



Norges miljø- og  
biovitenskapelige  
universitet

Masteroppgave 2017 30 stp  
Fakultet for realfag og teknologi

# **Karbonfangst i saltsmelter: Effekten av hydrolyse**

Carbon Capture in Molten Salts:  
The Effect of Hydrolysis

Maria Hansen  
Kjemi og bioteknologi

# Karbonfangst i saltsmelter: Effekten av hydrolyse

## Carbon Capture in Molten Salts: The Effect of Hydrolysis

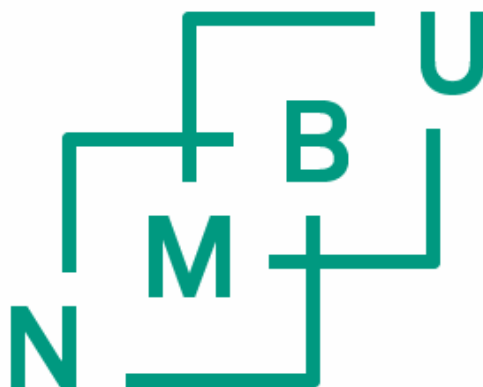
Master i teknologi

Maria Hansen

Fakultet for realfag og teknologi

Norges miljø- og biovitenskapelige universitet

Ås 2017





# FORORD

Denne masteroppgaven er resultatet av det avsluttende arbeidet i forbindelse med masterstudiet kjemi og bioteknologi ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet, NMBU. Arbeidet utgjør et semesters arbeidsmengde, tilsvarende 30 studiepoeng, og arbeidet har pågått i tidsrommet januar 2017 til juni 2017.

Oppgaven er utført ved Fakultet for Realfag og Teknologi (RealTek) og er en del av et forskningsprosjekt under ledelse av førsteamanuensis Espen Olsen, som også har vært min hovedveileder. Prosjektet «Carbon Capture in Molten Salts» (prosjektnummer 233804) er en del av CLIMIT-programmet som er et samarbeid mellom Gassnova SF og Norges forskningsråd.

En stor takk rettes til mine veiledere ved RealTek; Espen Olsen og Heidi S. Nygård. Uten deres hjelp hadde ikke denne oppgaven sett dagens lys. Espen, uansett når jeg har trengt hjelp har du tatt deg tid og prøvd å veilede en stakkars kjemiker som har forvillet seg bort i fysikkfløya. Og Heidi, jeg setter veldig stor pris på alle tips og råd du har kommet med underveis, og så må jeg jo si at litt babyavbrekk har gjort godt i ny og ne.

Jeg vil også takke Arne Svendsen for hjelp med labutstyr, samt Tom Ringstad for hjelp og veiledning med LabView. I tillegg vil jeg takke resten av gjengen i fysikkfløya for den gode mottakelsen, med hyggelige kaffestunder og lunsjpauser. En takk rettes også til Amund Føyen som har hjulpet til med ting og tang på laben.

Sist, men ikke minst vil jeg takke venner og familie, uten dere hadde ikke dette halvåret vært like bra.

26. juni 2017

Ås, Akershus

---

Maria Hansen

## SAMMENDRAG

Karbonfangst- og lagring (CCS) blir ansett som en uunnværlig teknologi i arbeidet med å redusere de antropogene utslippene av karbondioksid (CO<sub>2</sub>) til atmosfæren i løpet av de neste tiårene. Blant de ulike metodene for karbonfangst er kalsiumlooping en av teknologiene som har vist mest lovende resultater for fangst av CO<sub>2</sub> fra store punktutslippskilder.

Karbonfangst i saltsmelter (CCMS) er en relativt ny teknologi videreutviklet fra konvensjonell kalsiumlooping. Teknologien er en høytemperaturprosess som tar utgangspunkt i en inert saltsmelte bestående av uorganiske halidmetaller som fungerer som bærende medium for en helt eller delvis løst sorbent. I saltsmelten oppstår raske gass-væske-interaksjoner som bidrar til økt reaktivitet mellom sorbenten og CO<sub>2</sub>-gassen. Prosessen tar utgangspunkt i den reversible reaksjonen mellom kalsiumoksid (CaO) og CO<sub>2</sub>, som danner kalsiumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>). Ved hjelp av termiske svingninger kan CaCO<sub>3</sub> dekomponere endotermisk slik at ren CO<sub>2</sub> frigis og CaO regenereres, slik at prosessen kan fortsette i gjentatte absorpsjons- og desorpsjonssykluser. I tillegg til økt reaksjonskinetikk, vil man ved bruk av saltsmelter unngå problemene med partikkeldegradering som observeres i konvensjonell Ca-looping med faste sorbentpartikler.

Til nå har det blitt utført flere studier på karbonfangst i saltsmelter som viser svært lovende resultater ved bruk av saltsmelter for fangst av CO<sub>2</sub> fra røykgass. Før teknologien utvikles videre er det imidlertid flere aspekter som må studeres nærmere.

Hovedmålet med analysene utført i denne oppgaven var å studere saltsmeltens reaktivitet mot vann. Alle reelle røykgasser inneholder vanddamp. Dersom denne vanddampen reagerer med anionene i saltsmelten kan det føre til dannelse av hydrogenklorid (HCl) og hydrogenfluorid (HF). Dette er forbindelser som er uønsket og strengt regulert gjennom faste utslippsgrenser. Hvorvidt hydrolyse av saltene fører til dannelse av gasser som HCl og HF er derfor vesentlig for den videre utviklingen av CCMS.

På tross av at hydrolyse ikke er termodynamisk favorisert for saltene benyttet i studien viser analysene at hydrolyse forekommer. Resultatene viser sterk temperaturavhengighet for dannelsen av hydrogenkloridgass og hydrogenfluoridgass. Uavhengig av temperatur dannes hydrogenklorid i større mengder enn hydrogenfluorid. Også innholdet av kalsiumoksid er avgjørende for grad av hydrolyse. Smeltens stabilitet øker med økende mengde oksid i smelten.

# ABSTRACT

Carbon capture and storage (CCS) is considered an important technology in the reduction of fossil carbon emitted to the atmosphere from anthropogenic sources. Among the different capture technologies in development, Ca-looping is considered one of the most promising.

Carbon capture in molten salts (CCMS) is a relatively novel technology further developed from conventional Ca-looping. By using a molten salt consisting of inorganic halide salts as carrying medium for the dissolved or partly dissolved sorbent, the reactivity of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) with calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) can be improved due to rapid gas-liquid interactions in the molten state. In addition, the observed particle degradation in conventional Ca-looping with solid sorbents is avoided. The process is based on the reversible reaction between  $\text{CaO}$  and  $\text{CO}_2$ , which forms calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ).  $\text{CaCO}_3$  can further undergo endothermic decomposition and release  $\text{CO}_2$ , as well as regenerate  $\text{CaO}$  so that the process can go on in repeated cycles.

All real flue gases contain water vapour. If the water vapour reacts with the anions in the molten salt this can lead to formation of hydrogen chloride ( $\text{HCl}$ ) and hydrogen fluoride ( $\text{HF}$ ). These compounds are both undesirable and potentially hazardous, hence their emissions are restricted by strict regulations. Whether hydrolysis leads to formation of gases such as  $\text{HCl}$  and  $\text{HF}$  is of great importance for the further development of CCMS.

The main aim with the analyses performed in this work was to examine the molten salts reactivity against water. Despite the fact that hydrolysis is thermodynamically non-favourable for the salts used in this study, the analyses show that hydrolysis does occur. The results show strong temperature dependence for the formation of hydrogen chloride and hydrogen fluoride. Regardless of temperature, hydrogen chloride is formed in larger quantities than hydrogen fluoride. The amount of calcium oxide in the molten salt is of great importance to which extent hydrolysis occurs. The stability of the melt increases with increasing amount of oxide present in the molten salt.

# INNHOLD

FORORD	i
SAMMENDRAG	ii
ABSTRACT	iii
FORKORTELSER	vi
1 INNLEDNING	1
2 TEORI	3
2.1 Klimagasser	3
2.1.1 Karbondioksid	5
2.1.2 Utslipp fra industrien	6
2.2 CCS – Karbonfangst og lagring	9
2.2.1 CO <sub>2</sub> -fangstmetoder	9
2.2.2 Transport	16
2.2.3 Lagring	17
2.2.4 CCS på verdensbasis	18
2.3 CCMS – Karbonfangst i saltsmelter	19
2.3.1 Saltsmelteteknologi	20
2.3.2 Kjemisk bakgrunn for CCMS	20
2.3.3 Absorpsjon- og desorpsjonsprosessen	23
2.4 Hydrolyse i CCMS	28
2.4.1 Hydrogenfluorid	29
2.4.2 Hydrogenklorid	30
2.4.3 Tidligere studier	31
2.4.4 Aktiviteter og likevekter	33
2.4.5 Beregning av teoretiske konsentrasjoner	35
2.5 Svoveldioksid	36
2.6 Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi (FTIR)	38
2.6.1 Virkemåte	38
2.6.2 Oppbygning	39
3 EKSPERIMENTELT	41
3.1 Hensikt	41
3.2 Hydrolyseforsøk	41
3.2.1 Forarbeid	41
3.2.2 Kjemikalie- og gassspesifikasjoner	43
3.2.3 Eksperimentelt oppsett	44
3.2.4 Utførelse	47
3.3 Beregninger	49

---

3.3.1 Teoretiske konsentrasjoner ved hydrolyse	49
3.3.2 Dannelse av CaO ved hydrolyse	50
3.3.3 Modellering av utbyttereaksjoner	51
3.3.4 Behandling av data fra FTIR	51
4 RESULTATER OG DISKUSJON	52
4.1 Hydrolyseforsøk uten vann	52
4.1.1 Dannelse av hydrogenkloridgass	53
4.1.2 Dannelse av hydrogenfluoridgass	54
4.2 Hydrolyseforsøk med vann	55
4.2.1 Dannelse av hydrogenkloridgass	55
4.2.2 Dannelse av hydrogenfluoridgass	56
4.2.3 Dannelse av HCl og HF avhengig av CaO-innhold	57
4.2.4 Teoretiske konsentrasjoner av HCl og HF	60
4.2.5 Dannelse av CaO ved hydrolyse	62
4.2.6 Oppsummering av hydrolyseforsøk	62
4.3 SO <sub>2</sub> -modellering	65
4.4 Modellering av utbyttereaksjoner	66
5 KONKLUSJON	68
REFERANSELISTE	70
VEDLEGG A: Eksperimentelt oppsett	75
4.1 Spesialutstyr	75
4.2 Spesifikasjoner FTIR	76
4.3 Annet laboratorieutstyr	77
VEDLEGG B: Utfyllende resultater	79
4.1 Knekkpunkter	79
4.2 Hydrolyseforsøk uten vann	80
0 vekt% CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	80
5 vekt% CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	83
10 vekt% CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	87
4.3 Hydrolyseforsøk med vann	92
0 vekt% CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	92
5 vekt% CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	95
10 vekt% CaO i eutektisk CaF <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	99
4.4 Dannelse av CaO	104
4.5 Beregninger i HSC	105
VEDLEGG C: Data fra HSC Chemistry	107



# FORKORTELSER

BAT – Best Available Technique

BREF – Reference Document on Best Available Technique

CCS – Carbon Capture and Storage

CCMS – Carbon Capture in Molten Salt

CFB – Circular fluidized bed

EOR – Enhanced Oil Recovery

EU ETS – EU Emissions Trading Scheme

FTIR – Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi

IPCC – International Panel of Climate Change

IR – Infrarød stråling

MEA – Monoetanolamin

MFC – Mass flow controller

NC – Nanocrystal

PAH – Polyaromatiske hydrokarboner

PCC – Post-combustion carbon capture

PFK – Perfluorkarbon

Pg – Petagram

POM – Polymetoksyetylen

ppm – Parts per million

PTFE – Polytetrafluoreten

RCP – Representative Concentration Pathways

TCM – Teknologisenter Mongstad

TGA – Termogravimetrisk analyse

# 1 INNLEDNING

Global oppvarming er en av de største miljømessige utfordringene menneskene har stått ovenfor i moderne tid. I løpet av de siste årene har rekord etter rekord blitt slått, både lokalt og globalt, når det kommer til høyeste målte temperaturer og antall ekstremvær. En mulig medvirkende årsak til dette kan være den økende bruken av fossile brensler, og da spesielt utslipp av karbondioksid (CO<sub>2</sub>).

Fossile brensler er i dag dominerende på verdensbasis. I 2014 stod kull, gass og olje for 81 % av den globale primærenergien. Bruken av fossilt brensel er hovedårsaken til de høye CO<sub>2</sub>-utslippene på global basis. Selv om det vil bli en økende satsning på fornybare kilder i årene som kommer, vil fossilt brensel ifølge det internasjonale energibyrået (IEA) fortsatt stå for om lag 40 % av primærenergien i år 2050. [1] Selv om det ikke har vært vekst i verdens utslipp av CO<sub>2</sub> i løpet av de tre siste årene, er behovet for å redusere CO<sub>2</sub>-utslippene større enn noen gang tidligere. [2]

Både forskere og politikere er enige om at mer energi- og kostnadseffektive tiltak må iverksettes for å hindre irreversible endringer på kloden. Ved å erstatte ikke-fornybare med fornybare energikilder kan klimagassutslippene reduseres betraktelig. I henhold til FN's Klimakonvensjon fra 1992, underskrevet av 195 land, skal fossilt brensel erstattes med fornybare alternativer i årene som kommer. [3]

Selv om fossile energikilder som kull og petroleum byttes ut med fornybare kilder som sol-, vind- eller bioenergi, vil man ikke hindre utslipp fra industri som baserer seg på prosesser der CO<sub>2</sub> er et biprodukt i produksjonen. Eksempler på slike industrier er sementindustri og metallurgisk industri, da særlig jern- og ferrosilisiumproduksjon, samt energiproduksjon i form av kullkraftverk. For å redusere utslippene også fra denne typen prosessindustri må det utvikles teknologier for rensing av industriavgassene. En av de foreløpig mest lovende teknologiene for å redusere utslippene av CO<sub>2</sub> til atmosfæren, går under fellesbetegnelsen «carbon capture and storage», forkortet CCS, på norsk kjent som karbonfangst- og lagring.

Karbonfangst- og lagring er samlebetegnelsen på de teknikker og teknologier som gjør det mulig med fangst og lagring av CO<sub>2</sub> fra forbrenningsanlegg, kraftproduksjon og andre industrielle prosesser. Ideen bak CCS er å skille ut CO<sub>2</sub> fra en gasstrøm for deretter å lagre den på egnede steder, for eksempel i geologiske reservoarer. CCS er i utgangspunktet best egnet til rensing av gass fra store, stasjonære punktutslippskilder, som kullkraftverk og prosessindustri. Også industriaktørene selv har fått økt interesse for CCS i løpet av de siste årene. Dette har igjen ført til økt interesse blant forskere, og flere ulike teknologier har blitt utviklet. Ifølge «Veikart for prosessindustrien» utgitt av Norsk Industri er

CCS en nødvendig del av løsningen for prosessindustrien, og anses som en viktig del av fremtidens satsning mot lavere utslipp av CO<sub>2</sub>. [4]

Håndteringen av CO<sub>2</sub> skjer gjennom tre trinn:

- Fangst: separasjon av CO<sub>2</sub> fra andre gasser ved hjelp av kjemiske eller fysiske prosesser
- Transport: transport gjennom rørledninger, skip eller tankbiler fra fangststed til lagringssted
- Lagring: permanent lagring i geologiske reservoarer under bakken

«Carbon capture in molten salts» (CCMS) er en variant av CCS, og en videreutvikling av Ca-looping, der man i stedet for faste sorpsjonspartikler benytter en saltmelte med løst eller delvis løst sorbent. Teknologien tar utgangspunkt i en syklus med termiske svingninger der CO<sub>2</sub> absorberes og deretter desorberes i en saltmelte bestående av uorganisk salt og et jordalkalimetalloksid. Til nå har en saltmelte bestående av en blanding av kalsiumfluorid (CaF<sub>2</sub>) og kalsiumklorid (CaCl<sub>2</sub>) gitt mest lovende resultater. Som sorbent har kalsiumoksid (CaO) blitt benyttet.

Hovedmålet med denne oppgaven er å undersøke hvorvidt hydrolyse av saltmelten forekommer dersom røykgassen inneholder vanndamp, og hvorvidt det har innvirkning på prosessen og eventuell dannelse av uønskede forbindelser. Også smeltens reaksjon med svoveldioksid er studert nærmere ved hjelp av kjemisk modellering, da uten vann til stede. Tidligere forskning på CCMS har konstatert at prosessen fungerer, men før videre utvikling av prosjektet er det nødvendig å vite mer om mulige interfererende reaksjoner i smelten. Effekten av hydrolyse er av spesiell interesse. Tidligere studier utført i forbindelse med CCMS-prosjektet utført med en simulert røykgass bestående av kun CO<sub>2</sub> og N<sub>2</sub> viser at både hydrogenkloridgass (HCl) og hydrogenfluoridgass (HF) er til stede under absorpsjons- og desorpsjonsprosessene. Dette er forsøk utført uten vanndamp i røykgassen. [5, 6] Dersom vanndamp fra røykgassen reagerer med anionene i saltmelten kan dette føre til dannelse av hydrogenkloridgass og hydrogenfluoridgass, som begge er svært uønskede og potensielt skadelige forbindelser.

Teoretisk er hydrolyse ikke termodynamisk favorisert for saltene som til nå har blitt benyttet i CCMS.

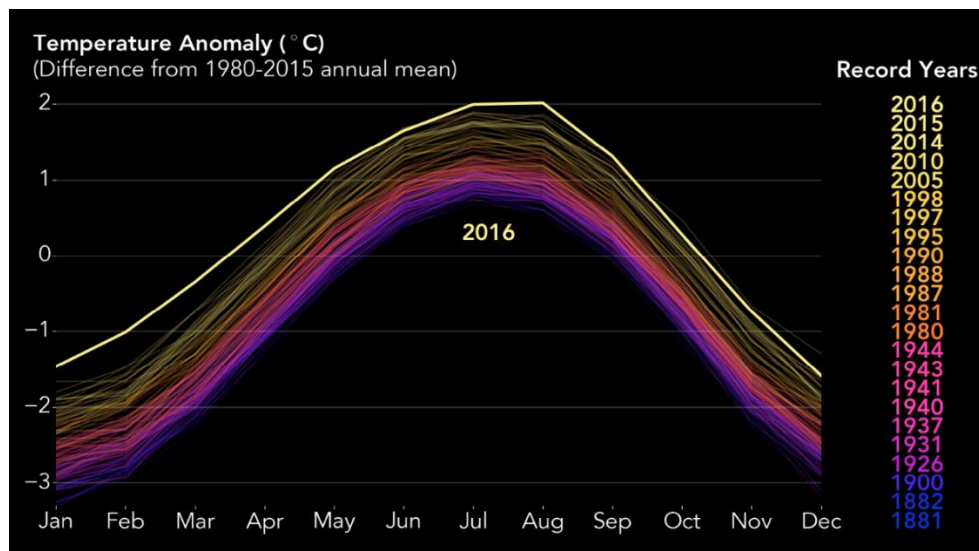
Hydrolyse i vannfrie saltmelter er fundamentalt annerledes enn hydrolyse i vandige løsninger. I litteraturen er det få publikasjoner som omhandler dette temaet, denne studien vil dermed være med på å øke den generelle forståelsen av hydrolyse i saltmelter.

## 2 TEORI

### 2.1 Klimagasser

Klimagasser deles gjerne inn i to kategorier; naturlige og industrielle klimagasser. Blant de naturlige klimagassene finner man i hovedsak karbondioksid, lystgass ( $N_2O$ ) og metan ( $CH_4$ ), mens blant gassene som fremstilles industrielt regnes fluorholdige forbindelser som de viktigste klimagassene.

Etter at registreringen av den globale gjennomsnittstemperaturen begynte i 1880 var 2016 det året med høyest registrert middeltemperatur<sup>1</sup>. Dette året var den globale gjennomsnittstemperaturen  $0.99\text{ }^\circ\text{C}$  høyere enn gjennomsnittet på midten av 1900-tallet, noe som gjør 2016 til det tredje året på rad der stående globale overflatetemperaturrekorder har blitt slått. Denne økningen skyldes i stor grad økende menneskeskapte utslipp til atmosfæren. [7]



Figur 1. Viser global månedlig variasjon i middeltemperatur gjennom året fra 1880 frem til 2016 sammenliknet med gjennomsnittstemperaturen fra 1980 til 2015. [7]

Ifølge en rapport utgitt av FN's klimapanel (IPCC) er det 95 % sikkert at menneskelig aktivitet er en av hovedårsakene til den observerte temperaturøkningen i løpet av de siste 50 årene. Fra figur 1 fremgår det at temperaturen på jordoverflaten gradvis har økt hvert av de siste tiårene. [8]

Ettersom endringene i klimaet er globale, er det nødvendig med globale tiltak. I november 2016 tro Parisavtalen i kraft. Dette er en klimaavtale vedtatt av FN's klimakonvensjon med mål om å redusere utslipp av klimagasser, samt å styrke arbeidet med klimatilpassing. De 175 landene som har inngått

<sup>1</sup> Mål på gjennomsnittlig temperatur i løpet av et gitt tidsrom, f.eks. et døgn eller et år.

avtalen er enige om at den globale temperaturen maksimalt kan stige med 2 grader, sammenliknet med det den var i 1850 (førindustriell tid), innen år 2100. Målet er en temperaturstigning på maksimalt 1.5 grader. For at det skal være mulig å nå dette målet må klimagassutslippene kuttes betraktelig. [9]

Klimagasser defineres som gasser i atmosfæren som slipper gjennom innstråling fra sola, samtidig som de tar opp en del av den utgående varmestrålingen fra jorda. På sikt vil dette bidra til økt gjennomsnittstemperatur på jorden. Is og snø smelter og havet stiger og blir gradvis surere, slike klimaendringer vil føre til alvorlige konsekvenser, både for naturen og menneskene. Drivhuseffekten er en naturlig prosess og bidrar til å gjøre livet på jorden mulig. Uten de naturlige klimagassene ville overflatetemperaturen vært -18 °C, i stedet for +15 °C, noe som ville gjort jorden ubeboelig. [10]

Konsentrasjonen av de vanligste klimagassene karbondioksid, metan og lystgass har nå økt til nivåer som ikke er observert i løpet av de siste 800 000 årene. Årlige CO<sub>2</sub>-utslipp fra forbrenning av fossilt brennstoff og sementproduksjon var 8.3 GtC<sup>2</sup>/år fra 2002-2011, og 9.5 GtC/år i 2011, dette tilsvarer 54 % høyere enn 1990-nivået. Ettersom antropogene CO<sub>2</sub>-utslipp bidrar mest til oppvarmingen, anses CO<sub>2</sub> som den klimagassen det er viktigst å redusere utslippene av. Siden førindustriell tid har konsentrasjonen av CO<sub>2</sub> økt med 40 % i atmosfæren, dette skyldes i hovedsak fossil forbrenning, men også avskoging er en innvirkende faktor. Det antas at omlag 50 % av menneskeskapte CO<sub>2</sub>-utslipp tas opp i atmosfæren, 25 % tas opp av vegetasjon på land, mens de resterende 25 % absorberes av havet. Et spørsmål forskere stiller seg er hvorvidt vegetasjonen på land og havet kan nå en metningsgrense, eller om dagens absorpsjonsrate vil gjelde også i fremtiden. Beregninger tyder på at klimaet i framtiden vil gi mildere vær og mer nedbør i Norge, spesielt vinterhalvåret blir varmere. Med fortsatt økende klimagassutslipp (RCP<sup>3</sup> 8.5) vil en rekke endringer skje i et 2100-perspektiv, blant annet forventes det at gjennomsnittstemperaturen vil øke med 4.5 °C, vekstsesongen vil bli lenger, nedbøren vil øke med 18 % og regnflommer vil bli større og hyppigere. [11]

Media viser ofte bilder av hvilken effekt klimaendringene har på naturen, men det er sjelden fokusert på hvordan påvirkningen vil være på helsetjenester og grunnleggende infrastruktur. Begrensede naturressurser, som mangel på vann, kan også føre til økt politisk spenning og konflikter. I tillegg til de konsekvensene som observeres allerede i dag, vil global oppvarming påvirke mennesker i mange generasjoner fremover. [12]

---

<sup>2</sup> 1 gigatonn karbon = 1 GtC = 10<sup>15</sup> gram karbon. Dette tilsvarer 3.67 GtCO<sub>2</sub>

<sup>3</sup> Representative Concentration Pathways; fire utviklingsbaner for drivhusgasskonsentrasjon utarbeidet av IPCCs femte evalueringsrapport (AR5).

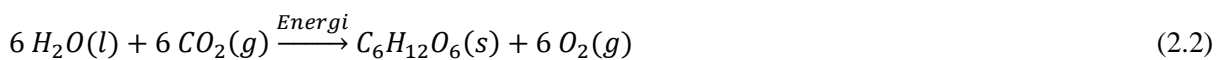
### 2.1.1 Karbondioksid

Karbondioksid ( $\text{CO}_2$ ) er en kjemisk forbindelse bestående av et karbonatom som er kovalent bundet til to oksygenatomer. Ved romtemperatur og atmosfærisk trykk er  $\text{CO}_2$  en fargeløs gass med svak syrlig smak og lukt. Karbondioksidmolekylet er svært stabilt, og først ved temperaturer over  $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$  spaltes molekylet til karbonmonoksid og oksygen ( $\text{O}_2$ ) i henhold til likning 2.1.

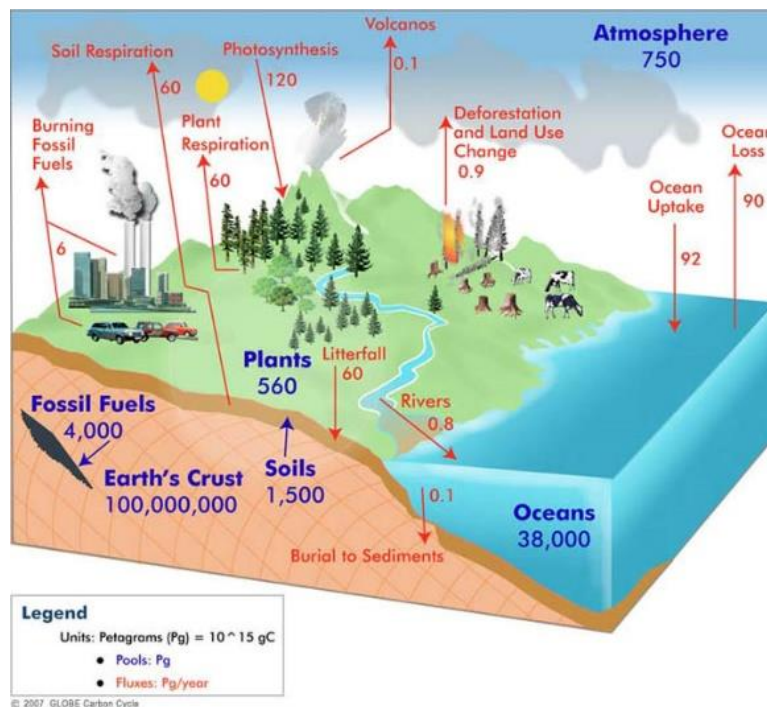


$$\Delta H^\circ = 565.9 \text{ kJ/mol}$$

$\text{CO}_2$  er gassen de fleste oppfatter som mest skadelig når det kommer til klimagasser. I naturen forekommer karbondioksid både i fri og bundet tilstand og har en naturlig forekomst i atmosfæren, samt gjør livet på jorden mulig.  $\text{CO}_2$  har en svært sentral rolle i karbonkretsløpet, blant annet som et av utgangsstoffene for fotosyntesen vist i likning 2.2. [13]



Figur 2 viser at karbonkretsløpet består av flere ulike reservoarer. Blant disse reservoarene er det atmosfæren som har direkte tilknytning til klima, men er ikke det reservoaret med høyest karboninnhold.



Figur 2. Karbonets kretsløp. Med blå skrift vises lagringssteder for karbon [Pg], mens i rødt vises flukser [Pg/år]. [14]

Samlet inneholder vegetasjon, jord og forvittringsmaterialer nesten tre ganger karbonmengden i atmosfæren. Og i havet er det bundet mer enn 50 ganger så mye karbon som i atmosfæren. [14] Karbondioksidmolekyler er kjemisk svært stabile, dette medfører at de ikke brytes ned av kjemiske reaksjoner i atmosfæren. Den eneste måten gassen kan bli fjernet fra atmosfæren på er gjennom vekselvirkninger mellom vegetasjon, vann og jordsmonn, men grunnet gassens lange justeringstid vil CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen i atmosfæren fortsette å stige i mer enn 100 år framover dersom utslippene fortsetter med dagens hastighet. [15]

### 2.1.2 Utslipp fra industrien

Industriforurensning kan skje både direkte og indirekte; direkte forurensning omfatter utslipp av røyk, gass og støv til luft, utslipp av forurenset avløpsvann og deponering av avfall. Indirekte forurensning forekommer dersom det benyttes råvarer som er fremstilt slik at forurensning oppstår eller ved produksjon av produkter som forurenser under eller etter bruk. [16]

I 2015 sto industrien for om lag 22 % av Norges totale klimagassutslipp, noe som tilsvarer 11.9 millioner tonn CO<sub>2</sub>-ekvivalenter<sup>4</sup>. Dette er en nedgang på 39 % fra 1990-nivået, som i hovedsak skyldes tekniske tiltak, men også nedleggelse av industri har bidratt til reduksjonen. [17] Metallurgisk industri er den største kilden til industrielle klimagassutslipp. Som nevnt i kapittel 1 kan ikke alle klimagassutslipp forhindres ved å gå over til «grønne» energikilder. Noen industriprosesser, for eksempel sement-, jern- og ferrosilisiumindustri, har CO<sub>2</sub> som direkte biprodukt, dette betyr at selv om det benyttes fornybare energikilder vil CO<sub>2</sub> fortsatt være et av produktene i produksjonen. Per dags dato finnes det ingen alternativer til disse prosessene, man må derfor finne alternative metoder for å fange CO<sub>2</sub> fra slike industrier.

Gassrensing har blitt benyttet av industrien i flere tiår, i hovedsak for å redusere utslipp av luftforurensende stoffer, men også til fremstilling av rene gasser til teknisk og medisinsk anvendelse. En gassvasker, også kjent som skrubber, er et apparat for rensing av gass der partikler, dråper eller gasskomponenter absorberes, oftest med vann som absorpsjonsmiddel. Denne metoden bygger på prinsippet om at gassen som skal renses «kolliderer» med vanndråper i høy hastighet. Gassvaskere benyttes vanligvis til rensing av varme og eksplosive gasser. Etter rensingen gjennomgår vaskevannet en renseprosess før det enten slippes ut eller gjenbrukes i vaskeren. [18] Absorpsjonstårn er et annet type renseapparat som i stor grad benyttes i industrien. Med denne metoden fjernes gassforurensning ved hjelp av absorpsjon i væske, som oftest vann; rent eller tilsatt kjemikalier. [19]

---

<sup>4</sup> Enhet som benyttes i klimagassregnskap; enheten tilsvarer effekten en gitt mengde CO<sub>2</sub> har på den globale oppvarmingen i løpet av en bestemt tid.

Som et tiltak for å redusere klimagassutslipp settes stadig strengere krav til utslipp fra industrien. Norsk prosessindustri er en del av EUs kvotesystem; EU Emissions Trading Scheme (EU ETS). Dette er det europeiske systemet for handel av kvoter for utslipp av klimagasser. Den kvotepliktige delen av industrien omfatter blant annet treforedling, oljeraffinering, kjemisk og mineralsk industri, samt metallproduksjon. I tillegg til CO<sub>2</sub> er også N<sub>2</sub>O og PFKer underlagt kvotesystemet. [20]

For anlegg i Europa danner BAT-kravene (best available techniques) grunnlaget for minstegrensene ved utslipp. Disse kravene fremgår av BREF-dokumentet for de ulike bransjene. Med bakgrunn i disse retningslinjene setter Miljødirektoratet utslippsgrenser for hvert enkelt anlegg i Norge. Når det gjelder utslipp til vann er det ingen generelle grenser, men hver enkelt fabrikk vurderes utfra resipientforhold, samt de teknologiske mulighetene for gjennomføring av tiltak. For utslipp til luft er det satt generelle retningslinjer for utslipp på formen «xx % reduksjon innen år yy», mens normalnivå på utslippsgrenser er omtrent 50 mg støv/Nm<sup>3</sup>. For utslipp til luft er normalt utslipp av støv, NO<sub>x</sub> og SO<sub>2</sub> konsesjonsbelagt, i tillegg er det svært vanlig at også CO, metaller, HCl, HF, samt dioksiner enten er påkrevd kontinuerlig rapportering eller er konsesjonsbelagt. [21, 22]

### Røykgasser fra forbrenningsanlegg

Forbrenning defineres som den fullstendige eksoterme oksidasjonen<sup>5</sup> av et brensel med tilstrekkelige mengder oksygen eller luft til stede, med formål om å produsere varme, damp eller elektrisitet. Til denne typen forbrenning benyttes ofte hydrokarboner<sup>6</sup> som olje, kull, naturgass og trevirke. Sluttprodukter etter oksidasjon av hydrokarboner er i hovedsak CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O, men også andre biprodukter som aske og andre forurensninger i gassform kan dannes. [23] Innholdet av de ulike komponentene i røykgassen avhenger av hvilken type brensel som benyttes. Tabell 1 viser en oversikt over de ulike komponentene i en typisk røykgass ved bruk av kull som energikilde. De fleste fossile brenslere brennes i omgivende luft, nitrogengass er dermed hovedkomponenten i røykgassen.

