

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP



FORORD

Denne masteroppgaven avslutter mitt studie i fysikk ved Institutt for Matematiske realfag og Teknologi (IMT) på Universitetet for Miljø- og Biovitenskap (UMB) i Ås. Oppgaven teller 60 studiepoeng og avsluttes desember 2012. Arbeidet er en del av et forskningsprosjekt ved IMT, som ledes av min hovedveileder Espen Olsen, hvor det undersøkes en ny metode for CO₂-fangst. Det har vært svært inspirerende å delta i et prosjekt som arbeider med et så viktig tema, nemlig det å redusere de antropogene CO₂-utslippene i en verden som er sterkt avhengig av fossil energi. I tillegg har det å arbeide eksperimentelt vært en ny og spennende utfordring, som ga morsmak.

Forskningsprosjektet kalles Carbon Capture in Molten Salts (CCMS), eller på norsk CO₂-fangst i saltsmelter. Her ser vi på muligheten for å løse sorbenten, i dette tilfellet CaO, i et smeltet salt for å forbedre CO₂-fangstegenskapene. Prosessen er nært beslektet med Ca-looping, som anses som en av de mest lovende fangstprosessene under utvikling, men har potensielle fordeler sammenliknet med denne. I mitt arbeid har fokuset vært å få en bedre forståelse av hva som skjer når CO₂ absorberes og desorberes i et system der CaO benyttes som sorbent i en fluoridmelte (NaF/CaF₂). Dette er undersøkt ved analyse av materialprøver fra systemet ved røntgendiffraksjon (XRD, X-ray diffraction), og ved måling av masseendring under CO₂-absorpsjon og -desorpsjon, termogravimetrisk analyse (TGA).

Det er mange som fortjener en stor takk for både faglig og personlig støtte under dette arbeidet. Først vil jeg takke mine veiledere, Espen Olsen og Heidi S. Nygård, for både faglig dyktighet og personlig rausket i veiledningen. I det eksperimentelle arbeidet har i tillegg stipendiat Viktorija Tomkute, som også arbeider med dette forskningsprosjektet, kommet med viktige innspill. Arne Svendsens arbeid med å lage det spesialtilpassede utstyret vi har brukt på laboratoriet har vært fremragende. Tom Ringstad, som har bidratt med tilkobling og innstilling av måleutstyr til LabView, og Leif Vidar Jacobsen, som har utført XRD-analysen av materialprøvene jeg har tatt ut, må heller ikke utelates her. Stor takk til dere alle.

Det er også mange andre som fortjener en takk, og sin del av æren for at denne oppgaven nå er en realitet: Familien min; som har støttet meg på så mange måter denne tiden (mamma, pappa, bror, søster og tante Bjørg) og vennene mine; spesielt vil jeg nevne Liv Skarsmo, Joy-Loi Chepkoech, og Martha Vinsvold. Tusen takk for all hjelp og støtte i denne perioden, uten dere ville jeg ikke klart dette. Medstudent Filip Danielsen må nevnes, og takkes for godt humør og gode tips. Til slutt vil jeg komme med en ekstra stor takk til Shaun Jack for fantastisk hjelp med tegningene av det eksperimentelle oppsettet (utført i SolidWorks).

13. desember 2012

Ås, Akershus

Ana Korvald

SAMMENDRAG

Verdens avhengighet av fossil energi har allerede resultert i en sterk økning i atmosfæriske CO₂-nivåer og en medfølgende oppvarming av den nedre delen av atmosfæren. FNs Klimapanel (IPCC, Intergovernmental Panel of Climate Change) har slått fast at oppvarmingen vil føre til irreversible klimaendringer dersom den globale årlige gjennomsnittstemperaturen øker med mer enn 2°C. CO₂-fangst og lagring (CCS, Carbon Capture and Storage) er et av de viktigste virkemidlene som må tas i bruk for å unngå dette.

Prinsippet bak CCS er å fange opp CO₂ fra store stasjonære utslippskilder (f.eks. kullkraftverk), og dermed forhindre utslipp til atmosfæren. CO₂-gassen vil så komprimeres og transporteres til et egnet sted (geologisk reservoar) hvor den lagres permanent. Det forskes mye på ulike teknologier for CO₂-fangst fra slike utslippskilder, og mange av disse er inne i en oppskaleringperiode. Allikevel er det mye å hente ift. å bl.a. redusere energikostnaden og sorbentforbruket ved disse prosessene. Aminfangst er den teknologien som er nærmest kommersiell anvendelig, mens Ca-looping er en annen svært lovende fangstteknologi.

CO₂-fangst i saltsmelter (CCMS) er en ny metode for CO₂-fangst, som bygger på de samme prinsippene som Ca-looping. CO₂ absorberes av CaO og danner CaCO₃. Den største utfordringen ved Ca-looping er degradering av sorbenten (faste CaO-partikler) ved gjentatte absorpsjons- og desorpsjonssykluser, noe som primært skyldes sintring og slitasje av CaO-partiklene. Ved CCMS benyttes også CaO som sorbent, men løst i en saltmelte, og ikke i partikkelform. Potensielle fordeler ved CCMS ift. Ca-looping er sterkt redusert degradering og raskere reaksjonskinetikk. CCMS er en høy-temperaturprosess, som Ca-looping, og vil derfor sannsynligvis ha den samme lave energikostnaden som Ca-looping (sammenliknet med f.eks. aminfangst). CaO er også en billig og rikt tilgjengelig sorbent, som kan fremstilles fra naturlig kalkstein.

CCMS undersøkes i et forskningsprosjekt ved UMB. Denne masteroppgaven inngår som en del av dette arbeidet, og ser nærmere på CO₂-absorpsjon og -desorpsjon i en saltmelte av eutektisk NaF/CaF₂ med CaO-sorbent. Målet har vært å få en bedre forståelse for det kjemiske systemet som benyttes, samt forsøke å belyse hvorfor tidligere eksperimenter (utført av forskningsgruppen) har vist lavere desorpsjonsrate enn forventet. Det eksperimentelle arbeidet er utført ved analyse av materialprøver fra systemet ved XRD, og ved måling av masseendring under CO₂-absorpsjon og -desorpsjon (TGA). I oppgaven gis det i tillegg en forholdsvis grundig gjennomgang av Ca-looping, for å gi en bedre forståelse for CCMS, og for å kunne sammenlikne disse prosessene.

Absorpsjonen er vist å være vellykket. Det ble funnet at CaCO₃ reagerer med NaF (saltet) og danner Na₂CO₃ og CaF₂. Totalreaksjonen for absorpsjonen; $\text{CaO(diss)} + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NaF(l)} = \text{CaF}_2(\text{l}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{diss})$, har negativ ΔG for temperaturer opp til ca. 1120°C. Det medfører at desorpsjon i dette saltet må utføres ved høyere temperatur enn forventet (ut fra basisreaksjonen; $\text{CaO(diss)} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{diss})$, som har negativ ΔG opp til ca. 900°C). Konsekvensene av dette er at prosessen enten må utføres i et annet salt (som er inert og ikke reagerer med CaO eller CaCO₃), eller at desorpsjonen må utføres ved høyere temperatur (>1120°C).

CCMS virker som en lovende alternativ fangstteknologi. Det gjenstår imidlertid en del arbeid ift. å undersøke hvordan sorbenten påvirkes av repeterte absorpsjon/desorpsjonssykluser og hvordan denne teknologien fungerer i større skala.

ABSTRACT

The world's dependence on fossil fuels has already resulted in a significant increase in atmospheric CO₂ levels and the consequent heating of the lower atmosphere. The Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC) has stated that global warming will cause irreversible climate change if the global annual average temperature increases by more than 2°C. Carbon Capture and Storage (CCS) is a key measure that must be adopted to avoid this.

The principle behind CCS is to capture CO₂ from large stationary sources (eg. coal-fired power plants), thereby preventing emissions to the atmosphere. The CO₂ gas will then be compressed and transported to a suitable location (geological reservoirs) where it is stored permanently. A lot of research is carried out on different technologies for CO₂ capture from these sources, and many of these are in a period of upscaling. There are still significant improvements to be made in eg. reducing the energy costs and sorbent consumption of these processes. Amin Catch is the technology that is closest to commercial application, while Ca-looping is another very promising capture technology.

CO₂ Capture in Molten Salts (CCMS) is a new method for CO₂ capture, which is based on the same principles as the Ca-looping process. The biggest challenge of Ca-looping is the degradation of the sorbent (solid CaO particles) by repeated absorption and desorption cycles, primarily due to sintering and attrition of the CaO particles. CaO is also used as a sorbent for CCMS, but dissolved in a molten salt, and not in particulate form. Potential benefits of CCMS compared to Ca-looping is the possibility of greatly reduced degradation and rapid reaction kinetics. CCMS is a high temperature process, such as Ca-looping, and the process will probably have the same low energy cost as Ca-looping (compared to eg. Amine trapping). CaO is also a cheap and abundant sorbent, which can be produced from natural limestone.

CCMS is investigated in a research project at the Norwegian University of Life Sciences (UMB). This thesis is a part of this project, and takes a closer look at the CO₂ absorption and desorption by CaO in a molten salt of eutectic NaF/CaF₂. The goal is to gain a better understanding of the chemical system used, and to attempt to elucidate why previous experiments (performed by the research group) have shown slower desorption rates than expected. The experimental work has been carried out by analysis of material samples from the system by XRD, and measurement of the mass change during the CO₂ absorption and desorption (TGA). A review of Ca-looping is also given, to provide a better understanding of CCMS, and to compare these processes.

The absorption is shown to be successful. It was found that CaCO₃ reacts with NaF to form Na₂CO₃ and CaF₂. The overall reaction for the absorption; $\text{CaO(diss)} + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NaF(l)} = \text{CaF}_2(\text{l}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{diss})$, has negative ΔG for temperatures up to approx. 1120°C. This means that desorption in this salt must be carried out at a temperature higher than expected (from the base reaction; $\text{CaO(diss)} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{diss})$, which has negative ΔG for temperatures just below 900°C). The consequence of this is that the process must either be performed in a different salt (which is inert and does not react with CaO or CaCO₃), or that the desorption must be performed at a higher temperature (>1120°C).

CCMS seems like a promising alternative capture technology. There remains, however, some work to investigate how the sorbent is influenced by repeated absorption and desorption cycles, and how this technology works in larger scale.

Innholdsfortegnelse

FORORD	1
SAMMENDRAG	2
ABSTRACT	3
1 INNLEDNING	5
2 TEORI	6
2.1 Introduksjon	6
2.2 Forbrenning av fossile brensler	9
2.3 CCS	10
2.3.1 Lagring	10
2.3.2 Transport	12
2.4 CO ₂ -fangst	13
2.4.1 Gasseperasjon	13
2.4.2 CO ₂ -fangst: strategier og aktuelle teknologier	15
2.4.3 Status og utfordringer	22
2.5 Ca-looping	23
2.5.1 Grunnleggende	23
2.5.2 Post-combustion CO ₂ -fangst ved Ca-looping	25
2.5.3 Prosessbetingelser og sorbentytelse	28
2.5.4 Naturlige, modifiserte og syntetiske sorbenter	35
2.5.5 Pre-combustion Ca-looping (hydrogenproduksjon)	39
2.6 CO ₂ -fangst i saltmelter (CCMS)	42
2.6.1 Relaterte prosesser	42
2.6.2 Grunnleggende egenskaper	43
2.7 Røntgendifraksjon (XRD)	47
3 EKSPERIMENTELT	49
3.1 Hensikt	49
3.2 Smelteprøver for XRD-analyse	49
3.2.2 Forarbeid	49
3.2.3 Eksperimentelt oppsett	53
3.2.4 Utførelse	56
3.2.5 XRD	58
3.3 Masseendring ved absorpsjon og desorpsjon av CO ₂	59
3.3.1 Absorbert masse og absorpsjonsrate	59
3.3.2 Eksperimentelt oppsett	59
3.3.3 Utførelse	60
4 RESULTATER OG DISKUSJON	61
4.1 XRD-analyse	61
4.1.1 Prøver med kjent CaO og CaCO ₃ -innhold	62
4.1.2 Prøver fra absorpsjon og desorpsjon av CO ₂	68
4.2 TGA ved absorpsjon og desorpsjon av CO ₂	75
4.3 Diskusjon	82
5 KONKLUSJON	83
REFERANSELISTE	84
VEDLEGG A: Eksperimentelt utstyr	86
A.1 Kjemikalier	86
A.2 Gasser	86
A.3 Spesielttilpassede komponenter	86
A.4 Laboppsett	89
VEDLEGG B: Mineraldata	92
VEDLEGG C: Uttak av smelteprøver ved abs./des. av CO ₂	99

1 INNLEDNING

Verden står ovenfor en enorm utfordring dersom målet om å unngå en økning i den globale gjennomsnittstemperaturen på mer enn 2°C, og unngå irreversible klimaendringer, skal nås. En sterk avhengighet av fossile energikilder, for å forsyne en stadig voksende befolkning og økende energietterspørsel, gjør at denne utfordringen ikke kan møtes uten å ta i bruk CO₂-fangst og lagring. Utvikling av mer energieffektive CO₂-fangstteknologier, for å senke kostnaden ved CCS, og fremskynde integreringen av denne teknologien ved både eksisterende og nye, store stasjonære CO₂-utslippskilder, er viktige skritt for å realisere potensialet CCS står for [7, 10].

Fokuset i denne oppgaven er en ny, alternativ metode for CO₂-fangst fra røykgassene etter forbrenning av karbonholdige brensler (post-combustion capture), f.eks. ved kullkraftverk. Metoden kalles CO₂-fangst i saltmelter (CCMS), og er nært beslektet med Ca-looping, som er en svært lovende fangstteknologi. Ca-looping benytter faste CaO-partikler som sorbent for absorpsjon av CO₂ ved høye temperaturer. Forskjellen er at ved CCMS løses CaO i en saltmelte. På denne måten kan en del av utfordringene ved Ca-looping, som degradering av sorbenten ved gjentatte sykluser (knyttet til partikkelegenskapene til sorbenten), unngås.

Arbeidet er eksperimentelt og går ut på å utføre fundamentale undersøkelser av CCMS, ved å benytte en saltmelte av eutektisk NaF/CaF₂. Tidligere eksperimenter har vist vellykket absorpsjon, men desorpsjonsraten har vært svært langsom. Hvorfor dette er tilfelle er ikke forstått, og denne oppgaven vil forsøke å besvare dette spørsmålet. Målet er å få en bedre forståelse for hva som skjer når CaO løses i saltmelte og CO₂-absorberes, og hvorfor ikke desorpsjonen foregår som forventet. Metodene som benyttes er røntgendiffraksjon (XRD) av smelteprøver og målinger av masseendring i systemet under absorpsjon og desorpsjon av CO₂.

For å sammenlikne CCMS med Ca-looping, og få en god forståelse for utfordringene knyttet til denne teknologien (og de potensielle fordelene og ulempene ved CCMS) beskrives Ca-looping forholdsvis grundig i teoridelen av denne oppgaven. Før dette vil en mer generell introduksjon i hva CCS er (med fokus på ulike fangstteknologier) og hvorfor dette er nødvendig gis. CCMS er som nevnt en ny teknologi, og bruk av saltmelter ved CO₂-fangst er tidligere kun undersøkt i én annen prosess, av Toshiba (med litiumortosilikat som sorbent i en karbonatmelte) [14]. Før beskrivelse av de eksperimentelle metodene og resultatene fra undersøkelsene, gis det en beskrivelse av grunnleggende prinsipper for CCMS.

2 TEORI

2.1 INTRODUKSJON

«Overwhelming scientific evidence shows that CO₂ emissions from fossil fuels have caused the climate to change, and a dramatic reduction of these emissions is essential to reduce the risk of future devastating effects. On the other hand, access to energy is the basis of much of the current and future prosperity of the world. Eighty per cent of this energy is delivered from fossil fuel. The world has abundant fossil fuel reserves, particularly coal. The United States possesses one-quarter of the known coal supply, and the United States, Russia, China and India account for two-thirds of the reserves. Coal accounts for roughly 25% of the world energy supply and 40% of the carbon emissions. It is highly unlikely that any of these countries will turn their back on coal any time soon, and for this reason, the capture and storage of CO₂ emissions from fossil fuel power plants must be aggressively pursued.»

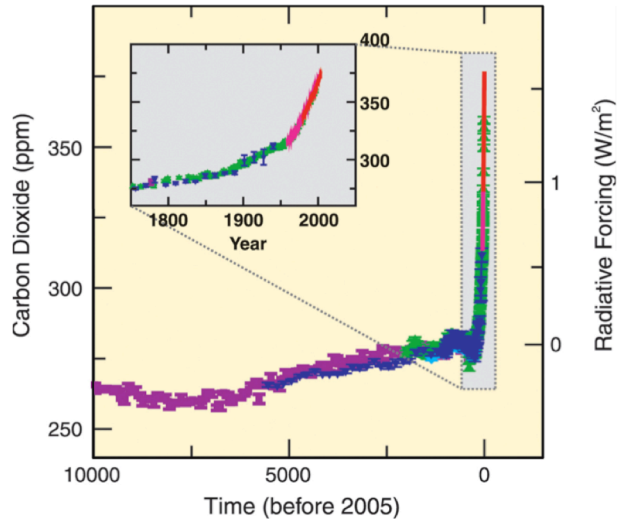
Steven Chu, energiminister i USA og vinner av Nobelprisen i fysikk 1997 [15].

I løpet av de siste hundre årene (1906-2005) har den globale årlige gjennomsnittstemperaturen økt med $0.76 \pm 0.18^\circ\text{C}$ [16]. IPCC slår fast, med svært høy grad av sikkerhet, at den observerte oppvarmingen skyldes menneskelige aktiviteter. Forbrenning av fossile brensler, sementproduksjon og endret bruk av landområder/avskoging er de primære årsakene, som alle bidrar til økte mengder drivhusgasser, spesielt karbondioksid (CO₂), i atmosfæren [9].

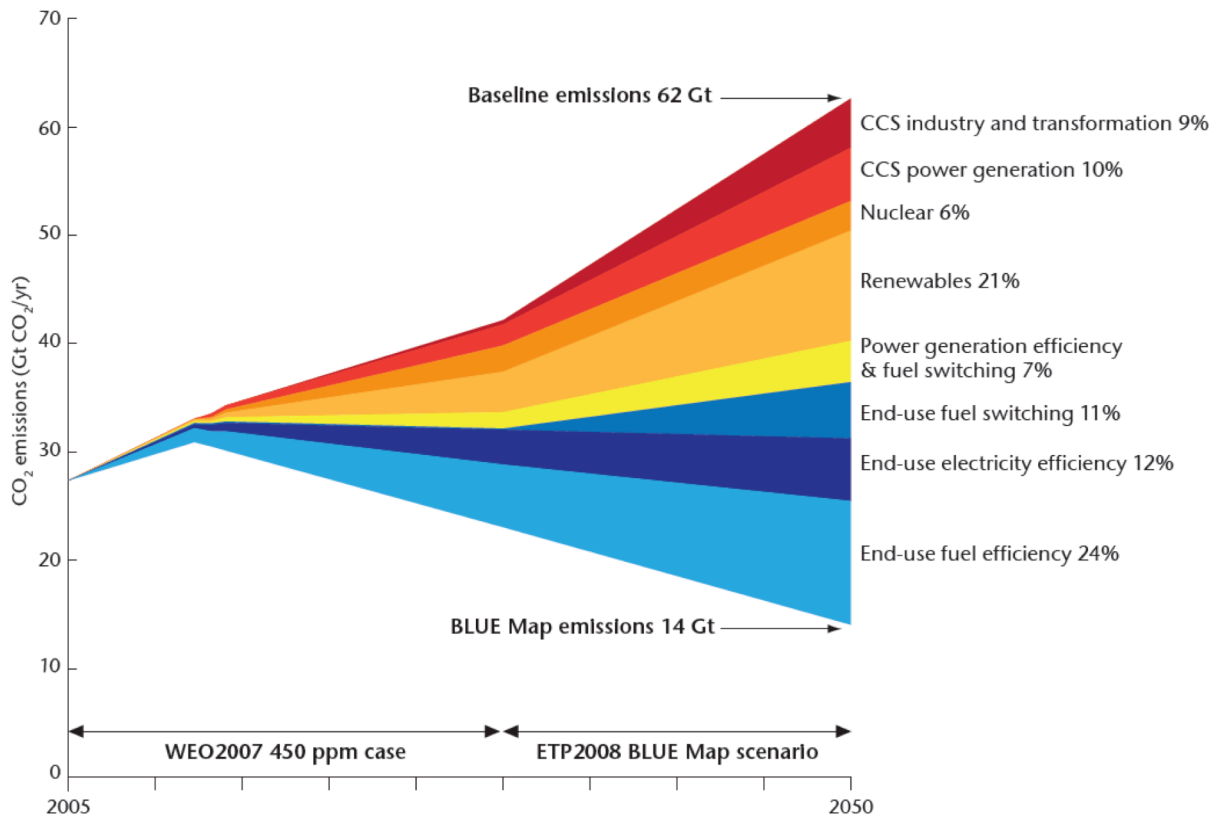
Når fossile brensler forbrennes dannes uunngåelig CO₂. Dermed overføres karbon fra stabile karbonreservoarer, hvor det har vært lagret i millioner av år, til mobile reservoarer (atmosfæren, biosfæren, jordsmonnet og havet). Det er allerede overført 350 Gt C, og det vil ta flere titusen år før en ny likevekt mellom stabile og mobile karbonreservoarer oppnås, siden naturlig utveksling mellom disse er på mindre enn 1 Gt C per år [17].

Det atmosfæriske CO₂-nivået har økt med mer enn en tredjedel siden forindustriell tid, fra 280 til 390 ppm [18]. Figur 1 viser CO₂-konsentrasjonen i atmosfæren de siste 10 000 år. Før den industrielle revolusjonen økte CO₂-mengden med kun 20 ppm i løpet av 8000 år, og dette skyldtes sannsynligvis naturlige prosesser [16]. Nå stiger nivået med 2 ppm hvert år, tilsvarende utslipp på ca. 15 Gt CO₂/år. Det utgjør omtrent halvparten av de antropogene utslippene (på rundt 30 Gt CO₂/år), og tyder på at en like stor andel absorberes av andre mobile reservoarer, som biosfæren og havet. Denne likevektsforstyrrelsen fører ikke bare til global oppvarming, men også til surere hav og gjødsling av økosystemer [17].

I dag dekkes over 80% av verdens primære energitilførsel av fossile kilder. På tross av at fornybare kilder vil bidra med en stadig større andel vil det totale forbruket av fossil energi fortsette å øke [17, 19]. Verdens befolkning vil i 2050 ha økt fra 7 til 9 milliarder [20], og det forventes at energietterspørselen øker med 50% i samme periode [19]. Verden står overfor en enorm utfordring. Som Steven Chu påpeker må de globale CO₂-utslippene reduseres kraftig dersom vi skal unngå de mest alvorlige konsekvensene av klimaendringene. Dette må skje på tross av økt energiforbruk, og det må skje raskt [21].



Figur 1: CO₂-konsentrasjonen i atmosfæren de siste 10 000 år, med utviklingen siden 1750 vist i det grå feltet. Målinger fra iskjerner (ulike farger for ulike studier) og atmosfæriske målinger (rød linje) vises. Korresponderende strålingspådriv er vist på høyre akse. Kilde: "Summary for Policymakers" i IPCC (2007) [9].



Figur 2: I følge IEA sitt BLUE Map scenario vil CCS stå for 20% av reduksjonen i CO₂-utslippene i 2050. Dette er et scenario fra "Energy Technology Perspectives" (2008), hvor de rimeligste strategiene for å oppnå 50% utslippsreduksjon innen 2050 blir adressert. Kilde: IEA (2009) [7].

For å unngå en temperaturøkning på mer enn 2°C, som i følge IPCC vil føre til irreversible klimaendringer med svært alvorlige og ødeleggende konsekvenser, må det atmosfæriske nivået ikke overskride 450 ppm CO₂-ekvivalenter. Utslippene må senkes med så mye som 50-80% innen 2050 om dette målet skal nås [21]. Det Internasjonale Energibyrået (IEA, International Energy Agency) har beregnet at energisektorens CO₂-utslipp vil øke med 130% ift. 2005-nivået, innen 2050, om vi fortsetter på den kursen vi er inne på nå (Baseline scenario i Figur 2). I *Energy Technology Perspectives 2008* har IEA utviklet strategier for hvordan utslippene kan reduseres med 50% innen 2050 (ift. 2005) på den mest kostnadseffektive måten. Dette er vist i Figur 2 (BLUE Map scenario), og viser at CCS en svært viktig del av denne strategien, og må stå for rundt 20% av reduksjonene. Energieffektivisering og overgang til en stadig større andel ikke-fossile energikilder vil bidra med resten. IEA påpeker også at kostnadene vil øke med 70% uten CCS [7].

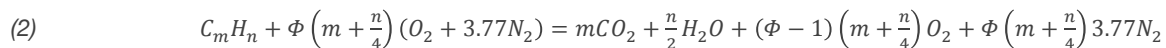
Det finnes over 8000 store stasjonære utslippskilder for CO₂ verden over, og de står for halvparten av de antropogene CO₂-utslippene. Ved å integrere CCS ved slike punktkilder kan utslippene fra disse reduseres med 80-90% [13].

2.2 FORBRENNING AV FOSSILE BRENSLER

CO₂ dannes ved oksidering av karbon, ved en eksoterm reaksjon vist i likning (1), hvor det frigjøres 393.5 kJ/mol CO₂ som dannes fra sine mest stabile grunnformer (tilsvarende 8.94 MJ/kg CO₂ eller 2.48 kWh/kg CO₂) [4].



Forbrenning av hydrokarboner (som olje, kull, gass og biomasse) kan beskrives av likning (2):



hvor Φ er luftoverskuddet (den molare andelen luft ift. den nødvendige mengden for støkiometrisk forbrenning) [4, 22], og m/n tilsvarende forholdet C/H (som er minst 1.1 for kull, ca 0.5 for olje og omtrent 0.25 for naturgass) [4]. Verdens forbruk av fossil energi genererer en enorm mengde CO₂, da det dannes 3.7 t CO₂ for hvert t C som forbrennes [17].

For å kontrollere forbrenningen benyttes det ofte store luftoverskudd, og CO₂-konsentrasjonene i produktgassene er derfor lave. I kullkraftverk kan luftoverskuddet ligge på rundt 1.2 og i gassturbiner helt opp til 3. CO₂-konsentrasjonen i eksos fra moderne kullkraftverk er på 12-14 vol%, mens i avgassene fra en gassturbin er konsentrasjonen nede i ca. 3 vol%. Lave CO₂-konsentrasjoner vil medføre økt energikostnad når CO₂ skal skilles fra de andre røykgassene [4, 22].

Kullkraftverk i Europa har en gjennomsnittlig virkningsgrad på 36%, men nyere kullkraftverk kan komme opp i 47%. I effektive kombikraftverk (med både gass- og dampsturbiner) ligger virkningsgraden på 50-60% [4]. Utslippene fra et kullkraftverk er derfor betraktelig høyere enn ved et godt gasskraftverk (per energienhet elektrisk energi produsert).

Det er betydelig usikkerhet knyttet til hvor store de fossile energireservene er [17]. Totalproduksjonen av olje og gass forventes å avta innen midten av dette århundret, men det er nok kull for flere århundrer fremover med dagens utvinningsrate. I tillegg til at det finnes enorme kullreserver er dette et også en svært billig energikilde, men dessverre også den energikilden som gir høyest CO₂-utslipp per energienhet [23]. I 2009 stod kull alene for hele 43% av de globale CO₂-utslippene [24]. Verden vil fortsatt være sterkt avhengig av kull, spesielt i de tre landene hvor 75% av verdens kullreserver befinner seg (USA, Kina, Russland, India og Australia), selv om det blir gjennomført en storstilt global innsats for å forbedre energieffektiviteter og innføre ikke-fossile energikilder [23].

2.3 CCS

CO₂-fangst og lagring går ut på å hindre utslipp av CO₂ fra forbrenning av karbonholdige brensler, til atmosfæren eller andre mobile karbonreservoarer, men i stedet samle opp denne gassen og lagre den permanent i stabile reservoarer. Ved forbrenning av fossile brensler vil CCS sørge for at mesteparten av karbonet aldri overføres til de mobile reservoarene. Forbrenning av biomasse, eller CO₂-fangst direkte fra luft, vil derimot hente karbon ut fra et av de mobile reservoarene og føre til negative CO₂-utslipp [17, 25]. Å fange CO₂ direkte fra luft, der CO₂-konsentrasjonen er så lav som 390 ppm, ligger et stykke fram i tid, men CO₂-fangst fra gassblandinger med høyere CO₂-konsentrasjoner er allerede i utstrakt bruk i forbindelse med gjødselproduksjon, matprosessering og i olje- og gass-sektoren, men i langt mindre skala enn det som er nødvendig for å håndtere utslipp fra kraftverk og andre store punktkilder [26].

Etter fangst blir CO₂-gassen dehydrert og komprimert før den transporteres som flytende CO₂ gjennom rør eller med skip til et egnet lagringssted, som dype geologiske formasjoner. Der injiseres fluidet i porøse bergarter mer enn 800 m under overflaten [27].

Ettersom fokuset i denne oppgaven er en CO₂-fangstteknologi vil CO₂-fangst belyses i et eget kapittel, 2.4, der grunnleggende teori for gasseparering og ulike strategier som er aktuelle for CO₂-fangst gjennomgås. Ca-looping er en fangstteknologi som er basert på de samme grunnleggende prosessene som CCMS, og gjennomgås i større detalj i kapittel 2.5. Før dette gis det en kort gjennomgang av transport og lagring av CO₂ etter fangst.

2.3.1 Lagring

CO₂ har vært lagret dypt nede i jordskorpen i millioner av år. Geologisk lagring av CO₂ ved CCS utnytter de samme naturlige mekanismene, for permanent lagring av CO₂, isolert fra de mobile karbonreservoarene. Dype saltvanns-akviferer og utarmede olje- og gassfelt er aktuelle lagringssteder. De befinner seg alle mer enn 800 m under jordoverflaten, og består av porøse bergarter under ugjennomtrengelige takbergarter [5, 21]. Under disse forholdene vil CO₂ være et superkritisk fluid, med rundt halvparten så høy tetthet som vann [23].

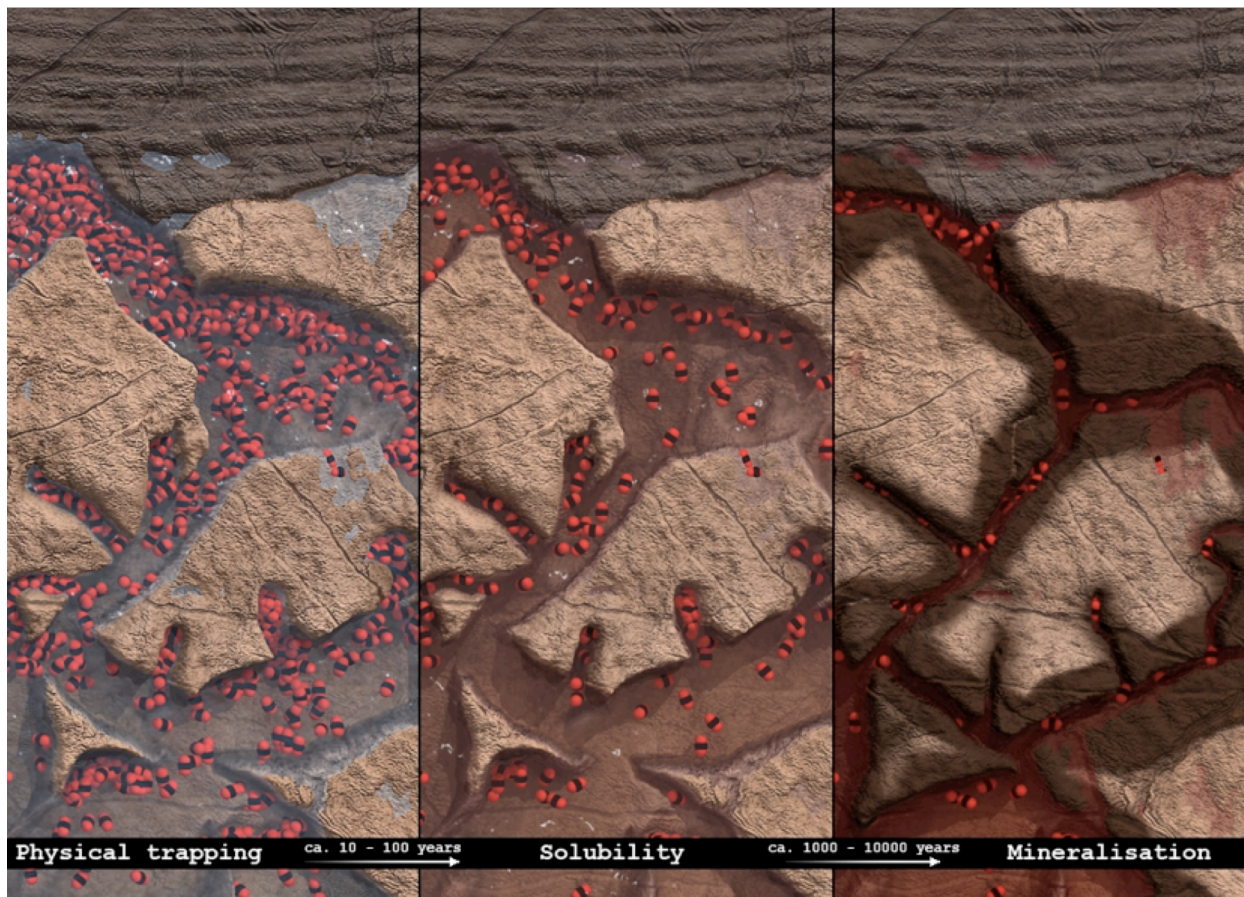
Figur 3 illustrerer hvordan risikoen for at CO₂ lekker ut vil reduseres med tiden [21]. Det er tre naturlige mekanismer som medvirker til dette; (1) noe av fluidet vil fanges i porer, (2) noe vil løses i saltvannet, og (3) løst CO₂ vil synke til bunnen av reservoaret, hvor det vil reagere og danne mineraler. I godt egnede reservoarer vil CO₂ kunne oppbevares i titusener av år, uten vesentlig lekkasje, men det vil være nødvendig å overvåke disse i flere tiår. Det må også utvikles teknikker for å reparere svakheter og skader [27].

Bred anvendelse av CCS vil kreve enorme lagringsvolumer. Skal målet om å begrense oppvarmingen til 2°C nås må 10 Gt CO₂ fanges og lagres hvert år innen 2050 (kumulativt 145 Gt innen 2050) [7]. Mer enn 1000 Gt CO₂ vil antakeligvis trenge et trygt lagringssted bare dette århundret, noe som er langt mer enn kapasiteten til olje- og gassfelt (vil være blant de første målene for CCS, på grunn av økte inntekter fra EOR (Enhanced Oil Recovery)) [23]. Lagring av CO₂ i saltvanns-akviferer har blitt estimert til å kunne romme CO₂-mengder tilsvarende flere hundreår med utslipp fra kraftverk, med dagens

utslippsrate. Disse estimatene er imidlertid svært optimistiske, og blir nå nedjustert, blant annet fordi økt fluidtrykk kan øke risikoen for lekkasje [27].

Hvert år injiseres det nå rundt 1 Mt CO₂ i sedimentære reservoarer på land, ved noen få teststeder rundt om i verden. En enda større mengde har hvert år blitt injisert i saltvannsakviferer, ved kommersiell drift (bl.a. ved Utsira og Snøhvit i Norge og In Salah i Algerie). Erfaringer viser at dette fører til svært lave lekkasjerater, men det er usikkert hvorvidt dette vil øke når større mengder CO₂ injiseres og reservoarene begynner å fylles opp. Kontinuerlige målinger må derfor utføres i lang tid etter injeksjon og forsegling av lageret [23, 27].

Det er foreslått å lagre CO₂ som karbonater. Fordelen med denne strategien er at faren for lekkasje unngås, men for hvert kg CO₂ som skal lagres vil det dannes over to kg karbonat, eller seks ganger mer stein enn det kullet som karbonet stammer fra. Dette vil føre til et enormt problem ift. lagringskapasitet, og kan ikke håndtere de store mengdene CO₂ som er nødvendig [13].



Figur 3: Etterhvert som tiden går vil risikoen for at CO₂ slipper ut av reservoaret reduseres ved tre naturlige mekanismer: (1) noe av den CO₂ som injiseres blir fanget i små porer i stenen og kan derfor ikke bevege seg, (2) en del løser seg i saltvannet, og (3) vann med løst CO₂ synker til bunnen av reservoaret hvor det med tiden vil reagere og danne mineraler. Kilde: Bellona (2011) [11].

2.3.2 Transport

CO₂-fangst ved mange stasjonære punktkilder vil gi behov for en utstrakt infrastruktur for transport av CO₂ til lagerstedene. Både transport gjennom rør og med båt er aktuelt. USA har siden tidlig på 1970-tallet transportert CO₂ i rør i forbindelse med EOR (Enhanced Oil Recovery). Disse rørene strekker seg i dag over hele 5000 km [5].

Transport av CO₂-gassen gjennom rør krever komprimering til svært høyt trykk, opptil 150 bar. Gassen befinner seg da i superkritisk fase, med tetthet like høy som for væske, samtidig som den strømmer like lett som en gass. [5]. For tørr CO₂-gass (<10 ppm H₂O) kan konvensjonelt karbonstål brukes i rørene, noe som reduserer kostnadene, og risikoen for hydratkrySTALLISERING vil også være lavere. Avhengig av driftsbetingelser, brensel og fangstsystem vil CO₂-gassen inneholde ulike mengder av urenheter som N₂, O₂, H₂S og/eller SO₃. Dette øker det nødvendige trykket for å unngå kondensering, fra ~73 bar for ren CO₂ til ~90 bar. Når mange CO₂-punktkilder skal knyttes opp mot det samme røرنettverket må det utvikles en standard for gassrenheten i rørene, for å unngå ekstra kostnader ved overkompresjon [27].

Dersom CO₂-kilden ligger langt unna lagringsstedet, eller ved lagring offshore, kan det være mer hensiktsmessig å benytte skip. Dette er vanligvis det rimeligste alternativet for transport av små volum over store avstander, mens ved større volum og mindre avstander blir rør mest lønnsomt. I en overgangsperiode, mens røرنettverk utbygges, vil skip være en fleksibel og god transportløsning [11].

2.4 CO₂-FANGST

CCS kan anvendes ved kraftverk, men også andre store industrielle anlegg som raffinerier, stål- og sementproduksjon er aktuelle for CCS [27]. CO₂-konsentrasjonen i gassblandinger fra ulike industrielle kilder varierer fra noen få prosent til godt over 50%. Komprimering og lagring av disse gassblandingene som de er vil være alt for energikrevende og kostbart, derfor må CO₂-separeres ut. Separering fra gasser med svært lave CO₂-konsentrasjoner er en fundamental utfordring, som gjør prosessen energikrevende, for alle CO₂-fangstteknologier [26].

I dette kapitlet vil først grunnleggende teori for gasseparasjon gjennomgås, før ulike CO₂-fangst strategier og aktuelle teknologier beskrives.

2.4.1 Gasseparasjon

Virkelige gasser oppfører seg omtrent som idealgasser ved lave trykk hvor de har lav tetthet. Idealgasloven, som beskriver sammenhengen mellom trykk (P), volum (V) og temperatur (T) for en idealgass som består av n mol gassmolekyler, er gitt i likning (3):

$$(3) \quad PV = nRT$$

der R er den universelle gasskonstanten [28].

Ved separasjon av gasser må det gjøres et arbeid (W) på gassblandingen. Det teoretisk minste arbeidet for å separere ut en gasskomponent fra en blanding av gasser er lik summen av arbeidet (W_i) som kreves for å øke hver av gasskomponentenes partialtrykk (P_i for gass nr i) til blandingens totaltrykk (P). For hver gasskomponent kan dette arbeidet finnes ved likning (4):

$$(4) \quad W_i = \int P_i dV_i = nRT \int \frac{dV_i}{V_i} = nRT \sum_i y_i \ln y_i$$

der y_i er molandelen av gass i. Arbeidet for å separere ut gass j kan uttrykkes ved likning (5):

$$(5) \quad W_j = \frac{m_j}{M_j y_j} RT \sum_i y_i \ln y_i$$

der m_j, M_j og y_j er hhv. masse, molar masse og molandel av gass j som separeres ut, og y_i er molandelen av de resterende gasskomponentene [4].

Det teoretisk minste arbeidet forutsetter reversible prosesser, noe som er langt fra virkeligheten for reelle separasjonsprosesser, som vil kreve flere ganger mer energi. Det teoretisk minste arbeidet som kreves for å separere ut CO₂ fra f.eks. eksosen fra en gassturbin¹ er 0.34 kWh/kg CO₂, men reelle prosesser krever omtrent 3.5 ganger så mye energi (1.1-1.2 kWh/kg CO₂, ved kryogen separasjon). Å separere ut CO₂ fra eksosgasser fra kraftverk eller industri krever mye energi,

¹ Eksosen fra en gassturbin består f.eks. av 74.5% N₂, 12.8% O₂, 3.6% CO₂, 8.2% H₂O, 0.9% Ar. Kilde: Bolland (2004) [4].

og er derfor kostbart. CO₂-fangst vil konsumere en del av den genererte effekten, og vil føre til en betydelig reduksjon av anleggets totale virkningsgrad [4].

Separasjon av O₂ fra luft (tørr luft består av 78.1% N₂, 21.0% O₂, 0.9% Ar) er mindre energikrevende per kg utseparert gass, med et teoretisk minste arbeid på 0.05 kWh/kg O₂, og reelt arbeid på rundt 0.25-0.3 kWh/kg O₂ (dvs 5-6 ganger høyere enn teoretisk minimum). Dette utføres ved oxyfuel-combustion, der brenselet forbrennes i en blanding av ren O₂-gass og resirkulerte forbrenningsgasser i stedet for luft (se avsnitt 2.4.2). Separasjon av O₂ fra luft utføres imidlertid ved tilførsel av kun mekanisk arbeid (høy-kvalitets energi), mens mesteparten av energien som kreves for å separere ut CO₂ fra avgasser blir tilført som varme (lavere energikvalitet). Forbruk av mekanisk og/eller elektrisk energi reduserer kraftverkets elektrisitetsproduksjon tilsvarende, men forbruk av varme derimot vil redusere kraftverkets elektrisitetsproduksjon med mindre enn varmeforbruket [4].

