mm)

	Instelling	T uit sproeidroger (°C)	%rH lucht	Absolute vochtigheid
Experiment 1	nulpunt	112,7	35,7	0,769
Experiment 2	laag \dot{m} (lucht)	107,6	35,6	0,540
Experiment 3	hoog \dot{m} (nozzle)	104,3	35,4	0,436
Experiment 4	nulpunt 2	112,7	35	0,736
Experiment 5	lage druk nozzle	112,5	36,3	0,787
Experiment 6	hoge druk nozzle	111,6	34,8	0,673
Experiment 7	laag \dot{m} (nozzle)	120,3	33,9	1,27
Experiment 8	hoog \dot{m} (lucht)	120,1	33,5	1,205
Experiment 9	lage T_{in}	100,1	33,0	0,308
Experiment 10	hoge T_{in}	125,1	32,8	1,919

Het eerste experiment is uitgevoerd op de standaardinstellingen. Experimenten die hierop volgen hebben één van de parameters op een ander niveau (hoog of laag), om te

vergelijken met de andere parameterinstellingen en te verklaren wat de verschillen in waarnemingen zijn.

Na het verlagen van het massadebiet van de lucht in het tweede experiment is een afname van temperatuur uit de sproeidroger waar te nemen. Een lagere hoeveelheid lucht op dezelfde temperatuur zal in verhouding meer van de warmte moeten afstaan om het vocht te kunnen verdampen. Hierdoor is een daling in uitgangstemperatuur waar te nemen. De absolute vochtigheid is gedaald ten opzichte van het nulpunt omdat er minder vocht kan meegenomen worden door de kleinere hoeveelheid lucht.

Tijdens het derde experiment wordt een verhoogd massadebiet van de nozzle doorheen de sproeidroger gestuurd. De temperatuur uit de sproeidroger zakt meteen naar een lagere waarde. Hoger massadebiet van de nozzle wil zeggen dat er meer suspensie gevoed wordt aan de sproeidroger. Meer suspensie betekent een grotere hoeveelheid vocht om te verdampen, hiervoor gaat het de warmte van de lucht gebruiken en daalt de temperatuur. Door het hogere massadebiet van de nozzle gaat de efficiëntie van de verdamping dalen en is een lagere absolute vochtigheid waar te nemen.

Het vierde experiment is terug een referentie-experiment. Dit experiment moet aantonen of de waarden representatief zijn voor het onderzoek, aangezien dezelfde instellingen als in experiment 1 gebruikt worden. De temperatuur uit de sproeidroger is identiek aan het eerste experiment. De absolute vochtigheid is een beetje lager, maar nog steeds dicht in de buurt van de absolute vochtigheid bekomen in experiment 1. Er is besloten dat de bekomen waarden representatief zijn en er telkens lang genoeg gewacht wordt tot de sproeidroger stabiel is.

Experiment 5 is op lage druk van de nozzle. Dit experiment geeft weinig verschil ten opzichte van het referentie-experiment. Het zesde experiment is op hoge druk van de nozzle en heeft tegenover de referentie een daling in temperatuur te wijten aan de betere verneveling waardoor de warmte van de lucht gaat afnemen.

Gedurende het zevende experiment wordt het massadebiet van de nozzle op het lage niveau gehouden. Dat lage massadebiet zorgt voor minder vloeistof in de sproeidroger, waardoor er minder vocht is om te verdampen. Hierdoor stijgt de temperatuur uit de sproeidroger. Stijging in absolute vochtigheid is te wijten aan de betere verdampingsefficiëntie.

Voor experiment 8 wordt er een groter massadebiet van de lucht aangelegd, hierdoor zakt de temperatuur even onder de 220 °C. Er wordt even gewacht tot de temperatuur terug stabiel is vooraleer 15 minuten te stabiliseren. Zowel de temperatuur uit de sproeidroger en de absolute vochtigheid zijn gestegen. Dit is te verwachten aangezien een grotere hoeveelheid lucht dezelfde temperatuur heeft, dus meer warmte draagt. Hierdoor zal er ook meer vocht kunnen verdampen en dit is te zien in de hogere absolute vochtigheid.

Bij het negende experiment is de temperatuur op het lage niveau gehouden. Hierdoor zakt de uitgaande temperatuur en een lagere absolute vochtigheid laat zich noteren, wat te verwachten is omdat de lagere temperatuur voor minder verdamping zorgt.

Bij het laatste experiment is het hoge temperatuurniveau aangehouden. Dit heeft het omgekeerde effect als bij experiment 9, want de temperatuur van de uitgaande stroom is toegenomen. Er kan ook meer vocht verdampen door deze hogere temperatuur en dit is te zien in de gestegen absolute vochtigheid.

Bij het aanmaken van de zuurstofdragers via de kleine nozzle zijn de experimentele waarnemingen weergegeven in tabel 6.

Tabel 6: Experimentele waarnemingen tijdens het sproeidrogen met de kleine nozzle (2,0 mm)

	Instelling	T uit sproeidroger (°C)	%rH lucht	Absolute vochtigheid
Experiment 1	nulpunt	113,4	32,2	0,648
Experiment 2	hoge druk nozzle	111,9	32,9	0,613
Experiment 3	lage druk nozzle	114,2	32,5	0,698
Experiment 4	laag \dot{m} (nozzle)	120	32,2	1,068
Experiment 5	hoog \dot{m} (nozzle)	104,6	32,3	0,379

Ook hier is het eerste experiment uitgevoerd op standaardinstellingen om het als referentie-experiment te gebruiken.

Het tweede experiment is uitgevoerd op hoge druk van de nozzle. Deze hogere druk zorgt voor een betere verneveling, wat leidt tot een betere verdamping van het vocht. Hierdoor zakt de temperatuur, net zoals bij de grote nozzle werd waargenomen.

Gedurende het derde experiment wordt een lage druk op de nozzle gehouden. Deze lagere druk zorgt voor een minder goede verneveling, waardoor het vocht langer aanwezig blijft in de zuurstofdrager. Er is echter weinig verschil met het referentie-experiment, net zoals bij de grote nozzle.

Voor experiment 4 wordt het lage niveau van het massadebiet van de nozzle aangehouden. Door deze instelling belandt minder suspensie in de sproeidroger en ontstaat er een betere verdampingsefficiëntie. Dit is ook te zien in de tabel, waar een stijging van vochtigheid is te zien.

Tijdens het vijfde en laatste experiment wordt een hoog niveau van het massadebiet van de nozzle aangelegd. Door dit hogere massadebiet daalt de uitgangstemperatuur en verlaagt de verdampingsefficiëntie, wat te zien is in de lagere absolute vochtigheid. Deze tendens werd ook al vastgesteld bij de grote nozzle.

De verschillende parameterinstellingen tijdens het sproeidrogen zorgen dus voor verschillen in temperatuur en vochtigheid in de sproeidroger zelf. De diameter van de nozzle heeft echter geen invloed op deze tendensen. Het effect van de gewijzigde parameterinstellingen op de gesproeidroogde zuurstofdragers wordt hierna verder onderzocht.

4.1.3 Zeven

Om een beeld te krijgen van de verdeling van de fracties ten opzichte van de totale hoeveelheid materiaal, wordt iedere afgezeefde fractie gewogen. De resultaten zijn uitgezet in tabel 7.

Tabel 7: Afgewogen fracties van het zeven

	Parameterinstelling	$m_{>300}$ (g)	$m_{150-300}$ (g)	$m_{<150}$ (g)	% nodige fractie
Grote nozzle	2,6 mm nulpunt	4,3	277	1007,8	21,14
	2,6 mm nulpunt (2)	2,6	117,7	445,4	20,53
	2,6 mm lage druk nozzle	9	229,3	463,4	30,98
	2,6 mm hoge druk nozzle	5,6	179,4	816,1	17,55
	2,6 mm laag \dot{m} (lucht)	3,8	198,8	803,4	19,36
	2,6 mm hoog \dot{m} (lucht)	9,9	225	789	21,61
	2,6 mm lage T_{in}	5,4	169,8	649,5	20,01
	2,6 mm hoge T_{in}	6,8	172,4	620,8	21,27
	2,6 mm laag \dot{m} (nozzle)	5,3	153,5	676,1	17,96
	2,6 mm hoog \dot{m} (nozzle)	7,9	277,7	785,4	25,52
Kleine nozzle	2,0 mm nulpunt	12,4	252,3	705,6	25,45
	2,0 mm lage druk nozzle	81,5	402,2	472,5	40,69
	2,0 mm hoge druk nozzle	12,3	200,5	787,9	19,49
	2,0 mm laag \dot{m} (nozzle)	14,8	146,7	426,1	24,61
	2,0 mm hoog \dot{m} (nozzle)	63	456,3	981,6	29,58

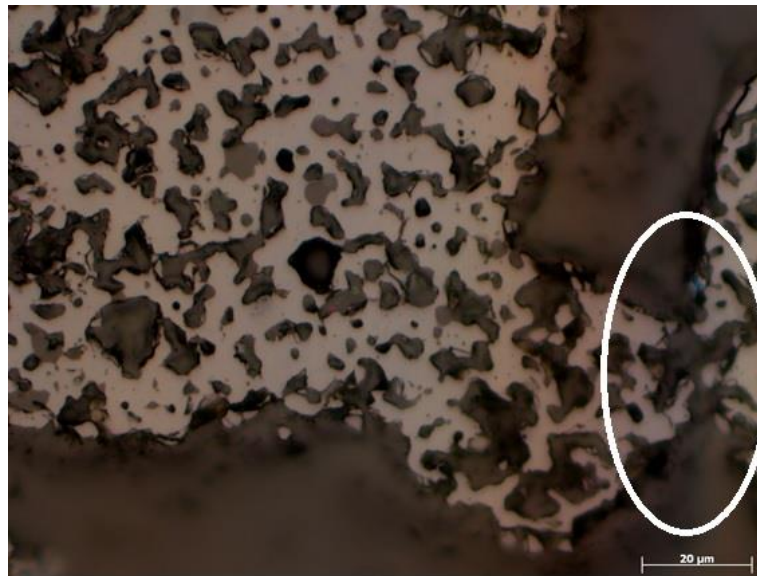
In bovenstaande tabel is te zien dat de hoogste opbrengst van gewenste fractie, zowel bij grote als kleine nozzle, te vinden is bij de experimenten op lage druk. Bij lage druk is er een minder goede verneveling van de suspensie. Hierdoor ontstaan grotere druppels, wat resulteert in een hogere fractie tussen 150 en 300 μm .

De laagste opbrengst van de gewenste fractie is te vinden bij de experimenten op hoge druk. Bij de hogere druk is de verneveling van de suspensie veel beter, wat resulteert in kleinere druppels. Deze kleinere druppels zullen uitharden tot kleinere zuurstofdragers, vandaar dat de laagste opbrengst hier terug te vinden is.

Het valt op dat de fractie groter dan 300 μm slechts miniem aanwezig is. Dit doet vermoeden dat de deeltjesgrootteverdeling sterk naar de kant van de kleinste deeltjes gelegen is. Wanneer dit evenwicht van de deeltjesgrootteverdeling meer naar de grotere deeltjes kan opgeschoven worden, zal de opbrengst hoger liggen. Dit is zo te zien bij experimenten op lage druk. Om een grotere opbrengst van zuurstofdragers binnen de gewenste fractie te bekommen, is het werken op lagere druk het meest interessant.

4.1.4 Sinteren

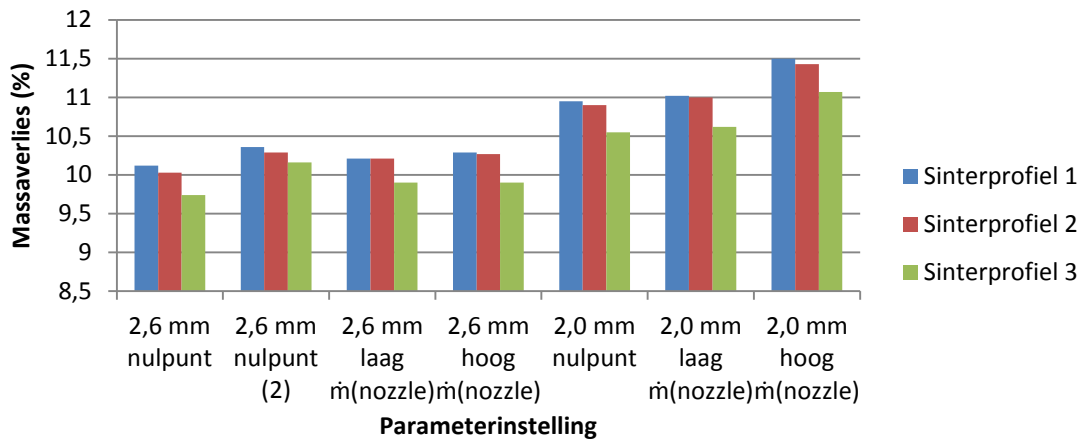
Dat sinteren verschillende veranderingen met zich meebrengt, werd al besproken in hoofdstuk 2. Eén van de veranderingen is dat er contactpunten ontstaan tussen de zuurstofdragers. In extreme gevallen kan dit leiden tot toename in deeltjesgrootte. Figuur 24 stelt zo een contactpunt voor.



Figuur 24: Contactpunt ontstaan door het sinteren

Op bovenstaande figuur is te zien dat de satelliet van de linkse zuurstofdrager verbonden is met de rechtse zuurstofdrager. Tijdens het sinterproces kunnen deze contactpunten ontstaan wanneer er op hoge temperatuur versmelting gebeurt. Het bovenstaande beeld is genomen via optische microscopie met gepolariseerd licht; dit laat toe verschillende fasen een andere kleur te geven. Er is duidelijk te zien dat het contactpunt bestaat uit eenzelfde, donkere fase. Welke veranderingen het sinteren nog met zich meebrengt (toename in sterkte, dichtheid...) wordt verder uitgelegd.

Tijdens het opstellen van de sinterprofielen is rekening gehouden met de massaverliezen die in de TGA te zien zijn. De massaverliezen per sinterprofiel zijn weergegeven in figuur 25.



Figuur 25: Massaverliezen tijdens het sinteren

In bovenstaande figuur is te zien dat de experimenten met de grote nozzle een lager massaverlies hebben dan de experimenten met de kleine nozzle. Dit verschil bedraagt ongeveer 0,70 %. Tussen de verschillende sinterprofielen is telkens een afname van massaverlies waar te nemen. Dit effect is het grootst bij het derde profiel. Hier wordt een hogere maximumtemperatuur bereikt. In de hogere temperatuurgebieden wordt zuurstof terug opgenomen, zie ook TGA in bijlage B. Hierdoor stijgt de massa van het staal terug, dus is er minder massaverlies.

Ook valt op dat het experiment op hoog massadebiet van de kleine nozzle [0 1] een groter massaverlies heeft ten opzichte van de andere twee experimenten met de kleine nozzle. TGA van het groen materiaal van deze stalen bevestigt deze verschillen (bijlage D). Daarop is te zien dat parameterinstelling [0 1] het grootste massaverlies heeft.

4.2 Beeldanalyse

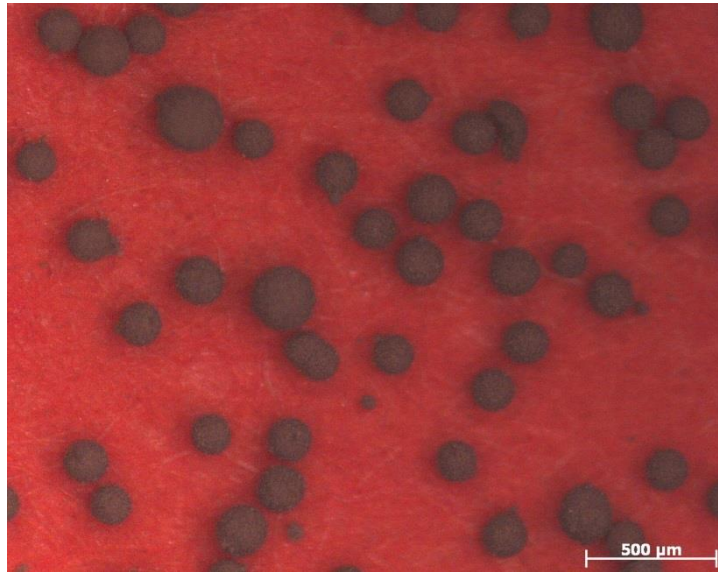
Beeldanalyse geeft een visuele weergave hoe het aangemaakte materiaal eruit ziet. Enerzijds wordt gebruik gemaakt van optische microscopie om de diameter en rondheid te bepalen. Anderzijds wordt SEM uitgevoerd om een beeld te verkrijgen van de morfologie van de doorsnedes van de zuurstofdragers.