---

<sup>5</sup> Kjemisk reaksjon der oksidasjonstallet til minst et av atomene i reaksjonen øker og elektroner avgis.

<sup>6</sup> Organiske forbindelser bestående av karbon- og hydrogenatomer, der karbonene danner lange kjeder med hydrogenatomer rundt. C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, der n er et heltall.



Tabell 1. Viser en omtrentlig oversikt over mengde [vekt%] av typiske komponenter fra en røykgass som forbrennes i luft med kull som energikilde. [24, 25]

Komponent	Mengde [vekt%]
Nitrogengass (N <sub>2</sub> )	73
Karbondioksid (CO <sub>2</sub> )	15
Oksyngengass (O <sub>2</sub> )	3
Argon (Ar)	
Svoveldioksid (SO <sub>x</sub> )	1
Nitrogendioksid (NO <sub>x</sub> )	
Fuktighet (H <sub>2</sub> O)	8

Alle typer forbrenning medfører fare for utslipp av forurensning til luft og/eller vann. Noen av de vanligste forurensningene ved forbrenning er karbonmonoksid, filterstøv, svovelforbindelser, nitrogenforbindelser, hydrogenklorid, hydrogenfluorid, tungmetaller, samt PAHer (furaner).

Hydrogenklorid og hydrogenfluorid er blant stoffene som blir regulert gjennom faste utslippsgrenseverdier. I følge forskriften om gjenvinning og behandling av avfall er det satt grenseverdier for utslipp til luft fra avfallsforbrenningsanlegg for henholdsvis HCl og HF. Tabell 2 gir en oversikt over utslippsgrenser for hydrogenklorid og hydrogenfluorid gitt som døgn- og halvtimesmiddelverdier. [26]

Tabell 2. Utslippsgrenser for døgn- og halvtimesmiddelverdier oppgitt i mg/Nm<sup>3</sup> og ppm for hhv. hydrogenklorid og hydrogenfluorid. Utslippsgrensene er beregnet ut fra  $T = 273.15\text{ K}$  og  $p = 101.3\text{ kPa}$ . For halvtimesmiddelverdiene må 100 % av målingene overholde disse utslippsgrensene. [21]

Utslippsparemeter	Utslippsgrenser			
	Døgnmiddelverdier		Halvtimesmiddelverdier (100 %)	
	[mg/ Nm <sup>3</sup> ]	[ppm <sub>v</sub> ]	[mg/ Nm <sup>3</sup> ]	[ppm <sub>v</sub> ]
<b>Hydrogenklorid (HCl)</b>	10	6	60	37
<b>Hydrogenfluorid (HF)</b>	1	1	4	4

## 2.2 CCS – Karbonfangst og lagring

Karbonfangst og lagring er det mest brukte begrepet for CO<sub>2</sub>-håndtering, på engelsk kalt «carbon capture and storage», forkortet CCS. CCS har etter hvert også blitt en vanlig forkortelse i det norske teknologimiljøet.

### 2.2.1 CO<sub>2</sub>-fangstmetoder

CO<sub>2</sub> kan fjernes fra røykgass på ulike måter, men det vanligste er ved absorpsjon eller adsorpsjon ved bruk av et løsemiddel eller en forbindelse med sterk kjemisk eller fysisk binding til CO<sub>2</sub>.

Flere ulike fangstteknologier er under utvikling. Blant de tre metodene som antas å ha størst potensial for kommersiell bruk på nær sikt er oxyfuel-forbrenning og post-combustion CO<sub>2</sub>-fangst (PCC) med aminer og kalsiumlooping. [27]

Dette delkapittelet gir en kort innføring i hovedprinsippene for disse tre teknologiene for CO<sub>2</sub>-fangst.

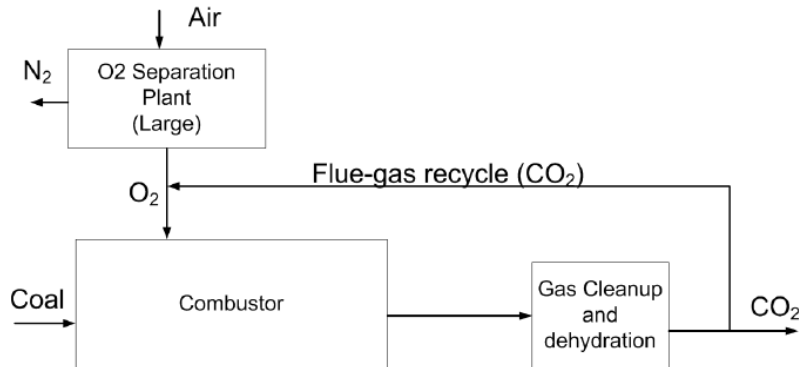
Det finnes tre hovedtyper av CO<sub>2</sub>-fangststrategier:

- 1) Pre-combustion
- 2) Oxyfuel combustion
- 3) Post-combustion

Ved pre-combustion fjernes CO<sub>2</sub> fra røykgassen gjennom en reformeringsprosess før forbrenningen er komplett. Brenselet gassifiseres og reagerer i en vann-gass-skiftreaktor og danner hydrogengass (H<sub>2</sub>) og CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> blir «fanget» og H<sub>2</sub> kan brukes til energiproduksjon. Ved oxyfuel-prosessen skjer en forbrenning i ren oksygen hentet fra luftseparasjon. Mens ved post-combustion forbrennes brenslet som ved vanlig forbrenning, før CO<sub>2</sub> deretter fjernes fra den fortynnede avgassen. En av utfordringene ved PCC er at røykgassen har et naturlig lavt trykk (~1 atm) etter forbrenning. [28] Konsentrasjonen av CO<sub>2</sub> er typisk rundt 15 %, og fangst krever dermed separasjon av et stort volum gass inneholdende andre komponenter (se tabell 1). Post-combustion kalles gjerne end-of-pipe-teknologi og er spesielt godt egnet til implementering i allerede eksisterende anlegg, og særlig til bruk i industri. Enkelte oxyfuel-forbrenninger kan også innlemmes i eksisterende anlegg, men dette bidrar til reduksjon av ovnenes effektivitet. Ettersom pre-combustion-anlegg krever en forgasser, kan denne teknologien kun brukes på nye anlegg. [29] Av de tre metodene er post-combustion mest studert. Pre-combustion vil ikke omtales videre da det ikke er relevant for temaet i oppgaven.

## Oxyfuel-forbrenning

Ved oxyfuel-forbrenning blir brenselet forbrent i en blanding av tilnærmet ren oksyngass (>95 % renhet), kun fortynnet med CO<sub>2</sub> resirkulert fra eksos fra reaktoren. Den oksygenrike, nitrogenfrie atmosfæren gjør at røykgassen fra denne prosessen i hovedsak består av CO<sub>2</sub> og vanndamp. Vannet fjernes enkelt ved kondensasjon, slik at sluttproduktet er ren CO<sub>2</sub> som er klar til komprimering, transport og lagring. Den største kostnadskilden ved oxyfuel-forbrenning er tilførsel av energi for å separere O<sub>2</sub> fra luft før forbrenning. Figur 3 viser en forenkling av et oxyfuel-forbrenningsanlegg.



Figur 3. Sjematisk oversikt over en oxyfuel-forbrenningsprosess. [27]

En av hovedutfordringene med oxyfuel-teknologien er risikoen for at luft fra omgivelsene blandes med den rene CO<sub>2</sub>-gassen, slik at konsentrasjonen av CO<sub>2</sub> ved utløpet reduseres. Dette skyldes det subatmosfæriske trykket i kjelene som benyttes i forbrenningsanlegget, og er særlig et problem dersom man skal implementere oxyfuel-teknologien i et eksisterende anlegg. Separasjonen av O<sub>2</sub> fra N<sub>2</sub> før forbrenningen er også en utfordring med tanke på den store energitilførselen. I tillegg kan det potensielt være høy grad av korrosjon som skyldes forhøyede konsentrasjoner av CO<sub>2</sub> og SO<sub>2</sub>. En fordel med denne teknologien er imidlertid lav produksjon av NO<sub>x</sub>-gasser sammenliknet med andre fangstteknologier. [27]

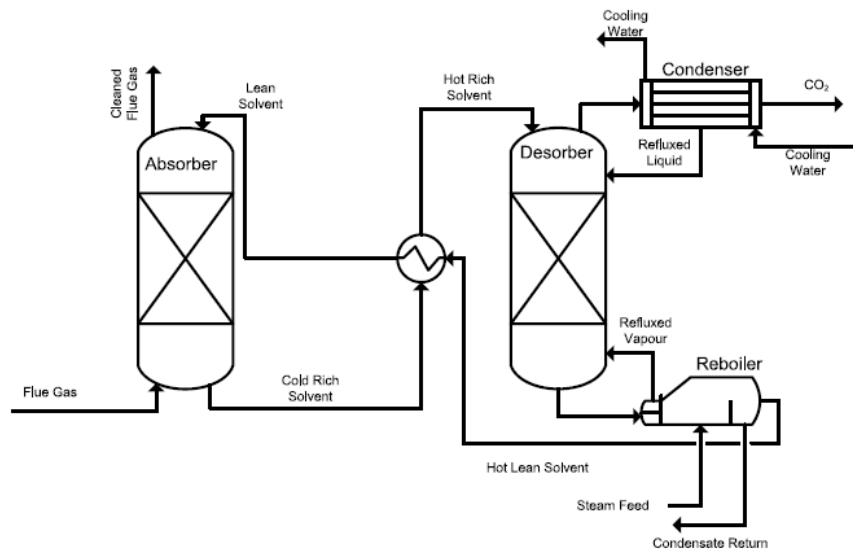
## Aminbasert CO<sub>2</sub>-fangst

Til nå er det aminfangst som er lengst utviklet, og den fangstteknologien som er nærmest kommersiell bruk. Men også denne teknologien møter utfordringer blant annet med tanke på kostnad, korrosivitet, oksidativ- og termisk degradering, samt at aminer har lett for å reagere med andre forurensinger i røykgassen.

Aminbasert CO<sub>2</sub>-fangst tar utgangspunkt i interaksjoner mellom CO<sub>2</sub>-holdig gasstrøm og vandig aminløsning. Aminer inneholder en eller flere amingrupper (-NH<sub>2</sub>) bundet til et hydrokarbon, de er organiske svake baser som reagerer reversibelt med CO<sub>2</sub> og danner et vannløselig salt i form av karbonat.

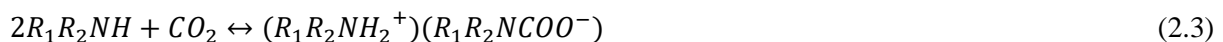
Per dags dato er de aminbaserte fangsteknologiene de mest avanserte og kostnadseffektive som er nærmest kommersiell utnyttelse. [27, 29]

En vanlig framgangsmåte for å fange CO<sub>2</sub> ved aminskrubbing er å sende røykgassen gjennom en absorber som inneholder vandig amin som absorberer CO<sub>2</sub>. Det CO<sub>2</sub>-rike aminet sendes videre til en desorber der det varmes opp ved hjelp av damp hentet fra syklusen. CO<sub>2</sub> frigjøres fra aminløsningen og komprimeres før videre transport og håndtering. Hele prosessen vises i figur 4.



Figur 4. Skjematisk oversikt over kjemisk absorpsjon for aminbasert CO<sub>2</sub>-fangst. [27]

Monoetanolamin (MEA) er det mest studerte aminet i denne sammenhengen, men også andre aminer eller aminblandinger kan benyttes. Likning 2.3 og 2.4 viser reaksjonslikningene for fangst av CO<sub>2</sub> via dannelse av karbamat og bikarbonat.



der  $R_2$  er hydrogen for primære aminer. Regenerering av løsningsmiddel skjer ved oppvarming av løsningen, noe som fører til at likevekten går mot venstre og favoriserer reaktantene.

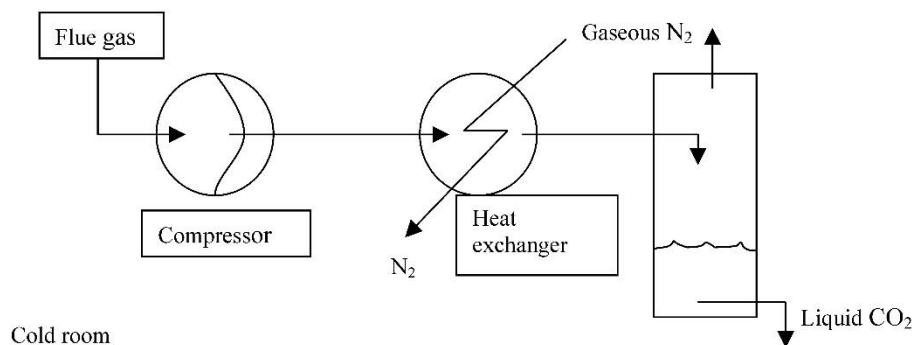
Aminskrubbing er en moden teknologi som i flere tiår har blitt benyttet til separasjon av CO<sub>2</sub> fra naturgass. På tross av dette er teknologien fortsatt under utvikling. Blant de største utfordringene er at aminer både er korrosive og skadelige for miljøet. I tillegg kan de høye temperaturene som kreves ved arbeid med røykgasser bidra til termisk degradering av aminene, noe som kan føre til tap av aminer ved

fordamping, også utslipp av aerosoler er en utfordring. Selv om teknologien er ansett som den billigste på markedet er den fortsatt kostbar. [29, 30]

CO<sub>2</sub>-fangst med aminer i fast form er også mulig, men er ikke like mye studert som fangst med løste aminer. Studier tyder på at det kan være flere fordeler med å bruke faste sorbenter sammenliknet med løsninger. Blant fordelene er høyere CO<sub>2</sub>-kapasitet, lavere energibehov ettersom vannet ikke må varmes opp i desorbereren, samt større stabilitet. [30]

### Kryogen separasjon

Ved hjelp av avkjøling og kondensering kan CO<sub>2</sub> separeres fra andre gasser i det som kalles kryogen separasjon. Dette er en metode som lenge har vært benyttet for å separere luft til enkeltkomponentene og som også kan benyttes til CO<sub>2</sub>-fangst. En fordel med denne teknologien er at sluttproduktet er CO<sub>2</sub> i væskeform, slik som kreves før transport og lagring, ytterligere prosesser for å gjøre gassen flytende er dermed ikke nødvendig slik som i andre PCC-teknologier. Kryogen separasjon kan i hovedsak benyttes på gasser med både høy CO<sub>2</sub>-konsentrasjon og høyt trykk, desto lavere CO<sub>2</sub>-konsentrasjon, jo mer energikrevende er separasjonen. Det finnes flere ulike metoder for kryogen separasjon, i figur 5 er det vist en skisse av et enkelt destillasjonstårn der røykgassen, etter fjerning av forurensninger, komprimeres før den går gjennom en varmeveksler og N<sub>2</sub> separeres fra CO<sub>2</sub>. [31]



Figur 5. Kryogen separasjon etter fjerning av SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, o.l. i et kaldt rom. [31]

Gasseparasjon ved bruk av kryogen destillasjon skjer på bakgrunn av at de forskjellige komponentenes ulike kokepunkt og flyktighet<sup>7</sup>. Første trinn i separasjonen er kompresjon og fjerning av vann. Den komprimerte røykgassen går deretter gjennom flere varmevekslere for å senke temperaturen før den kryogene destillasjonen der CO<sub>2</sub> separeres fra andre gasser i blandingen. Etter endt separasjon er flytende CO<sub>2</sub> klar for transport og lagring. Hovedprinsippet for kryogen separasjon er at CO<sub>2</sub>

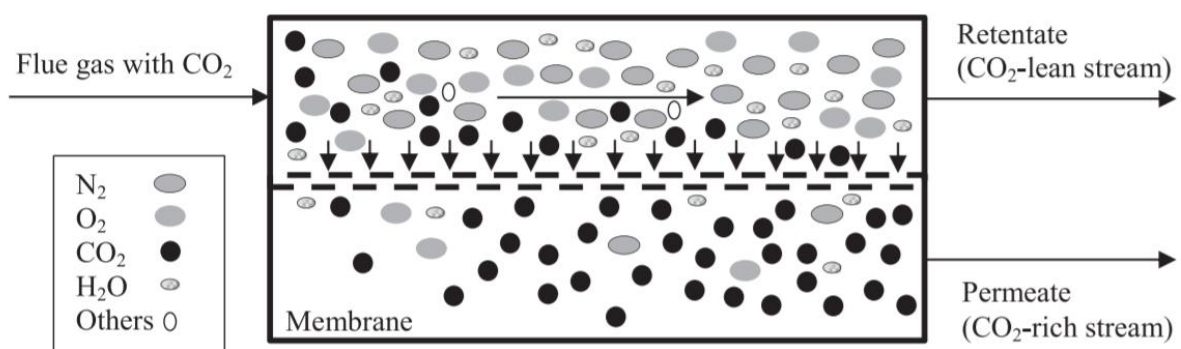
<sup>7</sup> Molekylers evne til å gå over i gassfase.

kondenserer før de andre komponentene i røykgassen. Hvis temperaturen ikke senkes ytterligere vil de andre molekylene i røykgassen forbli i gassform. En av hovedfordelene med kryogen separasjon er at det ikke behøves noen kjemikalier, på denne måten vil prosessen ikke medføre utslipp av kjemiske biprodukter til miljøet. [32, 33]

## Membranteknologi

I motsetning til teknologier som benytter seg av kjemiske løsningsmidler og kjemisk separasjon, er membranteknologi basert på fysisk separering av komponentene i røykgassen. Dette ved å benytte semipermeable membraner der kun de ønskede komponentene går gjennom membranen. Noen av hovedfordelene ved å benytte membraner sammenliknet med kjemiske løsemidler er at det er mer kompakt og mobilt, samt har lavere energiforbruk, i tillegg vil også kjemikalieforbruket være mindre.

Membranseparasjon er en kontinuerlig, stasjonær prosess som drives av trykk. Ettersom røykgasser vanligvis har atmosfærisk trykk og lavt innhold av CO<sub>2</sub> kreves store mengder energi for komprimering av gassen for å benytte denne teknologien ved post-combustion. [34] For at denne teknologien skal være egnet for PCC må membranene lages av modifiserte materialer som gir høy CO<sub>2</sub>-permeabilitet og selektivitet, med høy termisk og kjemisk stabilitet, samtidig som det er kostnadseffektivt. Flertrinnsmembraner (multi-stage) er mest lovende med tanke på PCC, ved å benytte et slikt system kan det oppnås både separasjon med rene produkter, samt høy fangsteffektivitet for CO<sub>2</sub>. I figur 6 vises mekanismen for membranteknologi for et enkeltmembransystem. Avhengig av membranmaterialet vil CO<sub>2</sub> og eventuelt andre gasser trenge gjennom membranen og på den måten separeres fra resten av røykgassen. [35]



Figur 6. Skjematisk oversikt over membranbasert CO<sub>2</sub>-separasjon fra røykgass. [34]

Særlig polymermembraner har vist lovende resultater den siste tiden. Det finnes ulike typer membraner; uorganiske zeolittmembraner, som den kanskje viktigste, med særlig gode egenskaper når det kommer til størrelsesselektivitet, samt termisk og kjemisk stabilitet; polymermembraner med et selektivt lag

bestående av ikke-porøs film som transporterer gasser gjennom ved hjelp av diffusjon; blandede matriksmembraner bestående av flere ulike membranmaterialer som gir høy selektivitet; og hul fibermembran som er den kanskje viktigste membrantypen sett fra industriens ståsted. I løpet av de siste årene har forskning på ulike materialtyper og prosessdesign gitt forbedret separasjon ved bruk av membraner, dette gjør at membranteknologi vil kunne konkurrere med andre fangstmetoder på sikt. Et hybridssystem som kombinerer både membraner og absorpsjon har vist særlig lovende resultater. [36, 37] Ved å kombinere membranteknologi med kryogen separasjon vil denne teknologien også være egnet for blant annet produksjon av hydrogen med høy renhet fra kull eller naturgass. [32]

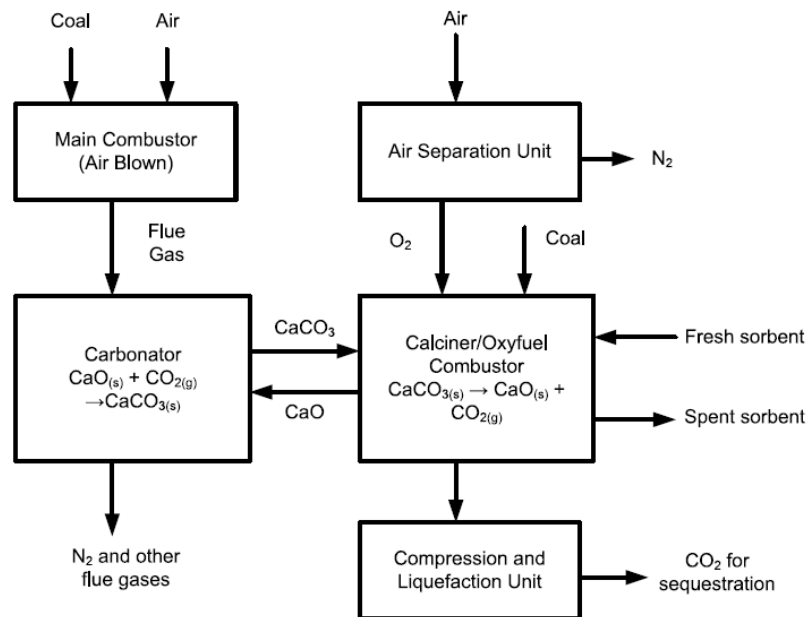
### Kalsiumlooping

Kalsiumlooping (Ca-looping), også kalt karbonatlooping, er basert på den reversible, eksoterme reaksjonen mellom kalsiumoksid (CaO) og CO<sub>2</sub> som danner kalsiumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>), vist i likning 2.5. Kalsiumkarbonat kan videre dekomponere endotermisk ved motsatt reaksjon, slik at ren CO<sub>2</sub> dannes, dette enten ved hjelp av trykk- eller termiske svingninger.



For å sikre kontinuerlig karbonfangst ved kalsiumlooping er de to reaktorene; karbonatoren og kalsinatoren, koblet sammen, ofte ved bruk av sirkulerende fluidisert sjikt teknologi (CFB-teknologi). I CFB-reaktorer blir faste partikler fluidisert, dette vil si at de faste partiklene får fluidliknende egenskaper når gass eller væske strømmer gjennom partiklene. I karbonatoren reagerer CaO-basert sorbent med CO<sub>2</sub> ved temperaturer under 886 °C (1 atm). Dette er en to-fasereaksjon; først skjer en rask kjemisk reaksjon (absorpsjon) mellom CaO og CO<sub>2</sub>, deretter en langsommere prosess der CO<sub>2</sub> diffunderer gjennom et lag av CaCO<sub>3</sub> som er dannet rundt «ferske» CaO-partikler. CaCO<sub>3</sub>, dannet under karboneringen, overføres til kalsinatoren der det skjer en rask regenerering av sorbenten (CaO) og desorpsjon av CO<sub>2</sub> ved temperaturer over 886 °C (1 atm). En strøm av ren CO<sub>2</sub> transporteres videre for dehydrering og kompresjon, før transport til egnet lagringssted. [38]

Ettersom CaO-partiklene regenereres kan syklusen gjentas et visst antall ganger med samme sorbent. Figur 7 viser et flytdiagram av et forenklet Ca-loopingsystem.



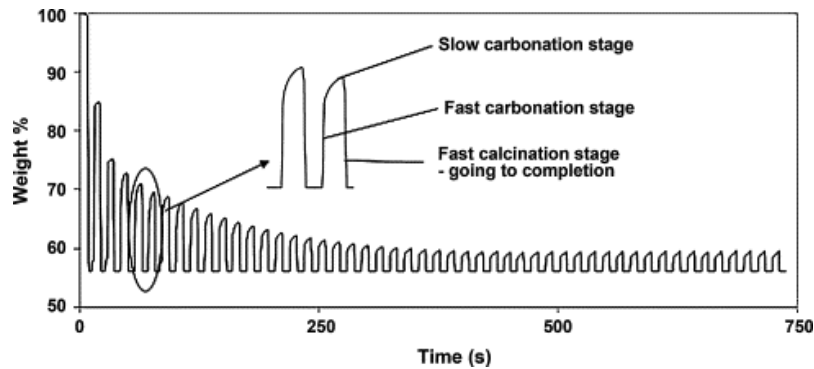
Figur 7. Skjematisk oversikt over kalsiumloopingprosessen. Karbonatoren og kalsinatoren er koblet sammen slik at prosessen kan foregå i kontinuerlige sykluser. [27]

Av likning 2.5 og entalpiendringen fremgår det at energi i form av varme må tilføres for at den endoterme reaksjonen skal gå slik at CO<sub>2</sub> blir frigjort gjennom avkarboniseringsprosessen. Dette er det mest energikrevende trinnet i prosessen.

Det finnes flere utfordringer knyttet til kalsiumlooping. En av de største utfordringene med CaO-baserte materialer er at overflatestrukturen til partiklene degraderes etter noen sykluser, enten ved at sorbenten sintrer, slites ned eller reagerer med forurensinger i avgassen. Begrepet sintring refererer til endring i porestørrelse og kornvekst som kan forekomme på CaO-partiklene ved oppvarming. Dette bidrar til at det totale porevolumet, samt overflatearealet, til partiklene reduseres. Sintring av CaO øker med økende temperatur og varighet av kalsineringen, samt med økende partialtrykk og urenheter i røykgassen. Studier av sintring ved repeterende sykluser har vist at karboneringstiden har liten innvirkning på sintringen, dermed er det i hovedsak under kalsinering sintring er en utfordring. [39, 40]

Studier har vist at mesteparten av partikkelslitasjen skjer i løpet av de første syklusene ved repeterende kalsinering og karbonering. Av figur 8 fremgår det hvordan sorbentkapasiteten avtar med økende antall sykluser. Sorbentens bærekapasitet blir avtagende etter regenerering. I starten vil reaksjonen gå raskere ettersom porene i partiklene er åpne, og dannelsen av CaCO<sub>3</sub> enda ikke har begynt. Etter hvert i syklusen må CO<sub>2</sub> trenge seg gjennom et lag av CaCO<sub>3</sub> på utsiden av CaO-partiklene, dette fører til at prosessen går langsommere. Særlig i CFB-reaktorer er partikkelslitasjen stor, allikevel anses denne type reaktorer som den best egnede operative metoden for storskala Ca-looping. [41]





Figur 8. Bærekapasitet for CaO-partikler ved 50 CO<sub>2</sub> kalsinerings- og karboneringsreaksjoner vist i form av masseendring [vekt%] mot tid [min] (TGA-data for Havelock kalkstein). [38]

Figur 8 viser at massen er konstant etter endt kalsinering, ved grunnlinjen, mens masseendingen, og dermed også bærekapasiteten, etter karbonering avtar med økende antall sykluser helt til den er omtrent 10 % av opprinnelig verdi. [38]

I tillegg til naturlige sorbenter arbeides det stadig med utvikling av nye typer sorbenter. Dette vil bidra til forbedring av sorbentkvaliteten, samt minimere degradering av partiklene. Både syntetiske og modifisering av naturlige sorbenter studeres.

## 2.2.2 Transport

Etter separasjon fra røykgassen må CO<sub>2</sub>-gassen komprimeres (oftest til et trykk over 80 bar) før transport til egnede lagringssteder. Avhengig av hvor CO<sub>2</sub>-fangsten foregår velges den best egnede transportmetoden, det være seg gjennom rørledninger, i tankbiler eller med skip. [42] Teknologien bak transport i rør bygger på samme prinsipper som transport av blant annet naturgass og olje. I USA blir årlig om lag 55 millioner tonn CO<sub>2</sub> fra naturlige kilder transportert i rørledninger på land, og transport i rør har blitt benyttet til økt oljeutvinning (EOR) siden 1970-tallet. Dette anses derfor som en moden teknologi. [43]

En av de største utfordringene er materialvalg ettersom CO<sub>2</sub> og vann har svært korroderende effekt på mange metaller, det vil derfor være hensiktsmessig å dehydrere gassen før transport. Også andre urenheter i form av partikler og andre gasser kan bidra til økt korrosjon i rør og tanker. Avhengig av transportmetode må gassen pre-kondisjoneres med passende metoder. Energimengden som kreves for kondisjoneringen avhenger både av sammensetningen av gassen og transportprosessen, men ligger typisk i området 90- 120 kWh/tonn CO<sub>2</sub>. Når CO<sub>2</sub> skal komprimeres til væskeform, særlig relevant ved skipstransport, kreves CO<sub>2</sub> med ekstrem renhet for å unngå dannelse av tørris. Per i dag har skip beregnet

på CO<sub>2</sub>-transport en kapasitet på om lag 10 000 tonn/skip, men det arbeides kontinuerlig med å øke kapasiteten. [44]

Det foregår allerede mye transport av CO<sub>2</sub> flere steder i verden, men for å transportere CO<sub>2</sub> i storskala behøves en kraftig utbygging. Yara Norge AS har vist at transport med skip fungerer godt, men på lang sikt vil det allikevel være mest hensiktsmessig for norsk industri å transportere gassen i rør fra land til deponering på den norske kontinentalsokkelen. [43]

### 2.2.3 Lagring

For å unngå at fanget CO<sub>2</sub> slipper ut i atmosfæren er det viktig med stabile og sikre lagringsforhold. For å forsikre at CO<sub>2</sub>-gassen forblir flytende er det viktig at lagringen skjer så langt under jordoverflaten at det naturlige trykket er tilstrekkelig høyt. For øyeblikket virker det mest lovende å lagre gassen i geologiske formasjoner minst en kilometer under bakkenivå. Disse formasjonene består av porøse materialer som holder på CO<sub>2</sub>-gassen. Særlig tomme olje- og gassreservoarer er av interesse.

Geologisk lagring går ut på å injisere CO<sub>2</sub> fra industrien i steinformasjoner langt under bakken, og på denne måten hindre utslipp til atmosfæren. For at lagringsstedene skal være effektive må enkelte krav oppfylles, blant annet må steinformasjonene ha mange nok porer i riktig størrelse som er forbundet med hverandre slik at permeabiliteten blir god og CO<sub>2</sub>-gassen enkelt kan spre seg innad i formasjonen. I tillegg bør det være en stein eller takbergart på toppen slik at gassen ikke siver ut. Globalt finnes det mange formasjoner som oppfyller disse kravene. Mesteparten av produksjonen av olje og gass assosieres med sedimentære basseng, og der olje og gass allerede har vært oppbevart i flere millioner år er et naturlig valg for permanent lagring av fanget CO<sub>2</sub>. Disse sedimentære bassengene inkluderer sandstein, kalkstein og dolomitt. [45]

Etter at gassen er komprimert blir den pumpet ned i de geologiske formasjonene og presser bort saltvann, olje eller gass som porene er fylt med. EOR har allerede blitt benyttet av olje- og gassindustrien i over 40 år. Dette som en teknikk for bedre utnyttelse av oljereservoarene ved at CO<sub>2</sub>-gassen benyttes som trykkstøtte for å få opp mer olje og gass fra eksisterende oljefelt. CO<sub>2</sub> under trykk injiseres ned i reservoarene, dette gjør det mulig for CO<sub>2</sub> å blande seg med oljen, slik at oljen får lavere viskositet og flyter lettere. På denne måten kan mer olje utvinnes. Når blandingen pumpes opp igjen separeres CO<sub>2</sub> ut og fanges slik at prosessen kan gjentas. [46]

## 2.2.4 CCS på verdensbasis

På verdensbasis er det per april 2017 22 storskala CCS-anlegg i drift eller under bygging, dette tilsvarer en samlet kapasitet på omkring 40 millioner tonn CO<sub>2</sub> per år. I tillegg er det flere planlagte anlegg med en samlet årlig kapasitet på omlag 29 millioner tonn CO<sub>2</sub>. [47]

Til nå har Statoil rensset og lagret over 20 millioner tonn CO<sub>2</sub> under bakken, og per i dag har de CO<sub>2</sub>-fangstaktivitet både på Snøhvit og Sleipner plattformene. [48] I Norge satses det sterkt på utviklingen av fullskala CCS-demonstrasjonsanlegg, og håndtering av CO<sub>2</sub> er ett av regjeringens fem satsningsområder innen klimapolitikken. I statsbudsjettet for 2017 er det bevilget i underkant av 200 mill. NOK til videre forskning og utvikling av fullskala CCS-anlegg. I tillegg ble Gassnova SF tildelt 436 mill. NOK som skal benyttes i arbeidet med å finne løsninger slik at CCS kan bli et effektivt klimatiltak på sikt. [49]

I verdenssammenheng er Norge et av de ledende landene innenfor forskning på CCS, og da særlig med Teknologisenteret på Mongstad (TCM) i spissen. CCS er et stort satsningsområde for Norges forskningsråd og Gassnova gjennom CLIMIT-programmet. Teknologien som behøves for gjennomføring av CCS finnes, men må utvikles videre for å øke effektiviteten, samt senke kostnadene før det kan implementeres i fullskala i industrien. Både fangst og lagring av CO<sub>2</sub> krever store mengder energi, i tillegg vil også prosessene kreve tilførsel av energi, som vil bidra til økte kostnader knyttet til energiproduksjon.