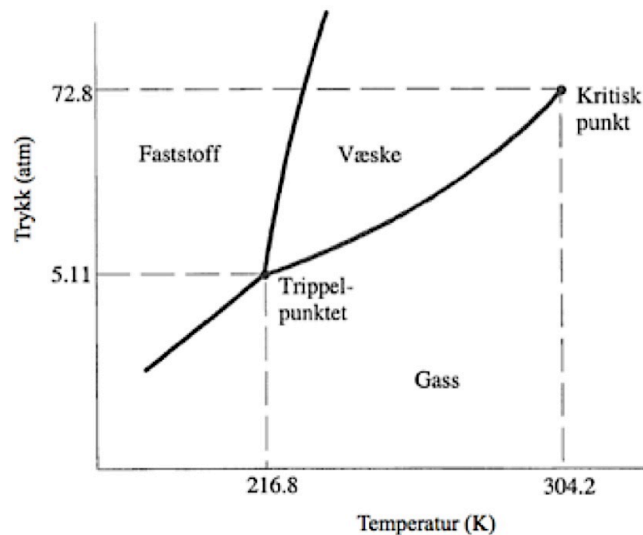
Separasjon av CO₂ fra gassblandinger

CO₂ kan skilles fra en gassblanding ved fire teknikker: absorpsjon, adsorpsjon, kryogen separasjon og membran-separasjon.

Absorpsjon foregår ved at gassen som skal renses kommer i kontakt med en sorbent i flytende eller fast fase, sånn at CO₂ fra gassen binder seg kjemisk til sorbenten. Ved adsorpsjon vil CO₂ kun binde seg til sorbentens overflate, ikke trenge inn i sorbenten som ved absorpsjon [29].

I en kryogen separasjonsprosess kondenseres CO₂-gassen ut ved tilpassning av trykket og temperaturen. Siden CO₂ ikke befinner seg i væskefase ved atmosfærisk trykk, men sublimerer ved -78°C, utføres dette ved forhøyet trykk og lave temperaturer (se fasediagram for CO₂ i Figur 4 [4]). Det produseres konsentrert CO₂ i væskefase, som er enkel å håndtere og transportere. Prosessen er svært energikrevende, og betraktes stort sett som uaktuell for CCS [30].

Semipermeable membraner kan også benyttes for å skille CO₂ fra de andre gasskomponentene. De gasskomponentene som er i stand til å trenge gjennom membranen vil separeres ut, enten ved diffusjon eller ved en trykkdifferanse over membranen [4, 31]. Når CO₂ skal separeres ut av en eksosgass er det lave CO₂/N₂ forholdet, som må gjøres enda lavere, en utfordring. For å håndtere dette må membranen ha svært god CO₂/N₂-selektivitet. Membranene er følsomme for høye temperaturer (eksosen må derfor avkjøles) og kan også degraderes kjemisk av enkelte gasser (som må skilles ut før CO₂-separasjonen). Dette er derfor en energikrevende prosess, men kan være konkurransedyktig ved CO₂-konsentrasjoner på 20% eller høyere [31].



Figur 4: Fasediagram for CO₂. Kilde: Bolland (2004) [4].

2.4.2 CO₂-fangst: strategier og aktuelle teknologier

For CO₂-fangst fra store stasjonære punktkilder er det tre strategier som anses som aktuelle: post-, pre- og oxyfuel-combustion. Ved post-combustion skilles CO₂ fra eksosen etter forbrenning. Pre-combustion utføres ved en gassifiseringsprosess hvor CO₂ fjernes fra brenselet før forbrenning. Oxyfuel-combustion genererer en konsentrert CO₂-gass ved å forbrenne brenselet i O₂ i stedet for luft [21, 26, 27].

Det er tre teknologier som generelt antas å være best egnet for CO₂-fangst i forbindelse med kraftgenerering på kort til middels lang sikt. To av disse er post-combustion prosesser der CO₂ fanges ved absorpsjon av (1) flytende amin- eller amoniakkbaserte sorbenter, eller (2) faste CaO-partikler (Ca-looping), og den tredje (3) er oxyfuel-combustion [13].

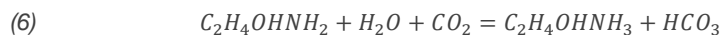
Post-combustion

Post-combustion CO₂-fangst går ut på at CO₂ separeres fra avgassene etter forbrenning. Dette er den fangststrategien som er enklest å integrere ved eksisterende kraftverk. De post-combustionprosessene som er nærmest kommersiell innføring er kjemisk absorpsjon av amin- eller amoniakkbaserte flytende sorbenter ved lave temperaturer [25]. En annen lovende post-combustionprosess, som benytter faste sorbenter ved høye temperaturer, er Ca-looping der faste CaO-partikler benyttes som sorbent [13]. Sistnevnte prosess er den teknologien som er nærmest beslektet med CCMS, og beskrives i større detalj i kapittel 2.5.

I tillegg til den store fordelen at post-combustion CO₂-fangst er en "end of pipe"-teknologi, som gjør at den kan benyttes ved eksisterende kraftverk, er også driftsfleksibiliteten stor. Kraftverket kan opereres sammen med fangstanlegget, men kan også kobles fra dette for å sørge for maksimal effekt ut ved høye elektrisitetspriser. At utstyrskomponenter kan erstattes og oppgraderes uten fundamental påvirkning av selve kraftverket er også en stor fordel for driften [27].

AMINER

Kjemisk absorpsjon, med f.eks. aminer som sorbent, er en velkjent teknologi som allerede benyttes i mange ulike industrier [13], men generelt ved CO₂-separering fra gassblandinger med høyere CO₂-konsentrasjon enn det som er aktuelt for fangst etter kraftproduksjon. Kjemiske absorpsjonsprosesser utnytter den reversible reaksjonen mellom flytende alkaliesorbenter og sure gasser, som f.eks. CO₂. De mest aktuelle alkaliesorbentene er MEA (monoetanolamin), MDEA (metyldietanolamin) og DEA (dietanolamin)². Den fundamentale reaksjonen for en prosess med MEA er vist i likning (6):



CO₂ absorberes ved temperaturer på 25-100°C, mens sorbenten regenereres og CO₂ desorberes som en konsentrert CO₂-strøm ved temperaturer på 100-150°C. 80-95% av CO₂-gassen fjernes fra røykgassene [22]. Aminers reaktivitet med CO₂ er godt kjent og det finnes store mengder både eksperimentelt og teoretisk arbeid som beskriver mekanismer og rater for slike reaksjoner [13].

Et prosesskjema er vist i Figur 5. Avgassene fra forbrenningen blir først rensed for forurensinger som NO_x, SO_x, partikler og andre miljøskadelige komponenter, og deretter avkjølt før den slippes inn i absorpsjonskolonnen (kalles også skrubber eller absorber). Her kommer avgassen i kontakt med den flytende sorbenten og CO₂ binder seg til denne med en svak kjemisk binding ved en temperatur som typisk holdes på rundt 40°C. Den rensede røykgassen består etter absorpsjonen i hovedsak av vanddamp og nitrogen, og kan slippe ut i atmosfæren. De flytende produktene etter absorpsjonen tas ut i bunnen av kolonnen og overføres til regeneratoren (stripper). Her økes både temperaturen (til 100-140°C) og trykket (til rundt 60 kPa) og CO₂ frigjøres samtidig som sorbenten regenereres. Den nå konsentrerte CO₂-gassen tas ut på toppen av kolonnen, mens sorbenten sendes tilbake til absorberen. Den fangede CO₂-gassen blir så dehydrert og komprimert før den transporteres til lagringsstedet [4, 5, 22].

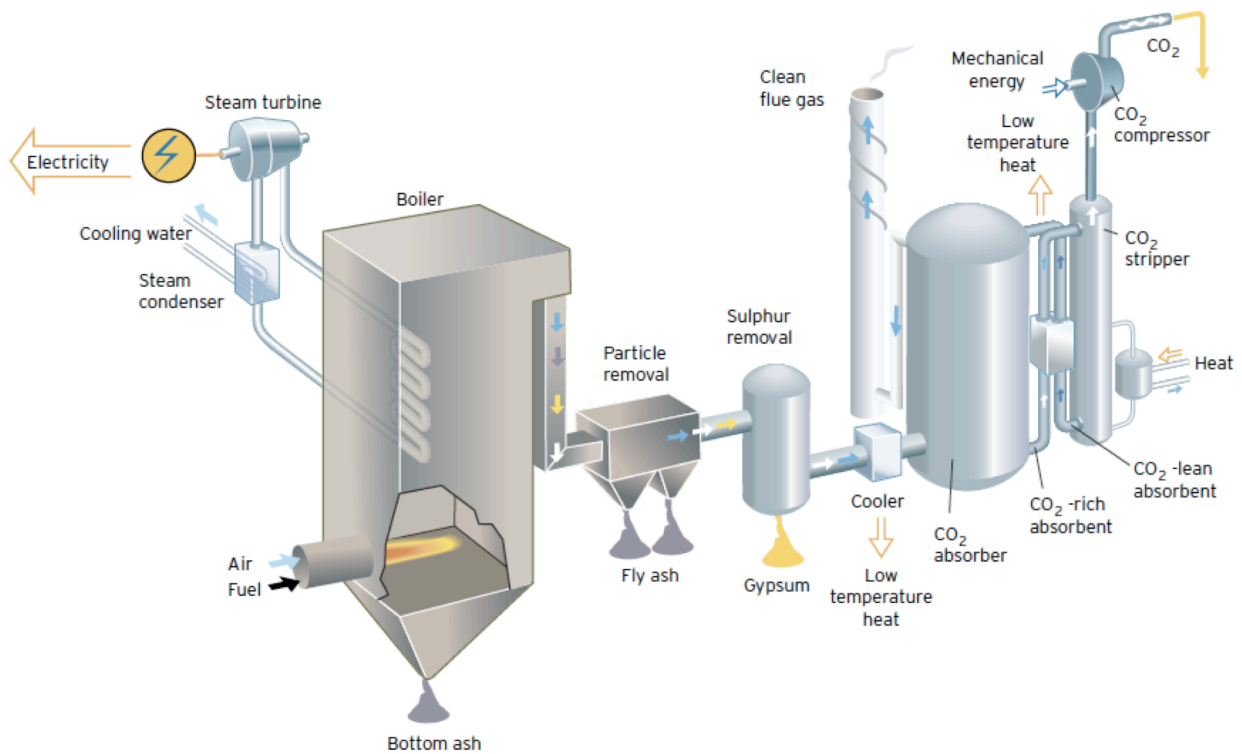
Selv om aminbasert CO₂-fangst er en moden teknologi er det en del utfordringer ved å benytte denne for post-combustion CO₂-fangst. Regenereringen av sorbenten er energikrevende (svært endoterm prosess), og på grunn av en langsom absorpsjonskinetikk kreves veldig store prosesseringsanlegg [13]. Aminer degraderes av oksygen, derfor er det høye O₂-innholdet i avgassene en stor utfordring ved denne teknologien. Delvis degraderte løsninger av MEA i høye konsentrasjoner er også svært korrosive. MEA vil også reagere med andre sure gasskomponenter (som SO_x og NO₂), og det dannes stabile salter som reduserer absorpsjonskapasiteten og akkumulerer i sorbentløsningen. Dette fører til både høye sorbenttap og uønsket økt viskositet. I tillegg må disse saltene fjernes, MEA gjennvinnes, og avfallstrømmene håndteres [22]. Et annet aspekt er at det dannes giftige biprodukter under regenereringen, og utslipp av disse (og av sorbenten) må forhindres [13]. Vannforbruket er også stort, og kan være et problem enkelte steder [27].

Utvikling av nye sorbenter (nye absorberende molekyler) eller sorbentblandinger (nye blandinger av eksisterende molekyler) er det som kan gi størst energivinning for denne teknologien, siden det er sorbenten som bestemmer prosessens termodynamiske og kinetiske grenser [13]. F.eks. har sterisk hindrede forbindelser (som AMP, 2-amino-2-metyl-1-propanol) både høyere absorpsjonskapasitet og lavere energibehov for regenerering enn MEA [22]. Utvikling av nye sorbentblandinger virker som det mest realistiske alternativet, fordi det gir mulighet for å utnytte både den høye absorpsjonsraten til primære

² Aminer kan deles i primære aminer (RNH₂), sekundære aminer (R₂NH) og tertiære aminer (R₃N) avhengig av hvor mange kjemiske grupper (R) som er festet til nitrogenet. MEA, DEA og MDEA er hhv. primære, sekundære og tertiære aminer. Aminer virker som svake baser. Kilde: MacDowell (2010) [13], UiO (2012) [32].

og sekundære aminer, og samtidig den høye kapasiteten til tertiære aminer [13]. Det er vist at fangsteffektiviteten kan forbedres betraktelig ved design av velegnede sorbentblandinger [22].

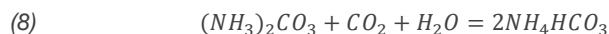
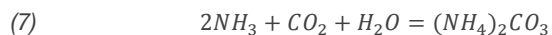
Ved valg av sorbent må også konsekvensene av utslipp av sorbent og biprodukter tas med i betraktningen. Det er forholdsvis lite kunnskap om hvor store utslippsmengder som kan forventes, men det er indikasjoner på at disse kan bli relativt store ved anvendelse av denne teknologien ved kraftproduksjon. Da foreløpige resultater viser at degraderings-produkter kan være helseskadelige og ha negative miljøeffekter, behøves nærmere undersøkelser ift. hvordan slike utslipp påvirker atmosfæren, og generelt økt kunnskap om kjemien tilknyttet produktene. Aminer som slippes ut vil vaskes ut av atmosfæren ved regn på grunn av den sterke polariteten (og følgende vannløselighet). Disse vil bli en del av biosfæren og vannets kretslop, mens andre degraderingsprodukter fra aminer, bl.a. amider, aldehyder og nitrosaminer, har kjente kreftfremkallende egenskaper. Å vektlegge flyktigheten til aminer vil derfor være viktig ved sorbentdesign [13].



Figur 5: Post-combustion CO₂-fangst ved en aminbasert absorpsjonsprosess. Kilde: Vattenfall (2010) [5].

AMONIAKK

Ammoniakk (NH₃) er en annen aktuell flytende sorbent. Når NH₃ reagerer med CO₂ dannes ammoniumkarbonat, (NH₄)₂CO₃, som igjen kan reagere med CO₂ og danne ammoniumbikarbonat, NH₄HCO₃, ved reaksjon (7) og (8) [33]:



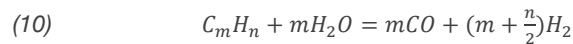
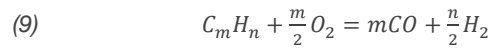
Prosessen har betraktelig lavere reaksjonsvarme enn aminbaserte prosesser, og er derfor langt mindre energikrevende. Andre fordeler ved ammoniakk sammenliknet med aminbaserte sorbenter er bl.a. høyere CO₂-kapasitet, at sorbenten ikke degraderes, toleranse for oksygen, og potensiale for desorpsjon under høyt trykk [33]. Det forventes heller ikke korrosjon av ammoniakk [13, 22]. Hvorfor NH₃ motstår degradering må undersøkes nærmere, men kan skyldes at molekylet er såpass enkelt [13].

Amoniakkløsninger kan fjerne CO₂ svært effektivt (95-99%, kan nå 100%, sammenliknet med ~90% for MEA ved samme trykk og temperatur). Absorpsjonskapasiteter på over 1 kg CO₂/kg sorbent kan nås (er begrenset til 0.36 kg CO₂/kg sorbent for MEA) [34]. Ammoniakk kan også reagere med andre sure gasser (SO_x, NO_x, CO₂, og evt. Hg, HCl og HF), som finnes i røkgassene etter forbrenning. Samtidig fangst av disse i én enkelt prosess vil gi et mindre komplekst system [13, 22], samtidig som dannelsen av ammoniumsulfat og –nitrat (fra SO_x og NO_x) gir biprodukter som kan selges for bruk i gjødsel [33].

Ammoniakk er derimot mer flyktig enn MEA. Derfor avkjøles røkgassen til 15-25°C for å unngå tap av sorbent, og samtidig forsterke absorpsjonen [33]. Minimering av sorbenttap pga. denne flyktigheten er et område det arbeides med, samtidig som prosessoptimalisering og videre forskning er nødvendig for å utnytte potensialet til ammoniakk fullt ut [33, 34].

Pre-combustion

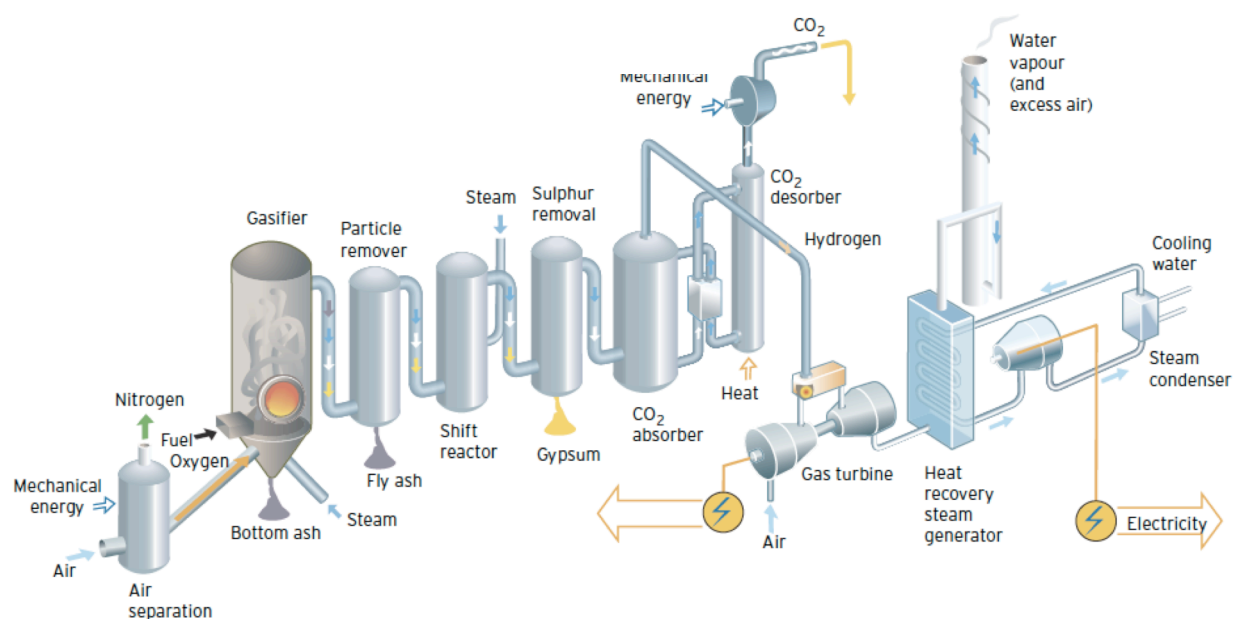
Ved pre-combustion CO₂-fangst gassifiseres brenselet før forbrenning. Et prosesskjema er vist i Figur 6. Under gassifiseringen blir det karbonholdige brenselet delvis oksidert (reaksjon (9)) og reformert (reaksjon (10)) ved tilførsel av oksygen og vanndamp. Dermed konverteres brenselet til en brennbar produktgass (rå syngass). Etter at gassen er rensset for partikler og svovelkomponenter består den først og fremst av CO og H₂ (syngass). I en skiftreaktor tilføres vanndamp, og CO konverteres til CO₂ samtidig som andelen H₂ øker (ved vann-gass-skift reaksjonen (11)) [22].



Gasstrømmen som produseres inneholder 15-60% CO₂ (tørr basis) ved et trykk på 2-7 MPa. Dette gjør CO₂-separeringen langt mer effektiv, og kan utføres med ulike gassepareringsmetoder [22]. Mange ulike brensler kan benyttes, og det kan produseres både H₂ og elektrisitet [1] (i tillegg kan syngass konverteres til kjemikalier og flytende drivstoff ved Fischer-Tropsch-syntese [35]).

Pre-combustion CO₂-fangst basert på kull kalles IGCC (integrated gasification combined cycle). Den vanligste teknologien for syngassproduksjon fra naturgass er SMR (steam methane reforming). Produksjon av H₂ fra fossile brensler er svært energikrevende, og 20-25% av energien tapes irreversibelt under konverteringen [22].

Hydrogen er en viktig ressurs for kjemi og petroleumssektoren, og sees også på som en potensielt ren energibærer i et fremtidig samfunn basert på en hydrogenbasert-energiøkonomi (i motsetning til dagens karbonbaserte). Ved forbrenning av hydrogen dannes kun vanndamp, og ikke CO₂, som ved forbrenning av fossile brensler. Imidlertid fremstilles 96% av



Figur 6: Pre-combustion CO₂-fangst. Kilde: Vattenfall (2010) [5].

dagens hydrogen fra fossile kilder, og dermed medfører dette like stor CO₂-generering som ved direkte forbrenning av brenselet (om vi ser bort fra effektivitetstap). Skal hydrogen bli en renere energibærer må fremstillingsprosessene forbedres og CO₂-fangst integreres [1].

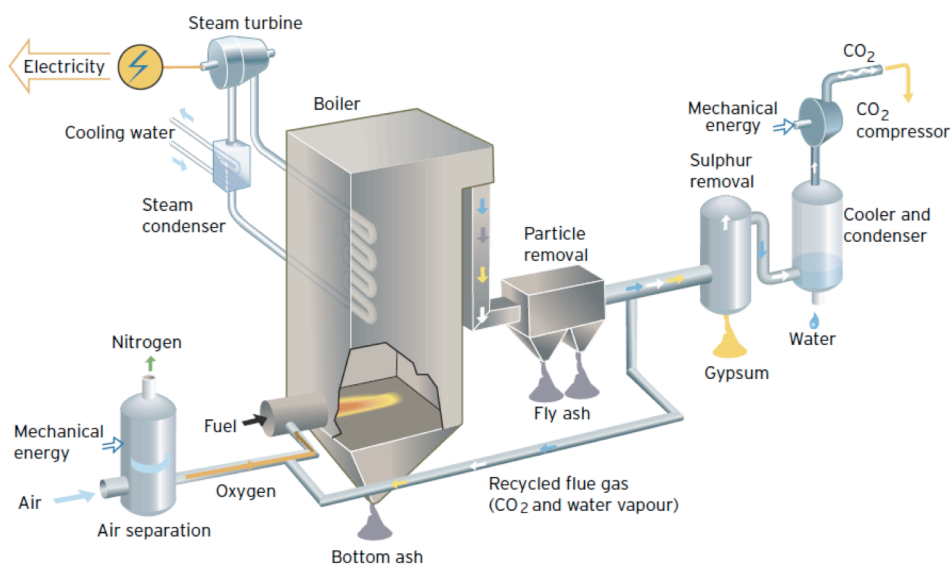
Pre-combustion CO₂-fangst er den strategien som er best egnet for nye kraftverk/industrianlegg som bygges med CCS, fordi det kreves en fundamental endring av originalprosessen. Teknologien er rimeligere enn teknologier for eksisterende kraftverk, men prosessen er mindre fleksibel og investeringskostnadene er høye [5, 23, 25]. For nye kraftverk som kun skal levere baselast er denne teknologien svært aktuell [27].

Uansett om CCS blir rimeligere ved slike avanserte kraftverk må det også utvikles teknologi som kan innføres ved verdens allerede eksisterende kullkraftverk, som nå slipper ut rundt 8 Gt CO₂ hvert år [23].

Oxyfuel-combustion

Oxyfuel-combustion er en alternativ strategi hvor selve forbrenningsprosessen modifiseres, og gir en avgass med høy CO₂-konsentrasjon. Dette oppnås ved å forbrenne brenselet i en blanding av ren oksygen (typisk renhet >95%) og resirkulert avgass, i stedet for luft. Dermed inneholder ikke avgassene N₂, men består i hovedsak av CO₂ og H₂O, og CO₂ trenger ikke å separeres ut i etterkant. Dette er en stor fordel, og teknologien er enkel. Resirkulering av avgassene kontrollerer forbrenningstemperaturen så denne ikke blir for høy, noe som er viktig pga. materialbegrensninger. Etter rensing av avgassene, som svovel- og partikkelfjerning, kondenseres vanddampen ut, og gir en gass med opp til 98% CO₂ [5, 13, 27]. Figur 7 illustrerer prosessen.

Energikostnaden ved denne prosessen er ved luftsepareringen (fremstille ren O₂), og det arbeides med å utvikle mer energieffektive metoder for dette. Kryogen luftseparering er nåværende industristandard, men flere teknologier er under utvikling og keramiske membraner for luftseparering ved høye temperaturer er den mest lovende av disse for anvendelse i stor skala [13].



Figur 7: Oxyfuel-combustion CO₂-fangst. Kilde: Vattenfall (2010) [5].

Konsentrasjonen av NO_x og SO_x , og andre forurensninger som kvikksølv (Hg), i avgassene vil ikke være den samme som ved vanlig luftforbrenning. Det dannes omtrent halvparten så mye NO_x , og også noe mindre SO_x , men konsentrasjonen av SO_x blir høyere (pga. lavere gassflow). Dette kan påvirke renseprosessene, som må tilpasses at komposisjonen av avgassen er annerledes. Økt mengde Hg kan også være et alvorlig problem, spesielt for kompresjonsutstyret (med deler av aluminium, som korroderes av Hg). Høye CO_2 - og SO_2 -konsentrasjoner kan også føre til økt korrosjon [13].

Oxyfuel-combustion er attraktivt av flere grunner: CO_2 -separering unngås, den fysiske størrelsen er mindre, og prosessen kan integreres ved eksisterende kraftverk. Det må imidlertid utvikles materialer som tåler høyere temperaturer, og det er utfordringer knyttet til krav om svært lavt SO_x -innhold ut fra kjelen. Videre utvikling kan forbedre høy-temperatur drift og redusere energikostnadene ved luftsepareringen [27].

CO₂-fangst direkte fra luft

CO₂-fangst fra små og/eller ikke-stasjonære utslippskilder er ikke et reelt alternativ. På sikt vil derfor CO₂-fangst direkte fra luft være et alternativ for å kompensere for slike utslipp. I prinsippet kan også fortidens utslipp håndteres på denne måten [17].

Det finnes allerede teknologi for dette, og den har vært i bruk i flere tiår allerede, f.eks. for å fjerne CO₂ fra luft i ubåter og romskip. Prosessen benytter sterke basiske løsninger for å absorbere CO₂ fra luften. Natriumhydroksid (NaOH) har vært brukt, men bindingsenergien mellom CO₂ og NaOH er unødvendig høy (gir svært dyr regenerering av sorbenten). De fleste sorbenter som fungerer for avgassene fra forbrenning vil også fungere for luft. En fordel er at det ikke er nødvendig å fjerne all CO₂ [17].

CO₂ blander seg svært raskt i luft, og fangst trenger derfor ikke å utføres ved utslippskilden, men kan foregå i nærheten av lagringsplassen. Det reduserer transportkostnadene, og kan kompensere for noe av de ekstra fangstkostnadene (pga. svært lav CO₂-konsentrasjon) [17].

2.4.3 Status og utfordringer

På sikt antas det at energikostnadene ved CO₂-fangst vil reduseres, og kraftgenerering uten CCS vil etter hvert bli dyrere enn med, som følge av økt pris på CO₂-utslipp. Men det er ikke tid til å vente på at disse markedsmekanismene driver fram CCS. Fortsatt bruk av fossil energi, uten dramatiske konsekvenser som følge av klimaendringene, krever at CCS utvikles og tas i bruk raskt [13]. Dette krever politisk vilje til både økonomisk støtte og nødvendige lovendringer. CCS må integreres ved både nye og eksisterende kraftverk, og ved andre store utslippskilder som sement- og stålproduksjon. Det må være over 100 slike anlegg i full drift, i kommersiell skala, allerede i 2020 i følge IEA sine prognoser. Innen 2050 må det lagres 10 Gt CO₂ hvert år, fra over 3000 CCS-anlegg over hele verden (i både i- og u-land) [7].

Det finnes nå fem fullt ut integrerte, kommersielle, CCS-anlegg: Sleipner og Snøhvit (Norge), og In Salah (Algerie), er tre anlegg som separerer CO₂ fra naturgass (hvor CO₂-innholdet er høyere enn markedet ønsker), og lagrer denne i geologiske reservoarer (saltvannsakviferer). Rangely prosjektet (Wyoming og Colorado, USA) separerer også CO₂ fra naturgass, men her benyttes CO₂-gassen til EOR. Det samme gjelder CO₂ som fanges i Weyburn-Midale prosjektet (North Dakota, USA), hvor CO₂ fanges ved et synfuel-anlegg og sendes til et oljefelt i Kanada. 5 Mt CO₂ blir hvert år fanget og lagret ved disse anleggene. Det finnes ingen anlegg i stor skala som er integrert ved kraftverk [7].

CCS-teknologier er inne i en oppskaleringsperiode. 36 store demonstrasjonsanlegg er planlagt verden over. Den økonomiske usikkerheten i verden, og manglende vilje til finansiering av slike prosjekter, gjør at det er usikkert hvor mange av disse som faktisk vil bli bygget [27].

Noe av forklaringen bak hvorfor utviklingen av CCS ikke har kommet lenger kan være at EU har valgt å satse på andre klimatiltak (forbedrede energieffektiviteter, fornybar energi og kjernekraft), samtidig som land med store kullreserver (som Russland, Kina og India) ikke ønsker å bremse sin økonomiske vekst. Økonomiske utfordringer gjør at heller ikke USA forplikter seg. Hvor langt effektene av klimaendringene må gå før det blir krav om å innføre CCS ved forbrenning av kull er ikke godt å si. Allikevel er det viktig at forskning og utvikling av CCS-teknologier gjennomføres nå, slik at CCS er klar til å innføres i stor skala når dette kravet kommer [23].

2.5 CA-LOOPING

I dette delkapittelet gis det en oversikt over Ca-looping, en av de mest lovende CO₂-fangst teknoogiene. CCMS bygger på mange av de samme grunnprinsippene som post-combustion Ca-looping, derfor belyses denne prosessen relativt grundig her. I tillegg gis det en oversikt over utfordringer i forhold til sorbentytelse ved gjentatt sirkulering og metoder for å forbedre eller reaktivere sorbenten. Realisering av pre-combustion CO₂-fangst ved Ca-looping ligger noe lenger fram i tid, men har stort potensiale. Dette gjennomgås også kort. Delkapittelet baserer seg på reviewartikler av Blamey et al. (2010) [10], Dean et al. (2011) [1] og MacDowell et al. (2010) [13] dersom ikke annet er spesifisert.

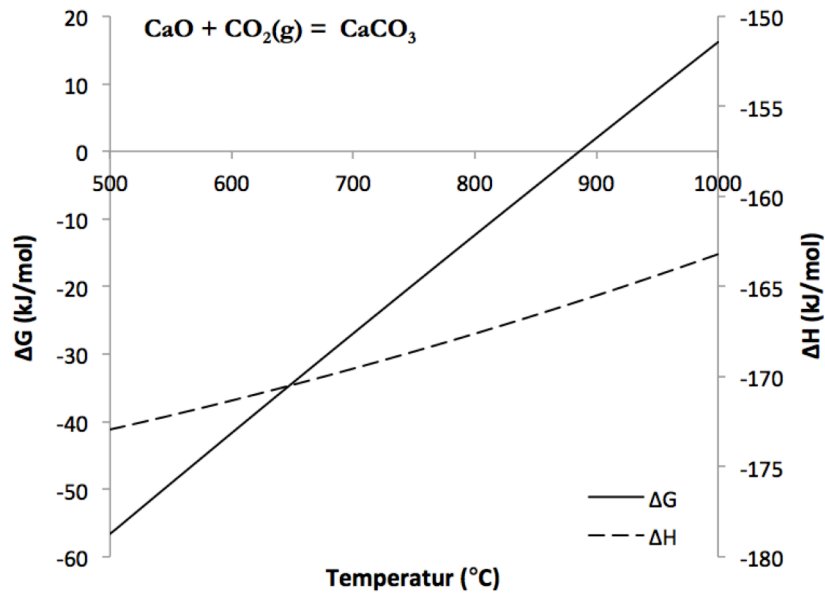
2.5.1 Grunnleggende

Prosesser med faste sorbenter for høytemperatur CO₂-fangst har tiltrukket seg mye oppmerksomhet de siste årene. En av disse er Ca-looping (eller karbonatlooping som den også kalles), som er en svært lovende metode for å møte noen av utfordringene forbundet med CO₂-fangst ved aminrensing (som er fangstmetoden nærmest kommersiell anvendelse). Den utnytter den reversible reaksjonen (12) mellom faste partikler av kalsiumoksid (CaO) og karbondioksidgass (CO₂) som danner kalsiumkarbonat (CaCO₃):

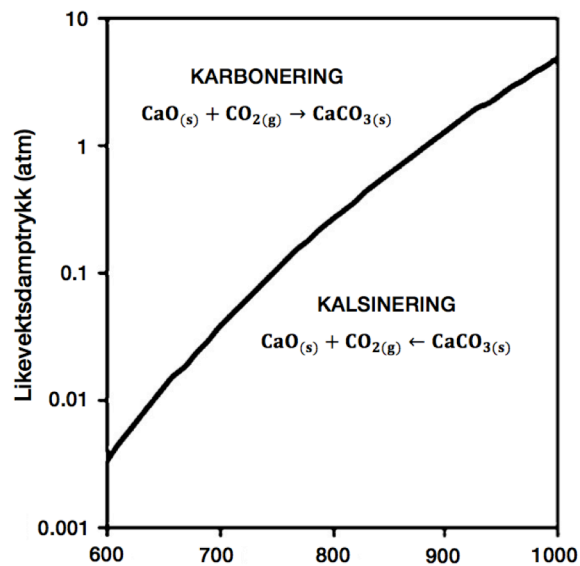


Reaksjonen mot høyre, CO₂-absorpsjonen, kalles karbonering og er en eksoterm reaksjon. Entalpiendringen (ΔH) og endring i Gibbs frie energi (ΔG)³ som funksjon av temperaturen for reaksjoenen er vist i Figur 8. Likevektsdamptrykket som funksjon av prosesstemperaturen sees i Figur 9, som viser at ved atmosfærisk trykk vil karboneringen foregå ved temperaturer under ca. 900°C, mens den motsatte reaksjonen, endoterm kalsinering av kalsiumkarbonat og dermed frigjøring av CO₂-gass, skjer når temperaturen er høyere enn ca. 900°C. Teoretisk beregning fra termodynamiske data for reaksjonen viser at $\Delta G=0$ ved 886°C (se Figur 8) [2].

³ Den energien som er tilgjengelig for å drive en prosess (utføre et arbeid) kalles Gibbs frie energi (G). Endring i Gibbs frie energi er gitt ved $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, der ΔH er entalpiendringen, ΔS er entropiendringen og T er prosesstemperaturen (i Kelvin). Entalpiendringen er den varmeenergien (i kJ/mol) som utveksles mellom systemet og omgivelsene når reaksjonen foregår ved konstant trykk og temperatur. Eksoterme prosesser avgir varme til omgivelsene ($\Delta H < 0$), mens endoterme prosesser tar opp varme fra omgivelsene ($\Delta H > 0$). Entropiendringen er energi (i kJ/mol·K) som gjøres tilgjengelig ved at entropien (graden av uorden) i systemet øker ($\Delta S > 0$), eller fjernes dersom entropien avtar ($\Delta S < 0$). Reaksjoner som skjer spontant fører til en reduksjon i Gibbs frie energi ($\Delta G < 0$). For likevekten i likning (12) betyr det at den forskyves mot høyre ved prosessbetingelser (trykk og temperatur) som gir negativ ΔG , og mot venstre for prosessbetingelser som gir positiv ΔG . Kilde: Sonntag & Borgnakke (2007) [36].



Figur 8: Endring i gibbs frie energi (ΔG) og entalpiendring (ΔH) for reaksjon (12). Reaksjonen mot høyre (karbonering) er eksoterm for alle aktuelle temperaturer, og spontan under 886°C. Kilde: termodynamisk modellering ved HSC Chemistry [2].

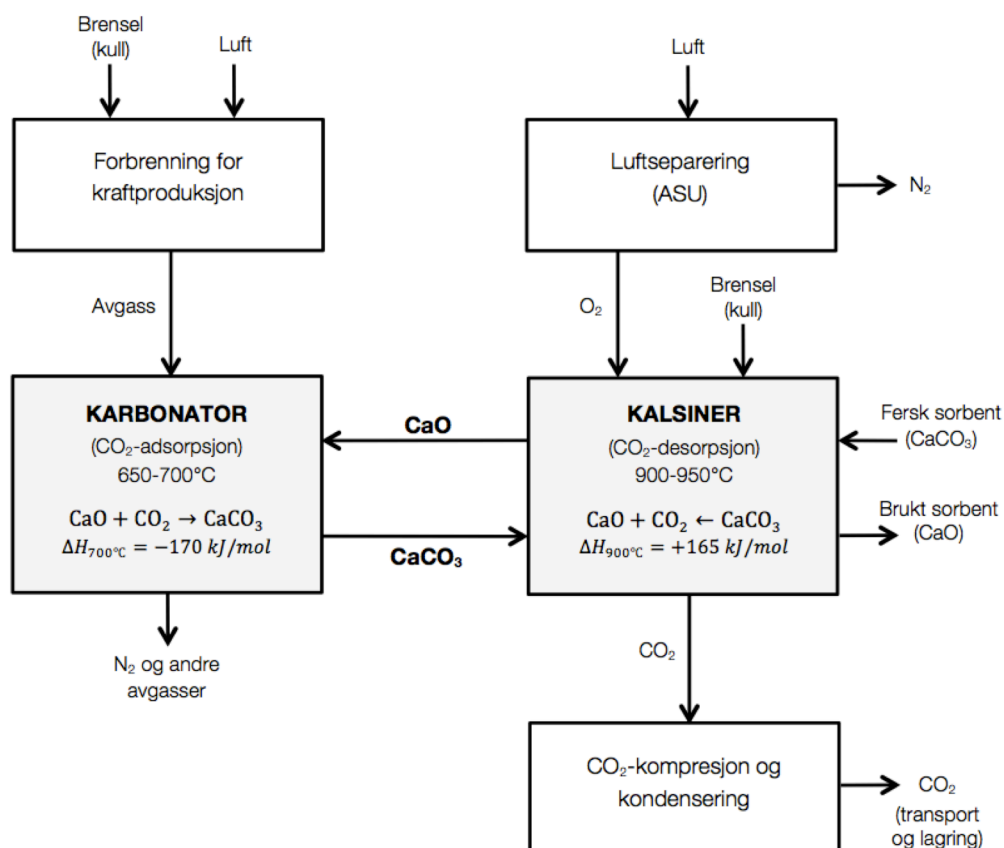


Figur 9: Likevektsdamptrykket for CO₂-gass over CaO som en funksjon av temperatur. Kilde: tilpasset fra Dean et al. (2011) [1].

2.5.2 Post-combustion CO₂-fangst ved Ca-looping

For post-combustion CO₂-fangst er det flere fordeler ved denne teknologien sammenliknet med f.eks. aminrensing. Det benyttes sirkulerende fluidisertbed-reaktorer (CFB-reaktorer) som er en moden teknologi i stor skala (unngår risiko og kostnader ved oppskalering av nye teknologiske løsninger, som for rensetàrnene ved aminfangst). Sorbenten (CaO) er billig, rikt tilgjengelig og miljøvennlig, siden den kan fremstilles fra ulike typer kalkstein. Energikostnaden er reativt lav. For et kullkraftverk vil det bli en redusert energieffektivitet på 6-8% sammenliknet med 9.5-12.5% ved aminrensing, inkludert komprimering av CO₂-gassen. Et annet viktig aspekt er at brukt CaO fra Ca-looping kan benyttes som råstoff for sementproduksjon, i stedet for kalkstein, og dermed ikke bare forbedre økonomien for Ca-looping, men samtidig redusere CO₂-utslippene fra sementproduksjon med ~50%.

På en liknende måte som for aminrensing foregår post-combustion Ca-looping ved at CO₂ i avgassen fra f.eks. et kullkraftverk fanges opp av sorbenten (CaO) i én beholder, karbonatoren, før den "lastede sorbenten" (CaCO₃) overføres til en annen beholder, kalsineren, der sorbenten regenereres og en høykonsentrert CO₂-strøm produseres. Figur 10 viser et typisk prosessskjema for post-combustion CO₂-fangst ved Ca-looping. CFB-reaktorer anses som best egnet for både karbonator og kalsiner fordi de, i tillegg til å være en velutprøvd teknologi i stor skala, gir god kontakt mellom gass og partikler, og temperaturen holdes uniform gjennom hele reaktoren.



Figur 10: Enkelt prosessskjema for post-combustion CO₂-fangst ved Ca-looping. Tilpasset fra kildene: Dean et al. (2011) [1], Blamey et al. (2010) [10] og MacDowell et al. (2010) [13].

Varme må tilføres for å drive den endoterme kalsineringen, øke temperaturen til CaO som overføres fra karbonatoren til kalsineringen (+250°C), og øke temperaturen til fersk CaO (tilføres for å opprettholde sorbentreaktiviteten, fra omgivelsestemperatur, +900°C). Den nødvendige varmen tilføres gjerne ved oxy-forbrenning av ekstra brensel i kalsineringen. Det kreves energi for å separere O₂ fra N₂ i en luftseparator (air separation unit, ASU), men størrelsen er bare på rundt 1/3 av hva som kreves ved et kraftverk med oxyfuel-combustion.

Siden dette er en høytemperaturprosess (>650°C) kan mesteparten av energien som tilføres gjenvinnes fra den eksoterme karboneringen og de varme gass- og partikkelstrømmene, og utnyttes for å drive en dampsyklus og generere ekstra elektrisitet. Dette gjør energikostnaden ved CO₂-fangst fra kraftverk ved Ca-looping ekstremt konkurransedyktig, og er en av de store fordelene ved denne teknologien. En annen stor fordel er at teknologien kan ettermonteres ved et eksisterende kraftverk eller annen stasjonær industriell CO₂-utslippsskilde.

Status

Ca-looping for post-combustion CO₂-fangst har blitt utpekt av ZEPs teknologigruppe (the European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants' Technology Taskforce) som en av de to konseptene for CO₂-fangst som skal få høyest prioritet mhp. framtidig forskning og utvikling. Prosessen testes ved flere pilotanlegg rundt om i verden, blant annet:

- et 75 kWth pilotanlegg ved CanmetENERGY (Canada),
- et 30 kW testanlegg ved INCAR (Instituto nacional del carbón, Spania),
- to anlegg, på 10 kWth og 200 kWth, ved universitetet i Stuttgart (Tyskland), og
- et 120 kWth anlegg ved Ohio State University (USA).

Det er vist god CO₂-fangsteffektivitet (~80-90%), og det er ikke støtt på noen vesentlige problemer så langt, men videre arbeid med fokus på prosesseffektivitet og generering av en konsentrert CO₂-strøm egnet for lagring er nødvendig. Teknologien beveger seg nå raskt over i demonstrasjonsskala flere steder.

CaOling (CaO looping) er navnet på et prosjekt finansiert av EUs 7FP⁴ der mange aktører⁵ fra ulike land samarbeider om å bygge et 2 MWth anlegg der CO₂ skal fanges ved post-combustion Ca-looping fra deler av avgassen fra et 50 MWe kullkraftverk (La Pareda, Spania). Dette sees som et nødvendig trinn på veien mot fullskala anlegg, og det neste trinnet ventes å være et demonstrasjonsanlegg i skalaen noen-10-talls MWth.

LISA (LImeStone-based Absorption of CO₂) er en annen post-combustion Ca-looping prosess under utvikling til et demonstrasjonsskala fangstanlegg (1 MWth) ved Universitetet i Darmstadt (Tyskland). Dette skal tilknyttes et kullfyrt kraftverk (~1 GWe).