4.2.1 Optische microscopie

Optische microscopie geeft een duidelijk beeld van hoe de zuurstofdragers eruit zien. Aandachtspunten van deze analyse zijn de vorm en rondheid van de deeltjes, en de hoeveelheid satellieten op de zuurstofdragers. Eerst werd het gezeefde groen materiaal gekarakteriseerd, daarna de gesinterde stalen. Om een representatief beeld te krijgen, worden een tiental foto's getrokken van het staal met de microscoop.

Wanneer het **groen materiaal** onder de microscoop wordt bekeken, valt meteen op dat er weinig zuurstofdragers met een holte langs de buitenkant zijn. Inwendige holtes kunnen hier niet gezien worden, SEM-analyse van doorsnedes zal dit moeten uitwijzen. Vorming

van satellieten is nog steeds aanwezig, doch in niet al te grote mate. Figuur 26 is een foto van een groen staal.



Figuur 26: Foto via optische microscopie van een groen staal

Bij het groen materiaal is duidelijk de bruine kleur van het mangaanoxide zichtbaar. Er zijn veel ronde deeltjes, sommige met satellieten. De rode achtergrond is nodig voor de verwerking via het softwareprogramma. Voor de experimenten met de grote nozzle zijn de resultaten van de OM-analyse weergegeven in tabel 8.

Tabel 8: Experimenten met de grote nozzle

	Proef	Gemiddelde diameter	St.dev. diameter	Gemiddelde Feret ratio	St.dev. Feret ratio
Nulpunt	2,6 mm nulpunt	170,81	31,61	0,899	0,063
	2,6 mm nulpunt (2)	180,51	26,22	0,901	0,051
Temp	2,6 mm hoge T_{in}	196,82	31,84	0,917	0,042
	2,6 mm lage T_{in}	173,63	27,41	0,894	0,053
Druk	2,6 mm hoge druk nozzle	182,94	32,85	0,906	0,044
	2,6 mm lage druk nozzle	183,01	27,33	0,903	0,064
\dot{m}(nozzle)	2,6 mm hoog \dot{m} (nozzle)	176,08	30,45	0,878	0,073
	2,6 mm laag \dot{m} (nozzle)	177,05	24,55	0,891	0,055
\dot{m}(lucht)	2,6 mm hoog \dot{m} (lucht)	182,09	27,93	0,893	0,061
	2,6 mm laag \dot{m} (lucht)	180,42	26,15	0,897	0,060

In bovenstaande tabel is te zien dat de gemiddelde Feret ratio het grootst is bij het experiment op hoge temperatuur. Bij deze parameterinstelling zijn ook de rondste zuurstofdragers terug te vinden met de kleinste afwijking. Ook valt op dat de grootste gemiddelde diameter van de afgezeefde fractie eveneens bij dit experiment valt. Tijdens het sproeidrogen was ook al te zien dat de vochtigheid van de uitgaande lucht niet steeg bij verhoogde temperatuur (tabel 5). Mogelijk hebben de zuurstofdragers een hoger vochtgehalte omdat er minder vocht verdampt is, wat resulteert in een grotere diameter. De laagste afwijking van de diameter is terug te vinden bij het experiment op laag massadebiet van de nozzle. Hier ligt de deeltjesgrootte het dichtst bij elkaar. Verder valt op dat de rondheid van de zuurstofdrager op het hoge en lage niveau van het massadebiet van de lucht niet afwijkt van deze op het nulpunt. Er werd verwacht dat er toch een verschil merkbaar zou zijn aangezien er meer respectievelijk minder aanvoer van warmte voor verdamping is, evenals een hoger luchtdebiet meer vervormingen zou teweegbrengen. Het grote verschil tussen de twee nulpunten is een teken dat de sproeidroger nog niet stabiel was tijdens het opvangen van het materiaal. Normaal gezien moeten de twee nulpunten dicht in elkaars buurt liggen om een representatief resultaat te verkrijgen. Ondanks dat deze resultaten ver van elkaar af liggen, is er toch steeds een kwartier gestabiliseerd, soms zelfs langer indien de waarden van de uitgaande temperatuur en vochtigheid nog niet stabiel waren. Hieruit mag geconcludeerd worden dat bovenstaande waarden toch gebruikt mogen worden in de verdere verwerking van de resultaten. Tot slot valt op dat, ondanks het afzeven tot een fractie van 150 μm tot 300 μm , de gemiddelde diameter laag ligt. Tijdens het zeven zijn er maar heel kleine fracties groter dan 300 μm opgevangen. De deeltjesgrootteverdeling heeft een maximum naar de kant van de kleine deeltjes toe. Dit wordt verder onderzocht in punt 4.3.4.

Dezelfde metingen zijn uitgevoerd voor de kleine nozzle. Verwacht wordt dat er een hogere drukopbouw is door de kleinere opening, waardoor er betere verneveling en dus kleinere deeltjes ontstaan. De resultaten van de experimenten met de kleine nozzle zijn weergegeven in tabel 9.

Tabel 9: Experimenten met de kleine nozzle

	Proef	Gemiddelde diameter	St. dev. diameter	Gemiddelde Feret ratio	St.dev. Feret ratio
Nulpunt	2,0 mm nulpunt	176,74	21,07	0,919	0,061
Druk	2,0 mm hoge druk nozzle	175,78	15,07	0,915	0,040
	2,0 mm lage druk nozzle	188,71	29,28	0,909	0,053
\dot{m}(nozzle)	2,0 mm hoog \dot{m} (nozzle)	181,88	23,70	0,891	0,075
	2,0 mm laag \dot{m} (nozzle)	184,87	33,68	0,903	0,062

De verwachte kleinere deeltjes zijn duidelijk niet aanwezig. Zoals in puntje 3.1.3 ook al vermeld, is de fractie groter dan 300 μm iets groter bij de kleine nozzle ten opzichte van de grote nozzle. Het maximum van de deeltjesgrootteverdeling zal bij de kleine nozzle iets hoger liggen. Alhoewel de grootste gemiddelde Feret ratio terug te vinden is bij het

nulpunt, is de optimale instelling voor de kleine nozzle terug te vinden bij het experiment op hoge druk. Dit experiment heeft samen met het nulpunt de grootste Feret ratio, maar de afwijking is hier wel het laagst. Ook de afwijking van de diameter is hier het kleinst. De verschillen in afwijking zijn niet significant. De grootste deeltjes zijn terug te vinden bij het experiment op verlaagde druk. Een lage druk op de nozzle resulteert in een minder goede verneveling, waardoor grotere druppels ontstaan. Er kan besloten worden dat er geen significant verband is tussen het type nozzle en de diameter van de zuurstofdrager.

Voor het **gesinterde materiaal** werd op dezelfde manier te werk gegaan als voor het groen materiaal. In figuur 27 is een foto weergegeven van het gesinterde materiaal.



Figuur 27: Foto via optische microscopie van een gesinterd staal

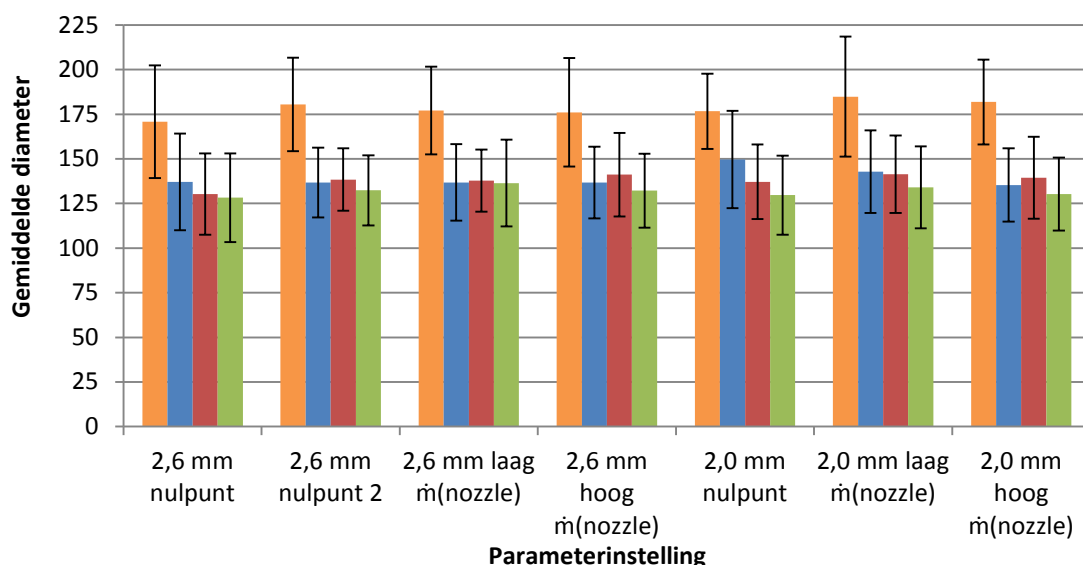
In tegenstelling tot de zuurstofdragers in figuur 26, zijn de zuurstofdragers nu zwart van kleur. Tijdens het sinterproces worden koolstoffen (van dispergeermiddelen en binder) verbrand ter vorming van CO_2 en water. Door deze hoge temperaturen ontstaat een nieuwe fase, vandaar de zwarte kleur. Het massaverlies in figuur 15 tussen $200\text{ }^\circ\text{C}$ en $400\text{ }^\circ\text{C}$ staat voor de verbranding van koolstofhoudende producten. Er zijn ook verschillende contactpunten tussen de deeltjes ontstaan. Deze zijn niet al te sterk en kunnen verbroken worden tijdens de karakterisatietesten. Wanneer een te hoge sintertemperatuur aangelegd wordt, namelijk dicht in de buurt van het smeltpunt, zullen deze contactpunten groter worden en is er een toename in deeltjesgrootte.

Aangezien niet alle aangemaakte stalen gesinterd konden worden, werd ook maar een selectie van de stalen geanalyseerd via optische microscopie.

Er is geen verband terug te vinden tussen de experimenten en de waarden van de gemiddelde diameter. De gemiddelde Feret ratio is steeds rond de 0,90, wat een aanvaardbare waarde is.

Om aan te tonen wat sinteren verandert aan de grootte en vorm van deeltjes, zijn de resultaten van de beeldanalyse weergegeven in figuur 28. Hier zijn zowel de diameter van het groen materiaal als de diameter van het gesinterde materiaal in eenzelfde grafiek,

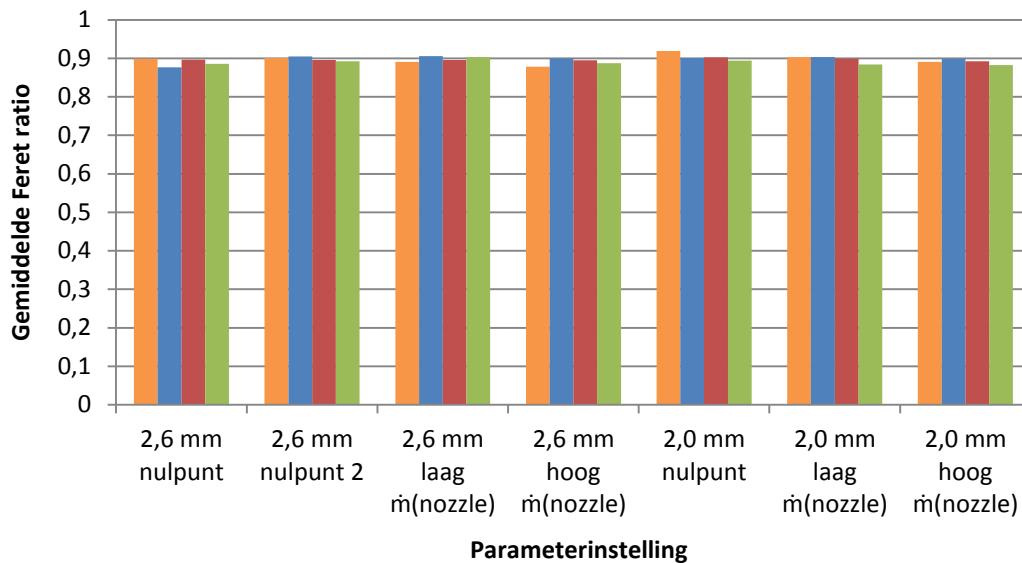
samen met de afwijkingen, weergegeven om de **vergelijking** te maken. De waarden zijn in tabelvorm weergegeven in bijlage E.



Figuur 28: Gemiddelde diameter van het gesinterde materiaal t.o.v. het groen materiaal met de afwijkingen als foutenbalken. Met de groene diameter (■), gesinterde diameter profiel 1 (■), gesinterde diameter profiel 2 (■) en gesinterde diameter profiel 3 (■).

De afname in diameter tussen het groen materiaal en de gesinterde stalen is duidelijk zichtbaar in bovenstaande figuur. Zoals eerder vermeld brengt sinteren een reeks veranderingen met zich mee. Door het vormen van CaO uit Ca(OH)_2 en CaCO_3 , het verbranden van de koolstoffen en het vormen van een nieuwe fase (perovskietstructuur), gaat de diameter van de deeltjes afnemen. Tussen de eerste twee sinterprofielen is geen duidelijk verschil waar te nemen. Er is een afname van 22 % in diameter voor het eerste sinterprofiel en 23 % voor sinterprofiel 2. Ook kan er niet gezegd worden dat er een verschil is tussen de grote en kleine nozzle. Sinterprofiel 3 heeft als invloed dat de deeltjes een beetje kleiner gaan zijn ten opzichte van de andere twee sinterprofielen. De hogere temperatuur is het enige verschil ten opzichte van de andere twee sinterprofielen en is dus de oorzaak van de kleinere deeltjes. Deze afname bedraagt 26 % ten opzichte van de diameter van het groen materiaal. In tabel 8, 9 en 15 is een afname van de afwijking van de diameter te zien. Echter is deze afwijking procentueel gezien gelijkaardig. Verder valt op dat deeltjes die voor het sinteren het grootst waren, na het sinteren niet noodzakelijk het grootst zijn. Het krimpen van de deeltjes gebeurt niet uniform en is bepaald door de porositeit en het verschil in hoeveelheid vocht door de sproeidroogcondities.

Om het effect van sinteren op de rondheid van de zuurstofdragers te achterhalen, worden in figuur 29 de gemiddelde Feret ratio's van zowel het groen als het gesinterde materiaal langs elkaar gezet.

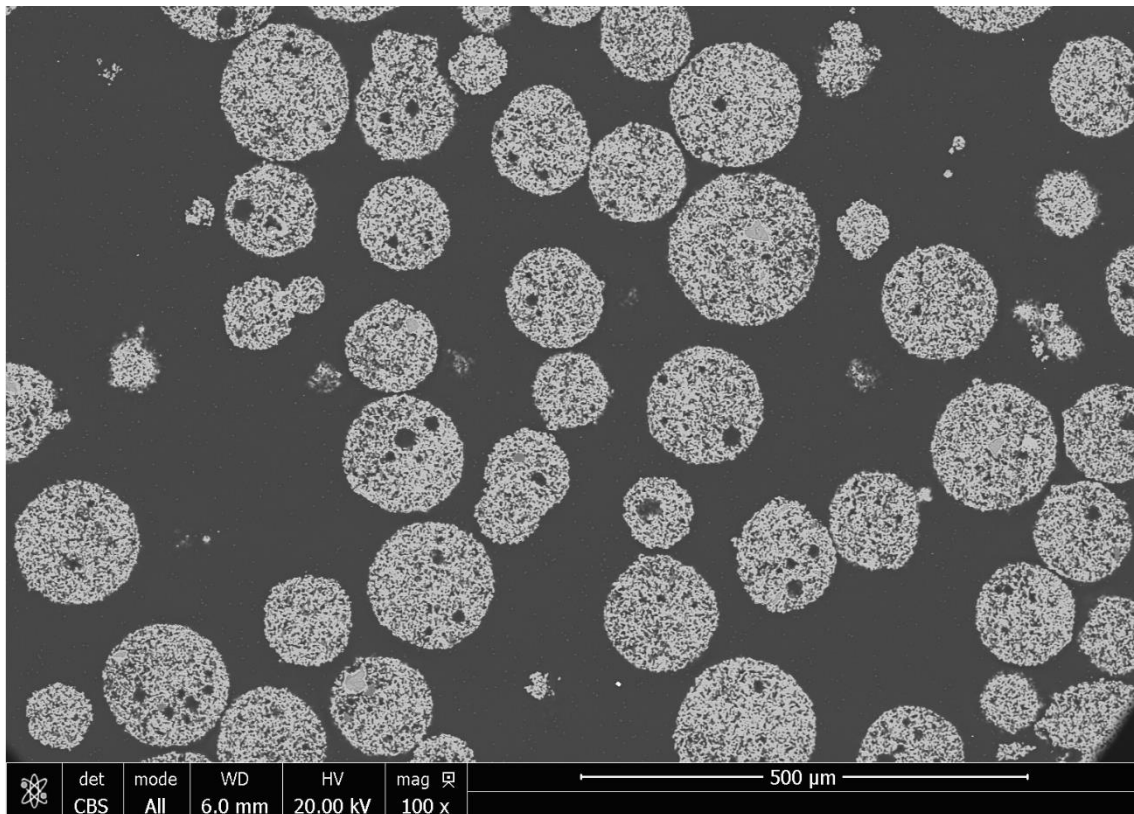


Figuur 29: Gemiddelde Feret ratio van het gesinterde materiaal t.o.v. het groen materiaal. Met de groene diameter (■), gesinterde diameter profiel 1 (■), gesinterde diameter profiel 2 (■) en gesinterde diameter profiel 3 (■).