## 2.3 CCMS – Karbonfangst i saltsmelter

Karbonfangst i saltsmelter (CCMS) er en teknologi patentert av Norges miljø- og biovitenskapelige universitet. [50]

CCMS er en høytemperaturprosess for CO<sub>2</sub>-fangst som tar utgangspunkt i de samme prinsippene som kalsiumlooping, men i stedet for faste sorbentpartikler benyttes en mettet saltsmelte som løsemiddel og bærende medium for de aktive komponentene. Prosessen tar utgangspunkt i den reversible reaksjonen mellom et jordalkalimetalloksid (MO) løst i en inert saltsmelte og CO<sub>2</sub>-gass, som fører til dannelsen av karbonat (MCO<sub>3</sub>), som vist i likning 2.6.



Jordalkalimetalloksider har høy teoretisk evne til å ta opp CO<sub>2</sub>, dette gjør de til egnede sorbenter for CO<sub>2</sub>-fangst. Teoretisk skal 1 mol metalloksid reagere med 1 mol CO<sub>2</sub> og danne 1 mol metallkarbonat (likn. 2.6). [6] En oversikt over omslagstemperatur, samt endring i Gibbs frie energi ved standardbetingelser for ulike metalloksider fremgår av tabell 3.

Tabell 3. Oversikt over aktuelle jordalkalimetalloksider (MO) og endring i Gibbs frie energi ( $\Delta G^{\circ}$ ) ved standardbetingelser (25 °C, 1 atm), samt omslagstemperatur ( $T_{omslag}$ ).

MO	$\Delta G^{\circ}$ [kJ/mol]	$T_{omslag}$ [°C] ( $\Delta G=0$ )
MgO	-48.5	304
CaO	-130.4	886
SrO	-189.2	1215
BaO	-220.7	1557

### 2.3.1 Saltsmelteteknologi

Saltsmelteteknologi har en sentral rolle i mange industrier. Et av de vanligste bruksområdene er som elektrolytisk medium i energikonvertering og lagringsenheter, f. eks. i batterier og brenselceller. I tillegg har saltsmelter en sentral rolle i Hall-Héroult-prosessen for produksjonen av aluminium og elektrolytisk utvinning av magnesium. [51, 52] En saltsmelte kan ha flere funksjoner; i tillegg til å være et medium for varmeoverføring, kan det også blant annet fungere som løsningsmiddel for tilsatt reagent eller som reagent i seg selv, enten den blir regenerert eller konsumert.

Saltsmelter har egenskaper som gir de god stabilitet og varmeoverføringsevne, men det er også en rekke tekniske utfordringer knyttet til saltsmelter. En av hovedutfordringene er at de høye temperaturene ofte fører til vanskeligheter ved valg av metaller i reaktorer, særlig korrosjon er et problem, men også av sikkerhetsmessige årsaker. Eksplosjoner, brann og toksisitet er alle eksempler på mulige farer ved arbeid med saltsmelter. [52]

Saltsmelter av uorganiske salter kan benyttes i et svært bredt spekter av temperaturer. Saltene er i fast fase ved romtemperatur, men blir flytende ved oppvarming over smeltepunktet. Etter smelting har saltene god stabilitet ved temperaturer fra under 100 °C til godt over 1 000 °C avhengig av type salt og antall komponenter i blandingen. [52] En studie utført av Zhang et al. på kolloidalstabilisering i uorganiske saltsmelter viser at stabile kolloider<sup>8</sup> kun dannes dersom det er kjemisk affinitet mellom overflaten av nanokrystaller (NC) og ioner i smelten. Forsøkene viser svært lave smeltepunkter; for en blanding av AlCl<sub>3</sub>:NaCl:KCl (63.5:20:16.5 mol%) ble smeltepunktet bestemt til omtrent 90 °C. [53]

### 2.3.2 Kjemisk bakgrunn for CCMS

Innenfor uorganisk kjemi deles forbindelser inn i blant annet oksider, karbonater, sulfater og halider. Bortsett fra oksider, er disse forbindelsene ioneforbindelser bestående av kationer og anioner som holdes sammen av elektrostatiske krefter, kalt ionebindinger. En av de enkleste reaksjonene innen uorganisk kjemi er en dobbel utbyttereaksjon. Denne reaksjonstypen finner sted når to salter reagerer og ionene saltene består av byttes ut, uten endring i oksidasjonstilstand. Denne reaksjonstypen modelleres videre i den eksperimentelle delen av oppgaven.

Jordalkalimetaller er metallene i hovedgruppe 2 i det periodiske system. Kjenneegn ved disse metallene er at de er hardere, mindre reaktive og har høyere tetthet enn alkalimetallene i gruppe 1, men har samtidig

---

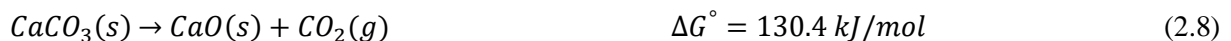
<sup>8</sup> Av kolloid: væske blandet med partikler i størrelsesorden 10<sup>-9</sup> til 10<sup>-6</sup> m. Partiklene er så finfordelt at de kun observeres i lysmikroskop.

høyere reaktivitet og lavere tetthet enn andre typiske metaller. Ettersom de har sterkere kovalente bindinger enn alkalimetallene har de også høyere smeltepunkter. Jordalkalimetaller kjennetegnes ved at de kan brennes i luft og danne oksider. Likning 2.7 viser dannelsen av kalsiumoksid (CaO). Den høye verdien av Gibbs frie energi tilsier at reaksjonen er svært spontan.



I naturen opptrer uorganiske forbindelser i hovedsak som mineraler. Kalsium finnes stort sett som kalsiumkarbonat i form av kritt, kalkstein og marmor i naturen. Kalsiumkarbonat finnes i tre krystallstrukturer; kalsitt (kalkspatt), aragonitt og vateritt. Der kalsitt er den mest stabile og vanligste formen, mens vateritt er svært sjelden. [54]

Kalsiumoksid er en rikt tilgjengelig sorbent som kan fremstilles av naturlig kalkstein. CaO er et basisk anhydrid som blant annet benyttes til produksjon av sement. Kalsiumoksid, ofte kalt kalk, produseres i store mengder, særlig for bruk i stålproduksjon. Det dannes ved kraftig oppvarming av kalsiumkarbonat ved temperaturer over 900 °C etter likning 2.8.



Oksider kan klassifiseres som basiske, sure, amfotære eller nøytrale. Den vanligste oksidreaksjonen er syre-base-reaksjonen mellom et surt oksid (f.eks. CO<sub>2</sub>) og et basisk oksid (f.eks. CaO) som danner et salt (f.eks. CaCO<sub>3</sub>).

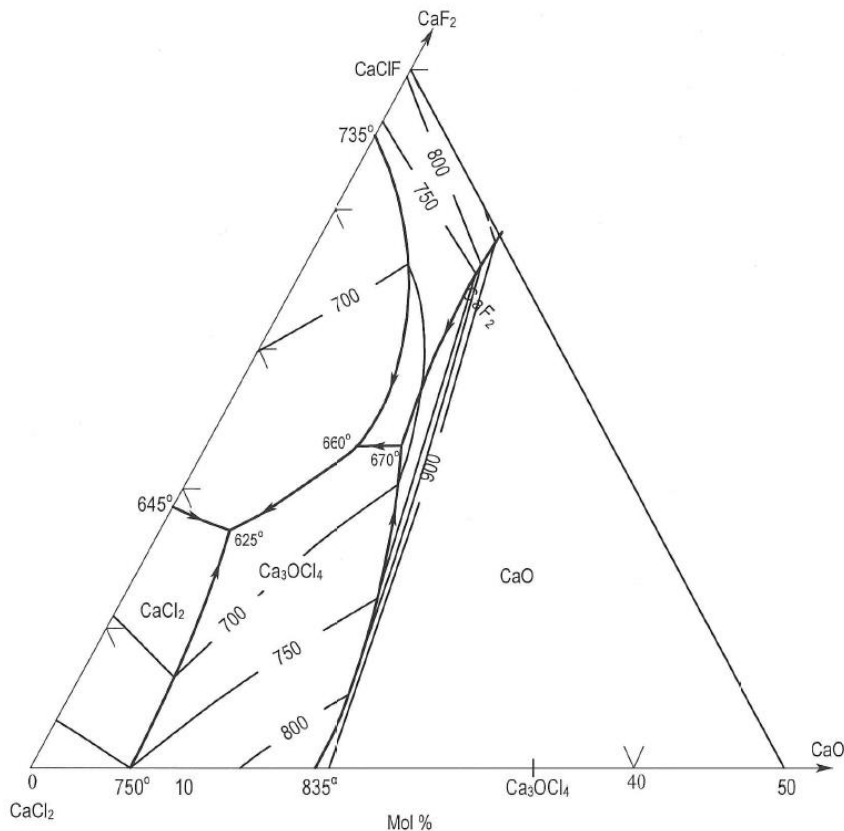
I fastfase kalsiumlooping benyttes vanligvis CaO som den aktive substansen (sorbenten), men andre jordalkalimetalloksider kan også brukes. Ulike oksider vil dekomponere termisk ved spesifikke temperaturer (tabell 3). Sammen med salters forskjellige smeltepunkter, gjør dette det mulig å velge type oksid og salt avhengig av hvilke prosesser teknologien skal inkorporeres i. CO<sub>2</sub>-fangstanlegg er høyst aktuelt for sementindustrien, og ettersom kalsiumoksid er et primærprodukt i denne industrien vil bruk av CaO som sorbent være økonomisk gunstig for denne type industri.

Halider, også kjent som halogenider, er betegnelsen på forbindelser bestående av to grunnstoffer, der et av grunnstoffene kommer fra gruppe 17 i periodesystemet og det andre er et grunnstoff med høyere elektropositivitet. [55] Typisk for saltliknende halogenider er at de ofte har høye smeltepunkt (gjørne over 1 000 °C), leder elektrisk strøm både i smelte og i løsning, samt at de løses best i polare løsemidler. Denne typen halogenider vil krystallisere i ionegitter. [54]

I de innledende CCMS-forsøkene ble det benyttet en smelte basert på fluorider, nærmere bestemt CaF<sub>2</sub> og hhv. LiF og NaF. [6] En studie fra 2013 har vist meget effektiv absorpsjon av CO<sub>2</sub> i en fluoridbasert smelte, med absorpsjon nær 100 % av CO<sub>2</sub> fra simulert røykgass, over 90 % karbonering og med mer enn 80 % regenerering av CaO. [56] I ettertid har kinetikkstudier imidlertid vist at en smelte bestående av en blanding av fluorid og klorid både gir raskere reaksjonskinetikk og bedre sorpsjonskapasitet. [57]

Dersom det viser seg å være mulig med tilnærmet 100 % absorpsjon av CO<sub>2</sub> fra røykgass, slik som studien fra 2013 viste, vil dette tilsvare absorpsjon av CO<sub>2</sub> ved konsentrasjoner ned mot ikke-detekterbare nivåer (<100 ppm) ved bruk av CCMS. [56] Grunnet den høye effektiviteten kan det potensielt være mulig å fjerne CO<sub>2</sub> fra gassblandinger som er svært fortynt. Per januar 2017 var konsentrasjonen av atmosfærisk CO<sub>2</sub> i gjennomsnitt 405 ppm, ifølge The Global Monitory Division of NOAA. [58] Dette tyder på at det i fremtiden kan være mulig å fange CO<sub>2</sub> direkte fra luft ved hjelp av denne typen saltsmelteteknologi. Dette vil da kunne kompensere for at teknologien ikke er egnet for fangst fra små, ikke-stasjonære utslippskilder. [59]

I figur 9 vises det tertiære fasediagrammet for en blanding bestående av CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> og CaO. For en blanding bestående av CaF<sub>2</sub> og CaCl<sub>2</sub> er det eutektiske punktet ved molfraksjon 0.18, noe som tilsvarer 13.8 vekt%. Diagrammet viser at den eutektiske blandingen har smeltepunkt nær 645 °C. [60]

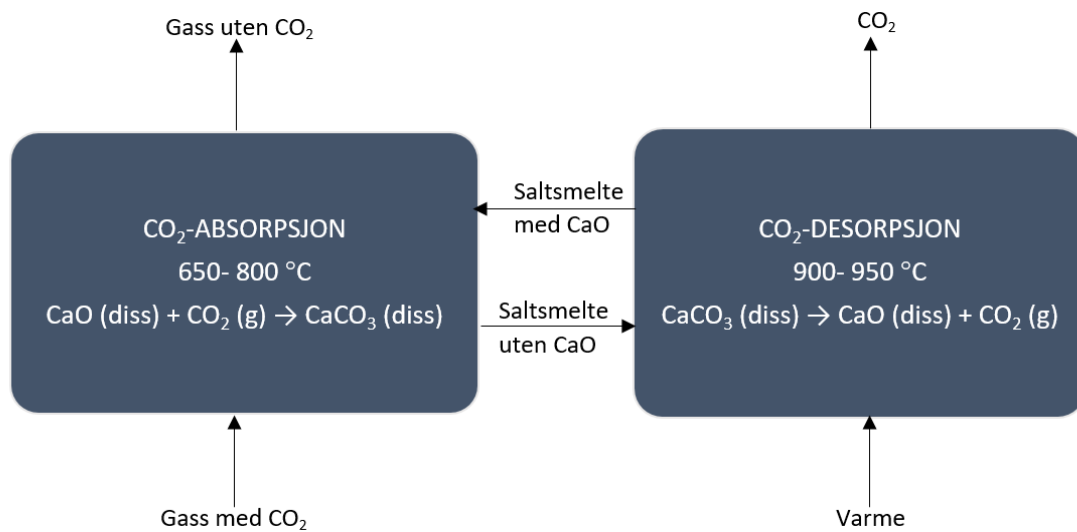


Figur 9. Fasediagram for systemet CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-CaO, kalkulert ved bruk av FactSage v6.3. Fraksjonene er gitt i molprosent [mol%]. [61]

### 2.3.3 Absorpsjon- og desorpsjonsprosessen

Absorpsjons- og desorpsjonsprosessen i saltmelter har mange likheter med de tilsvarende prosessene ved konvensjonell kalsiumlooping. Dersom samme sorbent benyttes vil også absorpsjonen og desorpsjonen skje ved om lag samme temperaturer som ved Ca-looping. Som for konvensjonell Ca-looping vil likevekten i likning 2.6 gå mot høyre ved lave temperaturer, mens den ved økende temperatur går mot venstre. Dette gjør det mulig med absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> kun ved hjelp av termiske svingninger. [56]

I figur 10 vises en forenkling av prosessen. Røykgass som inneholder CO<sub>2</sub> føres inn i absorberer der CaO er helt eller delvis løst i saltmelten. CaCO<sub>3</sub> dannes ved karbonering, etter reaksjonslikningen vist i figur 10. Omgivelsene og den høye temperaturen gjør at nylig dannet CaCO<sub>3</sub> hele tiden løses i smelten, noe som gjør de svært reaktive CaO-overflatene tilgjengelig for å reagere på nytt. Saltmelten med CaCO<sub>3</sub> overføres videre til en desorber. Ved å øke temperaturen sammenliknet med den i absorberer vil det skje en kalsinering, den motsatte reaksjonen av karbonering, slik at CO<sub>2</sub> fjernes. [6]



Figur 10. En forenkling av CCMS-prosessen med absorberer til venstre og desorberer til høyre. Figuren viser omtrentlige temperaturer for hver av delprosessene, samt hovedreaksjonene som finner sted i hver av reaktorene.

De raske interaksjonene mellom gassen og væsken i smelten gjør at reaktiviteten mellom sorbent og CO<sub>2</sub> forbedres sammenliknet med faste partikler. Fysisk degradering av sorbenten vil heller ikke skje i like stor grad dersom det benyttes en væske i stedet for faste partikler som ved vanlig Ca-looping. Ved å løse de aktive substansene helt eller delvis i en overmettet saltmelte, vil sorbenten hele tiden regenereres slik at sorbenten kan binde seg til ny CO<sub>2</sub>.



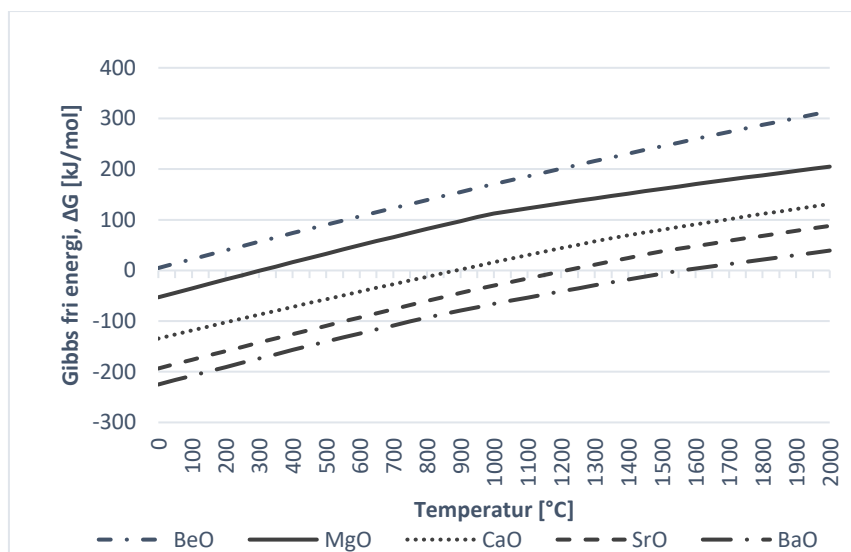
Prosessens effektivitet avhenger av hvilke salter smelten består av, samt saltenes sammensetning. Kjenntegn ved salter av jordalkalimetallhalider er at de har høy termisk stabilitet, lav viskositet og lavt damptrykk, i tillegg lar smeltepunktet seg lett kontrollere ved å variere den kjemiske sammensetningen. Metallhalider benyttes derfor ofte i høytemperaturteknologier. For at prosessen skal være økonomisk effektiv er det gunstig med lav entalpi for reaksjonen. [62, 63]

Sorbenter basert på CaO antas å være det mest økonomiske og miljøvennlige høytemperaturmaterialet også for CO<sub>2</sub>-fangst i saltmelter. CaO innehar mange av de listede egenskapene ovenfor. I tillegg er CaO et primærproduktprodukt i sementproduksjonen. Dette er en type industri der applikasjon av CO<sub>2</sub>-fangstteknologi er høyst sannsynlig. [6]

For å optimalisere sorbenten, bør det valgte materialet ha følgende egenskaper:

- Høy CO<sub>2</sub>-selektivitet
- God bærekapasitet
- Passende adsorpsjon- og desorpsjonskinetikk
- Lav kostnad (både ved bruk og innkjøp)
- Kjemisk og mekanisk stabilitet gjennom hele prosessen
- Liten miljøinnvirkning
- Rikt tilgjengelig

Figur 11 viser termodynamisk simulering av endring i Gibbs frie energi som funksjon av temperatur for de ulike jordalkalimetalloksidene ved reaksjon med CO<sub>2</sub>, etter likning 2.6. Av figuren fremgår det at reaksjonens likevektstemperatur øker med økende masse av jordalkalimetallet.



Figur 11. Termodynamisk modellering av endring i Gibbs frie energi,  $\Delta G$  [kJ/mol], ved atmosfærisk trykk plottet som funksjon av temperatur,  $T$  [°C] for jordalkalimetalloksidene fra Be til Ba. Data hentet fra HSC Chemistry. [64]

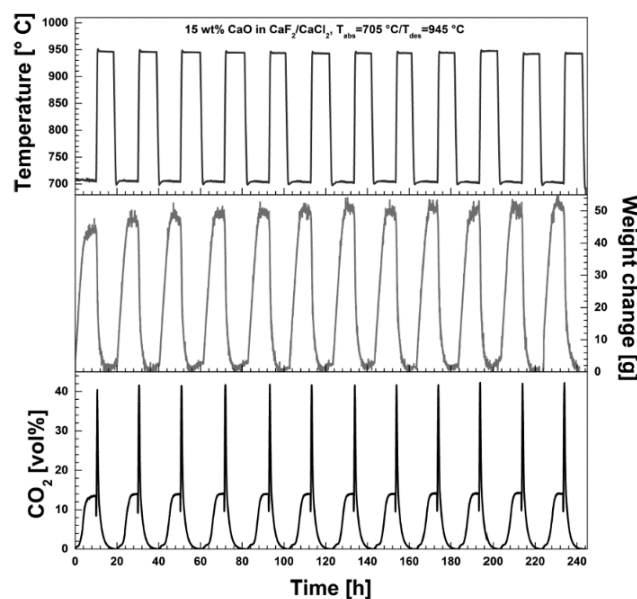
Grafen for CaO (fig. 11) viser at likevektstemperaturen ( $\Delta G = 0$ ) for hovedreaksjonen i CCMS (likn. 2.9) er 886 °C. Ved temperaturer lavere enn likevektstemperaturen er  $\Delta G$  negativ, og reaksjonen går spontant, mens ved temperaturer over 886 °C er  $\Delta G$  positiv og prosessen må tilføres energi for å gå.



Den største kostnadsdriveren assosiert med CCMS er forbundet med entalpiendringen for dekarboneringsprosessen. Dette utgjør mengden energi som må tilføres for å drive reaksjonen motsatt vei slik at  $\text{CO}_2$  frigjøres. Det er dermed ønskelig med lavest mulig endring i entalpi ( $\Delta H$ ) for reaksjonen. Det vil være mulig å gjenbruke noe av varmen som tilføres, men om lag 60 % av tilført energi går tapt. [59]

Etttersom CCMS er en høytemperaturteknologi, og prosessene krever høye temperaturer for gå spontant er det hensiktsmessig å implementere en slik teknologi i industrier der prosessene allerede foregår ved høye temperaturer. Dette vil også være energibesparende i den grad allerede tilgjengelig energi (i form av varme) kan gjenbrukes.

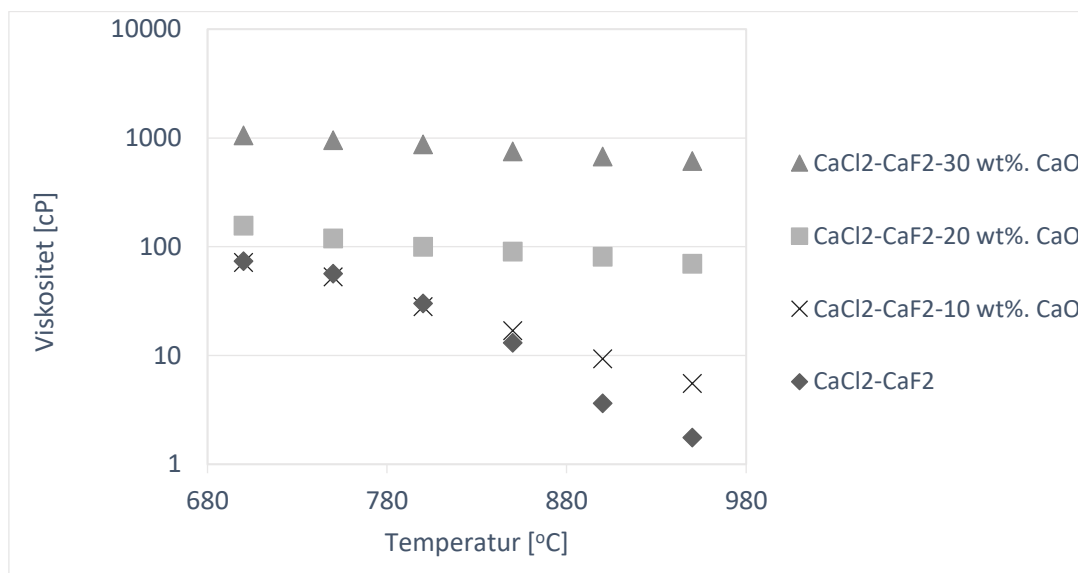
Karboniseringen av CaO i fast fase styres i hovedsak av kinetikk og diffusjon. [65] Studier utført av forhenværende stipendiat ved NMBU, Viktorija Tomkute, tyder på at karbonfangst i saltmelter har høyere  $\text{CO}_2$ -sorpsjonskapasitet enn tidligere rapportert fra Blamey et al. Figur 12 viser 12 sykluser (med 15 vekt% CaO) uten tegn på avtagende sorbentkapasitet, mens ved ordinær kalsiumlooping avtar massen av CaO-partiklene med over 35 % i løpet av de første 12 syklusene (jf. fig. 8). [38, 66, 67]



Figur 12. Syklisk absorpsjon/desorpsjon av  $\text{CO}_2$  i en saltmelte bestående av  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  (11.7/73.3 vekt%) med 15 vekt% CaO. Karbonering ble utført ved  $\sim 705$  °C (14 vol%  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ ) og avkarbonering ved  $\sim 945$  °C (100 %  $\text{N}_2$ ). [67]

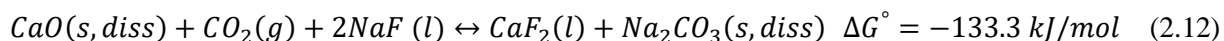
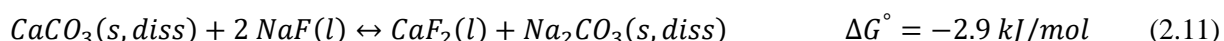
Tidligere studier utført på reaksjonskinetikk mellom CO<sub>2</sub> og CaO i saltmelter har vist at en eutektisk blanding<sup>9</sup> bestående av CaF<sub>2</sub> og CaCl<sub>2</sub> gir høyere sorpsjonskapasitet enn en smelte kun bestående av CaCl<sub>2</sub>. For 5.32 vekt% CaO i CaCl<sub>2</sub> ble det funnet at økende temperatur ga lavere total kapasitet og lavere reaksjonskinetikk, mens det motsatte ble observert for 15 vekt% CaO i CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Dersom det benyttes en smelte som er overmettet med oksid vil den aktive overflaten være lettere tilgjengelig for reaksjon med CO<sub>2</sub>. [57]

Ved å øke mengden CaO fra 5 til 20 vekt% i en slik smelte vil effektiviteten av karboneringen øke fra 56.6 til 78.5 %. Høy konsentrasjon av CaO i saltmelten vil føre til overmetning av CaO, dette gir økt viskositet og mulighet for «slurry-dannelse». En studie utført ved AGH University of Science and Technology i Krakow, Polen, viste at en saltsmelte bestående av CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> har lav viskositet. [68] Av figur 13 fremgår det at smeltas viskositeten øker med økende mengde CaO.



Figur 13. Viskositetsmålinger for systemet CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO, der viskositeten [cP] er gitt som funksjon av temperaturen [°C] for fire ulike konsentrasjoner av CaO. [68]

Ved å benytte en smelte tilsatt andre kjemikalier i tillegg til sorbenten, vil det være mulighet for sidereaksjoner som kan bidra til å øke prosessens effektivitet. Et eksempel på dette vises i likning 2.10 til 2.12.



<sup>9</sup> Blanding av to eller flere stoff med lavere smeltepunkt enn hvert av de rene stoffene og enhver annen sammensetning av stoffene.

Når  $\text{CaCO}_3$  dannes etter likning 2.10, reagerer det videre med et alkalimetallfluorid etter likning 2.11, slik at likevekten skyves mot høyre og gir totalreaksjonen vist i likning 2.12. Utbyttereaksjonen driver reaksjon 2.10 mot høyre, og bidrar til å gjøre dette til en svært effektiv prosess.

## 2.4 Hydrolyse i CCMS

Ordet hydrolyse kommer fra de greske ordene *hydro* og *lysis*, som direkte oversatt betyr vann og spalting. Hydrolyse er reaksjonen der vannmolekyler spaltes til H<sup>+</sup>-ioner og OH<sup>-</sup>-ioner, før videre reaksjon med andre ioner i løsningen. [69] Vannmolekylet er polart; oksygenet får en delvis negativ ladning, mens hydrogenene får en delvis positiv ladning.

I vandig løsning vil salter dissosiere og danne ioner. Avhengig av løselighetskonstanten, *K*, dissosierer saltene helt eller delvis. [54] Generelt kan hydrolyseaksjonen i vandige løsninger skrives som vist i likning 2.13.



Hydrolyse i vandige løsninger er ikke ekvivalent med hydrolyse i saltmelter, men saltsmeltens reaktivitet med vann er av vesentlig betydning for hvorvidt de aktuelle saltene kan benyttes i storskala CO<sub>2</sub>-fangst. Vanndamp i røykgassen kan føre til hydrolyse av saltsmelten, som igjen kan føre til dannelse av uønskede forbindelser. Ettersom den eutektiske blandingen består av CaCl<sub>2</sub> og CaF<sub>2</sub>, som begge er hygroskopiske salter, vil det være mulighet for dannelse av hydrogenklorid- og hydrogenfluoridgass under prosessen, etter likning 2.14.



der *A* er et jordalkalimetall og *X* et halid.

Generelt vil salter som består av et alkalimetallion eller jordalkalimetallion og den konjugerte basen til en sterk syre (f.eks. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> og NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ikke hydrolysere til noen særlig grad, og løsningene antas være nøytrale. [70] Hvorvidt en forbindelse vil hydrolysere eller ei, bestemmes ut fra forbindelses stabilitet. Forbindelser med lave bindingsenergier vil lettere hydrolysere. Nedover i en gruppe i periodesystemet vil bindingsenergiene avta, slik at også smeltepunktene avtar. Ettersom fluor er over klorid i periodesystemet vil fluorider ha høyere bindingsenergi enn klorider. Dette tilsier at fluorider vil hydrolysere i mindre grad enn klorider.

Hydrogenhalider er diatomiske uorganiske forbindelser med formel HX, der *X* er et halid. Hydrogenhalider er gasser som løst i vann gir syrer, kalt hydrohalidsyrer.

### 2.4.1 Hydrogenfluorid

Hydrogenfluorid (HF) er en fargeløs gass med stikkende lukt. Gassen er løselig i vann og danner flussyre i vandige løsninger (likn. 2.15). På tross av at HF er en svak syre er den svært reaktiv i gassform. Hydrogenfluoridgass vil i kontakt med hud, øyne eller slimhinner omdannes til flussyre og kan føre til meget alvorlige helseskader. [71] Utslipp av HF er derfor strengt regulert av utslippsgrenser i henhold til avfallsforskriften for forbrenning (tabell 2). [26]



Med  $pK_a = 3.2$  er HF, i motsetning til HCl og de andre hydrohalogensyrene, en svak syre. Dette har sammenheng med den sterke bindingen mellom hydrogen og fluor som gjør dissosiasjon mindre energetisk gunstig. Selv om flussyre er en svak syre er den svært korrosiv<sup>10</sup>.

Flussyre er en fargeløs, rykende væske, med kokepunkt på 20 °C. Den høye elektronegativiteten til fluor fører til sterke hydrogenbindinger mellom hydrogenfluoridmolekylene, dette gir flussyre mye høyere kokepunkt enn andre hydrogenhalider.

På verdensbasis produseres det årlig om lag  $10^6$  tonn flussyre. I produksjonen er det viktig å rense røykgassen slik at ikke spor av HF slipper ut i luften. [54] Mesteparten av flussyren som produseres kommersielt benyttes som utgangsmaterial for syntesen av andre kjemikalier som inneholder fluor. HF slippes blant annet ut ved produksjon av sement, aluminium og ved teglverk.

Termodynamisk modellering viser at hydrolyse av  $CaF_2$  (likn. 2.16) ikke er termodynamisk favorisert ved temperaturene som er aktuelle for CCMS (Vedlegg C, tabell 17).



Den positive endringen i Gibbs frie energi tilsier at hydrogenfluoridgass teoretisk sett ikke skal dannes i det temperaturintervallet som er aktuelt for CCMS.

<sup>10</sup> Av korrosjon; oksidasjon av metaller.

## 2.4.2 Hydrogenklorid

Hydrogenklorid (HCl) er et diatomisk molekyl, bestående av et hydrogenatom og et kloratom bundet sammen med en kovalent binding. Ettersom kloratomet har mye høyere elektronegativitet enn hydrogenatomet er bindingen mellom atomene polar, noe som fører til stort dipolmoment. Den høye polariteten gjør HCl svært løselig i polare løsemidler, blant annet i vann. Saltsyre er en sterk ikke-oksiderende syre som dannes når hydrogenkloridgass reagerer med vann (likn. 2.17).



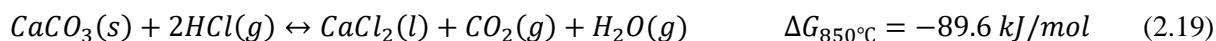
Den høye verdien av syrekonstanten,  $K_a$ , tilsier at HCl dissosierer tilnærmet fullstendig i vann, noe som gjør den til en sterk syre. Syreegenskapene til hydrogenklorid gjør at den danner en svært korrosiv gass, særlig med vanndamp til stede. Ved romtemperatur er HCl en fargeløs gass, som er svært vannløselig. Saltsyre er meget etsende og skadelig både for helsen og miljøet. [72]

I tillegg til å gi uønskede utslipp til miljøet har tidligere studier vist at innhold av HCl i røykgass kan endre effektiviteten av sorbenten ved Ca-looping. Ved hjelp av CaO-baserte sorbenter har det vist seg mulig å fjerne halider fra røykgass (likn. 2.18 og 2.19), dette kan tyde på at konsentrasjonen av halider påvirker karboneringsreaksjonen. [73] Noe som igjen indikerer at konsentrasjonen av CaO i smelten påvirker dannelsen av HCl.

