





## Forord

Veien til denne masteroppgaven har vært en spennende og lærerik opplevelse. Mitt opphold på energilaboratoriet har vært både spennende, tøft og meget utfordrende. Heldigvis har jeg møtt mange flotte mennesker som hjalp meg hele veien.

Først og fremst vil jeg takke veilederen min Espen Olsen for en profesjonell og lærerik veiledning, og ikke minst for en mulighet som denne til å delta i inspirerende forskning om et så viktig tema. Jeg vil også takke Heidi Nygård for mange gode råd og faglige innspill.

En stor takk rettes også til alle som har bidratt til det eksperimentelle. Tom Ringstad for koblingen og programmering av måleutstyr, LabView, og til Arne Svendsen som sto for det spesiellagede utstyret for eksperimentering. Jeg takker også Bjørn Kasin for den nødvendige hjelpen på laboratoriet.

Jeg vil også takke familien min og mine medstudenter for støtten gjennom den tøffe tiden og for gode innspill. Sist, men ikke minst takker jeg min tidligere norsklærer Trond Thue som har vært en inspirasjonskilde gjennom årene.

## Sammendrag

International Panel for Climate Change (IPCC) slår fast at 2 °C stigning i den globale gjennomsnittstemperaturen vil føre til irreversible klimaendringer. Temperaturstigningen skyldes det antropogene CO<sub>2</sub>-utslippet. CO<sub>2</sub>-utslippet i røykgassen fra tusenvis av kullkraftverk og andre industriprosesser bør reduseres dersom de verste klimaendringene skal unngås.

Carbon Capture and Storage (CCS) er et begrep om de ulike CO<sub>2</sub>-fangst og -lagringsteknologier. Målet er dermed å fange CO<sub>2</sub>-gass i røykgassen fra kullkraftverk før den komprimeres og transporteres til permanente lagringsplasser, for eksempel tomme olje- og gassreservoarer. Til tross for at det ikke finnes noe kommersielt CO<sub>2</sub>-fangstanlegg hittil, finnes det likevel flere lovende teknologier.

Ca-looping bygger på fastfase-gassreaksjonen av CaO(s) i partikkelform med CO<sub>2</sub> (g) hvor det dannes CaCO<sub>3</sub>. Teknologien benytter seg av CFB-reaktorer (Circular Fluidized Bed) som er en velkjent forbrenningsteknologi. På den andre siden er det nedslitte omgivelser i slike reaktorer, noe som fører til sorbentdegradering ved gjentatte absorpsjons- og desorpsjonssykluser. CCMS (Carbon Capture in Molten Salts) bygger på de samme prinsippene som Ca-looping. Fordelen med CCMS er at sorbenten løses opp i saltsmelten og dermed reduseres degradering av sorbenten. I likhet med Ca-looping er CCMS en høytemperaturprosess, noe som gir høy reaksjonskinetikk og dermed reduksjon i eventuelle fysiske anlegg, sammenlignet med aminrensing. Dessuten kan overskuddsvarmen gjenvinnes og brukes i dampsyklus.

CCMS undersøkes gjennom et prosjekt på NMBU (Norges miljø- og biovitenskapelige universitet). Prosjektet har hatt som mål å kartlegge absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> i forskjellige saltsmelter. Formålet med denne oppgaven har vært å undersøke absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub> i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> saltsmelte. Analysene FT-IR (Fourier Transform Infra Red) samt TGA (Thermo Gravimetric Analysis) har blitt benyttet ved det eksperimentelle. Høy bæreevne ble oppnådd (opptil 96 % ved 30 % sorbent innhold). Fortetting av gassrør har ført til ufullstendig desorpsjon (opptil 93 %). Ustabile CO<sub>2</sub>-målinger ved forsøkene skyldes den høye CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen i avgassen, noe som ligger utenfor kalibreringsintervallet for FT-IR. Det anbefales derfor ny kalibreringsmetode med passende kalibrering ved framtidig arbeid. Det gjenstår naturligvis mye arbeid når det gjelder sorbentdegradering og systemstabilitet før fangstteknologien kan oppskaleres.

## Abstract

International Panel for Climate Change (IPCC) states that 2 °C rise in average global temperatures will lead to irreversible climate changes. The changes due to anthropological CO<sub>2</sub>-emissions, CO<sub>2</sub> in the flue gas from thousands of coal power plants and other industrial processes should be reduced if the worst consequences are to be avoided.

Carbon Capture and Storage (CCS) is a term for the various CO<sub>2</sub> capture and storage technologies. The aim is thus to capture CO<sub>2</sub> in flue gas from coal-fired power plants, then the gas is compressed and transported to permanent storage sites, such as depleted oil and gas reservoirs. Despite the fact that there currently is no commercial CO<sub>2</sub> capture technology, there are several promising technologies.

Ca looping based solid-phase gas reaction where CaO (s) in particle form reacts with CO<sub>2</sub> (g) to form CaCO<sub>3</sub>(s) is one. The technology makes use of CFB reactors (Circular Fluidized Bed) which is a well-known combustion technology. However, the highly corrosive environment in such reactors will result in sorbent degradation due to repeated absorption/desorption cycles. CCMS (Capture Carbon in Molten Salts) is based on the same principles as Ca-looping. However, in CCMS the sorbent is dissolved in the molten salt, which means that the degradation of the sorbent will be reduced. Ca-looping CCMS is a high-temperature process, which gives high reaction kinetics and hence reduction in any physical system compared to amine treatment. Moreover, excess heat is recovered and used in the steam cycle.

CCMS is an ongoing project in NMBU (Norwegian University of Life Science).

The project aimed to map the absorption and desorption of CO<sub>2</sub> in different salt melts. The purpose of this study was to investigate the absorption/desorption of CO<sub>2</sub> in CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> eutectic molten salt. FT-IR (Fourier Transform Infrared), the analysis, and TGA (Thermo Gravimetric Analysis) have been used to map the behavior of the system. High absorption rate was achieved (up to 96 % at 30 % sorbent content). Densification of gas pipe has led to incomplete desorption (up to 93 %). Unstable CO<sub>2</sub> measurements at the trials are due to high CO<sub>2</sub> gas concentration in the exhaust gas, which is outside the calibration range of the FT-IR. A new calibration method is recommended with appropriate calibration range for future work. It remains of course a lot of work regarding sorbent degradation and system stability before capture technology can move up the commercial ladder.

## Innholdsfortegnelse

Forord.....	1
Sammendrag.....	2
Abstract .....	3
Ordliste.....	6
Figurliste.....	7
1 Innledning.....	10
1 Introduksjon .....	11
3 Teori .....	15
3.1 CO <sub>2</sub> -transport og lagring .....	15
3.2 Pre-combustion.....	16
3.2.1 Integrated gasification combined cycle (IGCC).....	17
3.2.2 Integrated reforming combined cycle (IRCC).....	19
3.2.3 Oxy-fuel.....	19
3.3 Post-combustion .....	20
3.3.1 Aminrensing .....	21
3.5 CCS-status og utfordringer.....	22
3.6 Ca-looping.....	25
3.6.1 Bakgrunn .....	25
3.6.2 Degradering av sorbenten.....	28
3.6.3 Tekniske utfordringer .....	34
3.6.4 Sementproduksjon og integrering av Ca-looping.....	39
3.6.5 CO <sub>2</sub> -fangst ved Ca-looping (post-combustion).....	41
3.6.6 CO <sub>2</sub> for hydrogenproduksjon (pre-combustion Ca-looping).....	46
3.7 CO <sub>2</sub> -fangst i saltsmelter.....	48
4 Eksperimentelt.....	50
4.1 Forarbeid .....	50
4.2 Utførelse.....	50
4.3 Lab-oppsett.....	52
4.3.1 FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrometer .....	54
4.3.2 Elektrostatisk filter .....	55
4.3.3 Vekt.....	57
4.3 Beregning av CO <sub>2</sub> -partialtrykk ved desorpsjon.....	58
5 Resultater og diskusjon .....	59

5.1 Forsøk nr. 1 (10 % CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> ) .....	59
5.2 Forsøk nr. 2 (20 % CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> ) .....	62
5.3 Forsøk nr. 3 (30 % CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> ) .....	65
5.4 Forsøk nr. 4 (30 % CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> , desorpsjon ved 14 % CO <sub>2</sub> i N <sub>2</sub> ).....	68
5.5 Forsøk nr. 5 (40 % CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> , desorpsjon ved 14 % CO <sub>2</sub> i N <sub>2</sub> ).....	71
6 Diskusjon.....	74
7 Konklusjon .....	75
8 Vedlegg .....	79
A.1 Kjemikalier .....	79
A.2 Gasser .....	79
B.1 Eksperimentelt oppsett.....	80
B.2 Spesialutstyr.....	81
B.3 FT-IR-apparat .....	81
C.1 Kermaikkovn .....	82
C.2 Bråkjøling .....	82

## Ordliste

CCS: carbon capture and storage

IPCC: international panel for climate change

ZEP: zero emissions platform (European technology platform for zero emission fossil fuel power plants)

IEA: international energy agency

IGCC: integrated gasification combined cycle

IRCC: integrated reforming combined cycle

EOR: enhanced oil recovery

MEA: monoetanolamin

DEA: dietanolamin

SEM: scanning electron microscopy

CFB: circulating fluidized-bed

LHV: lower heating value

HHV: higher heating value

CCMS: carbon capture in molten salts

TGA: thermo gravimetric analysis

CSC: combined water-gas



## Figurliste

Figur 1: Solas og jordas utstrålte effekt plottet mot bølgelengden, samt fordelingen av det elektromagnetiske spektrum i forhold til bølgelengden. [2] .....	11
Figur 2 viser et forenklet skjema av IGCC/IRCC-konseptet. [13] .....	17
Figur 3: Figuren viser en illustrasjon av pre-combustion Oxy-fuel-konseptet. [13] .....	20
Figur 4: Post-combustion aminrensing i et forenklet skjema. [13] .....	21
Figur 5: Endring av Gibbs fri energi og entalpi for karbonatisering/dekarbonatisering plottet mot temperatur. Reaksjonen mot høyre går spontant for temperaturer under 880°C. [17] .....	25
Figur 6: Scanning electron microscopy (SEM)-bildet av Purbeck-kalstein. Skaleringsenheten på alle bildene er 5 µm. a) Partikkelens overflate, kalsinert en gang; b) Partikkelens overflate etter en syklus; c) innsiden av partikkelen etter en dekarbonatisering; d) innsiden av partikkelen etter 20 sykluser. [19] .....	29
Figur 7: Konverteringsraten i vekt% plottet mot tiden i sekunder. I tillegg vises den raske initiale absorpsjonen av CO <sub>2</sub> etterfulgt av diffusjonskontrollert absorpsjon, samt den fullstendig raske desorpsjonen. [21] .....	31
Figur 8: Konverteringen i prosent for hydrert (de mørke toppene) og uhydrert sorbent (Kelly Rock-kalkstein) sirkulert 10 ganger. Dekarbonatisering (100 % N <sub>2</sub> , 850 °C). Karbonatisering (15 % CO <sub>2</sub> , 650 °C) [44] ....	38
Figur 9: (a) referanse av sementfabrikk. (b) skjema av foreslått Ca-looping integrering i sementfabrikk med 1 tonn produksjonsrate. (LHV, 25 MJ/kg, 10 % luftoverskudd). Tilpasset [48] .....	40
Figur 10: Figuren viser sammenkoblingen av CFB-reaktorene for det foreslåtte CCS-anlegget ved sementfabrikk. Tilpasset [48] .....	40
Figur 11: Et skjema av post-combustion prosess der karbonatisering av CaO forgår ved ex situ. Luftsepareringsenhet sørger for varmen i kalsineren ved en Oxy-fuel forbrenning. Tilpasset fra [55, 57]..	45
Figur 12: Sensitivitetsanalyse viser innvirkningen på CO <sub>2</sub> -fangstkostnad som konsekvens av å variere de kritiske parameterne. Her ser man tydelig at Ca/C konverteringsraten og prisen på kalkstein står for den største prisendringen. [21] .....	45
Figur 13: Termodynamisk modellering av jordalkalioksider i selektiv absorpsjon av CO <sub>2</sub> hvor endring Gibbs frie energi er plottet mot temperaturen. ....	48
Figur 14: Termodynamisk fasediagram for CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> . Det røde krysset indikerer smeltepunktet for den eutektiske blandingen (18 mol% CaF <sub>2</sub> i CaCl <sub>2</sub> , smeltepunkt 645 °C). [60] .....	49
Figur 15: Bildet viser et forenklet skjema for eksperimentelt oppsett som ble benyttet under forsøkene. ....	52
Figur 16: En forenklet skisse for reaktorrommet. Gassen tilføres inn og ut av systemet med teflonrør. Smeltedigelen av nikkel er som vist inni en stålhylse. Sorbent (CaO) er oppløst i en syv centimeters lang saltsmeltekolonne. ....	53
Figur 17: Et forenklet skjema for hvordan spektroskopi fungerer. ....	54
Figur 18: Bildet viser de to elektrostatiske filterne som ble testet og deretter brukt i forsøkene. Nederst på bildet kan man se det nye filteret som erstattet det gamle. ....	56

Figur 19: TGA for absorpsjon og desorpsjon av CO <sub>2</sub> hvor den grønne vertikale linjen representerer overgangen mellom absorpsjonen og desorpsjonen av CO <sub>2</sub> . Punktene a) og b) representerer ustabilitet i temperaturmålinger i saltmelten. Masse innlogget 6522,7 g. ....	59
Figur 20: Konsentrasjonen av CO <sub>2</sub> som drives ut av saltmelten i løpet av 600 minutter med forsøk. Den røde linjen representerer slutten på absorpsjon og starten på desorpsjon. ....	60
Figur 21: HCl/H-konsentrasjoner plottet mot tiden under forsøket. ....	60
Figur 22: TGA for absorpsjon og desorpsjon av CO <sub>2</sub> hvor den grønne vertikale linjen representerer overgangen mellom de to reaksjonene. Logget masse 6860,6 g. ....	62
Figur 23: CO <sub>2</sub> -konsentrasjon ut av saltmelten plottet mot tiden hvor den grønne vertikale linjen skiller absorpsjon og desorpsjon av CO <sub>2</sub> .....	63
Figur 24: HCl/HF-konsentrasjon i ppm plottet mot tiden hvor den grønne vertikale linjen skiller mellom absorpsjon og desorpsjon. ....	63
Figur 25: TGA, vekt- og temperaturmålinger plottet som funksjon av tid. Punkt a) viser et par graders temperaturøkning grunnet den eksoterme karbneringsreaksjonen. Den grønne vertikale linjen viser overgang mellom absorpsjon og desorpsjon av CO <sub>2</sub> . Innlogget masse 6416,7 g. ....	65
Figur 26: Gassflow av N <sub>2</sub> og CO <sub>2</sub> som bobles i saltmelten som funksjon av tid. Punkt a) viser at gasstilførselrøret tetter seg. ....	65
Figur 27: CO <sub>2</sub> -konsentrasjonen i prosent plottet som funksjon av tid hvor den grønne linjen representerer overgangen absorpsjon- og desorpsjonsprosessene. ....	66
Figur 28: HCl/HF-konsentrasjoner i ppm plottet mot tid. ....	66
Figur 29: TGA, absorpsjon og desorpsjon av CO <sub>2</sub> . Temperatur og vekt er plottet som funksjon av tid. Punkt a) viser noen graders temperaturøkning. Den svarte linjen skiller mellom absorpsjon (venstre) og desorpsjon (høyre) av CO <sub>2</sub> . Innlogget masse 6439,9.....	68
Figur 30: CO <sub>2</sub> -konsentrasjonen i avgassen som funksjon av tid. P <sub>CO2</sub> er større enn 1. Den grønne linjen indikerer slutten på absorpsjonsprosessen og starten på desorpsjonsprosessen av CO <sub>2</sub> . ....	68
Figur 31: HCl/HF- konsentrasjoner (ppm) i avgassen plottet mot tid. ....	69
Figur 32: TGA-resultater. Vekt og temperatur er plottet som funksjon av tid. Den svarte linjen skiller overgang mellom absorpsjon/vektøkning (venstre) og desorpsjon/vektreduksjon (høyre). Punkt a) viser ustabile temperaturmålinger mens punkt b) viser en temperaturøkning. ....	71
Figur 33: Gassflow av N <sub>2</sub> og CO <sub>2</sub> i L/min plottet mot tid. Punkt a) viser hvordan gassen avtar grunnet tettet gassrør. ....	71
Figur 34: CO <sub>2</sub> -konsentrasjon som målt av FT-IR som funksjon av tid. Punkt a) viser ustabile målinger idet gassrøret begynner å tette seg. ....	72
Figur 35: HCl/HF-konsentrasjoner i avgassen som funksjon av tid. ....	72
Figur 36: Bildet viser det eksperimentelle oppsettet. ....	80
Figur 37: Bildet viser nikkelsmeltegedelen (venstre) og ytre stålhylse (høyre) som ble benyttet under forsøkene. ....	81
Figur 38: FT-IR-apparatet. Gasscellen ligger i den blå varmeisolerende boksen. ....	81

Figur 39: Bildet viser ovnen som ble benyttet for nedsmelting og gløding av kjemikaliene. ....	82
Figur 40: Bildet viser bråkjøling av det smeltede saltet. ....	82

## 1 Innledning

Verden står framfor en stor utfordring om å kutte ned på drivhusgassutslipp, i særlig grad CO<sub>2</sub>-gass. En temperaturøkning på 2 °C vil ha irreversible konsekvenser for kloden. Fornybare energikilder får en stadig større rolle i verden. Imidlertid ser det ikke ut til at de fornybare energikildene på egen hånd kan bidra til å oppnå den nødvendige reduksjonen i CO<sub>2</sub>-utslipp. Dermed må man se etter alternative metoder for å oppnå reduksjon i CO<sub>2</sub>-utslipp og dermed unngå den stipulerte stigningen på 2 grader.

CO<sub>2</sub>-fangst i røykgassen fra fossile kraftverk er en eventuell kandidat for å redusere CO<sub>2</sub>-utslipp. Karbonatlooping foreslås å spille en rolle innenfor dette feltet. Karbonatlooping benytter CaO som fast sorbent i en fluidisert bedreaktor. Denne oppgaven skal omhandle en relativt ny teknologi som er nært beslektet med karbonatlooping, nemlig CCMS (Carbon Capture in Molten Salts). Forskjellen mellom karbonatlooping og karbonfangst i saltsmelter er at den sistnevnte benytter oppløste (eller delvis oppløste) CaO-partikler i saltsmelter. Dermed betyr det mindre sorbent degradering, noe som er en stor utfordring for karbonatlooping.

Eksperimentelt skal det utføres fem forsøk med absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> i en eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>-smelte. Gassanalysen FT-IR, Fourier Transform Infra-red, og TGA, Thermo gravimetri Analysis, skal hjelpe å bestemme absorpsjons- og desorpsjonsratene av CO<sub>2</sub> ved forskjellige sorbentinnhold. Med tidligere arbeid var det oppnådd 85 % bæreevne og fullstendig desorpsjon av de dannede kalsiumkarbonatene ved 20 % sorbentinnhold. I denne oppgaven skal arbeidet tas videre gjennom å eksperimentere med både 30 og 40 % sorbent i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>.

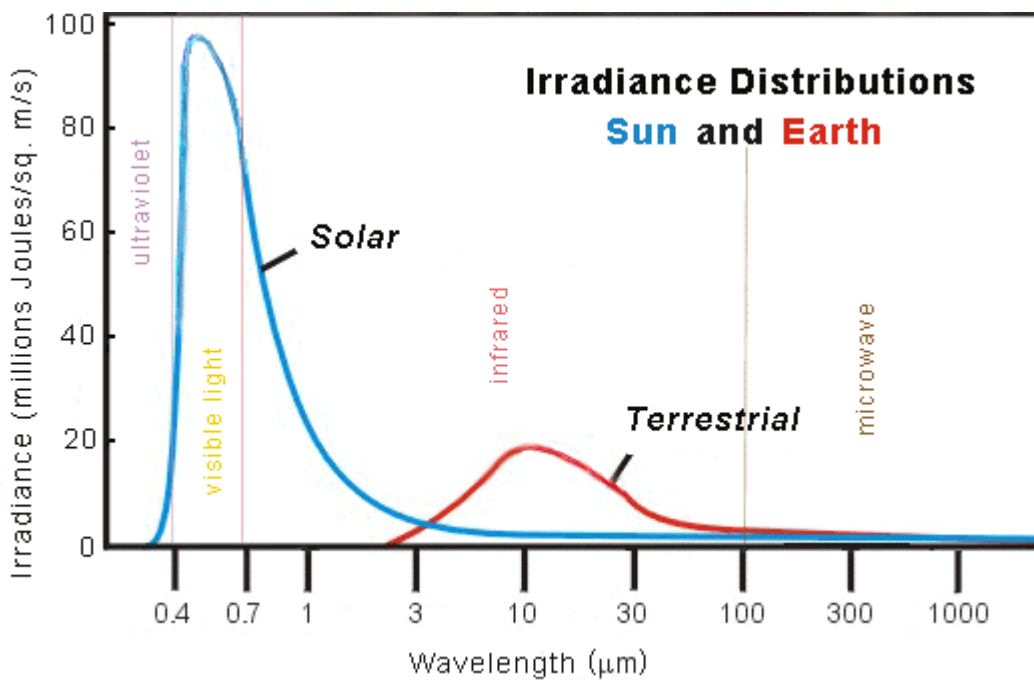
CaF<sub>2</sub> og CaCl<sub>2</sub> er hygroskopiske salter, og hydrolyse anses å være et problem når en arbeider med disse saltene. Hydrolysereaksjonen fører til dannelse av HCl/HF som er korrosive gasser som man helst vil unngå. I tidligere arbeid har det vært relativt høye utslipp av disse gassene. Av den grunn skal det undersøkes om forhåndsnedsmelting og gløding av kjemikalene kan redusere utslippet.

# 1 Introduksjon

Solstråling som treffer jordas overflate, er hovedsakelig synlig og ultrafiolett lys. Alle legemer som har en temperatur høyere enn 0 K, sender ut energi. Wiens forskyvningslov, ligning (1), beskriver forholdet mellom bølgelengden og temperaturen til et legeme.

$$\lambda_{max} = b/T \quad (1)$$

der  $b$  er konstant og  $T$  er legemets absolute temperatur. Jordas temperatur er ca. 279 K, som innsatt i Wiens forskyvnings lov gir  $\lambda_{max} = 10,38 \mu\text{m}$ . Dette tallet er innenfor infrarødt lys som også kalles for varmestråling.  $\text{CO}_2$ - og  $\text{CH}_4$ -gasspartikler har en stor evne til å absorbere infrarødt lys (varmestråling), for deretter å emittere strålingen i alle retninger. En del av strålingen blir naturligvis rettet tilbake mot jordas overflate. Det er nettopp dette fenomenet som skaper global oppvarming. [1]



Figur 1: Solas og jordas utstrålte effekt plottet mot bølgelengden, samt fordelingen av det elektromagnetiske spektrum i forhold til bølgelengden. [2]

Den store befolkningsveksten og veksten av ulike typer tungindustri har ført til tilsvarende økning i energietterspørsel i verden. Stigende elektrisitetsforbruk, avskoging og endret bruk av landområder har ført til omfattende utslipp av forurensingsgasser, som CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl og HF som utvilsomt har negative konsekvenser for miljøet og klimaet på jorda.

Dermed er det essensielt å komme med nye løsninger for å imøtekomme den økende energietterspørselen og samtidig å redusere klimagass-utslipp. Imidlertid er det noen steg som må foretas for realisere dette, blant annet effektivisering og sparing av energi, integrering av karbonfangst og lagring i tungindustriprosesser, og sist, men ikke minst å ta i bruk fornybare energikilder.

CCS er et konsept for fanging av karbondioksidgass (CO<sub>2</sub>). Det er utviklet flere metoder for karbonfangst. De mest utbredte metoder er aminbasert, oxy-fuel og Ca-looping. Aminbasert CO<sub>2</sub>-fangst er en velkjent prosess. Norges eneste aminbaserte anlegg finnes på Mongstad hvor 1 Mt CO<sub>2</sub> behandles årlig. Aminer er kjent for at de enkelt reagerer med CO<sub>2</sub>.

Karbondioksid (CO<sub>2</sub>) er en drivhusgass, og i løpet av de siste hundre årene har konsentrasjonen av den atmosfæriske CO<sub>2</sub>-gassen økt betraktning. Mange forskere er enige om at denne usedvanlig hurtige økningen av CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen har ført til en tilsvarende økning av den gjennomsnittlige globale temperaturen med ca. 0,85 °C [3]. Dersom den globale temperaturen fortsetter å øke, vil det være katastrofalt for livet på planeten. Det er ventet at store klimaendringer som ekstremvær som vil herje planeten.

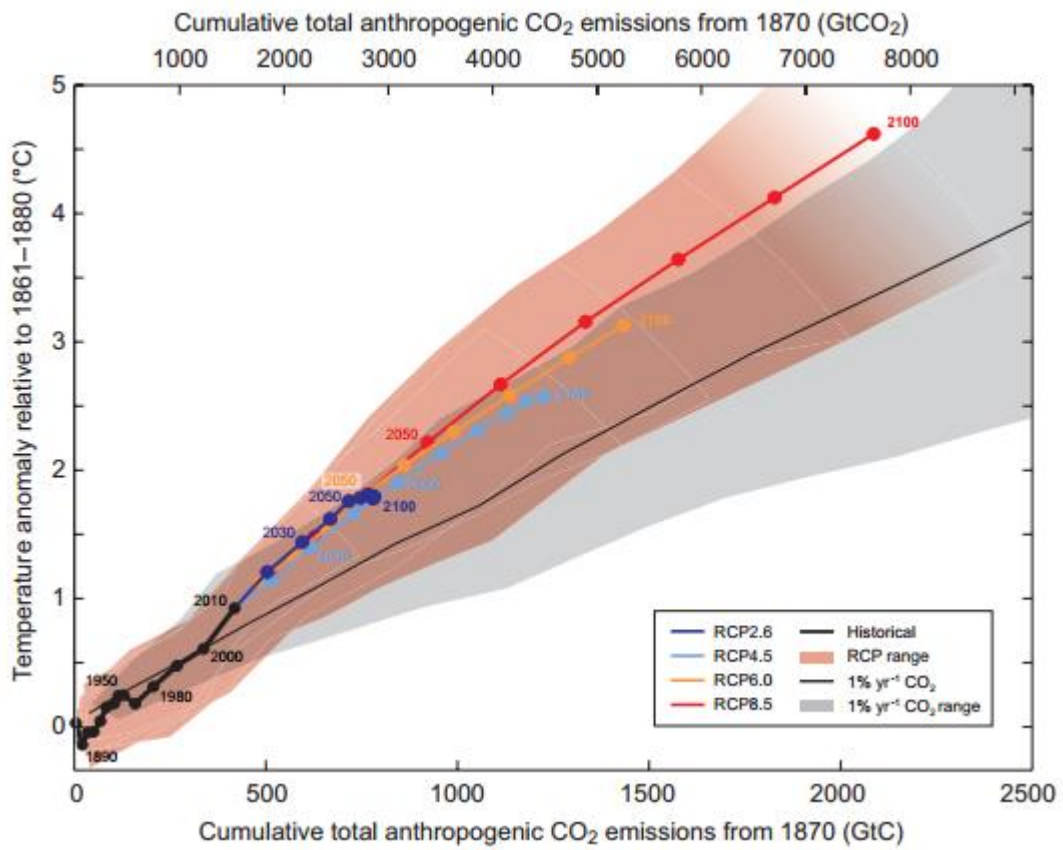
Dette vil resultere i at millioner av mennesker blir drevet ut av hjemmene sine, og det truer mange dyr- og plantearter med utryddelse. Det er også stor enighet blant forskerne om at antropologiske virksomheter er hovedårsaken til denne hurtige økningen av den globale gjennomsnittlige temperaturen, at den med andre ord er menneskeskapt. Dermed står menneskene overfor en enorm utfordring og et stort ansvar.

I dag kommer hele 80 % av verdens energiproduksjon fra fossilt brensel, i særlig grad kull. Til tross for at fornybare energikilder bidrar med en stadig større andel i framtiden, vil forbruket av fossilt brensel fortsette å stige. Jordas befolkning forventes å nå ca. 10 milliarder i år 2100 [4]. Tilsvarende forventes det en økning i energiforbruk for å kunne forsyne befolkningsveksten og industrialiseringen.

IPCC fastslår at en temperaturøkning på 2 °C vil føre til irreversible klimaendringer med svært alvorlige konsekvenser. For å unngå dette må det atmosfæriske CO<sub>2</sub>-nivået ikke overstige 450 ppm. Til sammenligning er det nåværende CO<sub>2</sub>-nivået i overkant av 401 ppm [5]. Det er for øyeblikket installert over 800 store stasjonære CO<sub>2</sub>-utlippskilder i form av fossile kraftverk og tungindustrierverk. Disse kildene slipper ut hele 13 466 Mt/år.