Aangezien er geen duidelijke verandering in Feret ratio te zien is, kan besloten worden dat sinteren geen invloed heeft op de rondheid van de deeltjes. De afwijking van het groen materiaal ligt tussen 0,051 en 0,075. Voor het gesinterde materiaal ligt de afwijking tussen 0,030 en 0,056. De afwijking op de rondheid neemt dus af door het sinteren. De afwijkingen zijn niet opgenomen in de figuur aangezien ze te klein zijn en voor onduidelijkheid zorgen. Het vormen van CaO en het verbranden van de koolstoffen gebeurt uniform over de zuurstofdrager. Tussen de resultaten van de drie sinterprofielen is geen duidelijk verschil waar te nemen.

4.2.2 SEM

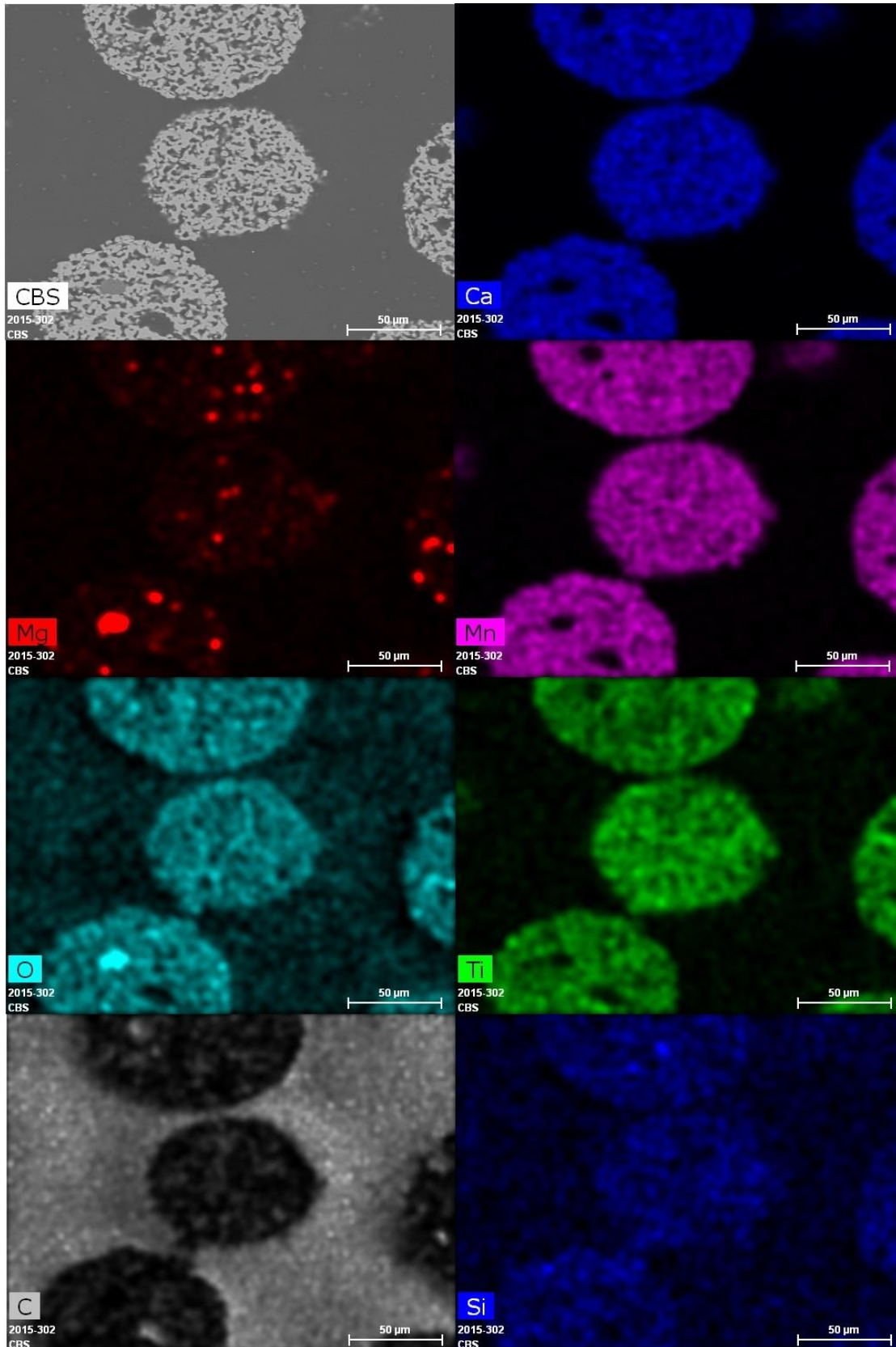
Om een beeld te verkrijgen van de samenstelling, zowel structuur als verdeling van de elementen, werd SEM-analyse uitgevoerd. Tijdens het klaarmaken van het staal voor deze analyse, wordt het staal ingebed in een polymeer. Hierna wordt het gepolijst tot een glad oppervlak. Figuur 30 geeft weer hoe de zuurstofdragers er uit zien via SEM-analyse.



Figuur 30: Zuurstofdragers bekeken via SEM

Op bovenstaande figuur is een beeld via SEM te zien. Aangezien het om een gepolijst staal gaat, zijn de cirkels doorsneden van de zuurstofdrager. Zoals bij de optische microscopie ook te zien is, zijn er weinig satellieten waar te nemen. Nu zijn ook de holtes zichtbaar. Deze zijn klein (5 tot 10 μm) en niet in elke zuurstofdrager aanwezig. Ook zijn er verschillende fasen zichtbaar. Deze worden hieronder verder besproken.

Het voordeel van SEM is dat karakteristieke elektromagnetische straling vrijkomt wanneer het staal beschoten wordt met een elektronenbundel. Hierdoor kunnen elementen gelokaliseerd worden. Figuur 31 toont een mapping (element per element uit het beeld halen) van de doorsnede van de zuurstofdragers aangemaakt via de grote nozzle op het nulpunt (parameterinstelling 0 0 0 0) en gesinterd met het tweede sinterprofiel.



Figuur 31: SEM-beeld van gesinterd referentiestaal (grote nozzle 2,6 mm). Met het gewone beeld (CBS), calcium (Ca), magnesium (Mg), mangaan (Mn), zuurstof (O), titaan (Ti), koolstof (C) en silicium (Si).

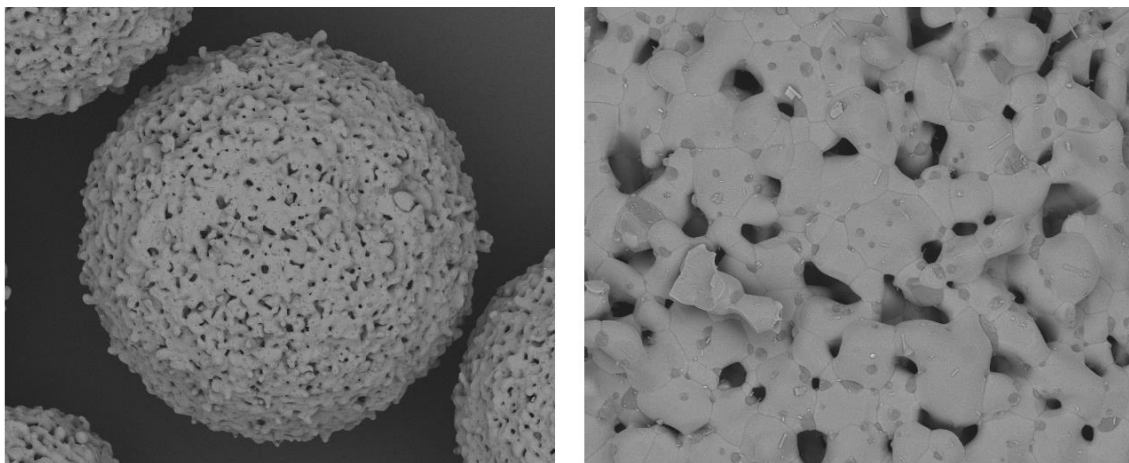
Op bovenstaande afbeelding is linksboven het beeld te zien hoe de zuurstofdrager eruit ziet. Hier is duidelijk op te zien dat er sprake is van een zeer poreuze structuur, wat via de kwikporosimetrie ook al aangetoond werd. Ook zijn er hier en daar andere fasen zichtbaar, welke dit zijn, wordt verderop besproken.

Verder valt op dat de calcium, mangaan en titaan goed gedispergeerd zijn doorheen de zuurstofdrager, dit is een gewenst resultaat. Magnesium is echter niet goed gedispergeerd. Op het beeld is duidelijk te zien dat er verschillende stukken zijn waar het magnesium opgehoopt is en dat er voor de rest in de zuurstofdrager weinig magnesium is. Ook op het beeld van zuurstof is zichtbaar dat op de plaatsen waar magnesium zich ophoopt, er ook een extra concentratie van zuurstof is. Deze aparte fase in de zuurstofdrager is dus waarschijnlijk magnesiumoxide.

Aangezien het om een gesinterd staal gaat, is de koolstof van de binder en dispergeermiddel verbrand tijdens het sinterproces. De koolstof die hier aanwezig is, is te wijten aan het inbedden van het staal met behulp van een polymeerhars.

Opvallend is de aanwezigheid van silicium in het staal. Wanneer aandachtig naar figuur 31 gekeken wordt, is er een kleine ophoping van calcium waar ook een ophoping van silicium is. Dit silicium bleek afkomstig van één van de gebruikte grondstoffen, namelijk $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bij de XRD-analyse van deze grondstof werd er een silicaatverbinding gedetecteerd, vermoedelijk $\text{Ca}_3(\text{SiO})_4\text{O}$. Deze analyse is terug te vinden in bijlage F.

De doorsnede van de zuurstofdragers met de kleine nozzle is eveneens bestudeerd met SEM. Er is echter geen duidelijk verschil waar te nemen tussen de doorsnedes bekomen met de grote en de kleine nozzle. Naast het bestuderen van het ingebedde materiaal, zijn ook losse zuurstofdragers geanalyseerd. Een beeld van een niet ingebedde zuurstofdrager is terug te vinden in figuur 32.



Figuur 32: SEM-beeld van niet ingebedde zuurstofdragers. Links de volledige zuurstofdrager en rechts ingezoomd op de oppervlaktestructuur.

Op bovenstaand beeld is de poreuze structuur van het materiaal terug duidelijk te zien. In het rechtse beeld zijn de korrelgrenzen van de verschillende fasen zichtbaar. Hier is ook duidelijk te zien dat er meer dan één fase aanwezig is.

Om de onzuiverheden die te zien zijn via SEM-analyse te verklaren, is er een XRF-analyse van de beginproducten uitgevoerd. Deze analyse is door een andere afdeling op de VITO

uitgevoerd. Het staal gaat men bestralen met X-stralen, waarna het beschoten materiaal terug X-stralen uitzendt. De uitgezonden golflengte is karakteristiek voor elk element, zodat deze analyse de elementaire samenstelling van de producten geeft. Om de oorzaak van onzuiverheden te vinden, moet er voornamelijk naar de beginproducten gekeken worden. De resultaten van de XRF-analyse worden weergegeven in tabel 10.

Tabel 10: Resultaten van de XRF-analyse

Element	Eenheid	Mn ₃ O ₄	Ca(OH) ₂	MgO
Na	%	1,12	0,26	<0,1
Mg	%	0,2	1,11	61,2
Al	%	0,63	0,6	0,19
Si	%	<0,1	0,43	0,11
S	mg/kg	<200	476	<200
Cl	mg/kg	<200	<200	1700
Ca	%	<0,1	52,6	0,44
Ti	%	<0,01	0,02	<0,01
V	mg/kg	316	24,8	<20
Cr	mg/kg	144	18,9	<10
Mn	mg/kg	739000	285	124
Fe	%	1,49	0,29	<0,1
Co	mg/kg	289	<10	<10
Ni	mg/kg	44,4	<5	10,4
Cu	mg/kg	106	<5	<5
Zn	mg/kg	1400	10,3	18,2
Sr	mg/kg	7,3	229	6,5
Hg	mg/kg	16	<5	<5
Pb	mg/kg	681	6,5	<5

In bovenstaande tabel is bij Ca(OH)₂ een relatief grote hoeveelheid silicium terug te vinden. Samen met de silicaatverbinding die gevonden was via XRD, wijst dit op de aanwezigheid van Ca₃(SiO)₄O als aparte fase in de zuurstofdrager.

4.3 Fysische eigenschappen

De dichtheid van een materiaal geeft, samen met de porositeit, een idee van de benodigde energie voor het fluidiseren tijdens het CLC-proces. Er zijn twee soorten dichtheid bepaald in dit onderzoek: de tapdichtheid en dichtheid via helium pycnometrie.

4.3.1 Tapdichtheid

Van de stalen van de drie sinterprofielen zijn de tapdichtheden gemeten. De resultaten zijn terug te vinden in tabel 11.