⁴ EUs 7FP står for EUs 7. Rammeprogram (Framework Programme).

⁵ ENDESA (Spania), HUNOSA (Spania) Natural Resources Canada (Canada), Foster Wheeler (Spania), CSIC (Spania), Lappeenranta teknologiske universitet (Finland), Universitetet i Stuttgart (Tyskland) og Imperial College London (Storbritannia).

Økonomi

Kostnader ved Ca-looping ved post-combustion CO₂-fangst er svært konkurransedyktig ift. andre aktuelle prosesser. Ulike estimater for pris per tonn CO₂ som ikke slippes ut i atmosfæren havner alle på under 29 USD (de fleste ~19 USD/t CO₂), mens estimater for post-combustion CO₂-fangst ved aminrensing ligger mellom 32.5 og 80 USD/t CO₂, og standard oxyfuel CFB-forbrenning koster rundt 24 USD/t CO₂.

Dersom brukt sorbent fra Ca-looping prosessen skal benyttes for sementproduksjon kan denne tas ut fra (1) karbonatoren, som CaCO₃, noe som kan senke fangstkostnadene fordi sorbenten fjernes før enda et energiintensivt kalsineringsstrinn, eller (2) kalsineringen, som CaO, noe som vil gi betydelig lavere energiforbruk og CO₂-utslipp ved sementproduksjonen. Uansett vil salg av brukt sorbent gi et positivt økonomiske bidrag til Ca-loopingprosessen, og dette kan senke kostnaden per tonn CO₂ ytterligere. Dette er ikke tatt med i beregningen av kostnadsestimatene gitt over.

Avansert prosess

ENDEX-konfigurasjonen er en mer avansert Ca-looping prosess for post-combustion CO₂-fangst som forsøker å møte noen av utfordringene ved denne teknologien, som degradering av sorbenten ved gjentatt sirkulering og integrering av prosessvarmen. Her utføres kalsineringen ved lavere temperatur (650-760°C) enn karboneringen (760-850°C). Dermed kan varmen overføres fra den eksoterme karboneringen til den endoterme kalsineringen. For å få til dette opereres kalsineringen ved sub-atmosfærisk trykk (<0.03 atm ved 700°C, se Figur 9), og karbonatoren ved økt trykk. I tillegg holdes oppholdstiden til sorbenten i karbonatoren lav og konverteringen av CaO til CaCO₃ begrenses til 2-4%. Kombinasjonen av lavere kalsineringsstemperatur og begrenset karbonering vil minimere sorbent-deaktiveringen ved langvarig sirkulering. Det er lite eksperimentelle data tilgjengelig for denne teknologien, og det er nødvendig å undersøke hvordan den raske sirkuleringen påvirker partiklenes mekaniske stabilitet. I tillegg er det en rekke ingeniørutfordringer ved denne nye prosessen, blant ved å føre sorbenten over en trykkdifferanse. Det er også uheldig at CO₂-strømmen genereres ved sub-atmosfærisk trykk, og at avgassen fra forbrenneren må komprimeres før karbonatoren, fordi dette øker energikostnad. Det er planlagt å teste prosessen ved et 10 MWth demonstrasjonsanlegg i Australia.

2.5.3 Prosessbetingelser og sorbentytelse

Karbonering (CO₂-absorpsjon)

Karboneringen er en eksoterm reaksjon som gjerne utføres ved 650°C-700°C. Denne prosesstemperaturen er et kompromiss mellom den drivende kraften for å skyve likevektsreaksjonen (12) mot høyre, dvs. stor negativ ΔG (endring i Gibbs frie energi) som er større jo lavere temperaturen er, og høy reaksjonsrate, som øker jo høyere temperaturen er. Dannelsen av CaCO₃ skjer i to trinn. Først ved en rask reaksjonsstyrt fase, der overflatekinetikken kontrollerer reaksjonsraten, deretter er det en brå overgang til en langsommere diffusjonsstyrt fase hvor CO₂ må diffundere gjennom CaCO₃-laget som er dannet på overflaten av CaO-partikkelen.

Kalsinering (CO₂-desorpsjon)

Kalsineringen er en endoterm prosess. Kalsineringsraten avhenger av partialtrykket til CO₂ (P_{CO_2}), og det er godt dokumentert at reaksjonen er rask og gir fullstendig konvertering når partialtrykket holdes lavt. For CO₂-fangst-prosesser, der målet er å produsere en svært ren CO₂-strøm, vil derimot denne reaksjonen foregå under høyt partialtrykk av CO₂. Prosesstemperaturen må derfor holdes så høy som 900-950°C for å gi en rimelig reaksjonstid og så fullstendig konvertering som mulig (stor positiv ΔG for likning (12)), på tross av at det er vist at høyere temperaturer øker degraderingsraten til sorbenten.

CO₂-partialtrykket kan reduseres dersom gassen tynnes ut med en gass det er enkelt å separere ut i etterfølgende prosessstrinn (f.eks. vanddamp), eller ved å utføre kalsineringen under lavere trykk (subatmosfærisk). Tilførsel av vanddamp kan være en aktuell metode for å redusere prosesstemperaturen og dermed også sintringsraten (se avsnitt under), men samtidig kan det å introdusere damp i seg selv føre til sintring. Forsøk der kalsineringen er utført under subatmosfæriske forhold, har bekreftet at lavere P_{CO_2} øker kalsineringskinetikken og lavere temperatur senker sintringsraten. Men, dersom trykket skal holdes veldig lavt (nær vakum) vil det være svært energikrevende, og kreve langt dyrere fangstanlegg, samtidig som den etterfølgende kompresjonen også vil kreve mer energi.

Kalsinering er en faststoff-dekomposisjonsprosess som er svært grundig undersøkt, men gode kinetiske og mekaniske data for slike prosesser er svært vanskelig å oppnå. En av grunnene til dette er økt partialtrykk av produktgass (CO₂) nær den kalsinerende kalksteinen (en massetransportbegrensing). Det gjør at kinetiske data kun gjelder for det spesifikke eksperimentelle oppsettet. Partikkelstørrelsen til sorbenten er derfor en annen viktig faktor. Ved store partikler (>63 μm) blir massetransporten langsommere og det kan føre til økt P_{CO_2} og redusert temperatur nær den kalsinerende kalksteinen, som senker reaksjonsraten.

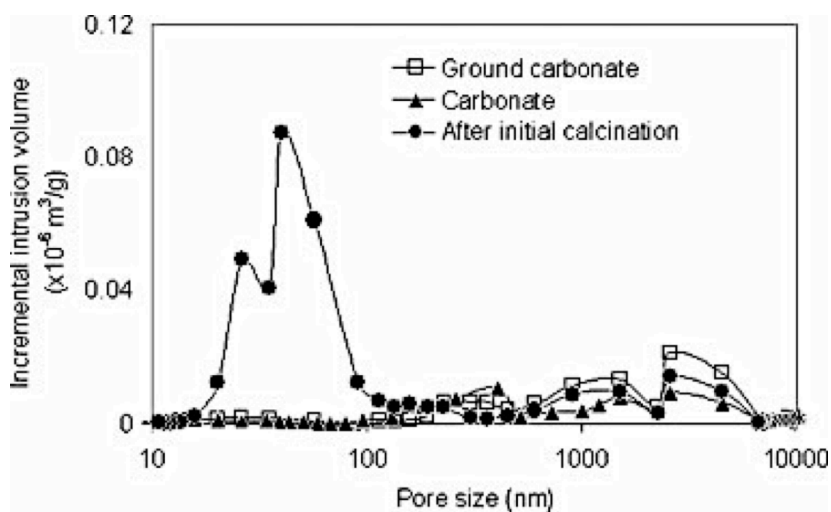
Endring av sorbentpartiklene ved gjentatte sykluser

CaO som er fremstilt fra CaCO₃ har en mye raskere reaksjonsstyrt karboneringsfase enn krystallinsk CaO, og det antas at dette skyldes et nettverk av porer som dannes ved kalsineringen (spesielt porer <100 nm).

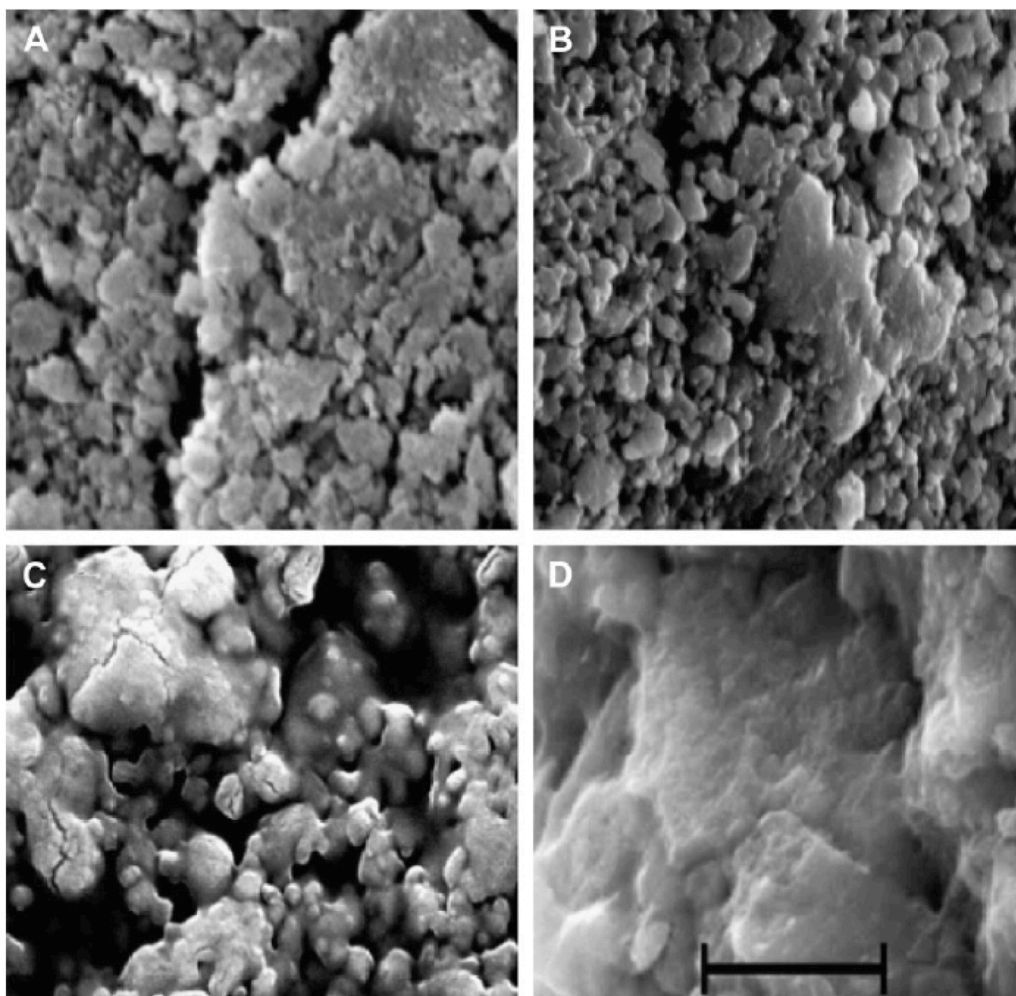
CaCO₃ som dannes på overflaten av CaO-partikkelen (også indre poreoverflater) vil motvirke CO₂-transporten, og ved en kritisk tykkelse på produktlaget (~50µm) vil karboneringsraten styres av den lagsomme diffusjonen av CO₂-gass gjennom dette laget. I tillegg kan CaCO₃ blokkere poreåpninger pga. større molart volum enn CaO. Noe av den tapte reaktiviteten etter gjentatte sykluser kan skyldes blokkeringen av små porer som ikke gjenåpnes.

Som vist i Figur 11 er det to områder med maksimum for porestørrelsen til kalsinerte partikler. De minste porene (<220 nm) dannes fra CO₂ som drives av, mens de større porene (>220 nm) allerede er tilstede i den opprinnelige kalksteinen, men disse dannes også ved sintring, hvor mindre porer slår seg sammen til større porer (den totale porøsiteten avtar). Ved gjentatte sykluser reduseres volumet av de minste porene mens volumet av de største porene øker. Det er vist at det er godt samsvar mellom porevolum assosiert med små porer og absorpsjonskapasiteten til CaO, men volum av de store porene spiller også en rolle og kan muligens forklare restkapasiteten til sorbenten etter mange sykluser.

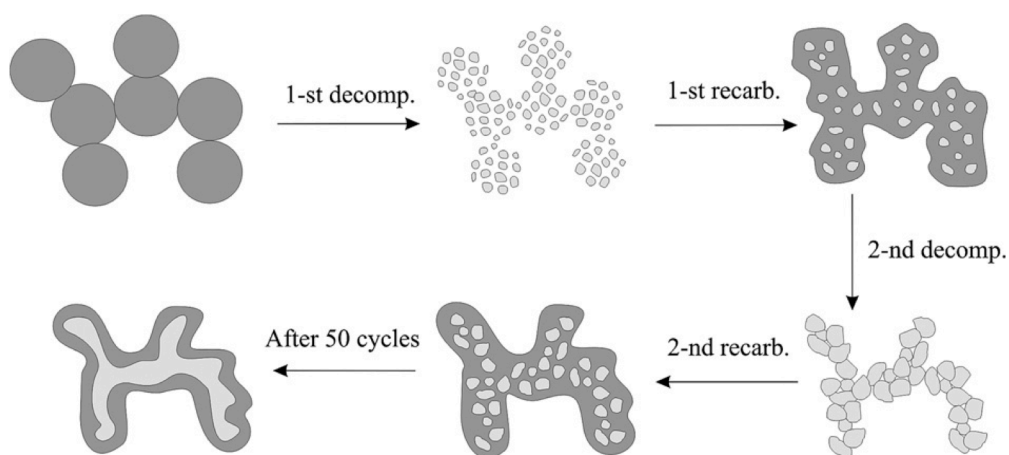
Det er utført mange kvalitative undersøkelser av partiklenes morfologi og hvordan den endrer seg ved gjentatt sirkulering. Bilder tatt med SEM (Scanning Electron Microscopy) kan sees i Figur 12. Disse viser hvordan det ved den første kalsineringen oppstår sprekker (~1 µm) på overflaten (A), mens partikkelen er mer "bomullsaktig" innvendig (C). Etter første karbonering (B) vokser sprekkeene mer eller mindre igjen ved korndannelse på overflaten, og etter mange sykluser (D) er innsiden av CaO-partikkelen blitt mye jevnere (mindre reaktivt overflatesreal). I Figur 13 vises en enkel skjematisk fremstilling av disse endringene. Etter første kalsinering dannes svært porøst og veldig reaktivt CaO, under den etterfølgende karboneringen vil ikke fullstendig konvertering oppnås som følge av poreblokkeringer, langsom diffusjon av CO₂, og potensiell sintring under kalsineringstrinnet. Under den neste kalsineringen fortsetter sintringen og noen porer vil muligens ikke gjenåpnes. Denne prosessen fortsetter med sirkulering og ender med partikler som er lite reaktive.



Figur 11: Porestørrelsesfordeling for; CaCO₃ før første kalsinering (□), CaO etter første kalsinering (●), og CaCO₃ etter første karbonering (▲) Kilde: Blamey et al. (2010) [10]



Figur 12: SEM bilder av sorbentpartikler. Alle bildene er forstørret like mye, og skaleringsenheten er på 5 μm . Bildene viser (øverst) utsiden av en partikkel som er (A) kalsinert en gang, og (B) kalsinert en gang og karbonert en gang, så ser vi (nederst) innvendig i en partikkel som er (C) kalsinert en gang, og (D) kalsinert 20 ganger og karbonert 19 ganger. Kilde: Blamey et al. (2010) [10].



Figur 13: Skjematisk fremstilling av kalksteinspartikkelens endring etter gjentatte sykluser med kalsinering og karbonering Mørke grå områder er CaCO₃, mens lyse grå områder er CaO. Kilde: Blamey et al. (2010) [10].

Kapasitet

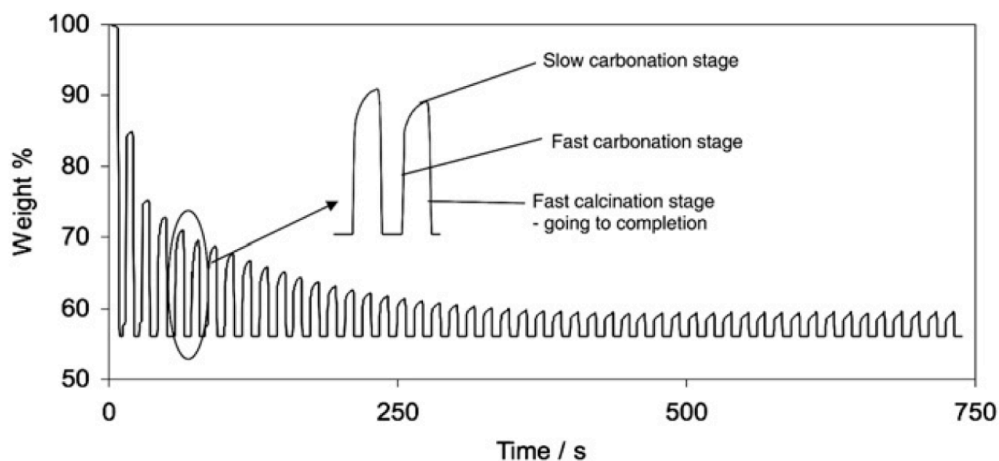
En utfordring ved Ca-looping er at sorbenter fra naturlig kalkstein får stadig dårligere evne til å ta opp CO₂ etter gjentatte sykluser med CO₂-absorpsjon og desorpsjon. For å opprettholde en akseptabel fangsteffektivitet kreves det derfor store mengder kalkstein. Dette er allikevel ikke et punkt som er kritisk for prosessen, siden kalkstein er et billig og rikt tilgjengelig materiale, spesielt ikke dersom deaktivert sorbent kan brukes som råmateriale for sementproduksjon.

Ved fullstendig konvertering skal 1 mol CaO absorbere 1 mol CO₂ ved karboneringen, og 1 mol CO₂ desorberes (samtidig som 1 mol CaO regenereres fra CaCO₃) ved kalsineringen (se likning (12)). Det ideelle ville vært om dette fortsatte syklus etter syklus. Men, det langsomme diffusjonstrinnet under karboneringen gjør at fullstendig konvertering ikke oppnås ved praktiske oppholdstider for sorbenten i karbonatoren.

Sorbentens (absorpsjons-) kapasitet eller bæreevne (maksimal konvertering ved karbonering) defineres gjerne som antall mol CO₂ som reagerer i løpet av den raske reaksjonsraten ved karboneringen (altså ved overgangen til den langsomme diffusjonsstyrte reaksjonsfasen) ift antall mol CO₂ som ville reagert ved fullstendig konvertering av CaO til CaCO₃. Kapasiteten er også vanlig å oppgi i g CO₂ absorbert per g sorbent. Figur 14 viser hvordan kapasiteten til sorbenten avtar etter økende antall sykluser med CO₂-absorpsjon og desorpsjon ved TGA.

Det er tre hovedmekanismer som ligger til grunn for at dette skjer:

- Sintring
- Sulfatering (kjemisk deaktivering)
- Partikkelslitasje



Figur 14: Gjentatte sykluser med kalsinering (900°C) og karbonering (650°C) i TGA ved 1 atm og 15 vol% CO₂. Fullstendig første kalsinering i løpet av 0-15 min der massen faller fra 100 til ca 56% av startverdi. Etter 30 min ble temperaturen senket. Karboneringens raske reaksjonsfase tok 30-35 min. Masse etter kalsinering (baseline) er konstant, men masse etter karbonering faller til en asymptotisk verdi på 8-10% av startverdien. Kilde: Blamey et al. (2010) [10]

Sintring

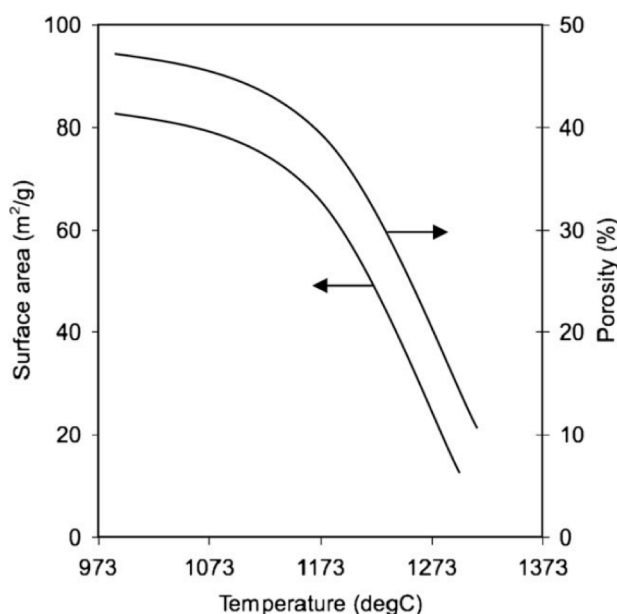
Sintring er en mekanisme som fører til reduksjon i totalt porevolum og reaktivt overflateareal som følge av endringer i poreform og -størrelse, og korndannelse. CaO-partiklene som dannes ved kalsinering av CaCO₃ er veldig porøse fordi det molare volumet er mye mindre for CaO enn CaCO₃ (se Tabell 1). Dette gjør dem svært utsatt for sintring.

Sorbentpartiklene er mest utsatt for sintring under oppvarming, noe som blir mer alvorlig jo høyere temperaturen blir, i tillegg til at sintringen øker med oppholdstiden ved høye temperaturer. Det er observert akselerert sintring ved temperaturer over 900°C. Undersøkelser av sintringsraten for CaO-partikler i en inert N₂-atmosfære er utført for å forstå denne effekten bedre. Som vist i Figur 15 ble det funnet en markant reduksjon i reaktivt overflateareal og porøsitet (økt sintring) for partiklene under oppvarming i forholdsvis kort tid ved temperaturer over 900°C [12]. Etterfølgende arbeid viste at denne akselererte sintringen oppstår ved lavere temperaturer dersom det introduseres damp eller CO₂.

Sintringsraten øker også med økende partialtrykk av CO₂, og dersom det er damp eller forurensninger tilstede. CaO-partiklene er derfor mest utsatt for sintring under kalsineringen, og dette er hovedårsaken for tapet i kapasiteten.

Tabell 1: Egenskaper ved Ca-forbindelser relevante for Ca-looping prosessen. Kilde: Dean et al. (2011) [1].

	Molar mass (g/mol)	Density (g/cm ³)	Molar vol. (cm ³ /mol)
CaCO ₃	100.1	2.71	36.9
CaO	56.1	3.32	16.9
CaSO ₄	136.1	2.96	46.0
CaS	72.1	2.8	25.8
Ca(OH) ₂	74.1	2.2	33.7

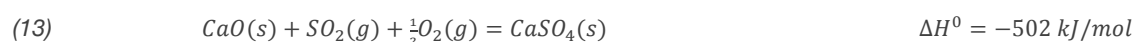


Figur 15: CaO-partikler under N₂-atmosfære etter 15 min oppvarming. Partikkelstørrelse 2 µm. Kilde: Blamey et al. (2010) [10], fra Borgwardt (1989) [12].

Sulfatering (kjemisk deaktivering)

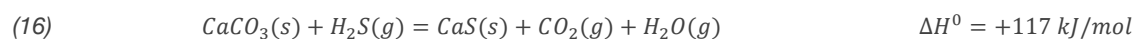
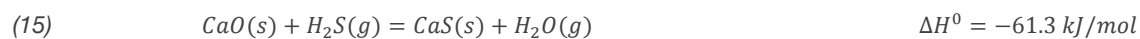
I avgassen fra forbrenning i et kraftverk er det også en del forurensninger tilstede, og noen av disse kan inngå i konkurrerende kjemiske reaksjoner med sorbenten, og dermed redusere kapasiteten til å ta opp CO₂. Ved forbrenning av kull (som inneholder opptil 8 vekt% S), eller andre svovelholdige brensler, vil det dannes SO₂ som vil følge med avgassene inn i karbonatoren, og dersom kalsineringen er kullfyrt vil SO₂ også være tilstede der. SO₂ kan reagere med CaO eller CaCO₃ og danne kalsiumsulfat (CaSO₄). Affiniteten til CaO og CaCO₃ mot SO₂ er grunnen til at kalkstein allerede benyttes som sorbent ved SO₂-fangst i industrielle kommersielle prosesser.

For post-combustion CO₂-fangst ved Ca-looping, der både kalsinering og karbonering foregår under oksiderende forhold, vil CaSO₄ dannes ved enten direkte eller indirekte sulfatering (hhv. likning (13) og (14)):



Kalsinering er en langt raskere prosess enn sulfatering ved de lave SO₂-konsentrasjonene det her er snakk om. Derfor vil CaCO₃ kalsinere raskt, og SO₂ reagerer med CaO. I tillegg til at SO₂ reagerer med sorbenten og dermed gir mindre reaktivt overflateareal for reaksjoner med CO₂, har CaSO₄ mye større molart volum enn CaO og CaCO₃ (se Tabell 1), og kan derfor blokkere forholdsvis store poreåpninger.

Reaksjon med svovelforbindelser vil også være et problem ved pre-combustion Ca-looping. Når svovelholdige brensler gassifiseres dannes H₂S som vil reagere med CaO eller CaCO₃ og danne kalsiumsulfid (CaS), enten ved direkte eller indirekte sulfidering (hhv. likning (15) og (16)):



Regenerering av CaO fra CaSO₄, krever svært høye temperaturer eller reduserende forhold. Selv om det er noe enklere å regenerere CaO fra CaS vil i praksis både sulfatering og sulfidering føre til ”irreversible” tap av reaktiv sorbent.

Til tross for at reaksjoner med svovelforbindelser reduserer sorbentens CO₂-kapasitet kan dette være positivt med tanke på prosessøkonomien, fordi det ikke blir behov for en separat enhet for svovelfjerning.

Partikkelslitasje

I CFB-reaktorer er det et veldig slipende miljø som uunngåelig fører til partikkelslitasje og frigjøring av småpartikler som fanges opp av den fluidiserende gassen og skilles ut i syklonene. Dette sorbenttapet må erstattes.

I forbindelse med SO₂-fangst med CaO-partikler fra kalkstein er det forsket mye på partikkelslitasje, men med CO₂-fangst i fokus er det langt mindre å vise til. For SO₂-fangst er det kun aktuelt med én kalsinering og sulfatering. Det ser også ut til at kalsinering og sulfatering har motsatte effekter på sorbentens mekaniske styrke. Mens kalsinering gir porøst CaO som lett frigjør småpartikler, øker sulfatering partikkelenes mekaniske stabilitet.

Observasjoner av partikkelslitasje ved forsøk med gjentatte sykluser med kalsinering og karbonering for CO₂-fangst har vist høy slitaserate i første kalsinering, og mindre ved videre sirkulering, men det er stor variasjon mellom ulike kalksteinstyper. Vedvarende slitasje ved sirkulering er et større problem ved oppskalering. Ved et pilotskalasystem ble hele 30% av kalksteinen fanget opp som småpartikler (<0.1 mm) i syklonene etter 3 sykluser, og etter 25 sykluser var 60% skilt ut. Partikkelstørrelsen var i utgangspunktet 0.4-0.8 mm. Slitasjen var størst under kalsineringen (pga porøs CaO), og mesteparten av småpartiklene ble fanget opp i syklonene etter kalsineringen. Andre studier av den mekaniske stabiliteten/hvor motstandsdyktig partikkelene er mot slitasje, der ulike kalksteiner ble testet, viste svært store variasjoner, og resulterte i fra ~2 til ~70% småpartikler (<200 µm).

Partikkelslitasje vil avhenge av det spesifikke fangstanlegget, der størrelse, fluidiseringshastighet og driftsforhold vil ha mye å si. Ved oppskalering til storskala testing av Ca-looping vil valg av kalkstein være en kritisk faktor, og det utarbeides av den grunn standardiserte tester av ulike typer kalkstein mhp. mekanisk stabilitet og hvor godt egnet de er for bruk i fluidisertbedreaktorer.

Modelleringer av kapasitet

Eksperimentelle data har vist at den eneste parameteren som har påvirket kapasiteten i virkelig stor grad er den maksimale temperaturen sorbenten har vært utsatt for, med et signifikant raskere kapasitetstap når kalsineringstemperaturen overskred 900°C. Dette skyldes som sagt først og fremst sintring. Det er gjort mange forsøk på å modellere hvordan sorbentens kapasitet utvikler seg etter mange sykluser, og de fleste av disse ser derfor bort fra partikkelslitasje, sulfatering og askeforurensing. Modellene er semiempiriske, men kan (foreløpig) ikke forutsi hvordan ulike typer kalkstein vil oppføre seg (kurvene må bestemmes eksperimentelt for hver kalkstein). En anbefalt modell, av Grasa og Abanades (2006) [37], er gitt i likning (17):

$$(17) \quad a_N = \left(\frac{1}{1/(1-a_\infty) + kN} \right) + a_\infty$$

der a_N er den kapasiteten etter N sykluser, k er tapsratekonstanten, og a_∞ er restkapasiteten etter mange sykluser (>20). I et realistisk system vil sannsynligvis a_∞ nærme seg 0 pga. sulfatering, slitasje og askeforurensning. I små testskala-systemer er det derimot funnet en restkapasitet på ~60 mg CO₂/g sorbent (ca. 8%) noe som er konkurransedyktig med andre CO₂-sorbenter.

For praktiske systemer vil heller ikke nødvendigvis kalsinerings- og karboneringstiden være tilstrekkelig til å gi maksimal konvertering. Derfor må modellene brukes med varsomhet, og det foregår arbeid med å utvikle stadig bedre modeller.

Ved sammenlikning av ulike kalksteinstyper for å velge den som er best egnet med tanke på CO₂-fangst vil restkapasiteten være svært viktig.

2.5.4 Naturlige, modifiserte og syntetiske sorbenter

Mange prosessvariabler påvirker sorbentytelsen. Kalsineringstemperaturen er den viktigste, men også sorbentens oppholdstid i kalsineren og karbonatoren, P_{CO_2} , P_{H_2O} , konsentrasjon av aske, svovel og andre forurensninger, og partikkelstørrelsen til sorbenten. For å øke sorbentens CO_2 -absorpsjonskapasitet kan man enten endre prosessbetingelsene, eller forsøke å forbedre selve sorbenten.

Det foregår mye forskning på å finne gode metoder for å redusere degraderingsraten og opprettholde langtids-kapasiteten til sorbenten. Teknologier som undersøkes inkluderer forbehandling, reaktivering eller doping av naturlige sorbenter, og fremstilling av syntetiske sorbenter. Målet for alle strategiene er å begrense sintringen og oppnå sterkere partikler som er mer motstandsdyktig mot slitasje. Partikkelslitasje er som nevnt et problem ved langvarig sirkulering i en CFB-reaktor, og noen av strategiene for å forbedre reaktiviteten kan gi økt sorbenttap pga høyere nedsliting. Derfor arbeides det også med metoder for å øke den mekaniske stabiliteten og begrense partikkelslitasjen, og noen av disse har klart å redusere, men ikke eliminere problemet.

Et viktig perspektiv å ha med seg når det kommer til slike strategier er at de har en pris, og for å være attraktive for Ca-looping CO_2 -fangst må de konkurrere med svært billig, naturlig kalkstein som krever minimalt med forbehandling.

Det er også vanskelig å sammenlikne studier av ulike modifiserte sorbenter fordi ytelsen er så sterkt avhengig av prosessbetingelsene, og det er heller ikke lett å definere en standardytelse for kalkstein som referanse.

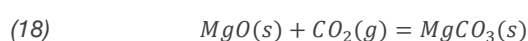
Naturlige sorbenter

Kalkstein er et begrep som brukes om mange ulike typer karbonatsteiner som først og fremst består av Ca- og Mg-karbonat, men også en del andre stoffer (urenheter) som silika (SiO_2) og alumina (Al_2O_3). De vanligste kalksteinstypene er:

- kalsitt (også kalt kalkspat, $CaCO_3$ rhombohedral),
- aragonitt ($CaCO_3$, orthorhombic),
- dolomitt ($CaMg(CO_3)_2$), og
- magnesitt ($MgCO_3$).

Blant disse er kalsitt den vanligste formen og den som har fått mest oppmerksomhet med tanke på CO_2 -fangst pga. sin høye startkapasitet (den formen som gir høyest CO_2 -opptak per g sorbent fra start). Degraderingsraten til mange ulike Ca-baserte kalksteinstyper er undersøkt, men det er ikke funnet store variasjoner. Derimot er det større forskjeller ift. hvor utsatte partiklene er for slitasje, og hvor reaktive de er med SO_2 .

Bruk av dolomitter vurderes også, og på tross av deres lavere startkapasitet (i g CO_2 /g sorbent, pga mindre CaO per g sorbent) er det observert at de fleste dolomitter har et høyere CO_2 -opptak etter mange sykluser enn kalsitt. Dette gjør dem til interessante sorbenter. Termodynamiske beregninger viser at ved atmosfærisk trykk vil MgO absorbere CO_2 og danne $MgCO_3$ (karbonerer) ved temperaturer under $247^\circ C$, ved 10% CO_2 (tilnærmet røykgasskonsentrasjon). Kalsineringen av $MgCO_3$, skjer ved temperaturer over $305^\circ C$ ved 100% CO_2 . Likevekten for denne reaksjonen er vist i likning (18):



Det betyr at MgCO₃ vil kalsinere umiddelbart i kalsineringen, men MgO vil ikke rekarbonere i karbonatoren. Sorbentpartiklene får et nettverk av ureagert MgO som opprettholder porøsiteten, og dermed reaktiviteten, til sorbenten over tid. I tillegg har MgO et høyere smeltepunkt enn CaO, noe som gjør partiklene mindre utsatt for sintring. For sammenlikning har det blitt vist (vel og merke under forholdsvis milde forhold) at kalsitt hadde en typisk kapasitet på rundt 80% i første syklus, og denne falt med 15-20% etter en del sykluser, mens dolomitt startet med en kapasitet på 90-95% og falt bare med 1-2% (g CO₂/g sorbent).

Doping av naturlig kalkstein med spormengder av organiske salter er også forsøkt, men med varierende hell. Sorbentens egenskaper har vist seg å være svært avhengig av dopingkonsentrasjonen (lav – ingen effekt, høy – poreblokkering og mulig sammenklumping av partikler).

Termisk forbehandling

Termisk preaktivering, der sorbenten varmes opp til høy temperatur under en inert N₂-atmosfære, har vist seg å gi bedre kapasitet etter mange sykluser. Ulike kalksteinstyper er undersøkt ved oppvarming til ulike temperaturer under N₂ i en TGA. Det resulterte i laverer startkapasitet enn for de ubehandlede sorbentene (f.eks. ~30% sammenliknet med ~60%), men det viste seg overraskende nok at for enkelte sorbenter økte kapasiteten for hver syklus, i de første syklusene, før den avtok igjen. De termisk forbehandlede sorbentene opprettholdt en høyere reaktivitet etter mange sykluser enn ubehandlede. F.eks. i et tilfelle ga oppvarming i 24 timer ved 1000°C en sorbent med kapasitet på ~50% etter 30 sykluser, sammenliknet med ~25% for ubehandlet kalkstein, og i et annet tilfelle der preaktiverte sorbenter ble sirkulert opptil 1000 ganger ble en restkapasitet på ~15% funnet, sammenliknet med ~7.5%. Men, den økte kapasiteten har en pris, nemlig en betraktelig dårligere motstand mot partikkelslitasje.

Reaktivering ved hydrering

Periodevis reaktivering av brukt CaO-sorbent ved hydrering anses som en lovende metode i forbindelse med SO₂-fangst, og nyere forskning tyder på at dette også kan være tilfelle for CO₂-fangst. Hydreringen av CaO er vist i likning (19):



På liknende måte som ved karbonering og sulfatering skjer hydrering av CaO i to trinn, først en rask reaksjonsfase med reaksjoner på partikkelens overflater (indre og ytre), så en lagsommere diffusjonsstyrt fase.

Hydreringen fører til økt porøsitet, og kapasiteten til brukte sorbenter kan dobles ved hydrering. Prosessen utsetter imidlertid partiklene for økt mekanisk stress, siden Ca(OH)₂ har høyere molart volum enn CaCO₃, og det gir partikler som er mer utsatte for slitasje. Forsøk med sirkulering av hydrerte sorbenter har vist økt slitasje og frigjøring av store mengder småpartikler som lett fanges opp av den fluidiserende gassen og føres ut av reaktoren. Det medfører et sorbenttap som kan oppheve fordelene med reaktiveringen.

Det arbeides med å finne metoder for å motvirke problemet med økt slitasje av reaktiverede sorbenter. Pelletisering er et alternativ som kan redusere dette problemet.

Salg av brukt CaO til sementproduksjon

Sementproduksjon står for rundt 5% av antropogene CO₂-utslipp [38]. Brukt CaO fra Ca-looping kan benyttes som råmateriale for sementproduksjon, i stedet for kalkstein. Kalsinering av kalkstein blir da unødvendig, et trinn som står for over 60% av energiforbruket, og 50% av CO₂-utslippene, ved denne både ressurskrevende og energiintensive prosessen⁶. Det gjør at både kraftgenereringen og sementproduksjonen delvis dekarboniseres, samtidig som det kan forbedre økonomien betraktelig for begge industrier. Sementproduksjonen er en sektor som ellers er svært kostbar å dekarbonisere. Man unngår også problemer med avfallshåndtering fra CO₂-fangstanlegget. Dette viser at det helt klart er store fordeler ved integrering av sementproduksjon med Ca-looping.

Brukt sorbent fra Ca-looping (fjernet fra kalsineringen) består først og fremst av CaO, men også noe aske og CaSO₄. Dette medfører at det vil stilles visse krav til den brukte sorbentens kjemiske sammensetning. Innholdet av CaSO₄ må ikke overskride spesifikke grenseverdier⁷. Dersom svovelinnholdet blir høyere kan sementen ekspandere og sprekke opp ved hydrering. I tillegg påvirkes komponenter som bestemmer sementens styrke, og økt mengde svovel vil gi mindre alite (sementkomponent som gir styrke over lang tid) og mer belite (som gir styrke på kort sikt).

Det vil også være en del andre sporstoffer, som aske, tilstede i avfallsmaterialet fra Ca-loopingen. Ved in situ forbrenning i kalsineringen kan disse hope seg opp og feste seg på CaO-partiklene ved gjentatte sykluser. De mindre flyktige sporstoffene vil sannsynligvis overføres til sementen. Dette kan gi en rekke effekter. F.eks. kan så lite som 0.25% beryllium påvirke alitekrystaller og endre både størknings- og styrkeegenskapene. Men asken kan også vise seg å erstatte noe av stoffene som ellers tilsettes sementen (f.eks. aluminiumsilikat).

Syntetiske sorbenter

Det foregår en del arbeid på fremstilling av syntetiske sorbenter. Blant annet har det blitt utfelt CaCO₃ fra en slurry-boblekolonne (såkalte PCCs, precipitated calcium carbonate), noe som har gitt høyere reaktivt overflateareal og bedre mesoporøsitet (mesoporer, 10-30 nm, blokkeres ikke like lett som mikroporer). Det er vist at PCCs har en høyere diffusjonsstyrt karboneringsrate og at det derfor er mulig å oppnå fullstendig konvertering ved tilstrekkelig oppholdstid (~1 time). Imidlertid må slike sorbenter pelleteres før bruk, og de er mer usatt for sintring.

En annen strategi er å spre CaO over inerte matriser for strukturell støtte og økt mekanisk styrke, som f.eks. mayenitt (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) eller perovskitt (CaTiO₃). Disse sorbentene har en lavere startkapasitet enn naturlige, men det er ikke observert endring i overflateareal eller porøsiteten for små porer ved sirkulering, og etter 20 sykluser er kapasiteten like god som for naturlige sorbenter. I tillegg er det vist at reaktiviteten øker med økende partialtrykk av CO₂, og derfor kan dette være aktuelle sorbenter for industrielle prosesser.

⁶ 1,5 tonn råmateriale gir 1 tonn sement (~85% kalkstein, ~15% leire, resten (<2 vekt%) tilsetninger som for eksempel SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O). Når sement produseres er første trinn å kalsinere kalkstein, deretter blandes CaO med de andre komponentene ved 14-1500°C i en ovn (the kiln) hvor det produseres klinker. Dette avkjøles og males opp sammen med ~5% gips. For å produsere 1 tonn klinker går det med 3,1-7,5 GJ og av dette utgjør varme til kalsineringen over 60% (varmen tilføres som regel ved in situ forbrenning).

⁷ f.eks. 3.5-4 vekt% for vanlig Portland-sement i Storbritannia.

Andre måter å øke det reaktive overflatearealet på er å fremstille sorbent fra ulike Ca-komponenter som f.eks. kalsiumacetat (Ca(CH₃COO)₂). Dette har vært spesielt vellykket ved å benytte MgO-støtte.

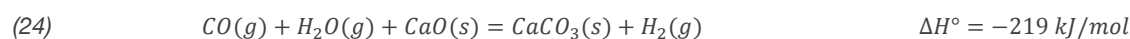
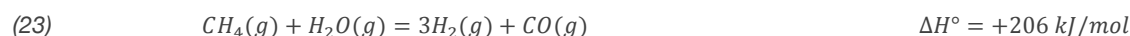
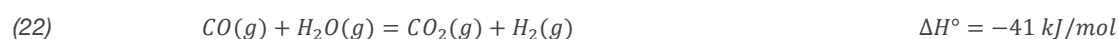
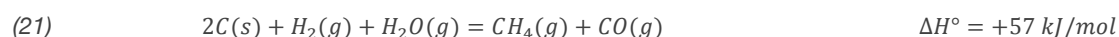
Pelletering av syntetiske sorbenter, med kalsiumaluminat-sement som bindemiddel, ser ut til å være en metode som kan gi sorbenter som er veldig resistente mot slitasje, i tillegg til høy restkapasitet.

Syntetiske og modifiserte sorbenter vil alltid ha en høyere kostnad enn naturlige sorbenter, og dette er et kritisk punkt. Selv om mange av disse strategiene har klart å redusere degraderingsraten som følge av sintring og partikkelslitasje, vil det allikevel være irreversible tap av reaktiv sorbent pga sulfatering. Kvaliteten på brenselet kan derfor være avgjørende, og kan i mange sammenhenger sette en stopper for bruken av kostbare syntetiske sorbenter.

2.5.5 Pre-combustion Ca-looping (hydrogenproduksjon)

Ved Ca-looping for pre-combustion CO₂-fangst benyttes CaO som sorbent for å fjerne CO₂ fra produktgassen som dannes ved gassifisering av brenselet (kull eller biomasse), noe som både driver gassifiseringen og øker hydrogenandelen i produktgassen. Dette kan enten gjøres ved gassifisering med in situ eller ex situ CO₂-fangst, og typiske prosesskjemaer er vist i Figur 16.