Det vil dermed være en mulighet å integrere CO<sub>2</sub>-fangstanlegg på slike stasjonære anlegg. Som følge av dette kan det oppnås en reduksjon på 80-90 %. Det atmosfæriske CO<sub>2</sub>-nivået vil fortsette å øke de neste 50-100 årene grunnet befolkningsveksten og økt energietterspørsel, som nevnt tidligere i teksten. CO<sub>2</sub>-utslipp må reduseres kraftig for unngå de mest alvorlige klimaendringene, og det må skje hurtig nok. Antropologiske CO<sub>2</sub>-utlipp nådde 31,6 Gt i 2012, altså en økning på 1,6 % fra 2011. [6]

Dette bekrefter tendensen til økende utslipp pga. det stigende energiforbruket. Dessuten er det forventet en 45 % økning i energietterspørselen i 2030, og den vil sannsynligvis fortsette å stige ut dette århundret. Følgelig er det nødvendig å ta dette i betraktning dersom nye strategier skal anvendes for å hindre global oppvarming.[6, 7]



Figur 2: En pekepinn på hvordan den globale overflatetemperaturen vil øke de neste årene. IPCC har benyttet seg av åtte ulike modeller som spår klodens framtidige temperaturøkning. [7]



## 3 Teori

### 3.1 CO<sub>2</sub>-transport og lagring

CO<sub>2</sub>-gass kan transporteres via rør, skip eller lastebiler. Gasstransport gjennom rør er kostnadseffektivt med store mengder (1,5 Mt) og relativt lange distanser (100-500km). Globalt finnes det et enormt nettverk av rør som kan transportere gassen til lagringsstedet. Det er totalt 6200km nettverk med rør (0,6-0,8m i diameter). Innen 2020 kan røرنettverket utvides til å strekke ut over 10 000-12 000 km, og ytterligere 200 000-360 000 km innen året 2050. Incentiver for CCS-prosjekter og kartlegging av potensielle lagringssteder kan akselerere investeringen i rørleggingen. En typisk distanse mellom CO<sub>2</sub> pumpestasjonene er ca. 200 km, sammenlignet med 120 km for naturgass.[8]

Det koster mindre å pumpe CO<sub>2</sub>-gass enn naturgass grunnet den høye tettheten til CO<sub>2</sub>-gass som tilsvarer ti gangers tettheten til naturgass. Energien som trengs for transport av gassen, avhenger av både trykk og distanse. Et estimat anslår et energiforbruk på 0,5 GJ/tCO<sub>2</sub> (per 100-200 km). Gassen må komprimeres til svært høyt trykk før den er klar for transportering. Trykket er vanligvis på 150 bar, som tilsvarer 15 MPa.[9] Lekkasje kan naturligvis oppstå i gass-strømmen, og det medfører til en viss risiko. Urenheter som H<sub>2</sub>S og SO<sub>2</sub> øker dessuten risikoen for lekkasje, derfor er det viktig med ren CO<sub>2</sub>-gasstrøm. Konvensjonelle karbonstålrør kan brukes til transportering, noe som vil redusere kostnader og samtidig være robust mot hydratkristallisering. Forøvrig må det stilles kvalitetskrav til rørene for å hindre lekkasje og andre uønskede konsekvenser.

CO<sub>2</sub>-gassen transporters til en pumpestasjon som gjerne ligger i nærheten av lagringsstedet. Deretter injiseres gassen i fortrinnsvis dype geologiske reservoarer (saltvanns-akvifer), oppbrukte olje- og gassfelt og kullgruver. Dataovervåking av eksisterende lagringsreservoarer viser hittil ingen lekkasje, noe som støtter forutsetningene for dagens teorier. Med henblikk på storskala- og langvarig lagring behøves selvsagt omfattende forskning og erfaring. I oljeboring har pumper for CO<sub>2</sub>-gass lenge vært benyttet for å forbedre oljeutvinningen. Kommersiell lagring av CO<sub>2</sub>-gass for slike formål har eksistert siden 1970-tallet.[8]

Det er estimert at med CO<sub>2</sub> for EOR (Enhanced Oil Recovery) kan det produseres 10 % mer olje. Det tilsvarer gjennomsnittlig 2,5-3,0 t CO<sub>2</sub>/t olje produsert. Ved Snøhvit i Barentshavet, ved Salah i Algerie og ved Utsira i Rogaland fylke lagres det årlig 1 Mt CO<sub>2</sub>-gass. Naturen har perfektionert den teknologien lenge og har i sine reservoarer lagret CO<sub>2</sub> i millioner av år. På lignende vis kan CO<sub>2</sub> benyttes til å forbedre utvinning av naturgass (EGR), noe som lar seg gjøre grunnet den høye tettheten av CO<sub>2</sub> i forhold til naturgass. Foreløpig innebærer det større kostnader i den sistnevnte prosessen. Dersom målet om å hindre globaltemperaturen i å stige 2 °C skal oppnås, må transport og lagring av gassen oppskaleres kraftig. Kumulativt trengs 145 GtCO<sub>2</sub> lagret innen 2050 (IEA 2009), noe som er innenfor rekkevidde. Det er nemlig estimert et globalt lagringspotensial på i verste fall 2000 Gt. Enkelte forskere hevder at lagringspotensialet er langt større og kan være på hele 20 000 Gt. Til sammenligning slippes det ut mellom 25 og 50 Gt/år, det vil dermed være tilstrekkelig med det lavest antatte lagringspotensialet.[9]

Estimerte kostnader for EOR-basert lagring anslås til å være 30\$/tCO<sub>2</sub>, noe som er 4 ganger mindre enn EGR-basert lagring. Transport og lagring av CO<sub>2</sub>-gass utgjør ca. 30 % av de totale kostnadene til CCS, hvor fangstprosessen står for de resterende 70 %. I tråd med dagens forskning og eksperimentering vil de eksisterende fangstteknologiene sannsynligvis effektiviseres og forbedres, noe som kan redusere CO<sub>2</sub>-fangstkostnadene innenfor den nødvendige tidsperioden. [8]

### 3.2 Pre-combustion

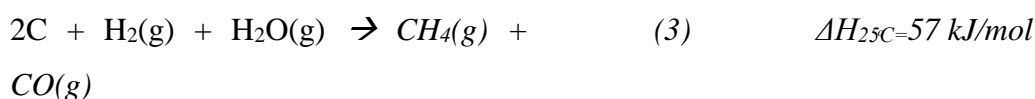
*Dette delkapitlet er basert på to reviewartikler av Anastasia Isaenko; Hmidreza Bakhtiary Davijany et al., 2012, for det norske Veritas og MacDowell, Niall et al., 2010, dersom ikke annet er spesifisert. (Jeg går ut fra at du mener forkortelsen et al. som betyr med flere.)*

De kjemiske prosessene som er knyttet til pre-combustion-teknologi, er velkjente og har lenge vært brukt i hydrogen-, syngass- og gjødselproduksjon.

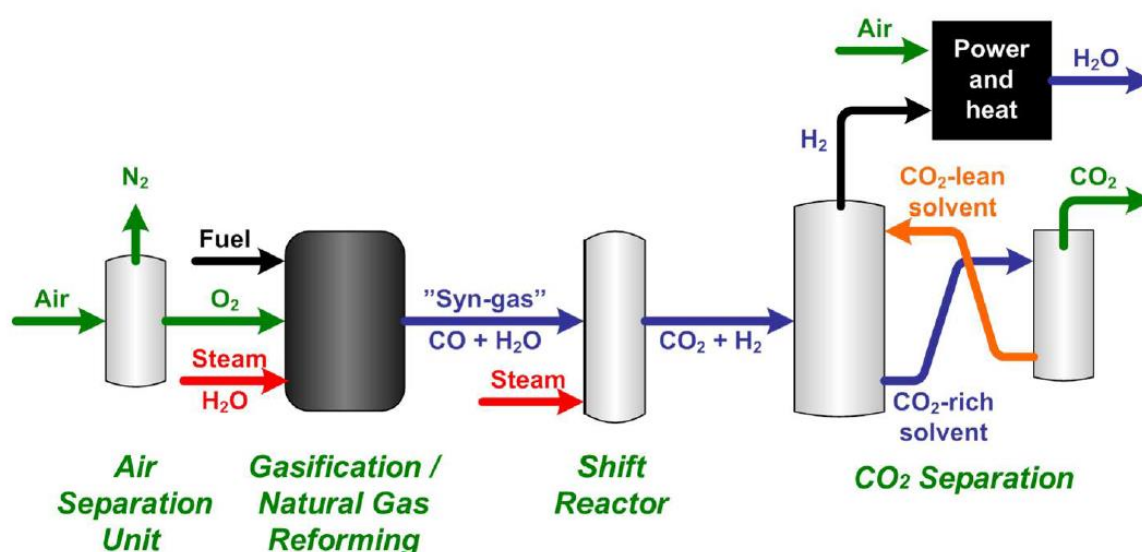
### 3.2.1 Integrated gasification combined cycle (IGCC)

Pre-combustion IGCC-teknologien går ut på å fjerne CO<sub>2</sub>-gassen ut av kullet før selve forbrenningen. Det gjøres ved å dampgassifisere det karbonholdige brenselet. Figur 2 viser et forenklet skjema for alle ledd i et IGCC-system. Ved å varme opp kull under trykk og med små mengder oksyngengass til stede, blir kullet konvertert til en blanding av H<sub>2</sub>, CO og CO<sub>2</sub>. Denne kombinasjonen av gasser er også kjent som syngass. Videre ledes den dannende syngassen til en skiftereaktor hvor CO-gassen konverteres til CO<sub>2</sub> samtidig som det dannes mer H<sub>2</sub>-gass. Effektiviteten er i overkant av 45 % (HHV, high heat value) for elektrisitetsproduksjon (eksklusiv CO<sub>2</sub>-fangstledd). CO<sub>2</sub>-fangst vil senke effektiviteten med 13-24 % og vil dermed øke kostnaden for produsert kraft med 25-45%. [10-12]

Kjemien bak en slik prosess beskrives med følgende reaksjonsligninger:



De uønskede gassene (CO, H<sub>2</sub>S) fjernes ved hjelp av en syregass-fjerner. Det etterlater den energiske H<sub>2</sub>-gassen som dermed benyttes i en gassturbin eller brenselcelle til elektrisitetsproduksjon.



Figur 2 viser et forenklet skjema av IGCC/IRCC-konseptet. [13]

Imidlertid finnes det noen utfordringer ved IGCC-teknologi. Blant annet, høyt energiforbruk for framstilling og behandling av de syntetiske gassene. Det er også høye kostnader knyttet til anlegg med mange ledd som trenger vedlikehold og støttesystemer. Det høye kvalitetskravet på den produserte H<sub>2</sub>-gassen tilsier høyere energiforbruk. På den andre siden prøver man å utvikle forbrenningsovner som kan være fleksible nok når det gjelder hydrogengasskvaliteten.

### 3.2.2 Integrated reforming combined cycle (IRCC)

Denne teknologien bygger på de samme prinsippene som for IGCC, men forskjellen er at det brukes naturgass i stedet for kull. Hovedsakelig brukes metoden for hydrogenproduksjon som per i dag benyttes, til mangt. Dersom H<sub>2</sub>-gassen blir brukt til elektrisitetsproduksjon, vil det være pre-combustion fjerning av CO<sub>2</sub>-gass. Hydrogengass blir framstilt ved at metan forbrennes i O<sub>2</sub> eller luft, ligning (4) viser reaksjonen. Siden reaksjonen er endoterm, foregår den under høy temperatur.

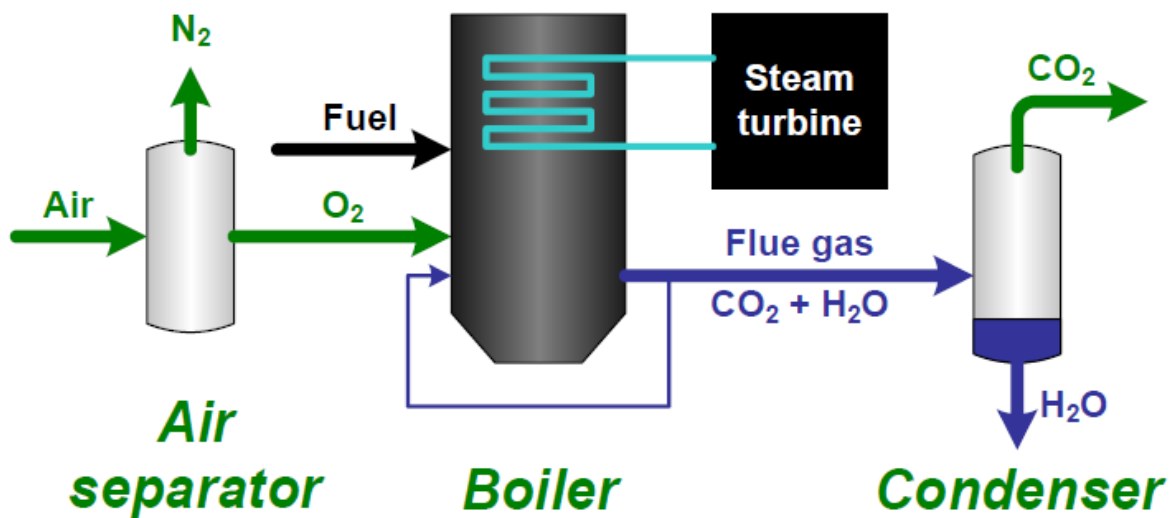
### 3.2.3 Oxy-fuel

Oxy-fuel går ut på å brenne kull med tilførsel av ren oksyngass i tillegg til små mengder resirkulert karbondioksidgass eller vanndamp for å regulere flammemetemperaturen, noe som er viktig med tanke på materialbegrensninger. Produktene til reaksjonen er CO<sub>2</sub>-gass og vanndamp, derfor behøves ikke ytterligere separasjon av CO<sub>2</sub>. Dessuten vil dannelse av de farligere NO<sub>x</sub>-gassene være minimale siden nitrogengass ikke inngår i reaksjonen. Det samme gjelder for de fleste SO<sub>x</sub>-gassene, med unntak av SO<sub>2</sub> som viser seg å ha noe høyere konsentrasjon i kjelen.

Imidlertid er det relativt lave SO<sub>2</sub> konsentrasjoner i avgassen som kan skyldes at gassen bidrar til askedannelse. Forurensingen forårsaket av Hg kan gjøre alvorlige skader i kompresjonsapparatet som i hovedsak består av aluminium.

Oxy-fuel er en velkjent teknologi som gjør at den enkelt kan integreres i dagens forbrenningskjeler uten å påvirke drivbetingelser for kraftverket. Det er imidlertid store utfordringer knyttet til energiforbruket i luftsepareringsteknologier. Selv om separasjonsteknologi har eksistert lenge og brukes i mange industriprosesser, er det fremdeles en lang vei å gå dersom oxy-fuel skal bli kommersielt.

Kryogenisk separasjon er den vanligste metoden i dagens industriapplikasjoner. Andre separasjonsteknologier er på utviklingsstadiet, som for eksempel kjemisk luftseparasjon, høytemperatur keramiske membraner som ser ut til å kunne ta over for kryogenisk separasjon i nær framtid.



Figur 3: Figuren viser en illustrasjon av pre-combustion Oxy-fuel-konseptet. [13]

Industrien har i mange år drevet med konvertering av fossilt brensel til hydrogengass, moden teknologi har resultert i oppblomstring av blant annet hydrogen-, syngass- og gjødselindustrier. På den andre siden er utnyttelse av syngass til elektrisitetsproduksjon en ny applikasjon som naturligvis har konsekvenser for valg av gassturbin. I første generasjons pre-combustion kraftverk brukes dagens gassturbinteknologi. Forøvrig vil dette resultere i reduksjon i netto produsert effekt.

### 3.3 Post-combustion

Ved post-combustion (også kalt etterforbrenning) fjernes  $CO_2$  fra avgassen etter selve forbrenningsprosessen av fossilt brensel. Fordelen er at denne teknologien kan integreres i allerede eksisterende kraftverk. Det finnes i dag flere teknologier som er kommersielt tilgjengelige, og som kan benyttes til  $CO_2$ -fangst. Forøvrig utgjør de allerede eksisterende rensesanlegg en liten del av det som trengs for å hemme den globale oppvarmingen.

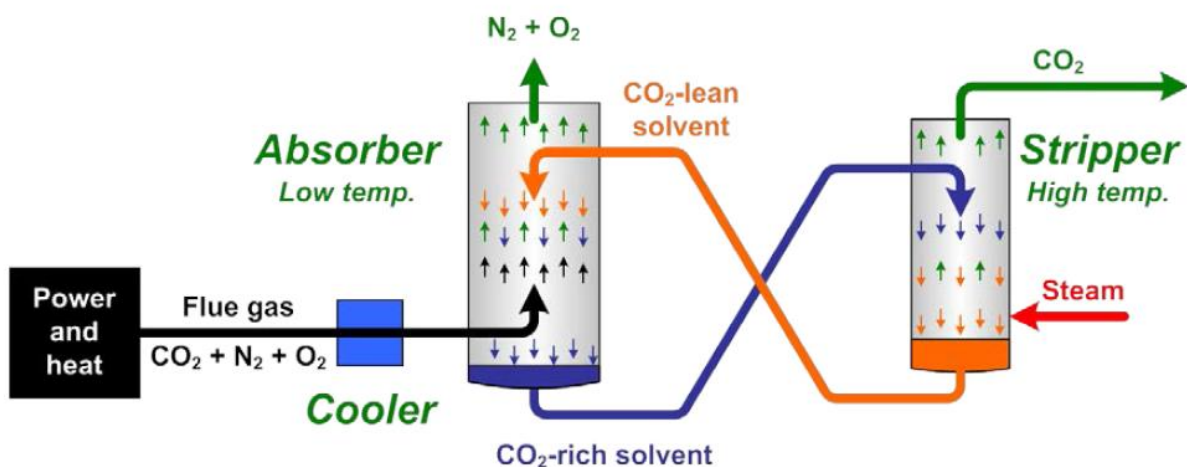
Port Arthur i Texas er blant de få fullskala anlegg i verden. Fangstanlegget åpnet i 2012 og fanger 220 000 tonn/år. Den fangede gassen er deretter klar for kompresjon og lagring. TCM er Norges første testsenter for CO<sub>2</sub>-fangst, teknologisenteret ble opprettet i 2012 og fanger opp 100 000 tonn/år. Dessverre blir den fangede gassen sluppet ut igjen i atmosfæren. Prosjektering av fullskala anlegg var i full sving før det prosjektet ble nedlagt.

En nyere og mer lovende fangst-metode er Ca-looping som bruker kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) i fanging av CO<sub>2</sub>-gass. Teoretisk sett kan post-combustion teknologier opereres relativt enkelt i kull- og gasskraftverk. Det er likevel noen teknologiske og økonomiske utfordringer ved slik samkjøring.

### 3.3.1 Aminrensing

I aminrensing benyttes det kjemisk absorpsjon som er en velutviklet teknologi. Derfor er det usannsynlig at det kan gjøres store gjennombrudd med tanke på design og pakking. Etter nedkjøling av avgassen strømmer den i rør til absorbatoren hvor den står i kontakt med aminløsninger. Figur 4 viser skjema for prosessen.

Aminer reagerer med CO<sub>2</sub> til ny kjemisk sammensetning, karbamider og bikarbonater. Den nye sammensetningen holder mellom 40-60 °C. CO<sub>2</sub>-rike løsninger strømmer til et annet kammer hvor de kjemiske bindingene brytes ned og det frigjøres CO<sub>2</sub>-gass. Desorpsjonsprosessen foregår ved å øke temperaturen til 100 °C i en generator (stripper). Den oppbrukte aminløsningen behandles og resirkuleres tilbake til absorbatoren. Imens blir den konsentrerte gass-strømmen nedkjølt og dehydrert før den komprimeres. Deretter er gassen klar for eventuell transport og lagring.



Figur 4: Post-combustion aminrensing i et forenklet skjema. [13]

Vanligvis har MEA (monoetanolamin) blitt benyttet i aminrensing som solvent. Problemet med MEA er at den degraderes av oksygen relativt raskt, og dermed må den ofte behandles, noe som er svært energikrevende på grunn av den sterkt endoterme prosessen. Følgelig vil dette ha konsekvenser for virkningsgrad ved kraftverk. Aminrensing krever nemlig ca. 12 % av energien i kullkraftverk (12-15 vol% CO<sub>2</sub> i avgassen).

Det er estimert at mellom 0,35 og 20 kg brukes opp per tonn CO<sub>2</sub>, noe som fører til høye kostnader for laging av aminløsninger for å erstatte den oppbrukte løsningen. Imidlertid har ytterligere forskning vist at DEA (diethanolamin) er motstandsdyktig for degradering. Reaksjonsveier for DEA er mindre kjent enn MEA, derfor bør det undersøkes ytterligere for å få mer kunnskap om reaksjonsevnene til DEA.

Ammoniakk (NH<sub>3</sub>) har også tiltrukket seg oppmerksomhet når det gjelder å fange opp syreholdige gassene (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>). Ammoniakkens høye affinitet til disse gassene gjør den til aktuell kandidat for rensingsprosessen. Det vil også være mindre energikrevende å kunne fjerne tre store utslippsgasser. Dessuten har ammoniakk stor bæringsevne, den kan være bortimot 100 % per mol CO<sub>2</sub>/mol NH<sub>3</sub>. Dette er svært attraktivt siden det vil redusere det totale energiforbruket i rensprosessen ved et kraftverk. I motsetning til aminer er ammoniakk ikke like utsatt for degradering, det vil heller ikke gjøre skader på maskineri.

### 3.5 CCS-status og utfordringer

Zero Emission Platform (ZEP) er en europeiske komité som ble opprettet i 2005 og har som fokus å realisere CCS (karbonfangst og lagring) i Europa. ZEP er en koalisjon av 200 medlemmer, både enkelte fagfolk og store selskap, fra 19 land. ZEP ser på CCS-teknologien som nødvendig for å oppnå målene om CO<sub>2</sub>-utslippskutt før de meste alvorlige konsekvensene rammer kloden som følge av klimaendringene.

ZEP har i sin rapport konkludert med at det ikke er mulig å oppnå målene om CO<sub>2</sub>-utslippskutt samt å holde en stabil energiforsyning og økonomisk vekst uten å innføre CCS-teknologi på eksisterende kull- og gasskraftverk. ZEP hevder at kombinerings av fornybare energikilder (sol, vann og vind) og CCS vil kunne redusere CO<sub>2</sub>-utslipp og samtidig være økonomisk



lønnsomt. Det er selvfølgelig forutsatt en utslippskvote på 35-40 €/tonn i 2030. Foreløpig er utslippskvoten så lav at det ikke er økonomisk lønnsomt å integrere CCS i fossile kraftverk. EU har imidlertid innført subsidier og støtteordninger for fornybare energikilder som sol, vind og biomasse. utfordringen blir dermed å øke CO<sub>2</sub>-utslippskvoten med minimale negative konsekvenser for de frie markedene på kontinentet, noe som kan ramme både kunder og skattebetalere. [8, 14]

I følge ZEPs markedsrapport er det mulig å redusere CO<sub>2</sub>-utslipp med 76 % i forhold til 1990-nivået ved implementering av CCS og fornybare energikilder innen 2050. Denne relativt store reduksjonen vil ikke være realiserbar uten CCS. Til sammenligning vil fornybare energikilder stå for kun 34 % reduksjon i utslipp i 2050. Rapporten går videre til å vise at CCS-teknologi kombinert med biomasse er den mest effektive måten å fjerne den atmosfæriske CO<sub>2</sub>-gassen på i stor skala.

I dag finnes pre-combustion teknologi i pilot-anlegg, men det planlegges fullskala demonstrasjonsanlegg flere steder i verden. En storskala 582 MW anlegg bygges i Kemper Country i USA. 3,5 tonn/året CO<sub>2</sub>-gass vil fanges opp og benyttes i Enhanced Oil Recovery-(EOR) formål. Oppstart er planlagt høst 2014. Oxy-fuel teknologiutvikling går langsommere, og det meste foregår i laboratorium. Følgelig har delvis integrerte oxy-fuel system vært demonstrert med effekt på 30 MW eller mindre.[9]

Forøvrig er det viktig med fullskala demonstrasjonsanlegg før konseptet er kommersielt klart. Det var opprinnelig planlagt fullskala demonstrasjonsanlegg Oxy-CFB i Spania, oppstart var satt til 2016. Mindre enn 100 000 tonn ble fanget opp. Neste steg var å sette i gang fullskala demonstrasjonsanlegg i 2018 som skulle produsere 300MW<sub>e</sub>. [8]

I stedet blir prosjektet kansellert, sannsynligvis av økonomiske årsaker. Allikevel har arbeidet med systemets ledd i prosjektet, i særlig grad forbrenningskjelen, vært vellykket. Det baner selvfølgelig vei for større prosjekter og eventuell kommersialisering.[15]

Selv om aminrensing er den eldste og mest kjent fangstteknologien, reises det stadig vekk tvil om framtiden til teknologien ved store kullkraftverk. Grunnen til dette er det høye energiforbruket ved reaktivering av sorbenten, og hva det kan innebære for miljøet. Derfor trengs det omfattende forskning på energieffektivisering og kostnader av slike fangstmetoder. Til tross for den modne teknologien bak amin-basert sorbent for CO<sub>2</sub>-fangst, har det ennå ikke blitt kommersielt. Sannsynligvis skyldes det manglende kunnskap om miljøpåvirkning i tillegg til noen tekniske og økonomiske årsaker. For øvrig er demonstrasjonsanlegg allerede

på plass, og flere storskala prosjekter er planlagt med oppstart i april 2014. 1 Mt/år CO<sub>2</sub> vil bli fanget i demonstrasjonskullkraftverk i Canada med nettoeffekt på 110 MW<sub>e</sub>. [16]

I en International Energy Agency (IEA)-rapport er det estimert kostnader mellom 40-80\$/tCO<sub>2</sub>. Imidlertid er kostnadene avhengige av både teknologien og lagringssted. Denne kostnaden inkluderer CO<sub>2</sub>-fangst 30-50\$, 5-20\$ transporterering (100-200km) og 5-20\$ for injisering av gassen i dype permanente reservoarer. Når det gjelder kostnader av CCS ved et typisk kraftverk, er det anslått en pris mellom 20 og 40\$/MWh.

Prisen på karbonfangst og lagring per energienhet er teknologiavhengig, og derfor forventes en reduisering av kostnadene i framtid. Forøvrig forventes det en pris på 30-35\$/MWh i 2030, altså en reduksjon på 5-10\$/MWh. Denne kostnadsanalysen baserer seg på energipris mellom 10 og 30\$/MWh i 2030. Investeringskostnadene for integrering av CCS i kullkraftverk svinger mellom 600\$/kW og 1700\$/kW og avhenger av den CCS-teknologien som integreres. Tar man dette i betrakting, i tillegg til den tapte effektiviteten i kraftverket (8-12 %) på grunn av CCS-energikostnad, er implementering kun lønnsomt ved store kraftverk med relativt høy virkningsgrad. [8, 9]

Utfordringer som stadig vekk dukker opp ved CCS-teknologier, er både økonomiske, i form av kostnader, energiforbruk, assosiert med fangstprosessen, og CO<sub>2</sub> –transport og lagring. Degraderende og etsende sorbent og konkurrerende reaksjoner utgjør også en utfordring. Det stilles fremdeles store spørsmålstegn til produktene i avgassen og hvorvidt de påvirker dyre- og planteliv i området nær aminrenseanlegget.

Oxy-fuel teknologien har også sine ulemper. Det store separasjonsanlegget for å produsere den nødvendige O<sub>2</sub>-strømmen er svært energikrevende. Eksplosjonsfare på grunn av den høye O<sub>2</sub>-konsentrasjonen er en stor utfordring i seg selv, noe som krever omfattende sikkerhetstiltak. Det virker usannsynlig at aminrensing eller Oxy-fuel er den førstkommende storskala CCS-teknologi.