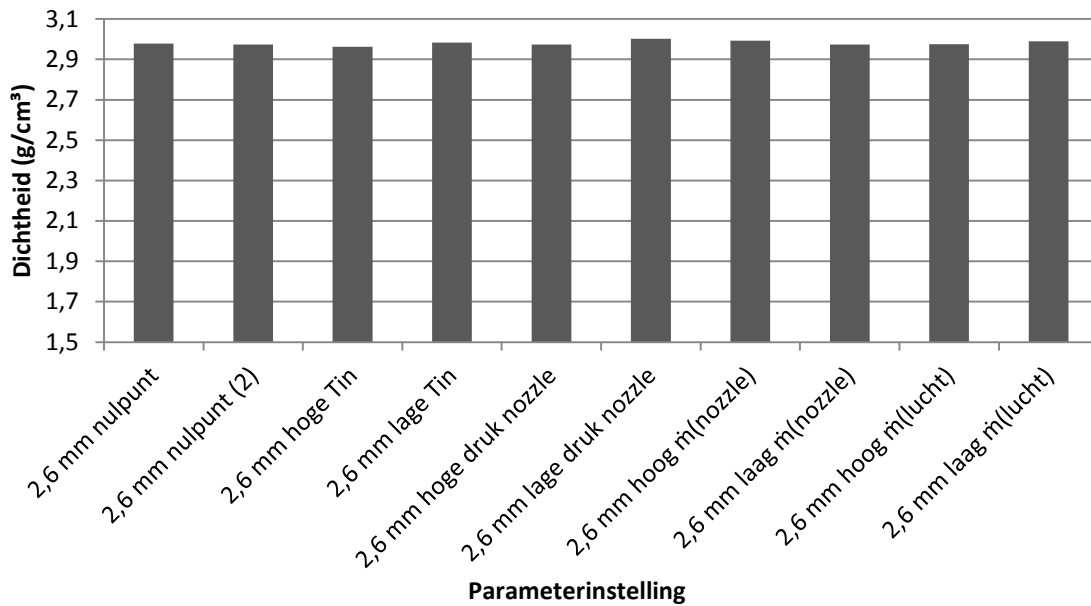
Tabel 11: Resultaten van de tapdichtheidsmetingen

	Parameter	Tapdichtheid (g/cm ³)
Sinterprofiel 1	2,6 mm nulpunt	1,44
	2,6 mm nulpunt 2	1,44
	2,6 mm laag \dot{m} (nozzle)	1,45
	2,6 mm hoog \dot{m} (nozzle)	1,43
	2,0 mm nulpunt	1,61
	2,0 mm laag \dot{m} (nozzle)	1,63
	2,0 mm hoog \dot{m} (nozzle)	1,63
Sinterprofiel 2	2,6 mm nulpunt	1,44
	2,6 mm nulpunt 2	1,43
	2,6 mm laag \dot{m} (nozzle)	1,45
	2,6 mm hoog \dot{m} (nozzle)	1,45
	2,0 mm nulpunt	1,65
	2,0 mm laag \dot{m} (nozzle)	1,63
	2,0 mm hoog \dot{m} (nozzle)	1,63
Sinterprofiel 3	2,6 mm nulpunt	1,59
	2,6 mm nulpunt 2	1,56
	2,6 mm laag \dot{m} (nozzle)	1,59
	2,6 mm hoog \dot{m} (nozzle)	1,56
	2,0 mm nulpunt	1,74
	2,0 mm laag \dot{m} (nozzle)	1,74
	2,0 mm hoog \dot{m} (nozzle)	1,77

De eerste vier proeven van elk sinterprofiel zijn van de grote nozzle. De drie andere proeven zijn gesproeidroogd met de kleine nozzle. Er is een duidelijke verschil in dichtheid te zien tussen de nozzles. Bij de eerste twee sinterprofielen wordt voor de grote nozzle een tapdichtheid van ongeveer 1,44 g/cm³ bekomen, terwijl de kleine nozzle resulteert in een tapdichtheid van 1,62-1,63 g/cm³. Bij het derde sinterprofiel wordt voor de grote nozzle een tapdichtheid bekomen van 1,57 g/cm³ en voor de kleine nozzle ligt deze waarde rond 1,75 g/cm³. Het derde sinterprofiel heeft duidelijk een invloed op de tapdichtheid.

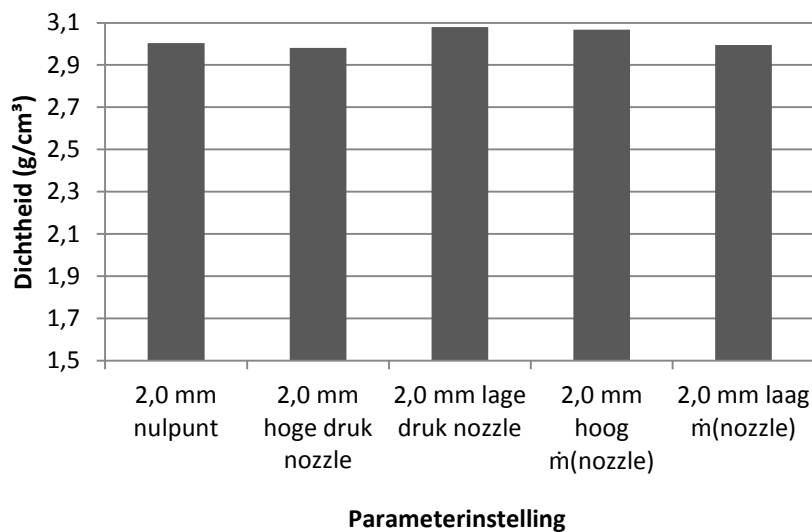
4.3.2 Helium pycnometrie

Om informatie te verkrijgen over de werkelijke dichtheid van het aangemaakte materiaal, wordt gebruik gemaakt van helium pycnometrie. De dichtheden van het **groen materiaal** worden eerst besproken. Figuur 33 geeft de resultaten van de metingen weer bij gebruik van de grote nozzle.



Figuur 33: Helium pycnometrie van het groen materiaal: grote nozzle 2,6 mm

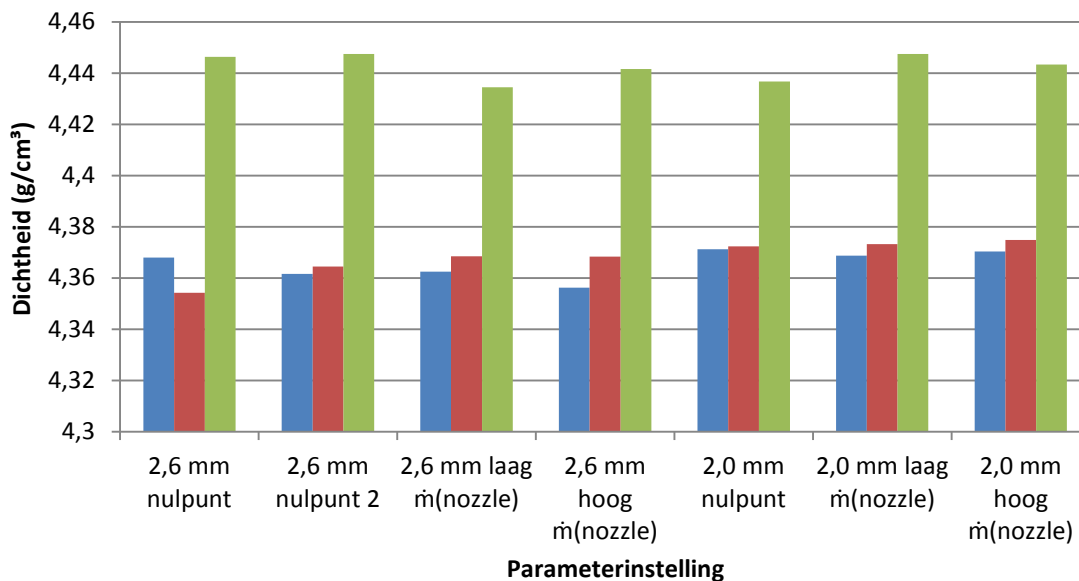
Zoals te zien in figuur 33 is er weinig onderling verschil in dichtheden. Het experiment op lage druk heeft de hoogste dichtheid, namelijk $3,0022 \text{ g/cm}^3$. Figuur 34 geeft de resultaten van de dichtheidsmeting van de kleine nozzle weer.



Figuur 34: Helium pycnometrie van het groen materiaal: kleine nozzle 2,0 mm

Ook in figuur 34 is de grootste dichtheid waarneembaar bij het experiment op lage druk. Bij lagere druk aan de nozzle is er een minder goede verneveling van de suspensie. Het aanwezige vocht zal moeilijker verdampen en blijft achter. Zo heeft het staal een hogere massa per volume en dus een hogere dichtheid.

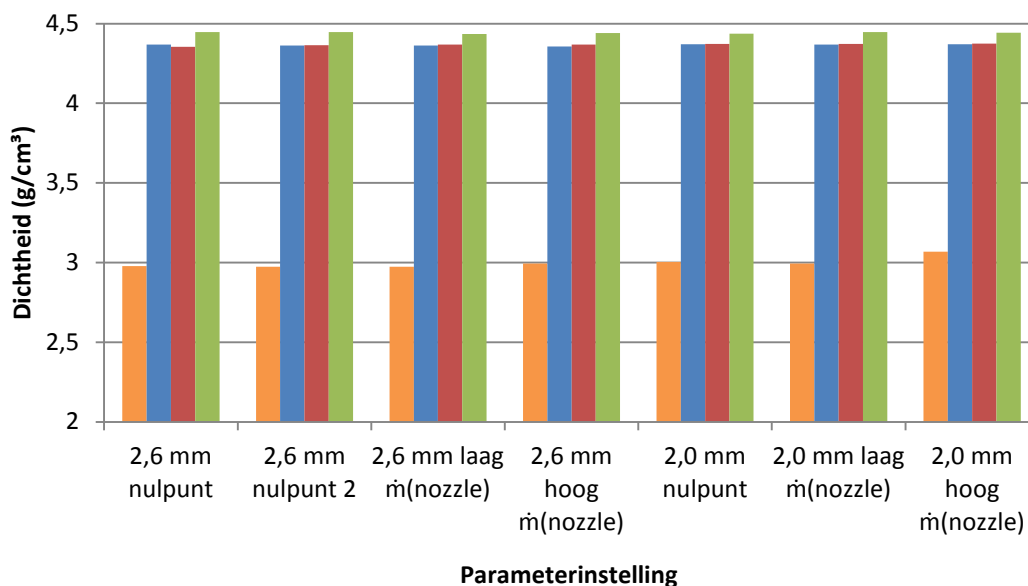
Vervolgens worden de dichtheden van de **gesinterde stalen** besproken. De vergelijking van de dichtheden van de drie sinterprofielen wordt weergegeven in figuur 35.



Figuur 35: Vergelijking van de dichtheden van de gesinterde stalen. Met sinterprofiel 1 (■), sinterprofiel 2 (■) en sinterprofiel 3 (■).

In figuur 35 is er geen duidelijk verband te zien tussen de dichtheden. Bij de sinterprofielen 1 en 2 liggen de dichtheden van de proeven met de kleine nozzle (parameterinstelling 0 0, 0 1 en 0 -1) net iets hoger dan bij de grote nozzle (4,37XX t.o.v. 4,36XX), wat ook bevestigd werd door het bepalen van de tapdichtheden in 4.3.1. Bij sinterprofiel 3 is dit verband niet waar te nemen bij de helium pycnometrie, wel bij de tapdichtheden.

Om één van de effecten van het sinteren, toename in dichtheid, aan te tonen, worden in figuur 36 de dichtheden van het **groen en gesinterd materiaal met elkaar vergeleken**.

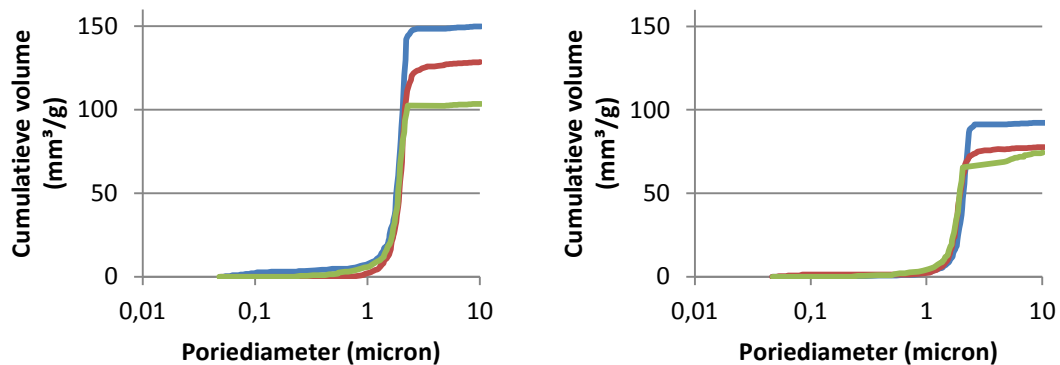


Figuur 36: Vergelijking van de dichtheden tussen groen en gesinterd materiaal. Met het groen materiaal (■), gesinterde profiel 1 (■), gesinterde profiel 2 (■) en gesinterde profiel 3 (■).

De toename in dichtheid te wijten aan het sinterproces is duidelijk te zien in bovenstaande figuur. Deze toename in dichtheid heeft als oorzaak dat tijdens het sinterproces een nieuwe structuur gevormd wordt, namelijk een perovskietstructuur, die een hogere dichtheid heeft. Door deze structuur en de hogere dichtheid heeft het materiaal een grotere breeksterkte gekregen, wat verder besproken wordt in punt 4.4.

4.3.3 Porositeit

Porositeit van de zuurstofdragers na sinteren is bepaald volgens kwikporosimetrie. Aangezien kwik onder druk in de poriën wordt geperst, is het niet mogelijk de porositeit van het groen materiaal op te meten. In figuur 37 zijn de resultaten van de metingen weergegeven.

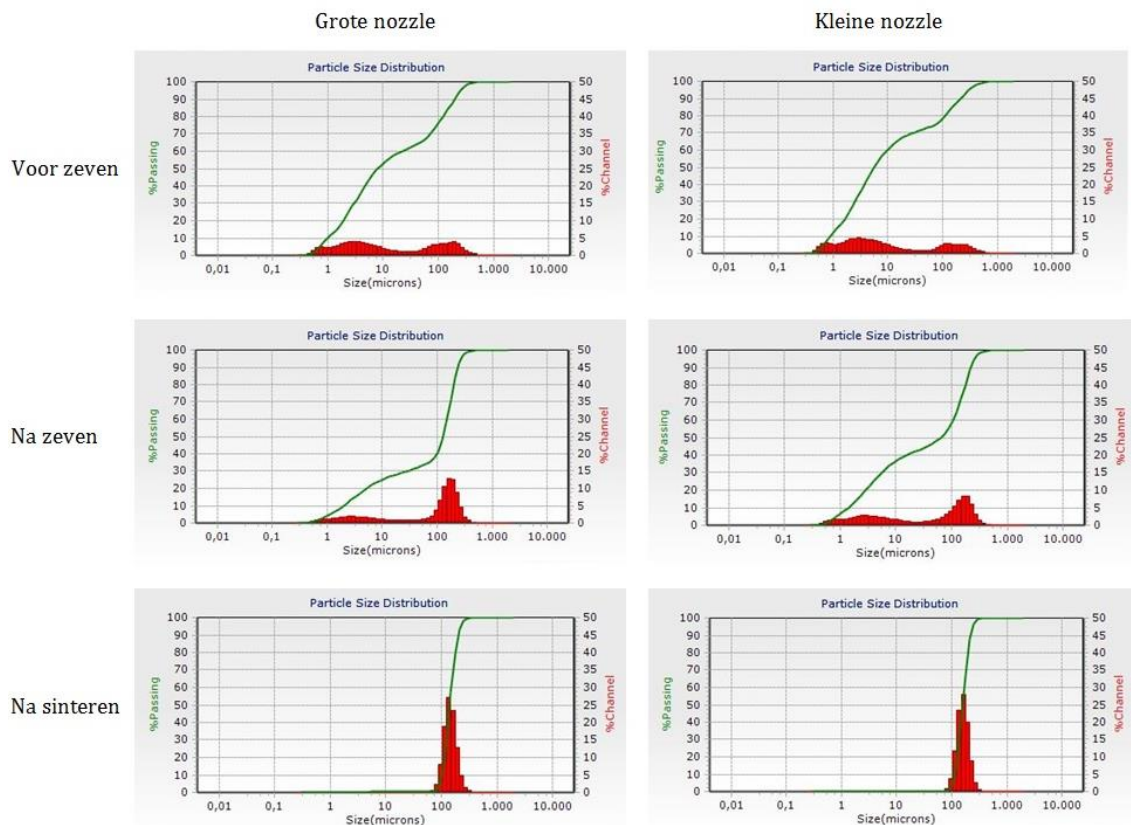


Figuur 37: Poriegrootteverdeling via kwikporosimetrie. Links stalen aangemaakt via grote nozzle, rechts via kleine nozzle. Met nulpunt (—), hoog massadebiet nozzle (—) en laag massadebiet nozzle (—).

Zoals te zien in bovenstaande figuur is er een verschil in het porievolume tussen materialen aangemaakt via de grote en de kleine nozzle. De nozzle diameter heeft dus een invloed op het totale porievolume. Het nulpunt is gesinterd volgens het eerste sinterprofiel. De andere twee stalen zijn gesinterd met het derde sinterprofiel. Er is duidelijk een stijging in porievolume te zien bij het nulpunt. Het eerste sinterprofiel heeft een lagere maximumtemperatuur. Hierdoor gaat de poriegrootte minder fel dalen dan bij de andere twee stalen. Invloed van de porositeit op de sterkte van de zuurstofdragers wordt besproken in 4.4.

4.3.4 Deeltjesgroottemeting

Deeltjesgroottemeting wordt uitgevoerd om een beeld te krijgen van hoe de afgezeefde fractie binnen de verdeling van de grootte van de aangemaakte zuurstofdragers ligt. Deze meting is uitgevoerd op neutrale parameterinstelling (dus 0 0 0 0 voor de grote nozzle en 0 0 voor de kleine nozzle), dus de nulpunten van de experimenten. Figuur 38 geeft de resultaten van de deeltjesgroottemeting weer.