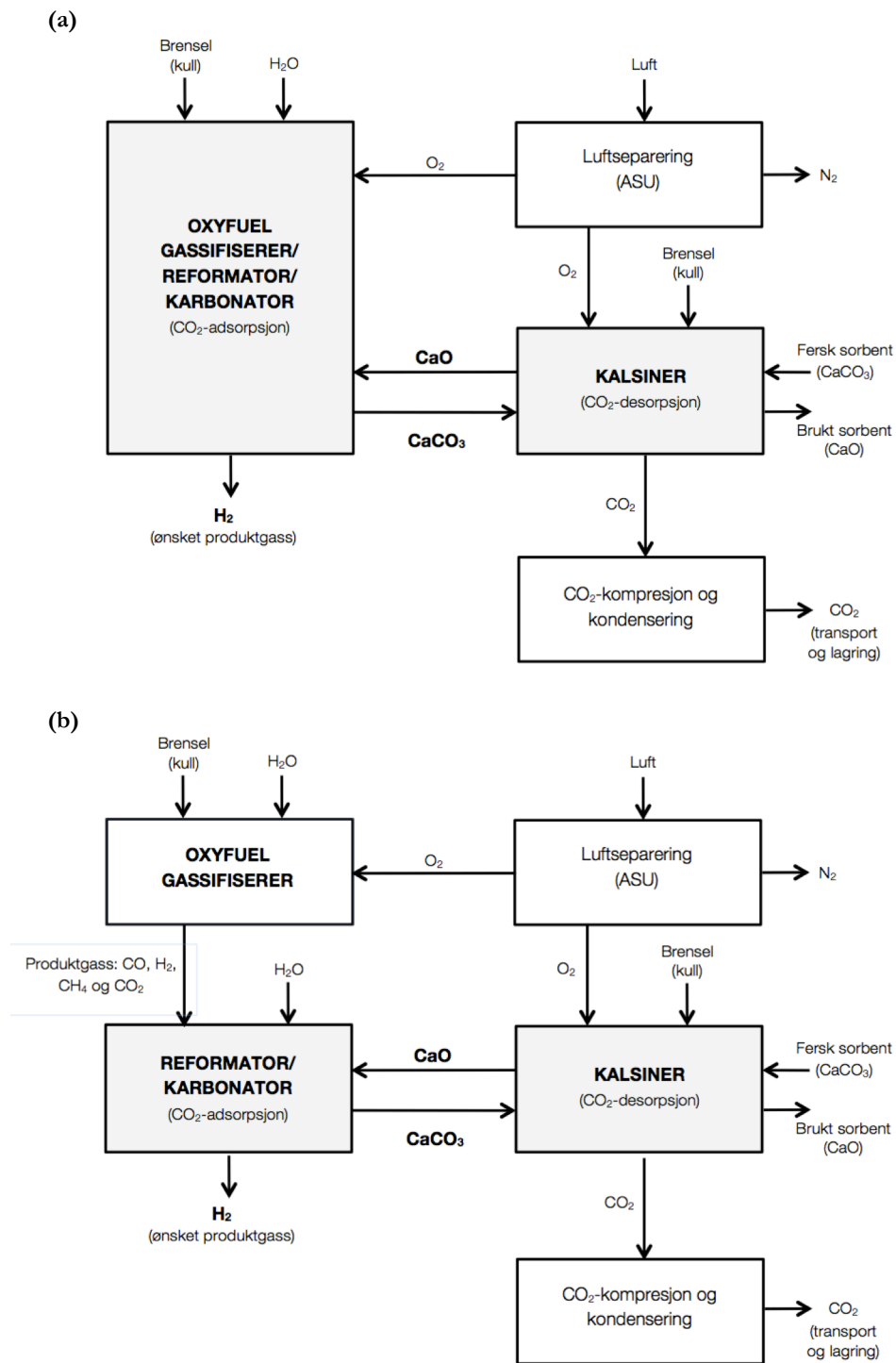
De viktigste reaksjonene som inngår i prosessen er, i tillegg til karbonering av CaO (likning (12)), dampgassifisering av det karbonholdige brenselet ((20) og (21)), vann-gass-skift (22), og damp-metan reformering (SMR) (23). Den ideelle overordnede reaksjonen, likning (24), viser at CO i produktgassen konverteres til H₂, mens CO₂ absorberes av CaO og danner CaCO₃, ved en eksoterm prosess. Karbonatet overføres så til en kalsiner der CaO-sorbenten regenereres og en konsentert CO₂-strøm genereres (på samme måte som ved CO₂-fangst ved post-combustion Ca-looping).



Det er tre fordeler ved å benytte en CaO-sorbent i forbindelse med gassifisering:

1. CO₂ fjernes og H₂-produksjonen økes (gir produktgass med høyere brennverdi). Vann-gass-skift likevekten (22) skyves mot produktsiden. Det øker konverteringen av CO til H₂. Økt mengde H₂ og redusert mengde CO skyver likevekt (21) mot produktsiden, og det produseres mer metan, som medfører at også damp-metan reformeringen (23) forsterkes.
2. Den eksoterme karboneringen produserer varme (~178 kJ/mol) og sørger dermed for store deler av reaksjonsvarmen som driver den endoterme damp-metan-reformeringen (~206 kJ/mol). Denne varmen er ellers vanskelig å tilføre. Resten av energien kommer fra de varme CaO-partiklene som resirkuleres fra kalsineringen, og dermed utnyttes all varme som tilføres kalsineringen for reformeringen.
3. CaO og CaCO₃ virker som katalysatorer som senker tjæreandelen ved cracking av tjærekomponenter. Tjære kan være et alvorlig problem ved bruk av H₂-gassen i brenselceller.

Ex situ CO₂-fangst innebærer at produktgassen fra gassifiseringen (med damp i ren oksygen) overføres til en separat beholder for vann-gass-skift, damp-metan reformering og karbonering. Siden prosessen er ganske fleksibel kan driftsforholdene tilpasses sånn at man kan fremstille en svært ren H₂-gass, eller eventuelt en blanding av CO og H₂-gass (syngass) egnet for produksjon av flytende brensel ved Fisher-Tropsch syntese.



Figur 16: Pre-combustion CO₂-fangst ved Ca-looping, der gassifisering utføres med (a) in situ eller (b) ex situ CO₂-absorpsjon. Tilpasset fra Blamey et al. (2010) [10].

Pilotstudier

Det å benytte CaO for å fjerne CO₂ i forbindelse med gassifisering er langt fra et nytt konsept. Allerede i 1880 ble en slik metode patentert, og på 1960-80-tallet ble den videreutviklet av the Consolidation Coal Company (Sør Dakota, USA) i deres arbeid med CO₂-AGP (the CO₂ Acceptor Gasification Process). Denne prosessen kulminerte i et pilotanlegg, men prosessen ble utført uten tanke på å produsere en CO₂-strøm egnet for lagring (ble sluppet rett ut i atmosfæren), så kalsineringen kunne utføres under milde betingelse, og med luft i stedet for ren CO₂ og O₂.

Siden biomasse krever lavere temperaturer enn kull for å gassifiseres, har anvendelse av biomasse for gassifisering med Ca-looping CO₂-fangst fått mye oppmerksomhet. Blant annet har AER-prosessen (Adsorption Enhanced Reforming) blitt utviklet av en sammenslutning under EUs 6FP og er testet ved et 100 kWth pilotanlegg ved universitetet i Wien (Østerrike), og også i større skala ved et 8 MWth CHP-anlegg i Guessing (Østerrike). Fokuset her var økt hydrogenproduksjon ved dampgassifisering av biomasse, og heller ikke her på å produsere en konsentrert CO₂-strøm, og prosessen vil kreve en del modifiseringer før den kan anvendes for det formålet.

Avanserte prosesser

Litt lenger fram i tid, men under utvikling, er flere mer avanserte prosesser for elektrisitets- og/eller hydrogen-produksjon med samtidig generering av en konsentrert CO₂-strøm for lagring. Noen av disse er:

- Kombinert skift-karbonering,
- SER (sorbent enhanced reforming),
- In situ CO₂-capture, ved HyPr-RING, og
- ZEC-prosessen (zero emission coal concept).

Disse prosessene er interessante fordi de har potensiale til å gi betraktelige bedre effektivitet og økonomi, men de er teknologisk komplekse, og det gjenstår fortsatt en del arbeid for å løse de teknologiske utfordringene disse medfører. Disse prosessene beskrives i en reviewartikkel av Dean et al. (2011) [1].

2.6 CO₂-FANGST I SALTSMEALTER (CCMS)

CCMS er en ny metode for å separere ut CO₂ fra gassblandinger. Metoden er patentert av Espen Olsen og undersøkes i et forskningsprosjekt ved UMB. Både CCMS og Ca-looping benytter CaO som sorbent, men ved CCMS er oksidet løst i et smeltet salt. En annen prosesser der CO₂-fangst utføres i en saltsmelte testes av Toshiba (beskrevet under), men dette er ellers et utforsket område.

2.6.1 Relaterte prosesser

CCMS er på samme måte som Ca-looping en høytemperatur CO₂-fangstprosess egnet for post-combustion gassrensing. En av hovedutfordringene ved Ca-loopingteknologien er som påpekt i forrige delkapittel at sorbenten degraderes ved gjentatte CO₂-absorpsjons/desorpsjonssykluser, og dermed gir en sorbent med betraktelig dårligere kapasitet [1, 10]. I tillegg er en fundamental begrensning at faststoff-gassreaksjoner generelt er kinetisk langsomme, og det vil være nødvendig med store konstruksjoner for å oppnå fullstendig CO₂-absorpsjon, noe som øker prosesskostnadene.

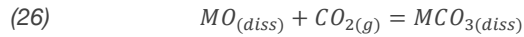
Toshiba undersøker som nevnt en annen høytemperatur CO₂-fangstprosess i saltsmelte, der Li₄SiO₄ benyttes som sorbent i en karbonatsmelte (K₂CO₃/Li₂CO₃). CO₂ absorberes ved 700°C og desorberes ved 850°C som beskrevet i den reversible faststoff-gassreaksjonen (25). I reaksjonen mellom løst Li₄SiO₄ og CO₂-gass dannes både et litiumsilikat (Li₂SiO₃) og et litiumkarbonat (Li₂CO₃), i fast fase. Absorpsjonen og desorpsjonen ble utført i to separate slurry-boblekolonner [14].



Grunnen til at de valgte å benytte en saltsmelte for å løse sorbenten i er at normale litiumsilikatpartikler har liten diameter (~1 µm), og er derfor for små til å fungere godt i en FBR. Omfattende forbehandling av partiklene er nødvendig for å gjøre dem egnet for slike reaktorer. Li₂CO₃ dannet på overflaten av Li₄SiO₄-partiklene vil også senke absorpsjonsraten, og ved overføring til den varmere desorberingsreaktoren vil karbonatet kunne smelte. Tapt Li₂CO₃ gjør at Li₄SiO₄-sorbenten ikke vil regenereres. Det er også utført pilottester i et fastbedsystem, men generelt er et problem med denne reaktortypen at temperaturprofilen varierer for mye til å fungere godt for så temperaturavhengige reaksjoner [14].

2.6.2 Grunnleggende egenskaper

Reaksjon mellom et jordalkalioksid (MO) løst i en inert saltsmelte, og CO₂-gass, fører til dannelsen av karbonat (MCO₃) ved den reversible reaksjonen beskrevet i likning (26). Den kjemiske likevektskonstanten K for reaksjonen avhenger av aktivitetene a_i, aktivitetskoeffisientene γ_i, og konsentrasjonen [i] av de ulike aktive substansene (i = MO, MCO₃), samt partialtrykket av CO₂, P_{CO₂}, som vist i likning (27). Likevektskonstanten er også en funksjon av endringen i Gibbs frie energi ΔG, og temperaturen T (i Kelvin), gitt i likning (28), hvor R er den universelle gasskonstanten [39, 40].

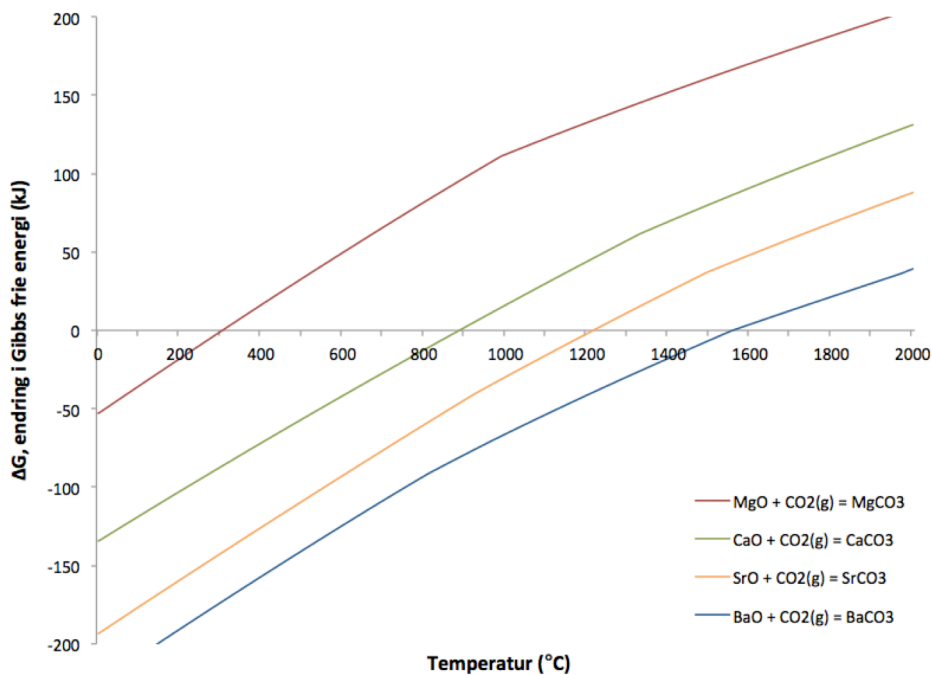


$$(27) \quad K = \frac{a_{MCO_3}}{a_{MO} \cdot a_{CO_2}} = \frac{\gamma_{MCO_3} [MCO_3]}{\gamma_{MO} [MO] \cdot P_{CO_2}}$$

$$(28) \quad K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

Figur 17 viser termodynamisk modellering av likevekten i (26) for noen forskjellige kationer M (jordalkaliemetallene Mg, Ca, Sr og Ba), ved konstant atmosfærisk trykk. Her ser vi hvordan ΔG for reaksjonen varierer med temperaturen i systemet, og hvilket kation som deltar. Jo tyngre kation jo høyere likevektstemperatur (ΔG=0, K=1). For Ca er denne temperaturen ca. 900°C [2].

Metalloksidet (f.eks. CaO) som er løst i saltsmelte kan derfor, på samme måte som ved Ca-looping, benyttes for selektiv absorpsjon av CO₂ ved dannelsen av karbonat ved temperaturer som gir negativ ΔG. Ved å øke temperaturen, til ΔG blir positiv, vil karbonatet dekomponere tilbake til oksid og CO₂-gass.

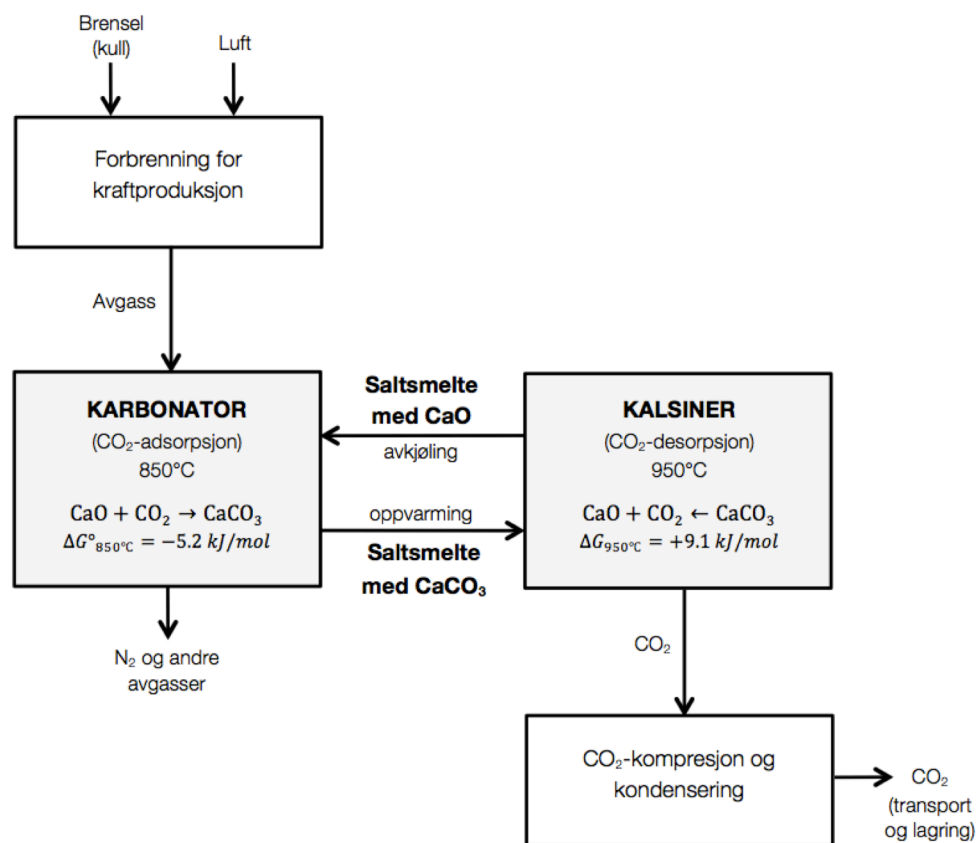


Figur 17: Gibbs frie energi (ΔG^0), ved atmosfærisk trykk, som funksjon av temperatur (T) for reaksjon mellom metalloksid (MO) og CO₂ som beskrevet i likevekt (26). Her er M = Mg, Ca, Sr og Ba. Termodynamisk modellering ved HSC Chemistry [2].

Ved å benytte Ca som kation for CCMS kan billig sorbent fremstilles fra kalkstein, på samme måte som for Ca-looping. De korresponderende prosessstemperaturene, i området 850-950°C, er også godt egnet for post-combustion CO₂-fangst fra avgasser med temperaturer på ~800°C. Et prosesskjema er vist i Figur 18, der CO₂-absorpsjonen (karboneringen) foregår ved 850°C og desorpsjonen (kalsineringen) skjer ved 950°C. Saltmelte sirkuleres mellom de to reaktorene.

Ved CO₂-fangst fra gassblandinger ved andre temperaturer enn avgasser fra kraftgenerering (som f.eks. ulike industrigasser) kan metalloksidets kation og saltet velges utifra den aktuelle prosessen. Ulike salter og blandinger har ulike smeltepunkt, og dette gjør prosessen svært fleksibel og kan tilpasses mange ulike anvendelsesområder.

Det smeltede saltet virker både som løsemiddel og bærende medium for de aktive komponentene (CaO og CaCO₃). Væske-gassreaksjoner ved høy temperatur gir rask reaksjonskinetikk, noe som er en grunnleggende fordel ved denne prosessen sammenliknet med Ca-looping (faststoff-gassreaksjoner) og aminrensing (lavere temperatur). Det er også enklere å håndtere en flytende sorbent enn faste partikler, og problemene knyttet til degradering av sorbentytelsen ved Ca-looping vil muligens kunne unngås. Disse problemene henger i hovedsak sammen med partikkelformen til sorbenten (ved sintring og partikkelslitasje) [1, 10]. I tillegg vil overgangen til den langsomme diffusjonsstyrte absorpsjonsfasen sannsynligvis ikke lenger finne sted, siden sorbenten ikke lenger er i partikkelform, men løst i smelta.



Figur 18: Foreslått prosesskjema for CCMS ved post-combustion CO₂-fangst. Absorpsjon av CO₂ fra en røykgass skjer i karbonatoren ved ~850°C mens desorpsjonen (under CO₂-atmosfære) skjer ved ~950°C i kalsineren.

Kjemisk system

CO₂-absorpsjon av CaO i saltsmelte ble opprinnelig observert i en kloridsmelte [40]. Siden kloridsmelter er hygroskopiske, og fluorider er enklere å håndtere, blir prosessen primært undersøkt i en fluoridsmelte. Det er valgt å benytte en eutektisk smelte av CaF₂ og NaF som har et velegnet smeltepunkt på rundt 815°C. Teoretisk, termodynamisk modellering av fasediagram for CaF₂-NaF systemet er vist i Figur 19 a. Fasediagrammet viser at eutektisk NaF/CaF₂ består av 2/3 molandel NaF og 1/3 molandel CaF₂ (tilsvarer 51.82 vekt% NaF og 48.18 vekt% CaF₂) [3].

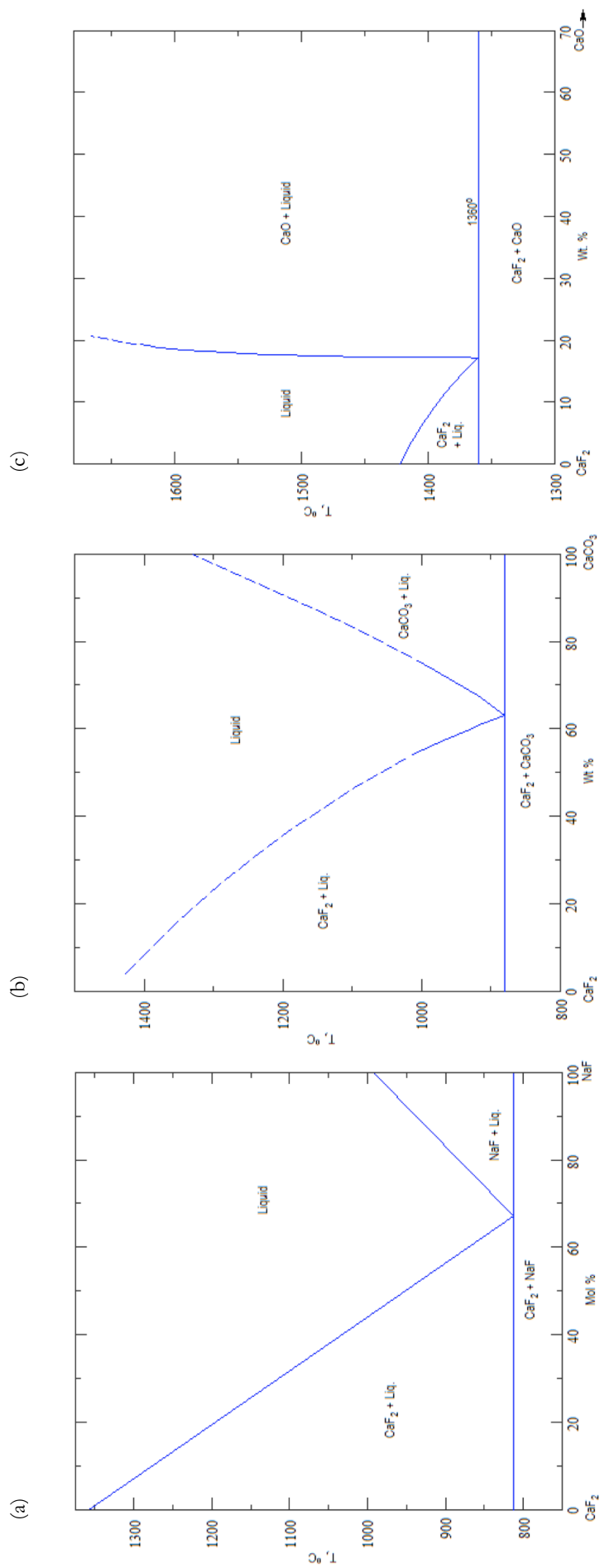
Andre relevante fasediagram, for de kjemiske systemene CaF₂-CaO og CaF₂-CaCO₃, er vist i Figur 19 b og c [3]. Fasediagram for CaF₂-NaF-CaO/CaCO₃ er ikke tilgjengelig i litteraturen. En del av forskningsprosjektets arbeid med å forbedre forståelsen for dette kjemiske systemet går ut på å utarbeide slike fasediagrammer, men dette inngår ikke som en del av denne masteroppgaven.

De aktive komponentenes løselighet i saltsmelte varierer med hvilke salter som benyttes. Fra fasediagrammet for CaF₂-CaO/CaCO₃ ser vi at løseligheten av CaO i CaF₂ er på under 20 vekt% (tilsvarer 26 mol%), mens løseligheten av CaCO₃ i CaF₂ er på over 60 vekt% (tilsvarer 54 mol%) [3]. Det er ikke tilgjengelige data for løseligheten av CaO og CaCO₃ i eutektisk NaF/CaF₂. Siden NaF er et basisk salt forventes det at løseligheten av CaO, som er et basisk oksid, er svært lav.

Ved konsentrasjoner av CaO eller CaCO₃ over løselighetsgrensene vil det bli en overmettet løsning der CaO/CaCO₃ ikke bare forekommer som løst i saltet, men også som suspenderte partikler. Ved aktiv miksing (ved f.eks. gassbobling) vil disse partiklene kunne holdes fordelt i saltet, men ved stillestående smelte vil dette felles ut (dersom ikke temperaturgradienten sørger for naturlig konveksjon og blanding av smelta, noe som forutsetter høyest temperatur i bunnen).

Energikonverteringseffektivitet

I motsetning til aminfangst er både Ca-looping og CCMS høytemperaturprosesser som gjør at varmetapet fra prosessen kan gjenvinnes ved generering av damp som utnyttes for kraftgenerering. Den reduserte energieffektiviteten til et kraftverk med post-combustion CO₂-fangst ved Ca-looping er estimert til kun 6-8% (for MEA forventes 9.5-12.5% effektivitetstap) [1]. Det kan forventes en minst like lav energikostnad ved CCSM, som i tillegg til å foregå ved tilsvarende høye temperaturer har et flytende sorbentmedium og vil kreve en mindre konstruksjonsstørrelse (pga. raskere reaksjonskinetikk).



Figur 19: Fasediagram for (a) CaF₂-NaF, (b) CaF₂-CaCO₃ fremstilt ved termodynamisk modellering ved Phase Equilibria Diagrams v. 3.3 [3].

2.7 RØNTGENDIFRAKSJON (XRD)

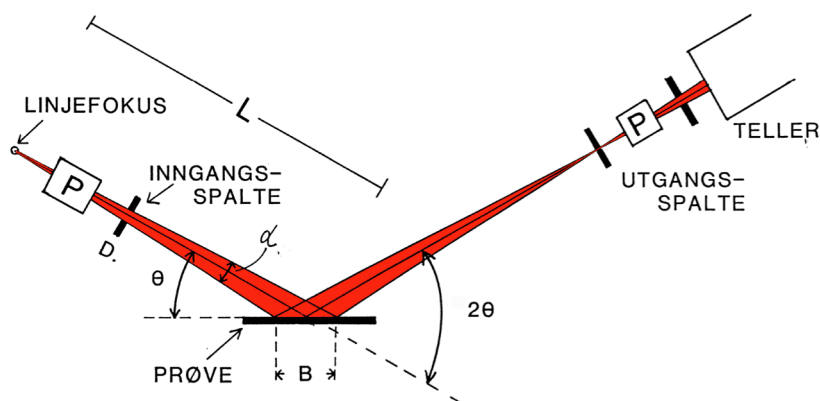
XRD presenteres her, fordi dette anvendes som en viktig analytisk metode i det eksperimentelle arbeidet. Informasjonen er hentet fra kursmanual av Jørgensen (2003) [6].

Røntgendiffraksjon er en metode som kan benyttes for å identifisere ukjente mineraler basert på materialets krystallstruktur. En finkornet materialprøve plasseres i en prøveholder i et røntgendiffraktometer (geometrisk oppsett vist i Figur 20) hvor den bestråles av tilnærmet parallelle monokromatiske røntgenstråler (med kjent bølglengde λ). Gitterplan i krystallstrukturen reflekterer strålingen, og når denne er i fase vil konstruktiv interferens oppstå og gi røntgenstråling med høy intensitet (samme bølglengde som innstrålt). Reflektert stråling i fase oppnås når Braggs lov er oppfylt (likning (29)), altså når forskjellen i veilengde for strålene, $2d\sin\theta$ (se Figur 21), er et heltall (n) antall bølglengder. d er avstanden mellom gitterplanene som reflekterer strålingen.

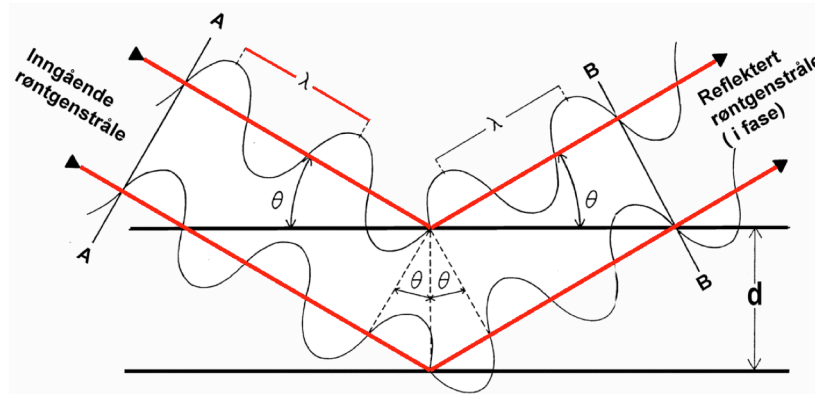
$$(29) \quad n\lambda = 2d \sin\theta, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Når prøven er finkornet og partiklene er tilfeldig orientert vil det være såpass mange partikler som er orientert med et av gitterplanene parallelt med prøveplanet at det oppnås sterk intensitet i den reflekterte strålingen for de korresponderende θ -vinklene. Ved å rotere prøven og detektoren sånn at et stort vinkelområde dekkes, vil de aller fleste gitterplanene med tilhørende d -verdi registreres. Et plot av intensiteten i den reflekterte strålingen (måles i tellinger per sekund, t.p.s.) mhp. Braggvinkelen (2θ) kalles et røntgendiffraktogram.

Alle mineraler med krystallstruktur har et sett unike d -verdier tilhørende sine ulike gitterplan, og sammenlikning av røntgendiffraktogram for den ukjente prøven med data for kjente mineraler (samlet i oppslagsverk eller databaser) kan derfor identifisere de ukjente komponentene i prøven.



Figur 20: Et røntgendiffraktometer består av et røntgenrør som sender ut tilnærmet parallelle røntgenstråler mot en materialprøve, med vinkelen θ mellom innfallsstrålen og prøveplanet. De reflekterte strålene, med vinkelen 2θ ift. innfallende stråleretning, fanges opp av en detektor (teller) som måler intensiteten i den reflekterte strålingen (registreres som tellinger per sekund, t.p.s.). Prøven og detektoren roteres slik at prøven skannes over et stort 2θ -vinkelområde. Kilde: Jørgensen (2003) [6].



Figur 21: Røntgenstråler reflekteres av et gitterplan i et mineral og gir stråling i fase (høy intensitet) når Braggs lov er oppfylt. Kilde: Jørgensen (2003) [6].

3 EKSPERIMENTELT

3.1 HENSIKT

Bakgrunnen for det eksperimentelle arbeidet og fokuset i denne oppgaven er undersøkelser utført av stipendiat Viktorija Tomkute. Svært vellykket absorpsjon av CO₂ fra en simulert røykgass er vist eksperimentelt i en fluoridsmelte (50/50 vekt% NaF/CaF₂) med 5 vekt% CaO. Den simulerte røykgassen (N₂ + 20 vekt% CO₂) hadde en gassflow på 0.63 l/min, og ble boblet gjennom en absorpsjonskolonne med 15 cm høyde (1 kg smelte). Etter absorpsjonen inneholdt røykgassen kun 500 ppm CO₂ (fangsteffektivitet på 99.75%). Den høye absorpsjonsraten (sterkt forbedret ift. Ca-looping) holdt seg til all CaO var konvertert til CaCO₃. Desorpsjonen ble utført ved 910°C, med en 0.5 l/min N₂-flow for å drive den desorberte CO₂-gassen ut av desorpsjonskolonnen. Gassen ut av kolonnen inneholdt 6-7 vol% CO₂. Denne desorpsjonsraten er lavere enn forventet.

Det er nødvendig med ytterligere undersøkelser for å forstå hvorfor desorpsjonsraten er lavere enn forventet. Det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven forsøker å gi et svar på dette, og gi en bedre forståelse for det kjemiske systemet som benyttes, altså en fluoridsmelte av eutektisk NaF/CaF₂ med CaO som sorbent løst eller suspendert i saltet. Analysen utføres ved to hovedmetoder: (1) røntgendiffraksjon av pulveriserte smelteprøver (XRD), og (2) måling av vektendring (TGA) for systemet under absorpsjon og desorpsjon av CO₂ fra en simulert røyggass.

3.2 SMELTEPRØVER FOR XRD-ANALYSE

Smelteprøver som skal analyseres ved XRD tas ut (1) med kjent innhold av CaO eller CaCO₃ i saltet, og (2) under absorpsjon og desorpsjon av CO₂ i en saltmelte med 10 vekt% CaO. Før dette ble det utført en del forarbeid. Dette gjennomgås før det eksperimentelle oppsettet for uttak av smelteprøvene og utførelsen av dette arbeidet presenteres.

3.2.2 Forarbeid

Forarbeidet bestod i (1) å undersøke om det var nødvendig å fortørke kjemikaliene som skulle benyttes, (2) bestemme temperaturprofilen til den høyeste rørovn (for å bestemme posisjonen til smeltingen under absorpsjon/desorpsjon forsøkene), og (3) utføre beregninger som var nødvendig for å produsere smelteprøvene.

Fortørking av kjemikalier

Kjemikaliene som ble benyttet i forsøkene er natriumfluorid (NaF), kalsiumfluorid (CaF₂), kalsiumoksid (CaO) og kalsiumkarbonat (CaCO₃). Disse er hvite pulver ved romtemperatur, og hadde kvaliteten puriss (≥98.5% renhet, tørr basis). Mer informasjon om kjemikaliene er gitt i vedlegg A.

Kjemikaliene ble tørket i en muffelovn, i nikkeldigler (grafitdigler for CaF₂)⁸ med lokk (plater av rustfritt stål) løst over. Temperaturforløpet er vist i Figur 22. Etter tørkingen ble kjemikaliene oppbevart i varmeskap ved 180°C.

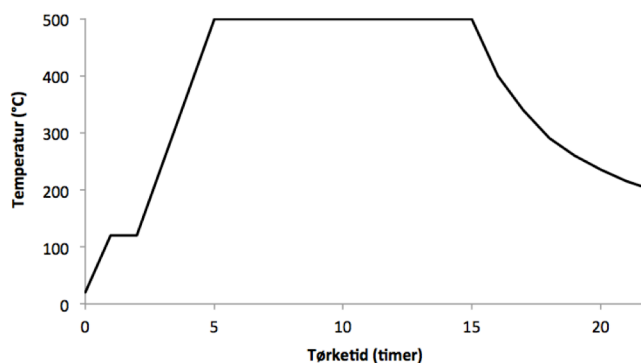
Tabell 2 viser absolutt og relativt massetap for både kjemikaliene og diglene som ble benyttet. Det sistnevnte er tatt med for å belyse at det er viktig å utføre målingene både med og uten digler for å identifisere hva som skyldes tapt fuktighet i kjemikaliene, og hva som skyldes at digelen har tapt masse (både fuktighet og reagent masse)⁹. Grafittdiglene har i dette tilfellet tapt mer masse (i gram) enn kalsiumfluoridet.

Det er nødvendigvis noe usikkerhet i disse tallene fordi det ikke var mulig å få enhver rest av kjemikaliene ut av diglene igjen, men denne usikkerheten er ikke veldig stor. Massetapet til NaF, CaF₂ og CaCO₃ var svært lave, hhv. 0.12, 0.38 og 0.12%. Disse vil derfor ikke fortørkes i det videre arbeidet. CaO hadde derimot et massetap på 2.4%, og vil være nødvendig å fortørke.

Tabell 2: Målt masse av NaF-, CaF₂-, CaO- og CaCO₃-pulver før og etter tørking, sammen med beregnet massetap for både kjemikaliene og diglene kjemikaliene ble tørket i.

	Masse før tørking (g)	Masse etter tørking (g)	Massetap (g, %)	Massetap digel* (g, %)
NaF	101.26	101.14	0.12, 0.12	0.10, 0.012
CaF₂	183.12	182.43	0.69, 0.38	3.27, 0.17
CaO	30.50	29.76	0.74, 2.43	0.03, 0.004
CaCO₃	32.54	32.50	0.04, 0.12	0.15, 0.02

*NaF, CaO og CaCO₃ ble tørket i hver sine nikkeldigler (beskrevet i vedlegg A, lav smeltdigel), mens CaF₂ ble tørket i to grafittdigler. Massetapet for diglene er for CaF₂ det totale tapet for begge grafittdiglene.



Figur 22: Temperaturforløp ved fortørking av kjemikalier i muffelovn.

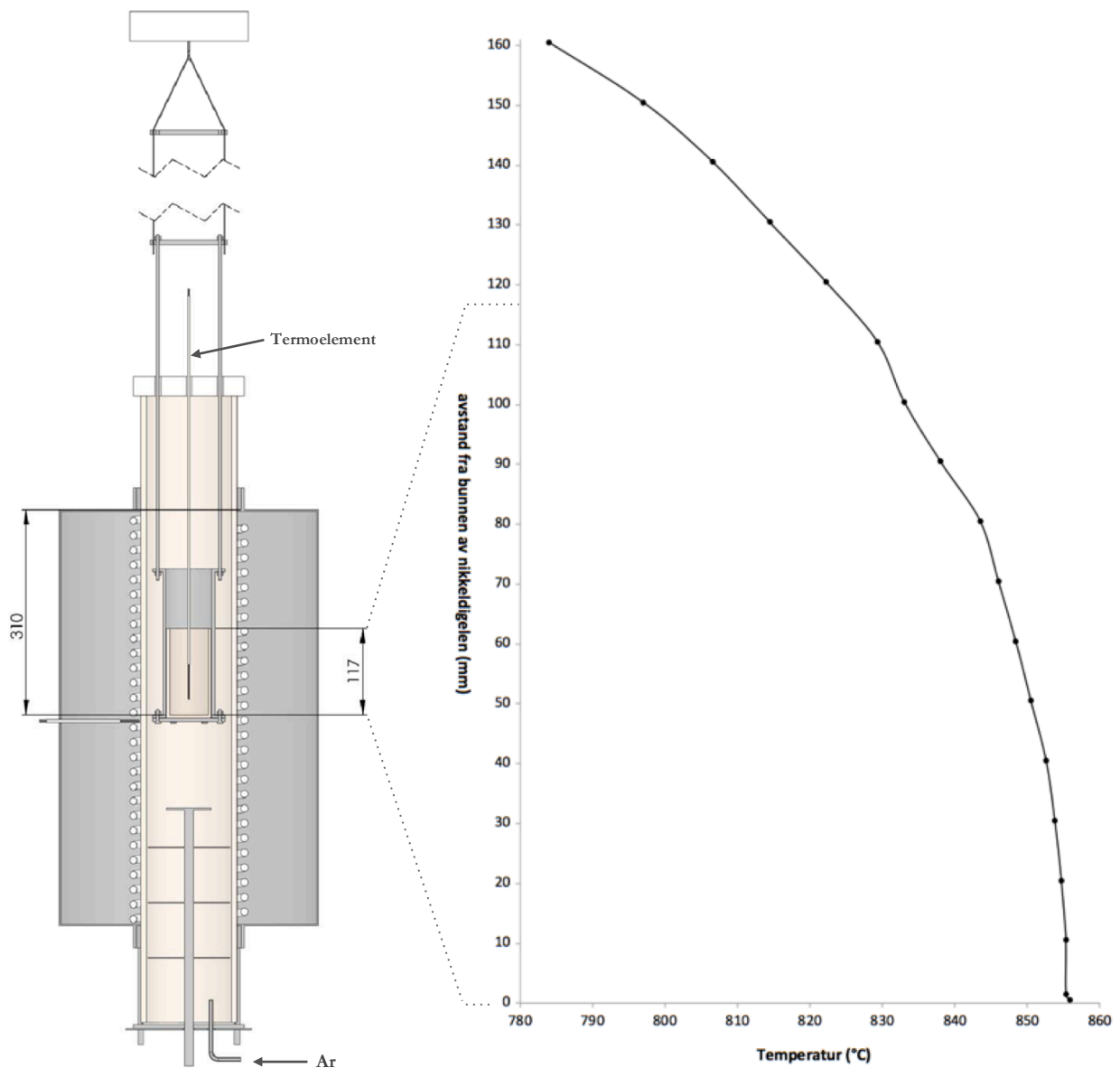
⁸ Grafittdigler (med større volum enn nikkeldiglene) ble benyttet for CaF₂ både pga. lavere tetthet enn de andre kjemikaliene, og at det skulle tørkes mer masse av CaF₂.

⁹ En mer korrekt måte å utføre dette på er å fortørke diglene først.

Temperaturprofil i rørovn

Temperaturprofilen til den elektriske rørovn som benyttes for forsøk med absorpsjon og desorpsjon av CO_2 ble bestemt for å finne den beste plasseringen av smeltdigelen. Det ønskes en temperaturgradient som gir høyest temperatur i bunnen av smelta for å unngå at det dannes et stagnert lag nederst (under punktet der temperaturen er høyest), men oppnås konveksjon og god blanding i hele smelta.

Det eksperimentelle oppsettet er identisk som ved absorpsjon og desorpsjon av CO_2 (se avsnitt 3.2.3), bortsett fra at det ikke tilføres gass fra toppen eller er smelte i smeltdigelen. Temperaturen måles med et termoelement (S-type) fra bunnen av smeltdigelen og oppover. Tre ulike posisjoner for smeltdigelen ble undersøkt. Figur 23 viser plasseringen av smeltdigelen i den posisjonen som benyttes i de senere forsøkene, med tilhørende temperaturprofil. Figuren illustrerer også det eksperimentelle oppsettet (detaljer gitt i Figur 40 og 42 i vedlegg A).



Figur 23: Temperaturprofil for rørovn benyttet ved absorpsjon og desorpsjon av CO_2 . Figuren til venstre viser posisjon for smeltdigelen i samme høyde som ved bestemmelse av denne temperaturprofilen, 31 cm under ovns overside. Figuren til venstre illustrerer også oppsettet ved bestemmelsen av denne temperaturprofilen.

Beregninger

Eutektisk NaF/CaF₂ består av 2/3 molandel NaF og 1/3 molandel CaF₂, som vist i faseagrammet for NaF og CaF₂ (vist i Figur 19a) [3]. Tilsvarende mol- og vektprosent ble beregnet ut fra denne observasjonen og de molare massene til NaF og CaF₂ (vist i Tabell 4). Resultatene er vist i Tabell 3.

Tetthetene til NaF og CaF₂ ved aktuelle temperaturer er gitt av likning (30) der a og b er konstanter gitt for hver av forbindelsene og T er temperaturen (i Kelvin) [8].

$$(30) \quad \rho = a - b T \cdot 10^{-3}$$

Smeltingene har en grunnflate på 21.24 cm², og masse per cm smeltehøyde kan dermed bestemmes. De beregnede tetthetene (sammen med tettheten til CaO) og massene er vist i Tabell 5.

Tabell 4: Egenskaper ved anvendte kjemiske forbindelser.
Kilde: HSC Chemistry [2].

	Molar masse (g/mol)	Smeltepunkt (°C) ved 1 atm.	Kokepunkt (°C) ved 1 atm.
NaF	41.988171	996	1704
CaF₂	78.0748	1418	2534
CaO	56.0774	2899	3500
CaCO₃	100.0872	1330	*
CO₂	44.0098	-56**	-78

* ikke oppgitt.