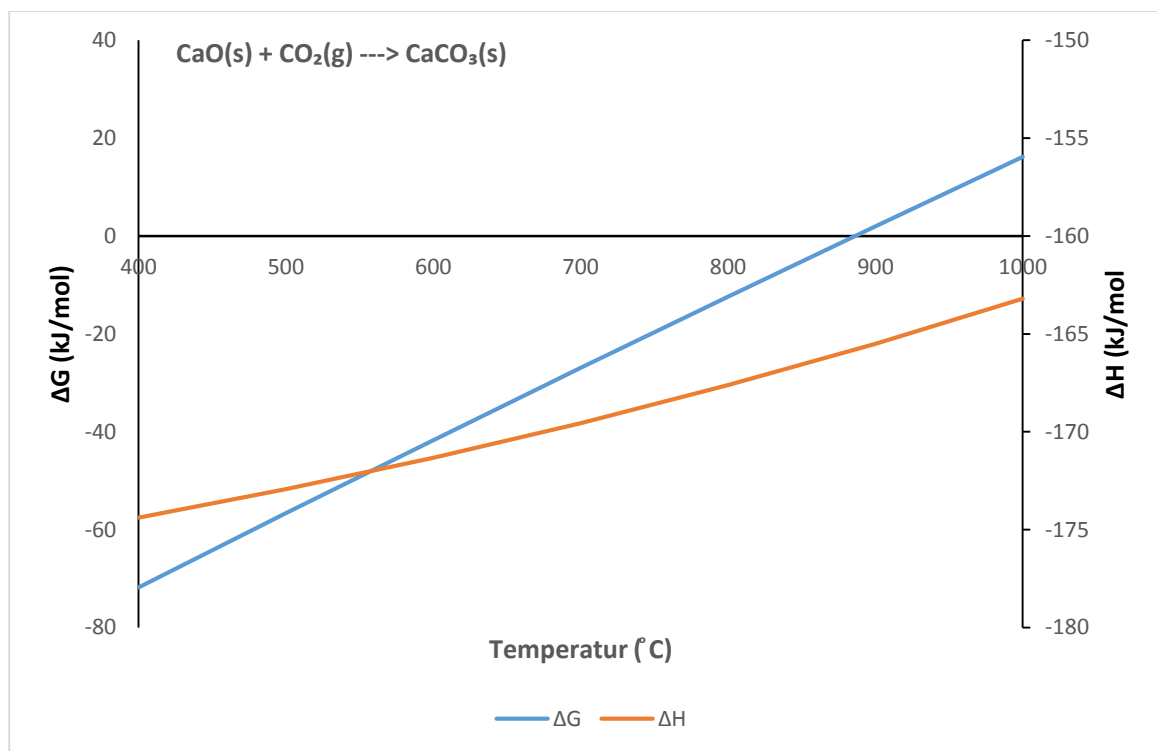
## 3.6 Ca-looping

### 3.6.1 Bakgrunn

G (Gibbs frie energi) er energi knyttet til kjemiske reaksjoner som kan brukes til å utføre arbeid. Med andre ord beskriver Gibbs fri energi hvorvidt en kjemisk reaksjon er favorisert i naturen. Generelt kan Gibbs fri energi for et system defineres som differansen mellom systemets entalpi og produktet mellom dets entropi og temperatur.

$$G = H - TS \quad (5)$$

Entalpien er summen av indreenergien (kJ/mol) og produktet av trykket og volumet i et system. Ved konstant trykk og temperatur kan entalpien skrives som systemets indre energi. Dermed er det mulig å beskrive entalpiendringer ( $\Delta H$ ) for kjemiske reaksjoner som varmeutveksling mellom disse reaksjonene og omgivelsene. I eksoterme reaksjoner avgis det varme fra systemet ( $\Delta H < 0$ ), mens det motsatte foregår ved en endoterm ( $\Delta H > 0$ ) reaksjon.



Figur 5: Endring av Gibbs fri energi og entalpi for karbonatisering/dekarbonatisering plottet mot temperatur. Reaksjonen mot høyre går spontant for temperaturer under 880°C. [17]

Entropi,  $S$  (kJ/mol\*K), i isolert system defineres som grad av uorden i systemet. Entropi øker i alle isolerte systemer grunnet systemets vilje til å nå termodynamisk likevekt. Derfor er det positiv entropiendring ( $\Delta S > 0$ ) i spontane kjemiske reaksjoner. Følgende, for en kjemisk reaksjon er Gibbs frie energi gitt ved ligning (6):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Likevekts lign. (8) beskriver absorpsjonen av et gassmolekyl ( $\text{CO}_2$ ) i et annet molekyl ( $\text{CaO}$ ) i faststoff-fasen som angivelig danner et tyngre molekyl ( $\text{CaCO}_3$ ). Naturligvis øker massen ved absorpsjonsreaksjonen.

Tabell 1: tabellen viser molarmassene til molekylene som inngår i lign. nr. (8)

Molekylet	Molarmasse (g/mol)
CaO	56,077
CO <sub>2</sub>	44,009
CaCO <sub>3</sub>	100,086

Dersom CaO fullstendig reagerer med CO<sub>2</sub> til å danne CaCO<sub>3</sub>, vil 1 mol CaO reagere med 1 mol CO<sub>2</sub>. Ved å anvende enkel kjemi og matematikk og data fra kan man komme fram til følgende forhold

$$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{CaO}} = 0,7847959 \quad (7)$$



Ut ifra lign. (8) følger at 1g CaO teoretisk kan absorbere ca. 0,79 g CO<sub>2</sub>, sagt med andre ord 0,79 g CO<sub>2</sub> er hva 1 g CaO maksimalt kan bære på.

## Karbonatisering/dekarbonatisering

Ca-looping (også kalt karbonatlopping) er en høytemperatur CO<sub>2</sub>-fangstmetode med kalsium baserte sorbenter. Faststoff-gass-reaksjon er vanligvis en langsom reaksjon, men en høy kinetikk oppnås pga. den høye prosstemperaturen. Det er en lovende teknologi som har potensial til å konkurrere med andre fangstteknologier. Den baserer seg på den reversible gass-faststoff-reaksjonen (8) mellom CaO (s) og CO<sub>2</sub> (g).

Reaksjonen mot høyre er en eksoterm reaksjon og kalles for karbonatisering ligning (8), her foregår det en absorpsjon av CO<sub>2</sub>. Prosstemperaturen (ved absorpsjon) er et kompromiss mellom stor drivende kraft for å forskyve reaksjonen mot høyere ( $\Delta G < 0$ ) og den høye reaksjonsraten som øker jo høyere temperaturen. Tidligere studier har vist at karbonatiseringsreaksjonen ved Ca-looping foregår i to steg, først gjennom en rask kinetisk fase og deretter en treig diffusjon av gass-partiklene gjennom CaCO<sub>3</sub>-laget som blir dannet på overflaten. Figur 5 viser endringen i entalpi og Gibbs fri energi som funksjon av temperatur. Likevektspunktet for lign. (8) nås ved ca. 880 °C,  $\Delta G = 0$  som er vist i Figur 5.

En ideell sorbent vil være en som viser minimal degradering ved langvarige sykluser og samtidig har stor bæreevne. Kalsiumoksid er lett tilgjengelig, og det kan framstilles av flere naturlige karbonsteiner (kalkstein). Framstillingen av CaO er enkel og foregår ved dekarbonatisering av kalkstein, se lign (8)

I dekarboniseringsreaksjonen foregår det omvendte av karbonatisering. Ved atmosfærisk trykk vil reaksjonsligning (8) være forskjøvet mot venstre dersom temperaturen er høyere enn 880 °C. Denne termodynamiske svingningen gjør det mulig å fjerne karbondioksidgass fra avgassen for deretter å skape en rein CO<sub>2</sub>-gass klar for eventuell lagring. Selvfølgelig vil slike tilstander være en kilde for partikkelslitasje og degradering av sorbenten, noe som naturligvis vil redusere sorbentens evne til å bære på CO<sub>2</sub>. Dette temaet vil utdypes i senere kapitler. Reaksjonen ved dekarbonatisering må være en balanse mellom den høye reaksjonsraten på grunn av høy temperatur og den lave degraderingen av sorbenten ved lavere temperaturer.

Den endoterme dekarboniseringsreaksjonen er en meget godt studert kjemisk reaksjon. Studiene har vist at denne avhenger av partialtrykket til  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ). Det er dokumentert at dekarboniseringen forløper fullstendig dersom partialtrykket holdes lavt. Imidlertid vil partialtrykket være høyt for store fangst-prosesser, noe som gir ren  $\text{CO}_2$ -strøm for videre transport og lagring. Derfor må prosessstemperaturen ( $1021\text{ }^\circ\text{C}$ , naturlig sorbent) økes betraktelig for å gi fullstendig konvertering, noe som gir en økt degradering av sorbenten.

### 3.6.2 Degradering av sorbenten

#### *Partikkelmorfologi og gjentatte sykluser*

Studier har, som tidligere nevnt, vist at karbonatiseringen foregår i to trinn, en rask reaksjon (avhengig av porestørrelse til CaO-partiklene), etterfulgt av en langsommere diffusjonsreaksjon. Det er påvist at CaO-partikler framstilt av naturlig kalkstein førte til raskere karbonatisering enn krystallinske CaO-partikler. Det skyldes dannelsen av et nettverk med porer ved dekarbonisering av kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ). Porene er porøse med en størrelse  $<100\text{ nm}$ . [18]

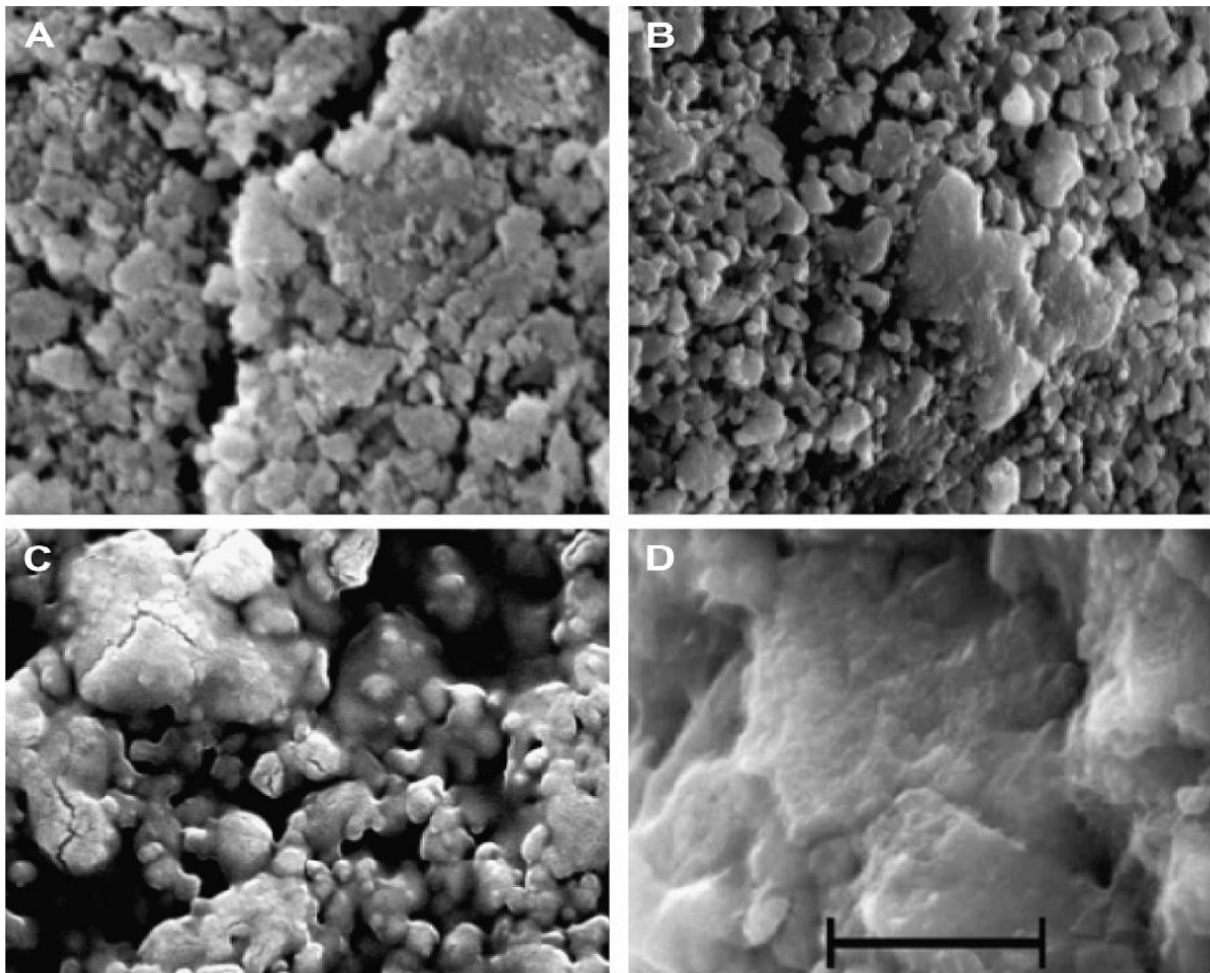
$\text{CaCO}_3$  ( $36,9\text{ cm}^3/\text{g}$ ) har større molart volum enn CaO ( $16,9\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Derfor vil  $\text{CaCO}_3$  som dannes på overflaten til CaO og på de indre poreoverflatene, ta opp stort molart volum. Således oppstår det et produktlag som hindrer  $\text{CO}_2$ -transporten. Følgelig antas dette å forårsake den langsomme diffusjonskontrollerte karbonatiseringsfasen når produktlaget har nådd en kritisk grense på ca.  $50\text{ nm}$ .

Enkelte studier har kartlagt degradering av sorbenten grunnet endring i partikkelmorfologien ved dekarboniseringen. Porene er kategorisert i to hovedtyper i henhold til porestørrelse. Type 1 med porestørrelse  $<220\text{ nm}$  (små porer), og type 2 har porer med porestørrelse  $>220\text{ nm}$  (store porer). Ved en gjennomført dekarbonisering har resultatene vist følgende: [18]

1. Dannelse av type 1 porer på grunn av dekarboniseringen av CaO.
2. Det dannes også type 2-partikler grunnet sammenslutning av flere type-1-porer, også kalt sintring. (Se kapitel. 3.6.4).

Gjentatte sykluser har ført til en reduksjon i areal/volum til type-1-porer, mens det omvendte foregår med type-2-porene. Således er det dokumentert positiv korrelasjon mellom absorpsjonskapasitet og de små dannede porene ved karbonatiseringsfasen. Det er utviklet modeller som beskriver nokså godt sorbentens avtagende kapasitet. Imidlertid svikter disse modellene i å forklare restkapasiteten etter mange sykluser. Volumet av de store porene bidrar også til sorbentens kapasitet, noe som muligens er forklaringen på den resterende kapasiteten etter gjentatte sykluser.[19]

Det er gjennomført flere kvalitative studier om endring i partikkelmorfologi ved gjentatte sykluser. Ved hjelp av elektronmikroskop kan endringene av partikkelmorfologien studeres. Se Figur 6. Etter den første dekarbonatiseringen (a) oppstår relativt store sprekker på overflaten (ca.  $1\mu\text{m}$ ), mens partikkelens indre er mer 'bomullsaktig' (c). Disse sprekkeene blir smalere etter den første karbonatiseringen (b). Etter 20 sykluser har innsiden på partikkelen blitt mindre, noe som gir mindre reaktiv overflate (d).



Figur 6: Scanning electron microscopy (SEM)-bildet av Purbeck-kalstein. Skaleringsenheten på alle bildene er  $5\mu\text{m}$ . a) Partikkelens overflate, kalsinert en gang; b) Partikkelens overflate etter en syklus; c) innsiden av partikkelen etter en dekarbonatisering; d) innsiden av partikkelen etter 20 sykluser. [19]

Ideelt sirkuleres sorbenten (CaO) mellom karbonatoren og kalsineren hvor 1 mol CaO reagerer med 1 mol CO<sub>2</sub>. Imidlertid er det allerede fastslått at karboniseringsfasen er todelt, fra en rask reaksjon til en diffusjonskontrollert reaksjon gjennom det dannede produktlaget. Følgelig vil dette hindre fullstendig konvertering til CaCO<sub>3</sub> på en rimelig tid ved industrielle applikasjoner. Det ligger til grunn flere faktorer for den avtagende kapasiteten, for eksempel sintring, partikkelslitasje og konkurrerende reaksjoner (sulfatering).

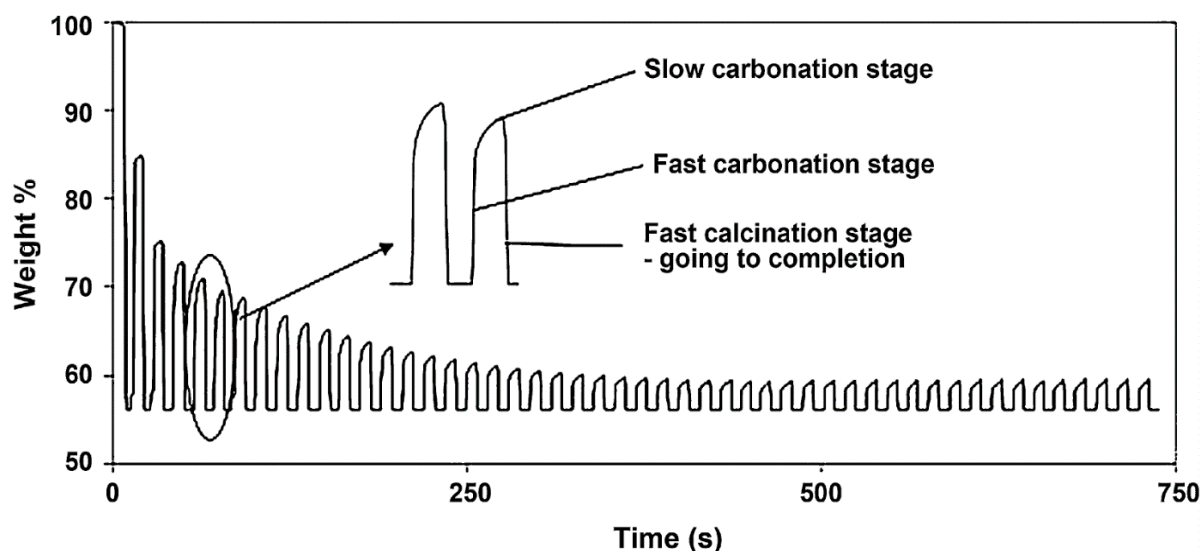
Det har blitt gjennomført flere forsøk for å modellere degraderingsraten av sorbenten etter gjentatt sirkulering. Modellen er relativt enkel og fokuserer kun på reaktiviteten med CO<sub>2</sub>-gass, og ser dermed bort fra påvirkningen av sulfatering, partikkelslitasje og askedannelse. Modellen er også halv-empirisk, altså, den er basert på både teoretiske og eksperimentelle data

$$a_N = \left( \frac{1}{1/(1-a)} + kN \right) + a_\infty \quad (9)$$

Hvor  $a_N$  er maksimum antall karbonatiseringer, N antall sykluser, k er en degraderingskonstant og  $a_\infty$  restkapasiteten (ca. 8 %).[20]

I virkeligheten vil  $a_\infty$  være tilnærmet null grunnet sulfatering og askedannelse. I et reelt system vil oppholdstiden ikke være tilstrekkelig for å gi fullstendig absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub>





Figur 7: Konverteringsraten i vekt% plottet mot tiden i sekunder. I tillegg vises den raske initiale absorpsjonen av CO<sub>2</sub> etterfulgt av diffusjonskontrollert absorpsjon, samt den fullstendig raske desorpsjonen. [21]

Det er klart at det gjenstår omfattende arbeid med å videreutvikle de halv-empiriske modellene som tar i betraktning sintring og degradering av sorbenten av ulike kalkstein. Framtid arbeid bør også fokusere på fundamentale parametere (reaktivt overflateareal, porøsitet og porestørrelse) i tillegg til driftsbetingelser, temperatur og CO<sub>2</sub>-partialtrykk osv.

### Sintring

Sintring er et begrep som referer til endringen i partikkelmorfologi (porevolum, poresammentrekning og korndannelse) som vanligvis oppstår når CaO-partikler er utsatt for høy temperatur (over 900 °C). Forurensinger (sulfationer, svovelioner osv.) samt høyt CO<sub>2</sub>-partialtrykk forårsaker også sintring.[18] Karbonatiseringsfasen har ikke noe særlig bidrag til sintring, noe som sannsynligvis skyldes lavere reaksjonstemperatur.

### Partikkelslitasje

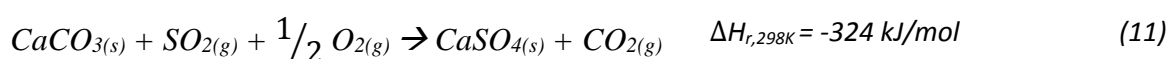
De slipende omgivelsene i CFB-reaktorer gjør det uunngåelig med partikkelslitasje og frigjøring av småpartikler som drives opp med den gassen og skilles ut i syklonene. Studier har vist at slitasjeraten er høyest etter første dekarbonatisering og minker ved gjentatte sirkuleringer. Vedvarende slitasje viser seg imidlertid å være et større problem ved oppskalering. 30 % av sorbentens partikler minker i størrelse (fra 0,4-0,8mm til under 0,1 mm). Enkelte studier hevder at slitasjeraten holdt seg relativt høyt i alle de 25 syklusene, i motsetning til hva tidligere studier har vist, se ovenfor. Den høye slitasjeraten gjorde at hele 60 % av sorbent gikk tapt ut i syklonene. Følgelig vil det også føre til reduksjon i CO<sub>2</sub>-fangst, og den tapte sorbentmassen erstattes. De fleste småpartiklene ble registrert i utgangen til kalsineren. Dette skyldes den kompliserte prosessen i form av den høye temperaturen og frigjøring av CO<sub>2</sub>, noe som gjør at partiklene er lettere og mer utsatt for sintring. Imens gjør karbonatisering partiklene tettere og hardere.[22]

Partikkelslitasjen avhenger også av driftsforhold og andre faktorer ved et spesifikt fangstanlegg. Valg av kalkstein vil spille en nøkkelrolle ved oppskalering med krav om at disse bør være mekanisk stabile og være godt egnet til bruk i fluidisert bedreaktor.

### Konkurrerende reaksjoner

Forurensingen i avgassen ved kullkraftverk er et problem med tanke på CO<sub>2</sub>-fangst ved Ca-looping. Kull inneholder opptil 8 % svovel. Ved forbrenning/gassifisering av kull dannes det både SO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>S. Det er affiniteten CaO og CaCO<sub>3</sub> har mot SO<sub>2</sub> som gjør at Ca-looping lenge har vært brukt til SO<sub>2</sub>-fangst ved kullkraftverk. [23]

Karbonatisering/dekarbonatisering foregår ved henholdsvis 700 og 900 °C ved svært oksiderende omgivelser, noe som legger til rette for dannelsen av kalsiumsulfat (CaSO<sub>4</sub>). CaSO<sub>4</sub> dannes ved direkte og indirekte sulfatering, henholdsvis lign. (10) og (11).



Direkte og indirekte sulfatering avhenger av  $\text{CO}_2$ -partialtrykk. Dersom partialtrykket er større enn damplikevektstrykket, vil den indirekte sulfateringen dominere. Det omvendte vil favorisere direkte sulfatering. Regenerering av  $\text{CaSO}_4$  til  $\text{CaO}$  er mulig, men det er svært energikrevende. Derfor regnes all  $\text{CaSO}_4$  som avfall. [24, 25] Fersk sorbent må dermed tilføres. Avgassen som entrer karbonatoren, inneholder  $\text{SO}_2$ , noe som betyr økende sorbentdegradering grunnet sulfatering. Det innebærer på den annen side at det ikke trengs  $\text{SO}_2$ -rensaneanlegg, noe som er foretrukket økonomisk.[26]

Dekarbonatisering er en rask reaksjon sammenlignet med sulfatering.  $\text{CaCO}_3$  spaltes opp og  $\text{SO}_2$  reagerer med generert  $\text{CaO}$ . Det molare volumet til  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{CaO}$  er henholdsvis 46,0/36,9/16,9  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . Det store volumet til  $\text{CaCO}_4$  blokkerer porene (se kapittel 3.6.2) som resulterer i dannelse av et produktlag av  $\text{CaSO}_4$  på partiklens overflate. Følgelig slippes ikke gassen gjennom, noe som fører til lav konverteringsrate ned mot 25 %.  
[27]

### 3.6.3 Tekniske utfordringer

Mange prosessfaktorer har en påvirkning på sorbentens reaktivitet og degradering. Det viktigste er temperaturer i kalsineren hvor størst degradering av sorbenten foregår. Imidlertid spiller også trykket, oppholdstiden til partiklene i både karbonatoren og kalsineren, askedannelse, forurensinger (svovelforbindelser) og sorbentens partikkelstørrelse en viktig rolle. Temperaturen i kalsineren kan reduseres mot å senke CO<sub>2</sub>-partialtrykket, noe som reduserer sintring ved sirkulering av sorbenten.

Det foregår mye forskning for å bedre sorbentens kapasitet og reaktivitet og hindre degradering ved sirkulering. Forskerne har kommet fram til metoder for å opprettholde reaktiviteten, blant annet doping og termisk forbehandling av sorbenten. Syntetiske sorbenter har vist seg til å være meget solid mot sintring og partikkelslitasje. Foreløpig har slike behandlinger vært med å forbedre sorbentens ytelse ved langvarig sirkulering uten å eliminere problemene.

Løsningen på ovennevnte problemer må være kostnadseffektiv dersom det skal erstatte billig naturlig sorbent. Å øke den mekaniske stabiliteten til sorbenten ved doping er lovende, men er samtidig en kostbar prosess.

#### *Naturlige sorbenter*

Kalksteiner er et begrep som beskriver karbonatstein og fossiler, som først og fremst består av kalsium (Ca) og magnesium (Mg). Naturligvis inneholder disse forbindelsene urenheter, stort sett silisiumoksid (SiO) og aluminiumoksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Kalkstein kan deles i fire forskjellige forbindelser:

1. Kalsitt (CaCO<sub>3</sub> rhomboedral), kalles også kalkspat
2. Magnesitt (MgCO<sub>3</sub>)
3. Dolomitt (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
4. Aragonitt (CaCO<sub>3</sub>, orthorhombic)

Det er størst forekomster av kalsitt i jordskorpa.[28] Kalsitt har vært i fokus når det gjelder CO<sub>2</sub>-fangst grunnet det høyt målte CO<sub>2</sub>-opptaket per massenhet blant de nevnte kalksteinene. Forøvrig følger de ulike kalksteinene mer eller mindre den samme degraderingskurven med noen små variasjoner. [19, 29]

Dolomitt (MgCO<sub>3</sub>) har derimot lavere CO<sub>2</sub>-opptak per masseenhets stoff. Ved atmosfærisk trykk (ca.101 kPa) vil dekomponering av MgCO<sub>3</sub> (under 100 % CO<sub>2</sub>) foregå ved ca. 250 °C. Mens karbonatisering vil skje ved temperatur under 306 °C (likevektstemperaturen ΔG=0), antatt 10 vol% CO<sub>2</sub>. Balansert reaksjonsligning.[30]



Dekarbonatiseringen forløper fullstendig, og enhver kalsinert MgCO<sub>3</sub> rekarboneres ikke i karbonatoren. Følgelig opprettholdes et nettverk med ureagerte MgO-partikler som sørger for reaktiviteten over tid. MgO har dessuten høyere smeltepunkt enn CaO. Derfor gjennomgår partiklene mindre sintring, noe som betyr høy porøsitet, og dermed opprettholdes reaktiviteten. Studier har nylig vist at CaCO<sub>3</sub> (kalsitt, aragonitt) har typisk 80 % konvertering som faller raskt (15-20%) etter noen sykluser. De samme studiene har også vist at dolomitt derimot har 90-95 % konvertering ved første syklus, og denne synker kun med 1-2 % etter noen sykluser.[31]

#### *Dopete og syntetiske sorbenter*

Å dope et materiale er å blande det med urenheter for å endre noen av de fysiske egenskapene til det materialet. Doping av naturlig kalkstein har blitt testet, resultatene varierer mellom de ulike kalksteinene selv når samme dopmateriale ble brukt. Hvorvidt doping oppfyller sitt formål, avhenger av dopingmateriale og konsentrasjoner av det. For lave konsentrasjoner gir liten effekt mens for høye konsentrasjoner fører til agglomerering av sorbenten og poreblokkering.

Bruken av eddiksyre som dopmateriale har ført til signifikant større bæreevne for sorbenten. Kapasiteten til den modifiserte sorbenten nådde 60 % etter 20 sirkuleringer, mens denne holdt seg på 26 % for umodifisert sorbent.[32] Større bæreevne viser seg også ved bruk av blandet løsning med etanol og vann enn kun destillert vann. [33] Mange andre dopmaterialer har blitt testet, blant annet  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO og NaCl.

Precipitated Calcium Carbonate (PCC) framstilles ved enkel synteseteknikk hvor CaCO<sub>3</sub> utfelles i boblekolonne. Denne synteseteknikken gir et større overflateareal enn naturlig umodifisert sorbent, dermed høyere reaktivitet. Forøvrig vil et nettverk av mesoporer (10-30nm) sørge for høyere syklisk reaktivitet pga. at mesoporer ikke dekkes like enkelt som mikroporer. En ny studie har konkludert med at PCC kan oppnå fullstendig karbonisering (ca. time) grunnet en hurtigere diffusjonsreaksjonen enn for naturlig kalkstein. Imidlertid vil konsekvensene være nedsliting og sintring av partiklene allerede i karbonatoren. [34-36]

Å dispergere CaO over inerte matriser med mayenitt (C<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) eller perovskitt (CaTiO<sub>3</sub>) for å opprettholde mekanisk og fysisk stabilitet har blant annet blitt testet. Ytterligere arbeid med disse forbindelsene har vist at de hadde lavere startkapasitet enn naturlige sorbenter. Forøvrig var kapasiteten lik naturlige sorbenter etter 20 sykluser. Vel å merke ble det ikke observert endringer i hverken reaktivt overflateareal eller i porøsiteten av de små porene (<200nm). I motsetning til naturlige sorbenter har denne synteseteknikken vist økende reaktivitet i omgivelser med høye CO<sub>2</sub>-konsentrasjoner (27 vol%, økt fra 14 vol%). Dette gjør den syntetiske sorbenten til en potensiell kandidat for industrielle applikasjoner. [36-40]

CaO framstilt av organmetalliske forbindelser (CaCH<sub>3</sub>COO) har høyere kapasitet enn CaO som framstilles av andre forbindelser. Det skyldes et nettverk av mikro- og mesoporer i størrelsen 10-100nm. [41]

Til tross for det store arbeidet innenfor dette feltet, finnes det for øyeblikket ingen kostnadseffektive synteseteknikker/prosessmodifikasjoner eller andre metoder som eliminerer degradering av sorbenten.