Figuur 38: Deeltjesgroottemeting van aangemaakt materiaal via grote en kleine nozzle

Op bovenstaande figuur is te zien dat voor het zeven van de zuurstofdragers een grote fractie kleine deeltjes (≤ 10 micron) aanwezig is. Dit was ook tijdens het zeven opgevallen aangezien er een grote fractie kleiner dan $150 \mu\text{m}$ opgevangen werd. Na het zeven is er nog steeds een fractie kleine deeltjes zichtbaar. Dit komt omdat de aangemaakte zuurstofdragers nog niet sterk genoeg zijn. Tijdens het bewaren worden ze vanuit de zeef in een pot gedaan. Hierbij kunnen stukjes afbreken en ontstaan weer fijne deeltjes. Ook tijdens de deeltjesgroottemeting kan dit gebeuren door de manipulaties die nodig zijn voor een meting.

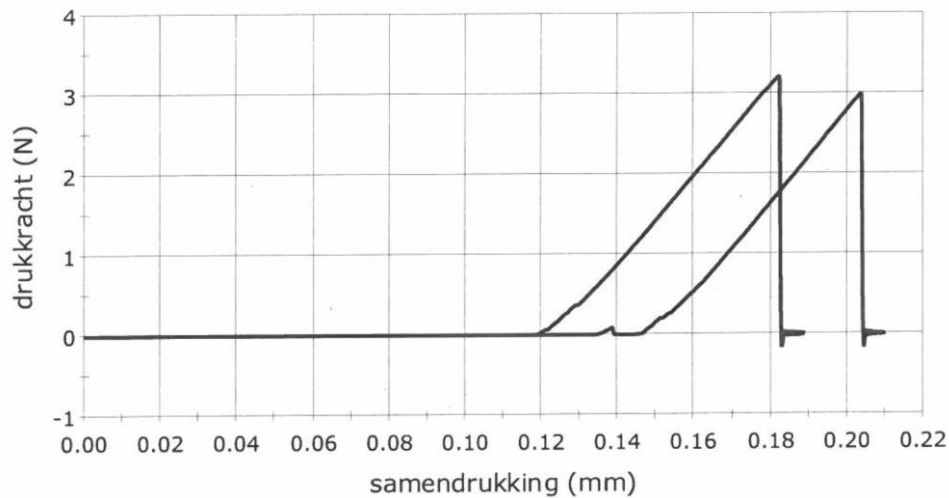
Wanneer de zuurstofdragers gesinterd zijn, is een duidelijke verdeling van de deeltjesgrootte zichtbaar. De d_{50} is het grootst bij de kleine nozzle met een waarde van $157,7 \mu\text{m}$. Bij de grote nozzle bedraagt de d_{50} slechts $141,7 \mu\text{m}$.

4.4 Mechanische eigenschappen

4.4.1 Druktesten

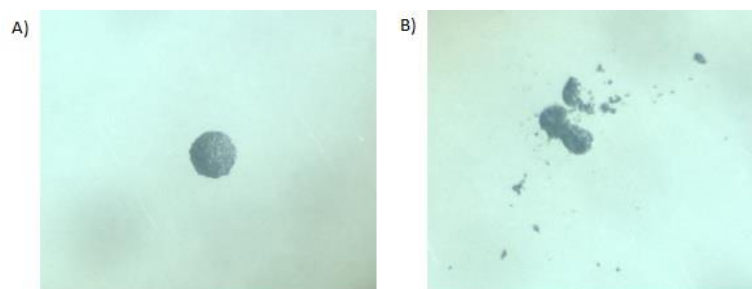
Om de sterkte van de zuurstofdragers te meten, en dus ook een maat voor de levensduur in het CLC-proces, wordt gebruik gemaakt van druktesten. Bij dit experiment wordt een vaste waarde als nulpunt genomen. Van hieruit gaat een stempel naar beneden tot op de zuurstofdrager. Vanaf dan wordt een kracht op de *loadcell* zichtbaar. Deze kracht neemt

toe tot de zuurstofdrager breekt en neemt hierna onmiddellijk af, dit is te zien aan de curve in figuur 39.



Figuur 39: Drukcurve van twee zuurstofdragers

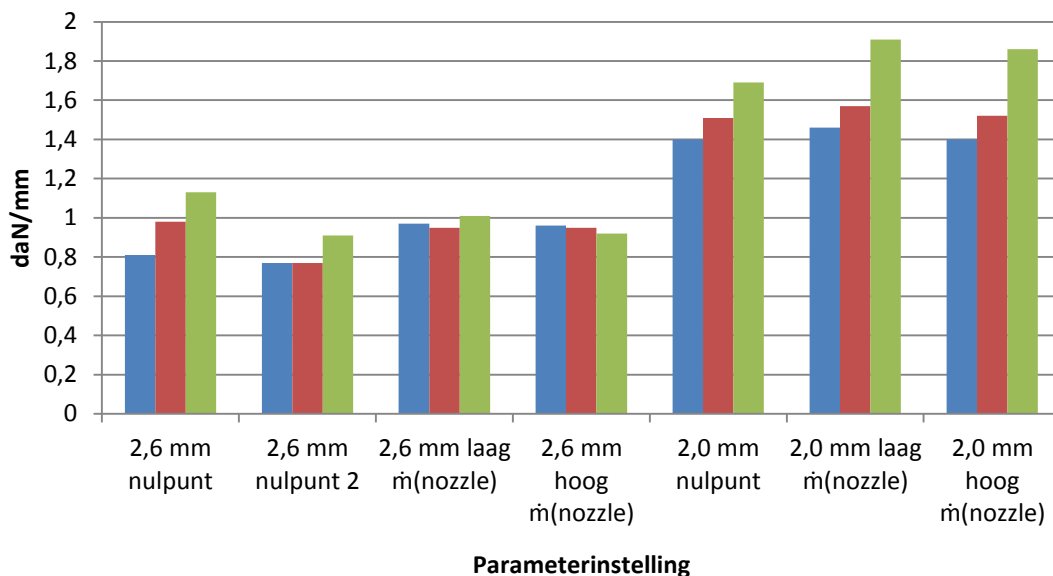
De afstand van het nulpunt tot de start van de helling is een maat voor de korreldiameter. Dit is visueel voorgesteld in figuur 19, waar de korreldiameter de afstand l_0 voorstelt. Deze afstand wordt afgetrokken van het nulpunt om de diameter te bekomen. Wanneer de maximale kracht gedeeld wordt door de diameter, wordt een maat voor de sterkte bekomen die uitgedrukt wordt in daN/mm. In bovenstaande figuur lag het nulpunt op 0,331 mm. Wanneer we voor de eerste rechte een afstand van 0,119 mm waarnemen eer de stempel de zuurstofdrager raakt, is de korreldiameter 0,212 mm. Deze zuurstofdrager kon een drukkracht van 3,22 N weerstaan vooraleer er breuk optrad. Dit geeft een sterkte van 1,52 daN/mm. Figuur 40 geeft een zuurstofdrager weer na het ondergaan van breuk.



Figuur 40: Zuurstofdrager voor en na breuk

Op bovenstaande afbeelding is links een gesinterde zuurstofdrager voor de druktesten te zien. Op figuur 40 B) is een zuurstofdrager na breuk te zien. Na breuk valt de zuurstofdrager uiteen in verschillende delen, waardoor geen scheurvorming meer kan waargenomen worden.

Zoals eerder vermeld zijn er drie sinterprofielen getest. Sinteren brengt veel veranderingen met zich mee, zoals onder andere een toename in sterkte. Het effect van het sinterprofiel op de sterkte van de zuurstofdrager is weergegeven in figuur 41.



Figuur 41: Invloed van sinterprofiel op sterkte van de zuurstofdrager. Met sinterprofiel 1 (■), sinterprofiel 2 (■) en sinterprofiel 3 (■).

De eerste vier experimenten in bovenstaande figuur zijn uitgevoerd met de grote nozzle, de laatste drie zijn uitgevoerd met de kleine nozzle. Tussen de verschillende parameterinstellingen van de grote nozzle zijn weinig verschillen te zien in sterkte van de zuurstofdrager. Hier kunnen geen bindende conclusies uit getrokken worden. Bij het gebruik van de kleine nozzle zijn wel duidelijke verschillen waar te nemen. Er is een toename in sterkte tussen sinterprofiel 1 en sinterprofiel 2. Tijdens het sinteren heeft het aanhouden van de temperatuur bij het ontbinden van carbonaten dus een invloed op de sterkte van de zuurstofdrager. Sinterprofiel 3 geeft weer een toename in sterkte ten opzichte van sinterprofiel 2. De toename in maximumtemperatuur heeft een gunstige invloed op de sterkte van de zuurstofdragers. Echter, deze temperatuur kan niet blijvend verhoogd worden om de sterkte te verbeteren, aangezien er geen smelt mag optreden.

De verschillen tussen de twee nulpunten zijn te wijten aan het aanmaakproces. Het mogelijk onstabiel zijn van de sproeidroger tijdens het aanmaken van referentiebatch 2 heeft ervoor gezorgd dat niet dezelfde zuurstofdragers aangemaakt zijn als in de eerste referentiebatch.

In figuur 41 is er duidelijk een verschil te zien tussen de breeksterkte van experimenten met de grote nozzle en met de kleine nozzle. De zuurstofdragers aangemaakt via de grote nozzle bevatten meer poriën. Dit was te zien bij de resultaten van de Hg-porosimetrie in puntje 4.3.3. Door de aanwezigheid van het groter aantal poriën gaat de zuurstofdrager minder sterk zijn. Zoals eerder vermeld zijn de stalen van het nulpunt in figuur 37 gesinterd met sinterprofiel 1. Het nulpunt (bij de grote nozzle) heeft een breeksterkte van 0,81 daN/mm. De andere stalen zijn gesinterd met een hogere maximumtemperatuur, hebben een lager aantal poriën en hebben daardoor ook een hogere sterkte. Deze breeksterktes zijn 0,95 daN/mm voor het hoge massadebiet van de nozzle en 1,01 daN/mm voor het lage massadebiet. Hetzelfde effect is te zien voor de porositeit bij de kleine nozzle. Het nulpunt heeft een breeksterkte van 1,40 daN/mm, het hoge massadebiet

heeft een breeksterkte van 1,86 daN/mm en het lage massadebiet 1,91 daN/mm. Er is duidelijk een toename in sterkte bij afname van porositeit waar te nemen.

4.4.2 Attritie

Het uitvoeren van de attritietest verliep niet zonder problemen. De norm voor deze test vereist een grote hoeveelheid staal en een standaard luchtdebiet van 10 SLPM. Bijkomend moet, na het eerste uur, de filter (om de *finer* op te vangen) vervangen worden en gedurende de volgende vier uur een tweede filter geplaatst. Tijdens het uitvoeren van de experimenten volgens de norm, was de tweede filter veel te snel vol, waardoor een derde en soms zelfs een vierde filter nodig was.

Om de hoeveelheid filters te verlagen, is er bij dit onderzoek geopteerd om de hoeveelheid staal en het luchtdebiet te verlagen. De effecten van het verlagen van het luchtdebiet zijn weergegeven in tabel 12.

Tabel 12: Procentuele hoeveelheid *finer* na het verlagen van het luchtdebiet. Testen met 20 g staal.

Luchtdebiet	% <i>finer</i> na 5 uur
10 SLPM	49,01
9 SLPM	48,51
8 SLPM	47,97
7 SLPM	40,15

Zoals te zien in bovenstaande tabel is de afname in *finer* tussen 10 SLPM en 8 SLPM nog aanvaardbaar. Wanneer het luchtdebiet verlaagd wordt naar 7 SLPM, is er een grotere afname van de hoeveelheid *finer*. Deze testen zijn uitgevoerd met een referentiemateriaal, eerder aangemaakt op de VITO. Het bestaat uit hetzelfde recept en is gesinterd op 1350 °C. De breeksterkte van het referentiemateriaal is 0,8 daN/mm. Testen uitgevoerd met het zelf aangemaakte materiaal worden uitgevoerd met 20 gram staal en een luchtdebiet van 8 SLPM.

Omdat wegens een tekort aan filters helaas maar één attritietest op het zelf aangemaakte materiaal mogelijk was, is besloten deze test uit te voeren op een staal van parameterinstelling [0 -1] (laag massadebiet van de suspensie, gespreidroogd met de kleine nozzle) gesinterd door het derde sinterprofiel. Dit staal heeft de hoogste breeksterkte, namelijk 1,91 daN/mm, dus wordt verwacht het best te presteren in de attritietest.

Tijdens het experiment valt meteen op dat in de bezinkingskamer van het toestel veel minder poederdeeltjes achterblijven dan tijdens de experimenten met het referentiemateriaal. In tabel 13 zijn de resultaten van het experiment uitgezet ten opzichte van het experiment met het referentiemateriaal op dezelfde instellingen van het attritietoestel.

Tabel 13: Resultaten attritietest referentiestaal en eigen staal

	Referentiestaal 4h@1350 °C	2,0 mm laag \dot{m} (nozzle) sinterprofiel 3
Flow [SLPM]	8	8
m(in filter 1) [g]	3,281	0,462
m(in filter 2) [g]	6,342	2,480
Totale massa <i>finer</i> [g]	9,623	2,942
Staal opgevangen [g]	9,080	15,460
Procentuele opgevangen hoeveelheid staal [x 100 %]	0,4526	0,7727

In bovenstaande tabel is te zien dat er in de eerste fase (het eerste uur van de test) het grootst aantal deeltjes vrijkomt. Dit is omdat oneffenheden op het oppervlak snel afgebroken worden. Daarbovenop is duidelijk te zien dat tijdens de experimenten met het eigen aangemaakte materiaal veel minder *finer* worden opgevangen in de filters ten opzichte van de experimenten met het referentiestaal. Dit resulteert in een grotere hoeveelheid opgevangen staal onderaan het toestel. Deze hoeveelheid is, ten opzichte van de beginmassa, gestegen van 45,26 % naar 77,27 %.

De toename in opgevangen materiaal is gunstig aangezien dit bevestigt dat sterkere zuurstofdragers beter presteren in de attritietest. Bijkomend heeft dit als voordeel dat de zuurstofdragers een langere levensduur hebben. Daarbovenop zorgt de langere levensduur voor een kleinere hoeveelheid benodigd materiaal, wat de kostprijs van het CLC-proces naar beneden haalt. Wanneer er minder *finer* afbreken, gaat de fluidiseerbare fractie minder snel dalen. Het referentiemateriaal had na vijf uur meer dan 50 % afgebroken deeltjes. *Finer* kunnen zich ophopen en voor verstoppingen zorgen. Ook moet er voorzichtig omgesprongen worden met *finer* aangezien bij inademing de deeltjes zich gaan vastzetten in de longen. De gestegen hoeveelheid opgevangen fractie is dus een gunstig resultaat.

Aangezien de sterkte van de zuurstofdragers tussen het referentiemateriaal en eigen materiaal zo verschillend is, valt te verklaren hoe het komt dat er zo een groot verschil is in *finer* tussen de experimenten. De verschillen zijn enkel te wijten aan het gebruik van de kleine nozzle en tijdens het sinteren een verblijftijd van een uur op 750 °C aan te houden. Enkel deze twee parameters zorgen voor een grote toename in sterkte.

Om het **effect van attritie op de vorm** van de zuurstofdragers te achterhalen, worden de opgevangen fracties bekeken onder de optische microscoop. In eerste instantie wordt de diameter en rondheid van het eigen staal na attritie vergeleken met hetzelfde staal vóór attritie. Deze resultaten zijn weergegeven in tabel 14.