** CO₂ eksisterer ikke i væskefase ved atmosfærisk trykk. -56°C er den laveste temperaturen CO₂ kan finne seg i væskefase (ved 5.1 atm), se figur 4 [4].

**Tabell 3: Beregnet andel (mol% og vekt%)
NaF og CaF₂ i eutektisk NaF/CaF₂.**

	mol%	vekt%
NaF	66.67	51.82
CaF₂	33.33	48.18

Tabell 5: Beregnet tetthet og masse per cm smeltehøyde i smeltingen, for eutektisk NaF/CaF₂ både med og uten 10 vekt% CaO.

	Tetthet* (g/cm ³) ved temperaturene:			Masse per cm smeltehøyde (g)		
	850°C	900°C	950°C	850°C	900°C	950°C
NaF	1.888	1.855	1.822			
CaF₂	2.740	2.720	2.701			
CaO	3.3					
NaF/CaF₂	2.298	2.272	2.246	48.81	48.26	47.71
NaF/CaF₂ + 10 vekt% CaO	2.4			51		

* beregnet fra likning (30) der a og b er hhv. 2.635 og 0.665 for NaF, og 3.179 og 0.397 for CaF₂. Unntatt for CaO, hvor tettheten er oppgitt uten temperaturavhengighet til 3.25-3.38 g/cm³ [8].

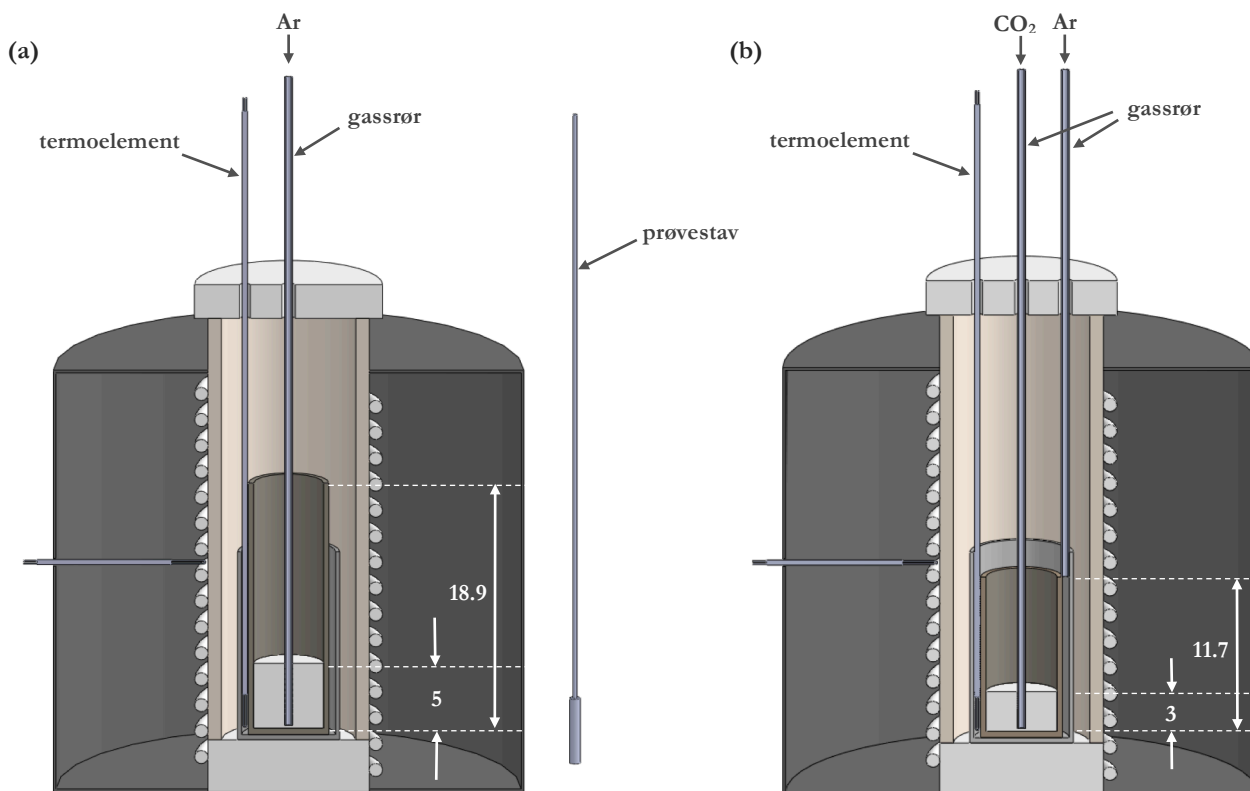
3.2.3 Eksperimentelt oppsett

Alle forsøkene er utført i åpne, elektriske rørovnere, under atmosfærisk trykk, i en væskefasereaktor/smeltedigel. Detaljer om de ulike komponentene og oppsettet benyttet i eksperimentene er gitt i vedlegg A.

Smelteprøver med kjent CaO eller CaCO₃-innhold

Det eksperimentelle oppsettet for uttak av smelteprøvene med kjent innhold av CaO eller CaCO₃ er vist i Figur 24 (hhv. a og b). I begge tilfeller benyttes en smeltedigel av nikkel, plassert i en digel av rustfritt stål for å forhindre søl i ovnen. Dignene er plassert i en elektrisk rørovn, på en bunn av varmeisolerende keramikk med et lag av aluminiumoksid (Al₂O₃) over for å suge opp eventuelt søl. Gassrør av nikkel benyttes for å boble gass gjennom smelta og oppnå god miksing og homogene prøver. Nikkel benyttes fordi dette materialet tåler de korrosive forholdene assosiert med saltmelter og høye temperaturer bra [40]. Ovnens er åpen, men har et løst lokk av varmeisolerende keramikk (og mineralull) for å redusere varmetapet og holde en jevn temperatur. Termoelementet som måler temperaturen i smelta (K-type) ble koblet til et digitalt termometer. Prøvestaven (for uttak av smelteprøver, vist uten for ovnen i figuren) er av rustfritt stål.

Ved uttak av CaO-prøvene ble det benyttet en høy smeltedigel (indre høyde 18.9 cm) og smeltehøyde på 5 cm. En inertgass bobles gjennom smelta. For CaCO₃-prøvene ble det benyttet en lav smeltedigel (indre høyde 11.7 cm) og en smeltehøyde på 3 cm. CO₂-gass bobles gjennom smelta, for å holde partialtrykket til CO₂ høyt og unngå dekomponering av karbonatet. Inertgass ble tilført på utsiden av smeltedigelen. Argon 4.0 benyttes som inertgass.



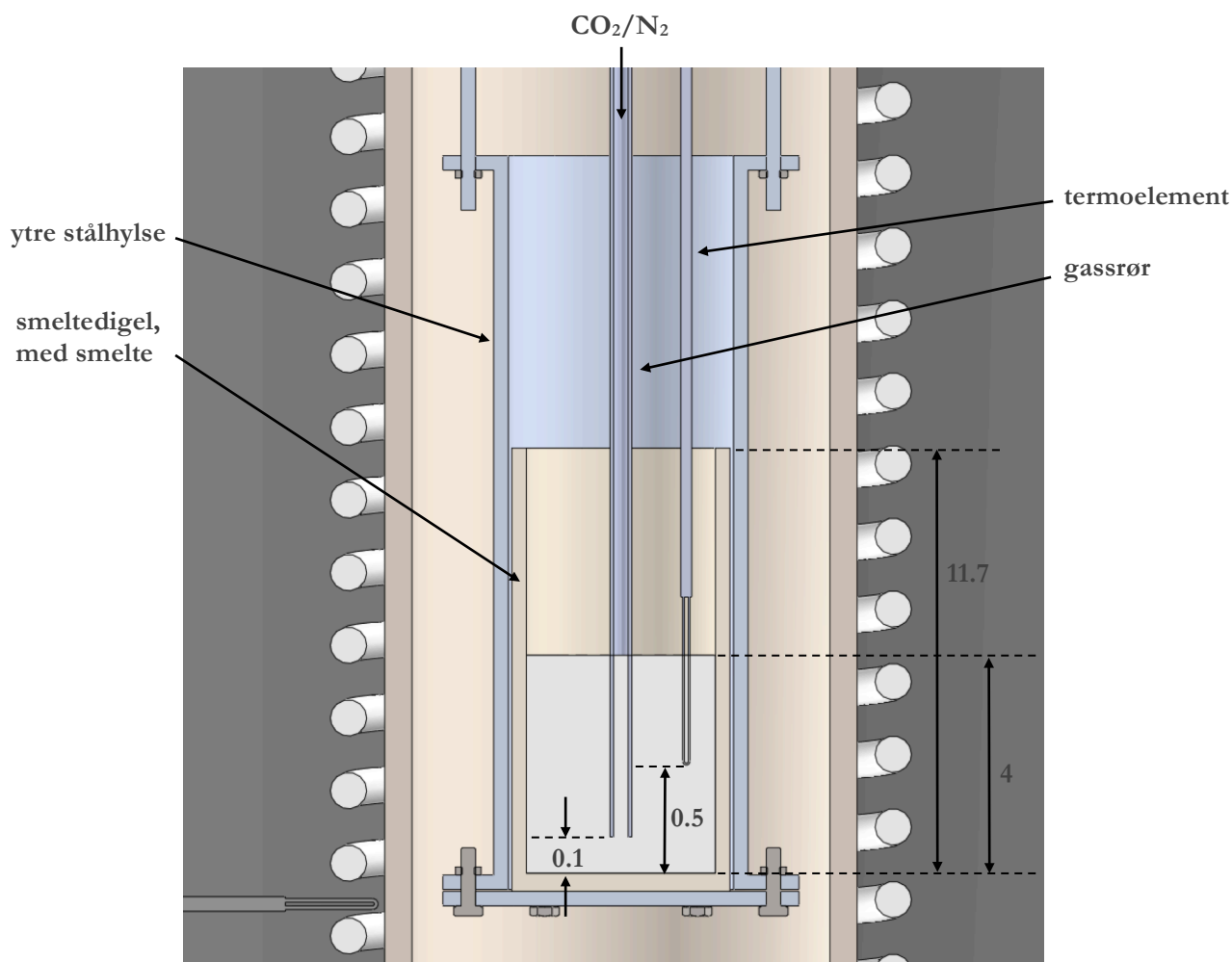
Figur 24: Eksperimentelt oppsett for uttak av smelteprøver av NaF/CaF₂ med kjent innhold av (a) CaO til venstre, og (b) CaCO₃ til høyre. Mål er gitt i cm. Flere detaljer kan sees i Figur 39 og 41 i vedlegg A.

Smelteprøver ved absorpsjon og desorpsjon av CO₂

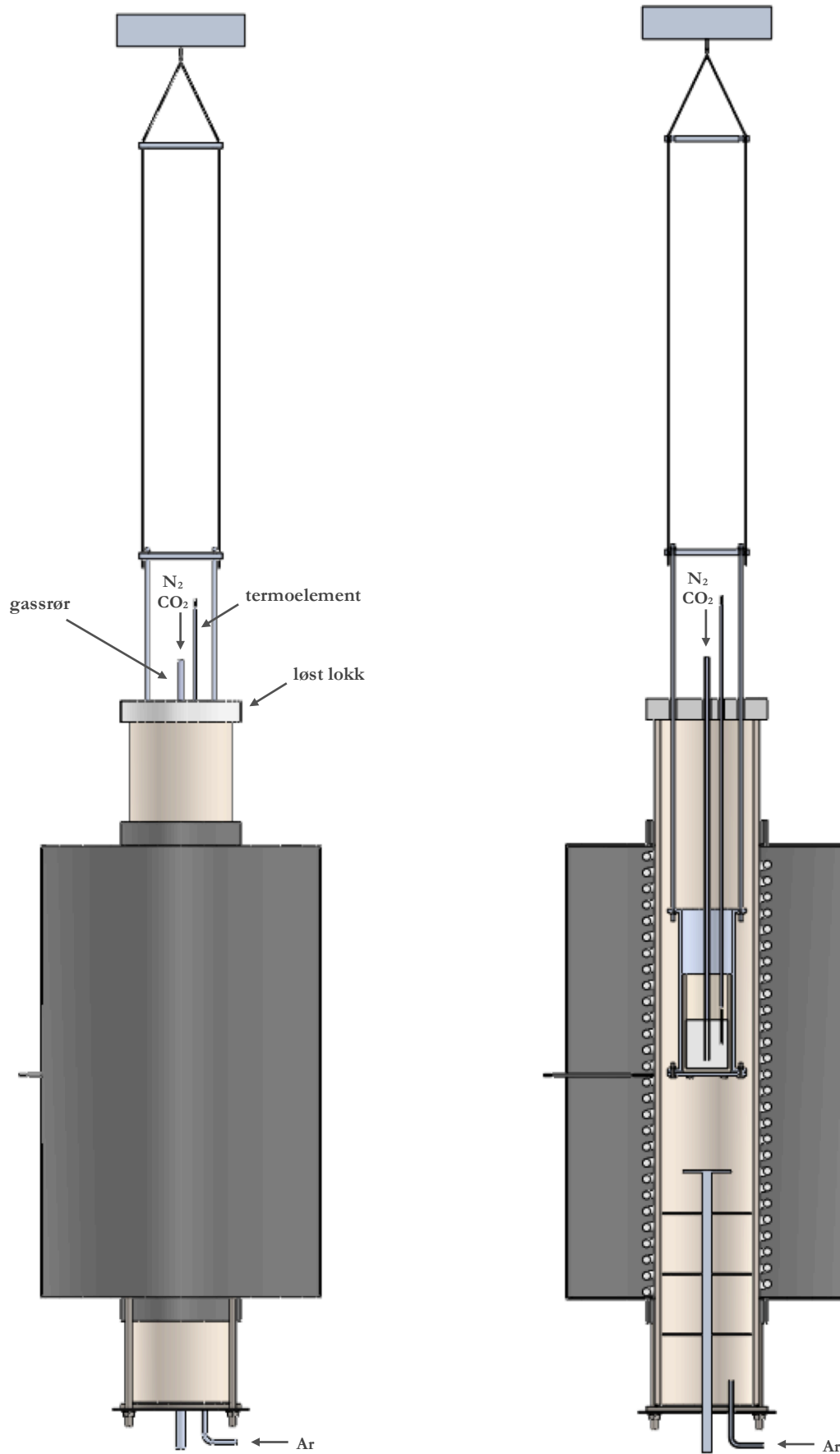
Det eksperimentelle oppsettet vist i Figur 25 og 26 er benyttet under absorpsjon og desorpsjon av CO₂, både ved uttak av smelteprøver og ved vektmålinger uten uttak av smelteprøver. Også her ble det benyttet en smeltedigel av nikkel (lav, indre høyde 11.7 mm), plassert i en ytre stålhylse. Stålhylsen henges opp i en vekt over ovnen, så den henger helt fritt inni ovnen. Det er svært viktig at dette (ytre hylse og oppheng) ikke kommer i kontakt med resten av oppsettet fordi det vil gi ustabile vektmålinger.

Under forsøket ble inertgass (argon) tilført kontinuerlig gjennom et gassrør i bunnen av ovnen (på utsiden av reaktoren/ytre stålhylse). Ovnens er åpen, men med et løst lokk av isolerende keramikk (med tilpassede åpninger for oppheng av stålhylsen, gassrør (av nikkel), og termoelement (S-type)). Lokket kan enkelt skyves til side ved uttak av smelteprøver. Gassrøret (for gassflow av N₂ og CO₂ gjennom eller over smelta) og termoelement er festet i et stativ plassert oppå ovnen, men dette er ikke vist i figuren. Smeltehøyde, og posisjonen til gassrør og termoelement er vist i Figur 25.

Måling av systemets masse (smelte, smeltedigel, ytre hylse og oppheng) blir kontinuerlig logget. Det blir også temperaturen inni ovnen og gassstrømmene gjennom strømingsregulatorene (N₂ og CO₂). Måledataene blir importert til LabView.



Figur 25: Detaljbilde for av oppsett ved absorpsjon/desorpsjon av CO₂. Viser smeltehøyde, og posisjon av gassrør og termoelement. Målene er gitt i mm.



Figur 26: Oppsett for absorpsjon/desorpsjon av CO₂. Flere detaljer er vist i Figur 40 og 42 i vedlegg A, samt i Figur 25 på forrige side.

3.2.4 Utførelse

Smelteprøver med kjent CaO og CaCO₃-innhold

Smelteprøvene må inneholde noen gram materiale for å kunne analyseres ved XRD, derfor er det ønskelig med høyest mulig smeltehøyde. I smeltet fase er saltenes tetthet ca. 3 ganger høyere enn i pulverform. Det gir en begrensning for smeltehøyden til maksimalt ca. 1/3 av digelens indre høyde. For CaO-prøvene ble den høye smeltedigelen benyttet, med en smeltehøyde på 5 cm, noe som tilsvarer ca. 250 g salt (eutektisk NaF/CaF₂). Den lave smeltedigelen ble benyttet for CaCO₃-prøvene, med en smeltehøyde på 3 cm, som tilsvarer ca. 150 g salt. På tross av lavere smeltehøyde ble denne lave digelen foretrukket pga. vesentlig enklere etterarbeid.

Det ble tatt ut fem smelteprøver med 0-10 vekt% CaO, og fem prøver med 0-24 vekt% CaCO₃, i eutektisk NaF/CaF₂. Prøvene ble laget ved følgende prosedyre:

Smeltedigel, med salt, plasseres i ståldigelen i bunnen av rørovn, som vist i Figur 24. Ovnens settpunkt stilles inn for å smelte og varme opp saltet til 850°C, som er den temperaturen prøvene tas ut ved. Inertgass (Ar, <3 l/min) tilføres på utsiden av smeltedigelen under oppvarmingen.

Når saltet har smeltet og temperaturen stabilisert seg kan uttak av prøvene starte. For CaO-prøvene senkes gassrøret med inertgass ned i smelta (som vist i Figur 24a), for å sørge for god miksing og homogen smelte. Tilsvarende, for CaCO₃-prøvene, senkes et gassrør med CO₂-gass (0.2 l/min) ned i smelta (ingen endring av argontilførselen, se Figur 24b).

Prøvene tas ut ved å dyppe prøvestaven ned i smelta (for bråstørket materiale). Etter noen få minutters avkjøling løsner prøven lett fra prøvestaven. Prøvestaven avkjøles i kaldt vann¹⁰. Prøvematerialet veies, og det beregnes hvor mye CaO eller CaCO₃ som må tilføres smelta for ønsket konsentrasjonen i neste prøve. Dette tilføres på toppen av smelta (vha. en trakt og et rør, av nikkel, indre diameter ca. 10 mm). Før neste prøve tas ut bobles gass gjennom smelta i 30 min. Tabell 6 viser oversikt over de produserte smelteprøvenes CaO/CaCO₃-konsentrasjon og masse.

Tabell 6: Smelteprøver med kjent konsentrasjon av CaO eller CaCO₃. Tabellen viser prøvens masse og konsentrasjon av CaO eller CaCO₃ i eutektisk NaF/CaF₂ for de prøvene som ble sendt til XRD.

Prøve nr:	Oksidprøver NaF/CaF ₂ /CaO					Karbonatprøver NaF/CaF ₂ /CaCO ₃				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Masse (g)	3.14	2.25	2.35	2.46	10.52	2.05	2.83	3.10	3.34	*
Konsentrasjon CaO eller CaCO ₃ (vekt%)	0	1	3	4.98	9.94	0	1.367	5.155	10.97	23.58

* prøvens masse ble ikke målt.

¹⁰ Det er svært viktig at det ikke er noe fuktighet igjen på prøvestaven når denne senkes ned i smelta fordi selv en ekstremt liten mengde kan gi en eksplosjonsartet reaksjon ved kontakt med den varme smelta.

Smelteprøver ved absorpsjon og desorpsjon av CO₂

For å produsere smelteprøver under absorpsjon og desorpsjon av CO₂ benyttes 10 vekt% CaO i NaF/CaF₂. Absorpsjonen utføres ved 830°C og desorpsjonen ved 910°C. CO₂ absorberes fra en simulert røykgass, med 0.5 l/min N₂ og 0.1 l/min CO₂. Desorpsjonen utføres under CO₂-atmosfære (P_{CO₂} nær 1), siden dette er tilfelle når en ren CO₂-strøm for lagring skal produseres ved post-combustion CO₂-fangst¹¹.

Totalt ble ca. 200 g salt og CaO benyttet, for 4 cm smeltehøyde (i lav smeltedigel). Smeltedigelen, med salt og oksid, plasseres i stålhylsen og henges opp i vekten (så den henger fritt inni ovnen) som vist i Figur 26¹².

Termoelement og gassrør plasseres over pulveret ved oppstart. Ovnens settpunkt stilles inn for å oppnå en smeltetemperatur på 830°C og inertgass tilføres fra bunnen av ovnen. Termoelementet senkes ned i smelta (ca. 5 mm over bunnen) når saltet har smeltet. En N₂-gassflow på 0.5 l/min startes før gassrøret senkes ned i smelta (ca. 1 mm over bunnen). Erfaringer underveis har vist at det ikke er gunstig å ha gassrøret så lavt, fordi det kan oppstå problemer med at gassrøret tetter seg. Det anbefales derfor å ha en avstand på 10 mm mellom digelbunnen og gassrøret. Absorpsjonen kan starte når temperaturen er stabil på 830°.

Prøvetakingen utføres som beskrevet over, forsøksvis uten å komme inntil noe av det som henger i vekten (unntatt smelta), for å unngå forstyrrelser av vektmålingene. Det ble tatt ut én prøve før absorpsjonen og deretter hvert 5. min fra CO₂-gassen ble startet (0.1 l/min, beholder N₂), til sammen 13 smelteprøver mens den simulerte røykgassen ble boblet gjennom smelta. Desorpsjonen forberedes ved å stanse N₂-gasstrømmen og endre ovnens settpunkt for å oppnå en smeltetemperatur på 910°C. Det ble tatt ut sju prøver mens temperaturen økte fra 884-920°C og deretter hvert 5. min for ytterligere fire prøver. Av disse ble det plukket ut totalt 10 prøver som ble sendt til XRD-analyse. Tabell 7 viser en oversikt over disse.

Tabell 7: Oversikt over smelteprøver tatt ut ved absorpsjon og desorpsjon av CO₂ i smelte av (ved start) NaF/CaF₂/10vekt%CaO. Tabellen viser prøvemasse, tidspunkt og temperatur ved uttak for de prøven som ble sendt til XRD.

Prøve nr:	Absorpsjonsprøver					Desorpsjonsprøver				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Masse (g)	*	2.92	2.32	2.53	1.57	1.64	1.75	1.85	1.78	1.56
Tid etter start av CO ₂ -gasstrøm (min)	0	15	30	45	61	-	-	-	-	-
Tid etter første des.prøve (mm:ss)	-	-	-	-	-	0	01:30	03:15	06:45	11:50
Temperatur i smelta ved uttak (°C)	829	833	832	832	831	884	891	902	911	920

* prøvens masse ble ikke målt.

¹¹ Som omtalt for Ca-looping er en annen mulighet å senke partialtrykket av CO₂ ved å tynne ut denne med en annen gass som enkelt lar seg separere ut i et etterfølgende prosessstrinn (for eksempel vanddamp). Men den muligheten undersøkes ikke i dette arbeidet.

¹² Vektmålingene som ble utført under absorpsjon/desorpsjon av CO₂ ble svært ustabile på grunn av feil ved det eksperimentelle utstyret.

3.2.5 XRD

Prøvene ble preparert ved å knuses tørt i en agatmorter, og kjørt som tørr prøve i et røtgendiffraktometer (Philips PW1730-1710), med et røntgenrør (PW2253/20) med Cu-anode. Røntgenstrålingens bølgelengde, fra Cu-anoden, etter filtrering gjennom et nikkelfilter, er på 0,1542 nm (1.542 Å). Prøven ble skannet over et 2θ -vinkelområde fra 15 til 70° [6, 41]. En tilbakemelding fra Leif Vidar Jakobsen, etter utført XRD, var at prøvene var litt små. Den minste prøven inneholdt så lite som 1.56 g materiale. Det anbefales å benytte en noe høyere smeltehøyde ved uttak av prøver for denne type analyse.

Røtgendiffraktogrammene ble analysert ved sammenlikning med mineraldata fra JCPDS (International Centre for Diffraction Data) [42, 43] og Mineralienatlas [44]. Mineraldataene er gitt i form av relativ intensitet I/I_1 for hver av d-verdiene til mineralet, der I_1 er den høyeste intensiteten i den reflekterte strålingen. Databehandlingen ble utført i Microsoft Excel.

3.3 MASSEENDRING VED ABSORPSJON OG DESORPSJON AV CO₂

3.3.1 Absorbent masse og absorpsjonsrate

Når CO₂ absorberes av CaO vil det dannes CaCO₃, som beskrevet av likevektsreaksjonen (12). Dermed øker massen. Ved fullstendig konvertering av CaO til CaCO₃ vil 1 mol CaO reagere med 1 mol CO₂. Ut fra de molare massene til CO₂ og CaO kan det vises at sammenhengen mellom tilført masse CaO og maksimalt absorbert masse CO₂ er gitt av likning (31):

$$(31) \quad m_{CO_2} = 0.785785 m_{CaO}$$

Under absorpsjon vil derfor 1 g CaO maksimalt (teoretisk) kunne absorbere 0.79 g CO₂.

Den maksimale absorpsjonsraten vil være den samme raten som CO₂ tilføres systemet med. Dette er igjen lik massestrømmen ut av strømningsregulatoren. Dermed kan den maksimale absorpsjonsraten \dot{m}_{CO_2} beregnes fra den ideelle gassloven, som vist i likning (32):

$$(32) \quad \dot{m}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2} M_{CO_2} = \frac{P \dot{V}_{CO_2} M_{CO_2}}{RT}$$

hvor P er trykket, T er temperaturen, og er \dot{V}_{CO_2} volumstrømmen ut av strømningsregulatoren. R er den universelle gasskonstanten¹³. Utgangstrykket på strømningsregulatoren er oppgitt til 1 bar ved 1.2 bar inngangstrykk. Temperaturen måles med et termometer på stedet, og volumstrømmen måles og logges kontinuerlig under forsøkene.

Ved P = 1 atm, T = 300 K, $\dot{V}_{CO_2} = 0.10$ l/min kan det beregnes en maksimal absorpsjonsrate på 0.18 g/min.

3.3.2 Eksperimentelt oppsett

Det samme eksperimentelle oppsettet som ved uttak av smelteprøver under absorpsjon og desorpsjon av CO₂ ble benyttet, som vist i Figur 25 og 26, og beskrevet over.

¹³ R = 0.08205 J/mol K (P i atm og \dot{V} i l/min) eller 8.314510 J/mol K (P i kPa og \dot{V} i m³/min). Kilde: Sonntag & Borgnakke (2007) [36].

3.3.3 Utførelse

Ekperimentet utføres på samme måte som ved uttak av smelteprøver under CO₂-absorpsjon og -desorpsjon, men selve prøvetakingen utelates.

Forsøket ble gjennomført tre ganger. De parameterne som varierte noe mellom de ulike eksperimentene var temperaturrene for absorpsjon og desorpsjon, og posisjonene til gassrør og termoelement. Disse variasjonene er oppsummert i Tabell 8, hvor detaljer for de ulike gjennomføringene vises. Data fra disse forsøkene ble behandlet i Microsoft Excel.

Naturlig CaF₂ ble benyttet, i stedet for puriss (har høyere tetthet i pulverform), i det andre og tredje forsøket. Dermed kunne mer pulver tilføres smeltingen. Totalt 300 g salt og oksid ble benyttet, noe som ga en smeltehøyde på 6 cm. Det andre av disse forsøkene ble til dels mislykket fordi gassrøret tettet seg.

Tabell 8: Oversikt over parametere for gjennomføringen av forsøk med CO₂-absorpsjon og desorpsjon ved 10 vekt% CaO i NaF/CaF₂ (uten uttak av smelteprøver).

Forsøk nr.	Smeltehøyde (cm)	Masse tilført (g)				Absorpsjon (gassstrøm: N ₂ 0.5 og CO ₂ 0.1 l/min)		Desorpsjon (gassstrøm: CO ₂ 0.1 l/min)		termoel. posisjon (cm)*
		NaF	CaF ₂	CaO	totalt	temperatur (°C)	gassrør posisjon (cm)*	temperatur (°C)	gassrør posisjon (cm)**	
1	4	93.28	86.72	20.01	200.01	830	0.1	910	***	0.5
2	6	139.92	130.08	30.00	300.00	850	0.1	950	3	0.5
3	6	139.91	130.08	30.00	299.99	850	1	950	3	3

* avstand fra bunnen av nikkeldigelen til den nederste enden av gassrøret eller termoelementet, når disse er senket ned i smelta.

** avstand fra bunnen av gassrøret til toppen av smelta, når gassrøret er plassert over smelta.

*** bobler CO₂ gjennom smelta, samme posisjon som under absorpsjonen.

4 RESULTATER OG DISKUSJON

4.1 XRD-ANALYSE

Hver smelteprøve resulterte i ett røntgendiffraktogram (totalt 20). Intensitetstoppene i disse sammenliknes med mineraldata for å identifisere de ulike fasene som er tilstede. Mineraldata for NaF (villiaumite), CaF₂ (fluorite), CaO (lime), CaCO₃ (kalsitt, aragonitt, vaterite), Na₂CO₃ (natrite), Ca₂F₂CO₃ (brenkite), Na₂Ca(CO₃)₂ (natrofairchildite, nyerereite) og Na₂Ca₂(CO₃)₃ (shortite) er undersøkt. Datakort for disse mineralene er inkludert i vedlegg B¹⁴, sammen med plot av diffraksjonsdataene (relativ intensitet mhp. 2θ).

Analysen er kvalitativ og vil i tillegg fokusere på trender i den kvantitative utviklingen. Kvantitative undersøkelser av røntgendiffraktogrammer krever en svært nøyaktig og lik prøvepreparering, med blant annet samme prøvetykkelse og kornstørrelse. På grunn av ulike mengder prøvemateriale, og tørrprepareringen, var ikke dette mulig for disse prøvene.

NaF og CaF₂ er identifisert i alle røntgendiffraktogrammene. Disse identitetstoppene er tydelige og i god overensstemmelse med mineraldataene. Et gjennomgående avvik er imidlertid at den, i følge mineraldataene, høyeste CaF₂-intensitetstoppen er lavere enn den nest høyeste (hhv. 100 og 92% relativ intensitet i følge mineraldataene).

To lavere, topper som er tilstede for alle prøvene, men ikke stemmer med plottene av diffraksjonsdata for noen av de vurderte mineralene, er funnet ved 2θ på ca. 32.8° (d = 2.73 Å) og 34.9° (d = 2.57 Å). Den første av disse skyldes CaF₂, men er ikke inkludert i den grafiske fremstillingen av mineraldataene til CaF₂ (pga. relativ intensitet <1%). Den andre toppen er ikke identifisert, men kan også skyldes en lavere intensitetstopp (ikke oppgitt i mineraldataene) for NaF eller CaF₂, siden denne toppen er tilstede i alle diffraktogrammene. I prøvediffraktogrammene er den relative intensiteten for denne toppen på 0.50-0.93%¹⁵.

¹⁴ Natrite, Na₂CO₃, er et mineral som ble funnet for første gang i 1982, og er ekstremt sjeldent fordi det raskt hydrerer til thermonatrite/krystallsoda (Na₂CO₃ · H₂O). Na₂CO₃ er ikke inkludert i JCPDS Mineral Powder Diffraction File, Data Book, fra 1980 eller 1986 [42,43]. Diffraksjonsdata for dette mineralet er hentet fra Mineralienatlas.de [44].

¹⁵ Funnet for hhv. prøve nr. 1-8, 11 og 12. For de øvrige prøvene dekkes denne toppen av andre sterkere refleksjoner.

4.1.1 Prøver med kjent CaO og CaCO₃-innhold

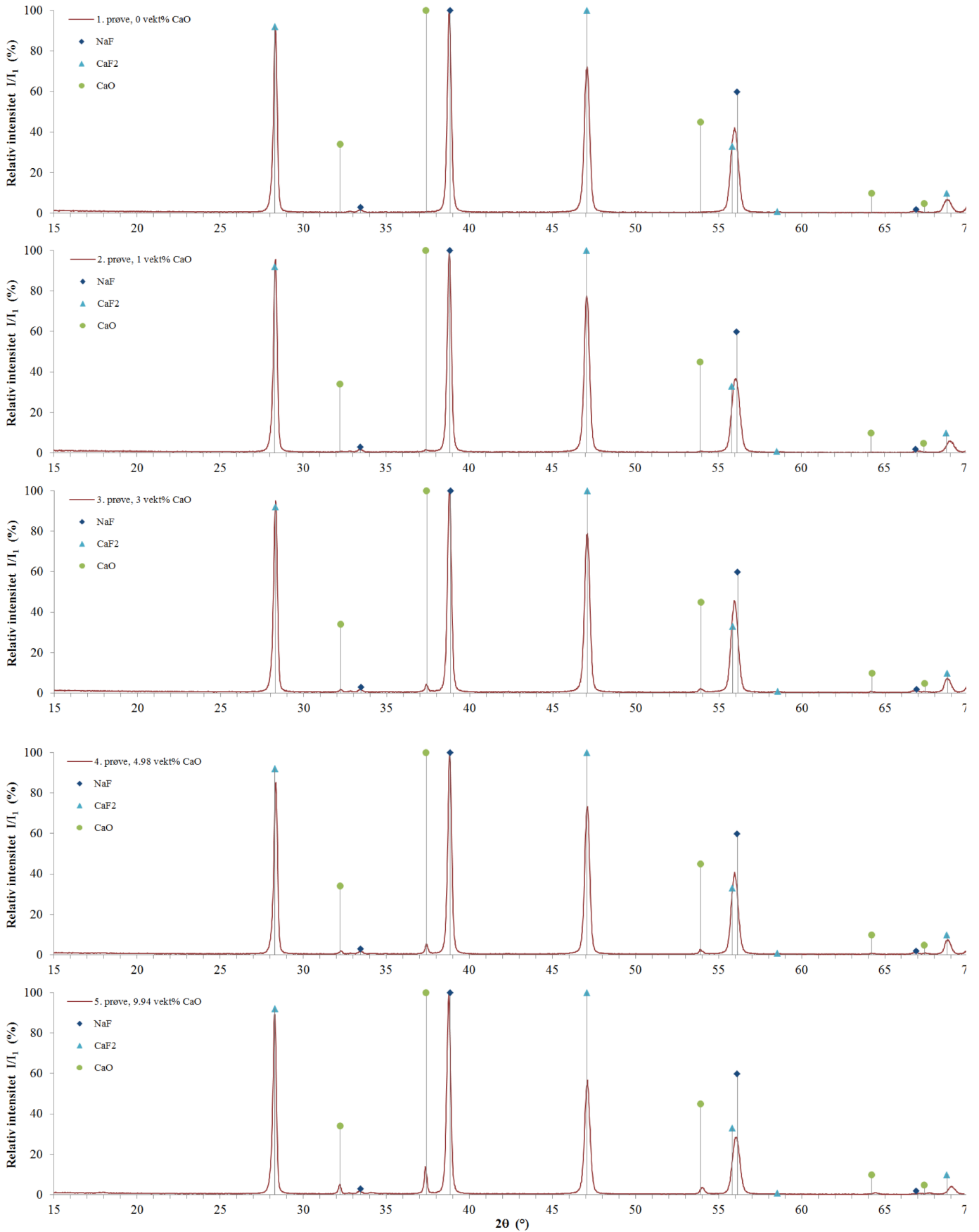
Oksidprøvene (0-10 vekt% CaO tilsatt)

Røntgendiffraktogrammene for prøve nr. 1-5, med 0-10 vekt% CaO i eutektisk NaF/CaF₂, er vist i Figur 27 og 28. Den relative intensiteten er begrenset til 10% i Figur 28 for å vise de lavere intensitetstoppene. Det observeres, som forventet, at det vokser frem tydelige intensitetstopper for CaO når konsentrasjonen av CaO øker. Samtidig er NaF- og CaF₂-toppene relativt stabile.

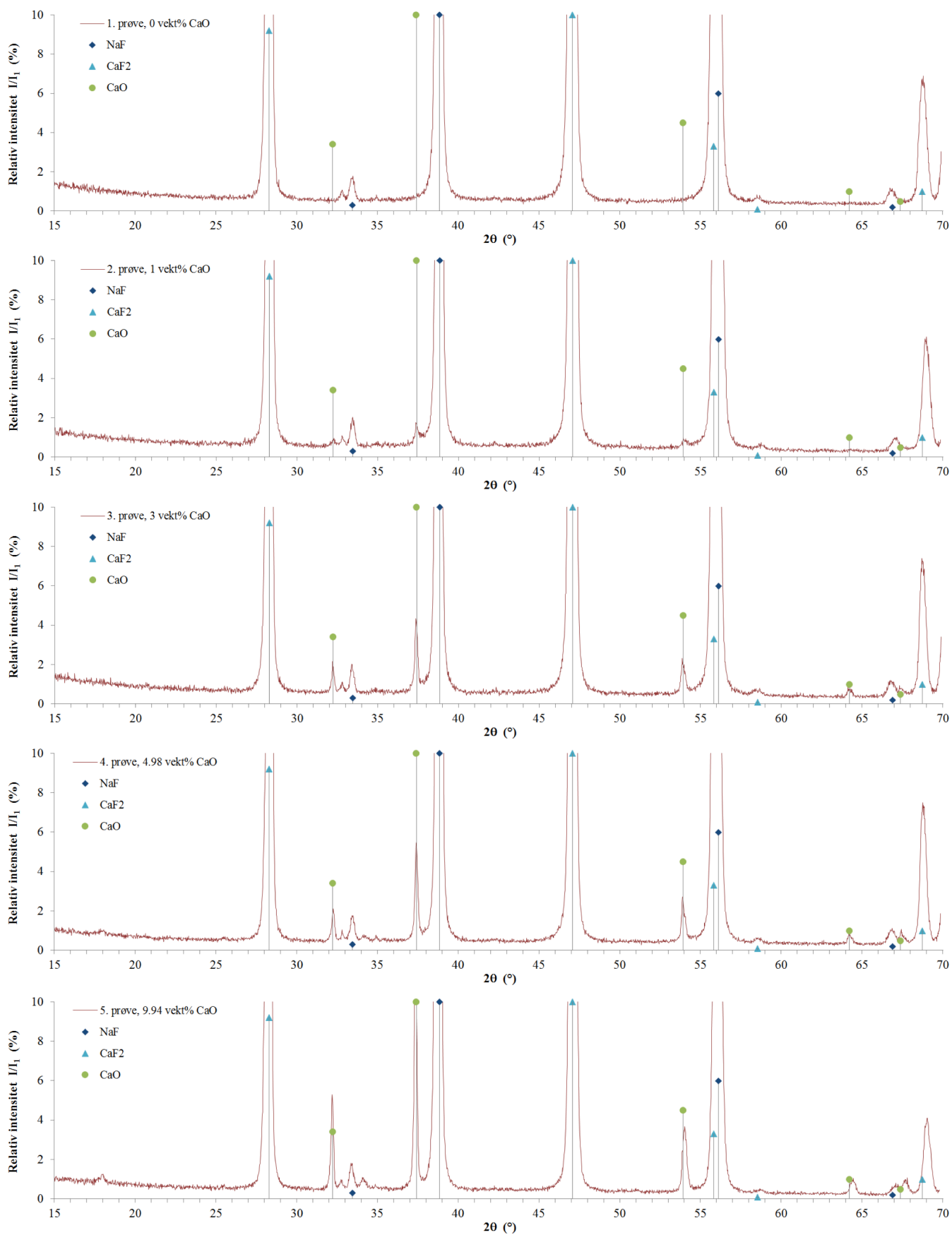
Røntgendiffraktogrammet for prøve nr. 1, med 0 vekt% CaO, altså kun NaF og CaF₂, ble byttet ut med diffraktogrammet fra den identiske smelteprøven nr. 6 (med 0 vekt% CaCO₃ i NaF/CaF₂). Dette skyldes en ekstremt høy intensitetstopp (høyeste NaF), som det ikke er funnet noen forklaring på, men betraktes som en målefeil.

En lav intensitetstopp som ikke er identifisert, ved $2\theta = 34.1^\circ$ ($d = 2.63 \text{ \AA}$), er tilstede for prøve nr. 4 og 5 (hvor konsentrasjonen av CaO er høyest). Den relative intensiteten for disse er på hhv. 0.81 og 1.1%. Denne toppen er også tilstede i diffraktogrammet til prøve nr. 11, med 10 vekt% CaO (absorpsjonsprøve, for CO₂-gassen er startet). Prøve nr. 5 og 11 er imidlertid tilnærmet like, siden de inneholder omtrent samme CaO-konsentrasjon. Det kan derfor være at denne intensitetstoppen skyldes en CaO-refleksjon som ikke er tatt med i mineraldataene pga. lav relativ intensitet (beregnet til 0.15, 0.08 og 0.06 for hhv. prøve 4, 5 og 11, ift. de ulike diffraktogrammenes sterkeste CaO-refleksjon).

De fasene som er tilstede er altså identifisert som NaF, CaF₂ og CaO. Det er ikke observert noe som tyder på at det har skjedd noen kjemiske reaksjoner mellom disse forbindelsene.



Figur 27: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 1-5, oksidprøvene, med 0-10 vekt% CaO i eutektisk NaF/CaF₂. Sammen med diffraktogrammene vises mineraldata for NaF, CaF₂ og CaO, som er de identifiserte fasene.

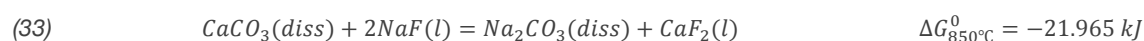


Figur 28: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 1-5 (samme som i Figur 27), hvor de lavere intensitetstoppene vises (maks. 10% relativ intensitet).

Karbonatprøvene (0-24 vekt% CaCO₃ tilsatt)

Røntgendiffraktogrammene for prøve nr. 6-10, med 0-24 vekt% CaCO₃ i eutektisk NaF/CaF₂, er vist i Figur 29 og 30. I Figur 30 vises de lavere intensitetstoppene, med relativ intensitet opp til 10%.