### Termisk forbehandling

Termisk forbehandling av sorbenten var en av de første metodene som ble foreslått for å forbedre den langsiktige kapasiteten. Sorbenter (kalkstein-baserte) ble varmet opp ved ulike temperaturer før absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub> under bobling av N<sub>2</sub>. Resultatene var noe overraskende i og med at startkapasiteten var lavere enn for ikke forbehandlet sorbent (30 % sammenlignet med 60 %). Kapasiteten begynte imidlertid å øke etter den første karbonatiseringen, og denne fortsatte å stige for noen sykluser. Eksperimenter har vist at kapasiteten på en termisk forbehandlet prøve (ved 1000 °C) fortsetter å stige selv etter 30 sykluser (50 % sammenlignet med 25 % for en ikke forbehandlet prøve).[42]

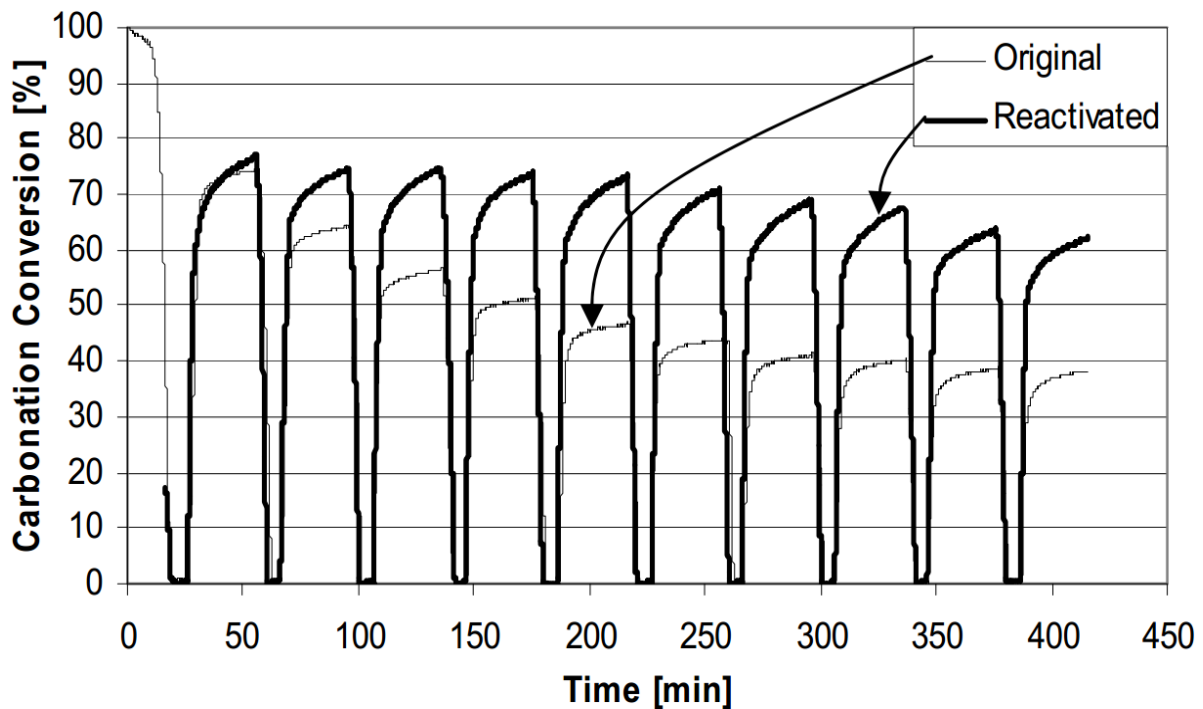
En annen fordel ved termisk forbehandling er den relativt høye restkapasiteten sammenlignet med naturlig ikke forbehandlet kalkstein selv etter 1000 sykluser, (15 % mot 7,5 %). Termisk forbehandling har også sine ulemper, nemlig nedslitte partikler med liten motstand mot slitasje. En del forskning gjenstår angående termisk forbehandling, ulike kalkstein reagerer ulikt med forbehandling. Følgelig bør ytterligere forskning ta hensyn til forurensinger og partikkelstruktur til de forskjellige kalksteinene (kornstørrelse osv.) [43]

### Sorbenthydrering

Hydrering av CaO-partikler er en lovende metode for reaktivere de sintrete CaO-partiklene. Den er basert på en enkel kjemisk reaksjon, balansert reaksjonsligning (13).



Hydrering av oppbrukte sorbentprøver ved bruk av damp ble testet, fordelene med denne er at rester av vann unngås, samt at det ikke er nødvendig med tørking av disse prøvene. Den oppbrukte sorbenten hadde en kapasitet på 35 %. Etter hydrering hadde sorbenten en langt høyere kapasitet (75 %). Eksperimentene viser at en gjennomsnittlig konvertering på 70 % ble nådd etter 10 sykluser. [44, 45]



Figur 8: Konverteringen i prosent for hydrert (de mørke toppene) og uhydrert sorbent (Kelly Rock-kalkstein) sirkulert 10 ganger. Dekarbonatisering (100 % N<sub>2</sub>, 850 °C). Karbonatisering (15 % CO<sub>2</sub>, 650 °C) [44]

Økt partikkelslitasje og tilsvarende økende stress på reaktivt overflateareal i allerede nedslitende omgivelser (over 1000 °C) er uunngåelige konsekvenser av sorbent hydrering.[46]

Hydreringsteknologi hevdes å kunne integreres som en del av CCS-anlegget. I tillegg til karbonatoren og kalsineren innføres et nytt kammer for hydrering av oppbrukt sorbent. Sorbenten (CaO) fraktes fra kalsineren til hydratoren og så videre til karbonatoren. Hydratoren opererer ved relativt høy temperatur, 300 °C, for å minimalisere trykket forårsaket av hydrering av den varme sorbenten (1000 °C). Imidlertid refereres her til optimistiske resultater angående sorbentkapasiteten hvor 10 sykluser er ekstrapolert over mange sykluser.[47]



### 3.6.4 Sementproduksjon og integrering av Ca-looping

En stor fordel som Ca-looping har over de andre aktuelle fangstteknologiene, er at brukt CaO eventuelt kan brukes i sementproduksjonen. Dermed kan Ca-looping potensielt gjøre både kraftindustrien og sementindustrien karbonfrie.

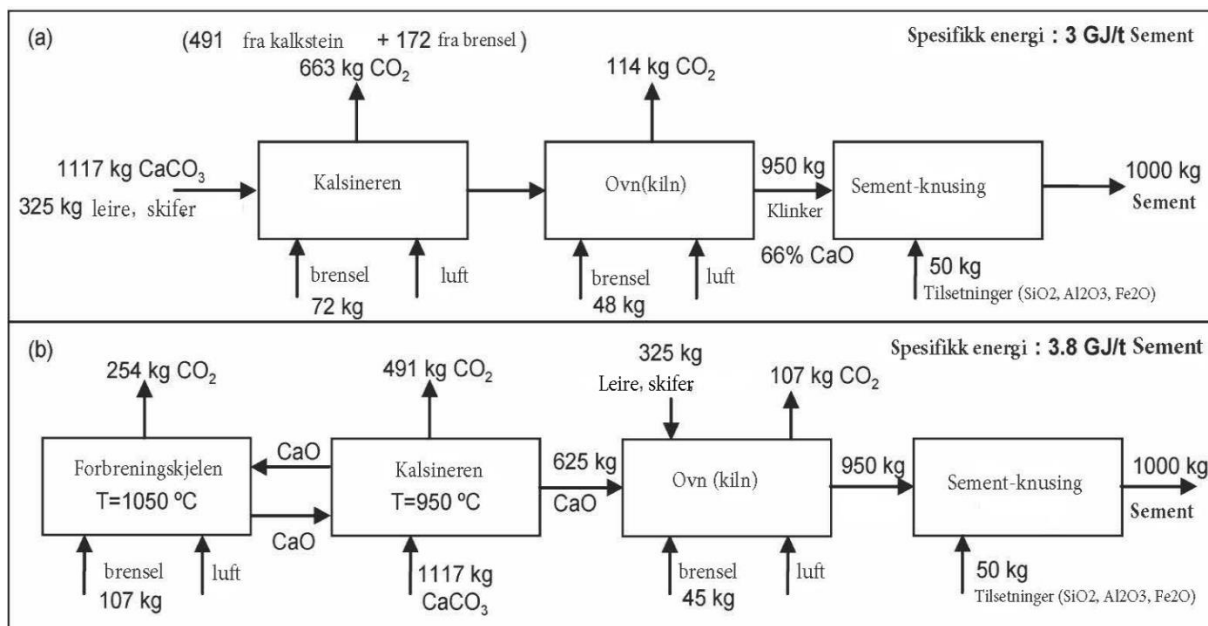
Sementproduksjon er både en ressurs- og energikrevende prosess. Omlag trengs det 1,5 tonn råmateriale for hvert tonn sement produsert (Portland sement). Kalkstein utgjør 85 % av dette råmaterialet i tillegg til leire (13%) og andre kjemiske forbindelser ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}$ ). [48] [49]

Produksjonsprosessen starter med dekomponering av kalkstein til CaO som deretter blandes med de andre forbindelsene i en ovn ved ca. 1500 °C. Blandingen (klinker) fraktes ut av ovnen, males opp med gips og kjøles ned. Energiforbruket for prosessen varierer mellom 3,1-7,5 GJ/tonn klinker hvor 60 % prosent av energien går til oppvarming av kalkstein for å overgå til endoterme reaksjonen, lign. (9). [50]

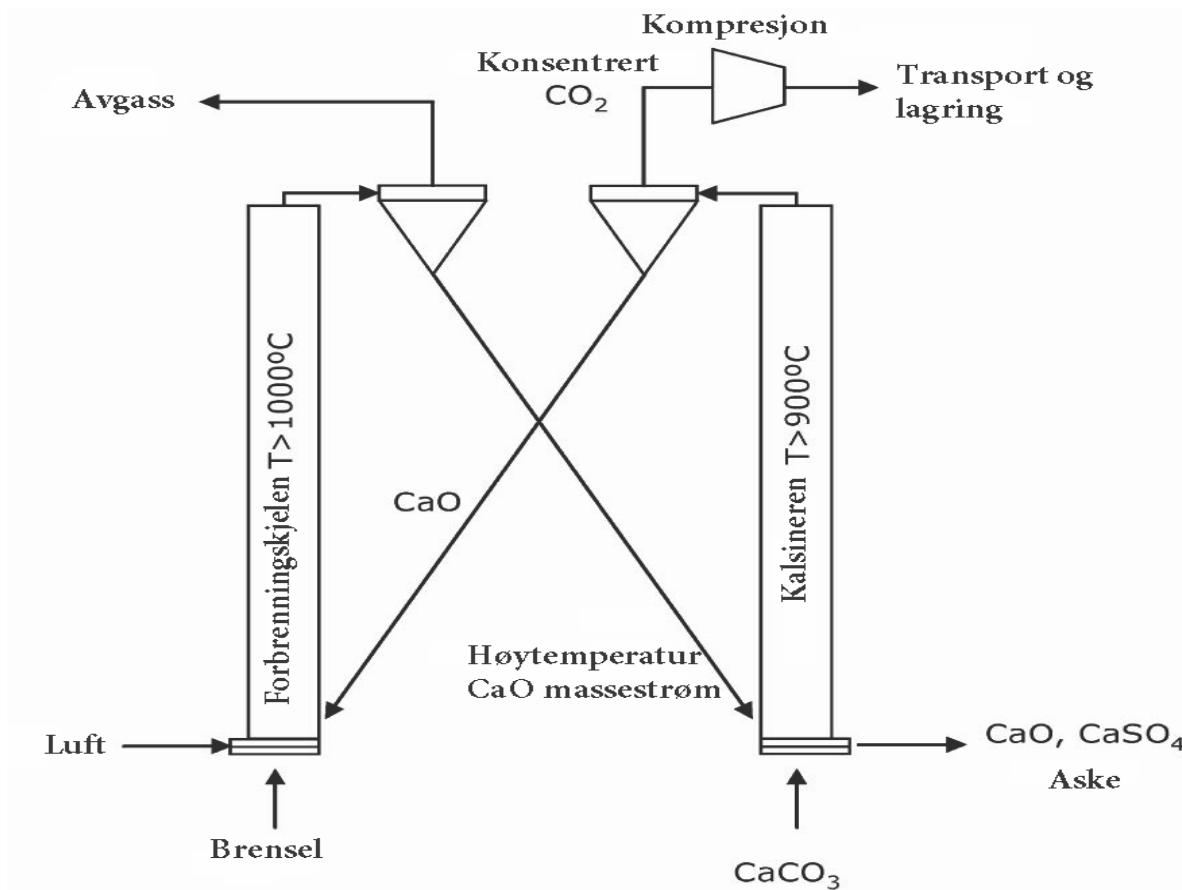
Ny metodikk for CO<sub>2</sub>-fangst i sementindustrien er foreslått for å produsere en ren CO<sub>2</sub>-strøm. Denne går ut på å produsere den nødvendige varmen for dekarboniseringsreaksjonen i et separat kammer. Det er en CFB-teknologi hvor kull forbrennes med luft ved ca. 1050 °C og produserer den nødvendige varmen. CaO-partikler resirkulert fra kalsineringen brukes som varmemedium. Se Figur 9. Følgelig transporteres en massestrøm (kg CaO/s) til ovnen for klinkerproduksjon.[48]

Det betyr at CO<sub>2</sub>-utslipp i kalsineringen reduseres og resterende CO<sub>2</sub> fanges og lagres. Enkel kalkulering viser at det trengs 144,5 MW til dekarbonisering av CaCO<sub>3</sub> (innmatingen på 48,9 kg/s). Dette energiforbruket vil derimot halveres for klinkerproduksjon (fra 3,1 GJ/t sement) dersom separat forbrenningskjele benyttes. (Figur 9b) Resultatet viser signifikant dekarbonisering av sementindustrien, halvering av energiforbruket for klinkerproduksjon og reduksjon av råmaterialene nødvendig for sementproduksjon.[51]

CO<sub>2</sub> fanges ikke i avgassen ut fra forbrenningskjelen som vist i Figur 10. Derfor er det viktig å minimalisere energiforbruket i kjelen for å maksimere mengden CO<sub>2</sub> fanget. Forøvrig vil det være mulig å utnytte varmen i avgassen og i andre avfallskomponenter for bedre varmeintegrering. Avfallskomponenter kan eventuelt dekke noe av ovnens behov når det gjelder kjemiske tilsetninger som er nevnt ovenfor i teksten.



Figur 9: (a) referanse av sementfabrikk. (b) skjema av foreslått Ca-looping integrering i sementfabrikk med 1 tonn produksjonsrate. (LHV, 25 MJ/kg, 10 % luftoverskudd). Tilpasset [48]



Figur 10: Figuren viser sammenkoblingen av CFB-reaktorene for det foreslåtte CCS-anlegget ved sementfabrikk. Tilpasset [48]

Denne nye metodikken øker energiforbruket med 0,8 GJ/t sement, men samtidig fanges opptil 60 % av CO<sub>2</sub>-utslipp. Det er estimert en kostnad på 19\$/tCO<sub>2</sub> for denne teknologien, noe som er høyt konkurrerende/gir et klart konkurransefortrinn overfor andre fangstteknologier (80\$/tCO<sub>2</sub> og 54\$/tCO<sub>2</sub> for henholdsvis aminrensing og oxy-fuel-teknologi).

Som i alle industrielle applikasjoner kan komplikasjoner oppstå. Affiniteten CaO har mot SO<sub>2</sub>, vil også være problematisk i dette tilfelle. En liten del av CaO-massestrømmen til ovnen vil være i form av CaSO<sub>4</sub>, mengden av denne avhenger av forholdet Ca/C som sirkuleres, brenselkvaliteten og strømningsraten til resirkulert CaO. Dersom svovelinnholdet overskrider 2,5 %, fører det til utvidelse og svekking av sementen. (Opptil 3 % dersom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-innholdet økes). Dessuten kan svovelet føre til blokkering i både kalsineren og ovnen grunnet henholdsvis kondensering og fordamping.

### 3.6.5 CO<sub>2</sub>-fangst ved Ca-looping (post-combustion)

Mangelen på fungerende fangstteknologi har ført til intensiv forskning på andre fangstmetoder. En aktuell kandidat for post-combustion CO<sub>2</sub>-fangst er såkalt "kjemisk" looping", og i særlig grad Ca-looping (karbonatlooping). Sorbenten (CaO) er vanligvis framstilt av kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) som det er store forekomster av i naturen. Pre-combustion (se kap.3.6) og post-combustion Ca-looping bygger på samme prinsipp hvor karbonatisering/dekarbonatisering foregår i to separate kammer karbonatoren/kalsineren. Karbonatiseringsfasen kan enten forløpe in situ (i selve forbrenningskjelen) eller ex situ, hvor den førstnevnte er den mest kostnadseffektive. Dette går på bekostning av sorbentens levetid grunnet urenheter ved forbrenningen. Oxy-fuel-anlegg sørger for den nødvendige varmen til dekarbonatiseringsprosessen som vist i Figur 11

Det er flere fordeler med Ca-looping i forhold til f.eks. aminrensing. CFB-reaktor er en moden teknologi i storskala; det er en høytemperatur prosess hvor overskuddsvarmen kan benyttes for å produsere elektrisitet. CFB-reaktorer er godt kjent for å ha gode forhold for gass-faststoff reaksjoner. Materialene involvert i fangstprosessen er miljønøytrale (kalkstein, dolomitt). Avfallsproduktene kan potensielt brukes i industrien (sementindustrien).

## Status

Den store fordel med Ca-looping er potensialet for integrering i eksisterende kraftverk og det forholdsvis lave energiforbruket nødvendig for absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub>, samt lavere investeringskostnader (sammenlignet med for eksempel aminrensing). Som vist i Figur 11 sørger en oxy-fuel-forbrenning for varmen i kalsineringen, Dessuten kreves det energi for separering av O<sub>2</sub> fra luft og for kompresjon av CO<sub>2</sub> (hhv. 6 og 5 % av kraftverkets effektivitet) før eventuell transport og lagring. Imidlertid kan en stor del av den tapte energien gjenvinnes ved å benytte overskuddsvarmen i en dampsyklus. Dessuten sørger den eksoterme karboniseringsreaksjonen for enda mer varme som kan integreres i samme dampsyklus.

Studier har ved hjelp av en enkel matematisk lign. (14) [52] estimert den totale effektiviteten til kraftverk med integrert CCS. Det antas følgende vilkår:

- ❖ konvertering på ca. 70 %
- ❖ Ca/C molforhold er 3
- ❖ massestrøm på 0,13 mol/s.
- ❖ høykvalitets kull (lave svovelkonsentrasjoner og minimalt med aske)

$$\eta_{capture} = \eta_{ref} * f_p + \eta_{oxy} * (1 - f_p) - 0,05 * f_p \quad (14)$$

Hvor  $\eta_{ref}$  er effektiviteten til eksisterende kraftverk,  $f_p$  er brøkdelen av brenselet brukt i hovedforbrenning for elektrisitetsproduksjon ( $(1 - f_p)$  andelen brukt i kalsineringen) og  $\eta_{oxy}$  er effektiviteten til elektrisitetsproduksjon av overskuddsvarmen fra kalsineringen. Dersom 40 % av det totale brenselforbruket ( $f_p = 0,6$ ) mates til kalsineringen med pessimistiske antagelser ( $\eta_{ref} = 0,40$  og  $\eta_{oxy} = 0,28$ ), vil kraftverkets effektivitet være i overkant av 35 %. Vel å merke er CO<sub>2</sub>-kompresjonen i kalsineringen (da) inkludert i  $\eta_{oxy}$ . I virkeligheten vil denne være lavere siden det alltid trengs mer energi enn minimum for å kalsinere CaCO<sub>3</sub>. Energiforbruket forbundet med erstatning av degradert sorbent for å holde et visst reaktivitetsnivå av Ca-looping er det ikke tatt hensyn til. Forøvrig argumenteres det for at tilsvarende energigjenvinning oppnås ved å benytte brukt CaO istedenfor CaCO<sub>3</sub>. (Se kapittel 3.6.4). Separeringsenhet og andre mindre prosesser estimeres til å stå for ca. 62 MW<sub>e</sub>, noe som vil senke den totale nettoeffektiviteten.[51][52]

### *Pilot- og demonstrasjonsanlegg*

Prosessen testes ved flere pilotanlegg rundt omkring i verden, blant annet INGAR-CSIC som er et 30 kW pilotanlegg. CaOling er et felles prosjekt for å bygge en pilot for CO<sub>2</sub>-fangst. De ulike aktørene skal bruke ca. 7 millioner euro på 2 MW<sub>t</sub> fangstanlegget. CO<sub>2</sub> vil fanges fra røykgassen til 50 MW<sub>e</sub> kullkraftverk i Spania.

Et testanlegg på 200 kW<sub>t</sub> ved universitetet i Stuttgart i Tyskland ble operert døgnet rundt i en uke. Det ble satt flere mål for dette anlegget: [53]

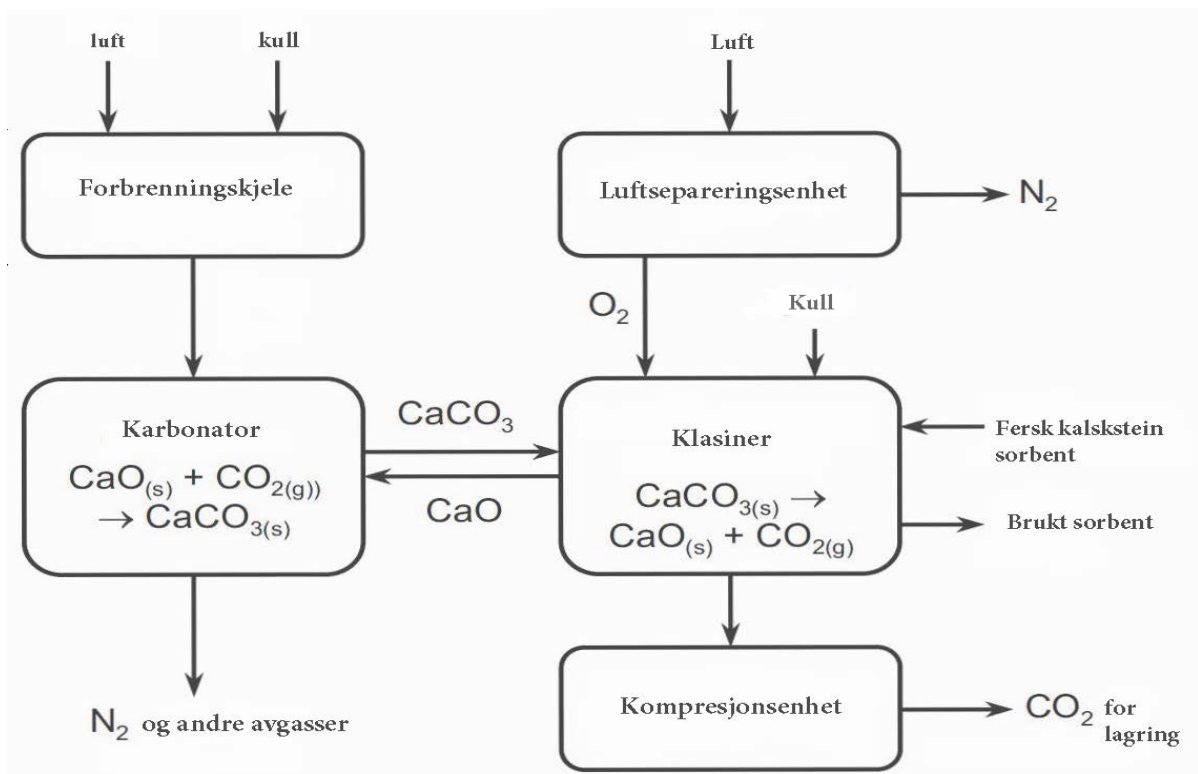
- Oppnå over 90 % CO<sub>2</sub>-fangst og gjenvinne overskuddsvarmen fra karbonatoren
- Fjerne CO<sub>2</sub> ved realistiske prosessbetingelser. Reell røykgass inneholder forurensinger (for eksempel akse) som påvirker den langsiktige kapasiteten til sorbenten.
- Resultatene fra anlegget benyttes i teknisk og økonomisk vurdering for et eventuelt demonstrasjonsanlegg.

Testing av anlegget har vært en suksess der målene med over 90 % CO<sub>2</sub>-fangst fra en røykgass ble nådd. Prosessene og anleggsmaskiner viste robusthet og termodynamisk stabilitet i testperioden, noe som er en suksess i seg selv. Fullstendig dekomponering av CaCO<sub>3</sub> ble oppnådd. Imidlertid var sorbentens tapsrate på grunn av partikkelslitasje 5 vekt% i timen. [54]

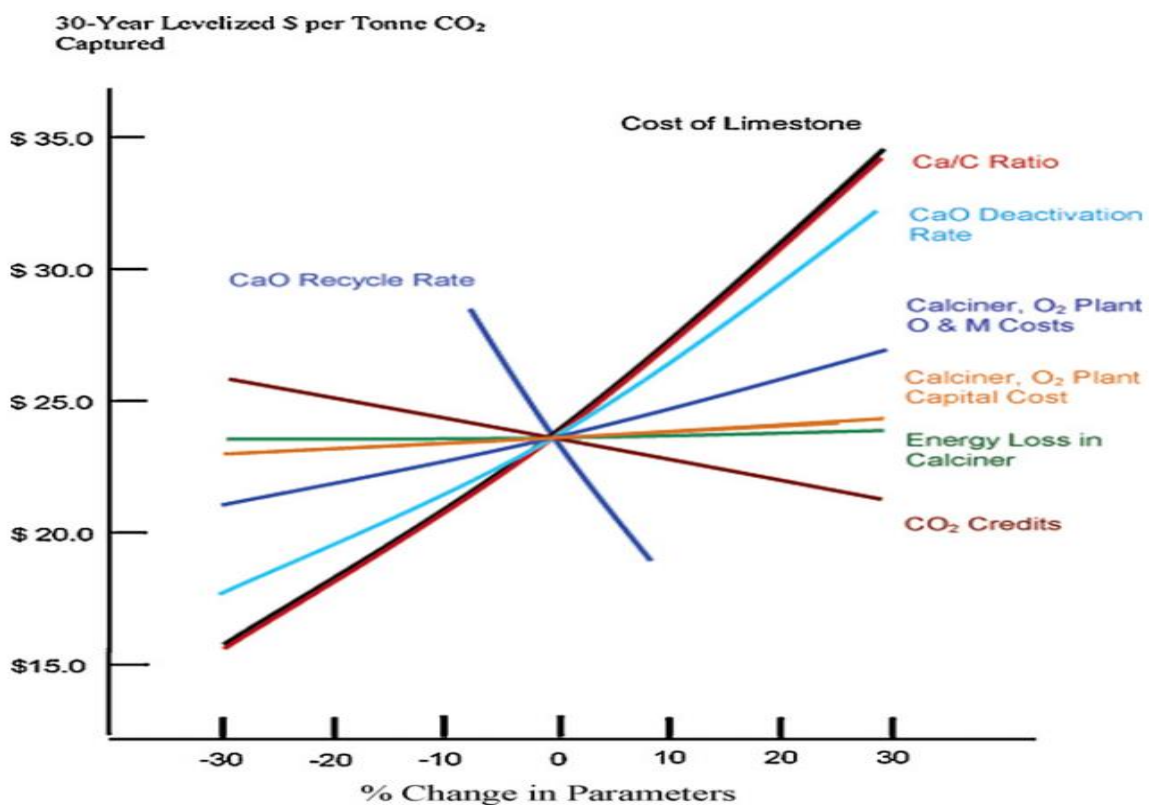
### *Økonomi*

Det er anslått en pris på Ca-looping ved kraftverk til å være mellom 7,1 og 31,2 \$/tCO<sub>2</sub> (sammenlignet med opptil 80\$/tCO<sub>2</sub> for aminrensing). Disse beregningene tar i betraktning tre hovedkomponenter: selve kraftverket (type, driftsbetingelser osv.), oxy-fuel forbrenning i kalsineren og i karbonatoren. Kostnadstallene baserer seg i utgangspunktet på 'IPCC Special Report' hvor ulike parametere er tatt med i beregningene (brenselpriser, investeringskostnader i tillegg til andre kostnader). [52]

En sensitivitetsanalyse, se Figur 12, er utført på ulike parametere som viser at kostnaden på Ca-looping er sterkt avhengig både av pris på råmateriale (kalkstein) og Ca/C molarrate. Ca/C sin innvirkning på kostnaden har blitt testet. Høy Ca/C-rate innebærer en høy massestrøm av partikler, noe som krever mer energi, dessuten bidrar denne ikke til noen særlig høyere CO<sub>2</sub>-fangst. Dermed vil kostnadene øke momentant med massestrømningsraten. Imidlertid har de samme studiene konkludert med at minimale kostander oppnås med høyere Ca/C-rate og lavere massestrømningsrate. Forøvrig viser Ca-looping bedre potensial og integreringsvilkår enn aminrensing og andre fangstmetoder. [55, 56]



Figur 11: Et skjema av post-combustion prosess der karbonatisering av CaO forgår ved ex situ. Luftsepareringsenhet sørger for varmen i kalsineren ved en Oxy-fuel forbrenning. Tilpasset fra [55, 57]



Figur 12: Sensitivitetsanalyse viser innvirkningen på CO<sub>2</sub>-fangstkostnad som konsekvens av å variere de kritiske parameterne. Her ser man tydelig at Ca/C konverteringsraten og prisen på kalkstein står for den største prisendringen. [21]

### 3.6.6 CO<sub>2</sub> for hydrogenproduksjon (pre-combustion Ca-looping)

Hydrogengass er en utmerket energibærer, noe som gjør den essensiell for mange applikasjoner. Blant annet blir hydrogen utnyttet for produksjon av ammoniakk som er viktig i vaskemiddelindustri. En lovende og revolusjonerende anvendelse av hydrogen er brenselceller og hva det i særlig grad innebærer for transportsektoren som per i dag står for hele 35 % av CO<sub>2</sub>-utslipp i verden.