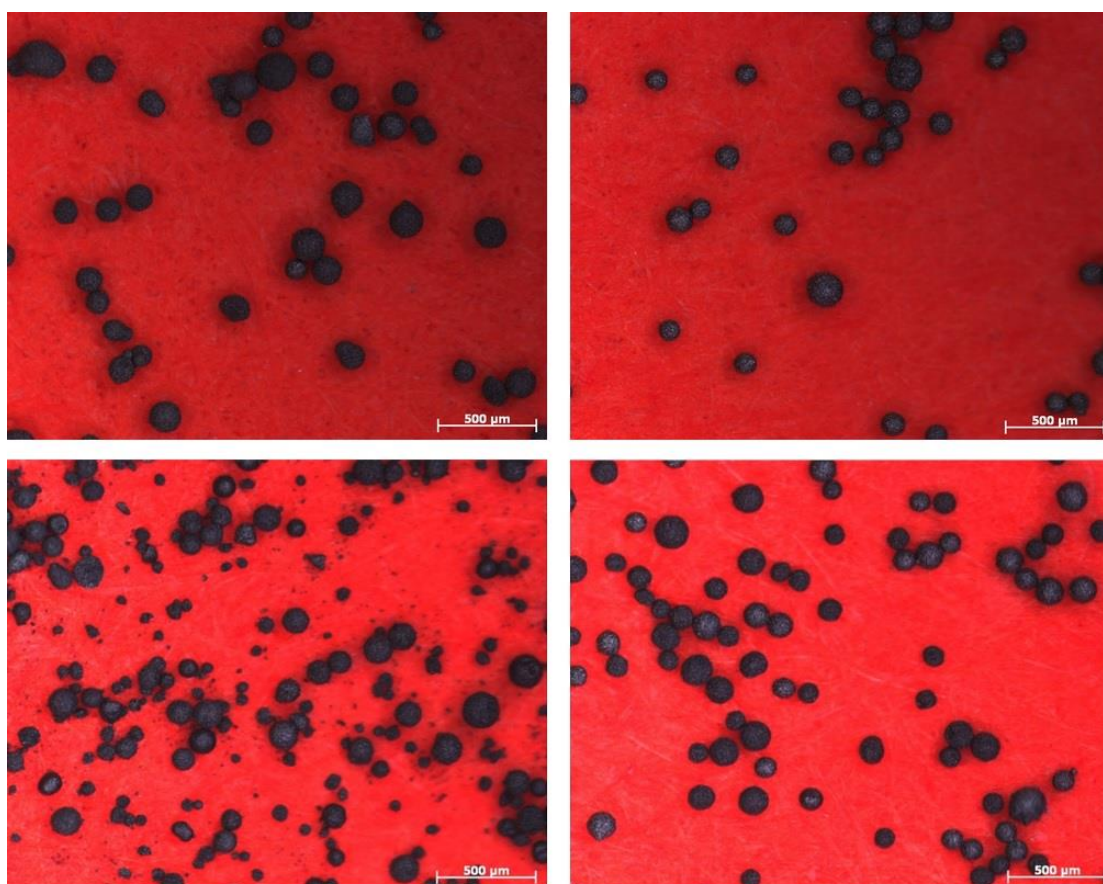
Tabel 14: Vergelijking diameter en rondheid voor en na attritie

	Laag massadebiet suspensie voor attritietest	Laag massadebiet suspensie na attritietest
Gemiddelde diameter	134,04	124,04
St.dev. diameter	22,93	19,14
Gemiddelde Feret ratio	0,884	0,912
St.dev. Feret ratio	0,058	0,035

In bovenstaande tabel is een afname in deeltjesdiameter waar te nemen. De deeltjes zijn gemiddeld 10 μm afgenomen in grootte, een daling van 7,46 %. Daarbij is de afwijking ook nog eens afgenomen. Niet enkel de diameter is gewijzigd, ook de gemiddelde Feret ratio. Deze is toegenomen met ongeveer 0,03, tot een totaal van 0,91. De zuurstofdragers zijn door de attritietest niet alleen kleiner geworden, maar ook rond. Om de na te gaan of de verschillen met gegeven spreiding significant zijn, wordt een t-test uitgevoerd met Excel. Deze resultaten zijn terug te vinden in bijlage G. De verschillen tussen de twee stalen in tabel 14 zijn significant.

Verder wordt het referentiemateriaal na attritie vergeleken met het eigen materiaal.

Figuur 42 geeft de vergelijking van deze twee stalen weer.



Figuur 42: Foto via optische microscopie van de zuurstofdragers voor en na attritietest. 8 SLPM referentiemateriaal (links) en 8 SLPM eigen materiaal (rechts), boven is voor de attritietest en onder is na de attritietest.

Op bovenstaande figuur is duidelijk te zien dat er tijdens de testen met het eigen aangemaakte materiaal amper fijne deeltjes zijn die achtergebleven zijn bij de gefluïdiseerde fractie tijdens de attritietest. In tabel 14 is ook de toename in rondheid waar te nemen. Door het groot aantal brokstukken in de foto linksonder is het niet mogelijk de diameter en rondheid van het referentiemateriaal na attritie te bepalen. Op de onderste foto's zijn verschillen te zien qua rondheid. Rechts zijn enkel ronde deeltjes terug te vinden, met af en toe nog satellieten. Dat die satellieten niet afgebroken zijn na attritie, wil zeggen dat het materiaal heel stevig is. Linksonder zijn zowel ronde deeltjes als hoekige, afgebroken deeltjes terug te vinden. Het referentiemateriaal is duidelijk zwakker. Aangezien gesinterd is tot dezelfde maximumtemperatuur, is de grootste oorzaak van dit sterkteverschil te wijten aan de verschillende nozzle. Het rechtse materiaal is aangemaakt met de kleine nozzle, waardoor het een lager porievolume heeft en dus sterker is.

De zuurstofdragers aangemaakt met de kleine nozzle presteren beter in de attritietest dan het referentiemateriaal. Door het sterker zijn van de deeltjes breken er minder *finer* af. Toch is er een afname in diameter waar te nemen. Desondanks blijven er zuurstofdragers achter die ronder zijn, wat het fluïdiseerbaar karakter gunstig beïnvloedt.

5 Besluit

De zuurstofdragers die nodig zijn bij chemical-looping combustion moeten een zo lang mogelijke levensduur hebben om een efficiënt proces te bekomen. Deze levensduur kan verlengd worden door de rondheid en de sterkte van de deeltjes te optimaliseren. Een rondheid groter dan 0,85, een sterkte groter dan 1 newton en een massaverlies na attritie van minder dan 50 % is vereist. Om dit te bekomen, werden zuurstofdragers aangemaakt via sproeidrogen bij verschillende parameterinstellingen. Daarnaast werden drie verschillende sinterprofielen opgesteld en getest om de gewenste fasen te bekomen en om voldoende sterkte zuurstofdragers te kunnen garanderen.

Het aanmaken van zuurstofdragers met variatie van de sproeidroogparameters heeft verschillende zaken aangetoond. Ten eerste wordt de rondheid van de zuurstofdragers niet beïnvloed door de parameterinstelling en blijft schommelen rond de 0,90. Van de stalen van beide nozzles zijn de nulpunten, het hoge en het lage massadebiet van de nozzle gesinterd volgens de drie verschillende sinterprofielen. Na het sinteren komen CaMnO_3 en CaTiO_3 als gedispergeerde fasen voor. Zij vormen samen de perovskietstructuur. MgO en $\text{Ca}_3(\text{SiO})_4\text{O}$ zijn niet gedispergeerd en komen als aparte fasen voor in de zuurstofdrager. Verder is aangetoond dat sinteren een daling in deeltjesgrootte als gevolg heeft. Voor een sintertemperatuur van 1335 °C is een afname van 22-23% waar te nemen, voor een temperatuur van 1350 °C is deze afname 26 %. Daarbovenop is experimenteel vastgesteld dat sproeidrogen op lagere druk leidt tot grotere zuurstofdragers. Tussen het type nozzle en de diameter is geen duidelijk verband te vinden. Daarnaast is de porositeit van het gesinterde materiaal gemeten. De zuurstofdragers van de grote nozzle hebben een groter porievolume ten opzichte van deze van de kleine nozzle. Hoe hoger de sintertemperatuur, hoe lager het porievolume. Verder onderzoek moet aantonen of dit verminderde porievolume een effect heeft op de reactiviteit. Op SEM-beelden is een zeer poreuze structuur te zien, zowel bij de grote als kleine nozzle. Uit de experimenten is eveneens gebleken dat sproeidrogen met nozzle diameter 2,0 mm resulteert in sterkere zuurstofdragers ten opzichte van het gebruik van een nozzle met diameter 2,6 mm. Het staal op het lage massadebiet van de kleine nozzle heeft met een waarde van 1,91 daN/mm de grootste breeksterkte. Wanneer er gesinterd wordt bij 1350 °C vertonen de zuurstofdragers een hogere breeksterkte dan bij 1335 °C. Of een hogere temperatuur of langere verblijftijd op de maximumtemperatuur een gunstige invloed heeft op de sterkte moet verder onderzoek uitwijzen. Ten slotte is er een attritietest uitgevoerd. Ten opzichte van referentiemateriaal is de hoeveelheid opgevangen fractie beginproduct gestegen van 45,26 % naar 77,27 %, dus de weerstand tegen attritie is aanzienlijk verbeterd. De diameter van de zuurstofdragers is na deze gesimuleerde fluïdisatie afgenomen met 7,46 % terwijl de rondheid lichtjes is gestegen. Door optimalisatie van de sproeidroogcondities en het sinterprofiel kunnen dus sterke zuurstofdragers aangemaakt worden die minder onderhevig zijn aan attritie, wat belangrijk is voor de levensduur in de reactor.

Wanneer er naar de toekomst gekeken wordt is het interessant om een nozzle met kleinere diameter te testen om te onderzoeken of de diameter en sterkte nog verder beïnvloed kunnen worden. Daarnaast zouden reactiviteitstesten uitgevoerd moeten worden om na te gaan of de optimale zuurstofdragers qua sterkte ook geschikt zijn qua

reactiviteit. Tot slot kan het ook interessant zijn om verder te onderzoeken of de overige fracties na het zeven herwerkt kunnen worden tot grondstoffen voor nieuwe zuurstofdragers.

Literatuurlijst

- [1] C. O. C. F. K. Ibrahim Dincer, Causes, Impacts and Solutions to Global Warming, Turkije: Springer, 2011.
- [2] D. J. M. R. T. M. A. L. Peter Hallberg, „Chemical Looping Combustion and Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Experiments in a Batch Reactor Using Spray-Dried $\text{CaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ti,Fe,Mn) Particles as Oxygen Carriers,” *Energy&Fuels*, nr. 27, pp. 1473-1481, 2013.
- [3] „Avogadro,” Air Products, [Online]. Available: http://avogadro.chem.iastate.edu/MSDS/carbon_dioxide.pdf. [Geopend 15 Maart 2015].
- [4] E. J. C. L. A. L. Tobias Mattisson, „Reactivity of a spray-dried NiO/NiAl₂O₄ oxygen carrier for chemical-looping combustion,” *Chemical Engineering Science*, nr. 66, pp. 4636-4644, 2011.
- [5] VITO NV, VITO, [Online]. Available: <https://vito.be/nl/materialen>. [Geopend 23 Maart 2015].
- [6] A. Lyngfelt, „Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion - 4000 h of Operational Experience,” *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 66, pp. 161-172, 2011.
- [7] H. I. d. L. Mohammed M. Hossain, „Chemical-Looping combustion (CLC) for inherent CO₂-separations - a review,” *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 4433-4451, 2008.
- [8] R. Dewil, Poedertechnologie, Diepenbeek: UHasselt - KULeuven, 2013-2014.
- [9] J. M. Valverde Millán, Fluidization of Fine Powders: Cohesive versus Dynamical Aggregation, Dordrecht: Springer, 2012.
- [10] N. Menad, „Sintering and Consolidation of Ceramics,” Lulea University of Technology, Sweden.
- [11] M. N. Rahaman, „1.3 Production of Polycrystalline Ceramics from Powders: an Overview,” in *Ceramic Processing*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2007, pp. 21-24.
- [12] C. H. F. N. Eliane Blomen, „Capture technologies: Improvements and Promising Developments,” *Energy Procedia*, vol. 1, pp. 1505-1512, 2009.
- [13] A. Lyngfelt, „Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion - 4000 h of Operational Experience,” *Oil & Gas Science and Technology*, nr. 66, pp. 161-172, 2011.
- [14] Z. Z. G. M. B. Lu Han, „Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part 1: Reactor model,” *Chemical Engineering Science*, vol. 104, pp. 233-249, 2013.
- [15] L. H. G. M. B. Zhiquan Zhou, „Model-based analysis of bench-scale fixed-bed units for chemical-looping combustion,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 233, pp. 331-348, 2013.
- [16] M. v. S. A. J. K. S. Noorman, „Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion,” *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 92-97, 2010.
- [17] L. H. G. M. B. Zhiquan Zhou, „Overview of Chemical-Looping Reduction in fixed Bed and Fluidized Bed Reactors Focussed on Oxygen Carrier Utilization and Reactor Efficiency,” *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 2, nr. 14, pp. 559-571, 2014.

- [18] Y. L. J. W. T. H. J. L. J. W. Zhiqi Wang, „Preparation of Large Granular Cu-Based Oxygen Carriers by Mechanical Mixing for Packed Bed Chemical-Looping Combustion,” *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 7662-7671, 2014.
- [19] F. G. M. v. S. A. J. K. S. Noorman, „A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 2: Reactor model,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, pp. 369-376, 2011.
- [20] R. B. Silje Fosse Hakonsen, „Chemical Looping Combustion in a Rotating Bed Reactor - Finding Optimal Process Conditions for Prototype Reactor,” *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 9619-9626, 2011.
- [21] C. A. G. R. B. Silje Fosse Hakonsen, „Rotating bed reactor for CLC: Bed characteristics dependencies on internal gas mixing,” *Applied Energy*, vol. 113, pp. 1952-1957, 2014.
- [22] E. B. Y. L. A. I. S. S. F. H. R. B. Ivar M. Dahl, „On the development of novel reactor concepts for chemical looping combustion,” *Energy Procedia*, vol. 1, nr. 198, pp. 1513-1519, 2009.
- [23] Y. K. Ping-Chin Chiu, „Chemical Looping Process - A Novel Technology for Inherent CO₂ Capture,” *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 12, pp. 1421-1432, 2012.
- [24] L. Z. L. G. V.-V. Z. Y. L.-S. F. Fanxing Li, „Syngas Chemical Looping Gasification Process: Bench-Scale Studies and Reactor Simulations,” *Environmental and Energy Engineering*, vol. 56, nr. 8, pp. 2186-2199, 2009.
- [25] L. G. V.-V. C. V. L.-S. F. Puneet Gupta, „Moving bed reactor setup to study complex gas-solid reactions,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, nr. 085106, pp. 085106-1 - 085106-7, 2007.
- [26] A. L. A. C. E. J. Carl Linderholm, „Chemical-looping combustion of solid fuels - Operation in a 10 kW unit with two fuels, above-bed and in-bed fuel feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite,” *Fuel*, vol. 102, pp. 808-822, 2012.
- [27] B. L. T. M. Anders Lyngfelt, „A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion,” *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 3101-3113, 2001.
- [28] A. L. T. M. Magnus Rydén, „CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) - Experiments in a continuously operating fluidized-bed reactor system,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, pp. 356-366, 2011.
- [29] A. L. T. M. Magnus Rydén, „Combined manganese/iron oxides as oxygen carrier for chemical looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) in a circulating fluidized bed reactor system,” *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 341-348, 2011.
- [30] Global CCS Institute, „Decarboni,” Global CCS Institute, [Online]. Available: <http://decarboni.se/publications/technology-options-co2-capture/brief-description-major-technologies-co2-capture>. [Geopend 13 april 2015].
- [31] U.S. Department of Energy, „Energy,” Office of Fossil Energy, [Online]. Available: <http://energy.gov/fe/science-innovation/carbon-capture-and-storage-research/carbon-capture-rd/pre-combustion-carbon>. [Geopend 24 Maart 2015].
- [32] International Energy Agency, CO₂ Capture and Storage, Paris: OECD/IEA, 2008.
- [33] W. Peggy, „Enhanced oil recovery,” *Oil & Gas Investor*, vol. 16, nr. 7, p. 22, 1996.
- [34] H. I. d. L. Mohammed M. Hossain, „Chemical-Looping combustion (CLC) for inherent

- CO₂-separations - a review," *Chemical Engineering Science*, nr. 63, pp. 4433-4451, 2008.
- [35] M. S. Martin M. Halmann, „Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, nr. 29, p. 7197, 2001.
- [36] H. S. R. Z. I. S. T. Koljonen, „CO₂ capture, storage and reuse potential in Finland," *Energy*, vol. 29, pp. 1521-1527, 2004.
- [37] M. A. T. M. M. R. F. S. H. L. A. L. Dazheng Jing, „Examination of oxygen uncoupling behaviour and reactivity towards methane for manganese silicate oxygen carriers in chemical-looping combustion," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 29, pp. 70- 81, 2014.
- [38] S. E. S. T. Ron Zevenhoven, „Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage," *Catalysis Today*, vol. 115, pp. 73-79, 2006.
- [39] S. K. Zahra Sarshar, „Reduction Kinetics of Perovskite-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 6946-6955, 2013.
- [40] V. E. Pietro Tundo, „Chemical Reactions and Related Phase Behavior in Supercritical CO₂ en CO₂/Ionic Liquid Mixtures," in *Green Chemical Reactions*, Dordrecht, Springer Science + Business Media B.V., 2008, pp. 105-130.
- [41] „Catalytic Center," [Online]. Available: <http://www.catalyticcenter.rwth-aachen.de/139.html>. [Geopend 16 April 2015].
- [42] E. Q. I. T. Michele Aresta, „Carbon Dioxide Utilisation in the Chemical Industry," University of Bari, Bari, Italië.
- [43] C. M. Rayner, „The Potential of Carbon Dioxide in Synthetic Organic Chemistry," *Organic Process Research & Development*, nr. 11, pp. 121-132, 2007.
- [44] F. S. S. S. J. D. P. S. T.A. Brown, „The attrition behavior of oxygen-carriers under inert and reacting conditions," *Chemical Engineering Science*, nr. 71, pp. 449-467, 2012.
- [45] P. M. S. L. T. M. A. L. Magnus Rydén, „Measuring attrition resistance of oxygen carrier particles for chemical looping combustion with a customized jet cup," *Powder Technology*, vol. 256, pp. 75-86, 2014.
- [46] E. J. H. L. T. M. A. L. M. M. Azis, „On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC)," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 11, nr. 88, pp. 1505-1514, 2010.
- [47] J. R. J. B. L. T.-H. E. K.-S. K. S.-R. Y. C. K. R. Jeom-In Baek, „Highly attrition resistant oxygen carrier for chemical looping combustion," *Energy Procedia*, vol. 4, nr. 61, pp. 349-355, 2011.
- [48] C. C. G. G. L. L. F. P. C. U. R. S. Villa R., „Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 204-205, pp. 637-646, 2003.
- [49] K. S. Son S.R., „Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops," *Industrial & Engineering Chemistry research*, vol. 45, pp. 2689-2696.
- [50] J. H. O. T. Ishida M., „Kinetic behaviour of solid particles in chemical-looping combustion: suppressing carbon deposition in reduction," *Energy & Fuels*, vol. 12, pp.