Partanen et al. har vist at aktiviteten til kalkstein og dolomitt øker med økende innhold av fuktighet i røykgassen. Samme studie viser til mest effektiv sorpsjon av HCl ved bruk av dolomitt; den typen CaO som inneholder mest naturlig magnesiumoksid (MgO). [74]



$$\Delta H_{850^\circ C} = -181.5 \text{ kJ/mol}$$



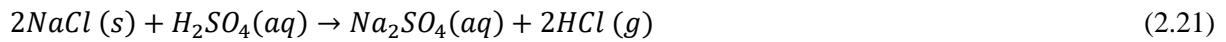
$$\Delta H_{850^\circ C} = -14.9 \text{ kJ/mol}$$

Kalsiumklorid utgjør hovedbestanddelen av saltsmelten som benyttes i CCMS, det vil dermed være store mengder CaCl<sub>2</sub> tilgjengelig for hydrolyse. Den positive endringen i Gibbs frie energi ved termodynamisk modellering av hydrolyse av kalsiumklorid tilsier at reaksjonen ikke vil være termodynamisk favorisert (likn. 2.20) (Vedlegg C, tabell 16).



$$\Delta G_{850^\circ C} = 94.8 \text{ kJ/mol}$$

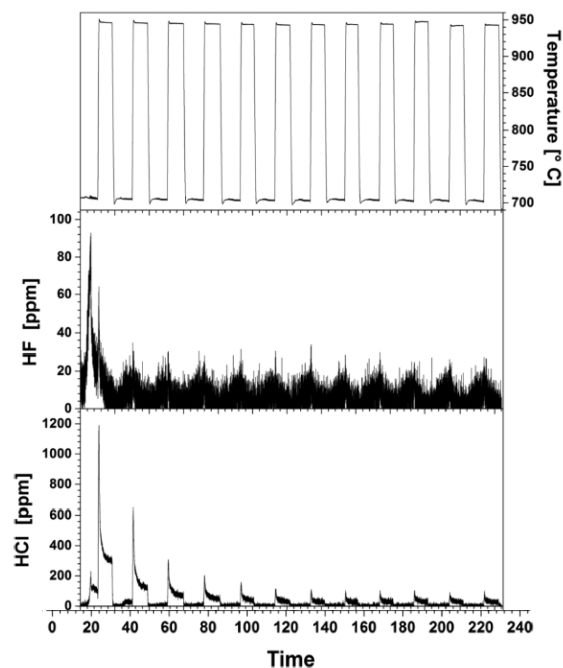
Den vanligste måten å fremstille hydrogenklorid på er ved oppvarming av natriumklorid med konsentrert svovelsyre, etter likn. 2.21.



Både hydrogenkloridgass og saltsyre er viktige kjemikalier i industri og teknologi, årlig brukes omtrent  $10^7$  tonn saltsyre på verdensbasis. HCl i gassform benyttes for det meste til produksjon av saltsyre, men er også en viktig reagens i flere industrielle prosesser, blant annet i hydroklorering av gummi og produksjon av polyvinylklorider. Hydrogenklorid benyttes også som katalysator blant annet ved isomerisering av alifatiske hydrokarboner. [54]

### 2.4.3 Tidligere studier

Tidligere studier utført i en smelte bestående av 15 vekt% CaO i  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  (13.8/86.2 vekt%) viser at dannelse av HCl og HF forekommer ved bruk av en simulert røykgass kun bestående av  $\text{N}_2$  og  $\text{CO}_2$ , uten vandamp til stede. Karboneringsreaksjonen ble utført ved 705 °C med 14 vol%  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ , mens dekarboneringsreaksjonen fant sted ved 945 °C under ren  $\text{N}_2$ . Av figur 14 fremgår det at den høyeste konsentrasjonen av HCl (1 160 ppm) ble observert under den første dekarboneringsreaksjonen. Etter fem fangstsykluser stabiliserte HCl-konsentrasjonen seg på ~40 ppm. Samme tendens ble funnet for dannelsen av HF. I løpet av den første dekarboneringsprosessen ble det dannet 90 ppm HF, mens denne verdien sank og stabiliserte seg ved ~14 ppm i løpet av den andre syklusen. [67]



Figur 14. Dannelse av HF og HCl i 12 absorpsjons- og desorpsjonssykluser med 15 vekt% CaO i eutektisk  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  (13.8/86.2 vekt%). Karboneringen ble utført ved 705 °C med 14 vol%  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$  og dekarboneringen ved 945 °C under ren  $\text{N}_2$ . [67]



I en studie utført på hydrolyse av smeltet CaCl<sub>2</sub> som en del av nikkelsegregeringsprosessen vises det til at hydrolyse av smeltet CaCl<sub>2</sub> forekommer ved tilførsel av fuktet nitrogen-gass. Reaksjonen ble studert ved temperaturer mellom 840 og 950 °C, med vanninnhold mellom 12 og 24 %. Økt temperatur og fuktighet i gassblandingen ga økt reaksjonshastighet. Resultatene viser dannelse av kalsiumoksid, og dermed også hydrogenklorid (likn. 2.20), ved temperaturer over 840 °C. Ved vanninnhold over 24 % (840 °C) ble i tillegg til dannelse av CaO, dannelse av kalsiumhydroksid Ca(OH)<sub>2</sub> observert. [75] Flere studier er gjort på samme type smelte og alle konkluderer med at hydrolyse av smeltet kalsiumklorid er en kompleks prosess grunnet dannelse av CaO, eller både CaO og Ca(OH)<sub>2</sub>. Hanf et al. viser også til at Ca(OH)<sub>2</sub> kan være stabil i smeltet CaCl<sub>2</sub> ettersom hydroksidet har lavere aktivitetskoeffisient i smelten når den er i likevekt med den fuktete gassen. Dette på tross av at dannelse av Ca(OH)<sub>2</sub> ikke favoriseres over ~570 °C. [76]

Kalsiumhydroksid kan også dannes som et resultat av hydrering av CaO (likn. 2.22).



Grunnet kalsiumoksidets affinitet til vann kan dannelse av kalsiumhydroksid forekomme i saltsmelten. Studier utført av Lin et al. har vist at karbonering av faste CaO-partikler via dannelse av hydroksid har ført til økt sorbentreaktivitet. [77] Hydrering av fast CaO har også blitt benyttet for å regenerere brukt sorbent. Dette er imidlertid forbundet med at partiklene utsettes for økt mekanisk stress som gjør partiklene mer utsatt for slitasje. [27]

### 2.4.4 Aktiviteter og likevekter

Aktivitet er et relativt begrep som beskriver hvor aktivt et stoff er ved en gitt tilstand sammenliknet med aktiviteten ved standardtilstand. Generelt avhenger aktiviteten til en forbindelse av enhver faktor som kan endre forbindelsens kjemiske potensial,  $\mu$ . Slike faktorer kan være temperatur, trykk og interaksjoner med andre forbindelser. Sammenhengen mellom aktiviteten,  $a_Z$ , til en forbindelse,  $Z$ , og den molare konsentrasjonen,  $[Z]$ , og partialtrykket,  $p_Z$ , er gitt ved likning 2.23.

$$a_Z = \gamma_Z[Z] = \gamma_Z p_Z \quad (2.23)$$

der  $\gamma_Z$  er en benevningsløs konstant kalt aktivitetskoeffisienten. Aktivitetskoeffisienten, og dermed også aktiviteten til  $Z$  endres med endring i ionestyrken til løsningen. Aktivitetskoeffisienten til en forbindelse kan anses som et mål på hvor effektivt denne forbindelsen påvirker likevekten den er en del av og benyttes for å korrigere for interaksjoner mellom ulike molekyler i en blanding av stoffer. For ideelle blandinger og svært fortynnede løsninger med lav ionestyrke, vil ionene ha liten innvirkning på hverandre og det vil være få interaksjoner mellom molekylerne. Under disse forholdene antas  $\gamma_Z = 1$ . Dette medfører at ved lave konsentrasjoner vil  $a_Z$  være tilnærmet lik  $[Z]$ . Med økende ionestyrke vil et ion i større grad bli påvirket av nærliggende ioner. Dette resulterer i at ionet i mindre grad påvirker den kjemiske likevekten. I slike tilfeller vil aktivitetskoeffisienten være mindre enn 1. [78]

Ideelle gasser består av punktmasser, uten egenvolum, som ikke interagerer med hverandre. I reelle gasser har molekylerne egenvolum og kan vekselvirke med andre molekyler ved hjelp av van der Waalske interaksjoner. Ved lavt trykk antas alle gasser å følge den ideelle gassloven (likn. 2.24) der  $P$  er trykket,  $V$  er gassens volum,  $n$  er antall mol,  $R$  er den universelle gasskonstanten og  $T$  er temperaturen.

$$PV = nRT \quad (2.24)$$

Likevektsuttrykket til en kjemisk reaksjon gir sammenhengen mellom aktiviteten til produkter og reaktanter i en kjemisk likevekt (likn. 2.25), og skrives generelt på formen vist i likning 2.26.



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.26)$$

Rene væsker har aktivitet tilnærmet lik 1, også for faste stoffer og stoffer ved eller over løselighetsgrensen antas aktiviteten å være lik 1. Ved lave konsentrasjoner kan aktiviteten til et oppløst

stoff tilnærmes forholdet mellom stoffets konsentrasjon og standardkonsentrasjon. Dette medfører at forenklingen i likning 2.27 kan gjøres.

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2.27)$$

Den termodynamiske likevektskonstanten,  $K$ , er spesifikk for enhver reaksjon, og vil variere med temperatur. Av likning 2.28 fremgår sammenhengen mellom Gibbs frie energi ( $\Delta G$ ) og likevektskonstanten for ideelle gasser.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (2.28)$$

Aktiviteten til faste stoffer og væsker avhenger i svært liten grad av trykk ettersom det molare volumet typisk er lavt. For gasser kan derimot aktiviteten anses som det effektive partialtrykket. Dette har også i stor grad å gjøre med entropien til de ulike stoffene. For en blanding bestående av gasser ved lavt trykk er aktiviteten lik forholdet mellom gassens partialtrykk og standardtrykk. Vanligvis settes standardtrykket lik 1 atm slik at aktiviteten er lik partialtrykket. Likning 2.23 tilsier at likevektsuttrykket,  $K_p$ , for en likevekt kun bestående av gasser kan uttrykkes som vist i likning 2.29.

$$K_p = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} \quad (2.29)$$

der partialtrykkene,  $P$ , er gitt i atm.

Over væskeflaten i saltmelten vil det dannes et damptrykk. Fra Raoult's lov fremgår det at partialdamptrykket til hver enkelt komponent i en ideell blanding av væsker er lik damptrykket til den rene komponenten multiplisert med molfraksjonen i blandingen. Saltmelten benyttet i denne studien er ikke en ideell blanding, men for å få en indikasjon på størrelsesordenen for dannelsen av HX kan man anta at smelten oppfører seg som en ideell blanding.

Det svært høye smeltepunktet til CaO gjør at CaO under løselighetsgrensen vil forekomme som dissosierte partikler i smelten. I konsentrasjoner over løselighetsgrensen vil oksidet forekomme som faste partikler i en «slurry». En studie utført på CaO-løselighet og aktivitetskoeffisienter i ekvimolare saltmelter bestående av CaCl<sub>2</sub> – X, der X = 0, NaCl, KCl, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> eller LiCl, viste at løseligheten av CaO i de binære systemene er mindre enn i ren CaCl<sub>2</sub> og at aktivitetskoeffisienten var større enn 1. Løseligheten av CaO økte med økende temperatur for alle saltene i studien. Aktivitetskoeffisienten var avtagende med økende temperatur. [79]

### 2.4.5 Beregning av teoretiske konsentrasjoner

Ved hjelp av likevektskonstanten, hentet fra HSC Chemistry [64], er det mulig å beregne den teoretiske konsentrasjonen av HCl og HF som dannes under hydrolyse ved ulike temperaturer. Ettersom prosessen finner sted ved atmosfærisk trykk antas gassene å følge den ideelle gassloven. Dette medfører at gassenes partialtrykk kan antas lik konsentrasjonen.

Hydrolysereaksjonen i likning 2.30 gir likevektsuttrykket i 2.31.



der  $X = F, Cl$

$$K = \frac{a_{CaO}^2 \cdot a_{HX}}{a_{CaX_2} \cdot a_{H_2O}} \quad (2.31)$$

Ved å kombinere likning 2.23, 2.28 og 2.31 får man uttrykket gitt i følgende likning:

$$\frac{\gamma_{HX}[HX]^2 \cdot \gamma_{CaO}[CaO]}{\gamma_{CaX_2}[CaX_2] \cdot \gamma_{H_2O}[H_2O]} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (2.32)$$

Med utgangspunkt i likevektsuttrykket for hydrolysereaksjonen (likn. 2.31 eller 2.32) kan konsentrasjonen av hhv. HCl og HF beregnes.

## 2.5 Svoveldioksid

Svoveldioksid er en fargeløs, vannløselig gass som dannes ved forbrenning av stoffer som inneholder svovel (likn. 2.33), i hovedsak olje og kull, men også ved en rekke industriprosesser.



Store mengder kalsiumsulfat ( $CaSO_4$ ) finnes i naturen i form av mineralet gips ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), og i mindre grad som vannfritt anhydritt. Kalsiumsulfat er en av hovedkomponentene i produksjonen av svovelsyre (likn. 2.34).

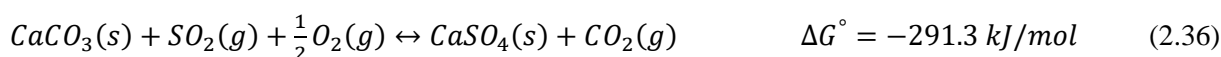


Grunnet den høye vannløseligheten til SO<sub>2</sub>, blir gassen lett tatt opp i de øvre luftveier og kan føre til uønskede helseeffekter. Utslipp av SO<sub>2</sub> er derfor strengt regulert. Industri og bergverk er den største kilden til SO<sub>2</sub>-utslipp i Norge med nesten 73 % av det totale utslippet. Mellom 1994 og 2015 ble det totale utslippet av SO<sub>2</sub> til luft i Norge mer enn halvert. Denne reduksjonen skyldes strengere restriksjoner for innhold av svoveldioksid i ulike oljeprodukter, innføring av svovelavgift, samt nedleggelse av industri. Gjennom Gøteborgprotokollen har Norge forpliktet seg til et utslipp på maksimalt 21 000 tonn innen 2020, et krav som ble innfridd allerede i 2006. [80]

En av utfordringene knyttet til fangstkapasiteten til CaO-sorbenter i fastfase Ca-looping er konkurrerende kjemiske reaksjoner mellom CaO og forurensninger i røykgassen, noe som igjen kan føre til redusert kapasitet til å absorbere CO<sub>2</sub>. Ved kullkraftverk er særlig interfererende svovel (konsentrasjoner opp mot 8 vekt%) en utfordring. CaO har svært stor affinitet for SO<sub>2</sub> og vil under oksiderende forhold (som det oftest er ved PCC) danne CaSO<sub>4</sub>, enten ved indirekte (likn 2.35) eller direkte sulfatering<sup>11</sup> (likn 2.36). [81]



$$\Delta H^\circ = -502 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ = -324 \text{ kJ/mol}$$

<sup>11</sup> Reaksjon der estere eller salter av sulfater dannes.

Sulfatering har også vist seg å skape problemer grunnet tetting av porene ved dannelse av et blokkerende lag av  $\text{CaSO}_4$  rundt partikkelen, dette fører til at oksidet ikke lenger er like tilgjengelig for reaksjon med  $\text{CO}_2$  (likn. 2.35 og 2.36). [66] Regenerering av  $\text{CaO}$  fra  $\text{CaSO}_4$  er mulig, men vil kreve svært høye temperaturer ( $\geq 1665$  °C) hvilket betyr at denne  $\text{CaO}$ -sorbentkapasiteten i praksis er oppbrukt. [64, 82] På tross av kvalitetstap, kan dette være en metode for å fjerne  $\text{SO}_2$  fra røykgassen samtidig som  $\text{CO}_2$  fjernes, på den måten vil det ikke være nødvendig med et separat steg for fjerning av svovel fra røykgassen. Den høye affiniteten  $\text{CaO}$  fra kalkstein har til  $\text{SO}_2$  har gjort  $\text{CaO}$  vanlig å bruke som sorbent for  $\text{SO}_2$  i industrien. [83, 84]

Det at kalsiumlooping kan utføres på røykgass som inneholder  $\text{SO}_2$  gjør at et egnet trinn med desulfurering av gassen ikke er nødvendig, slik at  $\text{SO}_2$  kan fjernes samtidig som  $\text{CO}_2$ . Arias et al. viser til resultater der CFB-karbonatorer fungerer bra som desulfureringsenheter og der fangst av  $\text{SO}_2$  har en effektivitet over 0.95. Ved typisk  $\text{CO}_2$ -fangsteffektivitet, rundt 0.8, vil dermed all  $\text{SO}_2$  i røykgassen fjernes. [85] Absorpsjonskapasiteten for  $\text{SO}_2$  har vist seg å være høyere for  $\text{CaO}$  som har vært gjennom mange sykluser enn for fersk kalsinert kalkstein, dette ettersom sintring av sorbentpartiklene fører til åpning av porene. Flere studier har vist at  $\text{SO}_2$  har negativ effekt på sorbentens  $\text{CO}_2$ -bærekapasitet grunnet den i praksis irreversible sulfateringsreaksjonen mellom  $\text{CaO}$  og  $\text{SO}_2$ , dette kan imidlertid bli kompensert for ved å tilsette fersk sorbent. [85-87] Hvorvidt tilstedeværelse av  $\text{SO}_2$  har innvirkning på sorbentslitasje er det delte meninger om, Jia et al. mener at  $\text{SO}_2$  kan redusere slitasjen under  $\text{CO}_2$ -fangst i CFB-reaktorer, og viser til resultater der mesteparten av slitasjen skjer under de først syklusene. [88] Coppola et al. har på den annen side resultater som tilsier at  $\text{SO}_2$  ikke har innvirkning på partikkelslitasjen. [89]

Ved konvensjonell kullforbrenning kan indirekte sulfatering forekomme, men sulfateringseffektiviteten er vanligvis lav grunnet sintring av sorbenten. Dersom partialtrykket av  $\text{CO}_2$  er høyere enn trykket ved likevekt, som ved oxyfuel forbrenning eller kullforbrenning med høyt trykk, vil kalsineringsreaksjonen «hemmes» og kalksteinen gjennomgår en direkte sulfateringsreaksjon. Direkte sulfatering ( $\text{CaCO}_3\text{-SO}_2$ ) fører til større grad av sulfatering enn indirekte sulfatering ( $\text{CaO-SO}_2$ ), dette fordi mot-diffusjon av  $\text{CO}_2$  dannet under den direkte sulfateringen danner et porøst lag med mindre diffusjonsresistans enn det ikke-porøse laget som dannes under  $\text{CaO-SO}_2$ -sulfateringsreaksjonen. [81]

Saltsmeltens reaksjon med svoveldioksid er en av reaksjonene som studeres nærmere i denne oppgaven.

## 2.6 Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi (FTIR)

Infrarød stråling, også kalt varmestråling, er elektromagnetisk stråling med bølglengder mellom 740 nm og 1 mm.

### 2.6.1 Virkemåte

Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi (FTIR) er en ikke-destruktiv optisk spektroskopimetode som kan benyttes både ved kvantitativ og kvalitativ bestemmelse av en prøve. Spektroskopi er fellesbetegnelsen på analysemetodene som benyttes for å studere atomer og molekyler ved hjelp av spektrene de danner når de interagerer med lys. [90]

Spektroskopi tar utgangspunkt i at lysets egenskaper endres avhengig av bølglengde når lys interagerer med fast stoff, væsker eller gasser, dette vil gjenspeile materialets fysiske egenskaper. Når en infrarød stråle sendes gjennom en prøve blir strålingen enten absorbert eller transmittert. Hvorvidt det ene eller andre skjer avhenger av frekvensen til strålingen, samt strukturen til molekylene i prøven. IR-stråling eksiterer enkelte molekylgrupper/atomer, noe som fører til vibrasjoner ved bestemte bølglengder. Når et molekyl absorberer infrarødt lys skjer endringen i energi på bakgrunn av vibrasjoner eller rotasjoner i molekylet. Den enkleste formen for bindingsvibrasjon er at bindingen mellom to atomer strekkes. [91]

Infrarød spektroskopi baseres på molekylvibrasjoner som skyldes svingningene fra molekylære dipoler<sup>12</sup>. For at et molekyl skal være IR-aktivt må det skje en nettoendring i dipolmoment som resultat av vibrasjons- eller rotasjonsbevegelse. Symmetriske molekyler, som N<sub>2</sub>, vil ikke endre dipolmoment, og vil dermed heller ikke være synlig i et IR-spekter. Bindingene i et molekyl har karakteristiske vibrasjonsmønstre avhengig av hvilke atomer som er med i bindingen, antall bindinger og retningen til bindingene sammenliknet med resten av molekylet. Et hvert molekyl, bortsett fra enantiomerer<sup>13</sup>, har forskjellige molekylvibrasjoner. Et IR-spekter av et spesifikt molekyl er dermed unikt for akkurat dette molekylet, og kan derfor benyttes for å identifisere det aktuelle molekylet. [92]

Når infrarød stråling sendes gjennom en prøve vil energi tilsvarende transisjonsenergien til molekylene absorberes av prøven, mens resten transmitteres. Dette gir et signal til detektoren som konverterer signalet til et spekter som kan sammenliknes med prøvens «molekylære fingeravtrykk». I og med at

---

<sup>12</sup> Molekyl der atomene trekker ulikt på elektronene grunnet ulik elektronegativitet. Den ene enden av molekylet blir svakt positivt ladet, mens den andre blir svakt negativt ladet, dette resulterer i et molekyl med ujevn ladningsfordeling.

<sup>13</sup> Én av to isomere som er speilbilde av den andre.

hvert molekyl har sitt spesifikke «fingeravtrykk» kan man avgjøre hvilke typer molekyler prøven inneholder.

Ved å benytte fouriertransformasjon konverteres signalet fra detektoren til et spekter som kan tolkes. En infrarødkilde sender ut stråling i hele instrumentets frekvensområde, typisk fra 4 000 til 400  $\text{cm}^{-1}$ . Laserstrålen splittes i to stråler med lik intensitet. Den ene strålen har lenger bane enn den andre. Ved rekombinasjon av de to strålene dannes et interferensmønster som er summen av alle interferensmønstrene hver bølgelengde i strålen danner. Ved å systematisk endre differansen mellom de to banene endres også interferensmønstrene og danner et detekterbart signal med varierende optisk bandedifferanse, som endres ved selektiv absorpsjon av prøven ved enkelte frekvenser. Dette mønsteret kalles interferogram, ved hjelp av fouriertransformasjon gjøres interferogrammet om til et plott av absorpsjon mot bølgelengde [93].

Transmittans ( $T$ ) defineres som forholdet mellom mengden lys prøven transmitterer ( $I$ ) og mengden lys som kommer inn i prøven ( $I_0$ ) ved en gitt bølgelengde ( $\lambda$ ). Sammenhengen mellom transmittans og absorbans ( $A$ ) fremgår av likning 2.37.

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (2.37)$$

## 2.6.2 Oppbygning

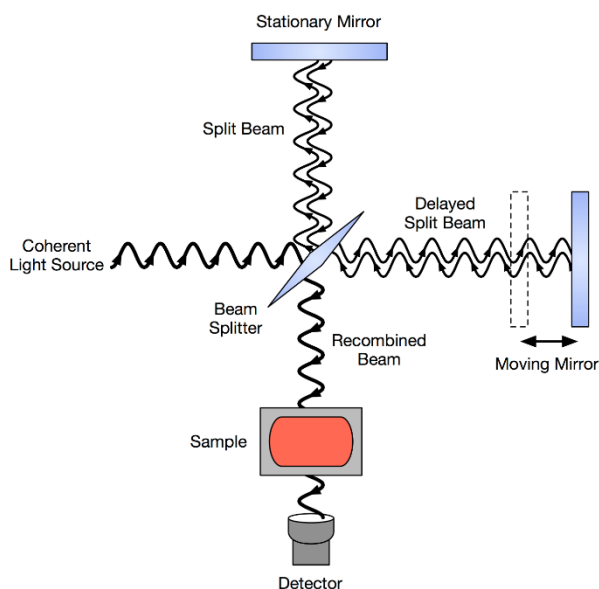
FTIR baseres ofte på et Michelson interferometer. Interferometeret består av en strålesplitter og to speil, der det ene er fiksert, mens det andre beveger seg fram og tilbake. Strålene fra IR-kilden treffer strålesplittet, der strålene splittes ettersom strålesplittet er laget av et material som delvis transmitterer og delvis reflekterer strålingen. Deler av strålen går til det fikserte speilet, mens resten går til speilet i bevegelse. Strålene reflekteres fra speilene tilbake til strålesplittet der de rekombineres og danner et interferensmønster før den går videre til detektoren. Ettersom kun det ene speilet er i bevegelse vil det oppstå interferens når de to strålene rekombineres. Siden speilet i bevegelse hele tiden endrer avstand fra strålesplittet vil også interferensen endres, og et faseskift skapes. Interferometeret produserer interfererende signal som inneholder spektralinformasjon generert etter strålen passerte prøven. Repeterende interferenssignaler produseres og måles som funksjon av optisk bandedifferanse av detektoren. Signalet fra detektoren sendes til pcen der det konverteres ved hjelp av fouriertransformasjon. [94]

Dersom prøven som skal analyseres er i gassform blir prøveholderen (fig. 15) erstattet med en gasscelle. Gasscellens banelengde bestemmes avhengig av hva som skal analyseres. Infrarød stråling sendes inn



og fokuseres i cellen der strålingen videre passerer mellom parede speil, vekselvis divergerende og fokuserende. I en 2 meter gasscelle passerer lyset 20 ganger. Vanligvis blir gasscellen varmet slik at strålingsenergi vil varme luften i cellen slik at muligheten for kondensasjon på vinduene i gasscellen minimeres. [95]

I figur 15 vises en forenklet skisse av et Michelson interferometer. I stedet for prøveholderen benyttes en gasscelle under forsøkene i denne oppgaven. I figur 30 (Vedlegg A.2) vises en skisse av et typisk FTIR-instrument.



Figur 15. Forenklet skisse av et Michelson interferometer. Dersom gasser skal analyseres byttes prøveholderen (her markert som «sample») ut med en gasscelle. [96]

Prøvesamlingen starter med å ta et bakgrunnsspekter. Bakgrunnsspekteret måler systemets respons uten prøve til stede. Bakgrunnen korrigerer for elementer i prøvedataene som skyldes instrument og/eller omgivelser. Bakgrunnsspekteret gir informasjon om «output» fra IR-kilden, responsen fra detektoren, atmosfæriske gasser som ikke er «flushet» ut fra systemet og andre eventuelle karakteristikker fra instrumentet. Når prøve tilsettes gasscellen vil spekteret både ha informasjon fra prøven og systemet (bakgrunnen). Bakgrunnsspekteret trekkes deretter fra prøvespekteret slik at sluttspekteret kun inneholder informasjon om prøven. [95]

## 3 EKSPERIMENTELT

### 3.1 Hensikt

På bakgrunn av tidligere studier utført av saltsmeltegruppen ved NMBU er det funnet svært lovende resultater ved bruk av saltsmelte teknologi for fangst av  $\text{CO}_2$  fra røykgass. [5, 6, 97] Før denne teknologien kan utvikles videre er det imidlertid flere områder som må undersøkes nærmere.

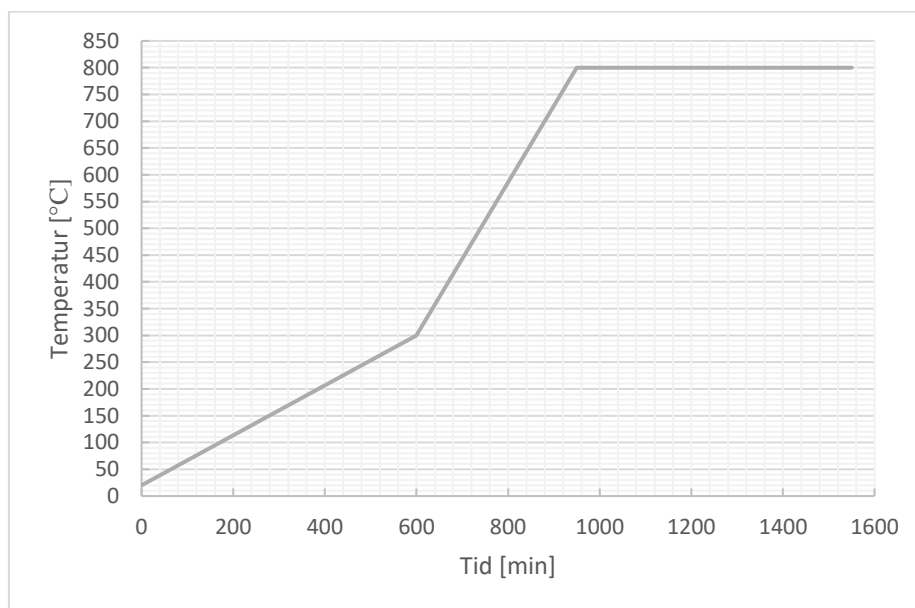
Et av de viktigste spørsmålene er hvorvidt saltsmelten hydrolyserer dersom vann er til stede i røykgassen og om dette resulterer i utslipp av uønskede gasser. Hovedmålet med det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven er derfor å studere saltsmeltens reaktivitet mot vann.

### 3.2 Hydrolyseforsøk

#### 3.2.1 Forarbeid

Forarbeidet bestod i hovedsak av tørking av salt. Vannfritt  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (kalsiumklorid dihydrat) og  $\text{CaF}_2$  (analytisk renhet) ble benyttet som utgangsmateriale (for spesifikasjoner se tabell 5).

For å fjerne det krystallinske vannet ble  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tørket i en rørovn under inert atmosfære (Ar) med utgangspunkt i prosedyren beskrevet av Freidina & Frey. [98] Temperaturforløpet fremgår av figur 16.



Figur 16. Grafen viser det nøyaktige temperaturforløpet ved tørking av  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  med temperatur [°C] mot tid [min].

180.00 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ble veid ut før tørking. Ettersom innholdet av vann i kalsiumklorid dihydrat er kjent (0.245 vekt%) kan grad av tørking bestemmes. For å forsikre at kalsiumklorid dihydratet var tilstrekkelig tørket ble massetapet beregnet (tabell 4).

Mengden vann som er tørket bort beregnes etter formel 3.1.

$$\%H_2O \text{ tørket bort} = \frac{m(\text{CaCl}_2 \cdot 2H_2O) \text{ før} - m(\text{CaCl}_2) \text{ etter}}{m(\text{CaCl}_2 \cdot 2H_2O) \text{ før}} \quad (3.1)$$

der  $m$  er masse og  $Mm$  er molar masse.

Tabell 4. Masse [g] av CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O før og etter tørkeprosedyre, samt massetapet [vekt%] etter tørking for de ulike forsøkene.

<b>Tørking nr.</b>	<b>Masse CaCl<sub>2</sub>· 2H<sub>2</sub>O [g] før tørking</b>	<b>Masse CaCl<sub>2</sub> [g] etter tørking</b>	<b>Massetap [vekt%]</b>
1	180.00	136.70	0.24
2	180.00	137.00	0.24
3	180.00	137.70	0.24
4	180.00	131.40	0.27
5	180.00	137.00	0.24
6	180.00	138.00	0.23
7	180.00	136.90	0.24
8	180.00	135.20	0.25

I tørkingene der beregnede massetap var høyere enn 24.5 % ble det observert små mengder avdrevet salt i rørovnene. Dette fenomenet kan skyldes turbulens eller for rask oppvarming slik at saltpartikler har drevet med vanddampen. Ettersom denne avdrivningen førte til relativt små massetap ble det tørkede saltet benyttet i videre forsøk.

For å fjerne eventuelle spor av vann i CaO og CaF<sub>2</sub> ble kjemikaliene glødet i muffelovn (Thermconcept, Furnace KC 128/13 NB) i 3 timer ved hhv. 850 °C og 1000 °C (innstilt vha Bentrup TC 507). Deretter ble de oppbevart i tørkeskap ved 300 °C fram til bruk. Ferdig tørket CaCl<sub>2</sub> ble også oppbevart i tørkeskap ved 300 °C.

### 3.2.2 Kjemikalie- og gassspesifikasjoner

Av tabell 5 fremgår spesifikasjonene til de ulike kjemikaliene benyttet i det eksperimentelle arbeidet. Alle kjemikaliene er levert av Sigma-Aldrich, bortsett fra kalsiumklorid dihydrat som er levert av VWR.

Tabell 5. Kjemikaliene som ble benyttet. Informasjonen er hentet fra de respektive kjemikalienes datablader og CRC Handbook of Chemistry and Physics. [99-102]

	CAS-nr. EC-nr.	Produkt- nummer	Kvalitet	Molekylvekt [g/mol]	Tetthet v/25°C [g/cm <sup>3</sup> ]	Smelte- punkt [°C]	Koke- punkt [°C]
<b>CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	10035-04-8 233-140-8	22317.320	Normapur, min 99%	147.01	0.835	176	-
<b>CaF<sub>2</sub></b>	7789-75-5 232-188-7	01123	Puriss, ≥99.9%	78.07	3.18	1423	Ca. 2500
<b>CaO</b>	1305-78-8 215-138-9	12047	Puriss	56.08	3.3	2614	2850

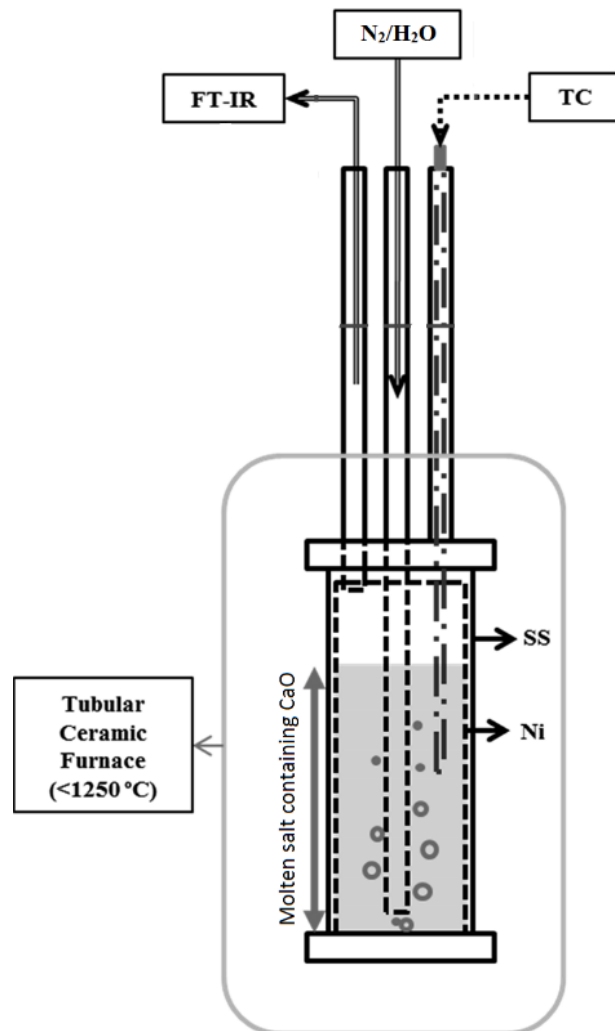
Tabell 6 viser en oversikt over de ulike gassene benyttet under det eksperimentelle arbeidet. Begge gassene er levert av AGA AS i flasker på 50 liter.