Når konsentrasjonen av CaCO₃ øker observeres det stadig tydeligere intensitetstopper som er i god overensstemmelse med mineraldata for Na₂CO₃ (natrite). Samtidig endres forholdet mellom NaF og CaF₂. Trenden er at NaF reduseres, mens CaF₂ øker. Dette funnet kan forklares ved at det skjer en kjemisk reaksjon i smelta der CaCO₃ reagerer med NaF og danner Na₂CO₃ og CaF₂. Den kjemiske likevekten for denne reaksjonen er vist i likning (33) [2]:

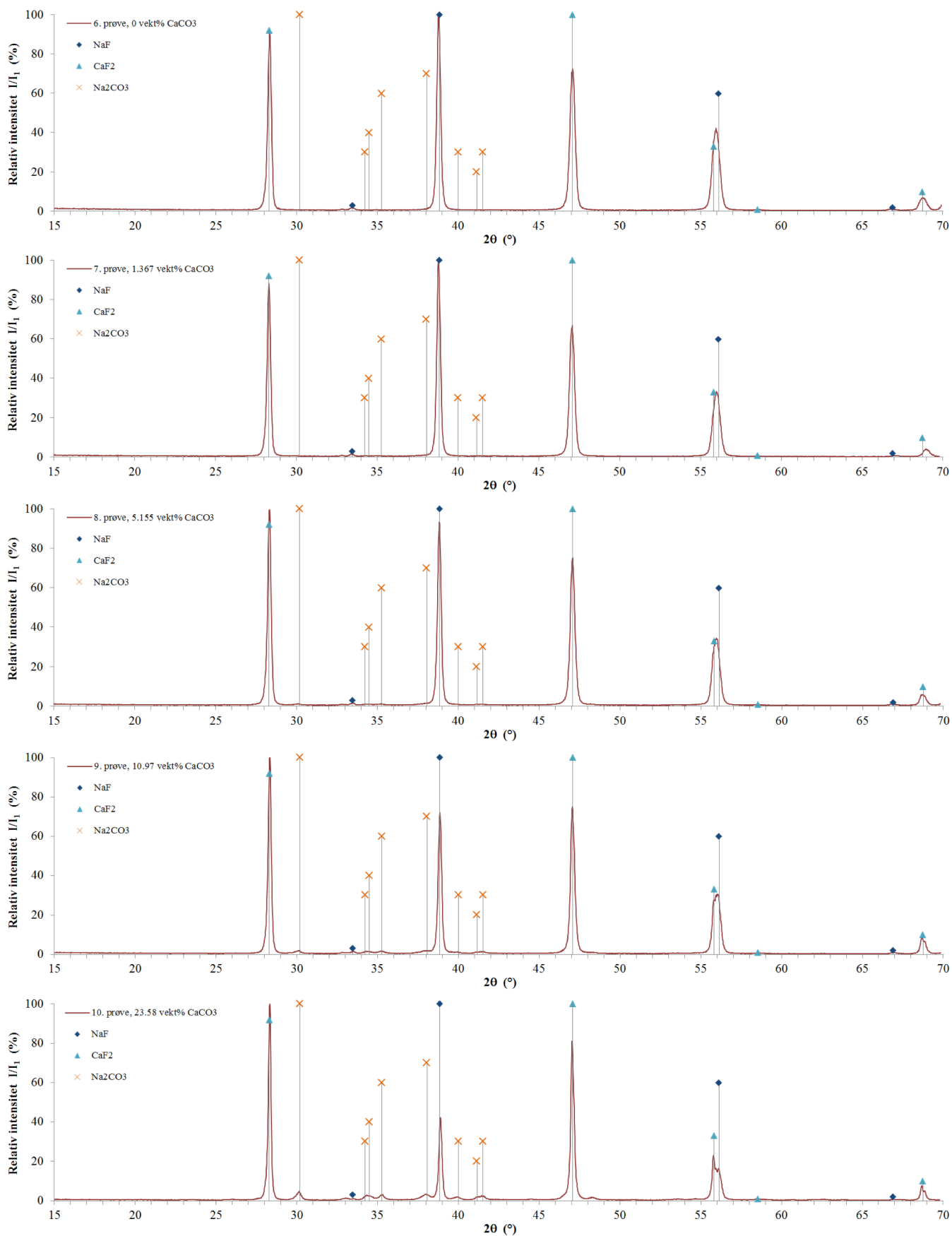


Prøve 10 viser flere lave, men tydelige, intensitetstopper som ikke er identifisert. Disse oppstår ved $2\theta(\text{d})$ på $26.1^\circ(3.42 \text{ \AA})$, $33.1^\circ(2.73 \text{ \AA})$, $44.6^\circ(2.03 \text{ \AA})$, $48.3^\circ(1.89 \text{ \AA})$, $53.5^\circ(1.71 \text{ \AA})$, $54.6^\circ(1.68 \text{ \AA})$, $60.6^\circ(1.53 \text{ \AA})$, og $62.6^\circ(1.49 \text{ \AA})$. Refleksjonen ved 48.3° er den sterkeste av disse, men alle refleksjonene er svakere enn de som er identifisert for Na₂CO₃.

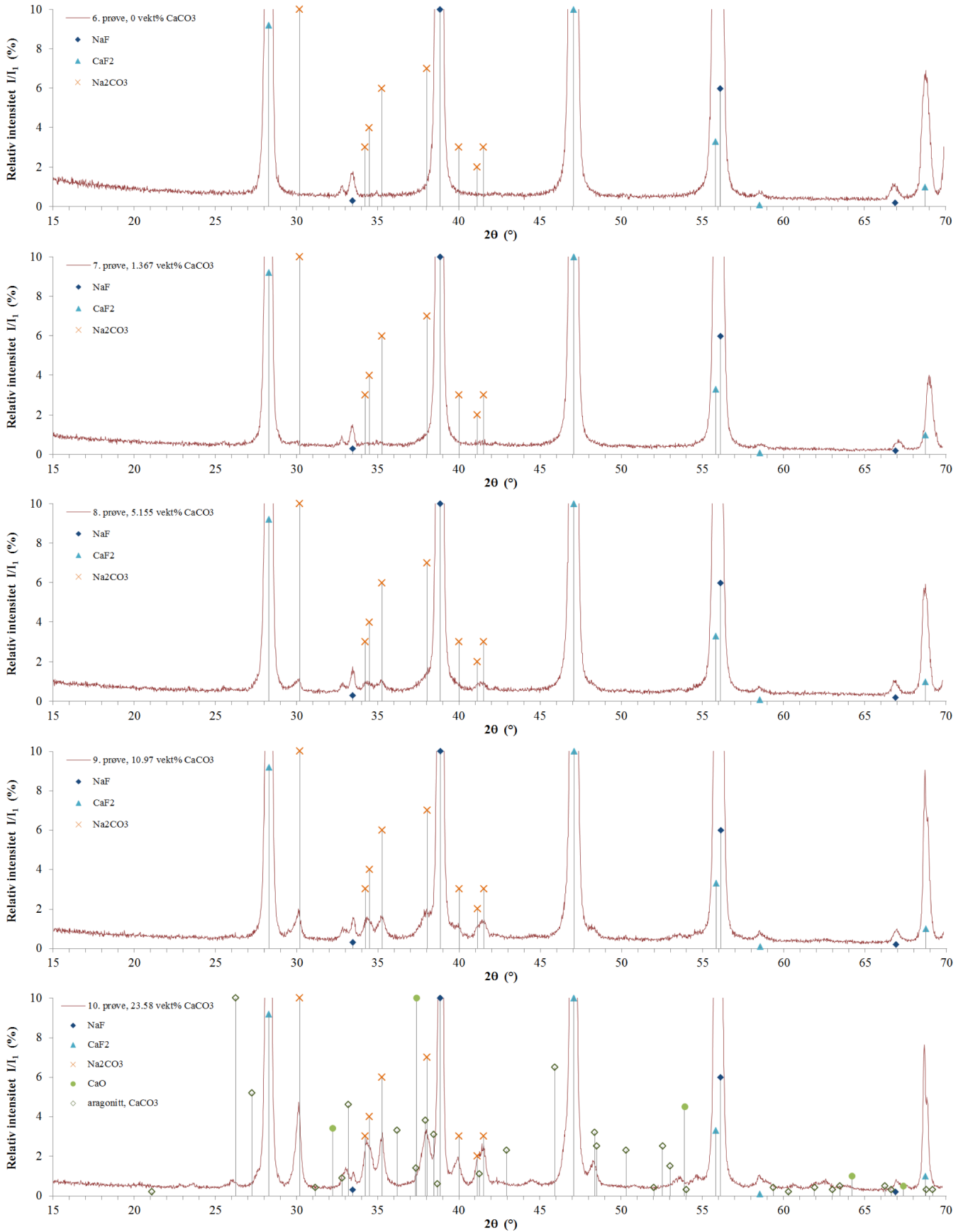
Disse intensitetstoppene kan muligens stamme fra Na₂CO₃ selv om de ikke er gitt i mineraldataene. Mineraldataene for Na₂CO₃ var ikke oppgitt i "Mineral Powder Diffraction File" av JCDPS fra 1980 eller 1986 [42], men ble funnet på Mineralienatlas [44], som er en mineraldatabase som er tilgjengelig på internett. Mineraldataene for Na₂CO₃ er oppgitt med relative intensiteter rundet av til nærmeste tier (se vedlegg B). Det kan ha ført til at de nevnte refleksjonene har blitt ekskludert.

En annen mulighet er at disse intensitetstoppene stammer fra CaCO₃ som ikke er konvertert til Na₂CO₃. Sammenlikning med mineraldata for kalsitt, aragonitt og vaterite er utført. Data for kalsitt og vaterite stemte ikke overens med disse toppene. En del av intensitetstoppene sammenfaller imidlertid ganske bra med refleksjoner fra aragonitt (bl.a. ved 26.1 , 33.1 og 48.3°), men aragonitt har også oppgitt refleksjoner som ikke vises i diffraktogrammet. Dessuten er den høyeste refleksjonen for aragonitt en av de lavere av de nevnte toppene. Derfor er det sannsynligvis svært lite eller ingen CaCO₃ tilstede i prøvene. Mineraldata for aragonitt er inkludert i Figur 30 (for prøve nr. 10).

Felles for alle de uidentifiserte intensitetstoppene er at de blir sterkere jo mer CaCO₃ ble tilsatt. Om de skyldes refleksjoner fra Na₂CO₃ eller CaCO₃ er usikkert, men de er alle lavere enn de identifiserte toppene. Det kan selvfølgelig være at noen av toppene skyldes Na₂CO₃ og andre CaCO₃, og også at enkelte av disse sammenfaller og forsterker hverandre.



Figur 29: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 6-10, karbonatprøvene, med (fra øverst til nederst) 0, 1.367, 5.155, 10.97 og 23.58 vekt% CaCO₃ i NaF/CaF₂. Sammen med diffraktogrammene vises mineraldata for NaF, CaF₂ og Na₂CO₃ som er identifisert i prøvene.



Figur 30: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 6-10 (samme som i Figur 29), hvor de lavere intensitetstoppene vises (maks. 10% relativ intensitet). I det nederste diffraktogrammet (for prøve nr. 10) er mineraldata aragonitt (CaCO_3) inkludert, i tillegg til mineraldata for NaF , CaF_2 og Na_2CO_3 .

4.1.2 Prøver fra absorpsjon og desorpsjon av CO₂

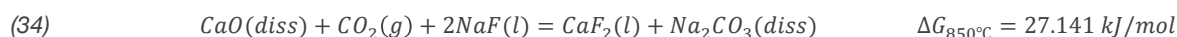
Temperatur, masseendring og gassflow (CO₂ og N₂) under uttak av absorpsjon- og desorpsjonsprøvene er vist i Figur 43, i vedlegg C. Målingene av systemets masse var svært ustabile. Dette skyldes feil ved måleutstyret. Derfor er ikke masseendringen til systemet vurdert i dette eksperimentet.

Absorpsjonsprøvene

Røntgendiffraktogram for prøve nr. 11-15, tatt ut under absorpsjon av CO₂ i smeltet NaF/CaF₂ med 10 vekt% CaO, er vist i Figur 32 og 33. Figur 33 viser de lavere intensitetstoppene, med relativ intensitet opp til 10%.

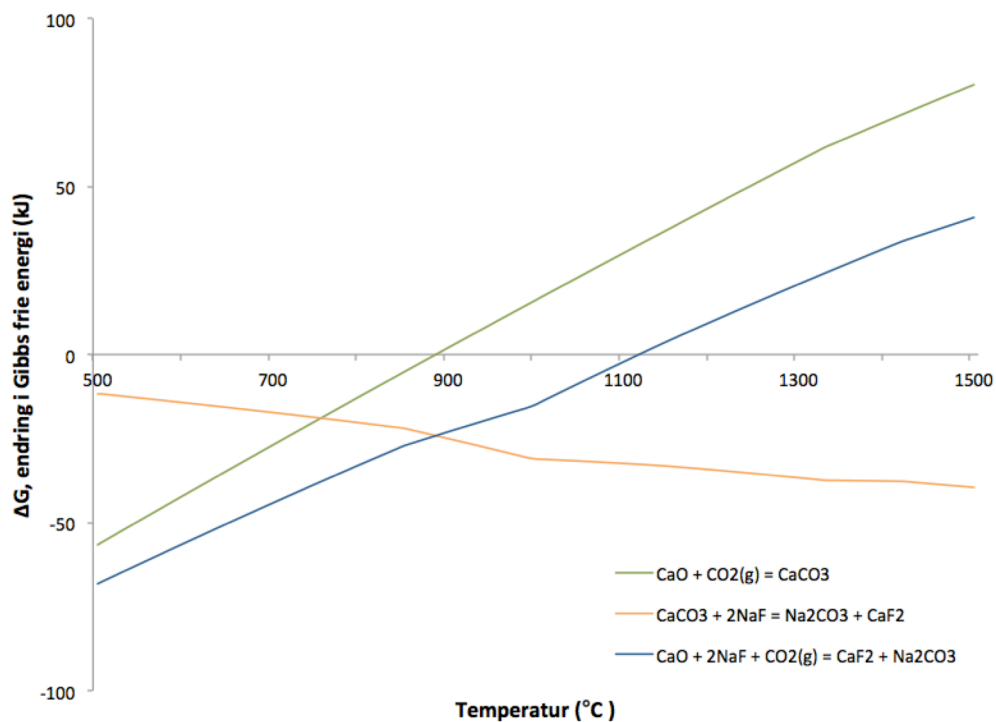
Prøve nr. 11 ble tatt ut før absorpsjonen startet (inneholder 10 vekt% CaO i NaF/CaF₂). For denne prøven observeres, på samme måte som for prøve nr. 2-5, tydelige refleksjonene fra CaO i tillegg til NaF og CaF₂. I de neste prøvene avtar intensiteten til CaO-toppene, til de er helt forsvunnet i prøve nr.15. Det kan tyde på at all CaO har blitt konvertert (til CaCO₃ og deretter til Na₂CO₃) ved absorpsjon av CO₂. Samtidig som dette skjer vokser Na₂CO₃-refleksjonene tydelig fram, og forholdet mellom NaF og CaF₂ endrer seg, på samme måte som for karbonatprøvene (nr. 7-10). De samme lavere, uidentifiserte intensitetstoppene dukker opp her, som for prøve nr. 9 og 10.

Dette bekrefter funnene fra de to foregående prøveseriene. CaO reagerer ikke med saltet, men CaCO₃ (nå dannet ved absorpsjon av CO₂) reagerer med NaF og danner Na₂CO₃ og CaF₂. Absorpsjon av CO₂ ser ut til å være vellykket, og indikerer at CaO vil konvertere tilnærmet fullstendig til CaCO₃. Totalreaksjonen for systemet under absorpsjonen kan oppsummeres i likevekt (34) [2]:



Termodynamisk modellering av endring i Gibbs frie energi, ΔG , mhp. temperaturen i systemet, for reaksjon (12), (33) og (34) er vist i Figur 31 [2]. Modelleringen viser at ΔG er negativ for reaksjon (33) for alle aktuelle temperaturer, og blir mer negativ jo høyere temperaturen blir. Det betyr at tendensen til å danne Na₂CO₃ fra CaCO₃ øker med temperaturen. For totalreaksjonen (34) er ΔG negativ opp til ca. 1120°C¹⁶, men blir positiv ved høyere temperaturer. Dette påvirker desorpsjonsbetingelsene for prosessen, som må utføres ved temperaturer over ca. 1120°C i dette saltet.

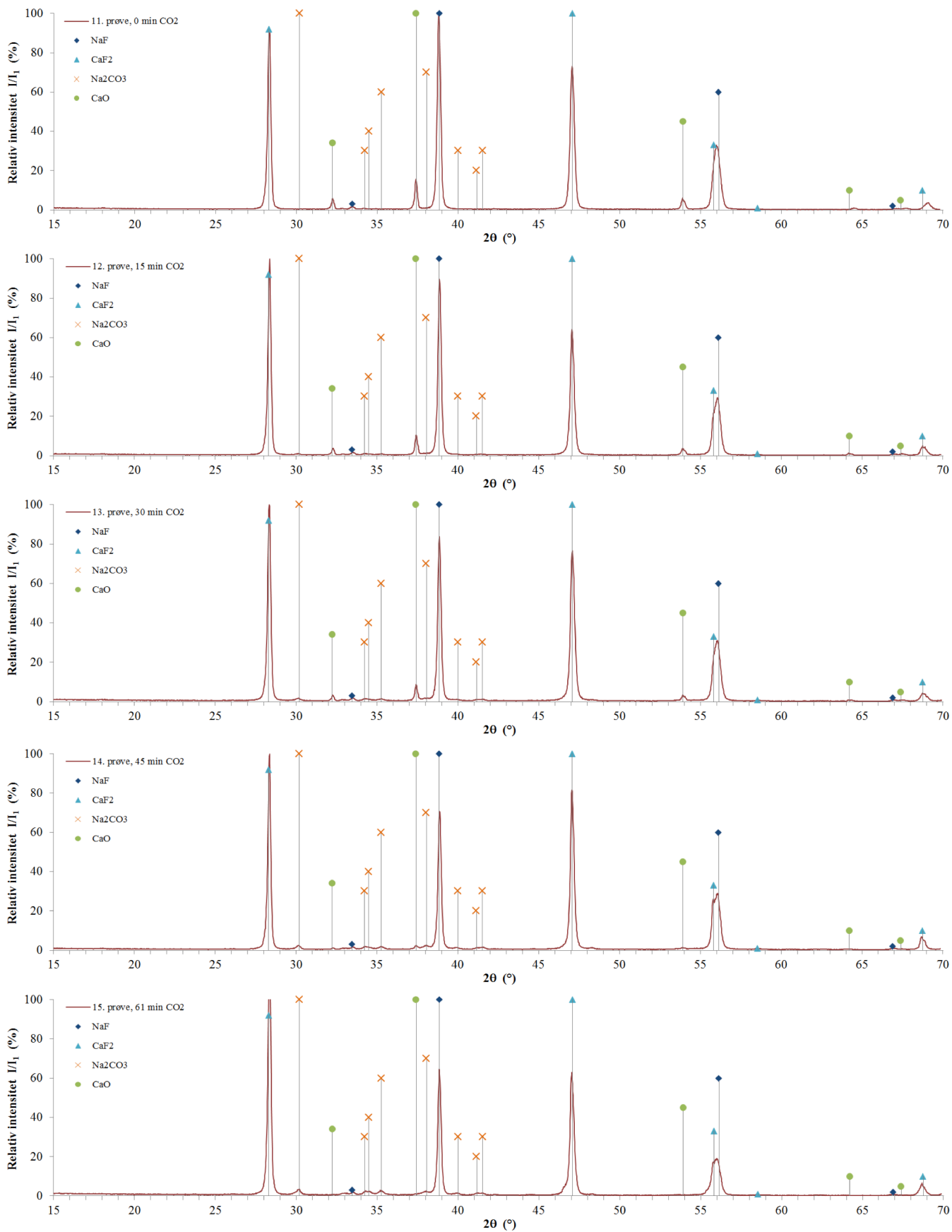
¹⁶ Funnet at $\Delta G=0$ for reaksjoeaksjon (34) ved 1119°C fra termodynamiske data [2].



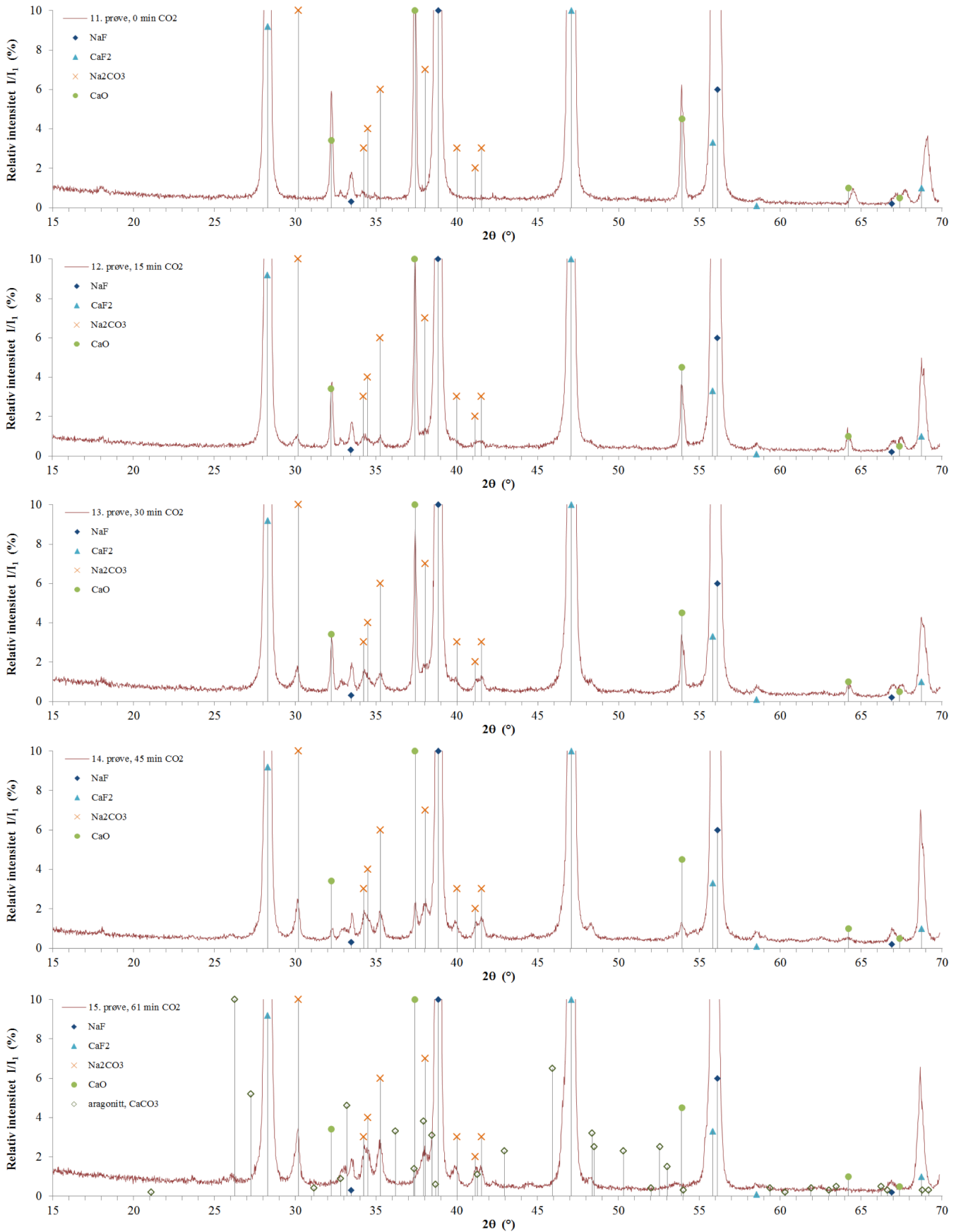
Figur 31: Endring i gibbs frie energi, ΔG , ved ulike temperaturer for de to kjemiske likevektene som foregår, vist i likning (1) [grønn], og (33) [oransje], samt totalreaksjonen (34) [blå]. Grafene er fremstilt ved termodynamisk modellering [2].

En bemerkning: diffraktogrammet for prøve nr. 15 har en ekstremt høy CaF_2 -topp ved 2θ på 28.3° . Det er ikke funnet noen forklaring på dette, og det antas at det skyldes en målefeil. Dette er den høyeste toppen i diffraktogrammet, og påvirker derfor skaleringen av diffraktogrammet (plottet som relativ intensitet). Forholdet mellom høyeste CaF_2 -topp og høyeste NaF -topp i diffraktogrammene for prøve 11-14, er hhv. 0.92, 1.12, 1.20 og 1.41 (men hele 2.17 for prøve nr. 15). Det antas at forholdet mellom disse toppene vil følge den samme trenden (lineær)¹⁷, og beregnes til 1.55 for prøve nr. 15. Diffraktogrammet til prøve 15 ble tilpasset dette.

¹⁷ Plottet $y = I_{1,\text{CaF}_2}/I_{1,\text{NaF}}$ mhp. prøvenr. x (11-14), og hentet fram en lineær trendlinje for disse punktene ($y = 0.1554x - 0.78$). Prøve nr. 15 ga derfor forholdet $y = 1.55$.



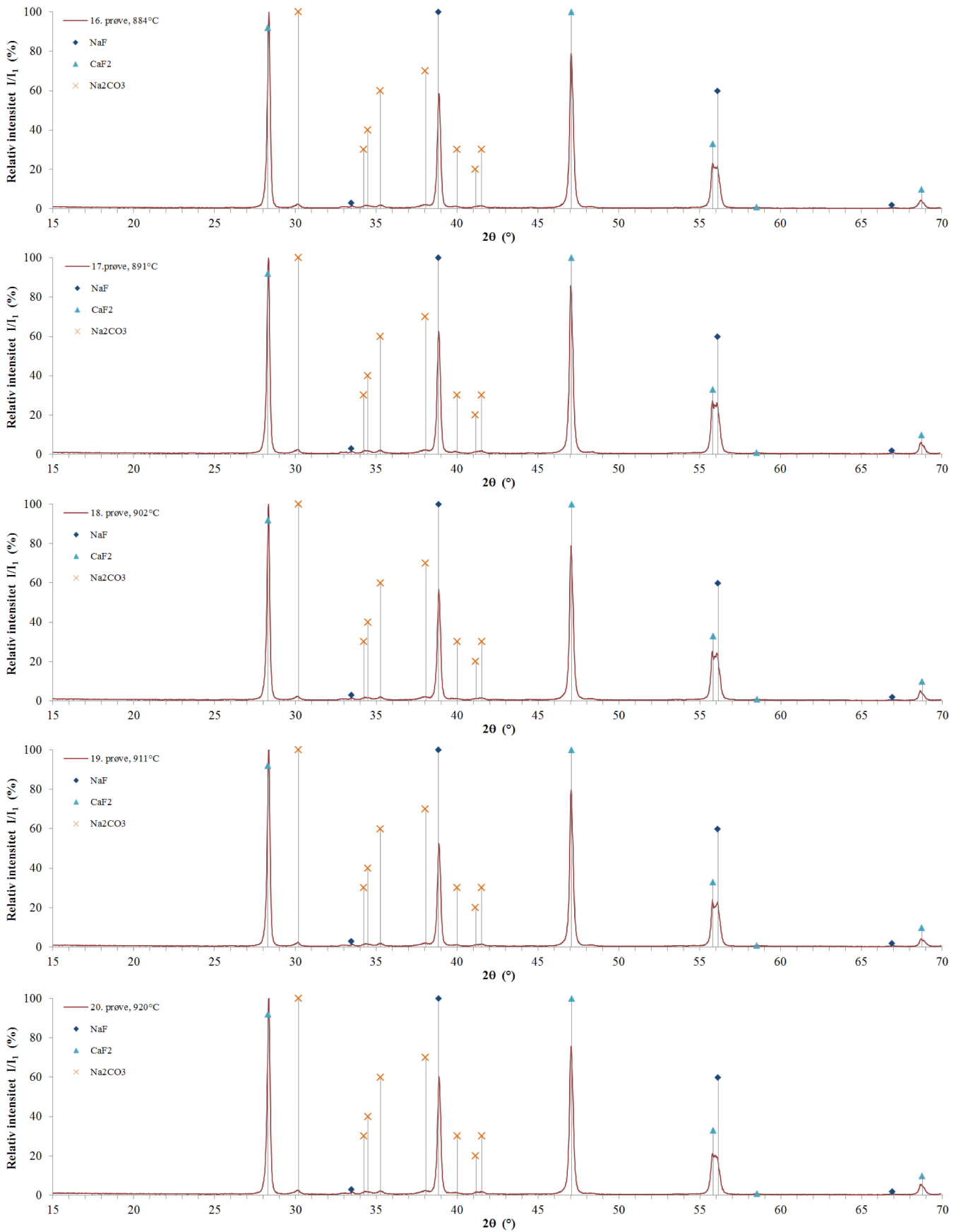
Figur 32: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 11-15, tatt ut under absorpsjon av CO₂ i saltsmelte av NaF/CaF₂ +10vekt% CaO, tatt ut (fra øverst til nederst) 0, 15, 30 og 61 min etter start av CO₂-gasstrøm. De identifiserte fasene er NaF, CaF₂, CaO og Na₂CO₃, og mineraldata for disse er vist i diffraktogrammene.



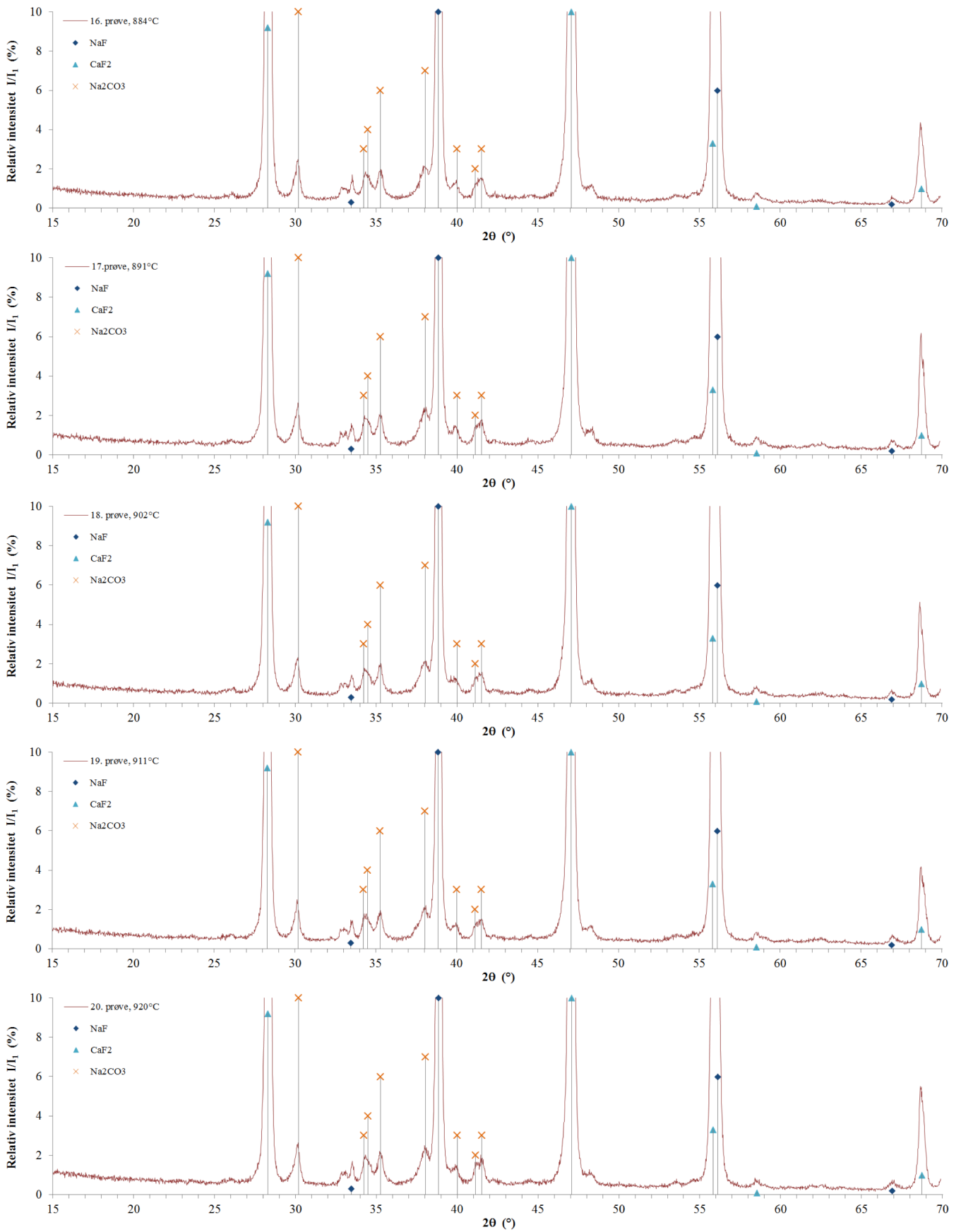
Figur 33: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 11-15 (samme som i Figur 32), med maksimum relativ intensitet på 10% for å vise de lavere intensitetstoppene. I diffraktogrammet for prøve nr. 15, tatt ut etter 61 min. med CO_2 -gasstrøm, vises også mineraldata for aragonitt (CaCO_3).

Desorpsjonsprøvene

Som resultatene over peker mot vil det ikke foregå noen desorpsjon av CO₂ under betingelsene de siste prøvene (nr. 16-20) ble tatt ut ved. Dette gjenspeiles også i røtgendiffraktogrammene fra disse prøvene, som vises i Figur 34 og 35. Diffraktogrammene fra disse prøvene, som er tatt ut ved 884-920°C, viser ingen vesentlige endringer. Dette tyder på at det ikke foregår noen kjemiske reaksjoner mens temperaturen stiger. Smelta består hele tiden av de samme forbindelsene som da CO₂-absorpsjonen var fullført. Det ser ikke ut til at CO₂ desorberes. Dette bekrefter funnene over.



Figur 34: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 16-20. Disse ble tatt ut mens temperaturen stiger fra 884-920°C under CO₂-atmosfære, etter CO₂-absorpsjon (i NaF/CaF₂ med 10 vekt% CaO). Prøvene ble tatt ut (fra øverst til nederst) ved 884, 891, 902, 911 og 920°C, hhv. 0, 1:30, 3:15, 6:45 og 11:50 etter uttak av den første av disse prøvene. Mineraldata for NaF, CaF₂ og Na₂CO₃ er inkludert.



Figur 35: Røntgendiffraktogram for prøve nr. 16-20 (samme som i Figur 34), med maksimalt 10% relativ intensitet for å vise de lavere intensitetstoppene.

4.2 TGA VED ABSORPSJON OG DESORPSJON AV CO₂

Masseendring under absorpsjon og desorpsjon av CO₂, i smeltet NaF/CaF₂ med 10 vekt% CaO, ble undersøkt i tre eksperimenter. Det må bemerkes at gjennomføringen av disse ikke ble utført 100% korrekt, og det legges derfor ikke like stor vekt på disse resultatene som resultatene fra XRD-prøvene. Et annet viktig punkt er at de foregående resultatene ikke var kjent da disse forsøkene ble utført. Derfor ble desorpsjonen forsøkt utført ved 910-950°C. Alle rater for masseendring er funnet ved lineær regresjon i det aktuelle området av grafen. Forsøkene er vist grafisk i Figur 36 til 38, hvor stiplede linjer markerer ulike eksperimentelle punkter som beskrives nærmere under.

Eksperiment nr.1

Eksperiment nr.1 er vist grafisk i Figur 36, og oppsummert i Tabell 9.

N₂-gassflow ble startet ved (a) og gassrøret senket ned i smelta ved (b). Før dette observeres en svak masseøkning (med en rate på 0.006 g/min). Dette skyldes antakeligvis oksidering av ytre stålhylse. Videre, fram til (c) hvor CO₂-gasstrømmen startes, ser massen ut til å holde seg tilnærmet konstant.

Når CO₂-gassflowen startes observeres umiddelbart at både masse og temperatur øker. Det tyder på at CO₂-absorberes (eksoterm reaksjon). Fram til (d) øker massen lineært med 0.14 g/min. Ved (d) avtar denne raten, og absorpsjonen ser ut til å stoppe opp ved (d'). Dette skjer etter at massen har økt med bare 2.5 g.

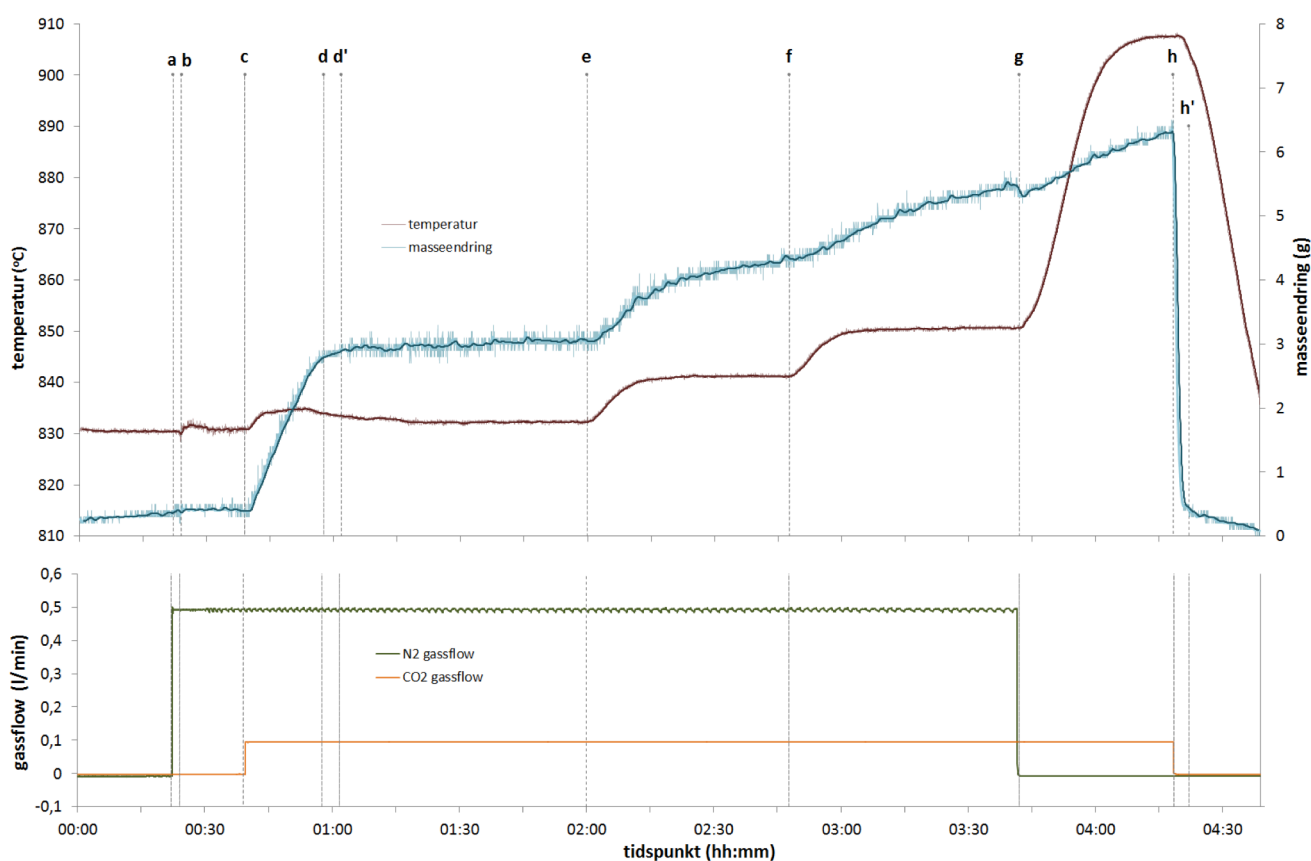
Det er uvisst hvorfor dette skjedde, men en forklaring kan være at CaO, på grunn av lav løselighet i saltet, ble felt ut og dannet et ureagert lag i bunnen av digelen. Gassrøret var plassert svært lavt. Det kan ha medført at gassen som bobles gjennom smelta gravde en grop i oksidlaget rett under gassrøret, så CaO her, og det som var løst i saltet, kom i kontakt med CO₂-gassen, mens resten av den ureagerte sorbenten ikke gjorde det. Massen økte bare svært svakt fra (d') til (e), med en rate på 0.003 g/min. Siden CO₂ er en oksiderende gass kan dette skyldes oksidering.

Ved (e) og (f) ble ovnens settpunkt økt med 10°C. I begge tilfeller ble det observert en ny masseøkning/absorpsjon, men med langsommere rate enn tidligere. Ved (g) ble N₂-gassen stanset og ovnens settpunkt økt, for å oppnå 910°C i smelta (desorpsjonstemperaturen). Massen fortsatte å øke helt til denne temperaturen var nådd, ved (h). Totalt økte massen med 6.0 g fra (c) til (h). Den langsommere absorpsjonsraten fra (e) til (h) kan skyldes at utfelt CaO langsomt ble løst opp i saltet når temperaturen steg.

Totalt ble det absorbert opptil 6.0 g CO₂, men tallet kan være noe lavere fordi noe av masseøkningen kan skyldes oksidering. Teoretisk kunne maksimalt 15.7 g CO₂ absorberes (20.0 g CaO). Det ble altså oppnådd 38% absorpsjon (maksimalt).

Eksperimentet ble avsluttet ved (h), fordi det ikke var tid til å fullføre eksperimentet. CO₂-gassflowen stoppes og ovnen skrur av. Umiddelbart etter dette observeres det at massen avtar svært raskt, til ca. 0.4 g ved (h'), for deretter å fortsette å avta, men noe langsommere. Fra (h) til (h'), som varte i 02:18, var raten på -1.3 g/min. Ser man på kun de første 01:18 etter (h) var raten på hele -3.8 g/min. Etter (h') fortsetter massen å avta, med -0.02 g/min. Allerede ved (h') var massen nede på samme verdi som når CO₂-gassen ble startet. Det er uklart hvorfor massen fortsetter å avta etter at all CO₂ er desorbert.

Dette resultatet er svært overraskende sett i sammenheng med den langsomme desorpsjonsraten observert under N₂-atmosfære i Viktorija Tomkutes forsøk. Likevekten (34) vil imidlertid forskyves mot venstre når CO₂- og CaO-konsentrasjonen er lav, som her, men etterhvert som CO₂ desorberes vil disse konsentrasjonene øke igjen. Som nevnt tidligere er ΔG for reaksjonen negativ under ca. 1120°C, noe som tyder på at desorpsjon ikke vil foregå ved så lav temperatur som her (910°C). Denne oppførselen er ikke forstått.



Figur 36: Eksperiment nr. 1; absorpsjon og desorpsjon av CO₂ i saltmelte av eutektisk NaF/CaF₂, med 10 vekt% CaO. Eksperimentelle punkter i grafen: (a) N₂-gassflow startes, (b) gassrøret senkes, (c) CO₂-gassflow startes, masseøkning/CO₂-absorpsjon, (d) absorpsjonsraten avtar, (d') absorpsjonen stopper, (e) og (f) øker temp med 10°C, (g) N₂-gassflow stanses og temperaturen økes til 910°C, (h) avslutter (stanser CO₂-gassflow og skrur av ovnen). Observerer rask desorpsjon til (h'), deretter langsommere reduksjon av massen.