Som beskrevet tidligere i teksten er den vanligste og mest økonomiske måten å framstille hydrogengass på, metanreforming. Lign. (2), (3) og (4) illustrerer stegene fra et karbonholdig brensel til metanomforming. Påfølgende reagerer den dannede CO-gassen med vanndamp for å produsere større mengder med H<sub>2</sub>-gass. Reaksjons lign. (14) viser den eksoterme reaksjonen mellom vanndamp og CO-gass.



Reaksjonen (14) viser det som kalles vann-gass-skiftreaksjon. Ved samtidig å operere metanreforming (4), vann-gass skiftreaksjoner (14) i tillegg til karbonfangstreaksjon (8) vil dette føre til at den totale virkningsgraden på hydrogenproduksjon fra naturgass vil øke betraktelig. Virkningsgraden på H<sub>2</sub>-gassproduksjonen er på ca. 65 % uten implementering av karbonfangstleddet. Derimot er det estimert en virkningsgrad på 80 % [58] inkludert karbonfangstleddet.

CaO kan brukes som sorbent og dermed benyttes videre for fanging av CO<sub>2</sub>-gass ved Ca-looping teknologi. Den dannede kalksteinen vil kunne benyttes i gjødselindustrien eller for hydrogengassproduksjon. Karbonfangsten foregår ved reformeringsprosessen ved 600-700 °C som vist i reaksjonsligning (8), regenerering av sorbenten skjer ved ca. 900 °C. På lik linje med post-combustion Ca-looping foregår karbonatisering ved in situ eller ex situ. Naturgassreforming samt karbonfangst foregår i reformeringskammer mens sorbenten regenereres i regeneratoren. Fordelen med dette konseptet er at metanreforming (4), vann-gass-skift (14) og karbonfangsten (8) foregår samtidig og i samme reaksjonskammer. Det er tre fordeler med å bruke CaO i gassfiseringen i forbindelse med hydrogenproduksjon:



1. Hydrogenproduksjon økes og CO<sub>2</sub>-gass fjernes. Fjerning av CO<sub>2</sub> forskyver reaksjonen mot høyre, lign.(14), noe som øker metanomformingen, lign.(4), og dermed økt H<sub>2</sub>-produksjon.
2. CaO og CaCO<sub>3</sub> virker som katalysatorer og hemmer produksjonen av tjære, noe som skaper alvorlige problem ved bruk av brenselceller
3. Metanomformingen lign.(14) er en endoterm reaksjon (206 kJ/mol) som drives av den eksoterme karbonatiseringsreaksjonen, lign. (8). Karbonatisering bidrar med 178 kJ/mol, mens den resterende varmen kommer av CaO-partiklene som sirkuleres fra kalsineringen, noe som gjenspeiler energieffektiviteten ved prosessen.

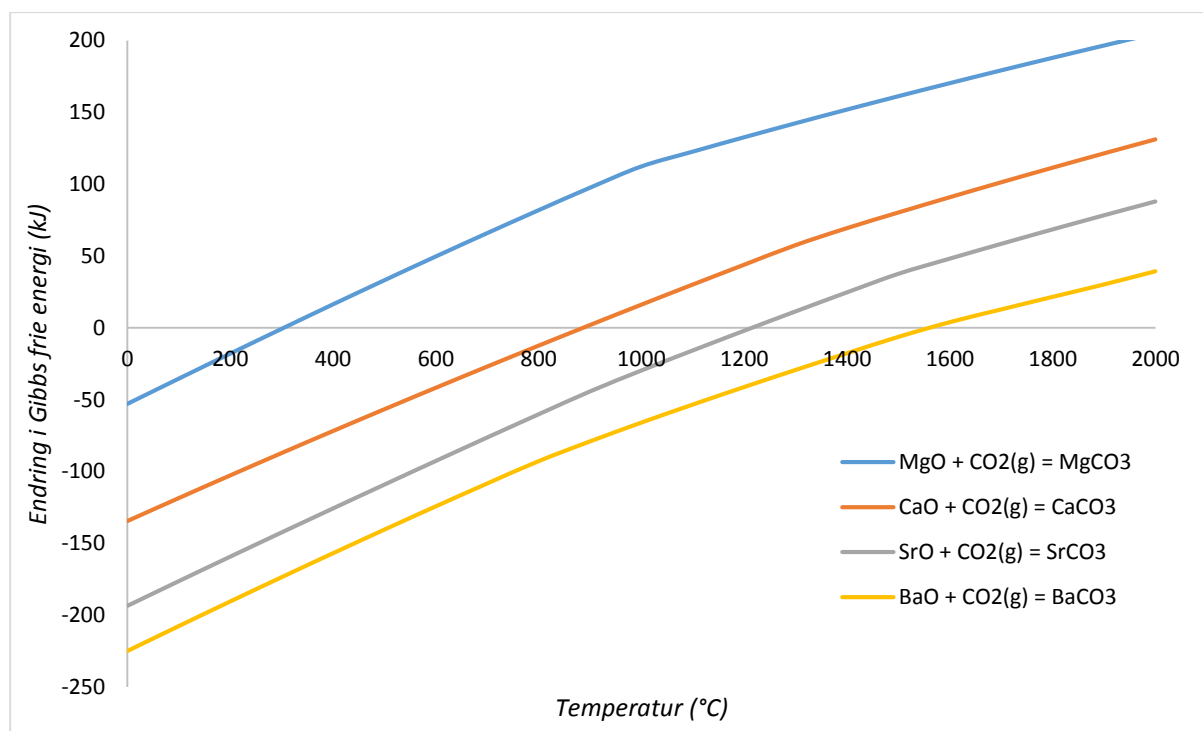
Resultatet er 95 % ren hydrogengass som bidrar til energieffektivisering og reduserer produksjonskostnader.

Det finnes i dag flere konsepter for Ca-looping ved H<sub>2</sub>-produksjon. Tekniske prosessbetingelser må imøtekommes dersom utslippsfri og kostnadseffektiv H<sub>2</sub>-produksjon skal oppnås. De tekniske utfordringene er representert ved forbrenningskammeret hvor vann-gass-skift, metanreforming og karbonatiseringsreaksjonen skal foregå (hhv. lign. 14, 4 og 8). Her ligger det utfordringer om økt kompleksitet som vil kreve banebrytende teknologi.

### 3.7 CO<sub>2</sub>-fangst i saltmelter

CCMS er en ny metode for å fange CO<sub>2</sub>-gass, metoden er patentert av Espen Olsen og ble undersøkt i en doktorgradsstipendiaten Viktorija Tomkute ved NMBU (tidligere UMB).

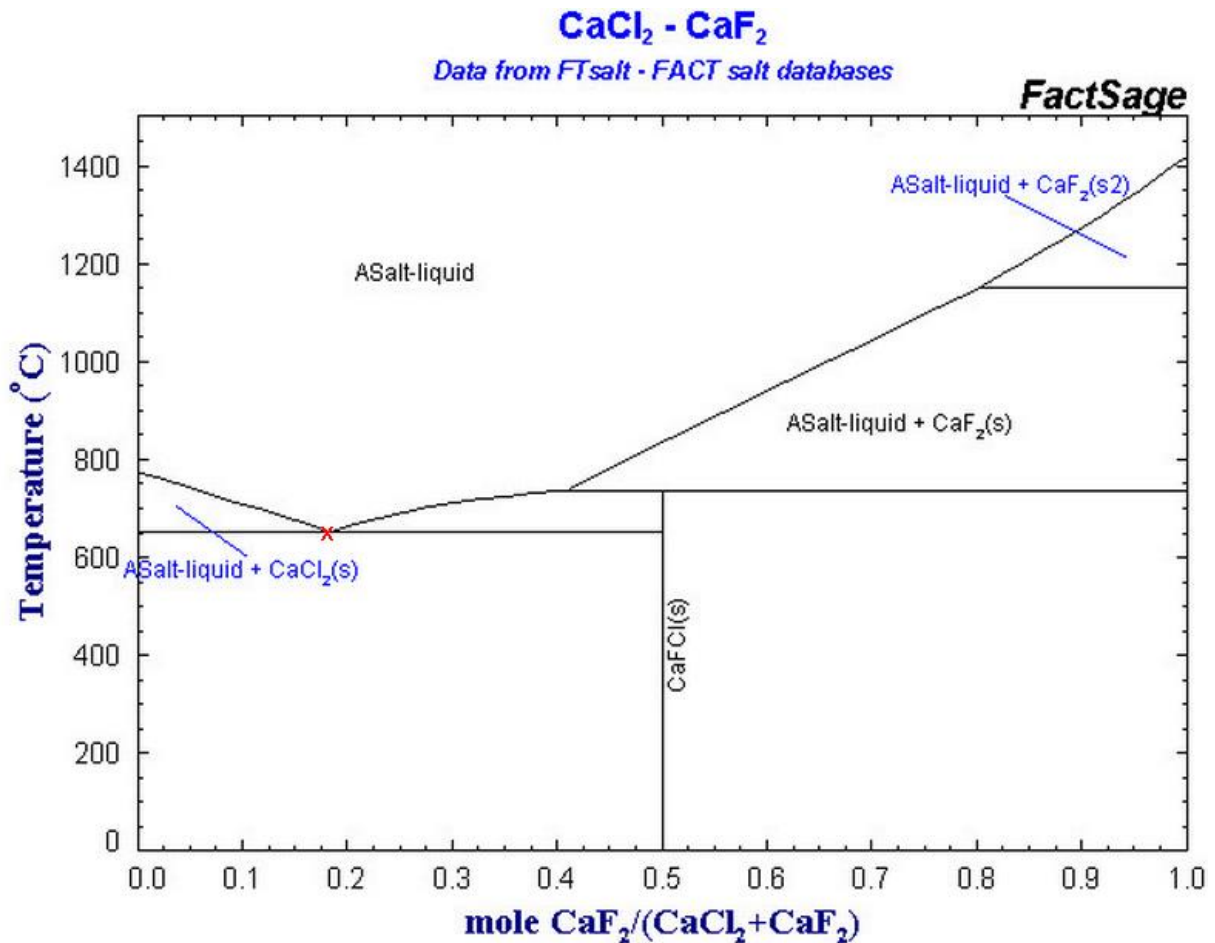
Metoden er nær beslektet Ca-looping hvor forskjellen ligger i at sorbenten er løst eller delvis løst i saltmelten noe som bremser degradering av sorbenten. Metoden baseres på den reversible reaksjonen (15) mellom jordalkalioskid (MO) løst i inert saltmelte og CO<sub>2</sub>-gass som danner karbonat (MCO<sub>3</sub>).



Figur 13: Termodynamisk modellering av jordalkaliosider i selektiv absorpsjon av CO<sub>2</sub> hvor endring Gibbs frie energi er plottet mot temperaturen.

Figur 13 viser termodynamisk modellering av kationer M (jordalkaliemetallene, Ca, Mg, Sr og Ba). Her ser man at jo tyngre kation, jo høyere likevektstemperatur. Denne er ca. 900 °C for Ca.

En eutektisk blanding har et smeltepunkt som er lavere enn de individuelle smeltepunktene til stoffene som inngår i blandingen. Således har eutektisk  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  et smeltepunkt på ca. 645 °C sammenlignet smeltepunkt på 1418 °C og 772 °C for henholdsvis  $\text{CaF}_2$  og  $\text{CaCl}_2$ . Den eutektiske blanding for disse saltene er 13,8 vekt% (ca. 18 mol%)  $\text{CaF}_2$  i  $\text{CaCl}_2$ , som vist i [59]



Figur 14: Termodynamisk fase-diagram for  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$ . Det røde krysset indikerer smeltepunktet for den eutektiske blandingen (18 mol%  $\text{CaF}_2$  i  $\text{CaCl}_2$ , smeltepunkt 645 °C). [60]

## 4 Eksperimentelt

### 4.1 Forarbeid

Forarbeidet bestod i å nedsmelte saltet (13,8 vekt%  $\text{CaF}_2$  i  $\text{CaCl}_2$ ) før forsøkene i tillegg til gløding av sorbenten ( $\text{CaO}$ ) ved  $850\text{ }^\circ\text{C}$  i 3 timer. På grunn av skadefare måtte den prosessen utføres med tilstedeværelse av andre på laboratoriet. Nedsmeltingen ble utført ved  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Saltet bråkjøles, deretter knuses det til små biter og oppbevares i tett reagensglass.  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  er hygroskopiske forbindelser. Derfor, for å unngå hydrolysereaksjon under forsøkene, var det viktig at det nedsmeltede saltet så raskt som mulig ble satt i det lufttette reagensglasset, ellers ville det ha tiltrukket seg vannmolekyler fra luften. Det nedsmeltede saltet og sorbenten ( $\text{CaO}$ ) ble beholdt i tette reagensglass i et varmeskap som holdt  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Smeltingene er laget av nikkel som har vist seg robust i korrosive omgivelser som flourid og kloridsaltene skaper. Derfor bestod mye av forarbeidet i å vaske og rense smeltingene, nikkeloksid ( $\text{NiO}$ ) la seg som grønt belegg inni smeltingene og var relativt vanskelig å fjerne.

### 4.2 Utførelse

Det ble benyttet en smelting av nikkel med ytre stålhylse. Smeltingen fylles med totalt 350g av det forhåndsnedsmeltede saltet (13,8 vekt%  $\text{CaF}_2$  i  $\text{CaCl}_2$ , smeltepunkt  $625\text{ }^\circ\text{C}$ ) og sorbenten ( $\text{CaO}$ ).[59] Deretter plasseres smeltingene i den ytre stålhylsen, oppheng og metallplate skrues på hver side av den ytre stålhylsen med isolerende pakning mellom. Stålhylsen henges opp i en vekt over ovnen. Det er svært viktig at systemet (oppheng og stålhylse) ikke kommer i kontakt med oppsettet, ellers vil det føre til ustabile vektmålinger. Se Figur 15.

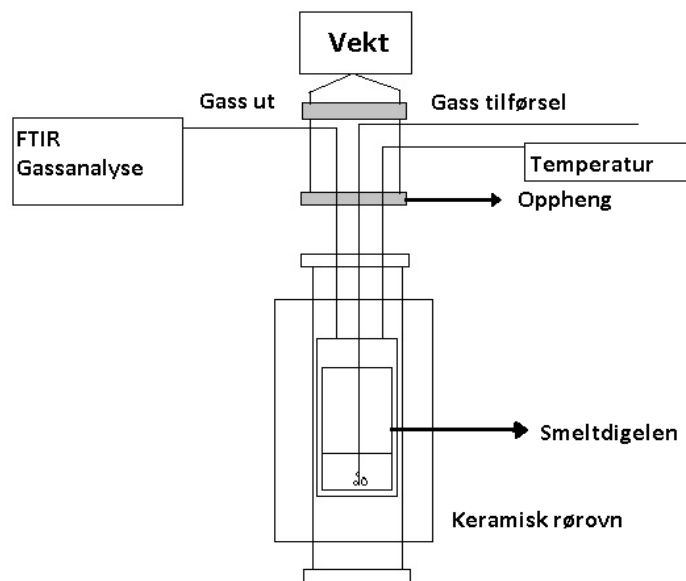
I bunnen av ovnen (på utsiden av den ytre stålhylsen) ble inert argongass tilført kontinuerlig under forsøkene. Dette er for å unngå oksidasjonen av stålhylsen. Ovnen er åpen på toppen for å tilpasse opphenget og stålhylsen, men det isoleres med lokk av keramikk som er tilpasset opphenget, og som enkelt kan tas av og på. Stålhylsen henger fritt nede i ovnen mens den øvre delen av opphenget henger over ovnens åpning. Denne øvre delen består av tre åpninger (1) for termoelementet (type S), (2) for gassrør (av nikkel) for å tilføre gass ( $\text{CO}_2$  og  $\text{N}_2$ ) ned i smelten og (3) og til slutt gassrør ut av smelten. Plastrør tilfører gassen til og fra opphenget. Gassen tilføres videre til det elektrostatiske filteret før den entrer FT-IR-apparatet. Se Figur 15.

Vektmålingen loggs inn kontinuerlig (hver 10 sek.) i tillegg til gassflow og temperaturmålinger i saltsmelten. Disse målingene hentes i programvaren LabView. Både FT-IR og TGA-analyser ble utført på alle forsøkene. Absorpsjonen ble utført ved 14 vol% CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> under alle forsøkene. Total gassvolumstrøm på 0,6 L/min. Desorpsjonen ved de tre første forsøkene ble utført under 100 % N<sub>2</sub>, mens de to siste forsøkene ble utført med 14 vol% CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>.

Når temperaturen nede i saltsmelten har nådd 705 °C, startes N<sub>2</sub>-volumstrømmen (0,6 L/min). For å få en jevn temperaturfordeling i saltsmelten bobles N<sub>2</sub> i saltsmelten i en time før starten av hvert forsøk. Deretter startes CO<sub>2</sub>-volumstrømmen (ca. 14 % i N<sub>2</sub>), og dermed starter også absorpsjonen, noe som observeres ved at vekten på systemet øker. Når vektningene har nådd et toppunkt, stoppes CO<sub>2</sub>-volumstrømmen, og det kjøres på 100 % N<sub>2</sub>, samtidig økes temperaturen til desorpsjonssettpunkt (945 °C). For de to siste forsøkene (30 % og 40 % CaO i saltsmelten) stoppes derimot ikke tilførselen av CO<sub>2</sub>. Dermed vil absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> foregå under de samme strømningsforholdene.

### 4.3 Lab-oppsett

Alle forsøkene ble utført i høy åpen elektrisk rørovn og under atmosfærisk trykk. Varmeisolerende keramikk er plassert i ovnen med et lag av aluminiumoksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) for å suge opp eventuelt søl. Ovnen er åpen på toppen med et varmeisolerende materiale rundt og et åpnet lokk som settes av og på. Se Figur 15.



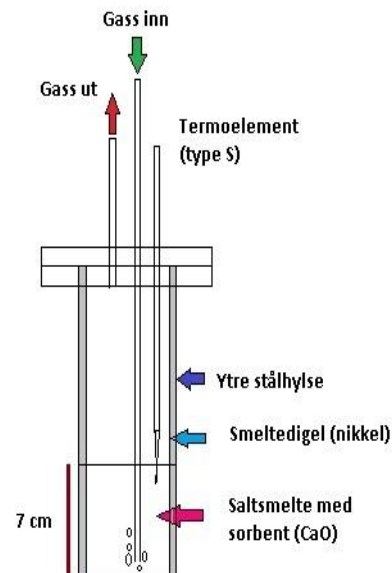
Figur 15: Bildet viser et forenklet skjema for eksperimentelt oppsett som ble benyttet under forsøkene.

Temperaturen i ovnen styres av en regulator (Eurotherm) med innstilling av settpunkt og oppvarmingsraten. Temperaturen inni saltsmelten ble målt av et S-type termoelement (0,5 mm,  $\pm 1,1^\circ\text{C}$ ) tilkoblet et digitalt termometer (LabView) for avlesning.

Gassen tilføres fra gassflaskene via en egen trykkregulator gjennom teflonslanger som er koblet tett til gassrørene med gjengede rørkoblinger (Swagelock-316).  $\text{N}_2$  og  $\text{CO}_2$  gassstrømmen ble regulert til 1 bar utgangstrykk.

For veiing av kjemikalier ble en bordvekt (Mettler Toledo PG5002 DeltaRange) benyttet, denne kunne maksimalt måle 5100 g med nøyaktighet på 0,1/0,01g. Kjemikaliene ble oppbevart i et varmeskap på  $300^\circ\text{C}$  før og etter nedsmelting. Nedsmelting av de størknede prøvene og forhåndsnedsmeltingen for nye forsøk ble utført i en Therm Concept keramikkovn ( $<1320^\circ\text{C}$ ). I denne delen av forarbeidet var det viktig med verneutstyr. Se Figur 40. Settpunkt, oppvarmingsraten og oppholdstid ble styrt ved hjelp av Bentrup TC507-kontroller.

Høye smeltinger av nikkel (smeltepunkt ca. 1600 °C) ble benyttet i alle forsøkene. Stålhylse som er rustfri ble også brukt. Pakninger med isolerende materialer sørget for å tette overgangen mellom nikkelsmeltingen og den ytre stålhylse.



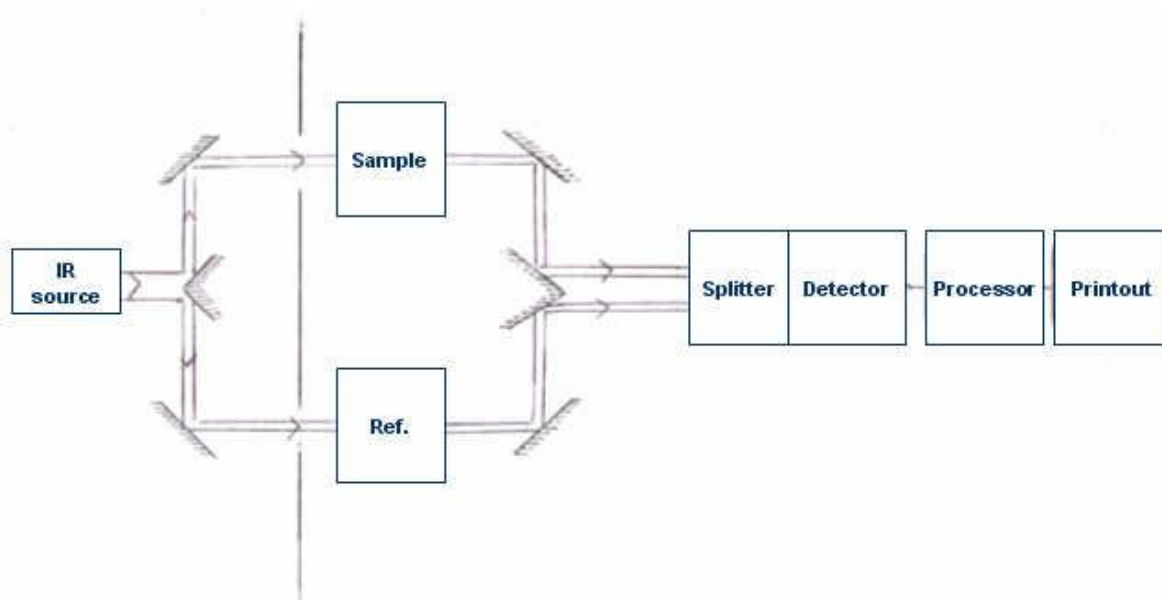
Figur 16: En forenklet skisse for reaktorrommet. Gassen tilføres inn og ut av systemet med teflonrør. Smeltingen av nikkel er som vist inni en stålhylse. Sorbent (CaO) er oppløst i en syv centimeters lang saltmeltekolonne.

Reaktorrommet hvor absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> foregår, en skisse av reaktorrommet, samt alle delene som inngår i systemet, vises i Figur 16. Skissen representerer det som står inni rektangelet som er vist i Figur 15, som den indre delen av oppsettet.

### 4.3.1 FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrometer

Spektroskopi er studien om hvordan materie reagerer med elektromagnetiske stråling. Alle molekyler har bindinger seg imellom, disse bindingene kan strekkes og vibreres. De forskjellige molekylene strekkes og vibreres ulikt, det kan være både asymmetriske og symmetriske bevegelser. Kun asymmetriske ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ) molekyler kan bestemmes ved spektroskopi. Symmetriske molekyler ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) absorberer ikke infrarød stråling fordi vibrasjoner i slike molekyler ikke endrer dipolmomentet. Hvert molekyl vibrerer på en helt unik måte når det blir utsatt for elektromagnetisk stråling. Altså, hver gang molekylet er truffet av et foton med en viss frekvens, vil det vibrere noe som avslører bindingene i molekylet. Molekylene vibrerer når de blir truffet av infrarød stråling ( $\lambda > \lambda$ -synlig lys). Et FT-IR-spektrometer sender infrarød stråling gjennom en ukjent prøve, detektoren plotter dermed absorpsjonen av strålingen i prøven mot bølgetallet. En topp på grafen vil tilsvare absorpsjon med et bestemt bølgetall. Dette er som et fingeravtrykk for et enkelt molekyl.

En infrarød stråle blir delt i to ved hjelp av et speil. Den ene halvdel av strålen sendes gjennom prøvecellen, og den andre sendes gjennom referansecellen. Deretter sendes strålene vekselvis gjennom diffraksjonsgitter ved å bruke strålesplitter. Figur 17 viser de ulike delene som utgjør FT-IR-apparatet.



Figur 17: Et forenklet skjema for hvordan spektroskopi fungerer.



Niclot 6700 FT-IR (Thermo Scientific) ble brukt for å analysere gassen ut av saltsmelten. Apparatet har 2-m gasscelle med volum på 200ml med KBr (strålesplitter) vinduer. Digi-Sense temperaturkontroller (Eutech Instrument Pte Ltd) sørget for at gasscellen holdt 120 °C, noe som skulle hindre kondensasjonen av vann, og dermed unngår man måleforstyrrelser som resultat kondenserende vanndamp. Gasscellen er meget sårbar for forstyrrelser, og derfor var det viktig at denne holdt 120 °C i minst 24 timer før hvert forsøk i tillegg til at den var rensset med 0,6 l/min N<sub>2</sub>-gassflow i 30 minutter, også før hvert forsøk. Deretter ble det målt en bakgrunn (med N<sub>2</sub>-gassflow). Den installerte programvaren OMNIC sørget for avlesningen av målerverdiene fra FT-IR. Ved å studere brukermanualen for OMNIC-programvaren og ved å gjennomføre mange forsøk, var det mulig å få til de presentable resultatene som denne masteroppgaven omhandler. Gassanalysen baserer seg på FireScience metode. Denne metoden er kalibrert for mange gasser og vil dermed detektere gasser i visse konsentrasjoner. Et kalibreringsintervall er bestemt for hver gass.

#### 4.3.2 Elektrostatisk filter

Gasscellen er meget følsom, som nevnt ovenfor. Dessuten er CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> svært korrosivt og kan skade dyrt maskineri. Derfor er det viktig med et lite renseanlegg før gassen fra saltsmelten entrer FT-IR-apparatet. Et elektrostatisk filter, dersom designet i riktig størrelse og med høy spenning, vil kunne tjene dette formålet. En Spellman SL2kW-høyspent (20 kV/5 mA) ble benyttet for testingen av filteret.

FT-IR-apparatet tidligere vært i ustand grunnet opphoping av urenheter og saltpartikler på speilene og andre maskindeler i apparatet. Renseeksperter måtte kontaktes for å vaske apparatet innvendig. For å unngå skade på apparatet, ble det gjennomført en sikkerhetstest. Se Figur 18.



*Figur 18: Bildet viser de to elektrostatiske filterene som ble testet og deretter brukt i forsøkene. Nederst på bildet kan man se det nye filteret som erstattet det gamle.*

For å unngå eventuell skade på apparatet måtte det gamle filteret testes med høyere spenning. I stedet for at avgassen fra saltmelten gjennom det elektrostatiske filteret entrer FT-IR-apparatet, bobles avgassen inn i en reagenskolbe halvfull med vann. Gasskyen (saltpartikler som er skadelige for apparatet) ble observert i kolben. Målet er dermed å justere opp spenningen inntil denne gasskyen er fjernet, og man får mer eller mindre rein gass gjennom systemet. Imidlertid viste det seg at selv med 13 kV (kortslutninger i filteret, spenningen kobles ut kontinuerlig), kunne gasskyen framdeles observeres.

Konklusjonen var at et større filter (større reaktivareal) var nødvendig for å kunne rense avgassen. Derfor ble et større filter konstruert for dette formålet (nederst på Figur 18). Den samme testen ble utført på det nye filteret. Det viste seg at gasskyen forsvant, og det strømmet rein gass ut av reagenskolben ved en spenning på 11,5 kV. Kortslutning var ikke et problem med spenning opptil 13 kV.