Tabell 6. Spesifikasjonene til de ulike gassene som ble benyttet under det eksperimentelle arbeidet. Informasjonen er hentet fra gassenes sikkerhetsdatablader. [103, 104]

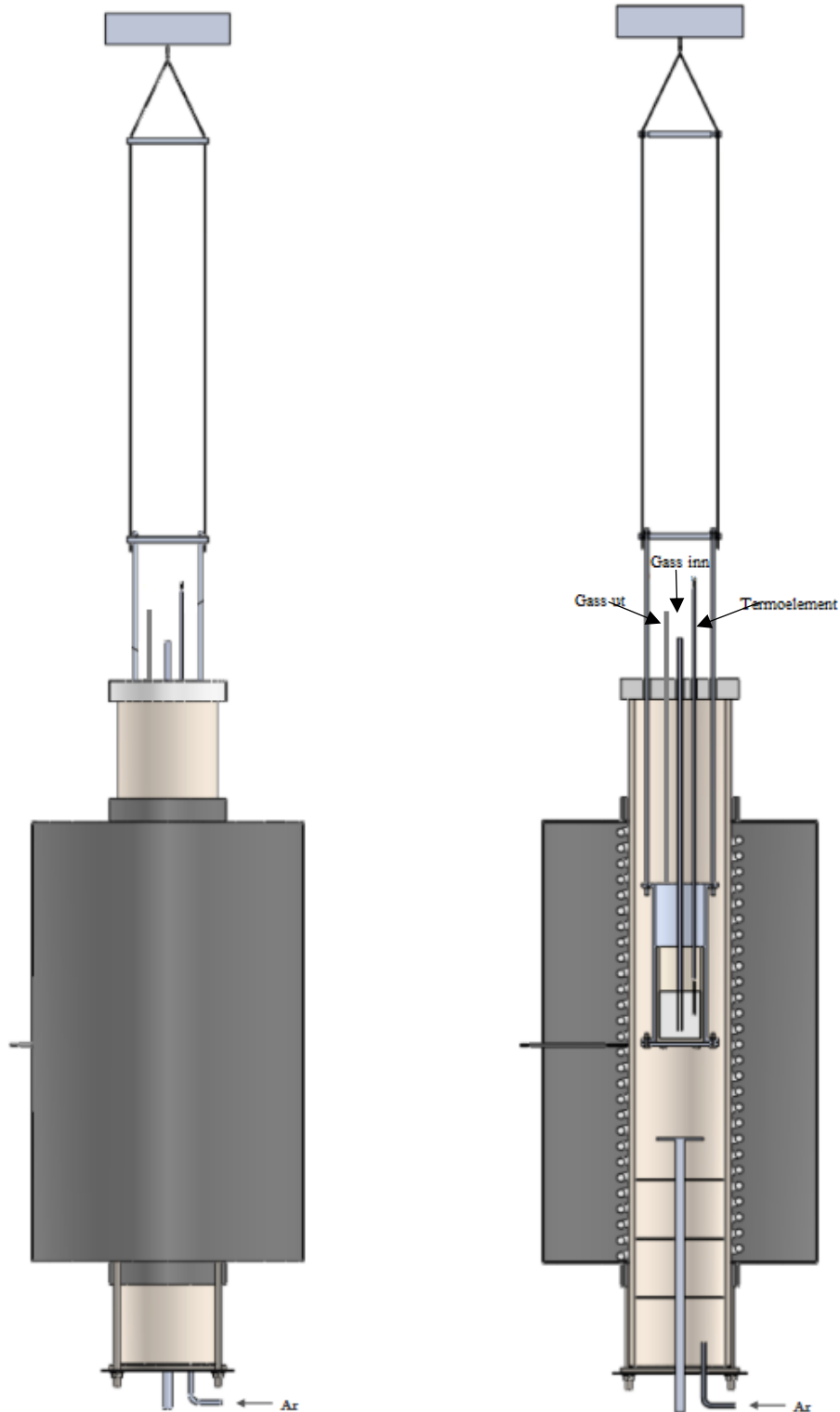
	Kvalitet	Renhet	Annet
<b>Ar, argon</b>	4.0	99.990%	
<b>N<sub>2</sub>, nitrogen</b>	Instrument 5.0	≥ 99.999%	H <sub>2</sub> O ≤ 3 ppm, O <sub>2</sub> ≤ 3 ppm, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 1 ppm

### 3.2.3 Eksperimentelt oppsett

Åpne elektriske rørovnere (<1250 °C) ble benyttet under alle forsøkene. For å sikre inert atmosfære i ovnen ble Ar (g) tilført i bunnen av ovnen, dette bidrar til å forhindre at de hygroskopiske saltene trekker til seg vann, samt oksidasjon av stålhylsen. For å hindre varmetap og sikre jevn temperatur i ovnen ble mineralull og varmeisolerende keramikk, tilpasset oppsettet, benyttet. En skjematisk oversikt over reaktorkammeret vises i figur 17. En mer detaljert skisse av den keramiske rørovnere og forsøksoppsettet fremgår av figur 18. Temperaturen i ovnen reguleres vha. et termoelement (K-type, NiCr-NiAl, ±2.5 °C) koblet til en regulator (Eurotherm, ¼ DIN 3204) der innstilling av settpunkt skjer manuelt.



Figur 17. Skjematisk oversikt over reaktorkammeret i det eksperimentelle oppsettet. Viser rør til hhv. gass ut (FTIR), gass inn (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) og termoelement (TC). Den indre digelen, samt gassrør inn, er lagd av nikkel (Ni), mens ytterhylsen er av rustfritt stål (SS). [6]



Figur 18. Skisse over den keramiske røroven, samt reaktorens plassering inne i ovnen. Reaktoren henger fritt inne i ovnen. Inertgass (Ar) tilføres fra bunnen. På venstre side observeres temperatursensoren (K-element) som er koblet til ovnens regulator. [97]

## Hydrolyseforsøk

En lukket ett-kammers reaktor av rustfritt stål hengende fritt i oppsettet ble benyttet (fig. 18). Inne i reaktoren ble digelen av nikkel (figur 29, Vedlegg A.1) med salt plassert. Isolerende filt (Superwool 607 Paper, 2 mm) ble benyttet mellom reaktorhylsen og lokket, samt mellom hylsen og bunnen for å forsikre at reaktoren ble tett. Som det fremgår av figur 18 er det tre åpninger i reaktorlokket, et for gass ut, gass inn, samt til termoelementet. Temperaturen i smelten ble målt med et type S termoelement (Pt10%Rh-Pt,  $\pm 1.5$  °C).

Gassen ble ført i rør (PTFE, 4×6 mm) fra gassflaske til smelte og videre til analyse i FTIR. For å hindre kondensasjon i rørene ble båndformede varmeelementer, (H 900°C, Tyco Thermal Controls GmbH) pakket rundt rørene. Temperaturregulatorene (RD1000, Shimaden Co., Ltd.) ble innstilt på 170 °C, K-type termoelementer (NiCr-NiAl,  $\pm 2.5$  °C) ble benyttet som temperatursensorer langs rørene.

En simulert røykgass bestående av nitrogengass (~90 vol%) og vanndamp (~10 vol%) ble benyttet i forsøkene. For å fukte gassen inn i reaktoren ble en erlenmeyerkolbe med innsats til gassvaskeflaske benyttet. Nitrogengass ble boblet i avionisert vann (ELGASTAT OPTIMA,  $\leq 15$  M $\Omega$ -cm) som holdt 46 °C, kontrollert vha. en varmeplate (VWR Advanced VMS-C7). Temperaturen ble målt med et type K termoelement festet på utsiden av kolben med aluminiumsteip. Den fuktete gassen ble deretter ført inn i reaktorhylsen.

Gassblandingen ble ført gjennom et elektrostatiske filter (~8.50 kV) før analyse i spektrometeret. Hensikten med dette var å fjerne eventuell forurensning slik at gassen var så ren som mulig før analyse. Dette både for å forbedre analyseresultatene og for å unngå skade på instrumentet. Prinsippet bak elektrostatiske filter er å skape et elektrostatiske felt ved hjelp av høy spenning. Dette gjør at eventuelle partikler ioniseres og skilles på bakgrunn av forskjellig ladning, slik at gassen kommer ut fri for partikler. Partiklene i gassen får ladning ved hjelp av en koronautlading, de ladede partiklene tiltrekkes den jordede veggen der de nøytraliseres og blir liggende. Det elektrostatiske filteret består av en indre, jordet sylinder av rustfritt stål, samt en ytre sylinder av polyoksymetylen (POM). Gjennom midten av sylinderen går en tråd av rustfritt stål som kobles til en høyspentkilde (Spellman SL300) og fungerer som utladningselektrode. Ståltråden er videre koblet til likestrømkilden med høy spenning. Elektroden avgir elektroner som fester seg til partiklene som dermed tiltrekkes av den positivt ladede sylinderen. I kontakt med sylinderen avgir partiklene ladningen sin og fester seg til overflaten der det etter hvert dannes et lag med partikler. [105, 106] Etter hvert forsøk må elektrostatiske filteret åpnes og rengjøres.

Et Nicolet 6700 FTIR spektrometer (Thermo Scientific) med en 2 m gasscelle (for spesifikasjoner se tabell 13, Vedlegg A.2) ble benyttet til analyse av gassen ut av reaktoren. Før bruk ble gasscellen varmet

opp til 120 °C i minst 24 timer ved hjelp av en Digi-Sense Temperature Controller (Eutech Instruments Pte Ltd.). I tillegg ble gasscellen flushet med N<sub>2</sub> (0.7 l/min) i minst 30 minutter før analysen startet.

### Analysemetoder FTIR

Spekterbiblioteket i programvaren OMNIC Software Suite (Thermo Scientific) ble benyttet til identifisering av de aktuelle stoffene. Analysemetoden FireScience er konfigurert til å analysere giftige gasser fra forbrenning. For videre spesifikasjoner se tabell 14 (Vedlegg A.2). [107]

### 3.2.4 Utførelse

Eutektiske blandinger av CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> (13.8 vekt% CaF<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub>) [6] ble tillaget i digler av nikkel til en total smeltehøyde ~ 6 cm, tilsvarende massene i tabell 7. Forsøk ble utført med tre ulike mengder CaO tilsatt; 0, 5 og 10 vekt%. I realiteten er det ikke aktuelt med en saltsmelte uten oksid, men forsøk uten oksid er gjort i dette arbeidet for å bedre innsikten i oksidets påvirkning av hydrolysereaksjonen.

Alle forsøk ble utført både uten og med vann. Forsøk først uten, deretter med vann, ble utført med hhv. 0, 5 og 10 vekt% CaO tilsatt. Seriene med 5 og 10 vekt% CaO ble utført i tre paralleller, mens to paralleller ble gjort med 0 vekt%.

Tabell 7. Oversikt over komponentene i hvert enkelt forsøk. Alle massene er oppgitt i gram.

	Masse tørket CaCl <sub>2</sub> [g]	Masse CaF <sub>2</sub> [g]	Masse CaO [g]	Totalmasse [g]
<b>0 vekt% CaO</b>	136.70	21.88	0	158.58
<b>0 vekt% CaO</b>	137.00	21.93	0	158.93
<b>5 vekt% CaO</b>	137.70	22.04	8.41	168.15
<b>5 vekt% CaO</b>	131.40	21.04	8.02	160.46
<b>5 vekt% CaO</b>	137.00	21.93	8.36	167.29
<b>10 vekt% CaO</b>	138.00	22.09	17.79	177.88
<b>10 vekt% CaO</b>	136.90	21.92	17.65	176.47
<b>10 vekt% CaO</b>	135.20	21.64	14.43	174.27

I forkant av hvert hydrolyseforsøk ble saltene smeltet sammen. For å sikre homogene prøver, samt drive av vann fra systemet, ble saltsmelten varmet til 900 °C og boblet med N<sub>2</sub> (0.2 l/min) i minst 20 timer før forsøket startet. Forsøk ble ikke startet før konsentrasjonen av HCl og HF var på nullnivå. Mellom forsøk uten og med vann ble smelten holdt på temperatur over smeltepunktet og gassen ut av systemet ble analysert for å sikre nullnivåer også ved start av forsøk med vann.



Gassrør inn i reaktoren ble plassert omtrent 1 cm over bunnen av digelen. Gassens strømmehastighet ble kontrollert ved hjelp av massestrømkontrollere (MASS-STREAM, M+W Instruments GmbH), innstilt og styrt ved bruk av dataprogrammet LabView 8.2 (National Instruments). Forsøkene uten vann ble utført med 0.7 l/min N<sub>2</sub>. I forsøkene med vann ble N<sub>2</sub>-gassen boblet (0.6 l/min) gjennom vann ved 46 °C (10 kPa) slik at den ble fuktet. Ved hjelp av termodynamiske tabeller for mettet vann ble vannets temperatur bestemt slik at partialtrykket tilsvarte ~10 vol%. [108]

Bakgrunnsspekter ble tatt opp i forkant av hvert forsøk. For å forsikre stabil bakgrunn gjennom dagen ble ny bakgrunn tatt opp i etterkant av forsøkene. FTIR-spekter ble tatt opp kontinuerlig gjennom forsøkene.

For å studere effekten av temperatur på hydrolysereaksjonen ble smeltens temperatur endret gjennom forsøksforløpet. For å forsikre at saltet fortsatt var i væskefase ved den laveste temperaturen ble starttemperaturen valgt avhengig av mengde tilsatt oksid. Under forsøkene ble temperaturen økt i intervaller på 50 °C, opp til 1 000 °C. Smelten ble holdt ved hvert intervall i 30 minutter.

## 3.3 Beregninger

Innen fysikalsk, uorganisk kjemi har simulering og modellering en sentral rolle. For å forutsi hvordan kjemiske reaksjoner vil oppføre seg er termodynamisk modellering et viktig verktøy.

### 3.3.1 Teoretiske konsentrasjoner ved hydrolyse

Likevektsberegninger gjør det mulig å finne stoffers konsentrasjoner ved likevekt. Ved hjelp av likevektsuttrykket og aktiviteter kan mengden HCl og HF som teoretisk dannes under hydrolyse beregnes.

For 0 og 5 vekt% CaO benyttes eksperimentelle data som et utgangspunkt for beregning av konsentrasjonen av CaO. Ved tilsetning av 10 vekt% CaO er løselighetsgrensen nådd, og oksidet kan forekomme som uløste, faste partikler i tillegg til løst i smelten, aktiviteten til CaO kan dermed antas lik 1.

Ved å ta utgangspunkt i en målt konsentrasjon av hhv. HCl og HF ved en gitt temperatur (her 850 °C) kan man få en tilnærmet verdi av konsentrasjonen av CaO ved tilsetning av 0 og 5 vekt% CaO. Denne beregnede konsentrasjonen kan deretter benyttes i likevektsuttrykket for hydrolysereaksjonen (likn. 2.31) for utregningen av teoretiske HCl- og HF-konsentrasjoner. Som en forenkling studeres dannelsen av HCl og HF separat.

Siden  $\text{CaCl}_2$  utgjør 86.2 % av halidene i smelten antas også denne aktiviteten lik 1. For  $\text{CaF}_2$  som kun utgjør 13.8 % av halidene kan ikke samme antagelse gjøres, i stedet antas denne aktiviteten lik konsentrasjonen. Ettersom dannelse av HX ikke er termodynamisk favorisert og siden det kun dannes i små mengder vil aktivitetskoeffisienten være lik 1 og aktiviteten tilnærmet lik partialtrykket av gassene. Denne antagelsen kan gjøres ettersom denne forbindelsen hele tiden fjernes fra systemet. Ettersom prosessen skjer ved atmosfærisk trykk,  $\sim 1$  atm, antas gassene å følge den ideelle gassloven, og partialtrykket vil være lik konsentrasjonen. Fra spektrometeret blir konsentrasjonen av HCl og HF oppgitt i ppm (vekt). En omregning kreves derfor slik at konsentrasjonene oppgis i ppm (vol).

Den simulerte røykgassen består av 10 vol% vanndamp, dette tilsvarer et partialtrykk på 0.1. Vanndamp blir hele tiden tilført systemet (i overskudd), aktivitetskoeffisienten til vann kan dermed settes lik 1.

I tabell 8 og 9 vises en oversikt over verdiene som benyttes i likevektsuttrykket (likn. 2.32) ved utregning av teoretiske konsentrasjoner av hhv. hydrogenkloridgass og hydrogenfluoridgass.

Tabell 8. Verdiene som benyttes for beregning av teoretisk dannelse av hydrogenklorid ved bruk av likning 2.32.

CaO [vekt%]	$\gamma_Z$			[Z](ppmv) eller $p_Z$			$a_Z$		
	0	5	10	0	5	10	0	5	10
	-	-	-	-	-	-	1	1	1
<b>Z</b> H <sub>2</sub> O	1	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	1	1	-	$4.8 \times 10^{-14}$	$4.8 \times 10^{-13}$	-	$4.8 \times 10^{-14}$	$4.8 \times 10^{-13}$	1
HCl	1	1	1	[HCl]	[HCl]	[HCl]	-	-	-

Tabell 9. Verdiene som benyttes for beregning av teoretisk dannelse av hydrogenfluorid ved bruk av likning 2.32.

CaO [vekt%]	$\gamma_Z$			[Z](ppmv) eller $p_Z$			$a_Z$		
	0	5	10	0	5	10	0	5	10
	1	1	1	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
<b>Z</b> H <sub>2</sub> O	1	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	1	1	-	$2.9 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^{-12}$	-	$2.9 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^{-12}$	1
HF	1	1	1	[HF]	[HF]	[HF]	-	-	-

### 3.3.2 Dannelse av CaO ved hydrolyse

Kalsiumoksid er et av produktene som dannes ved hydrolyse av kalsiumklorid og kalsiumfluorid. For en smelte som i utgangspunktet ikke er overmettet med oksid er det relevant å vite omtrentlig hvor mye oksid som dannes i løpet av hydrolysen, og hvorvidt dette er nok til at smeltens sammensetning blir vesentlig endret.

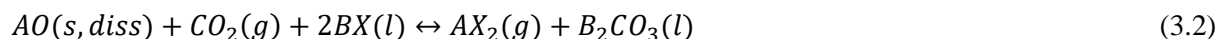
Den totale gasstrømmen er 0.7 l/min. Etersom innholdet av vanddamp er 10 % (10 kPa) vil dette tilsvare 0.07 l H<sub>2</sub>O/min. Tettheten til vann er 1/1000 av vekten i kondensert fase. 0.007 mg H<sub>2</sub>O vil dermed tilføres til saltsmelten per minutt.

Beregningene baseres på at den målte konsentrasjonen av HCl ved  $T = 900$  °C er gjennomsnittet for hele forsøket. Antagelsen om at gassene fortsatt oppfører seg som ideelle gasser ved atmosfærisk trykk er fortsatt gjeldende. Ved bruk av dette, samt formlene og sammenhengene vist i Vedlegg B.4 kan mengde kalsiumoksid som dannes under hydrolysen beregnes.

### 3.3.3 Modellering av utbyttereaksjoner

Ved hjelp av dataprogrammet HSC Chemistry 6.1 [64] ble det gjort beregninger på ulike sammensetninger av oksid og salter som potensielt kan erstatte dagens system med CaO/CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Hvorvidt de nye sammensetningenes termodynamiske egenskaper var bedre enn det nåværende systemets, ble vurdert ut fra temperatur, endring i entalpi og Gibbs frie energi.

Med utgangspunkt i reaksjonen på den generelle formen i likning 3.2 ble andre mulige alkali- og jordalkalimetall foreslått.



der A er et jordalkalimetall, B et alkalimetall og X et halid.

### 3.3.4 Behandling av data fra FTIR

Med utgangspunkt i de  $n$  måleverdiene  $x_1, x_2, \dots, x_n$  ble gjennomsnittsverdien,  $\bar{x}$ , beregnet etter formelen i likning 3.3.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.3)$$

Standardavvik ble beregnet ut fra formelen i likning 3.4.

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.4)$$

## 4 RESULTATER OG DISKUSJON

Før forsøk ble fuktighet drevet bort fra systemet. Generelt viste analysene fra avdrivningen av fuktighet at HCl var til stede i høyere konsentrasjoner enn HF. Alle avdrivningene viste en startkonsentrasjon mellom 200 og 3 000 ppm HCl.

Avhengig av mengde CaO tilsatt ble starttemperaturene for forsøkene satt til henholdsvis 660, 700 og 790 °C. Ved 5 og 10 vekt% CaO ble knekkpunkter i nedkjølingskurven observert ved hhv. ~678 og ~725 °C, dette kan tyde på faseoverganger i smelten (fig. 31-32, Vedlegg B.1). Dette stemmer overens med fasediagrammet i figur 9. For å sikre homogen smelte ble temperaturen i smelten hevet over de aktuelle temperaturene før analysene startet.

### 4.1 Hydrolyseforsøk uten vann

Som en del av forberedelsene før hydrolyseforsøk med vann ble alle forsøkene først utført med røykgass uten vann.

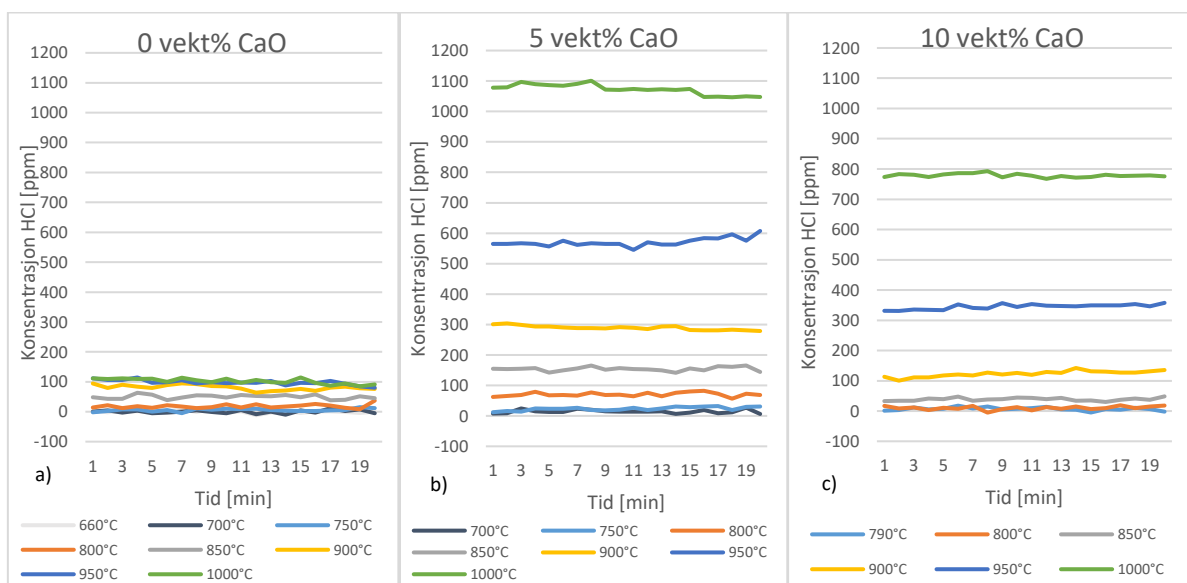
I figur 19 og 20 vises gjennomsnittlig dannelse av hhv. HCl og HF i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> tilsatt 0, 5 og 10 vekt% CaO, boblet med simulert røykgass uten vanndamp. Verdiene for 0 vekt% CaO bygger på gjennomsnittet av to paralleller, mens for 5 og 10 vekt% CaO er gjennomsnittet av tre paralleller benyttet. I figur 33- 56 (Vedlegg B.2) vises hvert av enkeltforsøkene som danner grunnlaget for gjennomsnittsberegningene, samt tilhørende standardavvik. I Vedlegg B.2 vises også figurer for dannelsen av HCl og HF kontinuerlig gjennom hele forsøket som funksjon av tiden for hvert enkelt forsøk.

Målte konsentrasjoner oppgis i ppm (vekt) i figurene.

#### 4.1.1 Dannelse av hydrogenkloridgass

Figur 19a viser at dannelse av HCl forekommer i noen grad ved temperaturer omkring 800 °C (10-20 ppm) i smelten uten CaO. Når temperaturen øker, øker også konsentrasjonen av HCl. Ved 900 °C observeres rundt 100 ppm HCl, mens ved ytterligere økning av temperatur observeres en avtagende trend i dannelsen av hydrogenkloridgass med tiden.

Grafene i figur 19a-c viser at konsentrasjonen øker med økende temperatur for alle de tre ulike oksidkonsentrasjonene. Av de tre figurene (19a-c) fremgår det at dannelsen av HCl er større i smeltene med oksid (fig. 19b-c) sammenliknet med smelten uten oksid (fig. 19a). Det fremgår ingen tydelig trend for oksidmengdens påvirkning på dannelsen av HCl.

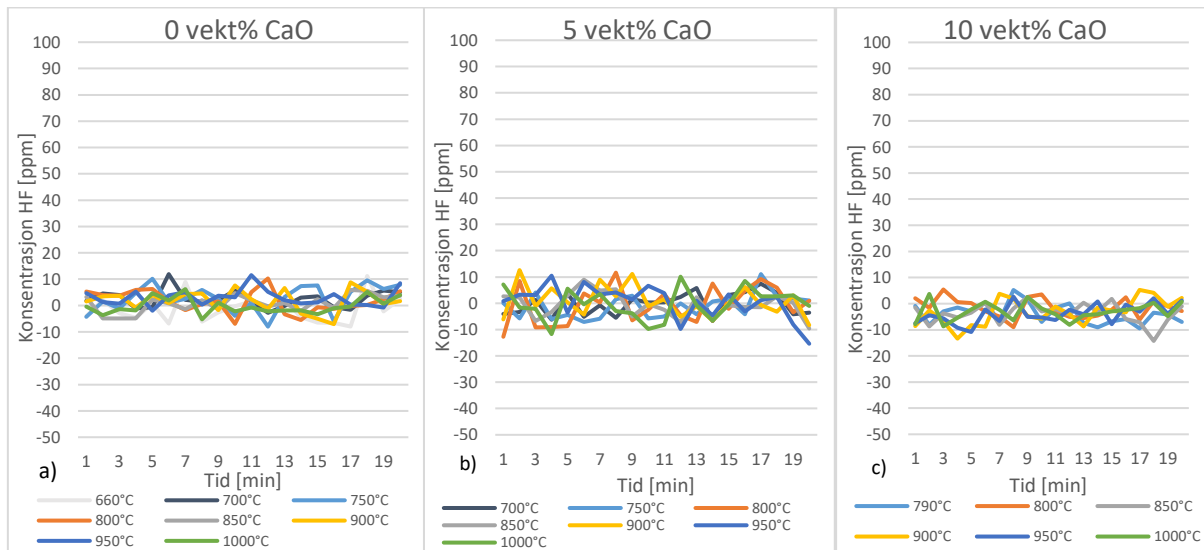


Figur 19. Gjennomsnittlig konsentrasjon av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] i eutektisk  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C med (a) 0 vekt% CaO, (b) 5 vekt% CaO og (c) 10 vekt% CaO. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

Smelten uten CaO (fig. 19a) viser lavere konsentrasjoner av HCl enn ved hhv. 5 og 10 vekt% CaO (fig. 19b-c). Dette kan tyde på at noe av fuktigheten som fører til hydrolyse ved analyse av disse sammensetningene kan stamme fra CaO som ikke er tørket tilstrekkelig eller som har trukket til seg fuktighet etter tørking. Etersom nitrogen gassen var av 5.0 kvalitet og med vanninnhold lavere enn 3 ppm (tabell 4) kan man utelukke at fuktigheten kommer fra gassen. En mulig forklaring kan være at CaO har gjennomgått en hydreringsreaksjon og dannet  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  etter likning 2.22. En motsigelse er derimot at dannelsen av HCl burde avtatt med tiden dersom hydroksid hadde blitt dannet i smelten, her ble det motsatte observert; dannelsen av hydrogenklorid var meget stabil.

#### 4.1.2 Dannelse av hydrogenfluoridgass

Når verken CaO eller vann er til stede (fig. 20a) er dannelsen av HF stabil, ~0 ppm, gjennom hele forsøket. Figur 20b viser konsentrasjoner av hydrogenfluoridgass mellom -10 og 10 ppm. Heller ikke ved 10 vekt% CaO observeres (fig. 20c) hydrolyse av CaF<sub>2</sub>. Dannelsen av HF er i dette tilfellet uavhengig av temperatur. Variasjonene i målingene tilsier at det dannes tilnærmet 0 ppm HF. Dette er som forventet ettersom systemet ikke skal inneholde vann.



Figur 20. Gjennomsnittlig konsentrasjon av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C med (a) 0 vekt% CaO, (b) 5 vekt% CaO og (c) 10 vekt% CaO. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

Ettersom avdriving av fuktighet fra saltsmelten i forkant av forsøk uten vanndamp i røykgassen varte til HCl og HF ikke lenger kunne observeres i FTIR-spekteret og den simulerte røykgassen ikke inneholdt vann er resultatene i fig. 19a-c uventet. Siden vann ikke tilføres systemet skal det teoretisk verken dannes hydrogenklorid eller hydrogenfluorid. Grafene i fig. 19 og 20 viser at dette stemmer med dannelsen av hydrogenfluorid, men ikke for hydrogenklorid. Generelt viser resultatene stor grad av støy, særlig for HF-målingene der standardavviket er  $\pm 5$  ppm.

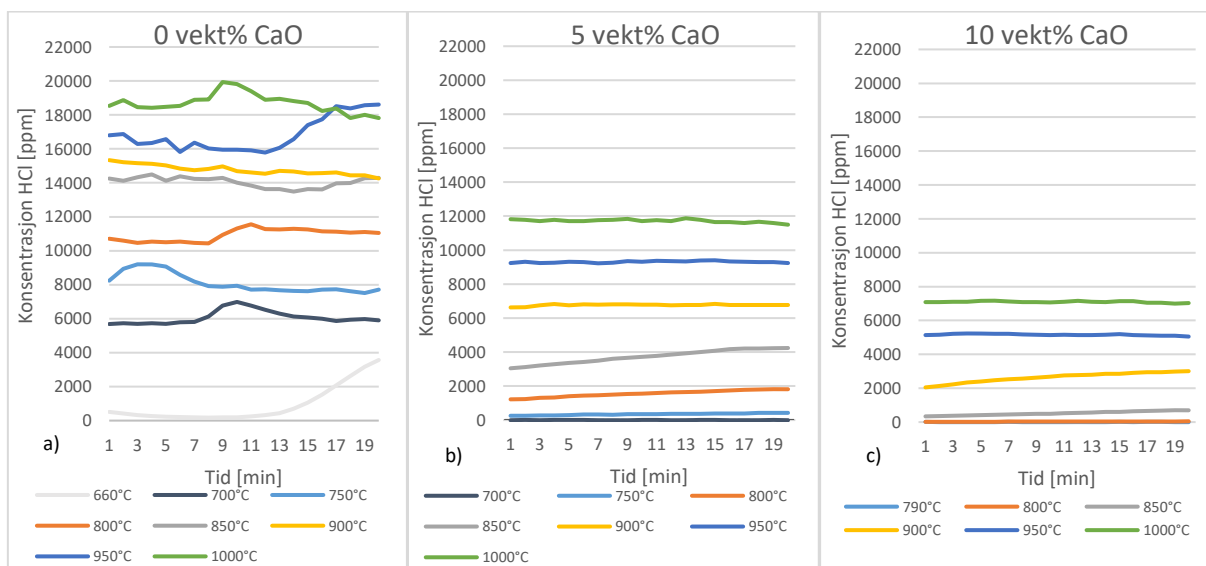
Reproduserbarheten i forsøkene uten vann har vist seg være god ved de ulike innholdene av CaO (jf. enkeltforsøk fig. 33- 56, Vedlegg B.2). Dette tyder på at saltene hydrolyserer i lik grad for alle parallellene, som igjen tyder på at tilstrekkelig/lik mengde vann ble fjernet før analyse av de ulike parallellene.