Tabell 9: Oppsummering av eksperiment nr. 1.

eksperimentelt punkt	tidspunkt (hh:mm:ss)	masse (g)*	område	massen:	varighet (mm:ss)	masse- endring (g)	rate** (g/min)
start	00:00:00	0.22	start – (a)	øker svakt	22:00	0.17	0.006
(a) N ₂ på	00:22:00	0.39					
(b) senker gassrøret ned i smelta	00:24:00		(b) – (c)	tilnærmet konst.	15:00	0.00	0.0006
(c) CO ₂ på, absorpsjon starter, temp. øker	00:39:00	0.39	(c) – (d)	øker raskt	18:38	2.42	0.14
(d) absorpsjon avtar, temp. synker	00:57:38	2.81	(d) – (d')	økning avtar	04:18	0.11	0.02
(d') absorpsjon stanser	01:01:56	2.92	(d') – (e)	øker svakt	58:00	0.13	0.003
(e) øker temp. med 10°C, ny absorpsjon	01:59:56	3.05	(e) – (f)	øker	47:50	1.27	
(f) øker temp. med 10°C, ny absorpsjon	02:47:46	4.32	(f) – (g)	øker	54:14	0.99	
(g) øker temp. til 910°C, N ₂ av	03:42:00	5.31	(g) – (h)	øker	37:48	1.05	
(h) avslutter, CO ₂ og ovn av, rask desorpsjon	04:19:48	6.36	(h) – (h')	avtar svært raskt	02:18	-5.96	-1.3***
(h') desorpsjon over, forts. avtagende masse	04:22:06	0.40	(h') - stopp	avtar	16:45	-0,32	-0.02
stopp	04:38:51	0.08					

* massen er oppgitt som logget masse –3428.00 g.

** gjennomsnittlig masseendringsrate i området, funnet ved lineær regresjon i Microsoft Excel.

*** første 01:18 fra (h) var raten på -3.8 g/min (svært rask massereduksjon i dette området). Massen ble redusert med 5.00 g her.

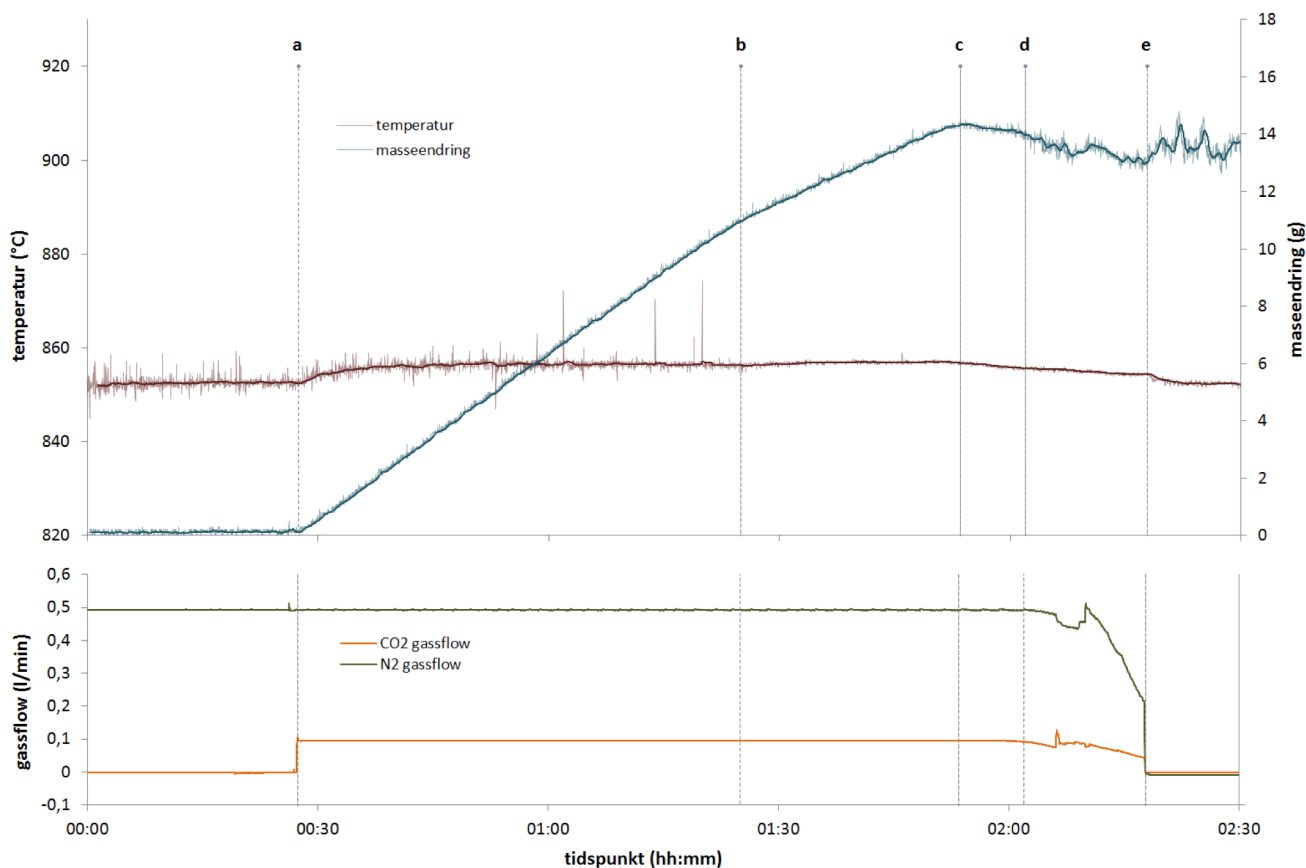
Eksperiment nr.2

Eksperiment nr. 2 er vist i Figur 37 og oppsummert i Tabell 10. Eksperimentet ble delvis misslykket fordi gassrøret tettet seg under absorpsjonen. Også her var gassrøret plassert veldig lavt, med kun 1 mm avstand fra bunnen av digelen. Denne avstanden bør økes i følgende eksperimenter.

Før gassrøret gikk tett ble det imidlertid observert en masseøkning på 14.4 g fra (a) til (c). Massen økte med en rate på 0.19 g/min fra (a)-(b), og med en rate på 0.12 g/min fra (b)-(c). Det er uvisst hvorfor raten ble redusert ved (b). Fra (a)-(b) observeres det imidlertid en rate som er høyere enn den beregnede maksimale absorpsjonsraten (teoretisk verdi, funnet til 0.18 g/min). Dette tyder på at bortimot all CO₂ som boble gjennom smelta absorberes. Noe av masseøkningen kan imidlertid skyldes oksidering.

Fra (a) til (c) observeres en total masseøkning på 14.4 g. Totalt kunne 23.6 g CO₂ absorberes, ved konvertering av all CaO (30.0 g). Maksimalt ble 61% CaO konvertert.

Fra (d) avtar gassflowene fordi gassrøret begynner å tette seg. Men det observeres at massen avtar svakt allerede før dette. Ved (e) stoppes N₂- og CO₂-gassflowene. På et senere tidspunkt ble det observert at gassrøret hadde løsnet og falt ned i bunnen av digelen. Dette forårsaket ustabile vektninger. Forsøket ble avsluttet.



Figur 37: Eksperiment nr. 2. Eksperimentelle punkter: CO₂-gassflow startes ved (a), masseøkning/absorpsjon observeres fram til (c), gassrøret begynner å tette seg ved (d), og gassflow stoppes ved (e).

Tabell 10: Oppsummering av eksperiment nr. 2.

eksperimentelt punkt	tidspunkt (hh:mm:ss)	masse (g)*	område	massen:	varighet (mm:ss)	masseendring (g)	rate** (g/min)
start (N ₂ på, gassrør senket)	00:00:00	0.0	start – (a)	øker svakt	27:26	0.1	0.002
(a) CO ₂ på, absorpsjon starter, temp. øker	00:27:26	0.1	(a) – (b)	øker raskt	57:34	10.9	0.19
(b) svakt redusert abs.rate	01:25:00	11.0	(b) – (c)	øker	28:28	3.5	0.12
(c) absorpsjon stanser	01:53:28	14.5	(c) – (d)	avtar noe	08:32	-0.4	
(d) gassrør begynner å tette seg, redusert gassflow	02:02:00	14.1	(d) – (e)	fortsetter å avta, noe ustabil	15:48	-1.2	
(e) gassrør tett, gassflow stanses	02:17:48	12.9	(e) - stopp	ustabil	12:12	0.3	
stopp	02:30:00	13.2					

* massen er oppgitt som logget masse –3517.3 g.

** gjennomsnittlig masseendringsrate i området, funnet ved lineær regresjon i Microsoft Excel.

Eksperiment nr.3

Resultatet av eksperiment nr. 3 er vist i Figur 38, og oppsummert i Tabell 11. Avstanden fra digelbunnen til gassrøret ble økt til ca. 10 mm i dette eksperimentet.

Massen øker svakt (0.004 g/min) fram til punkt (a), hvor N₂-gassflow startes. Fra (a) til (b) øker massen enda langsommere. Gassrøret ble senket ned i smelta ved (b). CO₂-gassflow startes ved (c), og det observeres både en temperaturstigning, og en masseøkning. Den eksoterme CO₂-absorpsjonen foregår fram til (d'), men raten reduseres ved (d) hvor det også observeres at temperaturen synker noe. Det antas at temperaturen faller fordi den eksoterme karboneringen av CaO avtar.

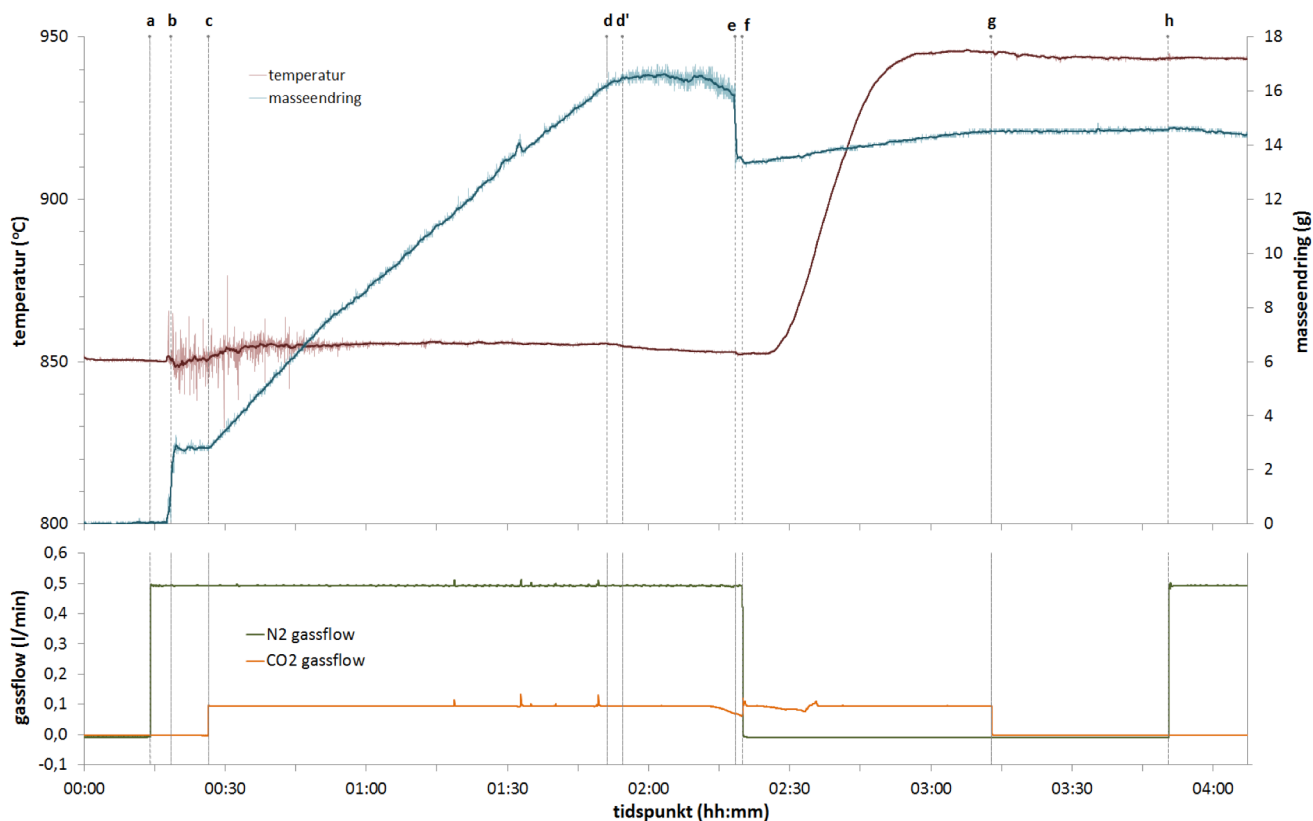
Fra (c) til (d) økte massen med en rate på 0.16 g/min. Total masseøkning fra (c) til (d') var på 13.7 g. Også her kunne det absorberes maksimalt 23.6 g CO₂ (av 30.0 g CaO). Det er oppnådd maksimalt 58% absorpsjon.

Ved (e) heves gassrøret opp av smelta, og N₂-gassflowen stanses ved (f). Temperaturen økes så til ca. 945°C, for desorpsjon av CO₂. Ingen desorpsjon ble observert. Massen øker stabilt (0.02 g/min) mens temperaturen øker. Siden ingen desorpsjon ble observert ble det følgende utført for å undersøke hvilken påvirkning dette ville ha: Ved (g) stoppes også CO₂-gassflowen. Massen er tilnærmet konstant fram til (h) der N₂-gassstrømmen ble startet igjen. Det observeres en jevn, langsom reduksjon i massen (-0.02 g/min).

I lys av de foregående resultatene fra XRD-prøvene er det som forventet at det ikke skjer noen CO₂-desorpsjon ved disse temperaturene. Den fortsatte masseøkningen fram til (g) kan skyldes at CO₂ er oksiderende ved disse temperaturene, evt. at noe utfelte CaO langsomt løses opp i smelta når temperaturen øker og absorberer CO₂. Det vil imidlertid være en stadig mindre negativ ΔG for reaksjon (34), etter hvert som temperaturen øker, som medfører at den drivende kraften bak reaksjonen avtar. Samtidig vil trolig løseligheten av CaO i saltet øke med økt temperatur.

Uten gassflow over smelta (fra (g) til (h)) holder massen seg tilnærmet konstant. Oksideringen er antakeligvis svært lav uten CO₂ til stede. Reduksjonen i masse fra (h), hvor det igjen er en N₂-gassflow over smelta, kan muligens skyldes en svak desorpsjon. Likevektsreaksjonen (34) vil skyves mot reaktantsiden når CO₂ og CaO-konsentrasjonene er svært lave, og frigjøre CO₂ på tross av negativ ΔG ($\Delta G_{850^\circ\text{C}} = -19.0 \text{ kJ/mol}$ [2]). Den frigjorte CO₂-gassen fjernes kontinuerlig fra atmosfæren over smelta pga. N₂-gassflowen (CO₂-konsentrasjonen holdes lav). Massetapet kan derfor skyldes desorpsjon av CO₂, men raten er svært langsom.

Det kan heller ikke utelukkes at luft kan ha kommet til, og ført til oksidering, da det benyttes en åpen ovn i eksperimentene. Inertgassen, Ar, er imidlertid tyngre enn luft og vil fortrenge luften og motvirke dette. Samtidig oksidering og langsom CO₂-desorpsjon vil ha motsatte effekter på masseendringen. Sannsynligvis vil begge disse effektene være tilstede samtidig ved desorpsjon av CO₂.



Figur 38: Eksperiment nr. 3. De ulike eksperimentelle punktene: (a) N₂-gassflow startes, (b) gassrøret senkes ned i smelta, (c) CO₂-gassflow startes og massen øker/CO₂-absorberes, (d) absorpsjonen avtar, og (d') absorpsjonen stopper opp, (e) gassrøret heves over smelta, (f) N₂-gassflow stoppes, (g) CO₂-gassflow stoppes, og (h) N₂-gassflow startes igjen.

Tabell 11: Oppsummering av eksperiment nr.3.

eksperimentelt punkt	tidspunkt (hh:mm:ss)	masse (g)*	område	massen:	varighet (mm:ss)	masse- endring (g)	rate** (g/min)
start	00:00:00	0.00	start – (a)	øker svakt	14:05	0.01	0.004
(a) N ₂ på	00:14:05	0.01	(a) – (b)	tilnærmet konst.	04:27	0	0.003
(b) senker gassrøret ned i smelta***	00:18:32	0.01-2.8	(b) – (c)	tilnærmet konst.	07:54	0	0.004
(c) CO ₂ på, absorpsjon starter, temp. øker	00:26:26	2.8	(c) – (d)	øker raskt	84:45	13.4	0.16
(d) absorpsjonen avtar	01:51:11	16.2	(d) – (e)	øker langsommere	03:16	0.3	0.07
(d') absorpsjonen stanser	01:54:27	16.5	(d') – (e)	ujent, noe avtakende	24:04	-0.6	
(e) løfter gassrøret over smelta***	02:18:31	15.9-13.4	(e) – (f)		01:28		
(f) stopper N ₂	02:19:59	13.4	(f) – (g)	øker svakt	52:55	1.1	0.02
(g) stopper CO ₂	03:12:54	14.5	(g) – (h)	tilnærmet konst.	37:37	0.1	0.002
(h) N ₂ på	03:50:31	14.6	(h) - stopp	avtar svakt	17:19	-0.2	-0.02
stopp	04:07:50	14.4					

* massen er oppgitt som logget masse –3508.2 g.

** gjennomsnittlig masseendringsrate i området, funnet ved lineær regresjon i Microsoft Excel.

*** ser at massen øker med 2.8, når gassrøret senkes ned i smelta, men avtar kun med 2.5 når gassrøret heves igjen (uvisst av hvilken grunn).

Oppsummering av eksperimentene

Det absorberes CO_2 i alle de tre eksperimentene, med høy absorpsjonsrate. Absorpsjonen er eksoterm, noe som vises ved økt temperatur når absorpsjonen starter, og redusert temperatur når absorpsjonen stopper opp. Dette bekrefter resultatet fra XRD-prøvene, beskrevet ved reaksjon (34), som er eksoterm ved absorpsjonstemperaturene ($\Delta H_{850^\circ\text{C}} = -150.8 \text{ kJ/mol}$) [2].

Imidlertid stopper absorpsjonen opp før all CaO er konvertert. Det ble oppnådd maksimalt hhv. 38, 61 og 58% konvertering. Dette skyldes antakeligvis at noe CaO ble felt ut av smelta på grunn av lav løselighet i saltet. Forsøk nr. 1 tyder på at noe av dette oksidet vil løses opp igjen i smelta dersom temperaturen økes, og blir dermed tilgjengelig for ytterligere absorpsjon.

Som forventet fra de foregående resultatene viser eksperiment nr. 3 at CO_2 ikke desorberes ved temperaturer opptil ca. 950°C ($P_{\text{CO}_2} = 1$). Derimot observert desorpsjon i eksperiment nr. 1 da dette skulle avsluttes (ved ca 910°C , ingen gassflow av CO_2 eller N_2). Dette kan ikke forklares på det nåværende tidspunkt.

4.3 DISKUSJON

Disse resultatene gir ny innsikt i de kjemiske prosessene og prosessbetingelsene for CO₂-absorpsjon og -desorpsjon ved å benytte CaO som sorbent i en fluoridsmelte av eutektisk NaF/CaF₂. Desorpsjonstemperaturene er høyere enn forventet som følge av konvertering av CaCO₃ til Na₂CO₃ under absorpsjonen. Dette skyldes at NaF ikke er en inert komponent i saltet, men reagerer med CaCO₃ ved de aktuelle temperaturene. Konsekvensene av dette er enten at (1) prosessen må utføres i et annet salt, som ikke reagerer med de aktive komponentene (CaO og CaCO₃), eller (2) desorpsjonen må utføres ved høyere temperatur (>1120°C), som gir positiv ΔG for reaksjon (34).

Dersom et annet salt skal benyttes må dette ha et egnet smeltepunkt. Det finnes flere aktuelle salt, f.eks. CaCl₂ som har smeltepunkt på 782°C [8]. Det er viktig at løseligheten av CaO og CaCO₃ i saltet som velges er god nok til at sorbenten ikke felles ut, og dermed blir utilgjengelig for CO₂-absorpsjon.

Absorpsjonen er vist å være vellykket, og CO₂ absorberes med høye absorpsjonsrater. Selv om CaO-toppene i XRD-prøvene forsvinner (prøve nr. 11-15), noe som tyder på at all CaO ble konvertert, kan det også skyldes at noe CaO felles ut av smelta. Eksperimentene kan derfor ikke si om det er mulig å konvertere all CaO til CaCO₃ (og videre til Na₂CO₃) ved CO₂-absorpsjon i dette saltet. Desorpsjonen bør undersøkes nærmere (ved forhøyet temperatur) for å få ytterligere kunnskap om muligheten til å bruke NaF/CaF₂ for CO₂-fangst med CaO-sorbent.

Degradering av sorbenten er ikke undersøkt her, men sammenliknet med Ca-looping, der det benyttes faste CaO-partikler som sorbent, vil CCMS ha en stor fordel ved at CaO er løst/suspendert i en saltsmelte. For den løste sorbenten unngås sannsynligvis både langsom diffusjonsstyrt absorpsjonsrate, som følge av at det dannes et CaCO₃-lag på overflaten av partiklene, og degradering av sorbenten på grunn av partikkelslitasje og sintring. Alle disse effektene er knyttet til partikkelformen til CaO ved Ca-looping. Sulfatering vil imidlertid være en like stor faktor for CCMS som Ca-looping, men det er heller ikke undersøkt.

Dersom det viser seg riktig at CCMS har en raskere reaksjonskinetikk enn Ca-looping vil prosessen også være enklere å tilpasses et eksisterende kraftverk, pga. mindre fysisk størrelse. I tillegg kan det forventes lavere konstruksjonskostnader ved et mindre anlegg. Sammen med redusert sorbentforbruk (ved lav degradering) gir dette gode utsikter for prosessøkonomien sammenliknet med både aminteknologi og Ca-looping.

Energieffektiviteten til prosessen vil påvirkes av en eventuelt høyere desorpsjonstemperatur dersom NaF/CaF₂ skal benyttes som saltsmelte, men varmetapet fra dette trinnet vil være ved høy temperatur. Denne energien er som nevnt enkel å gjenvinne i en dampsyklus for ekstra elektrisitetsgenerering. Jo høyere temperatur dampen varmes opp til, jo bedre blir energieffektiviteten¹⁸. Den økte energien som må tilføres for oppvarming i dette trinnet vil derfor ikke nødvendigvis medføre en stor energikostnad for prosessen, såfremt det sørges for en slik varmegjenvinning.

Det ikke er funnet noen fundamentale prinsipper som gjør CCMS uegnet for CO₂-fangst. Prosessen må tilpasses funnene, men virker fortsatt svært lovende.

¹⁸ Teoretisk maksimal effektivitet for dampsyklusen er gitt av Carnoteffektiviteten $\eta=1-(T_L/T_H)$, der T_L er lav temperatur og T_H er høy temperatur, hhv. før og etter turbinen. Kilde: Sonntag & Borgnakke (2007) [36].

5 KONKLUSJON

CO₂-fangst i saltmelter (CCMS) er en ny metode for høytemperatur post-combustion CO₂-fangst, som bygger på de samme prinsippene som Ca-looping: CO₂(g) absorberes av CaO(s) og danner CaCO₃(s) ved temperaturer under ca. 900°C, og CO₂(g) desorberes/CaO(s) regenereres ved høyere temperaturer. Ved Ca-looping er sorbenten i form av faste partikler, og prosessen utføres i CFB-reaktorer. Denne prosessen er svært lovende, og har lav energikostnad (sammenliknet med f.eks. aminfangst), men det er utfordringer knyttet til degradering av sorbenten ved langvarig sirkulering (som følge av sintring, partikkelslitasje og sulfatering).

Ved CCMS benyttes også CaO som sorbent, men er løst i en saltmelte, og ikke i partikkelform. Potensielle fordeler ved CCMS ift. Ca-looping er sterkt redusert degradering (unngår sintring og slitasje) og raskere reaksjonskinetikk. CCMS vil også sannsynligvis ha tilnærmet samme lave energikostnad som Ca-looping, og forbedrede reaksjonsrater kan gi mindre fysisk størrelse for anlegget (som dermed blir enklere å integrere ved eksisterende kraftverk, og kan gi lavere konstruksjonskostnader). CaO er også en billig og rikt tilgjengelig sorbent, som kan fremstilles fra naturlig kalkstein.

Det er utført eksperimentelle undersøkelser av CCMS i en saltmelte av eutektisk NaF/CaF₂ med CaO-sorbent. Ved XRD-analyse av smelteprøver er det vist vellykket absorpsjon, og konverteringen ser ut til å være fullstendig. Imidlertid viser disse prøvene at det dannes Na₂CO₃ og ikke CaCO₃ ved absorpsjonen. Dette skyldes at CaCO₃ reagerer med NaF, som beskrevet ved likevektsreaksjon (34), og medfører at desorpsjonen må utføres ved noe høyere temperaturer (>1120°C) i dette saltet.

Det er også vist god absorpsjon ved TGA, med høye absorpsjonsrater. Desorpsjonen er ikke god ved temperaturer under 950°C, noe som skyldes dannelsen av Na₂CO₃, og som nevnt medfører at desorpsjonen må utføres ved høyere temperatur.

Dette er ikke nødvendigvis negativt for prosessen siden denne høytemperatur-varmen kan gjenvinnes med høy energikonverteringseffektivitet i en dampsyklus for ekstra elektrisitetsgenerering. Det er også mulig å unngå konverteringen av CaCO₃ til Na₂CO₃ dersom det benyttes en annen saltmelte, som ikke besår av NaF, men er inert.

Det er ikke funnet noe som tyder på at prosessen ikke vil fungere. Men desorpsjon (ved høyere temperatur) må demonstreres. Videre anbefales det å se nærmere på utfordringer ift. sorbentens løselighet i saltet (evt. vurdere andre salt), undersøke hvordan sorbenten påvirkes av repeterte absorpsjon/desorpsjonssykluser og hvordan denne teknologien fungerer i større skala. Ut fra disse resultatene ser CCMS ut til å være en svært lovende fangstteknologi.

REFERANSELISTE

- [1] C.C. Dean, J. Blamey, N.H. Florin, M.J. Al-Jeboori, P.S. Fennell, The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production, *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (2011) 836-855.
- [2] Outotec, HSC Chemistry v 6.2, in, 2007.
- [3] ACer-NIST, Phase Equilibria Diagrams v. 3.3, in, The American Ceramic Society, Westerville Ohio, USA, 2010.
- [4] O. Bolland, CO₂ - Fjerning og Lagring, in: V. Novakovic (Ed.) Energi i Norge - Ressurser, Teknologi og Miljø, SINTEF, 2004, pp. 450-475.
- [5] VATTENFALL, Factsheets CCS - Information About CCS - Carbon Capture and Storage, in, Vattenfall AB, Stockholm, Sweden, 2010.
- [6] P. Jørgensen, Kursmanual: Røntgendiffraktometri - Krystallografi, Laboratoriemetoder, in, 2003, pp. 9.
- [7] IEA, Technology Roadmap - Carbon Capture and Storage, in, International Energy Agency (IEA), 2009.
- [8] G.J. Janz, Molten Salt Handbook, Academic Press, New York, 1967.
- [9] IPCC, Climate change 2007: The Physical Science Basis : Contribution of Working Group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [10] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell, The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 260-279.
- [11] Bellona, Why CCS now, in, Bellona Environmental CCS Team (BEST), <http://www.bellona.org/ccs/>, 2011.
- [12] R.H. Borgwardt, Sintering of Nascent Calcium Oxide, *Chemical Engineering Science*, 44 (1989) 53-60.
- [13] N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C.S. Adjiman, C.K. Williams, N. Shah, P. Fennell, An overview of CO₂ capture technologies, *Energy Environ. Sci.*, (2010) 1645-1669.
- [14] K. Terasaka, Y. Suyama, K. Nakagawa, M. Kato, K. Essaki, Absorption and stripping of CO₂ with a molten salt slurry in a bubble column at high temperature, *Chemical Engineering Journal*, 29 (2006) 1118-1121.
- [15] S. Chu, Carbon Capture and Sequestration, in: *Science*, 2009, pp. 1599.
- [16] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, R.B. Alley, T. Berntsen, N.L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J.M. Gregory, G.C. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B.J. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, T. Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, G. Raga, V. Ramaswamy, J. Ren, M. Rusticucci, R. Somerville, T.F. Stocker, P. Whetton, R.A. Wood, D. Wratt, Technical Summary, in: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (Eds.) *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007, pp. 19-91.
- [17] K.S. Lackner, Comparative Impacts of Fossil Fuels and Alternative Energy Sources, in: R.E. Hester, R.M. Harrison (Eds.) *Carbon Capture, Sequestration and Storage*, the Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2010, pp. 1-40.
- [18] SCRIPPS, Scripps CO₂ Program - The Keeling Curve, in, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, CA, <http://scrippsco2.ucsd.edu/>, 2012.
- [19] IEA, Key World Energy Statistics, International Energy Agency (IEA), Paris, France, 2011.
- [20] United Nations, World Population Prospects: The 2010 Revision, Highlights and Advance Tables, Working Paper No. ESA/P/WP.220., in, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, New York, 2011, pp. 164.
- [21] ZEP, Capturing and storing CO₂ - The hard facts behind CCS, in, European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP), <http://www.zeroemissionsplatform.eu/>, 2011.
- [22] R. Steeneveldt, B. Berger, T.A. Torp, CO₂ capture and storage—closing the knowing-doing gap., *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (2006) 739–763.
- [23] D.P. Schrag, Preparing to capture carbon, *Science*, 315 (2007) 812-813.
- [24] IEA, World Energy Outlook 2011, Executive Summary, in, International Energy Agency (IEA), 2011, pp. 1-11.
- [25] J. Gibbins, H. Chalmers, Fossil Power Generation with Carbon Capture and Storage (CCS), in: R.E. Hester, R.M. Harrison (Eds.) *Carbon Capture Sequestration and Storage*, RCS Publishing, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2010, pp. 41-63.

- [26] SCCS, Scottish Carbon Capture & Storage, in, <http://www.geos.ed.ac.uk/sccs>, 2011.
- [27] R.S. Haszeldine, Carbon capture and storage: how green can black be?, *Science*, 325 (2009) 1647-1652.
- [28] R.A. Serway, J.W. Jewett, *Physics for scientists and engineers: with modern physics*, Brooks/Cole-Thomson Learning, Belmont, Calif., 2004.
- [29] IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. in, Intergovernmental Panel on Climate Change, NY, USA, 2005, pp. 442.
- [30] A. Hart, N. Gnanendran, Cryogenic CO₂ capture in natural gas, *Energy Procedia*, 1 (2009) 697-706.
- [31] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, Membrane technologies for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 115-125.
- [32] UiO, Botanisk- og plantefysiologisk leksikon: Aminer, in, UiO : Biologisk institutt, Det matematisk-naturvitenskaplige fakultet, <http://www.mn.uio.no/bio/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/a/aminer.html>, 2012.
- [33] S.I. Plasynski, J.T. Litynski, H.G. McIlvried, R.D. Srivastava, Progress and New Developments in Carbon Capture and Storage, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 28 (2009) 123-138.
- [34] J. Liu, S. Wang, B. Zhao, H. Tong, C. Chen, Absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia, *Energy Procedia*, 1 (2009) 933-940.
- [35] F.X. Li, L.S. Fan, Clean coal conversion processes - progress and challenges, *Energy & Environmental Science*, 1 (2008) 248-267.
- [36] R.E. Sonntag, C. Borgnakke, *Introduction to Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, USA, 2007.
- [37] G.S. Grasa, J.C. Abanades, CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 8846-8851.
- [38] IEA, UNIDO, *Technology Roadmap - Carbon Capture and Storage in Industrial Applications*, in, 2011, pp. 1-52.
- [39] E. Olsen, S. Rolseth, J. Thonstad, Electrochemical Formation and Inactivation of Intermetallic Compounds in Electrorefining of Silicon, in: *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2010*, 2010.
- [40] E. Olsen, Personlig kommunikasjon under arbeidet med denne masteroppgaven., in, Førsteamanuensis Espen Olsen, hovedveileder, Institutt for Matematiske realfag og Teknologi (IMI) ved Universitetet for Miljø og Biovitenskap (UMB). 2011-2012.
- [41] L.V. Jakobsen, Personlig kommunikasjon i forbindelse med utførelse av XRD-analyse, in, Overingeniør Leif Vidar Jakobsen, Institutt for Plante og Miljøvitenskap (IPM) ved Universitetet for Miljø og Biovitenskap (UMB), 2012.
- [42] JCPDS, *Mineral Powder Diffraction File: Data Book*, JCPDS; International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, USA, 1980.
- [43] JCPDS, *Mineral Powder Diffraction File: Data Book*, JCPDS; International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, USA, 1986.
- [44] S. Schorn, *Mineralienatlas; Natrite*, in, <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Natrite>, 2012.

VEDLEGG A: Eksperimentelt utstyr

A.1 KJEMIKALIER

Tabell 12 viser oversikt over kjemikalier benyttet i det eksperimentelle arbeidet. Alle kjemikaliene er levert fra Sigma-Aldrich og informasjonen i tabellen er hentet fra databladene for hvert produkt, eller på emballasjen produktet ble levert i.

Tabell 12: Oversikt over kjemikalier benyttet.

	Kvalitet	CAS-nr. EC-nr.	Produkt-nr.	Molvekt (g/mol)	Tetthet ved 25°C (g/cm ³)	Smelte- punkt (°C)	Koke- punkt (°C)	Utseende ved 25°C	Massetap ved tørking (maks %)
NaF	puriss	7681-49-4 231-667-8	01148	41.99	2.78	993	-	Hvitt pulver	0.5 (ved 150°C)
CaF₂	puriss/ natural	7789-75-5 232-188-7	01123/ 01905	78.07	3.18	-	2500	Hvitt pulver	-/0.1 (ved 105°C)
CaO	puriss	1305-78-8 215-138-9	12047	56.08	3.3	2614	2850	Hvitt pulver	3.5*
CaCO₃	puriss	471-34-1 207-439-9	31208	100.09	2.93	800	-	Hvitt pulver	-

* loss in ignition

A.2 GASSER

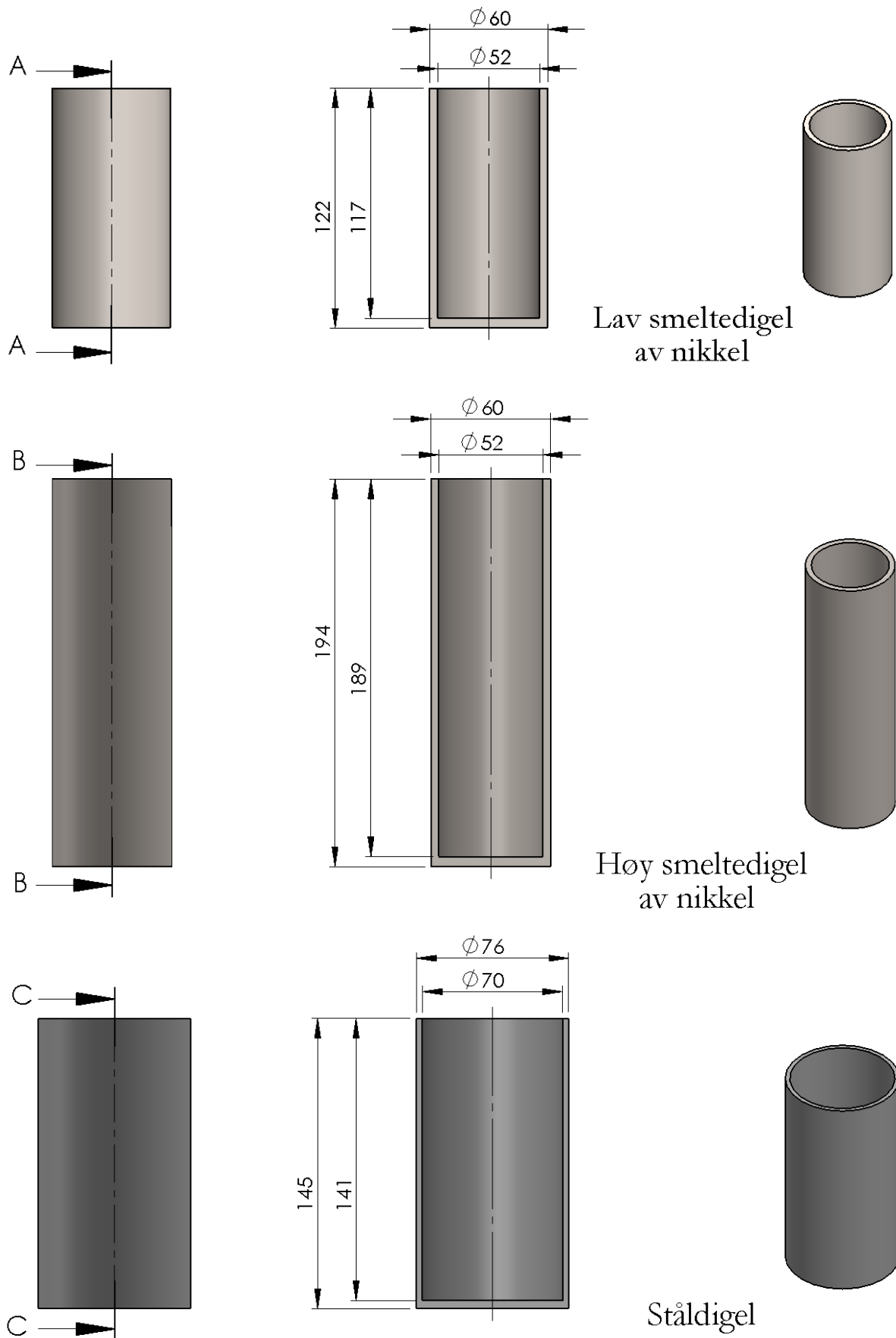
Tabell 13 viser oversikt over gassene benyttet i det eksperimentelle arbeidet. Gassene er levert av AGA AS i 50 liters flasker. Gassregulatoren på gassflaskene er rotameterer som angir gassens volumstrøm (l/min) ved 20°C og 2.5 bar inngangstrykk.

Tabell 13: Oversikt over gasser benyttet.

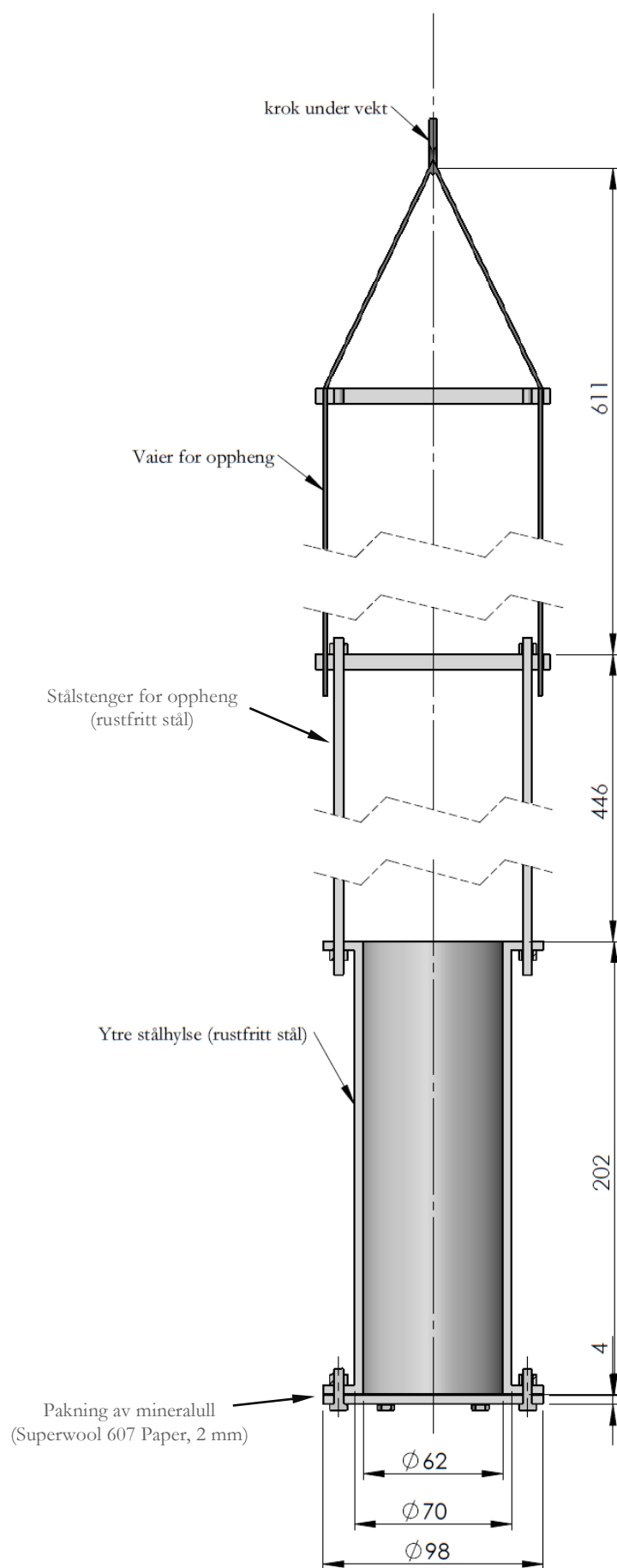
	Kvalitet	Renhet (%)	Annet
Ar, argon	4.0		
N₂, nitrogen	Instrument 5.0	≥ 99.999	H ₂ O ≤ 3ppm, O ₂ ≤ 3ppm, C _n H _m ≤ 1ppm
CO₂, karbondioksid	Instrument	100%	

A.3 SPESIALTILPASSEDE KOMPONENTER

I eksperimentene er det benyttet en del spesialtilpasset utstyr laget av Arne Svendsen ved IMT på UMB. Navn, materialer og mål på komponentene er gitt i tegningene nedenfor. Figur 39 viser diglene som er benyttet (smeltedigler av nikkel og ståldigel). Figur 40 viser ytre stålhylse/reaktor med oppheng.



Figur 39: Digler brukt under forsøkene. To ulike høyder av nikkeldigler og en ståldigel. Mål er gitt i mm.



Figur 40: Ytre stålhylse (av rustfritt stål) med oppheng for feste i vekt. Mål er gitt i mm.