223-229, 1998.

- [51] O. T. I. M. Jin H., „Development of novel chemical-looping combustion: synthesis of solid looping material of Ni/NiAl₂O₄,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 126-132, 1999.
- [52] „InvestmentMine,” 16 Maart 2015. [Online]. Available: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>. [Geopend 17 Maart 2015].
- [53] H. L. M. R. T. M. A. L. Golnar Azimi, „Investigation of Different Mn-Fe Oxides as Oxygen Carrier for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU),” *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 367-377, 2013.
- [54] E. C. T. M. A. L. Alexander Shulman, „Chemical-looping with oxygen uncoupling using Mn/Mg-based oxygen carriers - Oxygen release and reactivity with methane,” *Fuel*, vol. 90, pp. 941-950, 2011.
- [55] Dienst VGM - KULeuven, „Databank gevaarlijke stoffen,” [Online]. Available: <https://webwsp.aps.kuleuven.be/irj/portal/desktop/BIG>. [Geopend 16 Maart 2015].
- [56] Engineering Toolbox, „Metals- Melting Temperatures,” [Online]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/melting-temperature-metals-d_860.html. [Geopend 31 Maart 2015].
- [57] Z. Z. G. M. B. Lu Han, „Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part2: Particle model,” *Chemical Engineering Science*, vol. 113, pp. 116-128, 2014.
- [58] R. R. G. R.-G. M. E. M.-Z. F. M.-L. A. L. F.-O. J. M. S. América Vázquez-Olmos, „One-step synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles: Structural and magnetic study,” *Colloid and Interface Science*, vol. 291, pp. 175-180, 2005.
- [59] B. d. B. J. G. E.R. Stobbe, „The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides,” *Catalysis Today*, vol. 47, pp. 161-167, 1999.
- [60] K. Masters, *Spray Drying Handbook*, Bath: The Pitman Press, 1985.
- [61] N. Ashgriz, *Handbook of Atomization and Sprays*, Toronto: Springer, 2011.
- [62] B. G. D. H. T. L. J. J. N. J. W. D. F. Fletchet, „What is important in the simulation of spray dryer performance and how do current CFD models perform?,” *Applied Mathematical Modeling*, nr. 30, pp. 1281-1292, 2006.
- [63] „Particles Sciences,” 2009. [Online]. Available: <http://www.particlesciences.com/news/technical-briefs/2009/physical-stability-of-disperse-systems.html>. [Geopend 27 Maart 2015].
- [64] A. H. John Duffy, „Suspension stability: Why particle size, zeta potential and rheology are important,” Malvern Instruments Ltd., Malvern, 2011.
- [65] R. D. Waele, „Dubbellaag,” UHasselt, Diepenbeek, 2013-2014.
- [66] Y. S. T. B. Q. C. V. S. J. S. J. D. S. S. Chern, „Particle characterisation in chemical looping combustion,” *Chemical Engineering Science*, vol. 69, pp. 211-224, 2012.
- [67] Z. Z. P. B. Michael Stuer, „Freeze granulation: powder processing for transparent alumina applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, nr. 32, pp. 2899-2908, 2012.
- [68] S. M. B. David C Thomas, „Vol 2 - Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification,” in *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations -*

Result from the CO2 Capture Project, Amsterdam, Elsevier, 2005, pp. 587-646.

- [69] M. K. H. L. T. M. A. L. Mehdi Arjmand, „Oxygen Release and Oxidation Rates of MgAl₂O₄-Supported CuO Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion with Oxygen Uncoupling (CLOU),” *Energy & Fuels*, nr. 26, pp. 6528-6539, 2012.
- [70] T. M. A. L. Paul Cho, „Defluidization Conditions for a Fluidized Bed of Iron Oxide-, Nickels Oxide-, and Manganese Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion,” *Industrial & Engineering Chemistry Science*, nr. 45, pp. 968-977, 2006.
- [71] T. M. B. G. Qamar Zafar, „Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO₂ and MgAl₂O₄,” *Energy & Fuels*, vol. 20, nr. 1, pp. 34-44, 2006.
- [72] M. A. A. A. F. G.-L. L. F. d. D. P. G. J. A. Cristina Dueso, „Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming,” *Chemical Engineering Journal*, nr. 188, pp. 142-154, 2012.
- [73] I. A. M. K. M. B. C. R. M. Qasim, „Synthesis of Cu-Rich, Al₂O₃-Stabilized oxygen Carriers Using a Coprecipitation Technique: Redox and Carbon Formation Characteristics,” *Environmental Science & Technology*, nr. 46, pp. 3561-3566, 2012.
- [74] MaterialsTechnologies, „MaterialsTechnologies - Products,” [Online]. Available: <http://www.materialstechnologies.com/>. [Geopend 21 Mei 2015].

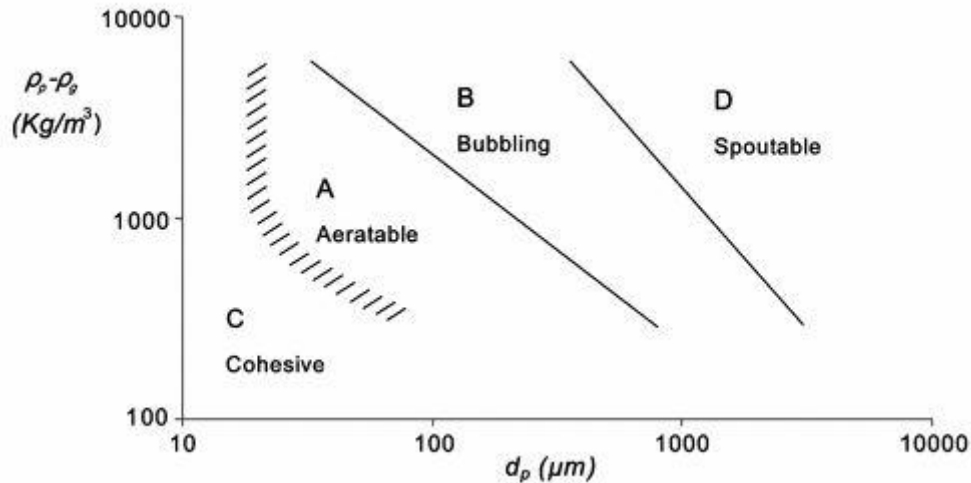
Bijlagen

Bijlagenlijst

Bijlage A: Geldart-poederclassificatie.....	86
Bijlage B: TGA van groen materiaal met pieken.....	87
Bijlage C: bepalen van druppelsnelheid	88
Bijlage D: TGA voor verklaring massaverliezen.....	89
Bijlage E: gesinterde diameter en Feret ratio.....	91
Bijlage F: XRD van Ca(OH) ₂	92
Bijlage G: resultaten van t-test in Excel	93

Bijlage A: Geldart-poederclassificatie

Het bepalen van de benodigde fracties gebeurt op basis van de Geldart-poederklassen, dus ook op basis van de dichtheid van de zuurstofdragers. Figuur 43 geeft de Geldart-poederklassen weer.

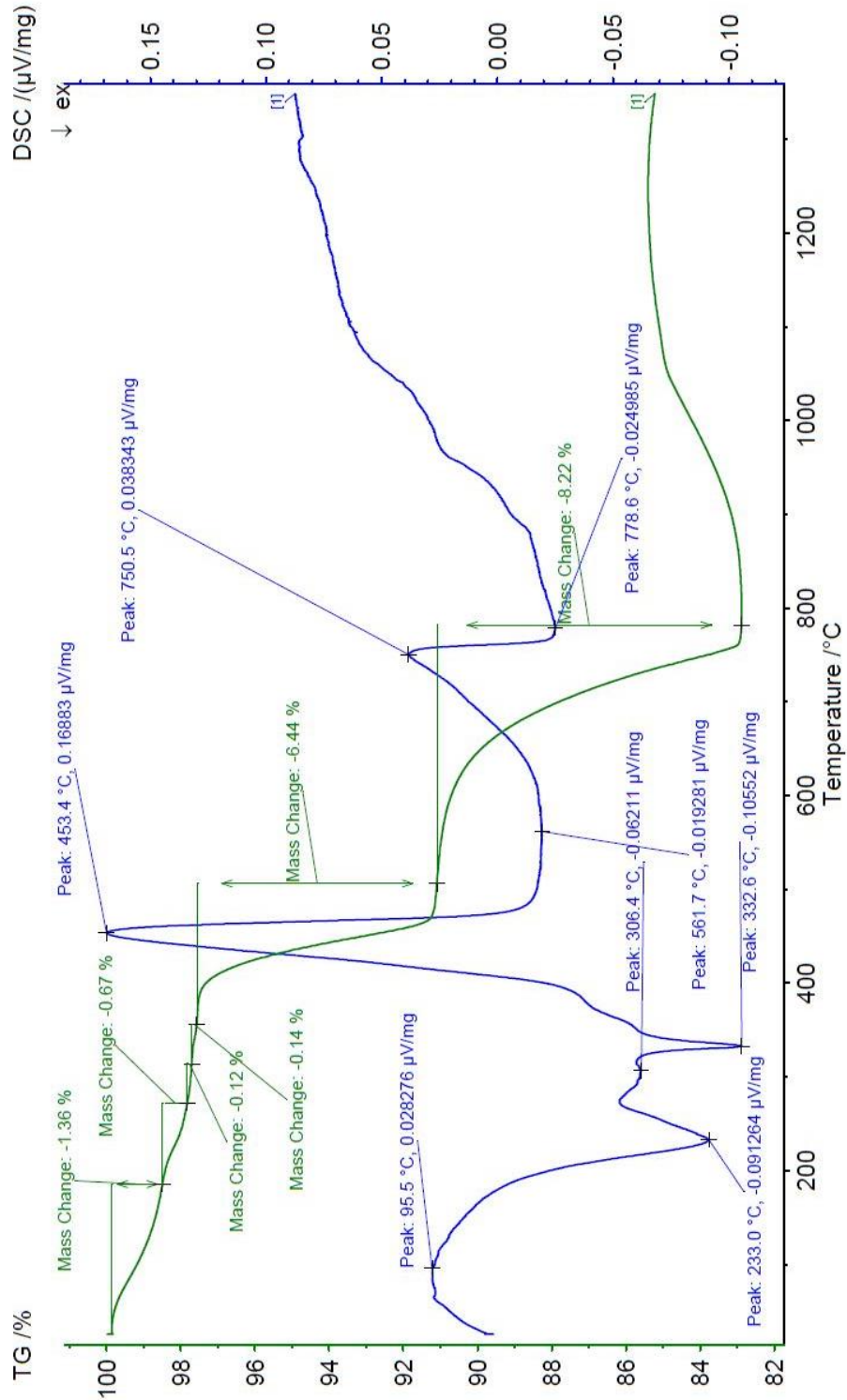


Figuur 43: Geldart-poederklassen

Voor dit onderzoek zijn poeders uit de klasse B gewenst; dit zijn de zandachtige deeltjes. Deze hebben goede vloeieigenschappen in een reactor. Uit eerdere metingen binnen dit onderzoek is geweten dat het thermische behandelde (gesinterde) materiaal een dichtheid heeft rond $4,4 \text{ g/cm}^3$. Voor B-poeders hebben we hier te maken met een fractie tussen de $40\text{-}500 \mu\text{m}$ [8, 9]. Zo ruim wordt de fractie niet genomen in dit onderzoek. Binnen het Europese project (SUCCESS) is er gevraagd om de fractie te beperken van $150 \mu\text{m}$ tot $300 \mu\text{m}$.

Bijlage B: TGA van groen materiaal met pieken

In onderstaande figuur zijn de pieken en massaverliezen aangeduid. Dit is ter info bij de keuze van het sinterprofiel.



Figuur 44: TGA met pieken van groen materiaal

Bijlage C: bepalen van druppelsnelheid

Omdat er in de literatuur geen waarde van de druppelsnelheid terug te vinden was, is beslist experimenteel een waarde te bepalen. De nozzle werd uit de sproeidroger gehaald en op de standaardinstellingen (nulpuntinstelling) werd water tegen een muur verneveld. Aan de opening van de nozzle gelden vergelijkingen (10) en (11).

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (10)$$

$$E_{pot} = mgh = 0 \quad (11)$$

Het water werd verneveld tegen de muur en de hoogte werd gemeten. Vergelijking (12) en (13) gelden voor de hoogste druppel.