## 4.2 Hydrolyseforsøk med vann

Figur 21 og 22 viser gjennomsnittet for dannelse av hhv. HCl og HF tilsatt 0, 5 og 10 vekt% CaO. To paralleller ble utført med 0 vekt% CaO i smelten, mens tre paralleller ble analysert med hhv. 5 og 10 vekt% CaO. I Vedlegg B.3 vises enkeltforsøkene, med tilhørende standardavvik, samt grafer for dannelsen av HCl og HF som funksjon av tiden (fig. 57- 80, Vedlegg B.3). For smeltene uten oksid viser enkeltforsøkene svært varierende målinger ved høye temperaturer.

### 4.2.1 Dannelse av hydrogenkloridgass

Figur 21a viser at konsentrasjonen av HCl øker betraktelig med tiden ved 660 °C; dette tyder på at smelten ikke fikk stabilisert seg før analysen startet. Hydrolyse av  $\text{CaCl}_2$  forekommer i svært stor grad når smelten ikke inneholder oksid. Figur 21a viser en topp nær 20 000 ppm ved 1 000 °C, dette tilsvarer en HCl-konsentrasjon på 2 vol%. Selv for temperaturer lavere enn 700 °C dannes signifikante mengder HCl i en smelte uten CaO dersom røykgassen inneholder vann. Figur 21b viser at betydelig mindre mengder HCl dannes i smelten tilsatt 5 vekt% oksid. Dersom enda mer oksid tilsettes (fig. 21c) observeres ytterligere lavere mengder hydrogenklorid. For smelta med 10 vekt% CaO dannes små eller ubetydelige mengder HCl ved temperatur rundt og lavere enn 800 °C.



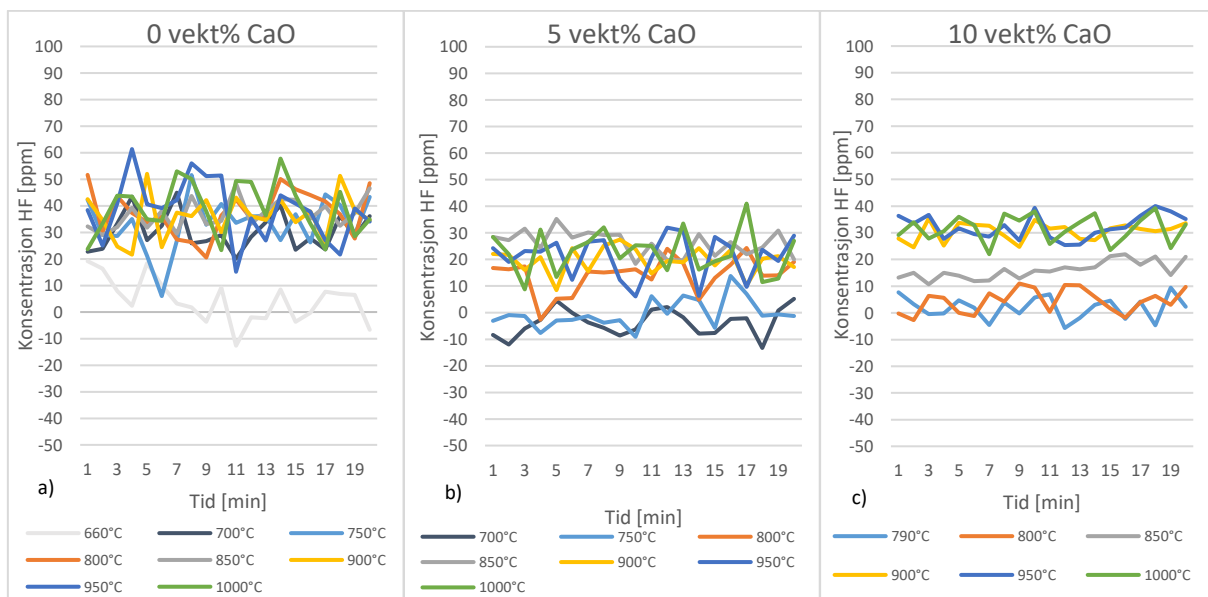
Figur 21. Gjennomsnittlig konsentrasjon av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] i eutektisk  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C med (a) 0 vekt% CaO, (b) 5 vekt% CaO og (c) 10 vekt% CaO. Den simulerte røykgassen inneholder 10 vol% vanddamp.

For grafen for 900 °C i figur 19a ble det utelatt to «overshoot»-verdier, ved hhv. 2 og 4 minutter. Den opprinnelige grafen fremgår av figur 60 (Vedlegg B.3).



#### 4.2.2 Dannelse av hydrogenfluoridgass

Av figur 22a fremgår det at konsentrasjonen av HF er svært ustabil i smelten uten oksid, men ligger gjennomsnittlig på ~35 ppm. Ved temperaturer under 700 °C dannes ikke-signifikante mengder HF. For dannelsen av HF observeres ikke den samme temperaturavhengigheten som for HCl (fig. 21a). For 5 vekt% CaO (fig. 22b) er dannelsen av HF minimal ved temperaturer lavere enn 800 °C. En HF-konsentrasjon mellom 30- 40 ppm observeres i figur 22c for temperaturer ved og høyere enn 900 °C. Ved 850 °C er nivået mellom 10- 20 ppm, og ved enda lavere temperaturer dannes ikke-detekterbare mengder.



Figur 22. Gjennomsnittlig konsentrasjon av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C med (a) 0 vekt% CaO, (b) 5 vekt% CaO og (c) 10 vekt% CaO. Den simulerte røykgassen inneholder 10 vol% vanddamp.

En trend der konsentrasjonen av HCl øker med økende temperatur observeres for alle de tre innholdene av CaO. Denne trenden er ikke like tydelig for konsentrasjonen av HF ved 10 vekt% CaO. Under 850 °C anses mengden dannet HF som ikke-signifikant, det er først ved temperaturer mellom 900 og 1 000 °C det observeres nivåer mellom 30- 40 ppm. Ved en temperaturer på 850 °C dannes det under 1 000 ppm HCl i en overmettet smelte, mens konsentrasjonene er betydelig mye større ved 5 og 0 vekt% CaO, hhv. 4 000 og 14 000 ppm. For dannelsen av HF er forskjellene imidlertid ikke så store; for 10 vekt% CaO er konsentrasjonen i underkant av 20 ppm ved 850 °C, mens den ved samme temperatur er nærmere 40 ppm med 0 vekt% oksid. Generelt er dannelsen av både HCl og HF svært stabil innenfor hvert temperaturintervall når smelten inneholder 5 og 10 vekt% oksid.

Figur 21a og 22a viser de høyeste konsentrasjonene av HCl og HF funnet gjennom arbeidet. Forsøk med smelte uten tilsatt CaO ble utført for å ha et referansepunkt. Dette, samt svært ustabile målinger, var

grunnen til at det kun ble utført to paralleller av denne sammensetningen. I tillegg var det vanskelig å unngå lekkasje og korrosjon på den ytre stålhylsen. På tross av at inertgassen argon ble tilført oppstod korrosjon i svært stor grad på hylsen under forsøkene uten oksid. Både hydrogenklorid og hydrogenfluorid er korrosive gasser som fungerer som oksidasjonsmidler og kan forårsake korrosjon. Dersom en lekkasje har forekommet slik at de korrosive gassene har kommet i kontakt med den ytre stålhylsen har dette trolig ført til den observerte korrosjonen. En av de største utfordringene med karbonfangst i saltmelter er materialvalg. De høye temperaturene som kreves for dagens smeltesammensetning, samt saltenes oksiderende egenskaper bidrar til tøffe forhold for både utstyr og instrumenter dersom vanndamp er til stede. [109]

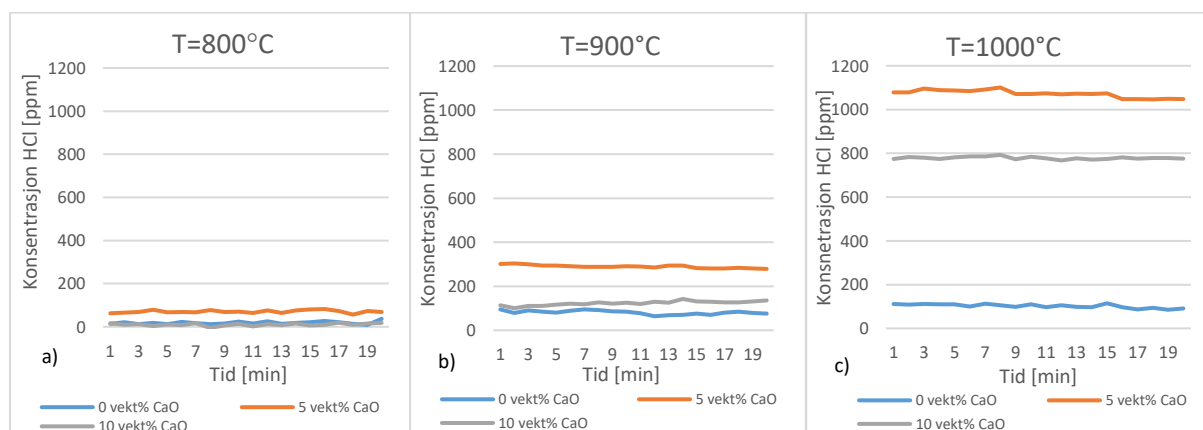
Resultatene av hydrolyseforsøkene tilsier at  $\text{CaCl}_2$  hydrolyserer i større grad enn  $\text{CaF}_2$ .

#### 4.2.3 Dannelse av HCl og HF avhengig av CaO-innhold

En annen tilnærming til resultatene er å sammenlikne de tre innholdene av oksid ved ulike temperaturer, hhv. 800, 900 og 1 000 °C, for hvert av hydrolyseproduktene. Verdiene for 0 vekt% CaO baseres på én enkelt måling, ikke et gjennomsnitt, dette grunnet svært ustabile målinger som trolig skyldes kondensert gass i gasscellen.

#### Dannelse av hydrogenklorid

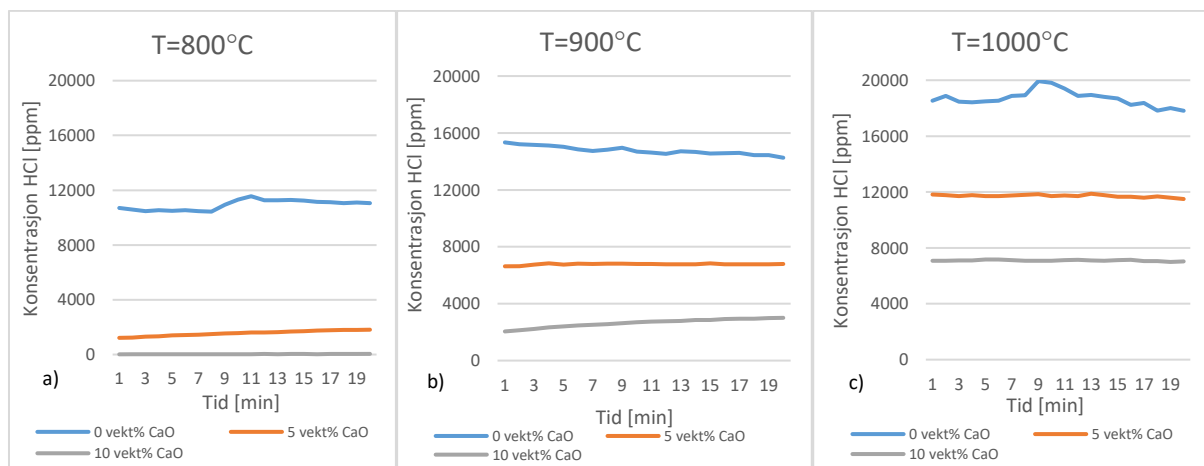
Figur 23a-c viser innholdet av hydrogenklorid i gassen med ulik metningsgrad av CaO ved tre forskjellige temperaturer. Den simulerte røykgassen benyttet i forsøkene vist i figur 23a-c inneholder ikke vann. For smelten uten CaO observeres små mengder HCl ved 800 °C og øker opp mot ~100 ppm ved 1 000 °C. Samme trend observeres for 5 og 10 vekt%. For alle de tre temperaturene dannes mest HCl i smelten med 5 vekt% CaO.



Figur 23. Dannelsen av hydrogenklorid [ppm] som funksjon av tiden [min] fra saltmelte med 0, 5 og 10 vekt% CaO og simulert røykgass uten vanndamp. Viser konsentrasjonen av HCl ved (a) 800 °C, (b) 900 °C og (c) 1 000 °C.

En generell trend er at dannelsen av HCl øker med økende temperaturer for alle de tre oksidnivåene. I smelten med 10 vekt% CaO (fig. 24a-c) varierer HCl konsentrasjonen fra ~20 ppm ved 800 °C til over 7 000 ppm ved 1 000 °C. Dette tyder på at jo mer oksid som er til stede, desto høyere temperatur kreves før CaCl<sub>2</sub> hydrolyserer.

Uavhengig av temperatur dannes de laveste konsentrasjonene av HCl i en overmettet smelte og de høyeste i smelte uten oksid. Ved en temperatur på 900 °C dannes det i størrelsesorden fem ganger så mye hydrogenklorid ved 0 vekt% som ved 10 vekt% CaO. Ved sammenlikning av forsøkene med og uten CaO, er det tydelig at smeltens stabilitet øker med økende mengde oksid. Resultatene i figur 24c viser at det dannes bortimot tre ganger så mye HCl i smelten uten oksid sammenliknet med smelten med 10 vekt% CaO. Dette tyder på at tilsetning av oksid minsker graden av hydrolyse.

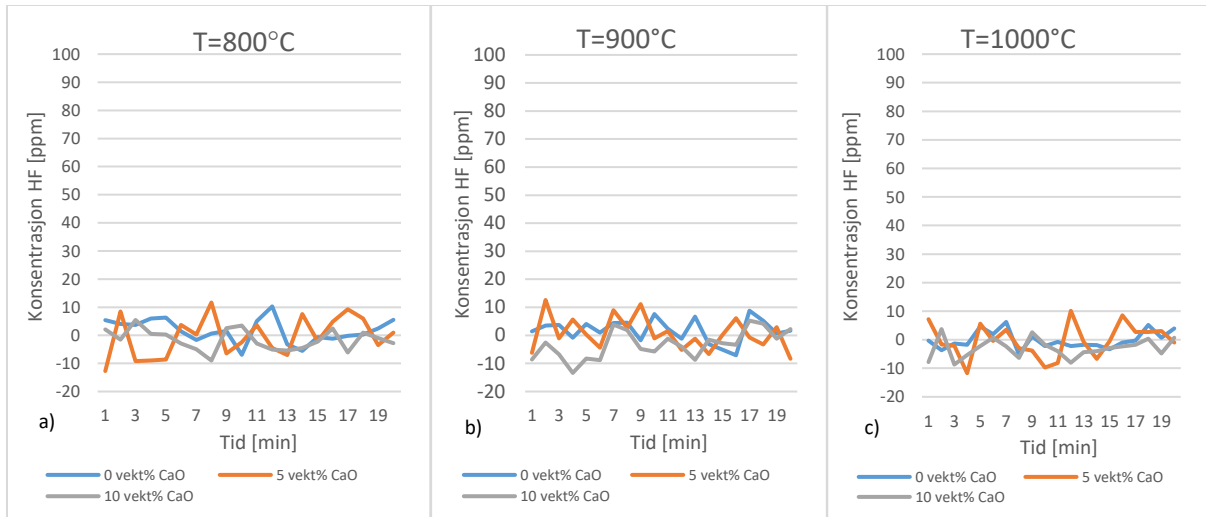


Figur 24. Dannelsen av hydrogenklorid [ppm] som funksjon av tiden [min] for saltsmelte med 0, 5 og 10 vekt% CaO og simulert røykgass med et vanninnhold på 10 vol%. Viser konsentrasjonen av HCl ved (a) 800 °C, (b) 900 °C og (c) 1 000 °C.

Sammenlikning av figur 23 og 24 viser store forskjeller i dannelsen av HCl avhengig av om gassen inneholder vanddamp eller ikke. Resultatene i figur 24a-c viser at jo høyere oksidinnhold det er i smelten, jo høyere temperaturer behøves før CaCl<sub>2</sub> hydrolyserer.

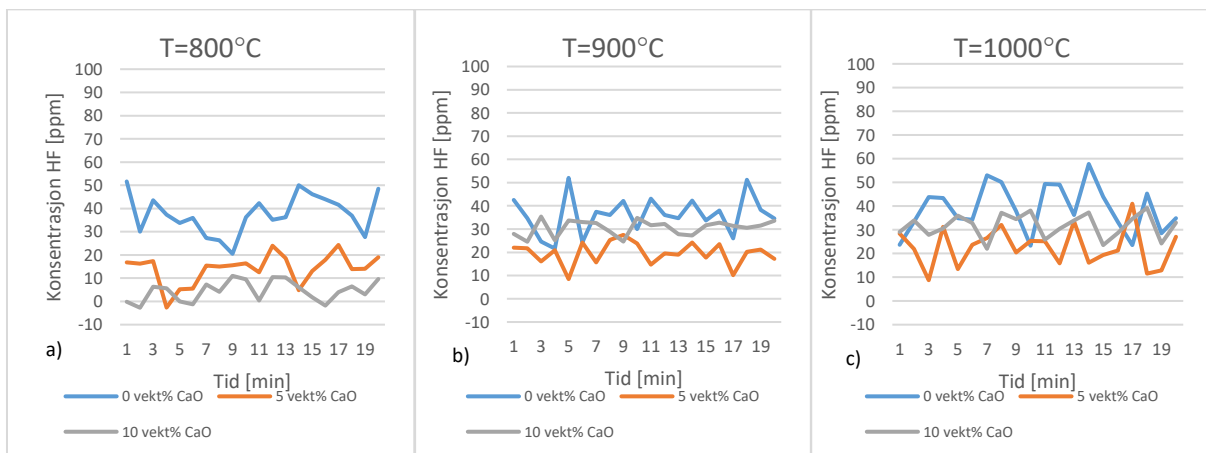
## Dannelse av hydrogenfluorid

Figur 25 a-c viser dannelse av hydrogenfluorid for røykgass uten vanddamp. Grafene viser at HF ikke dannes i signifikante mengder ved noen av temperatuene uavhengig av oksidinnhold. Dette er som forventet.



Figur 25. Dannelsen av hydrogenfluorid [ppm] som funksjon av tiden [min] for saltmelte med 0, 5 og 10 vekt% CaO og simulert røykgass uten vanddamp. Viser konsentrasjonen av HF ved (a) 800 °C, (b) 900 °C og (c) 1 000 °C.

Av figur 26 a-c fremgår det at økning i temperatur innenfor intervallet 800- 1 000°C ikke fører til videre grad av økt dannelse av HF. Resultatene som fremgår av figur 25 og 26 kan tyde på at  $\text{CaF}_2$  vil hydrolysere til en viss grad dersom røykgassen inneholder fuktighet. Innholdet av oksid tyder på å ha innvirkning på hydrolysens temperaturavhengighet også for dannelsen av HF. Resultatene i figur 25 og 26 viser imidlertid svært ustabile resultater for dannelse av HF. Dette tyder på at man er i det øvre området for gasscellens sensitivitet ( $\pm 10$  ppm).



Figur 26. Dannelsen av hydrogenfluorid [ppm] som funksjon av tiden [min] for saltmelte med 0, 5 og 10 vekt% CaO med simulert røykgass med et vanninnhold på 10 vol%. Viser konsentrasjonen av HF ved (a) 800 °C, (b) 900 °C og (c) 1 000 °C.

Samme trend observeres for dannelsen av HCl og HF; økt temperatur gir økt grad av hydrolyse, men i motsetning til HF som stabiliseres på 30- 40 ppm ved økende temperaturer, vil dannelsen av HCl i større grad avhenge av mengde oksid i smelta.

#### 4.2.4 Teoretiske konsentrasjoner av HCl og HF

Fra tabell 18 og 19 (Vedlegg C) fremgår det at endringen i Gibbs frie energi er positiv for hydrolysereaksjonene ved temperaturer mellom 650 og 1 000 °C. Termodynamikken tilsier at hydrolyse ikke favoriseres, allikevel viser det eksperimentelle arbeidet at hydrolyse av CaCl<sub>2</sub> og CaF<sub>2</sub> forekommer.

For å kunne utføre beregninger på teoretiske konsentrasjoner må en rekke antagelser gjøres. Som en forenkling blir de to hydrolysereaksjonene studert hver for seg, men er egentlig en mer kompleks prosess og reaksjonene vil avhenge av hverandre. I realiteten vil ikke reelle systemer oppføre seg ideelt, slik det antas ved disse beregningene. [78] Ettersom reaksjonene finner sted ved atmosfærisk trykk antas gassene å følge den ideelle gassloven. Dette medfører at man kan anta at gassens partialtrykk er lik konsentrasjonen.

Med utgangspunkt i målt konsentrasjon av hhv. HCl og HF ved 850 °C, ble verdiene for 0 og 5 vekt% CaO beregnet. Ettersom kalsiumoksid er til stede over løselighetsgrensen i smelten med 10 vekt% CaO ble aktiviteten til CaO antatt lik 1. Resultatene av beregningene fremgår av tabell 10 og 11 beregnet.

De målte verdiene i tabell 10 og 11 er omregnet fra ppm(vekt) til ppm(volum) ved bruk av formel A-3.1 (Vedlegg A.3).

#### Konsentrasjon av hydrogenklorid

For 0 vekt% CaO er de beregnede og målte verdiene nærmest i verdi ved temperaturer under 900 °C, det motsatte observeres for 10 vekt%. Ved sammenlikning av de beregnede og målte verdiene for 10 vekt% CaO fremgår det at verdiene samsvarer best ved høye temperaturer. De beregnede og målte verdiene samsvarer best med hverandre ved 5 vekt% CaO. Ved sammenlikning av verdiene i tabell 10 fremgår det at det for HCl er relativt god overenstemmelse mellom beregnede og målte verdier ved høye temperaturer ved 10 vekt% CaO. Ved tilsetning av 10 vekt% CaO vil man nærme seg løselighetsgrensen for CaO i den eutektiske saltblandingen, dette betyr at det kan forekomme CaO som uløste, faste partikler i tillegg til løst i smelten. Man antar derfor at  $a_{CaO} \approx 1$ .

Tabell 10. Sammenlikning av teoretisk beregnede og målte konsentrasjoner av HCl for hhv. 0, 5 og 10 vekt% CaO. De målte verdiene er gjennomsnittet av tre paralleller. \*For 0 vekt% CaO er gjennomsnittet av to paralleller benyttet.

Temperatur [°C]	Konsentrasjon HCl [ppm, vol]						Likevektskonstant, K
	0 vekt% CaO		5 vekt% CaO		10 vekt% CaO		
	Beregnet	Målt*	Beregnet	Målt	Beregnet	Målt	
660	999	1 179	-	-	-	-	$4.788 \cdot 10^{-7}$
700	1 758	3 676	556	0	-	-	$1.483 \cdot 10^{-6}$
750	3 344	5 297	1 058	264	-	-	$5.368 \cdot 10^{-6}$
790	-	-	-	-	1 139	4	$1.298 \cdot 10^{-5}$
800	5 726	7 295	1 811	1 197	1 254	22	$1.574 \cdot 10^{-5}$
850	9 022	9 019	2 853	2 865	1 977	400	$3.907 \cdot 10^{-5}$
900	13 627	10 921	4 309	5 202	2 985	2 029	$8.914 \cdot 10^{-5}$
950	19 843	10 137	6 275	7 152	4 347	3 961	$1.890 \cdot 10^{-4}$
1 000	27 969	11 325	8 845	9 006	6 128	5 451	$3.755 \cdot 10^{-4}$

### Konsentrasjon av hydrogenfluorid

For konsentrasjonen av HF ble de beregnede verdiene et overestimat av de faktisk målte verdiene. Resultatene i tabell 11 viser at overensstemmelsen er best ved lave temperaturer. Av beregningene fremgår det at antagelsen om at  $\gamma_{CaF_2} = 1$  ikke er helt korrekt, ved å sette denne til en lavere verdi ville de beregnede verdiene vært i bedre overensstemmelse med de målte. Ettersom aktiviteten til en forbindelse i termodynamisk sammenheng er et mål på den «effektive konsentrasjonen» av forbindelsen i en blanding, og mengden CaF<sub>2</sub> er såpass liten, er det sannsynlig at aktiviteten til kalsiumfluorid er lav.

Tabell 11. Sammenlikning av teoretisk beregnede og målte konsentrasjoner av HF for hhv. 0, 5 og 10 vekt% CaO. De målte verdiene er gjennomsnittet av tre paralleller. \*For 0 vekt% CaO er gjennomsnittet av to paralleller benyttet. †Egentlig beregnet gjennomsnitt -4 ppm.

Temperatur [°C]	Konsentrasjon HF [ppm, vol]						Likevektskonstant, K
	0 vekt% CaO		5 vekt% CaO		10 vekt% CaO		
	Beregnet	Målt*	Beregnet	Målt	Beregnet	Målt	
660	4	4	-	-	-	-	$2.880 \cdot 10^{-10}$
700	8	77	4	0 <sup>†</sup>	-	-	$1.294 \cdot 10^{-9}$
750	18	137	8	0	-	-	$7.146 \cdot 10^{-9}$
790	-	-	-	-	14	3	$1.488 \cdot 10^{-8}$
800	40	122	18	20	21	7	$3.348 \cdot 10^{-8}$
850	80	80	37	36	43	22	$1.360 \cdot 10^{-7}$
900	152	57	69	28	82	42	$4.874 \cdot 10^{-7}$
950	273	106	124	29	147	44	$1.564 \cdot 10^{-6}$
1 000	465	31	212	32	250	44	$4.547 \cdot 10^{-6}$

Teoretiske konsentrasjonsberegninger av hhv. dannelse av HCl og HF ved de ulike mengdene tilsatt oksid viste på lik linje med det eksperimentelle arbeidet at konsentrasjonen øker med økende temperatur.

Beregningene utført viser tydelig at både aktiviteten og aktivitetskoeffisientene varierer med temperatur både for CaCl<sub>2</sub> og CaF<sub>2</sub>. Resultatene som fremkommer dersom man kun benytter konstante aktiviteter og aktivitetskoeffisienter vil derfor ikke være ekvivalent med det som faktisk observeres, men vil kunne gi en indikasjon på hvorvidt de målte verdiene er sannsynlige.

#### 4.2.5 Dannelse av CaO ved hydrolyse

Dersom man tar utgangspunkt i målt konsentrasjon av HCl og HF ved en gitt temperatur kan stoffmengden av vann som reagerer i hydrolysen beregnes. Videre kan mengden av CaO som dannes under hydrolysen beregnes.

Med utgangspunkt i en temperatur på 900 °C viser beregninger at det i gjennomsnitt dannes 21 µg CaO per minutt gjennom hydrolysen av HCl. Dersom man antar at et gjennomsnittlig hydrolyseforsøk varer i om lag 330 minutter vil det totalt dannes omlag 7 mg kalsiumoksid. Ettersom denne mengden er av en størrelsesorden lavere enn innveide saltmengder tyder det på at oksidet som dannes har liten eller ingen innvirkning på saltsmeltens sammensetning. Ettersom hydrolysen av CaF<sub>2</sub> er minimal vil også dannelsen av CaO fra kalsiumfluorid være neglisjerbar.

Ettersom hydrolyse er en likevektsreaksjon og hydrogenhalidene er i gassfase, vil disse molekylene hele tiden fjernes fra systemet. Dette fører til lavt damptrykk over saltsmelten og likevekten vil drives mot høyre, altså favoriseres dannelsen av produkter. Kalsiumoksid er et av produktene i hydrolysereaksjonen. Fra uttrykket for likevektskonstanten fremgår det at dersom det dannes mye HCl vil det dannes tilsvarende mye mindre CaO for å opprettholde K for reaksjonen. For å unngå at likevektskonstanten for reaksjonen endres vil tilstedeværelse av oksid undertrykke hydrolysen og stabilisere saltsmelten.

#### 4.2.6 Oppsummering av hydrolyseforsøk

I forkant av alle hydrolyseforsøkene ble samme forsøk utført uten vanndamp til stede. Resultatene fremgår av figur 19 og 20. Ved et av de innledende forsøkene ble ikke kjemikaliene fortørket godt nok, dette ga store utslag på startkonsentrasjonen av HCl og HF, det viste seg vanskelig å fjerne denne fuktigheten underveis i forsøket. Viktigheten av tørre kjemikalier har dermed vist seg være større enn

først antatt. En god tørkeprosedyre er dermed vesentlig. I en tidligere studie utført av Nie et al. viser termogravimetrisk analyse (TGA) av smeltet  $\text{CaCl}_2$  at dehydreringen av saltet må være strengt kontrollert for å unngå hydrolyse, også når smelten skal benyttes til elektrokjemisk reduksjon av titaniumoksid ( $\text{TiO}_2$ ). [110] Dette bidrar til å styrke teorien om at ufullstendig tørking av kalsiumkloridet kan ha bidratt til den observerte fuktigheten.

Resultatene i figur 21 og 22 viser at det dannes betydelig større mengder HCl enn HF under hydrolysen. Mengde oksid har vist seg ha stor betydning for graden av hydrolyse i smelten. I teorien tilsier Gibbs energi at hydrolyseringsreaksjonene ikke er termodynamisk gunstige, hydrolyse skal i teorien dermed ikke forekomme. Ved simulering i HSC Chemistry 6.1 tyder endringene i Gibbs frie energi på at det vil dannes mer HCl enn HF, jf.  $\Delta G^\circ$  for likn. 2.16 og 2.20. Ved å sammenlikne hydreringsenergiene til  $\text{CaCl}_2$  og  $\text{CaF}_2$ , 22.79 eV vs. -24.97 eV, tilsier disse at  $\text{CaCl}_2$  er mer hygroskopisk enn  $\text{CaF}_2$ . [111] Dette er også tydelig dersom man studerer forbindelsene i deres naturlige form, da klorider gjerne finnes i form av hydrater, bundet til krystallvann. Dette stemmer godt overens med resultatene som viser høyere dannelse av HCl enn HF. Denne observasjonen samsvarer også med tidligere resultater fra Tomkute et al., med simulert røykgass uten vann. Tomkute konkluderte med at nitrogengassen inneholdt spor av vann. [6, 67] Sett i lyset av resultatene fra det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven er det rimelig å tro at grunnen til den observerte hydrolysen i Tomkutes arbeid var at kjemikaliene ikke var tilstrekkelig tørket. Det at høyest konsentrasjon av HCl og HF observeres i starten av forsøkene uten vann forsterker denne teorien.

Grafene for konsentrasjon av hydrogenkloridgass viser tydelig temperaturavhengighet for hydrolysen, også for dannelsen av hydrogenfluoridgass observeres en trend som tilsier temperaturavhengighet. Alle forsøkene med vanddamp i gassen viser at konsentrasjonen av hydrogenkloridgass øker med økende temperatur. Det vil dermed være tenkelig at dannelsen av HCl og HF vil være mindre dersom et annet oksid og/eller salter med lavere smeltepunkt benyttes i smelten. Resultatene fra dette arbeidet tyder på at man ved temperaturer under 800 °C vil danne så små mengder HCl og HF at de er innenfor utslippsgrensene som fremgår av tabell 2.

Ved å sammenlikne resultatene fra hydrolyseforsøk med 0, 5 og 10 vekt% er det tydelig at CaO har en stabiliserende effekt på smelten. Forsøkene utført uten oksid ga svært høye konsentrasjoner av HCl. Mengde dispergert CaO vil bidra til å avgjøre smeltens viskositet. Det er ønskelig med så høy konsentrasjon av oksid som mulig, men denne mengden begrenses av viskositeten. Resultatene fra hydrolyseforsøkene viser at det er i smelten med 10 vekt% CaO det dannes minst HCl. Dette er i overensstemmelse med teorien og likevektsuttrykket for reaksjonen i likning 2.32 som viser at økt konsentrasjon av CaO gir lavere konsentrasjon av HCl.



Uavhengig av tilsatt mengde oksid var dannelsen av HF stabil og viser så vidt detekterbare mengder. Det at hydrogenkloridgass dannes i større mengder enn hydrogenfluoridgass kan tyde på at fluoridbaserte smelter er best egnet for CCMS. Dette samsvarer med teorien som sier at stabiliteten er best for fluorider. Fluorider er generelt mindre vannløselige enn klorider, dette gjør at smelter kun bestående av fluorid er vanskeligere å arbeide med. I tillegg bidrar kloridet til at smelten får lavere smeltepunkt enn en ren fluoridsmelte. En utfordring i den videre utviklingen av karbonfangst i saltsmelter vil være å finne en smelte med riktig temperatur for en eventuelt «ny» blanding av oksid og alkali- eller jordalkalimetall.

Gassrøret inn i reaktoren bobler den simulerte røykgassen ned i saltsmelten. Når gass bobler opp fra smelten vil det dannes små gassbobler, idet disse boblene treffer overflaten av smelten brister de, noe som resulterer i at små partikler følger med gasstrømmen ut av reaktoren. Det er disse partiklene elektrostatfilteret skal fange opp, slik at de ikke kommer inn i gasscellen. Dette fenomenet kalles «entrainment». Det har også vist seg å være et problem at disse partiklene samles i gassrøret som går ut fra ovnen. Dette har ved enkelte tilfeller ført til tetting av røret og liten eller ingen gassgjennomstrømning. Selv om dette er et relativt enkelt problem å løse i labskala, kan dette skape større problemer ved oppskalering av prosessen.

Et annet moment er at fast CaO har høyere tetthet enn saltsmelten,  $\rho = 3.3 \text{ g/cm}^3$  vs.  $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$  [99, 112], faste partikler kan derfor avsettes langs kanten av den indre digelen ved nedsmelting av kjemikalene. Dette kan føre til at innholdet av CaO løst i smelten varierer litt under de ulike forsøkene. Etter hvert som smelten hydrolyserer vil også mengden CaO i smelten øke. Beregninger har imidlertid vist at mengden CaO som dannes i løpet av hydrolysen er forsvinnende liten, og vil dermed ikke ha særlig innvirkning på smeltens sammensetning.