### 4.3.3 Vekt

En Mettler Toledo industriell vekt (MS8001S med nøyaktighet på 0,1g) ble brukt ved alle forsøk. Vekten ble hengt over ovnen. Vekten er svært følsom og burde kalibreres før hvert forsøk på grunn av at fjerning av stålhylsen og oppheng medførte at vekten måtte forflyttes etter hvert forsøk. Tidligere doktorgradsstipendiat Viktorija Tomkute hadde problemer med vekten som pleide å koble ut, noe som førte til at verdifulle data gikk tapt under forsøkene. Samme problem dukket opp under arbeidet med denne oppgaven. På grunn av tidspress knyttet til 30 poengs masteroppgaver, var det ikke aktuelt å satse på at vekten ikke kobler seg ut ved ethvert forsøk. Derfor måtte ytterligere arbeid utføres for å løse problemet. Det viste seg at støv og fuktighet hadde en effekt på vektplaten, og en innebygd funksjon (AUTO-ZERO) sørget for automatisk utkobling av vekten. Denne funksjonen ble slått av, og et 'blindt' forsøk ble satt i gang i 5 dager med innlogging av vektmålinger (hver 10s) for å teste om problemet var løst. Resultatet var normalt fungerende vekt uten noen som helst utkobling.

### 4.3 Beregning av CO<sub>2</sub>-partialtrykk ved desorpsjon

Som nevnt ovenfor i teksten brukes en gassanalysemetode (FireScience) for måling av CO<sub>2</sub> og diverse andre gasser. Denne metoden er kalibrert for visse gasskonsentrasjoner. Det har ikke blitt gjennomført tester som bestemmer virkeområdet for denne metoden. Klare feilmålinger har dukket opp under noen av forsøkene, noe som skyldes lave kalibreringsintervall for den slags forsøk som ble gjennomført.

Den høye CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen (partialtrykk) som er langt over kalibreringsnivået, fører til metning av detektoren, se. Følgelig vil den mettede detektoren gå amok og føre til meget ustabile målinger. En eventuell ny kalibrering av FT-IR må tilpasse seg høyere CO<sub>2</sub>-konsentrasjoner. Imidlertid er dette meget omfattende og utenfor mastergradsnivået.

Ved hjelp av TGA-dataene kan CO<sub>2</sub>-partialtrykk ( $P_{CO_2}$ )<sup>1</sup> beregnes, og det gjør det mulig å sammenligne beregningene med de målte verdiene. Absorpsjonsraten  $\dot{m}_{CO_2}$  tilsvareer stigningstallet til TGA-grafene. Den totale gass-strømmen ut av gassflaskene er kjent. Dermed kan dette brukes for først å beregne den totale CO<sub>2</sub>-volumstrømmen  $\dot{V}_{CO_2}$ . Videre brukes dette for å beregne  $P_{CO_2}$  som i sin tur sammenlignes med de målte verdiene.

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{m}_{CO_2} * \dot{M}_{CO_2} \text{ og } PV = nRT \quad ^2 \quad (15) \text{ og } (16)$$

$$\dot{V}_{CO_2} = (\dot{m}_{CO_2} * R * T) / (P * \dot{M}_{CO_2}) \quad (17)$$

$$P_{tot}/P_{CO_2} = V_{tot} / V_{CO_2} \quad (18)$$

$P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 1218 \text{ K}$  som den antatte temperaturen til gassen ved desorpsjon ut av reaktorrommet.  $R = 0,0850746 \text{ (L*atm * K}^{-1} * \text{mol}^{-1})$  som er den universale gasskonstanten.

---

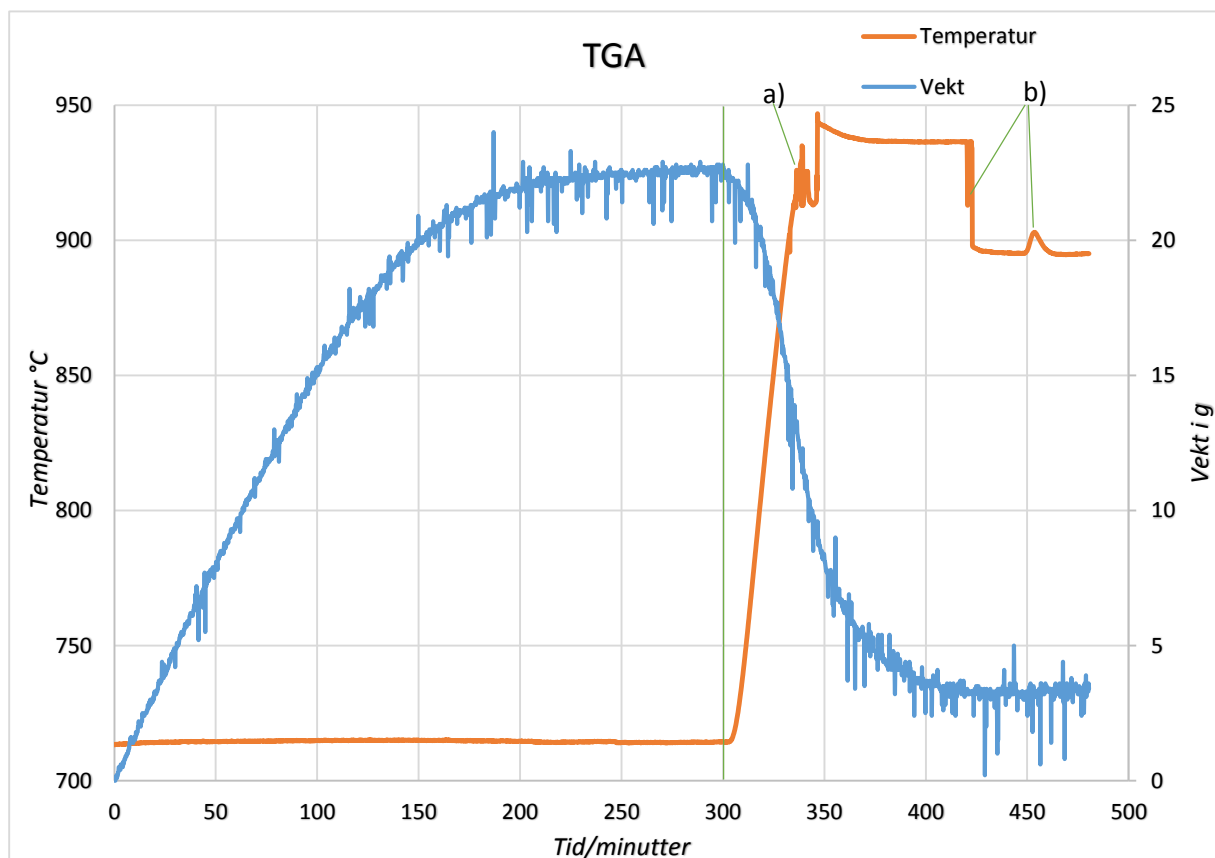
<sup>1</sup> Partialtrykk til en gass  $P_x$  i en gassblending er det trykket som denne gassen ville hatt om den alene fyller det tilgjengelige rommet

<sup>2</sup> Den ideelle gassloven.

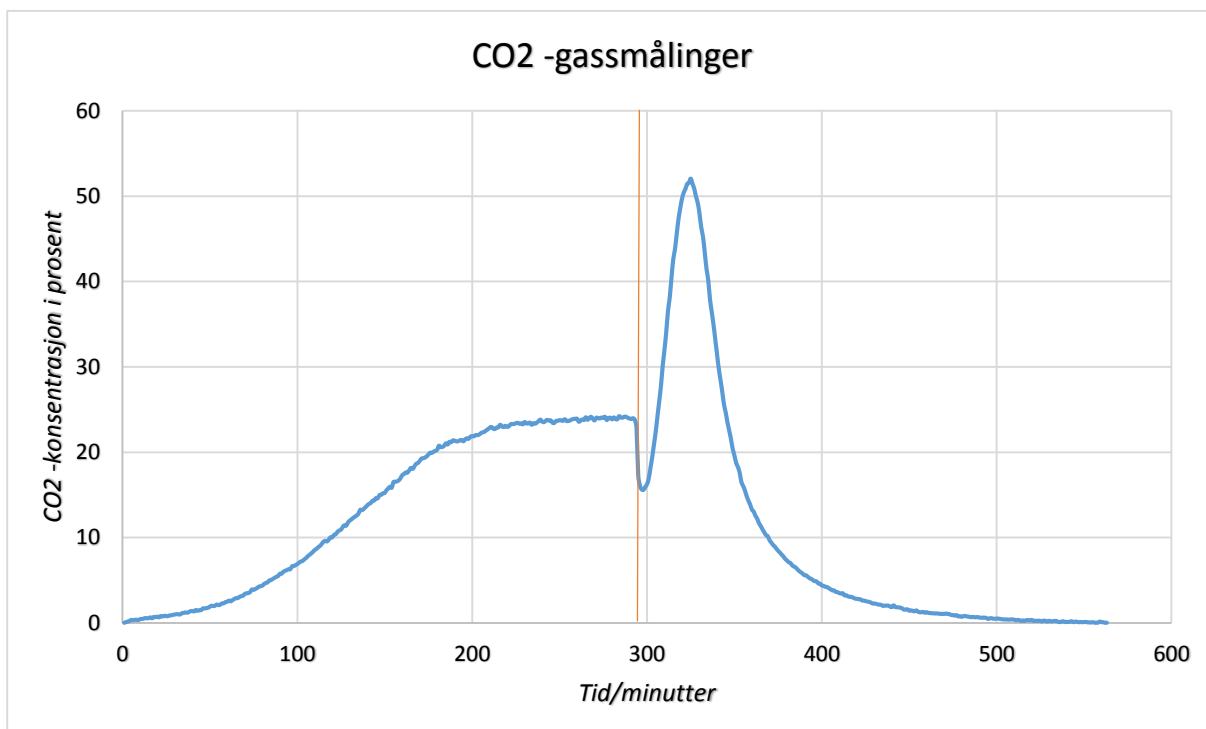
## 5 Resultater og diskusjon

Det ble utført totalt fem forsøk for absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub>. Data fra både FT-IR og TGA ble logget inn ved hvert forsøk. Absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> ble utført ved henholdsvis 705-710 °C og 945-950 °C. Disse tallene ga best absorpsjons-desorpsjonsresultater, ifølge Viktorija Tomkute. Absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub> i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> (13,8 % CaF<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub>) med henholdsvis 10 %, 20 %, 30 %, 30% (desorpsjon ved 14 % CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>) og 40 % sorbent (CaO), det betyr totalt 350 g saltsmelte (tilsvarende ca. 7 cm kolonne med saltsmelte).

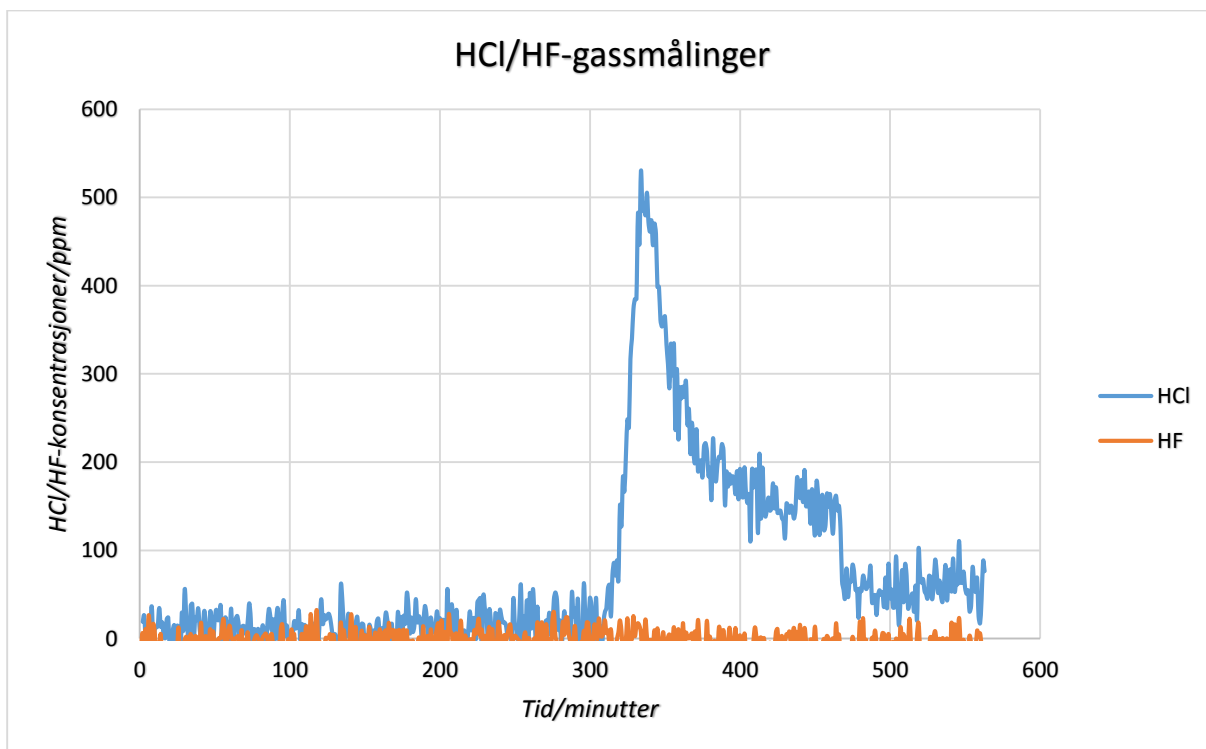
### 5.1 Forsøk nr. 1 (10 % CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>)



Figur 19: TGA for absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> hvor den grønne vertikale linjen representerer overgangen mellom absorpsjonen og desorpsjonen av CO<sub>2</sub>. Punktene a) og b) representerer ustabilitet i temperaturmålinger i saltsmelten. Masse innlogget 6522,7 g.



Figur 20: Konsentrasjonen av CO<sub>2</sub> som drives ut av saltsmelten i løpet av 600 minutter med forsøk. Den røde linjen representerer slutten på absorpsjon og starten på desorpsjon.



Figur 21: HCl/H-konsentrasjoner plottet mot tiden under forsøket.

TGA- og FT-IR-tallene viser en vellykket absorpsjon/desorpsjon av  $\text{CO}_2$  i 10 % CaO. Ut fra TGA, som vist i Figur 19, er det oppnådd en maksimal bæreevne på ca. 81 %, altså har 81 % av CaO-partiklene (av de teoretiske tilgjengelig, se lign. (7)) reagert med  $\text{CO}_2$ -partikler for å danne  $\text{CaCO}_3$ -molekyler. Vel å merke er masseøkningen som skyldes oksidasjon av stålhylsen, tatt i betraktning. Dette funnet stemmer godt overens med tallene som Viktorija Tomkute hadde kommet fram til.

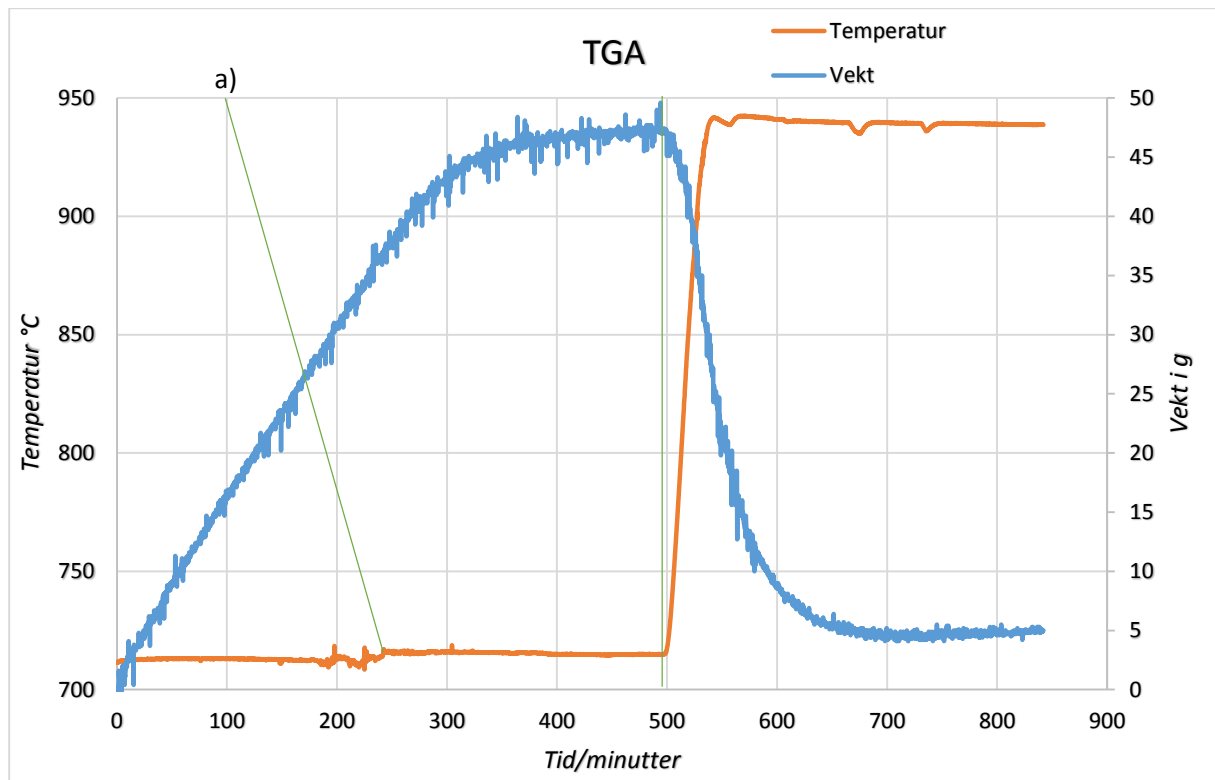
Punktene a) og b) i Figur 19 viser ustabilitet i temperaturmålinger i saltsmelten. Dette kan skyldes den høyt reaktive CaO som sannsynligvis reagerer med termoelementet og forårsaker noe avvik fra det som vises på oppvarmingsovnen.

En relativt hurtig absorpsjon observeres mellom 0 og 150 minutter, etterfulgt av langsommere absorpsjon mellom 150 og 290 min som vist i Figur 20. Ved 290 min. observeres det en bunn i grafen, noe som indikerer at  $\text{CO}_2$ -volumstrømmen stoppes. Se Figur 20. Ved samme tidspunkt økes temperaturen, og desorpsjonsprosessen starter, se Figur 19. Mellom 300 og 330 min. når grafen et toppunkt hvor  $\text{CO}_2$ -konsentrasjonen er på ca. 50 % av den totalt målte gassstrømmen. Fra 330 og til 600 minutter minker  $\text{CO}_2$ -konsentrasjonen til 0 %, og desorpsjonen er fullført. Imidlertid forløper desorpsjonen ikke fullstendig (ca. 85 %). Dette skyldes at gasstilførselrøret tettet seg og dermed stopper gasstilførselen.

For sammenligning beregnes det maksimale  $P_{\text{CO}_2}$  ved å bruke formlene 15, 16 og 17.  $P_{\text{CO}_2} = 0,55$  noe som er nær toppunktet på Figur 20.

Det forgår en svak hydrolysereaksjon under dette forsøket, det kan observeres ved at HCl-målingene når et toppunkt 500ppm som tilsvarer 0,05 %. Dette er selvsagt svært små mengder. Det var midlertidig forventet lavere HCl-verdier på grunn av forhåndsnedsmeltingen. Dette kan skyldes at det nedsmeltede saltet på en eller en annen måte har klart å tiltrekke seg vanddamp ved forberedelsene til forsøket. Imidlertid er disse verdiene halvert i forhold til verdiene som Viktorija Tomkute hadde observert under forsøkene sine. Vel å merke er det startverdier som omtales her, altså verdier observert i den første syklusen. HF-gassen var derimot tilnærmet lik 0 under hele forsøket. Dette resultatet er som ventet siden  $\text{CaCl}_2$  er mer hygroskopisk enn  $\text{CaF}_2$ . [61]

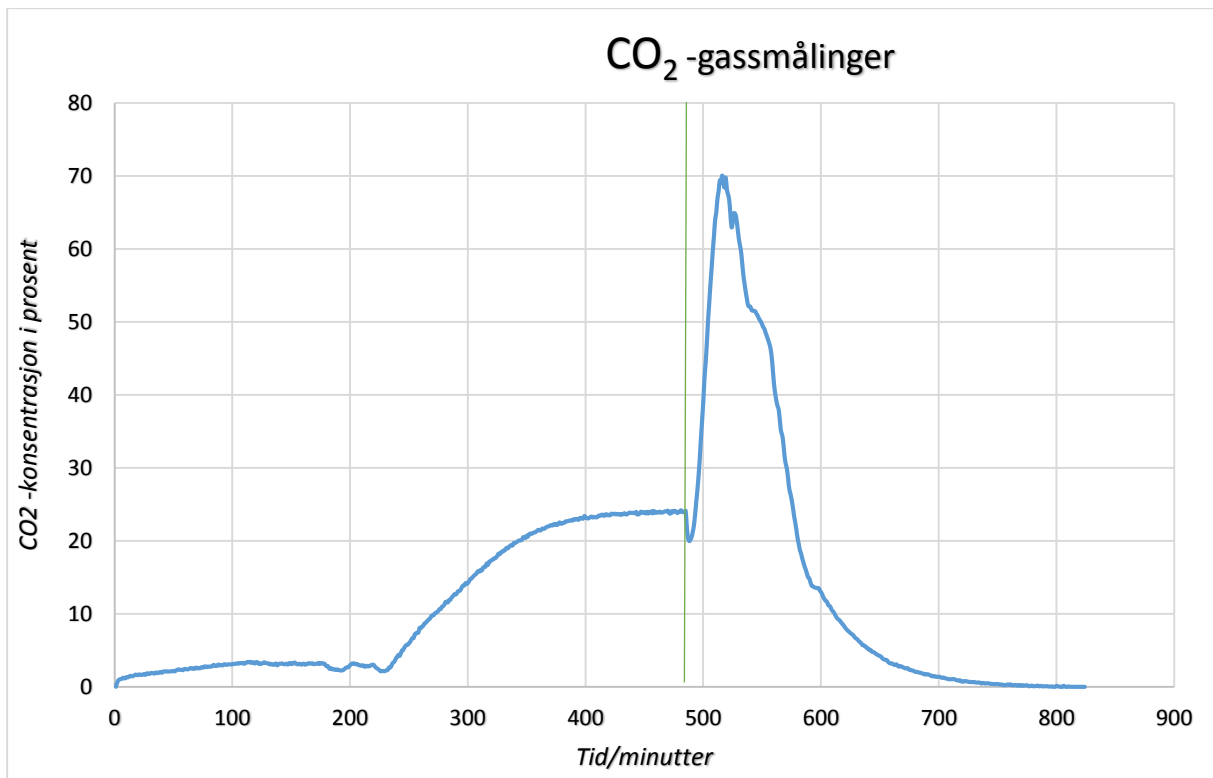
## 5.2 Forsøk nr. 2 (20 % CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>)



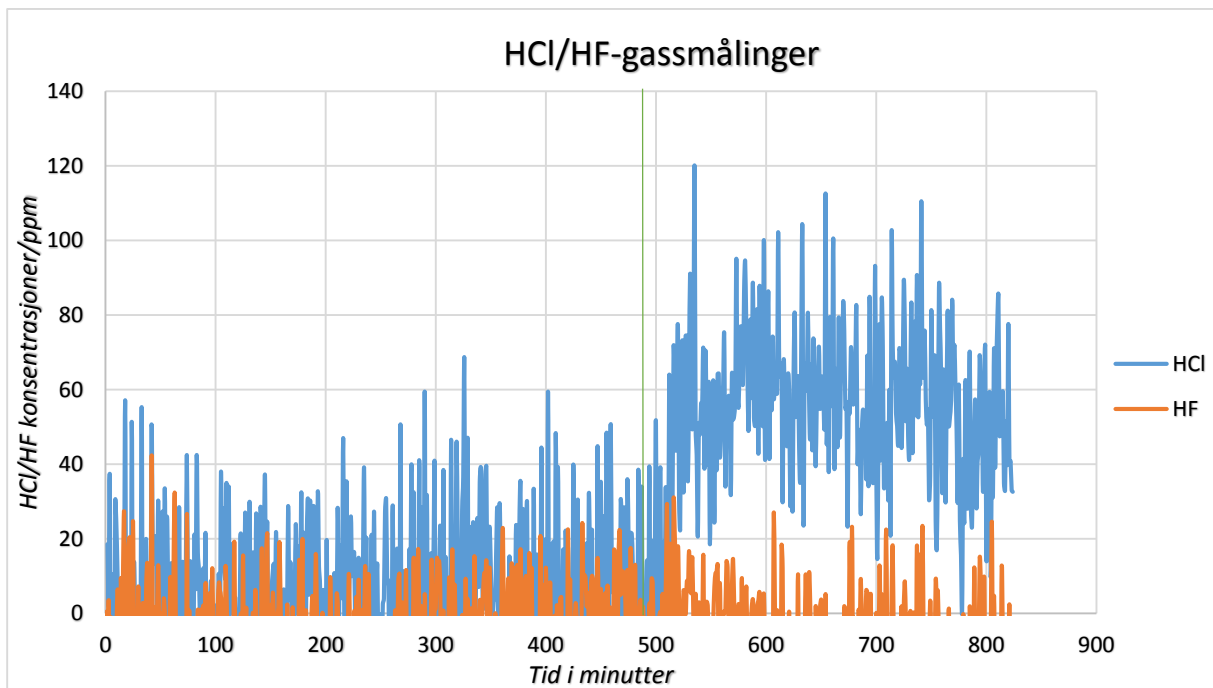
Figur 22: TGA for absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> hvor den grønne vertikale linjen representerer overgangen mellom de to reaksjonene. Logget masse 6860,6 g.

TGA-resultatene viser vellykket absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub>. Bæreevne (vektøkning pga. oksidasjon av stålhylse er trukket ifra) er i overkant av 88 %. Tilsvarende desorpsjonsrate på 91 % ble observert. Punkt a) i Figur 22 viser noen få graders temperaturøkning grunnet den eksoterme karboniseringsreaksjonen. Se Figur 22. Når vekten stabiliserer seg og er i samsvar med CO<sub>2</sub>-gassmålingene, er absorpsjonen fullført og CO<sub>2</sub>-gass stoppes. Temperaturen settes opp til 945 °C, og desorpsjonen av CO<sub>2</sub> er i gang.





Figur 23: CO<sub>2</sub>-konsentrasjon ut av saltsmelten plottet mot tiden hvor den grønne vertikale linjen skiller absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub>



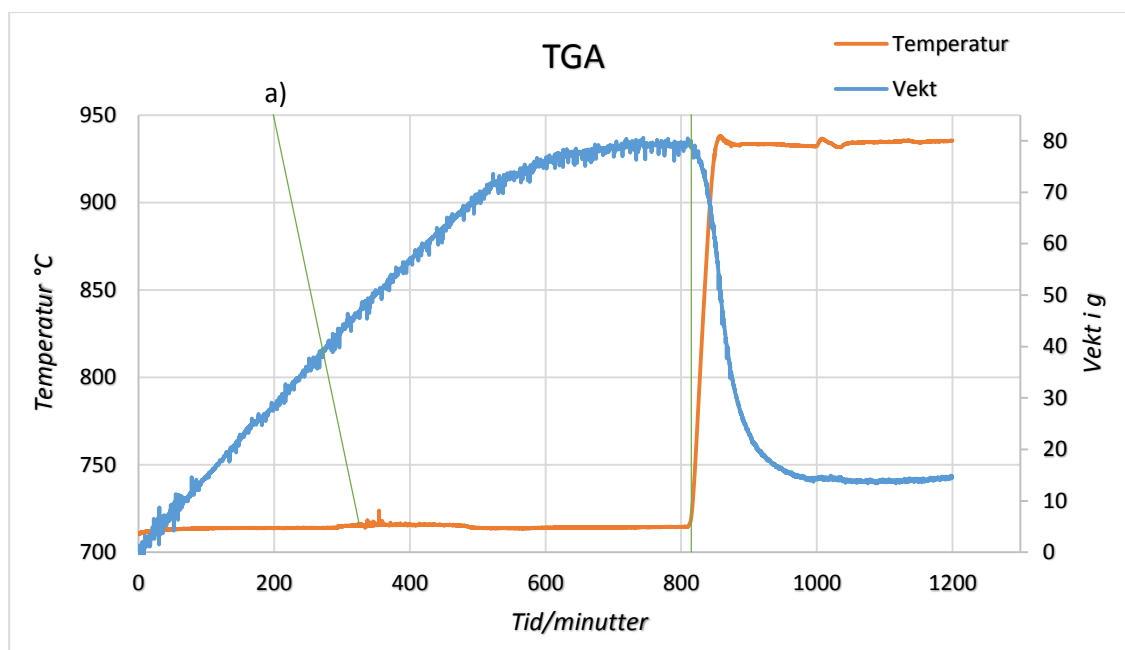
Figur 24: HCl/HF-konsentrasjon i ppm plottet mot tiden hvor den grønne vertikale linjen skiller mellom absorpsjon og desorpsjon.