A.4 LABOPPSETT

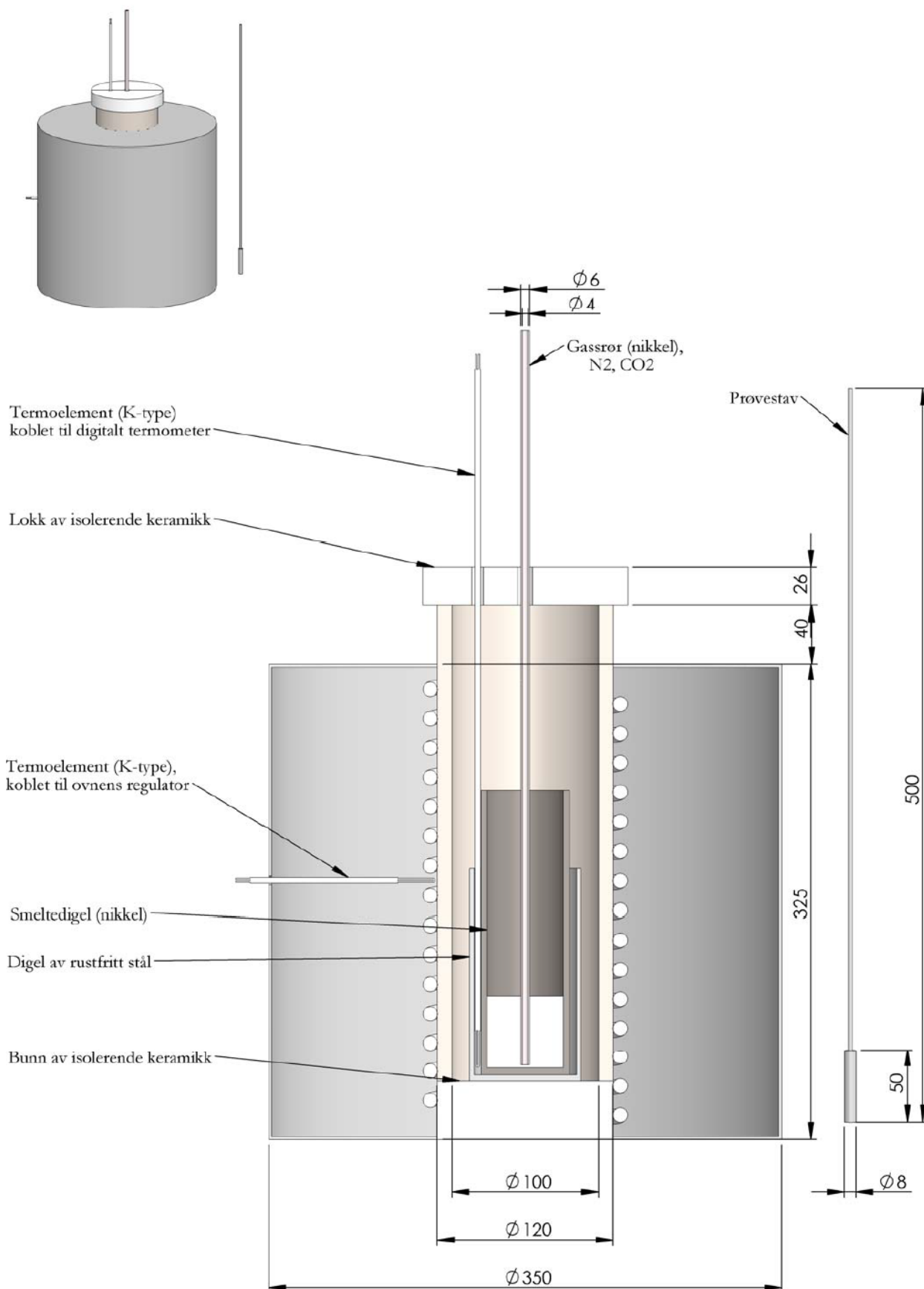
Det er brukt to ulike eksperimentelle oppsett (basisoppsett, med noen variasjoner). Disse oppsetten har blitt utført i (1) lav elektrisk rørovn på et varmeisolerende underlag, og (2) høy elektrisk rørovn montert på et gulvstående stativ med en vekt montert over. Disse oppsettene er vist i hhv. Figur 41 og 42, med navn, materialer og dimensjoner.

Temperaturen styres av en regulator (Eurotherm) ved innstilling av settpunkt (måltemperatur) og oppvarmingsrate, og reguleres som respons på temperaturmåling fra et termoelement (K-type, 1mm) som måler temperaturen mellom to varmetråder midt på ovns høyde. Temperaturene inni ovnene er målt med (1) K-type termoelement (1 mm) tilkoblet et håndholdt digitalt termometer for avlesning, og (2) S-type termoelement (0.5 mm) tilkoblet LabView for logging og avlesning.

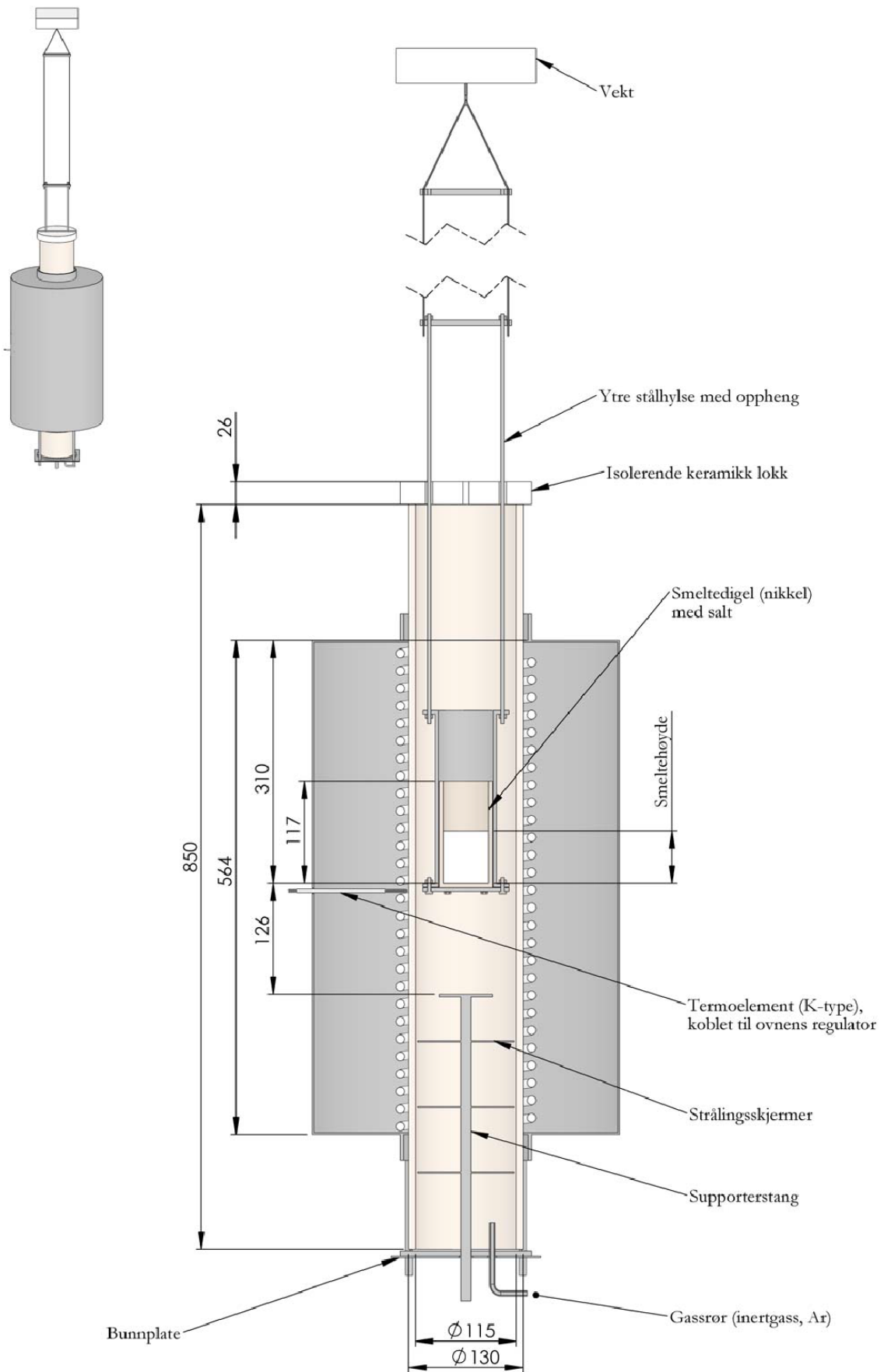
Massen til systemet i oppsett (2) ble målt av en vekt tilkoblet logger og LabView.

Gass tilføres fra gassflaskenes via deres gassregulatorer og plastslanger som er koblet til gassrørene med gjengede rørkoblinger (Swagelock-316). Gassflow av N₂ og CO₂ reguleres ved strømningsregulatorer (masse flow controllere) som gir 1 bar utgangstrykk ved 1.2 bar inngangstrykk.

Det er også benyttet annet labutstyr under arbeidet. For veiing av kjemikalier er det benyttet en bordvekt (Mettler Toledo PG5002 DeltaRange), med maks 5100 g og en nøyaktighet på 0.1/0.01 g (maks 5 siffer). Disse ble fortørket i en muffelovn (Nabertherm, med regulator P 300), og holdt varme i et varmeskap (termaks, 0-200°C). Muffelovnen er også benyttet for nedsmelting av størket smelte etter gjennomførte eksperimenter for rengjøring av smeltediglene (lave nikkeldigler). De høye nikkeldiglene var for høye for denne ovnen og måtte smeltes ut i en elektrisk rørovn lik den benyttet i oppsett (2), noe som var en langt mer omstendelig prosess, og grunnen til at de lave nikkeldiglene ble foretrukket i det videre arbeidet (etter at de første smelteprøvene var tatt).



Figur 41: Eksperimentelt oppsett i liten rørovn. M al er gitt i mm.



Figur 42: Eksperimentelt oppsett i stor rørovn. Mål er gitt i mm.

VEDLEGG B: Mineraldata

Mineraldata fra JCDPS, Mineral Powder Diffraction File [42]. Na₂CO₃ (natrite) var ikke oppgitt iav JCDPS, men XRD-data ble funnet på mineralienatlas.de [44]. Plottene som vises grafisk sammen med datakortene (med relativ intensitet (I/I₁) mhp. diffraksjonsvinkelen (2θ)) er basert på disse dataene. Beregnet med λ = 1.542 Å. Grafene er oppgitt i samme rekkefølge som mineraldataene over, alfabetisk på nevn (engelske hevdnavn): Aragonite (CaCO₃), Brenkite (Ca₂F₂CO₃), Calcite (CaCO₃), Fluorite (CaF₂), Lime (CaO), Natrite (Na₂CO₃), Natrofairchildite (Na₂Ca₂(CO₃)₃), Nyerereite (Na₂Ca(CO₃)₃), Shortite (Na₂Ca₂(CO₃)₃), Vaterite (CaCO₃), Villiaumite (NaF).

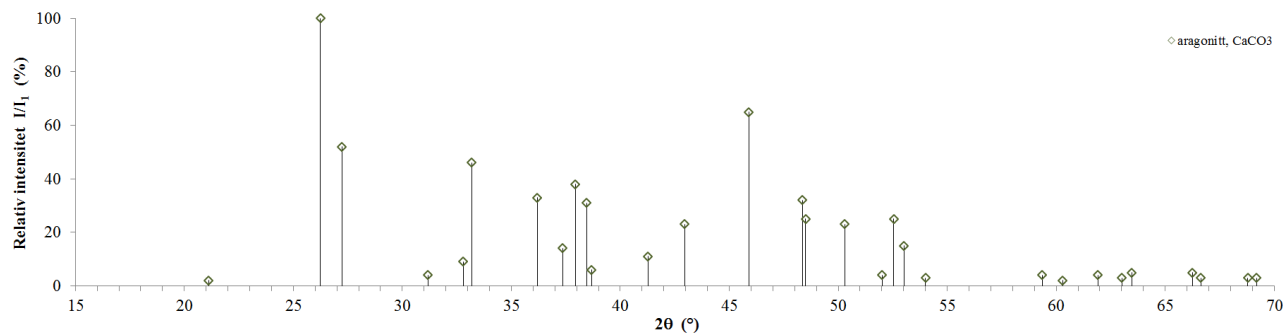
Aragonite (CaCO₃)

5-453

CaCO ₃		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Carbonate		4.212	2	110	1.466	5	151
Aragonite, syn		3.396	100	111	1.411	5	312
		3.273	52	021	1.404	3	330
		2.871	4	002	1.365	3	242
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni d-sp		2.730	9	121	1.358	3	114
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.}		2.700	46	012	1.328	2	060
Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 53 (1954)		2.481	33	200	1.261	6	332
Sys. Orthorhombic S.G. Pnca (62)		2.409	14	031	1.240	7	400
a 4.959 b 7.968 c 5.741 A Z C		2.372	38	112	1.224	5	134
α β γ Z 4		2.341	31	130	1.205	6	062
Ref. Ibid.		2.328	6	022	1.1892	5	153
		2.188	11	211	1.1712	6	162
D _x 2.93 D _m 2.95 mp		2.106	23	220	1.1599	3	421
		1.977	65	221			
α 1.530 nωβ 1.6810 εγ 1.6854 Sign - 2V 18°		1.882	32	041			
Ref. Winchell, Elements of Optical Mineralogy, (1951)		1.877	25	202			
Color Colorless		1.814	23	132			
X-ray pattern at 26 C. Sample prepared at NBS. Solutions of potassium carbonate and calcium chloride were heated to boiling and poured quickly together into a third beaker. The resulting mixture was digested until precipitation was complete and then filtered. Spectroscopic analysis: <0.1% Al, Ba, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb; <0.001% Ag, Mn, Sn. Merck Index, 8th Ed., p. 190. Other polymorph: calcite (rhombohedral). Validated by calculated data 24-25. Aragonite group. C.D. Cell: a=5.741, b=7.968, c=4.959.		1.759	4	141			
See following card		1.742	25	113			
		1.728	15	231			
		1.698	3	222			
		1.557	4	311			
		1.535	2	051			
		1.499	4	241			
		1.475	3	321			

5-453a

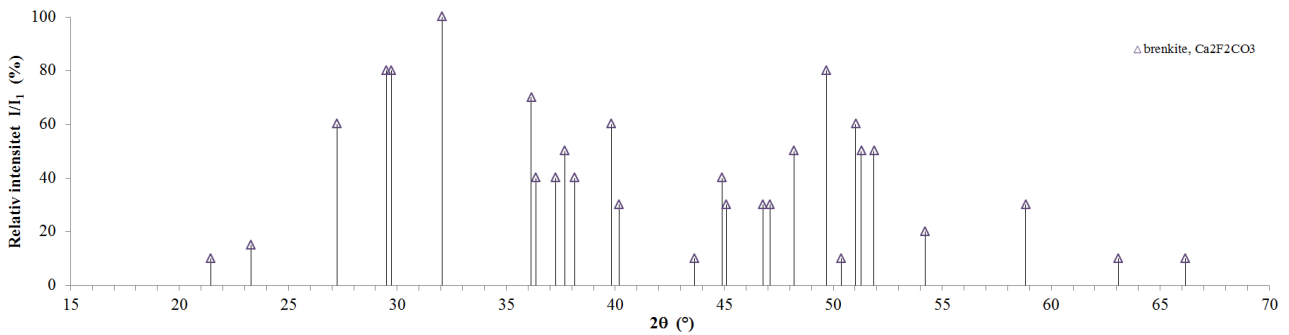
CaCO ₃		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Carbonate							
Aragonite, syn							
Rad. λ Filter d-sp							
Cut off Int.							
Ref. I/I _{cor.}							
Sys. S.G.							
a b c A C							
α β γ Z							
Ref.							
D _x D _m mp							
a/b=0.7205, c/b=0.6224, S.G.=Pnca (62). F ₃₀ =28.6(0.018,58). PSC: oP20.							
See preceding card							



Brenkite (Ca₂F₂CO₃)

29-322

Ca ₂ F ₂ CO ₃	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Fluoride Carbonate Brenkite	4.15	10	111	1.570	30	332
	3.82	15	200	1.474	10	124
	3.276	60	002	1.413	10	413
	3.028	80	211	1.344	10	423
	3.006	80	121	1.237	10	025
Rad. CuKα ₁ λ 1.54056 Filter d-sp Guinier	2.794	100	112	1.188	10	621
Cut off Int. I/I _{cor}	2.486	70	221	1.115	10	434
Ref. Hentschel, G. et al., <i>Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.</i> , 325 (1978)	2.472	40	022			
Sys. Orthorhombic S.G. Pbcn (60) C	2.414	40	310			
a 7.650 b 7.550 c 6.548 A Z 4	2.388	50	130			
Ref. Ibid.	2.361	40	212			
D _x 3.13 D _m mp	2.265	60	311			
ea 1.525(5) noβ 1.590(5) εγ 1.593(5) Sign - 2V 26-28°	2.245	30	131			
Ref. Ibid.	2.074	10	222			
Color Colorless	2.020	40	113			
Specimen from Schellkopf near Brenk, Eifel, West Germany. Chemical analysis, average of four (wt. %): Ca 44.5, C 6.7, F 21.3. C.D.	2.011	30	321			
S.G. = Pbcn (60), F ₃₀ = 10.7(0.027,106). Silicon used as internal standard. PSC: oP32.	1.943	30	312			
	1.930	30	132			
	1.888	50	040			
	1.835	80	123			
	1.812	10	041			
	1.790	60	330			
	1.782	50	411			
	1.763	50	141			
	1.692	20	240			



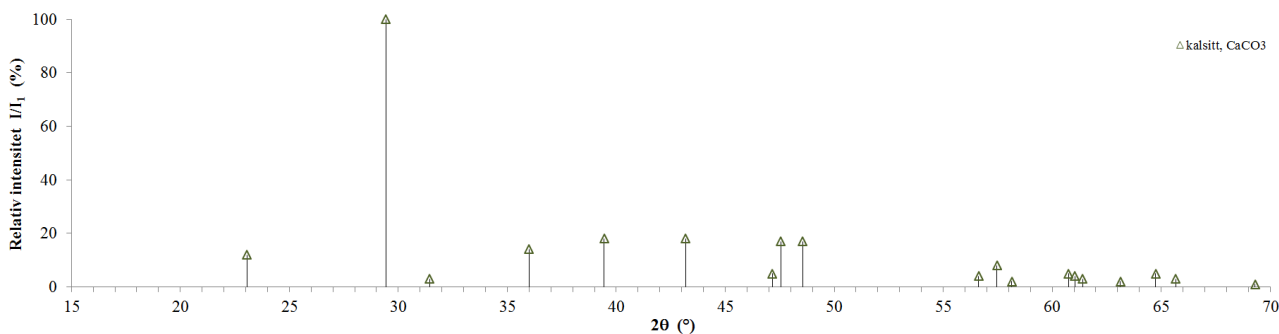
Calcite (CaCO₃)

24-27

CaCO ₃	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Carbonate Calcite	3.852	29	012			
	3.030	100	104			
	2.834	2	006			
	2.495	7	110			
Rad. CuKα ₁ λ 1.54050 Filter d-sp Calculated	2.284	18	113			
Cut off Int. Calculated I/I _{cor}	2.094	27	202			
Ref. Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., <i>JCPDS Grant-in-Aid Report</i> , (1973)	1.9261	4	024			
Sys. Rhombohedral (Hex) S.G. R3c (167) C 3.4072	1.9071	17	018			
a 4.990 b γ c 17.002 A Z 6	1.8726	34	116			
Ref. Chesin et al., <i>Acta Crystallogr.</i> , 18 689 (1965)	1.6259	2	211			
D _x 2.72 D _m mp	1.6040	15	122			
Calcite group, calcite subgroup. F ₂₂ = 265.2(.0022,38). PSC: hR10.	1.5821	2	1010			
	1.5747	3	214			
	1.5061	2	119			
	1.4405	5	300			
	1.4168	3	0012			
	1.3361	3	0210			
	1.1779	3	2110			
	1.1536	3	134			
	1.1417	3	226			
	1.0471	2	404			
	1.0440	2	318			

5-586

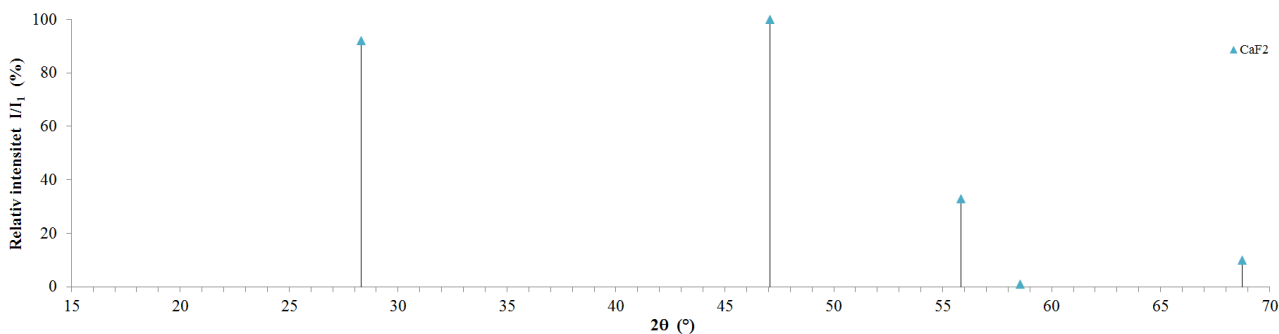
CaCO ₃	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Carbonate Calcite, syn	3.86	12	012	1.1538	3	134
	3.035	100	104	1.1425	1	226
	2.845	3	006	1.1244	<1	1211
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni d-sp	2.495	14	110	1.0613	1	2014
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor} 2.00	2.285	18	113	1.0473	3	404
Ref. Swanson, Fayat, <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539</i> , II 51 (1953)	2.095	18	202	1.0447	4	318
Sys. Rhombohedral (Hex) S.G. R3c (167) C 3.4199	1.927	5	024	1.0352	2	1016
a 4.989 b γ c 17.062 A Z 6	1.913	17	018	1.0234	<1	2113
Ref. Ibid.	1.875	17	116	1.0118	2	3012
D _x 2.71 D _m 2.71 mp	1.626	4	211	0.9895	<1	321
ea 1.487 noβ 1.659 εγ Sign - 2V	1.604	8	122	0.9846	1	232
Ref. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 2 142	1.587	2	1010	0.9782	1	[1310]
Color Colorless	1.525	5	214	0.9767	3	1214
X-ray pattern at 26 C. Sample from Mallinckrodt Chemical Works. Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba; <0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn. Merck Index, 8th Ed., p. 190. Other form: aragonite. Calcite group, calcite subgroup. F ₃₀ = 49.9(0.016,37). PSC: hR10. Plus 4 additional reflections.	1.518	4	208	0.9655	2	324
	1.510	3	119			
	1.473	2	125			
	1.440	5	300			
	1.422	3	0012			
	1.356	1	217			
	1.339	2	0210			
	1.297	2	128			
	1.284	1	306			
	1.247	1	220			
	1.235	2	1112			
	1.1795	3	2110			



Fluorite (CaF₂)

35-816		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
CaF ₂	Fluorite, syn	3.155	92	111			
Calcium Fluoride		2.7314	<1	200			
		1.9316	100	220			
		1.6471	33	311			
Rad. CuKα ₁	λ 1.540598 Filter Mono. d-sp Diff.	1.5771	1	222			
Cut off 17.7	Int. Diffractometer I/cor.	1.3656	10	400			
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 21 (1984)		1.2533	9	331			
		1.2216	1	420			
Sys. Cubic	S.G. Fm3m (225)	1.1152	17	422			
a = 5.46305(8)	b c A C	1.0514	7	333			
α β γ Z 4		0.9638	4	440			
Ref. Ibid.		0.9234	6	531			
		0.9105	1	600			
D ₁ 3.18	D _m mp	0.8638	8	620			
εα nεβ 1.433 εγ Sign 2V		0.8331	3	533			
Ref. Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 69 (1953)		0.8236	2	622			

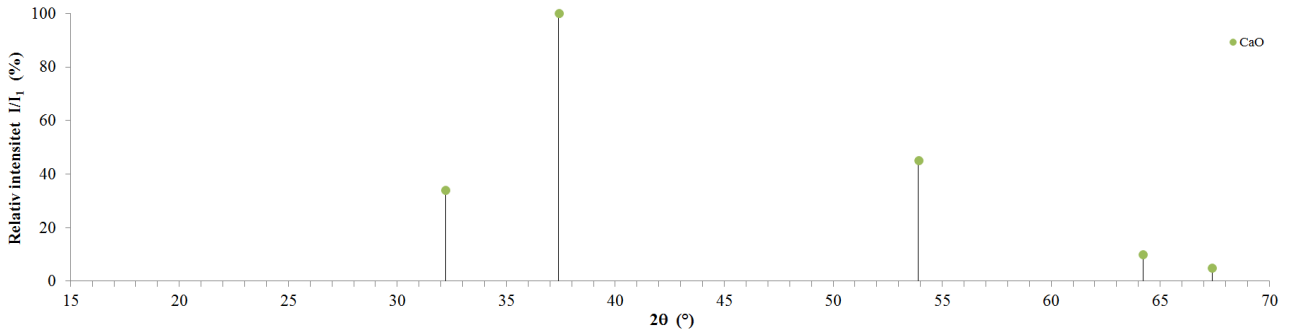
Color Colorless
The mean temperature of data collection was 24.5 C. The sample was obtained from the U.S. Geological Survey. CAS#: 7789-75-5. These data were recollected to add weak peaks missing in the earlier pattern. $\sigma(I_{hkl}) = \pm 2$. CaF₂ type structure. Fluorite group, fluorite subgroup. F₁₂ = 213.6(0.005,16). Tungsten used as internal standard. PSC: cF12. To replace 4-864. Additional structure reference: Bragg, W.L., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 89 468 (1914). Additional pattern reference: Hanawalt, J.D. et al., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10 457 (1938).



Lime (CaO)

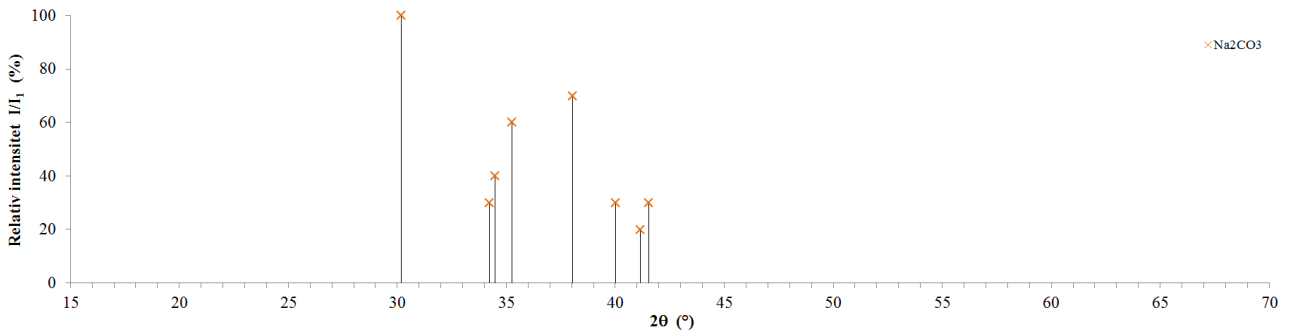
4-777		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
CaO	Lime, syn	2.778	34	111			
Calcium Oxide		2.405	100	200			
		1.701	45	220			
		1.451	10	311			
Rad. CuKα ₁	λ 1.54056 Filter Ni d-sp	1.390	5	222			
Cut off 50.0	Int. Diffractometer I/cor.	1.203	4	400			
Ref. Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 43 (1953)		1.1036	4	331			
		1.0755	9	420			
Sys. Cubic	S.G. Fm3m (225)	0.9819	9	422			
a = 4.8105	b c A C	0.9258	3	511			
α β γ Z 4		0.8504	4	440			
Ref. Ibid.		0.8131	5	531			
D ₁ 3.35	D _m mp	0.8018	6	600			
εα nεβ 1.837 εγ Sign 2V							
Ref. Winchell, Microscopic Character of Artificial Minerals, 2							

Color Colorless
Pattern at 27 C. CaO sample mixed with petrolatum. CaCO₃ obtained from J.T. Baker Chemical Company and heated at 925 C in Pt crucible for 1 hour. NBS analysis shows about 0.21% MgO, 0.1% Ba, and no other impurity over 0.04%. Merck Index, 8th Ed., p. 194. Halite group, periclase subgroup. F₁₃ = 59.8(0.017,13). PSC: cF8.



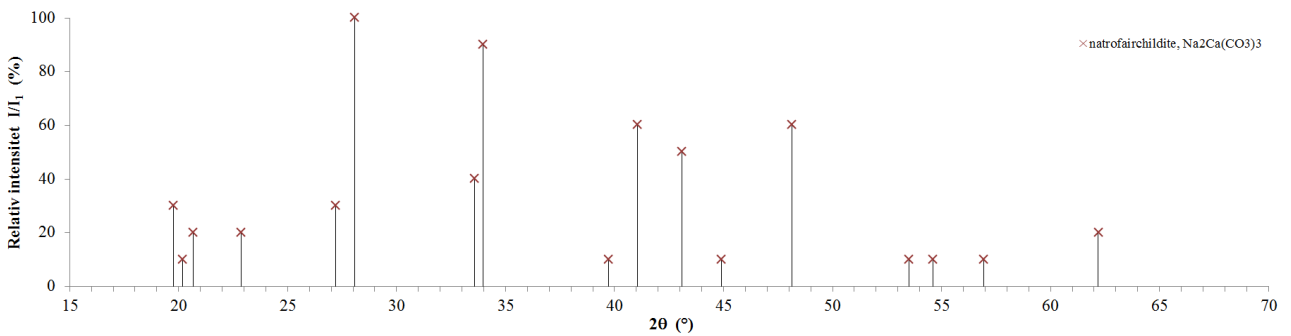
Natrite (Na₂CO₃)

d(I/I₁): 2.962(100), 2.621(30), 2.602(40), 2.545(60), 2.366(70), 2.254(30), 2.194(20), 2.175(30), funnet ved røntgenstråling på 0.1541838 nm (Cu).



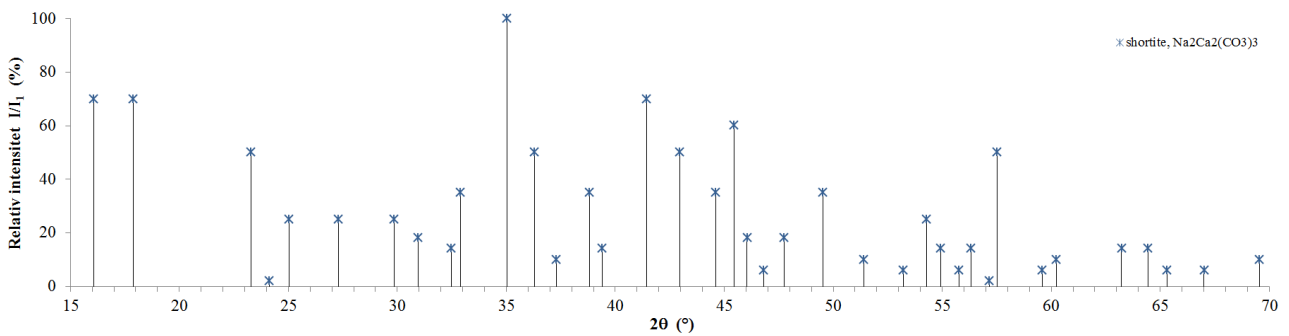
Natofairchildite (Na₂Ca₂(CO₃)₃)

25-804		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂		6.71	60		0.741	10	
Sodium Calcium Carbonate		4.50	30				
Natofairchildite		4.40	10				
Rad. CuKα λ 1.5418 Filter Ni d-sp D.S. -57.3		4.30	20				
Cut off Int. Visual I/I _{sp}		3.89	20				
Ref. Kapustin, Mineralogija Karbonatov, 181 (1971); Am. Mineral., 60 487 (1975)		3.28	30				
S.G.		3.18	100				
S.G.		2.67	40				
S.G.		2.64	90				
S.G.		2.27	10				
S.G.		2.20	60				
S.G.		2.10	50				
S.G.		2.02	10				
S.G.		1.891	60				
S.G.		1.713	10				
S.G.		1.681	10				
S.G.		1.618	10				
S.G.		1.493	20				
S.G.		1.323	10				
S.G.		1.271	10				
S.G.		1.218	10				
S.G.		1.136	10				
S.G.		1.011	10				
S.G.		0.933	10				
S.G.		0.844	10				
Color White							
O assigned because indexing by comparison with fairchildite unsatisfactory (MC). Analysis (wt.%): CaO 25.61, SrO 0.85, BaO 0.44, Na ₂ O 29.46, K ₂ O 1.35, CO ₂ 41.93. Locality not stated.							



21-1348a

Na ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃					d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Sodium Calcium Carbonate					1.145	2	422	0.877	4b	2104
					1.137	2	264	0.865	4	128
					1.127	6	371			
					1.094	4	413			
					1.088	6	093			
Rad. λ Filter d-sp					1.077	6	1100			
Cut off Int. I/cor.					1.069	2	451			
Ref.					1.064	6	193			
S.G.					1.052	6	226			
a b c A C					1.033	4	175			
α β γ Z					1.027	2	460			
Ref.					1.016	4	382			
D _x D _m mp					1.008	6	2100			
					1.006	4				
					0.997	10	066			
					0.983	2	453			
					0.976	2	520			
					0.969	4	355			
					0.961	2	137			
					0.955	2	444			
					0.948	2	531			
					0.940	4	522			
					0.922	2	480			
					0.906	4b	435			
					0.890	4b	008			
See preceding card										



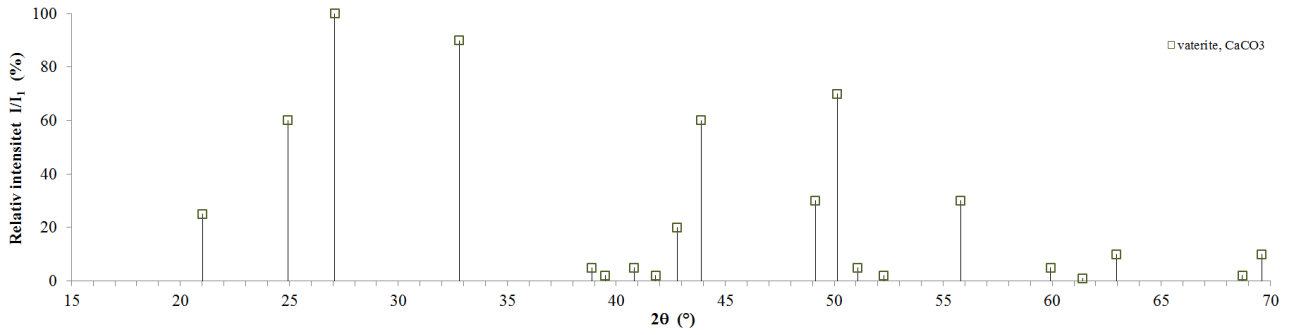
Vaterite (CaCO₃)

33-268

CaCO ₃					d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Carbonate					4.226	25	004	1.163	5	3012
Vaterite					3.573	60	110	1.146	10	334
					3.294	100	112	1.138	10	418
Rad. CuKα λ 1.5418 Filter Ni d-sp D.S.					2.730	90	114	1.109	10	2212
Cut off Int. Visual I/cor.					2.318	5	211	1.057	5	0016
Ref. Rouse, R., Department of Geological Sciences, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA., Private Communication, (1980)					2.282	2	205	1.032	<1	600
S.G. [P6 ₃ /mmc (194)]					2.212	5	116	1.014	5	1116
a 7.1473 b c 16.917 A Z 12 C 2.3669					2.161	2	213	1.002	<1	604
α β γ					2.113	20	008	0.9909	<1	520
Ref. Ibid.					2.063	60	300	0.9749	5	4112
D _x 2.66 D _m mp					1.854	30	304	0.9649	2	524
					1.820	70	118	0.9410	10	3016
					1.788	5	220	0.9101	2	2216, 3312
					1.750	2	222			
εα nωβ 1.559 εγ 1.659 Sign + 2V					1.646	30	224			
Ref. Meyer, Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem., 128 183 (1969)					1.544	5	401			
					1.510	1	226			
					1.477	10	308			
Color Colorless					1.413	2	0012			
Specimen of otoconial crystals from the inner ear of the garfish (Lepisosteus osseus). Optical data on artificial crystals. Indexed with aid of published vaterite structure factors. F ₁₀ =4.2(0.045,156). Silicon used as internal standard. PSC: hP60. To replace 25-127.					1.366	10	228			
					1.351	-1	410			
					1.335	1	412			
					1.311	20	1112			
					1.286	20	414			
					1.190	5	330			

24-30

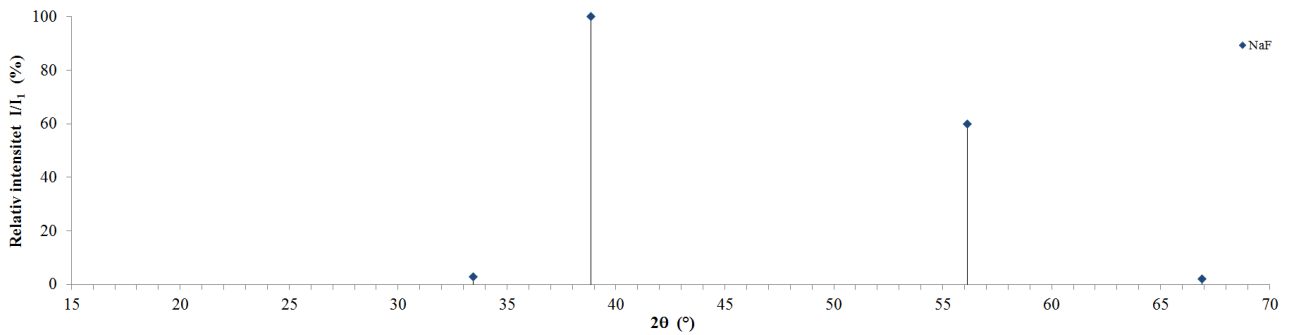
CaCO ₃					d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Carbonate					4.245	5	002			
Vaterite, syn					3.577	51	100			
					3.296	100	101			
Rad. CuKα λ 1.54050 Filter d-sp Calculated					2.735	62	102			
Cut off Int. Calculated I/cor.					2.219	2	103			
Ref. Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., JCPDS Grant-in-Aid Report, (1975)					2.122	3	004			
S.G. P6 ₃ /mmc (194)					2.065	31	110			
a 4.13 b c 8.49 A Z 2 C 2.0557					1.8569	9	112			
α β γ					1.8253	20	104			
Ref. Kamhi, Acta Crystallogr., 16 770 (1963)					1.7883	2	200			
D _x 2.65 D _m mp					1.6481	7	202			
					1.2881	2	212			
Pseudo-cell used for structure analysis. F ₁₂ =247.4(.0023,21). PSC: hP10.										

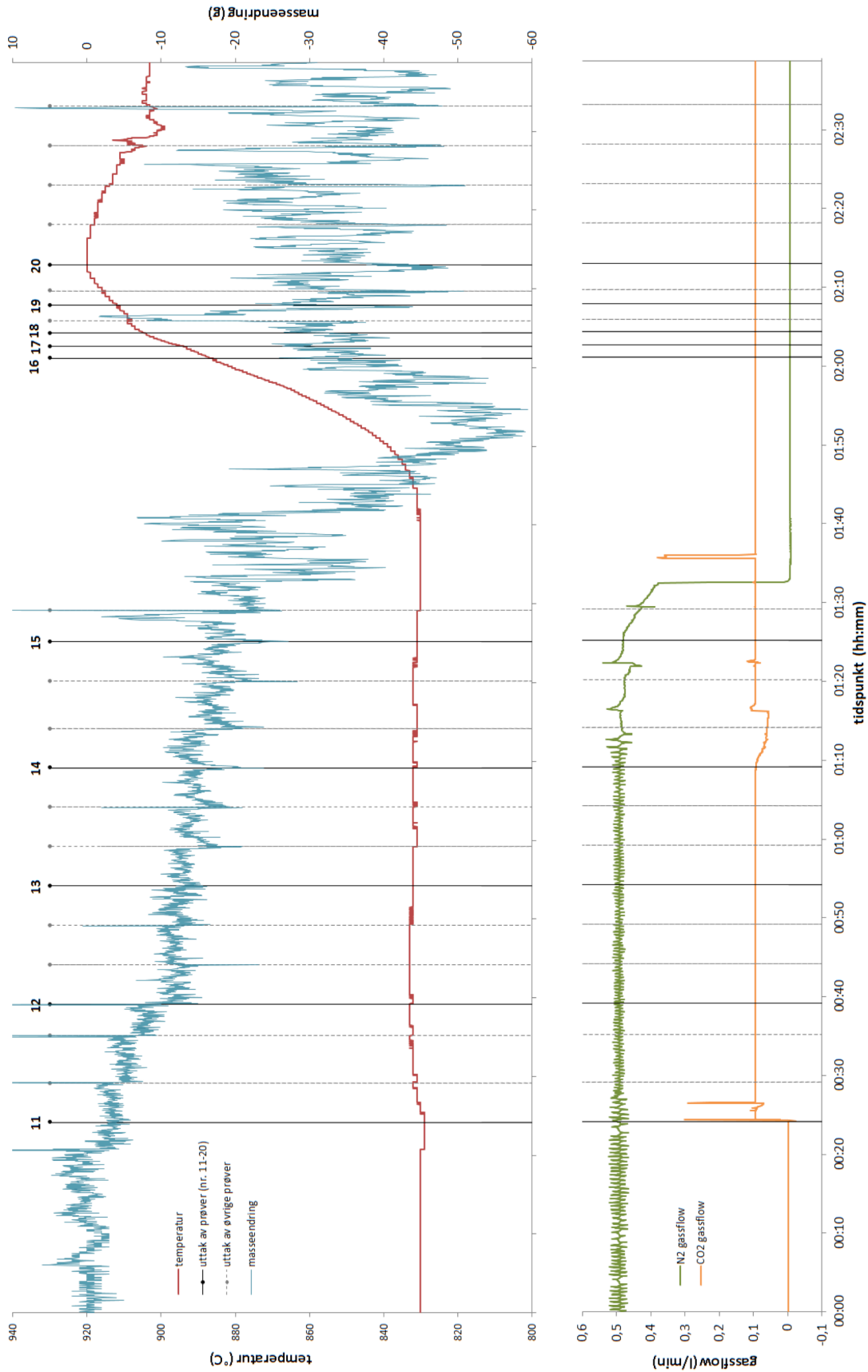


Villiaumite (NaF)

4-793

NaF		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Sodium Fluoride		2.68	3	111			
Villiaumite, syn		2.319	100	200			
		1.639	60	220			
		1.399	2	311			
		1.338	17	222			
Rad. CuKα ₁ λ 1.54056 Filter Ni d-sp		1.159	7	400			
Cut off Int. Diffractometer I _{cor}		1.063	<1	331			
Ref. Swanson, Täte, <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539</i> , 1 63 (1953)		1.036	12	420			
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)		0.946	8	422			
a 4.64	b	c	A	C	0.892	1	511
β	γ	Z 4			0.819	3	440
α							
Ref. Ibid.							
D _x 2.79	D _m 2.76	mp 780°					
εα	nωβ 1.3270	εγ	Sign	2V			
Ref. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 2 10							
Color Colorless							
Pattern at 26 C. Sample obtained from J. T. Baker Chemical Company. It was recrystallized by sublimation. Impurities Si 0.01-0.001%, others 0.001% or less. Merck Index, 8th Ed., p. 959. Structure: NaCl. Halite group, halite subgroup. F ₁₁ = 7.5(0.137,11). FSC: cF8.							



VEDLEGG C: Uttak av smelteprøver ved abs./des. av CO₂

Figur 43: Uttak av prøver (nr.11-20) til XRD-analyse under forsøk på CO₂-absorpsjon og desorpsjon i NaF/CaF₂ med 10 vekt% CaO. Figuren viser temperatur (rødt), masseendring (blått), og gassflow for N₂ (grønt) og CO₂ (oransje). Svarte, nummererte linjer indikerer når materialprøver sendt til XRD-analyse ble tatt ut, mens de stiplede linjene viser når øvrige prøver ble tatt ut. Massemålingene var svært ustabile, pga. en feil med det eksperimentelle oppsettet.