Når det gjelder analyse av røykgass, er FTIR en kostnadseffektiv metode som er godt egnet til analyser av typen utført i denne oppgaven. Med et prøvekommer med volum på 200 mL er en 2 meter gasscelle velegnet for å observere endring i konsentrasjon over tid. Analysemetoden FireScience er en metode som er ferdig kalibrert for visse gasskonsentrasjoner (Vedlegg A.2, tabell 14). De relativt høye HCl-konsentrasjonene i dette forsøket er utenfor kalibreringsområdet, dette kan ha bidratt til noe ukorrekte målinger. Ideelt sett burde det blitt utviklet en egen metode til forsøkene utført i denne studien. Korrosive gasser har ført til at gasscellens sensitivitet har blitt lavere enn den opprinnelig var. Ved sammenlikning med tidligere utførte analyser [67] viser de nye resultatene høyere grad av støy. At gasscellens sensitivitet er lavere fremgår også av grafene for dannelse av HF som viser svært ustabile målinger når konsentrasjonen av HF er lavere enn 10 ppm. På tross av dette viser resultatene fra

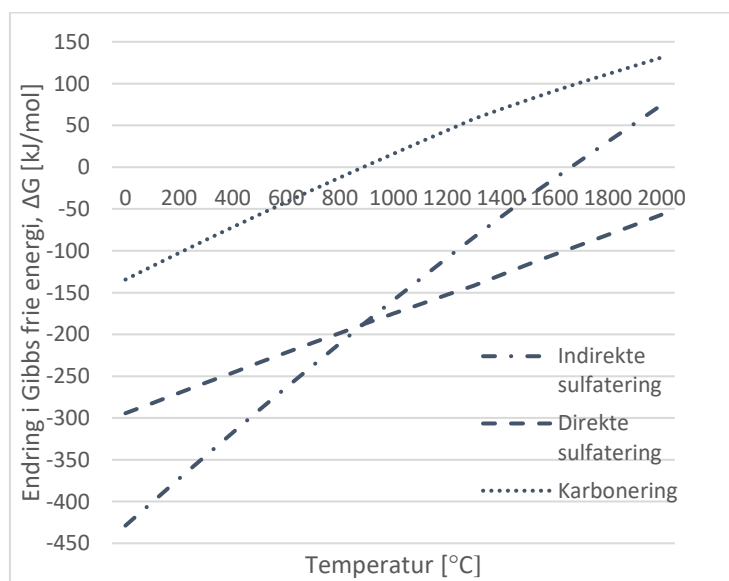
hydrolyseforsøkene tydelige trender i dannelsen av HCl og HF, der det i størrelsesorden dannes mellom tre og fem ganger mer HCl i en smelte uten oksid som i en smelte nær overmetning.

Hydrolyse i vannfrie saltsmelter er fundamentalt annerledes enn hydrolyse i vandige løsninger, dermed vil også reaksjonsmekanismene være vesentlig annerledes. Fra før er det gjort få studier på hydrolyse i saltsmelter, denne studien er dermed med på å øke den generelle forståelsen av hydrolyse i saltsmelter.

### 4.3 SO<sub>2</sub>-modellering

Absorpsjon av SO<sub>2</sub> fører til økt dannelse av sulfat i smelten (likn. 2.36). Dersom konsentrasjonen av sulfat blir for høy i absorpsjonskammeret kan det oppstå problemer knyttet til dekarboneringsreaksjonen.

Ved sammenlikning av endring i Gibbs frie energi for indirekte sulfatering (likn. 2.39) og karboneringsreaksjonen (likn. 2.9) fremgår det at sulfateringsreaksjonen er betydelig mer spontan enn karboneringen (fig. 27). Sulfateringsreaksjonen vil dermed favoriseres, dette er ikke uventet ettersom kalsiumsulfat er mer stabilt enn kalsiumkarbonat. I tillegg vil dette også være en funksjon av aktivitetene. Ettersom konsentrasjonen av SO<sub>2</sub> er lav i forhold til CO<sub>2</sub> vil også aktiviteten til SO<sub>2</sub> vil være lav sammenliknet med aktiviteten til CO<sub>2</sub>. Av figur 27 fremgår det at for temperaturer lavere enn ~900 °C vil indirekte sulfatering være favorisert, mens ved temperaturer over ~900 °C vil direkte sulfatering være favorisert. Ved indirekte sulfatering reagerer CaO med SO<sub>2</sub>. Ettersom CaO er en av hovedkomponentene i karboneringsreaksjonen vil effektiviteten av karboneringen reduseres som følge av at noe av oksidet reagerer med SO<sub>2</sub> slik at det blir utilgjengelig for reaksjon med CO<sub>2</sub>.



Figur 27. Modellering av indirekte og direkte sulfatering, samt karbonering. Endring i Gibbs frie energi ( $\Delta G$ ) [kJ/mol] vises som funksjon av temperatur [°C]. Simulering utført i HSC Chemistry 6.1. [64]

Også direkte sulfatering er mer termodynamisk favorisert enn dekarboneringsreaksjonen. I tillegg til at CaCO<sub>3</sub> dannet under karbonering vil reagere med SO<sub>2</sub> og danne kalsiumsulfat under oksiderende forhold, vil også CO<sub>2</sub> frigjøres slik at karboneringens effektivitet avtar. Dette tilsier at for mye sulfat i absorpsjonskammeret ikke er gunstig.

## 4.4 Modellering av utbyttereaksjoner

Resultatene fra hydrolyseforsøkene tyder på at det vil være lønnsomt med en reaksjon med lavere likevektstemperatur enn dagens system bestående av CaO/CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Dette både fordi saltene hydrolyserer minst ved lave temperaturer, samt at det er energetisk gunstig med en lavere endring i entalpi enn for dagens system.

Modellering av utbyttereaksjonen vist i likning 3.2 gir verdiene vist i tabell 12. I denne tabellen vises de mest lovende oksid- og saltkombinasjonene med passende temperatur og entalpiendring, mens en fullstendig oversikt over alle alkali- og jordalkalimetallene som ble undersøkt fremgår av tabell 17 (Vedlegg B.5).

Tabell 12. Termodynamisk modellering av utbyttereaksjonen vist i likning 3.2, der A er et jordalkalimetall, B er et alkalimetall og X et halid.

<b>A</b>	<b>BX</b>	<b>T [°C] (<math>\Delta G=0</math>)</b>	<b><math>\Delta H</math> [kJ/mol]</b>
<b>Mg</b>	LiF	410	-102.9
	NaF	479	-93.8
	KF	673	-125.4
	RbF	676	-129.8
	CsF	684	-136.3
<b>Ca</b>	LiF	956	-160.8
	LiCl	692	-194.6
<b>Sr</b>	NaCl	781	-127.0
	KCl	528	-111.8
	RbCl	424	-100.1
	CsCl	397	-88.9
<b>Ba</b>	KCl	890	-222.2
	RbCl	804	-203.4
	CsCl	779	-190.1

En av de største kostnadskildene for karbonfangst med saltsmelter assosieres med entalpiendringen,  $\Delta H$ , for prosessen. Selv om karboneringsreaksjonen er spontan for de aktuelle temperaturene, må mye energi tilføres for å drive dekarboneringsreaksjonen. Det er derfor ønskelig med en lav endring i entalpi for å minske kostnadene knyttet til dekarboneringen.

Av tabell 12 fremgår det at særlig magnesiumoksid (MgO) og strontiumoksid (SrO) har lave entalpiendringer. Etersom magnesium er lettere tilgjengelig enn strontium vil det for fremtidig arbeid være hensiktsmessig å undersøke en smelte bestående av natriumfluorid (NaF) eller litiumfluorid (LiF), med MgO som sorbent. Dette er begge sammensetninger med både lav  $\Delta H$  og likevektstemperatur. Ved å gå ned i temperatur vil trolig også problemene med korrosjon på utstyret minske, i tillegg til at hydrolyse mest sannsynlig vil forekomme i mindre grad.

## 5 KONKLUSJON

Karbonfangst i saltsmelter er en teknologi under utvikling. Teknologien bygger på de samme prinsippene som Ca-looping, men i stedet for faste sorbentpartikler, er sorbenten her løst i en inert saltsmelte. Dette gjør at de vanlige utfordringene med partikkeldegradering ikke lenger er et problem. På den annen side introduseres nye utfordringer knyttet til saltsmelten.

Til nå har en eutektisk blanding bestående av 13.8 vekt% CaF<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub>, med CaO som sorbent gitt de mest lovende resultatene. Tidligere studier har vist at en smelte bestående av både klorid og fluorid gir bedre egenskaper både når det gjelder sorpsjonskapasitet og kinetikk sammenliknet med en smelte kun bestående av CaCl<sub>2</sub>. [57]

Hovedmålet med oppgaven var å undersøke effekten av hydrolyse i CCMS. Hydrogenklorid og hydrogenfluorid er begge forbindelser som kan dannes ved hydrolyse. Utslippene av disse forbindelsene til luft er strengt regulert av utslippsgrenser. For å unngå egne rense- og skrubbetrikk i gassrensprosessen er det en fordel om saltene som danner grunnlaget for saltsmelten ikke hydrolyserer i noen videre grad.

Ettersom det var smeltens reaktivitet mot vann som skulle undersøkes ble et svært «enkelt» kjemisk system benyttet. Den simulerte røykgassen inneholdt kun N<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O. Det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven viser at hydrolyse av saltsmelten forekommer dersom den simulerte røykgassen inneholder vanndamp. Dette på tross av at hydrolysereaksjonen ikke er termodynamisk favorisert for saltene benyttet i forsøket. Analyse ved bruk av FTIR viser dannelse av både hydrogenkloridgass og hydrogenfluoridgass. HCl dannes i betydelig større mengder enn HF, hvilket betyr at CaCl<sub>2</sub> hydrolyserer i større grad enn CaF<sub>2</sub>. Mengde oksid i smelten har vist seg å være avgjørende for graden av hydrolyse. Jo nærmere smelten er overmetning, jo mindre HCl og HF dannes, noe som tilsier at smeltens stabilitet øker med økende mengde oksid. Mengden kalsiumoksid som dannes som følge av hydrolysen er forsvinnende lite, og vil derfor ha minimal innvirkning på smeltens sammensetning.

Resultatene i studien har også vist at hydrolysen er svært temperaturavhengig. Ved temperaturer under 850 °C dannes det i smelten med 10 vekt% CaO mindre enn 1 000 ppm HCl og 20 ppm HF. I fremtiden vil det følgelig være naturlig å studere andre oksider og salter med lavere smeltepunkter, slik at også driftstemperaturen blir lavere. En av hovedutfordringene vil være å finne en saltsmelte med lav nok smeltetemperatur. Termodynamisk modellering tyder på at fluoridbaserte saltsmelter (LiF eller NaF)

med MgO som sorbent kan være et godt alternativ til dagens smelte. Samtidig som man på den måten unngår dannelse av HCl vil man få en mer energetisk gunstig prosess bedre tilpasset større skala.

En naturlig del i det videre arbeidet med utviklingen av CCMS vil være å studere røykgasser med flere komponenter enn de simulerte gassene som så langt er benyttet. Særlig reaktiviteten med svoveldioksid er av interesse. Som en begynnelse ble det utført kjemisk modellering av saltsmeltens reaksjon med SO<sub>2</sub>. Resultatene viste at konkurrerende reaksjoner mellom sorbent og SO<sub>2</sub> også vil forekomme i saltsmelter ettersom både direkte og indirekte sulfatering er mer termodynamisk favorisert enn karbonering.

Materialvalg vil være avgjørende dersom oppsettet skal oppskaleres og bør vurderes nøye. Dersom driftstemperaturene blir lavere vil samtidig materialutvalget bli større. Når det gjelder videreføring av arbeidet utført i forbindelse med denne oppgaven vil det vært interessant å studere effekten av oksid ved høyere konsentrasjoner enn 10 vekt% i smelten. Vil dannelsen av HCl og HF avta enda mer med økende mengde oksid, eller er det laveste nivået nådd ved overmetning?

CCMS har så langt vist lovende resultater og på sikt kan det tenkes at metoden kan konkurrere med andre CO<sub>2</sub>-fangstteknologier. Innen den tid kreves mye arbeid både med tanke på å bedre forståelsen av den grunnleggende kjemien i systemet og videreutvikling av prosessen i større skala.

## REFERANSELISTE

- [1] International Energy Agency, *Carbon Capture and Storage: The solution for deep emissions reductions* 2015, International Energy Agency Paris. s. 12.
- [2] Peters, G.P., et al., *Key indicators to track current progress and future ambition of the Paris Agreement*. Nature Clim. Change, 2017. 7(2): s. 118-122.
- [3] Rosvold, K.A.; Hofstad, K., *Fornybare Energikilder*. Store norske leksikon. 2017, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [4] Norsk Industri, *Veikart for prosessindustrien*, in *Økt verdiskaping med nullutslipp i 2050*. 2016, Næringslivets Handelsorganisasjon (NHO): Oslo. s. 95.
- [5] Alhaj-Saleh, Y., *Karbonfangst i saltsmelter : absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> med CaO-sorbent i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>-smelte*. 2014, Norwegian University of Life Sciences, Ås.
- [6] Tomkute, V., *Carbon capture by CaO in molten halide salts*. 2014, Department of Mathematical Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences: Ås.
- [7] Potters, S.; Cabbage, M., *NASA, NOAA Data Show 2016 Warmest Year on Record Globally* 2017.
- [8] IPCC 2013, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2013, : Cambridge, United Kingdom og New York, NY, USA s. 1535.
- [9] Da Silva, A.C., *Dette er Parisavtalen*. Klimaforhandlinger. 2017, Oslo: FN-sambandet.
- [10] Testo, *Flue Gas Analysis in Industry; Practical guide for Emission and Process Measurements*. 2004, 0981.2773/hd/R/08.2004.
- [11] I. Hanssen-Bauer, E.J.F., I.Haddeland, H. Hisdal, S. Mayer, A. Nesje, J.E.Ø. Nilsen, S. Sandven, A.B. Sandø, A. Sorteberg, B. Ådlandsvik, *Klima i Norge 2100: Kunnskapsgrunnlag for klimatilpasning oppdatert 2015*. 2015, Miljødirektoratet. s. 204.
- [12] European Commission Directorate-General for Communication, *The European Union Explained: Climate action* 2014: Luxembourg. s. 16.
- [13] Haraldsen, H.; Pedersen, B., *Karbondioksid*. Store norske leksikon. 2017, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [14] The University of New Hampshire, *Carbon Cycle Diagram*. 2007: Durham, NH.
- [15] Myhre, A., *Klima, miljø og helse*. 2006, HiT - Bø: Avdeling for allmennvitenskaplege fag. 154.
- [16] Nestaas, I., *Industriforurensning*. Store norske leksikon. 2012, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [17] Statistisk Sentralbyrå, *Utslipp av klimagasser, 1990-2015, endelige tall* 2016.
- [18] Nestaas, I., *Gassvasker*. Store norske leksikon. 2009, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [19] Nesse, N., *Absorpsjonsapparat*. Store norske leksikon. 2009, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [20] European Union, *The EU Emissions Trading System (EU ETS)*. 2016: European Commission Climate Action 6.
- [21] Avfallsforskriften, *Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall. Kapittel 10-7. Forbrenning av avfall*. 2004: Miljøverndepartementet
- [22] Moe, S., *Utslipp og utslippsrensing*. u.d., NTNU: Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet: Trondheim.
- [23] Zevenhoven, R.; Kilpinen, P., *Control of Polutants in Flue Gases and Fuel Gases* 2001, Helsinki Helsinki University og Technology. 294.

- [24] Spero, C., et al., *Callide Oxyfuel Project - Lessons Learned*. 2014, Oxyfuel Technologies Pty Ltd: Fortitude Valley. s. 52.
- [25] Wattanaphan, P., et al., *Effects of flue gas composition on carbon steel (1020) corrosion in MEA-based CO<sub>2</sub> capture process*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **19**: s. 340-349.
- [26] Avfallsforskriften, *Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall. Kapittel 10-15. Forbrenning av avfall. Vedlegg V. Grenseverdier for utslipp til luft fra avfallsforbrenningsanlegg*. 2004: Miljøverndepartementet.
- [27] MacDowell, N., et al., *An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(11): s. 1645-1669.
- [28] D'Alessandro, D.M.; Smit, B.; Long, J.R., *Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(35): s. 6058-6082.
- [29] Dutcher, B.; Fan, M.; Russell, A.G., *Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology Development from the Beginning of 2013—A Review*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(4): s. 2137-2148.
- [30] Khakharia, P., et al., *Investigation of aerosol based emission of MEA due to sulphuric acid aerosol and soot in a Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture process*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **19**: s. 138-144.
- [31] Aaron, D.; Tsouris, C., *Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review*. Separation Science and Technology, 2005. **40**(1-3): s. 321-348.
- [32] Størset, S.Ø., et al., *Technology survey and assessment for piloting of CO<sub>2</sub> capture technologies* 2013, SINTEF Energi AS. s. 75.
- [33] Wilcox, J., *Cryogenic Distillation and Air Separation*, in *Carbon Capture*. 2012, Springer New York: New York, NY. s. 219-229.
- [34] Khalilpour, R., et al., *Membrane-based carbon capture from flue gas: a review*. Journal of Cleaner Production, 2015. **103**: s. 286-300.
- [35] Scholes, C.A.; Kentish, S.E.; Stevens, G.W., *Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications*. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008. **1**(2): s. 52-66.
- [36] Freeman, B., et al., *Hybrid Membrane-absorption CO<sub>2</sub> Capture Process*. Energy Procedia, 2014. **63**: s. 605-613.
- [37] Li, S., et al., *Hybrid Membrane/Absorption Process for Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture*. Final Scientific/Technical Report, 2014: s. 123.
- [38] 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): s. 260-279.
- [39] Sun, P., et al., *The effect of CaO sintering on cyclic CO<sub>2</sub> capture in energy systems*. AIChE Journal, 2007. **53**(9).
- [40] H. Borgwardt, R., *Sintering of nascent calcium oxide*. Chemical Engineering Science, 1989. **44**(1): s. 53-60.
- [41] 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): s. 2072-2081.
- [42] Carbon Capture & Storage Association, *Transport*. What is CCS? 2016, London: CCS Association.
- [43] Gassnova SF; Norges Forskningsråd, *CLIMIT Programplan 2013-2020*. 2013. s. 20.
- [44] Aspelund, A.; Jordal, K., *Gas conditioning—The interface between CO<sub>2</sub> capture and transport*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007. **1**(3): s. 343-354.



- [45] Carbon Capture & Storage Association, *Storage What is CCS?* 2016, London: CCS Association.
- [46] Global CCS Institute. *Understanding CCS: Storage* 2015 [03.02.2017]; Tilgjengelig fra: <http://www.globalccsinstitute.com/understanding-ccs/how-ccs-works-storage>.
- [47] Global CCS Institute. *Large Scale CCS Projects*. 2017 [02.02.2017]; Tilgjengelig fra: <https://www.globalccsinstitute.com/projects/large-scale-ccs-projects>.
- [48] Statoil, *Hvordan virker CCS?* . 2017, Oslo: Statoil ASA.
- [49] Stortinget, *Statsbudsjettet 2017*. 2016. s. 62.
- [50] Olsen, E., *CO<sub>2</sub>-innfangning i saltsmelter, NO 2009 2083*. 2009: Norge.
- [51] Discepoli, G., et al., *Carbon capture with molten carbonate fuel cells: Experimental tests and fuel cell performance assessment*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **9**: s. 372-384.
- [52] Lovering, D.G., *Molten salt technology* 1982, New York Plenum Press. 525.
- [53] Zhang, H., et al., *Stable colloids in molten inorganic salts*. Nature, 2017. **542**(7641): s. 328-331.
- [54] Rayner-Canham, G.; Overton, T., *Descriptive Inorganic Chemistry* 5. utg. 2013: Clancy Marshall 650.
- [55] Haraldsen, H.; Fjellvåg, H.; Ystenes, M., *Halogenider*. Store norske leksikon. 2017, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [56] Olsen, E.; Tomkute, V., *Carbon capture in molten salts*. Energy Science & Engineering, 2013. **1**(3): s. 144-150.
- [57] Nygård, H.S.; Tomkute, V.; Olsen, E., *Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption by calcium looping in molten halide salts*. Energy Procedia, 2017.
- [58] Dlugokencky, E.; Tans, P. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. 2017; Tilgjengelig fra: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
- [59] Olsen, E., *Personlig kommunikasjon under arbeidet med masteroppgaven, ved Førsteamanuensis Espen Olsen, hovedveileder, Fakultet for Realfag og Teknologi (RealTek)*. 2016-2017, Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU): Ås.
- [60] Wenz, D.A.; Johnson, I.; Wolson, R.D., *CACL<sub>2</sub>-RICH REGION OF CACL<sub>2</sub>-CAF<sub>2</sub>-CAO SYSTEM*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1969. **14**(2): s. 250-&.
- [61] C. W. Bale, et al., *FactSage thermochemical software and databases - recent developments, in Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2009.
- [62] Forsberg, C.W.; Peterson, P.F.; Zhao, H., *High-Temperature Liquid-Fluoride-Salt Closed-Brayton-Cycle Solar Power Towers*. Journal of Solar Energy Engineering, 2006. **129**(2): s. 141-146.
- [63] Aqra, F., *Surface tension of molten metal halide salts*. Journal of Molecular Liquids, 2014. **200, Part B**: s. 120-121.
- [64] Outotec, *HSC Chemistry v 6.1*. 2007.
- [65] Bhatia, S.K.; Perlmutter, D.D., *Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction*. AIChE Journal, 1983. **29**(1): s. 79-86.
- [66] Dean, C.C., et al., *The calcium looping cycle for CO<sub>2</sub> capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(6): s. 836-855.
- [67] Tomkute, V.; Solheim, A.; Olsen, E., *CO<sub>2</sub> Capture by CaO in Molten CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>: Optimization of the Process and Cyclability of CO<sub>2</sub> Capture*. Energy & Fuels, 2014. **28**(8): s. 5345-5353.

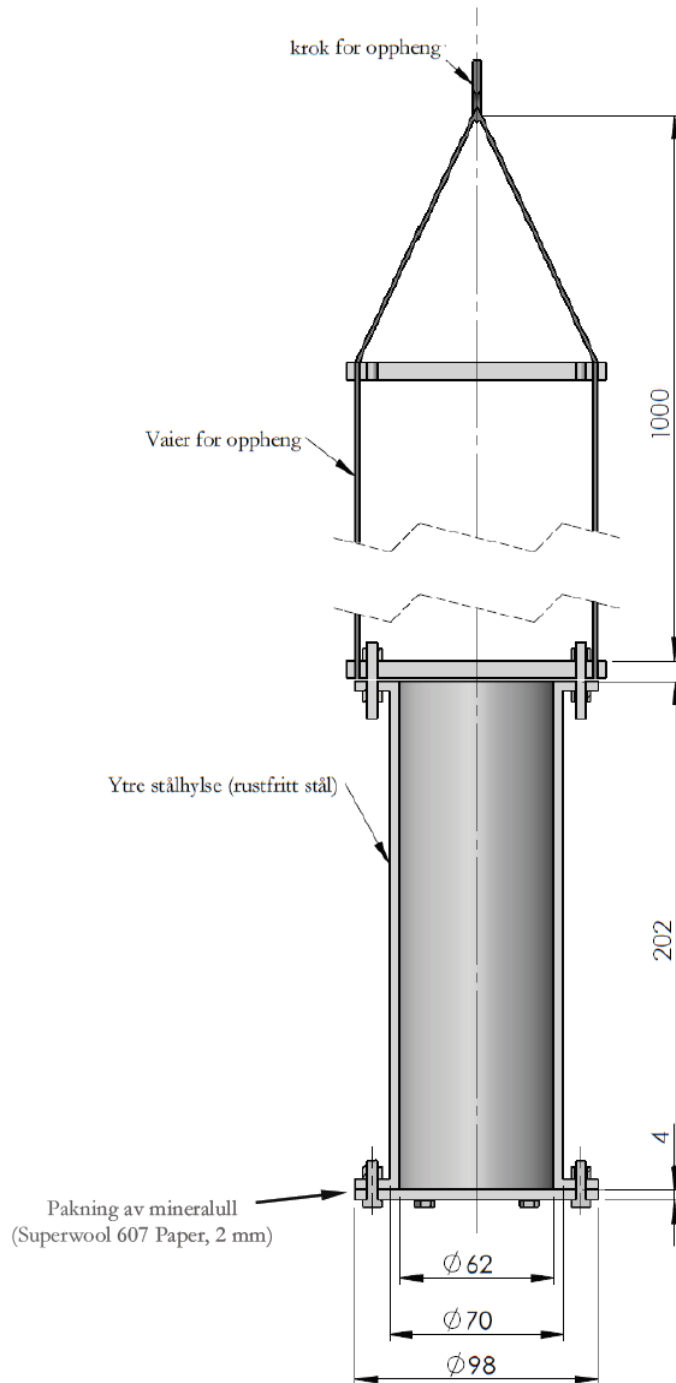
- [68] AGH University of Science and Technology, *Viscosity measurement in CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO-CaCO<sub>3</sub> system - Part I*. 2016. s. 8.
- [69] Markali, J.; Fjellvåg, H., *Hydrolyse*. Store norske leksikon. 2014, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [70] Chang, R.; Overby, J., *General Chemistry: The Essential Concepts*. 6 utg. 2011, New York: McGraw-Hill. 779.
- [71] Kunnskapsbasen NTNU - HMS, *Arbeid med Hydrogenfluorid - flussyre og HF-gass*. 2015: NTNU. 5.
- [72] Sigma-Aldrich, *Sikkerhetsdatablad, Saltsyre*. 2016.
- [73] Li, F.; Fan, L.-S., *Clean coal conversion processes - progress and challenges*. Energy & Environmental Science, 2008. **1**(2): s. 248-267.
- [74] Partanen, J., et al., *Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part I: the effects of temperature, gas atmosphere and absorbent quality*. Fuel, 2005. **84**(12-13): s. 1664-1673.
- [75] Kondo, H.; Asaki, Z.; Kondo, Y., *Hydrolysis of fused calcium chloride at high temperature*. Metallurgical Transactions B, 1978. **9**(3): s. 477-483.
- [76] Hanf, N.W., *Nickel Segregation*. TMS-AIME, 1973: s. 62-71.
- [77] Lin, S.-Y., et al., *Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons*. Energy Conversion and Management, 2002. **43**(9-12): s. 1283-1290.
- [78] Geerlings, J.; Richter, J., *Activity coefficients in electrolyte solutions and molten salts*. Plasmas & Ions, 1999. **2**(2): s. 85-89.
- [79] Wang, S., et al., *CaO solubility and activity coefficient in molten salts CaCl<sub>2-x</sub> (x=0, NaCl, KCl, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> and LiCl)*. Thermochemica Acta, 2008. **470**(1): s. 105-107.
- [80] Statistisk Sentralbyrå, *Utslipp av forsurende gasser og ozonforløpere, 1990-2015, endelige tall*. 2016.
- [81] Liu, H., et al., *Sulfation behavior of limestone under high CO<sub>2</sub> concentration in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion*. Fuel, 2000. **79**(8): s. 945-953.
- [82] Luo, C., et al., *Effect of Support Material on Carbonation and Sulfation of Synthetic CaO-Based Sorbents in Calcium Looping Cycle*. Energy & Fuels, 2013. **27**(8): s. 4824-4831.
- [83] Smith, I.M.; Centre, I.C.R.C.C., *Properties and Behaviour of SO<sub>2</sub> Adsorbents for CFBC*. 2007: IEA Clean Coal Centre.
- [84] Cho, M.K., et al., *Hot Metal Desulfurization by CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O Slag Saturated with MgO*. ISIJ International, 2010. **50**(2): s. 215-221.
- [85] Arias, B., et al., *Investigation of SO<sub>2</sub> Capture in a Circulating Fluidized Bed Carbonator of a Ca Looping Cycle*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(7): s. 2700-2706.
- [86] Grasa, G.S.; Alonso, M.; Abanades, J.C., *Sulfation of CaO Particles in a Carbonation/Calcination Loop to Capture CO<sub>2</sub>*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(5): s. 1630-1635.
- [87] Sun, P., et al., *Removal of CO<sub>2</sub> by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO<sub>2</sub>*. Energy & Fuels, 2007. **21**(1): s. 163-170.
- [88] Jia, L., et al., *Attrition of Calcining Limestones in Circulating Fluidized-Bed Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(15): s. 5199-5209.
- [89] Coppola, A., et al., *Fluidized bed calcium looping: The effect of SO<sub>2</sub> on sorbent attrition and CO<sub>2</sub> capture capacity*. Chemical Engineering Journal, 2012. **207-208**: s. 445-449.
- [90] Wibetoe, G., *Spektroskopi*. Store norske leksikon. 2009, Oslo: Aschehoug og Gyldendal.
- [91] Alvarez-Ordóñez, A.; Prieto, M.; SpringerLink, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Food Microbiology*. SpringerBriefs in Food, Health, and Nutrition. 2012: Springer US : Imprint: Springer.

- [92] Griffiths, P.R.; De Haseth, J.A.; Winefordner, J.D., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2007: Wiley. 535.
- [93] Williams, D.; Fleming, I., *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. 6. utg. 2008, New York: McGraw-Hill Education. 28-29.
- [94] Thermo Fisher Scientific, *Advantages of a Fourier Transform Infrared Spectrometer*. 2015. s. 3.
- [95] Thermo Fisher Scientific Inc., *Gas Cell User's Guide*. 269-081401 Rev A. 2008. 56.
- [96] Sanchonx, *Interferometer for FTIR*. 2011.
- [97] Korvald, A., *CO<sub>2</sub>-fangst i saltsmelter : absorpsjon og desorpsjon av CO<sub>2</sub> i smeltet NaF/CaF<sub>2</sub> med CaO-sorbent*. 2012, Institutt for matematiske realfag og teknologi, Universitetet for miljø- og biovitenskap: Ås.
- [98] Freidina, E.B.; Fray, D.J., *Phase diagram of the system CaCl<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>*. *Thermochimica Acta*, 2000. **351**(1-2): s. 107-108.
- [99] Lide, D.R.; Frederikse, H.P.R., *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 74th ed., 1993-1994. utg. 1993, Boca Raton: CRC Press.
- [100] Sigma-Aldrich, *Sikkerhetsdatablad, Kalsiumfluorid*. 2016.
- [101] VWR International, *Sikkerhetsdatablad, Kalsiumklorid dihydrat*. 2014.
- [102] Sigma-Aldrich, *Sikkerhetsdatablad, Kalsiumoksid*. 2016.
- [103] AGA, *Sikkerhetsdatablad, Argon, komprimert* 2017.
- [104] AGA, *Sikkerhetsdatablad, Nitrogen, komprimert*. 2017.
- [105] Boye, N.C., *Kjemi og miljølære*. 2. utg. 1995, Oslo: Gyldendal Norsk Forlag. 351.
- [106] Nygård, H.S., *The potential of molten salts as heat transfer media in fast pyrolysis of wood*. 2015, Department of Mathematical Sciences and Technology, Faculty of Environmental Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences: Ås.
- [107] Thermo Fisher Scientific Inc., *Analysis Methods for the Antaris IGS Gas Analyzer*. 2009, Madison, WI. 8.
- [108] Sonntag, R.E.; Borgnakke, C., *Introduction to Engineering Thermodynamics*. 2 utg. 2007, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. 617.
- [109] Lai, G.Y., *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. 2007, Materials Park, Ohio: ASM International 460.
- [110] Nie, X.-m., et al., *Preparation of Ti by direct electrochemical reduction of solid TiO<sub>2</sub> and its reaction mechanism*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006. **16**: s. 723-727.
- [111] Sudha, V.; Harinipriya, S.; Sangaranarayanan, M.V., *Dehydration energies of alkaline earth metal halides – a novel simulation methodology*. *Chemical Physics*, 2005. **310**(1-3): s. 59-66.
- [112] Janz, G.J., *I.B - DENSITY*, in *Molten Salts Handbook*. 1967, Academic Press. s. 39-51.

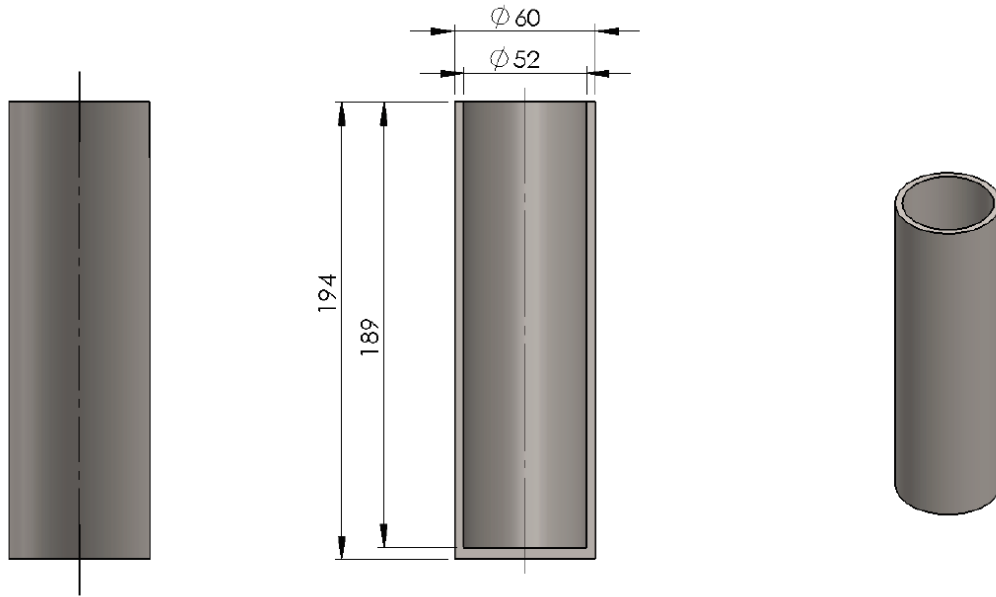
## VEDLEGG A: Eksperimentelt oppsett

### A.1 Spesialutstyr

Utstyret (ytre stålhylse og digler) benyttet i det eksperimentelle arbeidet er spesiallaget for bruk til saltsmelteforsøk. Utstyret er laget av overingeniør Arne Svendsen ved RealTek, NMBU.