De første 260 minuttene skjer det en hurtig absorpsjon etterfulgt av langsommere absorpsjon fra 260 til 470 som vist i Figur 22. Dette ser man tydelig i Figur 23 hvor CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen er lavere de første 260 minuttene før den øker gradvis noe som tyder på langsommere absorpsjon. CO<sub>2</sub>-volumstrømmen stoppes, og temperaturen økes til 945 °C ved t= 490, desorpsjonen starter og når et toppunkt ca. 70 % CO<sub>2</sub>-konsentrasjon i avgassen. Desorpsjonen forløper ikke fullstendig, men ca. 91 % av CaCO<sub>3</sub> dekomponeres tilbake til CaO.

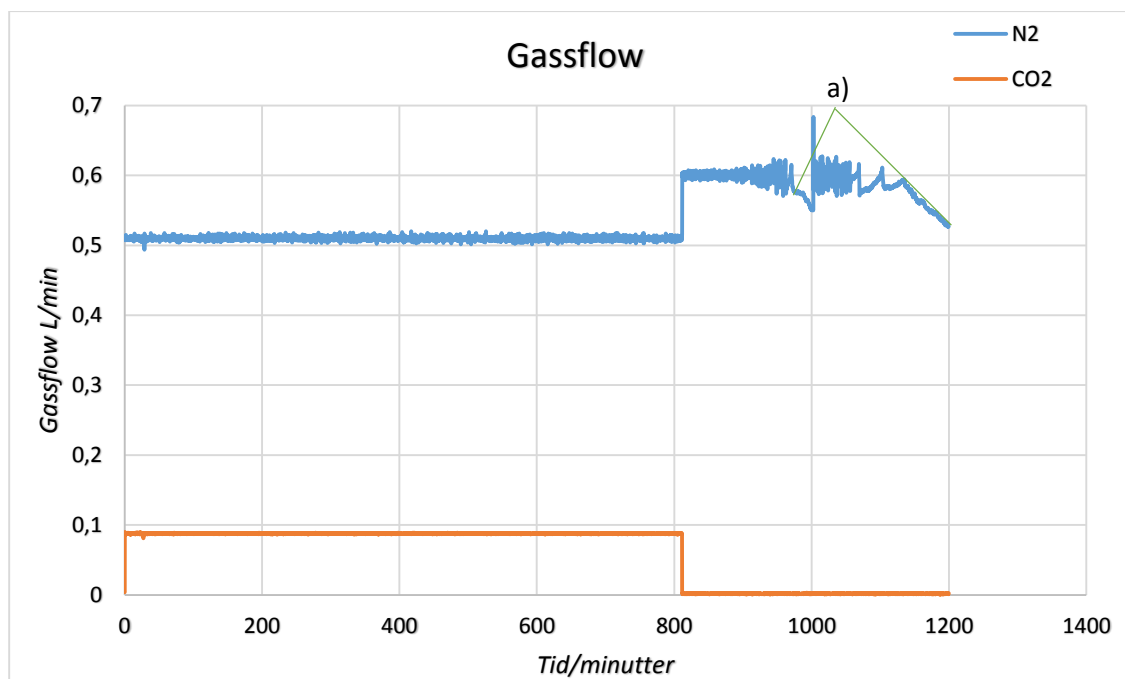
Den maksimale beregnede verdien for P<sub>CO2</sub> er 0,72 for dette forsøket. Denne verdien er noe høyere enn den målte verdien i Figur 23.

Hydrolysereaksjonen er meget svak ved dette forsøket, noe som viser seg i de lave HCl/HF-verdiene i målt i avgassen. HCl har et toppunkt på 120 (0,012 %) ppm mens HF hadde 40 (0,004 %) ppm. Se Figur 24.

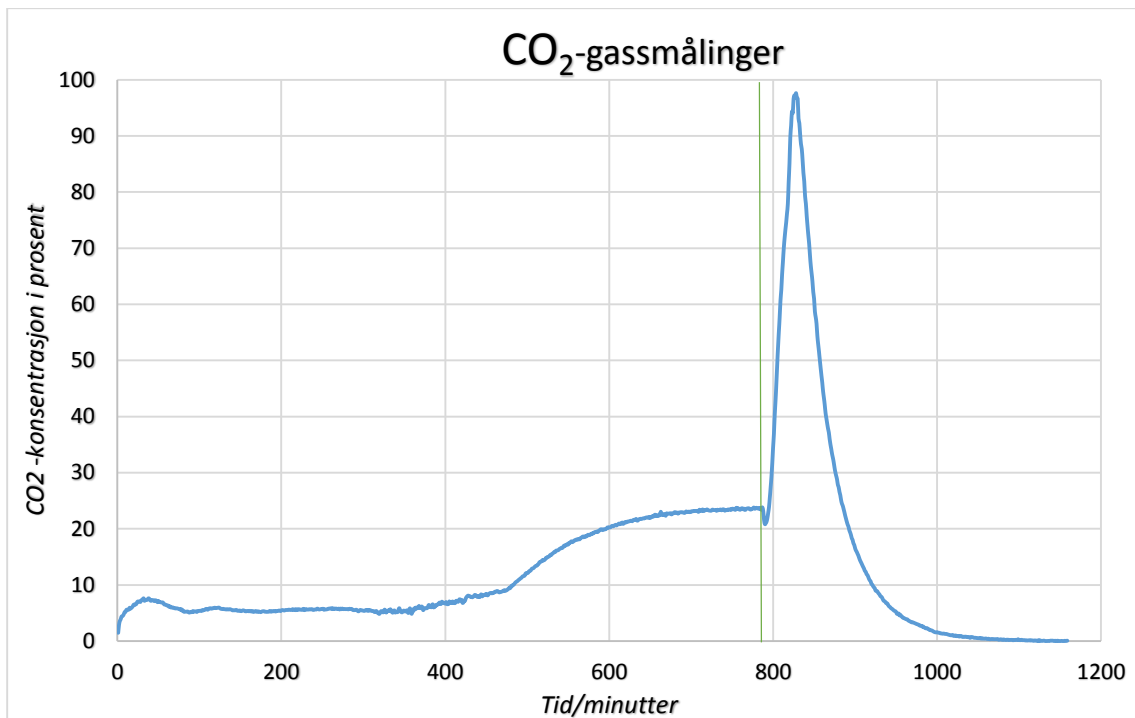
### 5.3 Forsøk nr. 3 (30 % CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>)



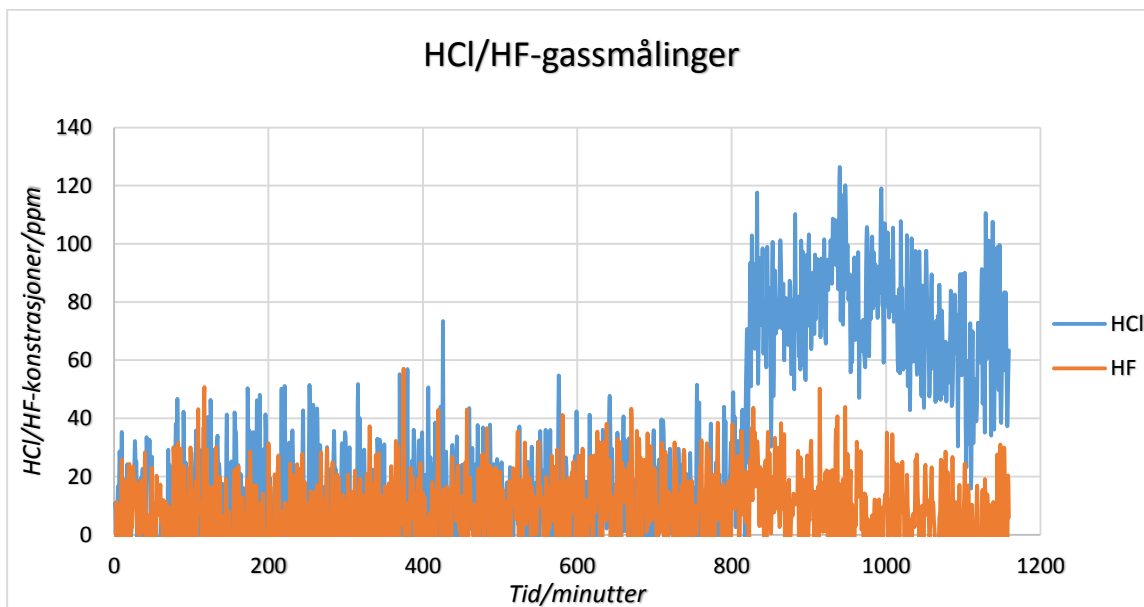
Figur 25: TGA, vekt- og temperaturmålinger plottet som funksjon av tid. Punkt a) viser et par graders temperaturøkning grunnet den eksoterme karbneringsreaksjonen. Den grønne vertikale linjen viser overgang mellom absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub>. Innlogget masse 6416,7 g.



Figur 26: Gassflow av N<sub>2</sub> og CO<sub>2</sub> som bobles i saltmelten som funksjon av tid. Punkt a) viser at gasstilførselrøret tetter seg.



Figur 27: CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen i prosent plottet som funksjon av tid hvor den grønne linjen representerer overgangen absorpsjon- og desorpsjonsprosessene.



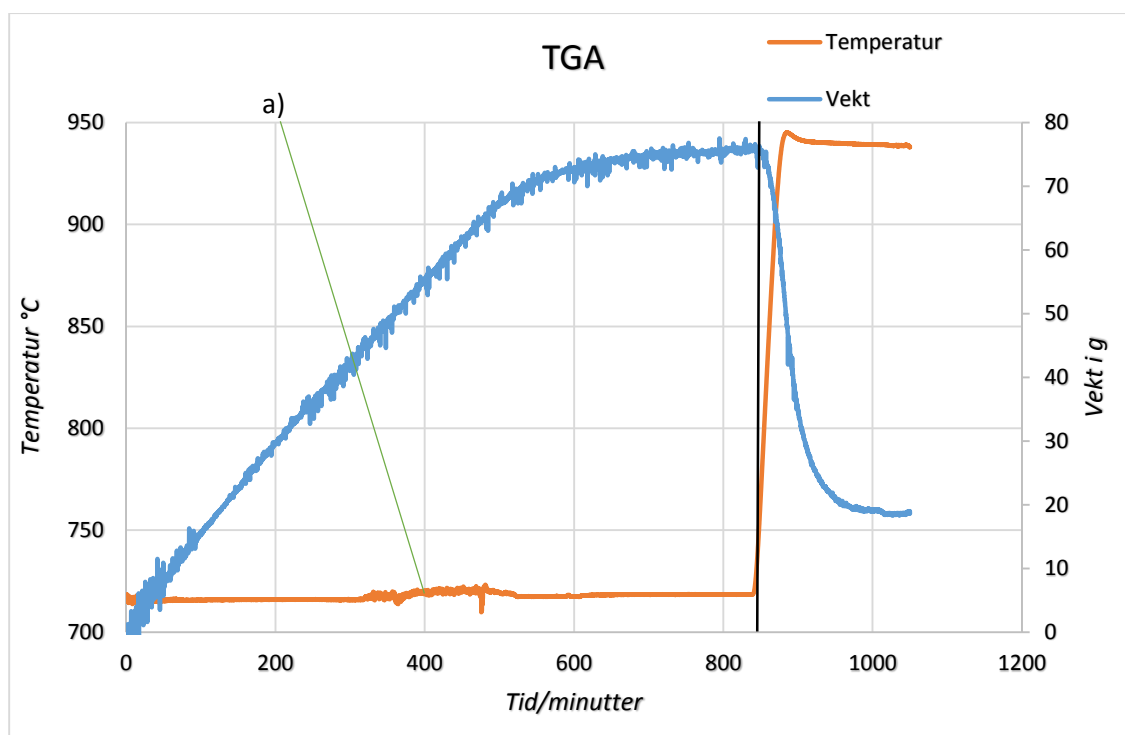
Figur 28: HCl/HF-konsentrasjoner i ppm plottet mot tid.

TGA-resultatene viser en meget høy konvertering på ca. 96 % (oksidasjon av stålhylse er trukket fra). Se Figur 25. Imidlertid er desorpsjonen ikke fullstendig, og det skyldes at gassrøret tetter seg. Se a) i Figur 26. Gassflow synker med omtrent 0,1 L/min., og gasstilførselen stoppes. En liten temperaturøkning observeres i Figur 25. Økningen skyldes den eksoterme karboniseringsreaksjonen.

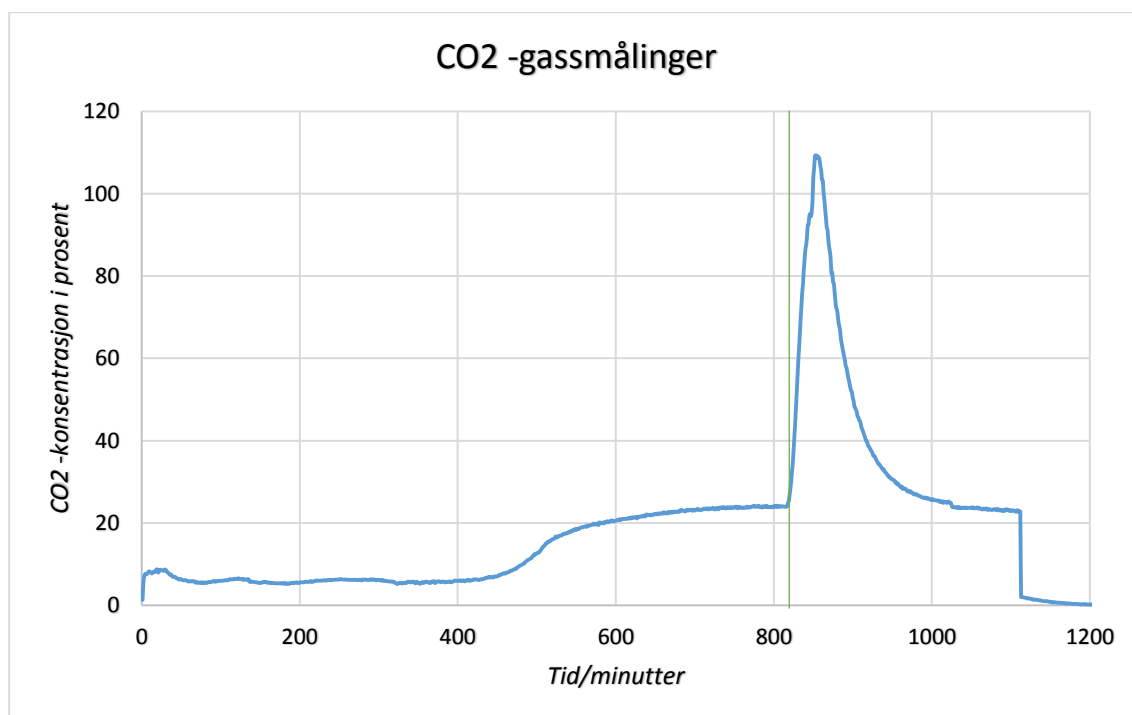
CO<sub>2</sub>-konsentrasjon ved dette forsøket er nesten 100 %, noe som betyr CO<sub>2</sub>-partialtrykk  $P_{CO_2} = 1$  som vist i Figur 27 (toppunktet på grafen). Dette resultatet er noe uventet og overraskende. De første 500 minuttene i Figur 27 foregår det en hurtig absorpsjon. Fra 500 og til 670 forløper absorpsjonen langsommere, noe som er i samsvar med TGA-resultatene i Figur 25. CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen i avgassen øker gradvis, fra minutt 420 noe som tyder på langsommere absorpsjon som vis i Figur 27. CO<sub>2</sub>-gass stoppes når absorpsjonen har forløpt, og temperaturen settes til 945 °C. Desorpsjonen er heller ikke fullstendig ved dette forsøket grunnet tetting av gassrøret. Kun 81 % av CaO-molekylene er regenerert ved dette forsøket. Formlene 15, 16 og 17 gir en maksimalt  $P_{CO_2}$  på 0,83, denne verdien er betydelig lavere enn den målte verdien, Figur 27. Dette betyr at detektoren er mett, noe som fører til ustabile målinger.

Forhåndsnedsmelting og gløding av kjemikalene viser seg å lykkes i å hindre hydrolyse av saltet. HCl/HF-konsentrasjonene i avgassen er lave og måler toppunkt på henholdsvis 126 (ca. 0,013 %) og 57 ppm (ca. 0,006 %) som vist i Figur 28.

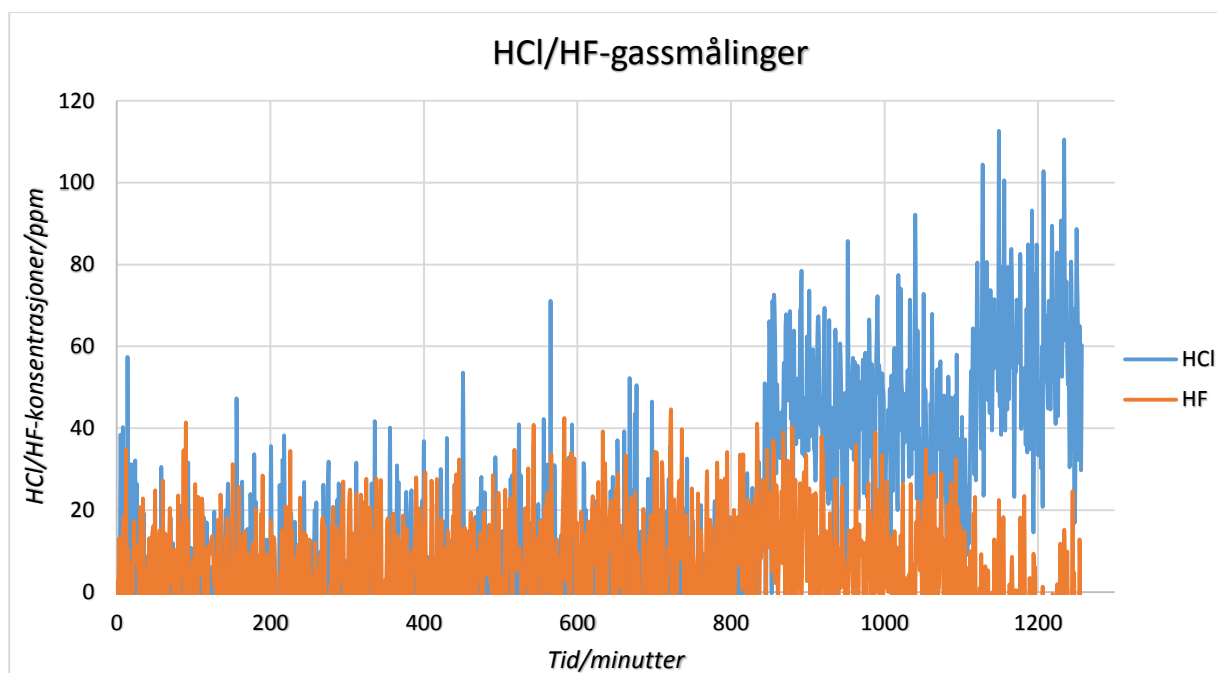
#### 5.4 Forsøk nr. 4 (30 % CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>, desorpsjon ved 14 % CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>)



Figur 29: TGA, absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub>. Temperatur og vekt er plottet som funksjon av tid. Punkt a) viser noen graders temperaturøkning. Den svarte linjen skiller mellom absorpsjon (venstre) og desorpsjon (høyre) av CO<sub>2</sub>. Innlogget masse 6439,9



Figur 30: CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen i avgassen som funksjon av tid.  $P_{CO_2}$  er større enn 1. Den grønne linjen indikerer slutten på absorpsjonsprosessen og starten på desorpsjonsprosessen av CO<sub>2</sub>.



Figur 31: HCl/HF- konsentrasjoner (ppm) i avgassen plottet mot tid.

Meget høy absorpsjon er oppnådd. 92 % (vektøkning grunnet oksidasjon er trukket fra) av de teoretisk tilgjengelige CaO-molekylene har reagert med CO<sub>2</sub> sammenlignet med 96 % i forrige forsøk med like absorpsjonsforhold. Desorpsjonen er derimot ufullstendig til tross for endring i desorpsjonsforhold. Tetting av gassrøret er igjen grunnen til dette. Den eksoterme karboniseringsreaksjonen fører til en liten temperaturøkning i saltsmelten. Se punkt a) i Figur 29.

Hurtig absorpsjon forløper de første 460 minuttene. Langsommere absorpsjon observeres fra 460 til 800 som vist i Figur 30. Ved 800 starter desorpsjonen med 14 % CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> i motsetning til forrige forsøkene hvor desorpsjon forløp under 100% N<sub>2</sub>.

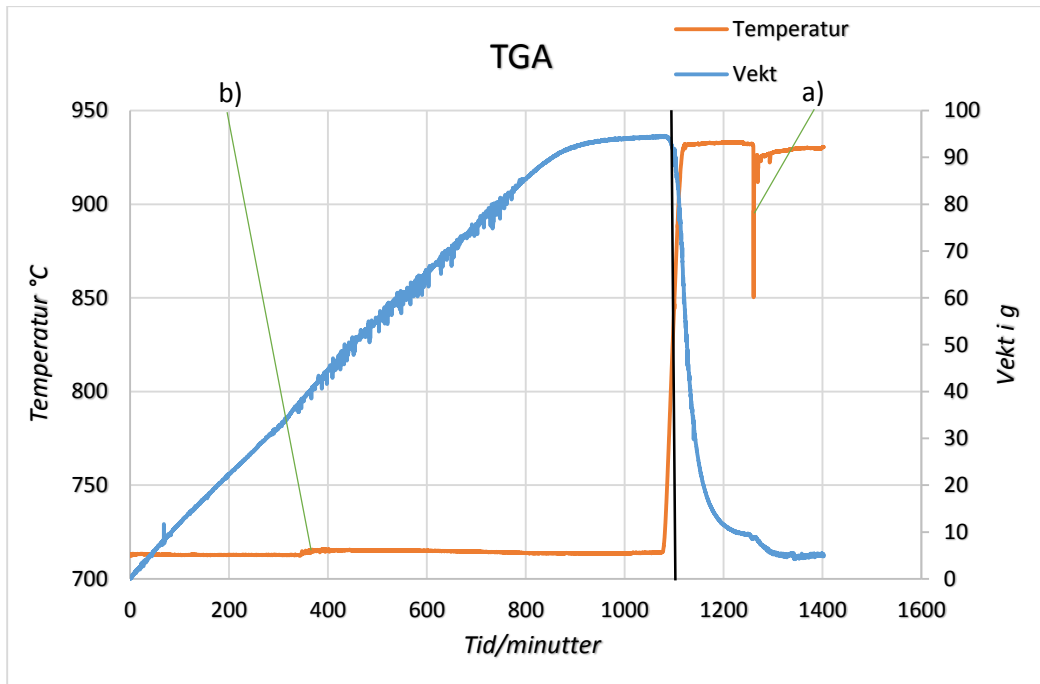
Grunnet ufullstendig desorpsjon i tidligere forsøk ble det bestemt å endre på desorpsjonsforholdene. Desorpsjonen under 100 % N<sub>2</sub> har ikke forløpt fullstendig grunnet at dekomponering av de dannede CaCO<sub>3</sub> foregår ved utgangen til gassrøret. Når gassboblene kolliderer nede i saltsmelten på grunn av temperaturforskjellen, tiltrekkes de regenererte CaO-molekylene mot rørets utgang der de samles opp og tetter røret etter hvert. Derfor foregår desorpsjonen under 14 % CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> under de to siste forsøkene.

Det maksimalt beregnede  $\text{CO}_2$ -partialtrykk på ca. 0,86 for dette forsøket, sammenlignet med målingene i Figur 30 som viser  $P_{\text{CO}_2}$  over 1, er uriktig. Det ser ut til at detektoren blir mettet når  $\text{CO}_2$ -konsentrasjonen overgår 75 %.

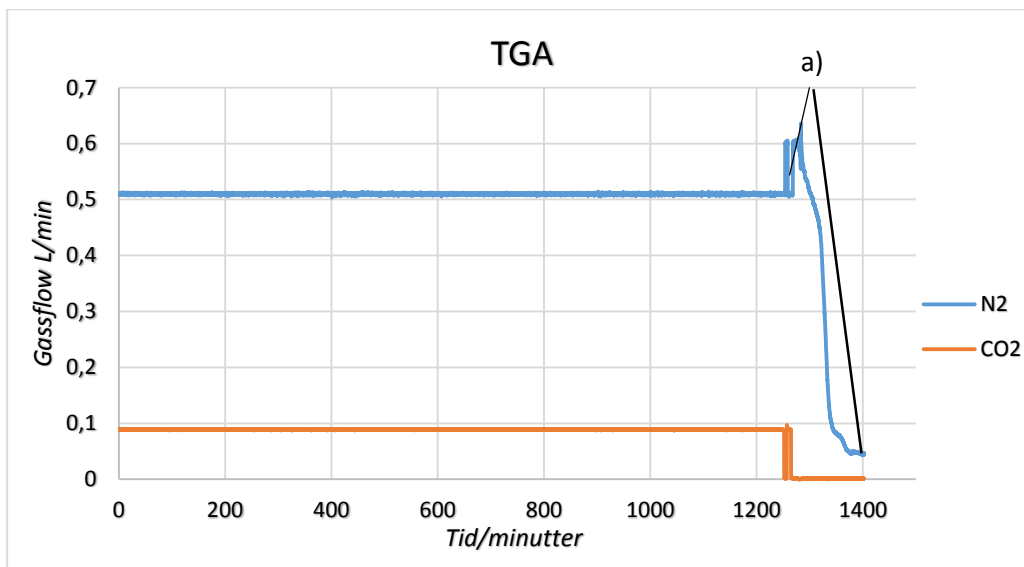
HCl/HF-konsentrasjoner holder seg på omtrent samme nivå som i de forrige to forsøkene. HCl/HF har toppverdier på henholdsvis 112 ppm (ca. 0,01 %) og 40 ppm (0,004 %). Se Figur 31.



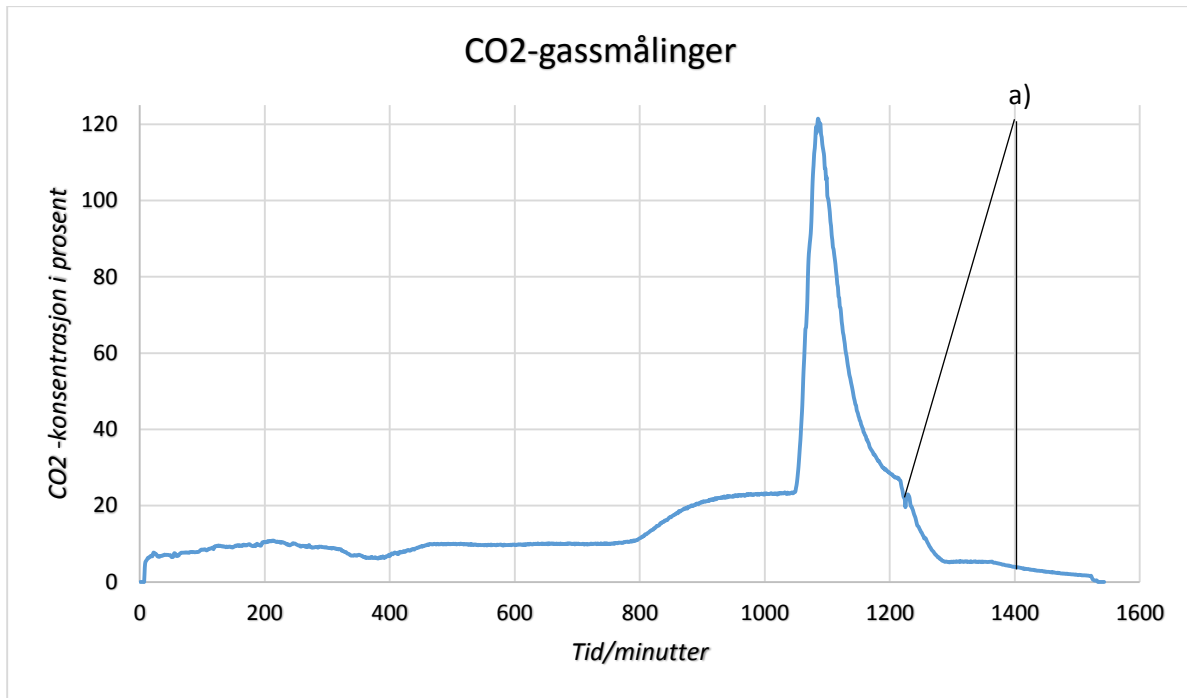
### 5.5 Forsøk nr. 5 (40 % CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>, desorpsjon ved 14 % CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>)



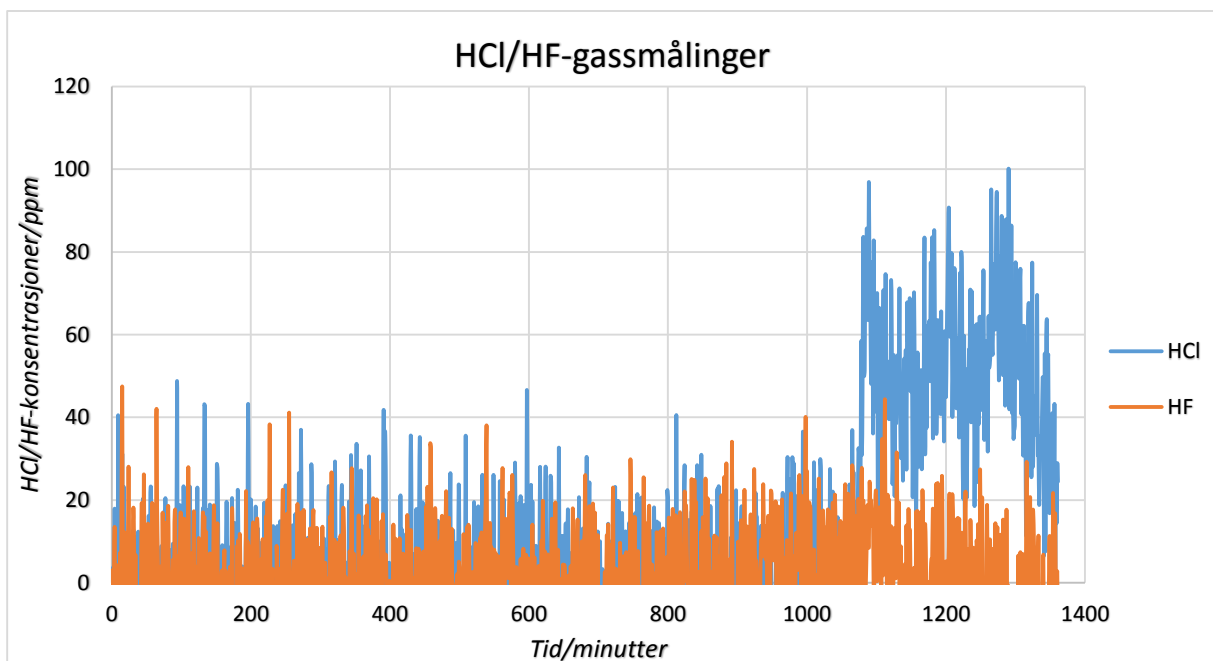
Figur 32: TGA-resultater. Vekt og temperatur er plottet som funksjon av tid. Den svarte linjen skiller overgang mellom absorpsjon/vektøkning (venstre) og desorpsjon/vektreduksjon (høyre). Punkt a) viser ustabile temperaturmålinger mens punkt b) viser en temperaturøkning.