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = 0 \quad (12)$$

$$E_{pot} = mgh \quad (13)$$

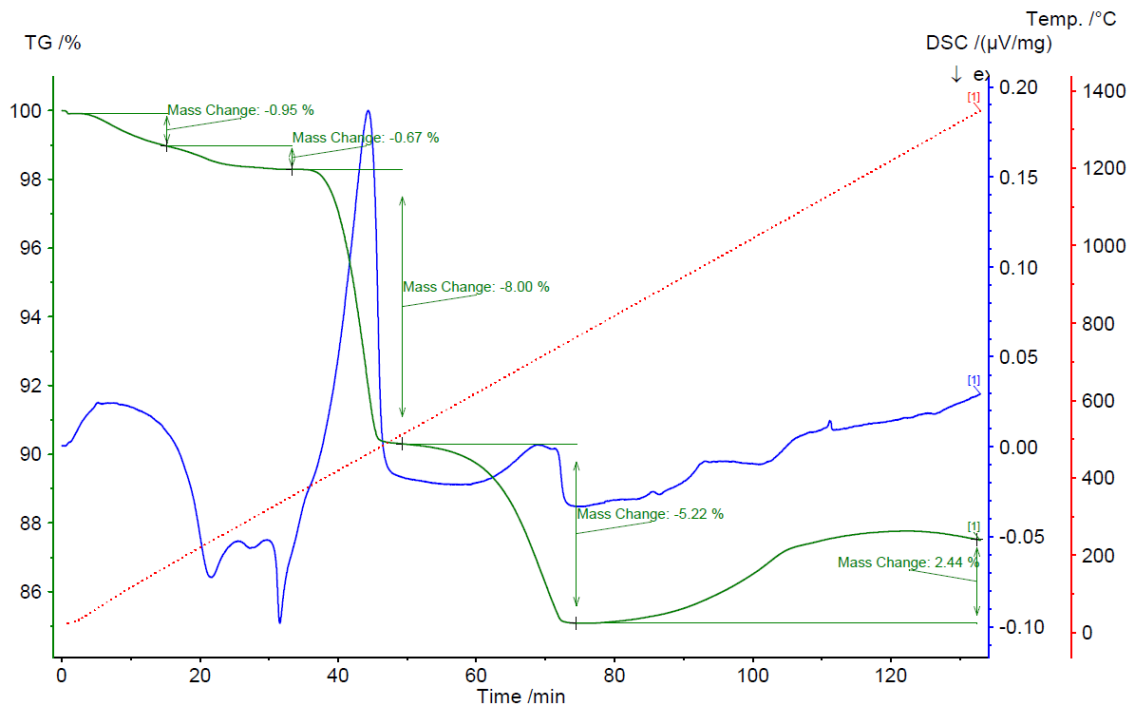
Wanneer vergelijking (10) en (13) gelijk gesteld worden aan elkaar, wordt vergelijking (14) voor de snelheid bekomen. Hier kan voor de hoogte de opgemeten hoogte van 3,70 m ingevuld worden.

$$\begin{aligned} v &= \sqrt{2gh} \\ v &= \sqrt{2 * 9,81 * 3,70} \\ v &= 8,50 \end{aligned} \quad (14)$$

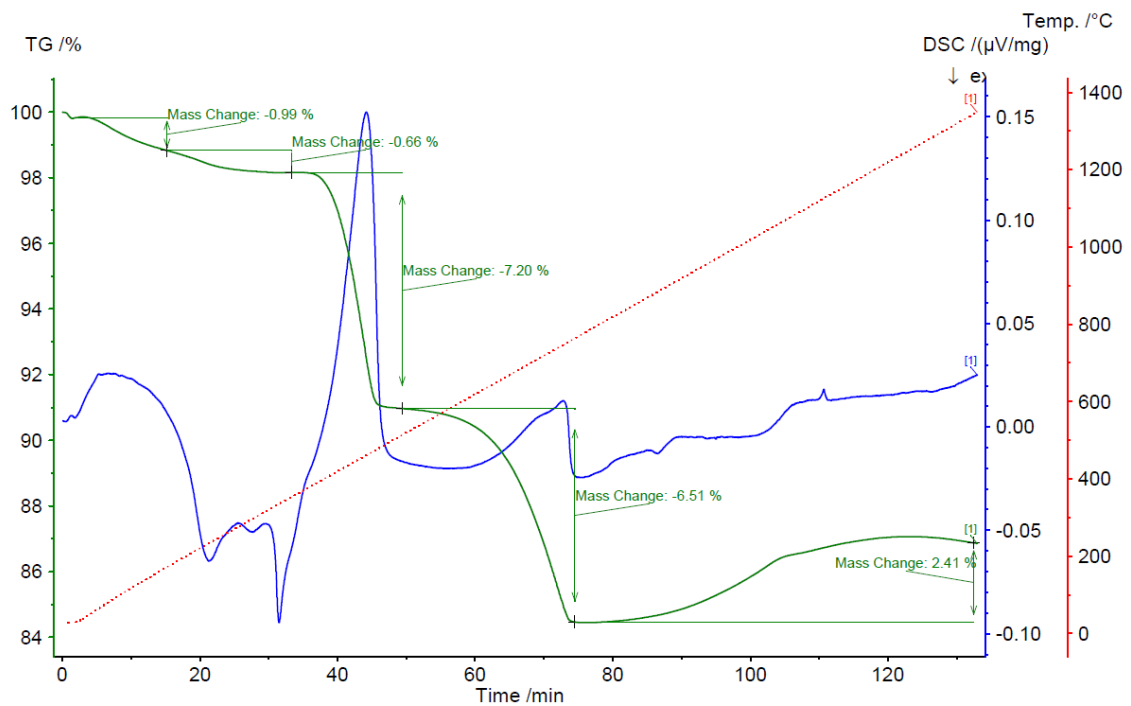
Er wordt een druppelsnelheid van 8,50 m/s bekomen. Wanneer de snelheid ingevuld wordt in vergelijking (6), is te zien dat de druppelversnelling afhankelijk is van de straal. Als courante stralen voor zuurstofdragers ingevuld worden (100 μm of meer), ligt de druppelversnelling tussen de 50-300 m/s^2 .

Bijlage D: TGA voor verklaring massaverliezen

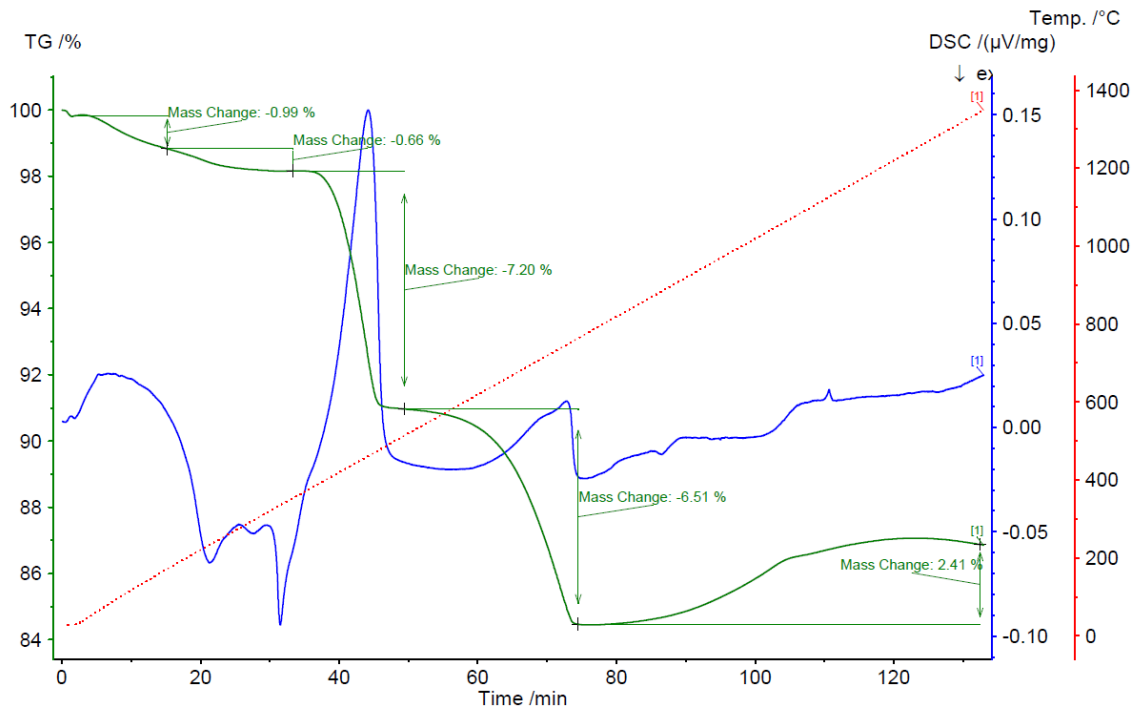
In figuur 45 is de TGA van het materiaal aangemaakt op laag massadebiet van de grote nozzle terug te vinden. In figuur 46 is de TGA van het laag massadebiet van de kleine nozzle terug te vinden. Tot slot staat in figuur 47 de TGA van het hoge massadebiet van de kleine nozzle.



Figuur 45: TGA van laag massadebiet grote nozzle



Figuur 46: TGA van laag massadebiet kleine nozzle



Figuur 47: TGA van hoog massadebiet kleine nozzle

Wanneer in bovenstaande figuren de massaverliezen worden opgeteld, komt dit neer op 12,40 % voor de grote nozzle, 12,95 % voor het lage massadebiet van de kleine nozzle en 13,24 % voor het hoge massadebiet van de kleine nozzle. Deze laatste heeft dus het grootste massaverlies in de TGA. Dit resultaat werd ook bevestigd bij het sinteren.

Bijlage E: gesinterde diameter en Feret ratio

In tabel 15 zijn de resultaten van de optische microscopietesten van het gesinterde materiaal terug te vinden.

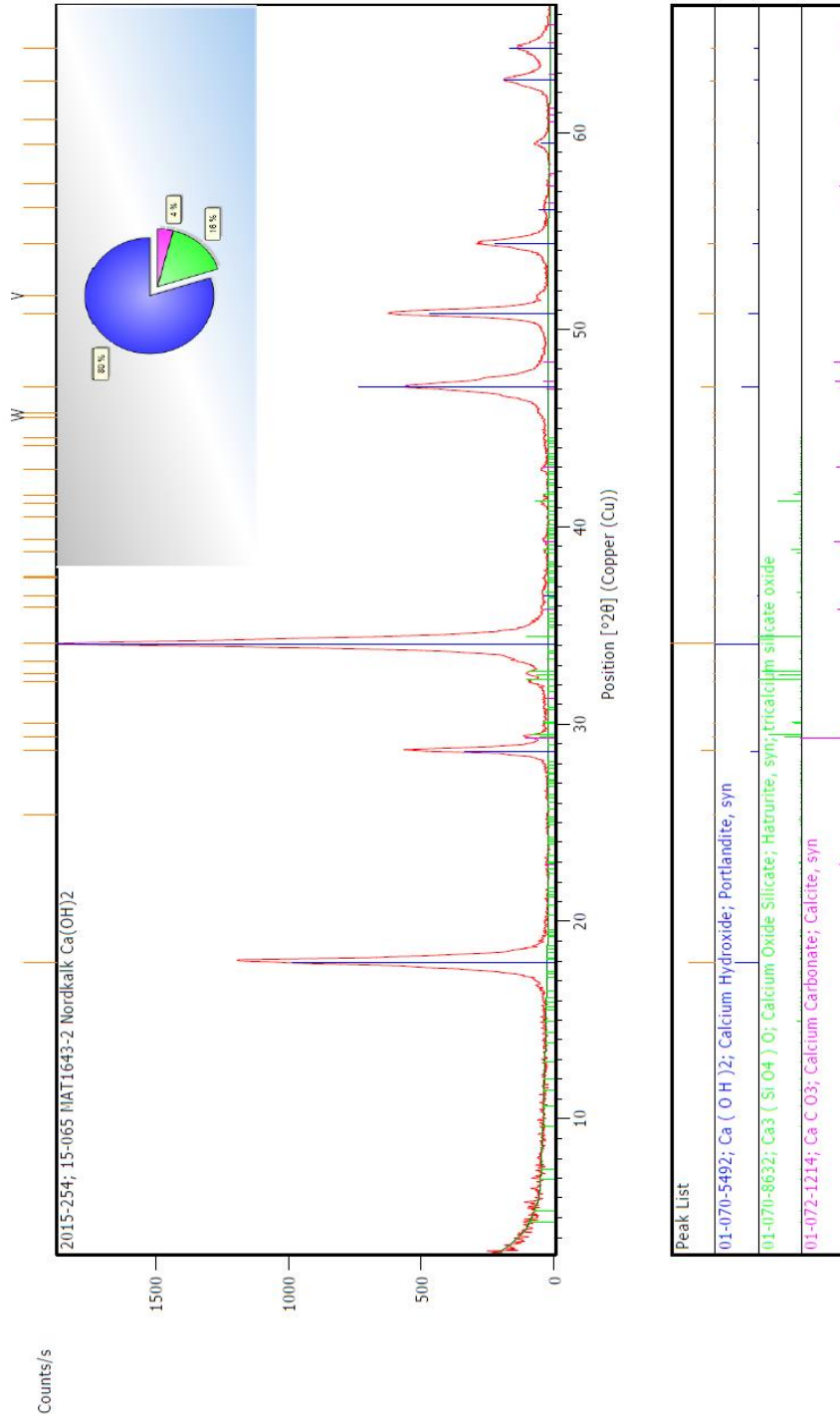
Tabel 15: OM-experimenten van het gesinterde materiaal

	Proef	Gemiddelde diameter	St.dev. diameter	Gemiddelde Feret ratio	St.dev. Feret ratio
Sinterprofiel 1	2,6 mm nulpunt	137,02	27,08	0,876	0,056
	2,6 mm nulpunt 2	136,70	19,57	0,905	0,037
	2,6 mm laag m(nozzle)	136,81	21,41	0,906	0,030
	2,6 mm hoog m(nozzle)	136,73	20,14	0,900	0,040
	2,0 mm nulpunt	149,67	27,24	0,901	0,039
	2,0 mm laag m(nozzle)	142,83	23,11	0,903	0,037
	2,0 mm hoog m(nozzle)	135,36	20,54	0,899	0,040
Sinterprofiel 2	2,6 mm nulpunt	130,37	22,78	0,897	0,050
	2,6 mm nulpunt 2	138,45	17,55	0,896	0,051
	2,6 mm laag m(nozzle)	137,80	17,42	0,895	0,044
	2,6 mm hoog m(nozzle)	141,14	23,45	0,895	0,045
	2,0 mm nulpunt	137,20	20,91	0,902	0,037
	2,0 mm laag m(nozzle)	141,45	21,75	0,899	0,044
	2,0 mm hoog m(nozzle)	139,44	22,98	0,893	0,055
Sinterprofiel 3	2,6 mm nulpunt	128,24	24,79	0,886	0,054
	2,6 mm nulpunt 2	132,41	19,62	0,892	0,047
	2,6 mm laag m(nozzle)	136,42	24,33	0,903	0,033
	2,6 mm hoog m(nozzle)	132,18	20,69	0,887	0,056
	2,0 mm nulpunt	129,67	22,18	0,894	0,051
	2,0 mm laag m(nozzle)	134,04	22,93	0,884	0,058
	2,0 mm hoog m(nozzle)	130,28	20,50	0,882	0,055

Ten opzichte van de resultaten van het groen materiaal is er een afname in diameter en de afwijking van de diameter. Voor de Feret ratio is er geen duidelijk verschil waar te nemen.

Bijlage F: XRD van $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figuur 48 toont de resultaten van de XRD van $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Deze analyse is semikwantitatief uitgevoerd, wat wil zeggen dat de procentuele hoeveelheden slechts indicatief zijn.



Figuur 48: XRD van $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Zoals te zien in bovenstaande figuur is er buiten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ook een hoeveelheid calcium oxide silicaat ($\text{Ca}_3(\text{SiO})_4\text{O}$) aanwezig in deze grondstof. Dit geeft een vermoeden dat de silicium die op het SEM-beeld te zien is, afkomstig is van deze silicaatverbinding.

Bijlage G: resultaten van t-test in Excel

Om na te gaan of de verschillen tussen het staal voor en na attritie significant zijn, is een t-test uitgevoerd in Excel. Als nulhypothese wordt gesteld dat er geen verschil is tussen de waarden van beide groepen. Deze t-test werd uitgevoerd op alle gegevens van de optische microscopieanalyse van enerzijds het staal op laag massadebiet van de kleine nozzle vóór attritie en anderzijds hetzelfde staal na attritie; een eerste test voor het verschil in de diameters (tabel 16) en een tweede voor de rondheid (tabel 17).

Tabel 16: T-test van de diameters

	Variable 1	Variable 2
Mean	124,0384	186,2969
Variance	366,1971	1147,797
Observations	252	252
Pearson Correlation	-0,04032	
Hypothesized Mean Difference		0
df		251
t Stat	-24,9727	
P(T<=t) one-tail	2,71E-70	
t Critical one-tail	1,650947	
P(T<=t) two-tail	5,42E-70	
t Critical two-tail	1,96946	

Tabel 17: T-test van de Feret ratio

	Variable 1	Variable 2
Mean	0,911575	0,900512
Variance	0,001245	0,004118
Observations	252	252
Pearson Correlation	0,207415	
Hypothesized Mean Difference		0
df		251
t Stat	2,640399	
P(T<=t) one-tail	0,0044	
t Critical one-tail	1,650947	
P(T<=t) two-tail	0,0088	
t Critical two-tail	1,96946	

Zowel in tabel 16 als tabel 17 is te zien dat de (absolute) t-waarde groter is dan de grenzen van het kritische gebied. Dit wil zeggen dat de nulhypothese verworpen mag worden en er dus wel een verschil is tussen de waarden van beide groepen.

Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:

Karakteriseren en optimaliseren van gesproeidroogde mangaanoxiden als zuurstofdrager voor chemical-looping combustion

Richting: **master in de industriële wetenschappen: chemie**

Jaar: **2015**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

Weltens, Pieter

Datum: **8/06/2015**