Figur 33: Gassflow av N<sub>2</sub> og CO<sub>2</sub> i L/min plottet mot tid. Punkt a) viser hvordan gassen avtar grunnet tettet gassrør.



Figur 34: CO<sub>2</sub>-konsentrasjon som målt av FT-IR som funksjon av tid. Punkt a) viser ustabile målinger idet gassrøret begynner å tette seg.



Figur 35: HCl/HF-konsentrasjoner i avgassen som funksjon av tid.

TGA-resultatene viser en vellykket absorpsjon/desorpsjon av CO<sub>2</sub>. Bæreevne på 85 % er observert, noe som er lavere enn de forrige forsøkene. Dette kan skyldes sedimentasjon og agglomerering av sorbenten (CaO). Derimot er dekomponeringen av CaCO<sub>3</sub> høyest ved dette forsøket. Desorpsjon på 92 % er oppnådd. Se Figur 32. Tetting av gassrøret er grunnen til ufullstendig desorpsjon her også. Dette viser seg tydelig i Figur 33 hvor gasstilførselen er ustabil i starten før den begynner å avta. Se punkt a) i Figur 33.

Lang hurtig absorpsjon, av CO<sub>2</sub> (0-800 minutter) ser ut til å dominere jo høyere vektprosenten til sorbenten er som tilsvarer 140 g i dette tilfellet. Se Figur 32 og Figur 34. Deretter blir en forholdsvis langsom absorpsjon (800-1050). På den andre siden foregår desorpsjonen relativt hurtig, men blir ustabil mot slutten av forsøket på grunn av at røret begynner å tette seg. Punkt a) i Figur 34 viser ustabile CO<sub>2</sub>-gassmålinger grunnet agglomerering av CaO-molekylene i gassrørets utgang. Dette er i samsvar med målinger i Figur 33 hvor N<sub>2</sub>-volumstrøm ser ut til å avta ved den samme tidsperioden.

Ved desorpsjonen er det beregnet maksimalt (formel 15, 16 og 17) CO<sub>2</sub>-partialtrykk på ca. 0,91. Dette er en meget høy verdi for partialtrykk. I Figur 34 er P<sub>CO2</sub> over 1 også for dette forsøket, det er selvsagt feil. Sammenlignet med forrige forsøk hvor den målte CO<sub>2</sub>-konsentrasjoner er så vidt over 1, er detektoren ved dette forsøket overmettet, og målingene er svært ustabile.

HCl/HF-konsentrasjoner er stabile hvor toppverdiene er henholdsvis 94 ppm (ca. 0,009 %) og 45 (ca. 0,005 %) som vist i Figur 35.

## 6 Diskusjon

Høyest bæreevne ble oppnådd med 30 % sorbent (CaO) i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> med en konvertering på 96 % og 92 %. Det var forventet at høyere sorbentinnhold ville gi større bæreevne (andel g/CO<sub>2</sub> absorbert i forhold til teoretisk mulige, se lign (7)), noe som stemmer i dette tilfellet. På den andre siden ble den oppnådde absorpsjonen med 40 % sorbent, ikke like høy. Dette skyldes sedimentasjon og agglomerering av CaO, noe som gjør sorbenten utilgjengelig for den innkommende CO<sub>2</sub>-gassen.

Den høyest oppnådde desorpsjonen i 40 % CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> med 92 % av de dannede CaCO<sub>3</sub>, ble dekomponert. Grunner til ufullstendig desorpsjon er at gassrøret tetter seg og hindrer gasstilførselen. Gassrøret tettet seg når gassen som bobles gjennom røret, ikke får tilstrekkelig tid til å varmes opp. Se Figur 26 og Figur 33. Når gassboblene eksploderer/brister i utgangen av røret, eksponeres følgelig den relativt kalde gassen, og desorpsjonen foregår ved rørets utgang. Den bratte temperaturforskjellen gjør at den regenererte CaO samler seg opp og tettet utgang på røret. Å ta i bruk gassrør med større diameter gir gassen tilstrekkelig tid til å varmes opp, noe som kan løse problemet og dermed føre til fullstendig desorpsjon.

Det har vært liten kontakt med produsenten av FireScience-metoden. Produsenten bekrefter at metoden ikke var kalibrert for høye CO<sub>2</sub>-konsentrasjoner, ytterligere opplysninger var ikke mulig å få tak i. Kalibreringen av FT-IR-apparatet er svært nødvendig for framtidige prosjekter som avdekker mer av dette feltet. Ny kalibreringsmetode som erstatter den nå installerte FireScience-metoden, må baseres på høye konsentrasjoner av CO<sub>2</sub>-gass.

Forhåndsnedsmelting og gløding av de benyttede kjemikalene har vist seg å gi svært lave HCl- og HF-konsentrasjoner. Det betyr at separasjon av disse gassene ikke vil være nødvendig ved en eventuell oppskalering dersom kjemikalene blir grundig forbehandlet. Imidlertid har HCl den høyeste konsentrasjonen av disse to korrosive gassene. Det skyldes at HCl er mer hygroskopisk.

## 7 Konklusjon

CCSM er en lovende metode for post-combustion CO<sub>2</sub>-fangst. Metoden bygger på de samme prinsippene som Ca-logging, CaO(s) reagerer med CO<sub>2</sub>(g) og danner CaCO<sub>3</sub>(s). Ca-logging benytter CaO i partikkelform som sorbent i CFB-reaktorer. Ca-looping utgjør lavere energikostnad enn andre fangstmetoder, for eksempel aminrensing. Imidlertid er det knyttet utfordringer til sorbentdegradering (pga. blant annet partikkelslitasje og sintring) til teknologien.

I samme grad som Ca-logging forventes CCMS å ha minst like lav energikostnad (6-8 % for Ca-looping) ettersom overskuddsvarmen kan benyttes i en dampsyklus. I motsetning til Ca-looping er CaO-partiklene løst opp eller suspendert i saltet, noe som reduserer sorbentdegradering. CaO er billig og kan enkelt framstilles fra naturlig kalkstein. CCMS er en høytemperaturprosess, noe som tilsier høye reaksjonsrater som kan gi mindre fysiske anlegg. Følgelig gir det mindre investerings- og vedlikeholdskostnader.

Det har blitt gjennomført vellykkede eksperimenter med ulike sorbentinnhold i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Ved hjelp av FT-IR-gassanalyse og TGA har resultatene blitt presentert. Høy bæreevne på opptil 96 % ble oppnådd mens en desorpsjonsrate var på 93 %. Gassrør med større diameter bør testes ved framtidige arbeid for fullstendig desorpsjon.

Forbehandling og grundig oppbevaring av kjemikaler har gjort det mulig å hindre hydrolysereaksjon. Både gløding av sorbent og forhåndsnedsmelting av saltet har vært en del av forarbeidet for å forebygge hydrolyse av saltet.

Apparatet er ikke kalibrert for høy CO<sub>2</sub>-konsentrasjon, noe som har ført til ustabile målinger grunnet overmettet detektor. Ved TGA-data har det vært mulig å beregne CO<sub>2</sub>-partialtrykk. Følgelig bør ny kalibreringsmetode konstrueres ved framtidig forskning dersom slike målinger skal unngås.

1. leksikon, S.n. *Wiens Forskyvningslov*. 2009; Available from: [http://snl.no/Wiens\\_forskyvningslov](http://snl.no/Wiens_forskyvningslov).
2. Rodrigue, C. *Temperature as an Element of Weather*. <http://www.csulb.edu/~rodrigue/geog140/lectures/temperature.html> 2007; Available from: <http://www.csulb.edu/~rodrigue/geog140/lectures/temperature.html>.
3. Lisa V. Alexander, S.K.A., Nathaniel L. Bindoff, François-Marie Bréon, John A. Church, Ulrich Cubasch, Seita Emori, Piers Forster, Pierre Friedlingstein, Nathan, et al., *SPM for Policymakers*. 2013: p. 28.
4. United Nations, D.o.E.a.S.A., Population Division *World Population Prospects 2012* [cited 2014 29/4]; Available from: [http://www.unfpa.org/webdav/site/global/shared/documents/news/2013/KEY%20FINDING%20WPP2012\\_FINAL-2.pdf](http://www.unfpa.org/webdav/site/global/shared/documents/news/2013/KEY%20FINDING%20WPP2012_FINAL-2.pdf).
5. Network, G.G.G.R. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. 2014 [cited 2014 29/4]; Available from: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/weekly.html>.
6. IEA, *Red Warning: The Energy Map*. 2013: p. 134.
7. Rosenzweig, C., P. Neofotis, and M. Vicarelii, *IPCC Fourth Assessment Report (AR4) Observed Climate Change Impacts Database*. 2008, NASA Socioeconomic Data and Applications Center (SEDAC): Palisades, NY.
8. Giorgio Simbolotti, G.T., *CO2 Capture & Storage*. 2010: p. 13.
9. Haszeldine, R.S., *Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be?* *Science*, 2009. **325**(5948): p. 1647-1652.
10. Rubin, E.S., C. Chen, and A.B. Rao, *Cost and performance of fossil fuel power plants with CO2 capture and storage*. *Energy Policy*, 2007. **35**(9): p. 4444-4454.
11. Damen, K., et al., *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006. **32**(2): p. 215-246.
12. Li, F. and L.-S. Fan, *Clean coal conversion processes - progress and challenges*. *Energy & Environmental Science*, 2008. **1**(2): p. 248-267.
13. Anastasia Isaenko, H.B.D., *CO2 capture, compression and conditioning*. 2011: p. 157.
14. Plants, E.T.P.f.Z.E.F.F.P., *<ZEP market economics report>*. p. 78.
15. Ciuden, E., Foster Wheeler, *The Compostilla Project* 2013: p. 130.
16. Technologies, C.C.S. *Boundary Dam Fact Sheet: Carbon Dioxide Capture and Storage Project*. 2014; Available from: [https://sequestration.mit.edu/tools/projects/boundary\\_dam.html](https://sequestration.mit.edu/tools/projects/boundary_dam.html).
17. Outotec, H.C.v., 2 2007.
18. Sun, P., et al., *The effect of CaO sintering on cyclic CO2 capture in energy systems*. *AIChE Journal*, 2007. **53**(9): p. 2432-2442.
19. Fennell, P.S., et al., *The Effects of Repeated Cycles of Calcination and Carbonation on a Variety of Different Limestones, as Measured in a Hot Fluidized Bed of Sand*. *Energy & Fuels*, 2007. **21**(4): p. 2072-2081.
20. Grasa, G.S. and J.C. Abanades, *CO2 Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(26): p. 8846-8851.
21. Dean, C.C., et al., *The calcium looping cycle for CO2 capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011. **89**(6): p. 836-855.
22. Lu, D.Y., R.W. Hughes, and E.J. Anthony, *Ca-based sorbent looping combustion for CO2 capture in pilot-scale dual fluidized beds*. *Fuel Processing Technology*, 2008. **89**(12): p. 1386-1395.
23. *The LIFAC process*. 2014; Available from: <http://www.pocotec.com/lifac.html>.

24. Gruncharov, I., et al., *Effects of some admixtures on the decomposition of calcium sulphate*. Journal of thermal analysis, 1988. **33**(3): p. 597-602.
25. Anthony, E.J. and D.L. Granatstein, *Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems*. Progress in Energy and Combustion Science, 2001. **27**(2): p. 215-236.
26. Fan, L., F. Li, and S. Ramkumar, *Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes*. Particuology, 2008. **6**(3): p. 131-142.
27. Laursen, K., et al., *Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones*. Fuel, 2000. **79**(2): p. 153-163.
28. Sons, J.W., *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. 1980. **2nd ed.**
29. Abanades, J.C. and D. Alvarez, *Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime*. Energy & Fuels, 2003. **17**(2): p. 308-315.
30. McBride, B.J.Z., Michael J. Gordon, Sanford, *NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species*. 2002.
31. Silaban, A., M. Narcida, and D.P. Harrison, *CHARACTERISTICS OF THE REVERSIBLE REACTION BETWEEN CO<sub>2</sub>(g) AND CALCINED DOLOMITE*. Chemical Engineering Communications, 1996. **146**(1): p. 149-162.
32. Li, Y.-j., et al., *Cyclic calcination/carbonation looping of dolomite modified with acetic acid for CO<sub>2</sub> capture*. Fuel Processing Technology, 2008. **89**(12): p. 1461-1469.
33. Li, Y.J., et al., *CO<sub>2</sub> Capture Using CaO Modified with Ethanol/Water Solution during Cyclic Calcination/Carbonation*. Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(2): p. 237-244.
34. Gupta, H. and L.-S. Fan, *Carbonation–Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(16): p. 4035-4042.
35. Agnihotri, R., et al., *Influence of Surface Modifiers on the Structure of Precipitated Calcium Carbonate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(6): p. 2283-2291.
36. Li, Z.-s., N.-s. Cai, and Y.-y. Huang, *Effect of Preparation Temperature on Cyclic CO<sub>2</sub> Capture and Multiple Carbonation–Calcination Cycles for a New Ca-Based CO<sub>2</sub> Sorbent*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(6): p. 1911-1917.
37. Pacciani, R., et al., *How does the concentration of CO<sub>2</sub> affect its uptake by a synthetic Ca-based solid sorbent?* AIChE Journal, 2008. **54**(12): p. 3308-3311.
38. Li, Z.-s., et al., *Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent*. Energy & Fuels, 2005. **19**(4): p. 1447-1452.
39. Aihara, M., et al., *Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction*. Applied Energy, 2001. **69**(3): p. 225-238.
40. Pacciani, R., et al., *Synthetic Ca-based solid sorbents suitable for capturing CO<sub>2</sub> in a fluidized bed*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008. **86**(3): p. 356-366.
41. Lu, H., A. Khan, and P.G. Smirniotis, *Relationship between Structural Properties and CO<sub>2</sub> Capture Performance of CaO–Based Sorbents Obtained from Different Organometallic Precursors*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(16): p. 6216-6220.
42. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Thermal Activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO<sub>2</sub> Capture Looping Cycles*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(11): p. 4170-4174.
43. Chen, Z., et al., *Long-Term Calcination/Carbonation Cycling and Thermal Pretreatment for CO<sub>2</sub> Capture by Limestone and Dolomite*. Energy & Fuels, 2009. **23**(3): p. 1437-1444.
44. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Lime-based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> capture--a review of sorbent modification methods*. Int J Environ Res Public Health, 2010. **7**(8): p. 3129-40.
45. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO<sub>2</sub> capture cycles*. Environ Sci Technol, 2007. **41**(4): p. 1420-5.
46. Fennell, P.S., et al., *Regeneration of sintered limestone sorbents for the sequestration of CO<sub>2</sub> from combustion and other systems*. Journal of the Energy Institute, 2007. **80**(2): p. 116-119.

47. Zeman, F., *Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO<sub>2</sub> capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. **2**(2): p. 203-209.
48. Rodríguez, N., et al., *Process for Capturing CO<sub>2</sub> Arising from the Calcination of the CaCO<sub>3</sub> Used in Cement Manufacture*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(18): p. 6980-6984.
49. Tseng, P.A.A.H.C.H., *Cement Plant Operations Handbook*. 5th ed. 2007: International Cement Review
50. COMMISSION, E. *Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. 2001; Available from: [http://old.vpvb.gov.lv/ippc/bat/bat\\_ES1/ECementaKalku\\_raz.pdf](http://old.vpvb.gov.lv/ippc/bat/bat_ES1/ECementaKalku_raz.pdf).
51. Romeo, L.M., et al., *Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO<sub>2</sub> capture in existing power plants*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(10): p. 2809-2814.
52. Abanades, J.C., et al., *Cost Structure of a Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture System Using CaO*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(15): p. 5523-5527.
53. Hawthorne, C., et al., *CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 441-448.
54. Dieter, H., et al., *Progress in Calcium Looping Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture: Successful Pilot Scale Demonstration*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 48-56.
55. MacKenzie, A., et al., *Economics of CO<sub>2</sub> Capture Using the Calcium Cycle with a Pressurized Fluidized Bed Combustor*. Energy & Fuels, 2007. **21**(2): p. 920-926.
56. Romeo, L.M., et al., *Optimizing make-up flow in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO*. Chemical Engineering Journal, 2009. **147**(2-3): p. 252-258.
57. Blamey, J., et al., *The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(2): p. 260-279.
58. ZegPower. *Zero Emission Gas*. 2014; Available from: <http://www.zegpower.no/homepage/var-teknologi-2/>.
59. Wenz, D.A., I. Johnson, and R.D. Wolson, *CaCl<sub>2</sub>-rich region of the CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO system*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1969. **14**(2): p. 250-252.
60. [http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?file=CaCl2-CaF2.jpg&dir=FTsalt](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=CaCl2-CaF2.jpg&dir=FTsalt), C.o.R.i.C.T. *CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> Phase Diagram*.
61. Sudha, V., S. Harinipriya, and M.V. Sangaranarayanan, *Dehydration energies of alkaline earth metal halides – a novel simulation methodology*. Chemical Physics, 2005. **310**(1-3): p. 59-66.



## 8 Vedlegg

### A.1 Kjemikalier

Tabell 2 viser alle kjemikaliene som ble benyttet under forsøkene. Dataene er hentet fra emballasjen produktene ble levert i.

Tabell 2: Oversikt over kjemikalier benyttet.

	<b>Kvalitet (renhet %)</b>	<b>Molvekt (g/mol)</b>	<b>Smeltepunkt (°C)</b>	<b>Kokepunkt (°C)</b>	<b>Utseende ved romtemperatur</b>
<b>CaO</b>	puriss (96-100%)	56,08	2614	2850	Hvitt pulver
<b>CaF<sub>2</sub></b>	puriss (97-100%)	78,07	1418	2500	Hvitt pulver
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	puriss (97%)	110,98	772	1935	Hvitt pulver

### A.2 Gasser

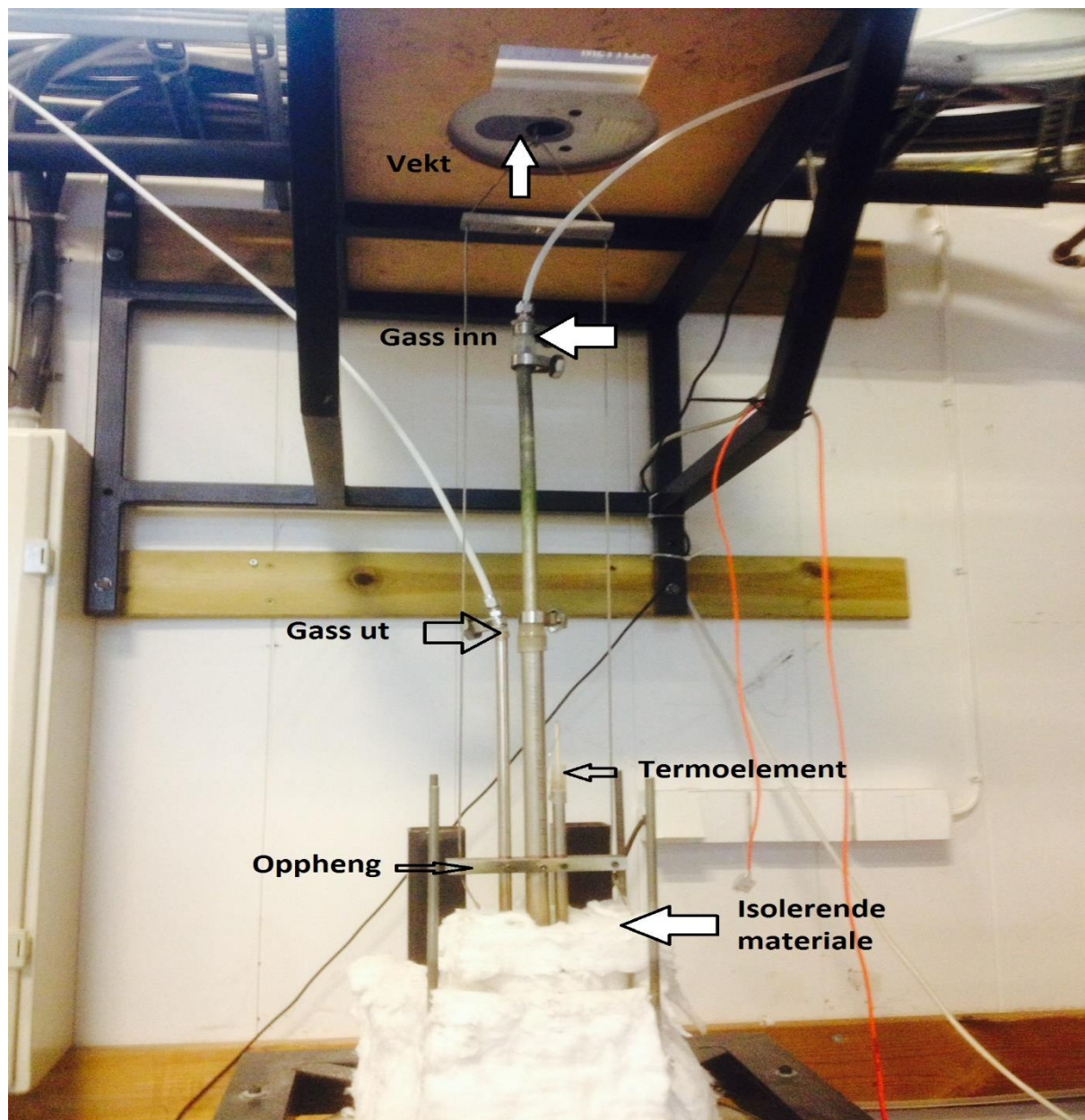
Tabell 3 viser gassene benyttet under forsøkene. Gassene kommer i 50 liters flasker og er levert av AGA AS.

Tabell 3: Oversikt over gasser benyttet.

	<b>Kvalitet</b>	<b>Renhet</b>	<b>Annet</b>
<b>Argon (Ar)</b>	Instrument 4,0	95%	
<b>Karbondioksid (CO<sub>2</sub>)</b>	Instrument 4,5	99,99%	
<b>Nitrogen (N<sub>2</sub>)</b>	Instrument 5.0	99,999%	H <sub>2</sub> O ≤ 3 ppm, O <sub>2</sub> ≤ 3 ppm, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 1 ppm

## B.1 Eksperimentelt oppsett

Bildet viser det eksperimentelle oppsettet. Det er viktig at systemet henger fritt for å unngå forstyrrelser ved logging av vekt. Gassen tilføres inn/ut av systemet teflonrør som vist i bildet.



Figur 36: Bildet viser det eksperimentelle oppsettet.

## B.2 Spesialutstyr

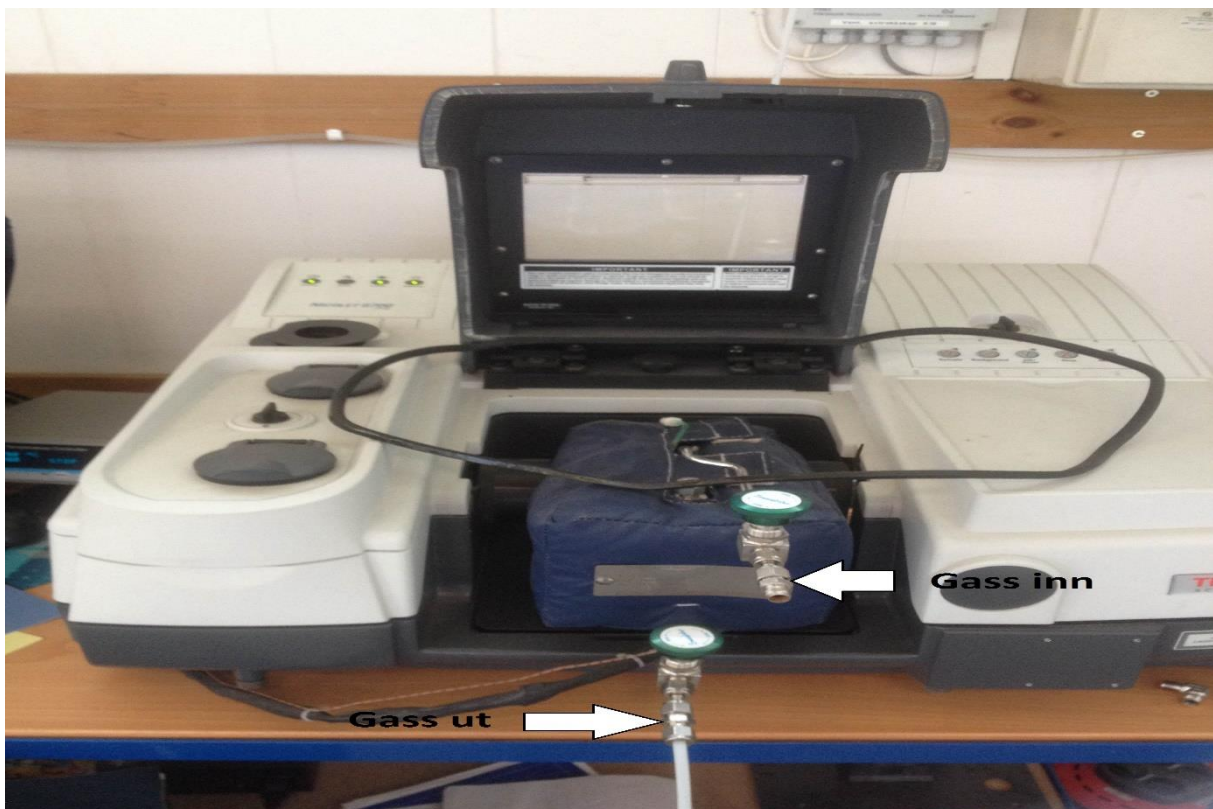
Bildet av smeltedigelen og ytre stålhylse er laget ved NMBU av Arne Svendsen.



Figur 37: Bildet viser nikkelsmeltedigelen (venstre) og ytre stålhylse (høyre) som ble benyttet under forsøkene.

## B.3 FT-IR-apparat

Bildet viser FT-IR-apparatet. Gassen tilføres inn/ut av gasscellen via teflonrør.



Figur 38: FT-IR-apparatet. Gasscellen ligger i den blå varmeisolerende boksen.



## C.1 Kermaikkovn

Keramikkovnen som ble benyttet i sammenheng med forberedelser og av forsøkene. Ovnene er levert av Therm Concept og har en maksimal temperatur på 1320 °C.



Figur 39: Bildet viser ovnen som ble benyttet for nedsmelting og gløding av kjemikalier.

## C.2 Bråkjøling

Bildet viser bråkjøling av det smeltede saltet (1000 °C). Denne prosessen innebærer noe fare og må derfor sikres ved tilstedeværelse av en annen person.



Figur 40: Bildet viser bråkjøling av det smeltede saltet.





Norges miljø- og  
biovitenskapelige  
universitet

Postboks 5003  
NO-1432 Ås  
67 23 00 00  
[www.nmbu.no](http://www.nmbu.no)