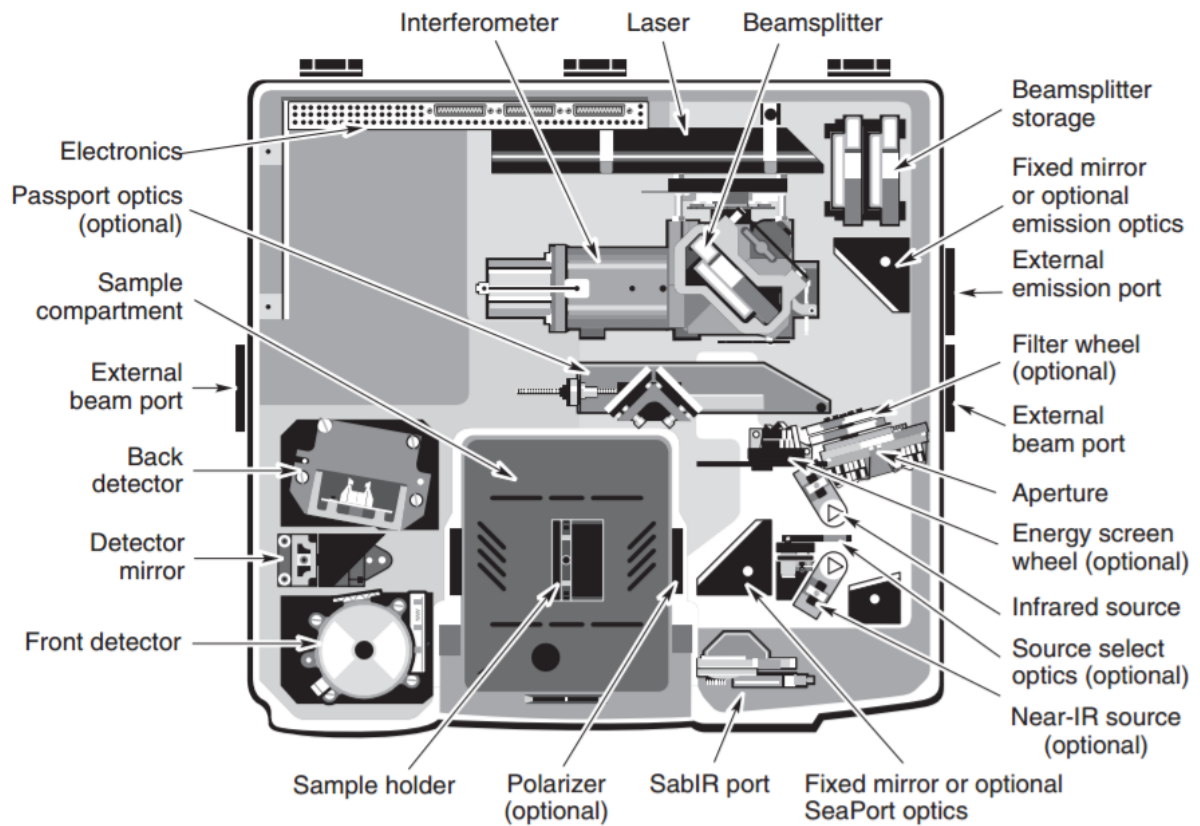


Figur 28. Skisse over ytre stålhylse som digelen plasseres inni. Mål er oppgitt i mm. [97]



Figur 29. Skisse av diglene av nikkel benyttet under forsøkene. Mål er oppgitt i mm. [97]

## A.2 Spesifikasjoner FTIR



Figur 30. Detaljert skisse over innsiden av et Nicolet 6700 spektrometer. I analysene utført i denne studien ble prøveholderen byttet ut med en gasscelle. [94]

I tabell 13 og 14 vises spesifikasjoner for hhv. gasscellen og FireScience-analysemetoden.

Tabell 13. Spesifikasjoner for gasscellen benyttet ved FTIR. [95]

<b>2 meter gasscelle</b>	
<b>Konstruksjon</b>	Nikkelbelagt aluminium
<b>Speil</b>	Gullbelagt aluminium
<b>Volum</b>	200 mL
<b>Forbindelse</b>	1/4" VCR
<b>Ventiler</b>	Nupro, 1/4" Swagelok
<b>Trykkavlastning</b>	25 psi, tilbakeslagsventil (VCR)
<b>Maksimalt trykk</b>	50 psi
<b>Lekkasjerate</b>	< 0.1 Torr/min
<b>Vindusmateriale</b>	ZnSe
<b>Temperaturområde</b>	20- 185°C
<b>O-ringtetning</b>	Viton®, Kalrez® optional

Tabell 14. Spesifikasjoner for analysemetoden FireScience. [107]

<b>Gass</b>	<b>Kalibreringstype</b>	<b>Kalibreringsområde</b>
<b>Karbondioksid</b>	Fabrikkkalibrert (50 ppm – 20%)	0.1 – 20%
<b>Hydrogenfluorid</b>	Bibliotekspekter	5 – 1000 ppm
<b>Hydrogenklorid</b>	Bibliotekspekter	5 – 1000 ppm
<b>Vann</b>	Fabrikkkalibrert (romtemp. – 60°C)	2 – 26%

### A.3 Annet laboratorieutstyr

Alle vektmålinger ble utført med en bordvekt (Mettler Toledo PG5002 DeltaRange) med en nøyaktighet på 0.1/0.01 g, og maksimumsvekt på 5100 g.

Alle teflonslanger, gassrør og gassflaskeregulatorer ble koblet sammen ved hjelp av gjengede rørkoblinger (Swagelok-316).

All eksperimentell data ble samlet ved hjelp av LabView 8.2 (National Instruments), programmert til å logge temperatur i smelten og vannets temperatur, samt gassens strømmehastighet (volumstrøm). Gasstrøm inn i reaktorkammeret ble styrt av MFCer koblet opp mot LabView.

Tabell 15. Viser sammenhengen mellom vekt% og mol% for den eutektiske blandingen av CaF<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub>.

	Vektprosent [vekt%]	Molprosent [mol%]
CaF <sub>2</sub>	13.8	18.5
CaCl <sub>2</sub>	86.2	81.5

Omregning fra ppm (vekt) til ppm (volum) fremgår av likning A-3.1.

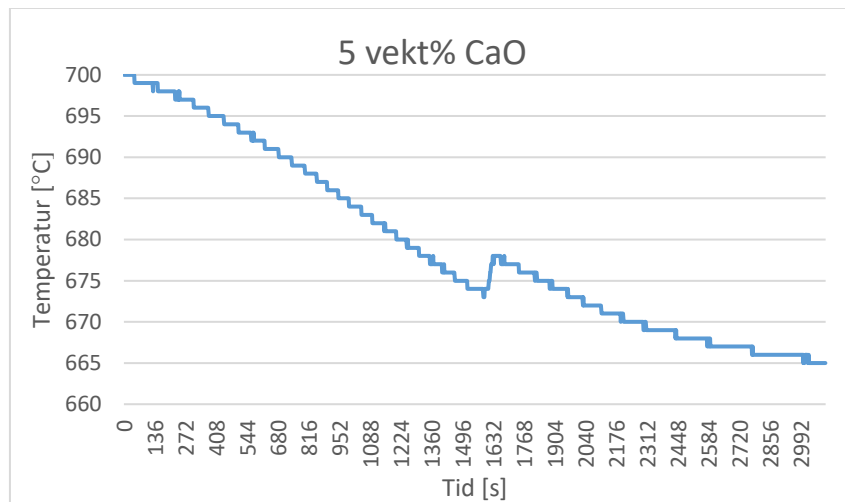
$$[HX] = x \text{ ppm(vekt)} \times \frac{Mm(N_2)}{Mm(HX)} = y \text{ ppm(volum)} \quad (\text{A-3.1})$$

Antagelsen i formelen over kan gjøres ettersom gassene oppfører seg som ideelle gasser. Dette medfører at gassene får likt volum, men forskjellige masser. Altså vil 1 mol N<sub>2</sub> ta like stor plass som 1 mol HX, men vekten vil være ulik.

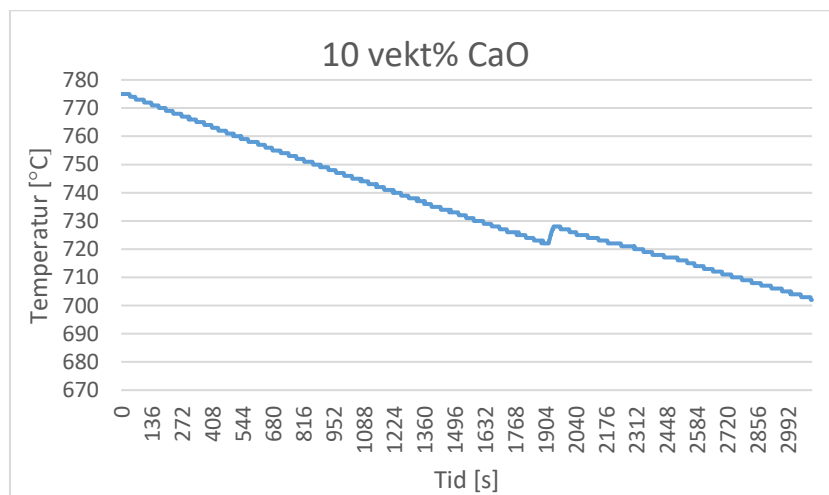
## VEDLEGG B: Utfyllende resultater

I vedlegg B.2 og B.3 er figurene sortert forsøksvis. I vedlegg B.2 presenteres resultatene for dannelsen av HCl og HF fra enkeltforsøk uten vann ved tilsetning av hhv. 0, 5 og 10 vekt% CaO. For hver parallell vises også en figur over den kontinuerlige dannelsen av HCl og HF. Resultater fra enkeltforsøk med vann presenteres på tilsvarende måte i vedlegg B.3.

### B.1 Knekkpunkter



Figur 31. Observert knekkpunkt i nedkjølingskurven til saltmelten med 5 vekt% CaO (parallell 1).



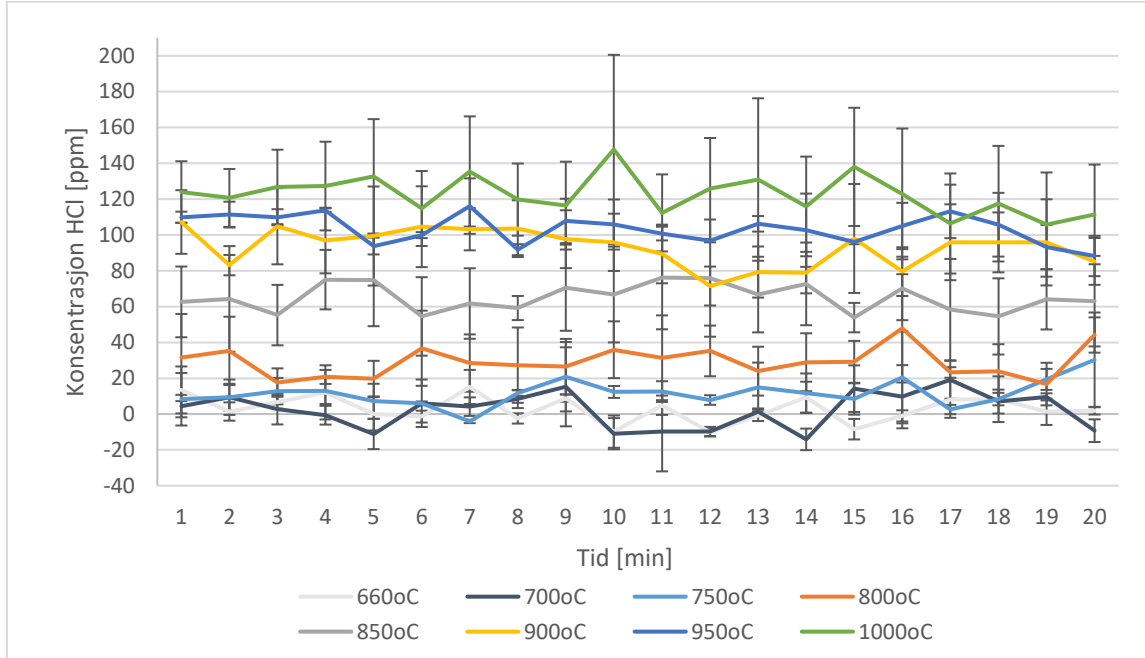
Figur 32. Observert knekkpunkt i nedkjølingskurven til saltmelten med 10 vekt% CaO (parallell 1).



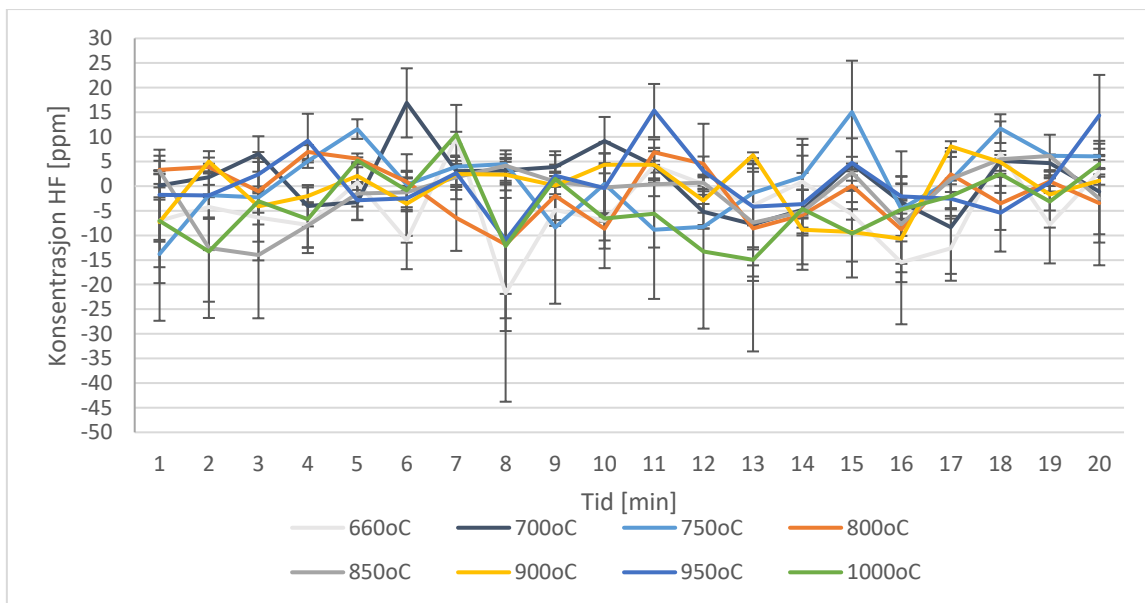
## B.2 Hydrolyseforsøk uten vann

0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>

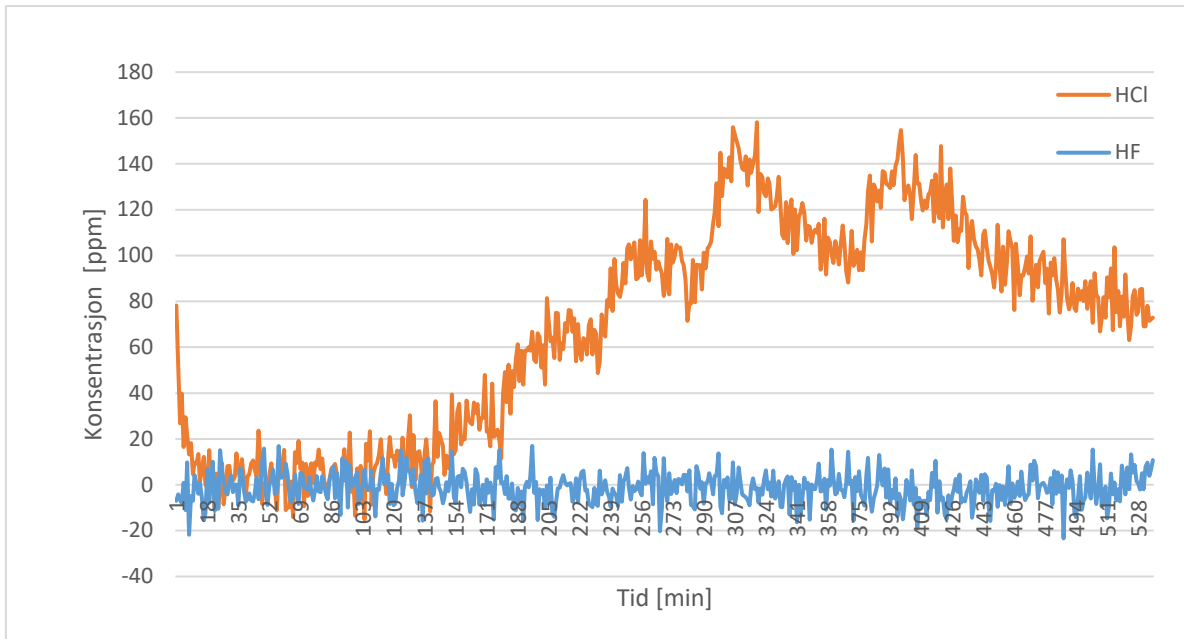
### Parallell 1



Figur 33. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

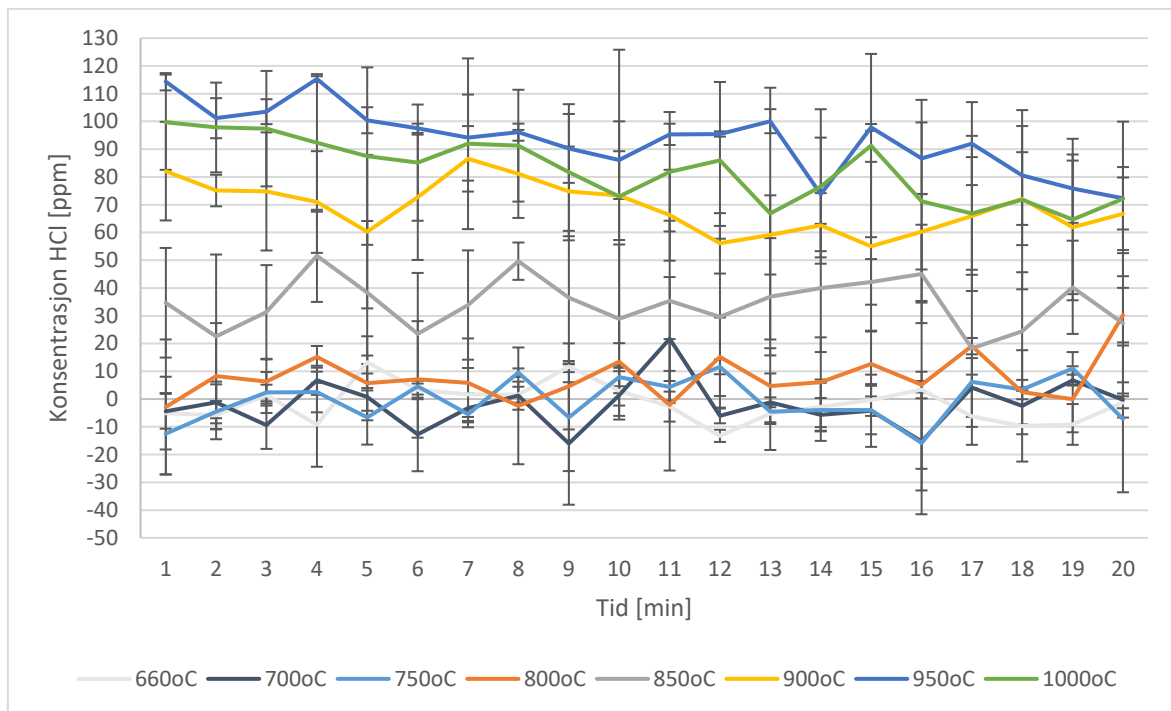


Figur 34. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

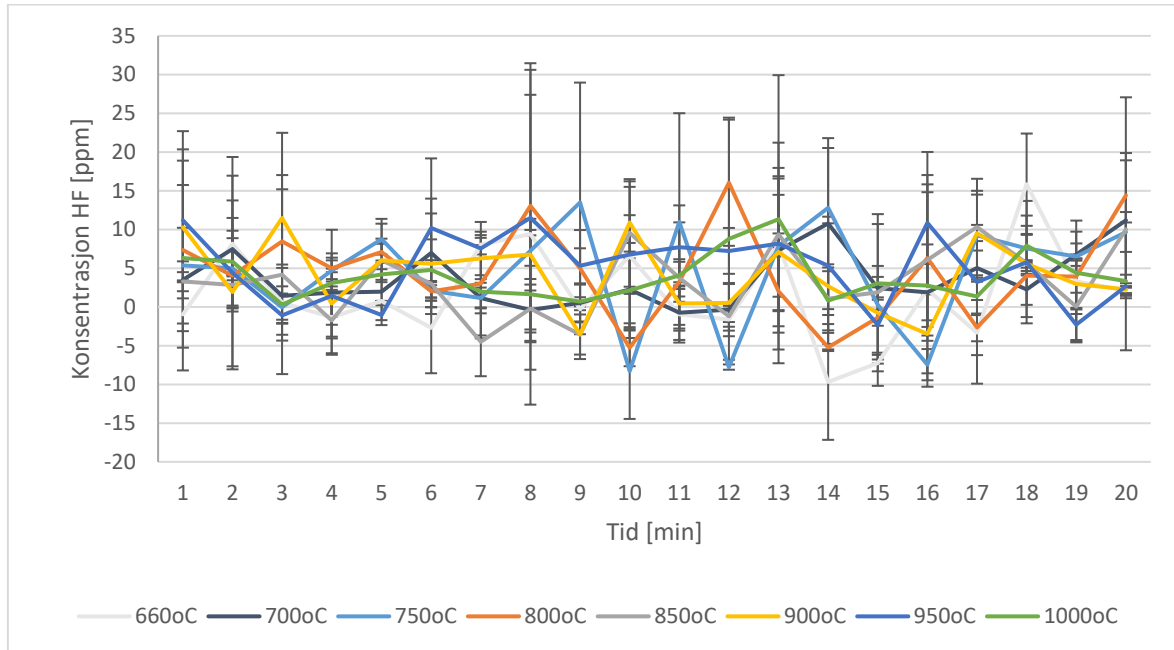


Figur 35. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

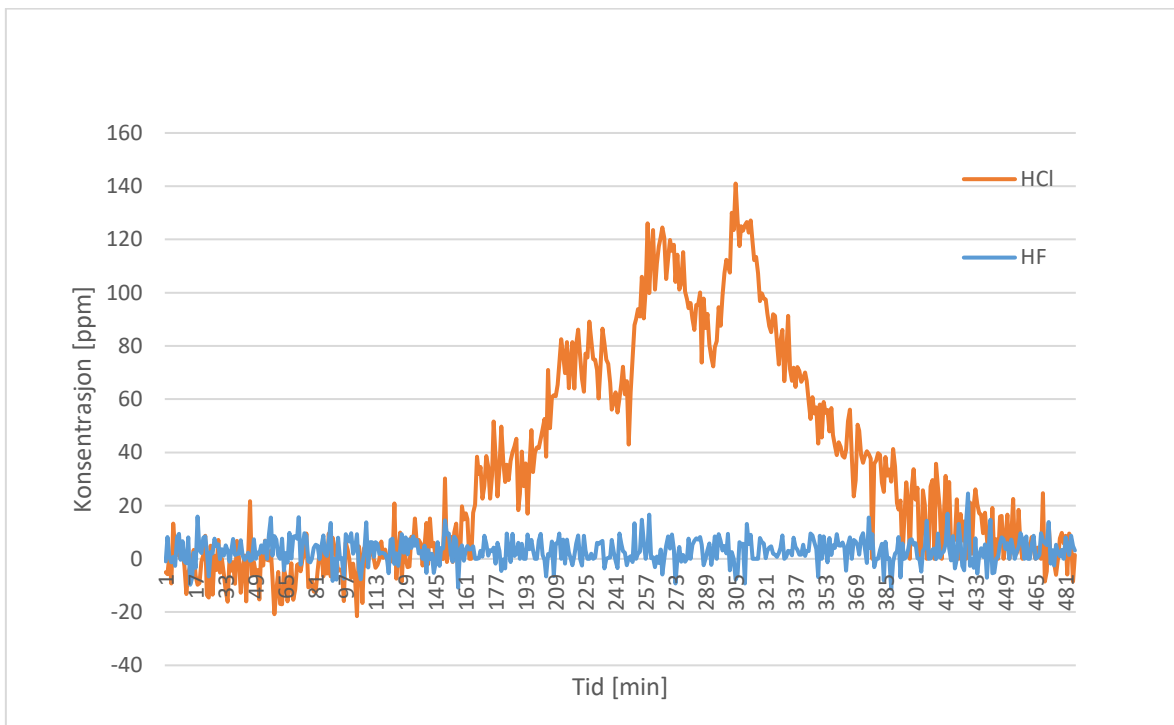
### Parallell 2



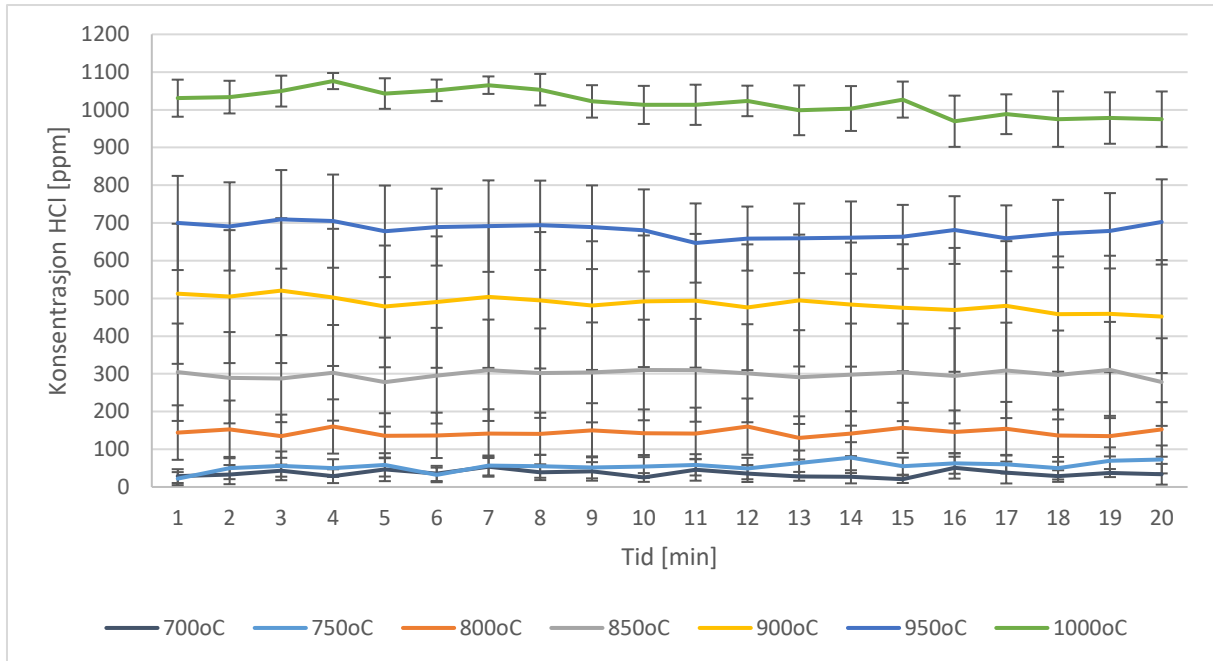
Figur 36. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.



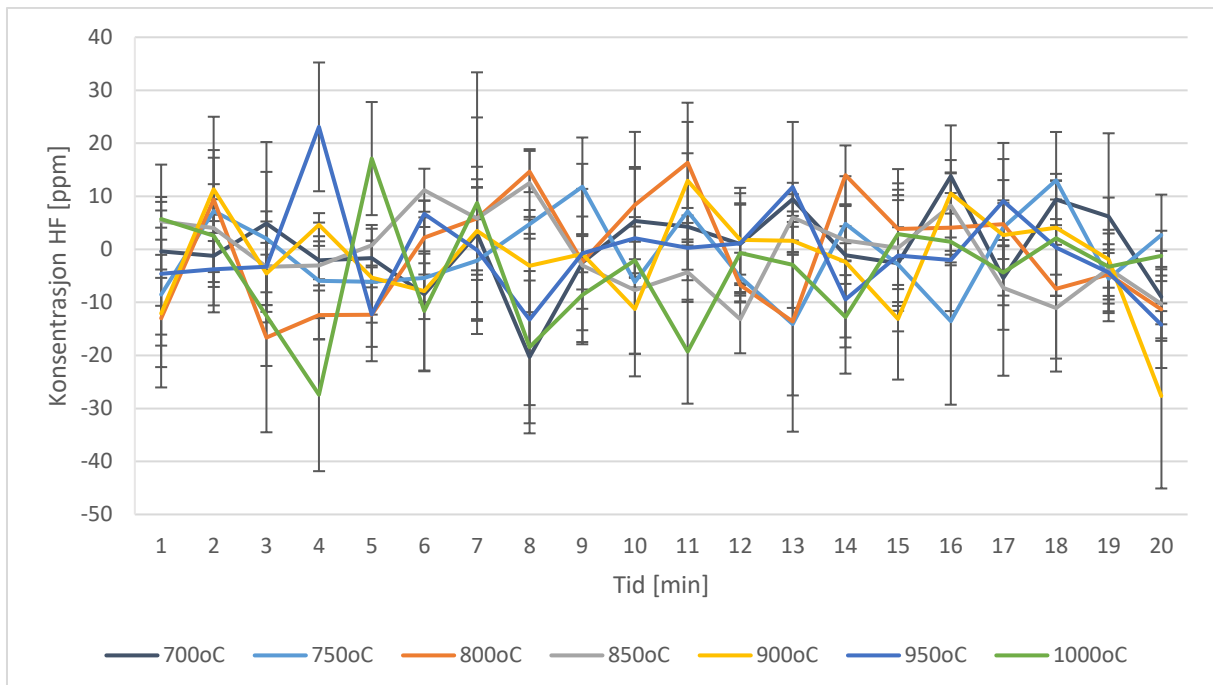
Figur 37. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.



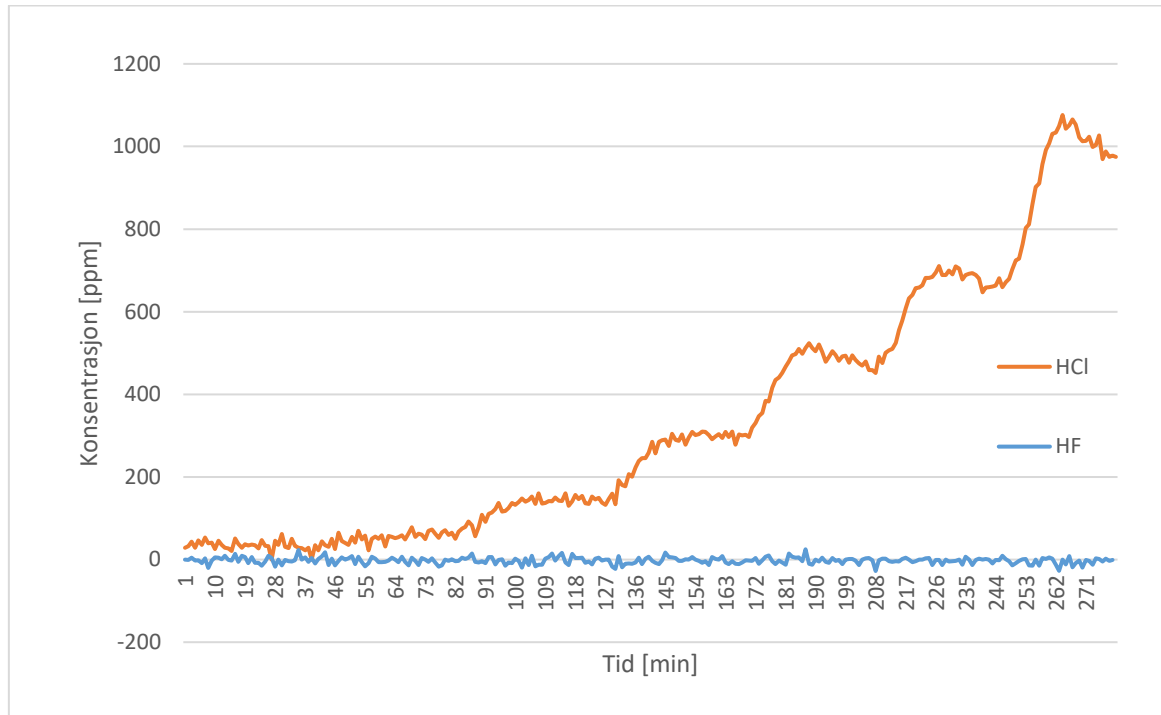
Figur 38. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>Parallell 1

Figur 39. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

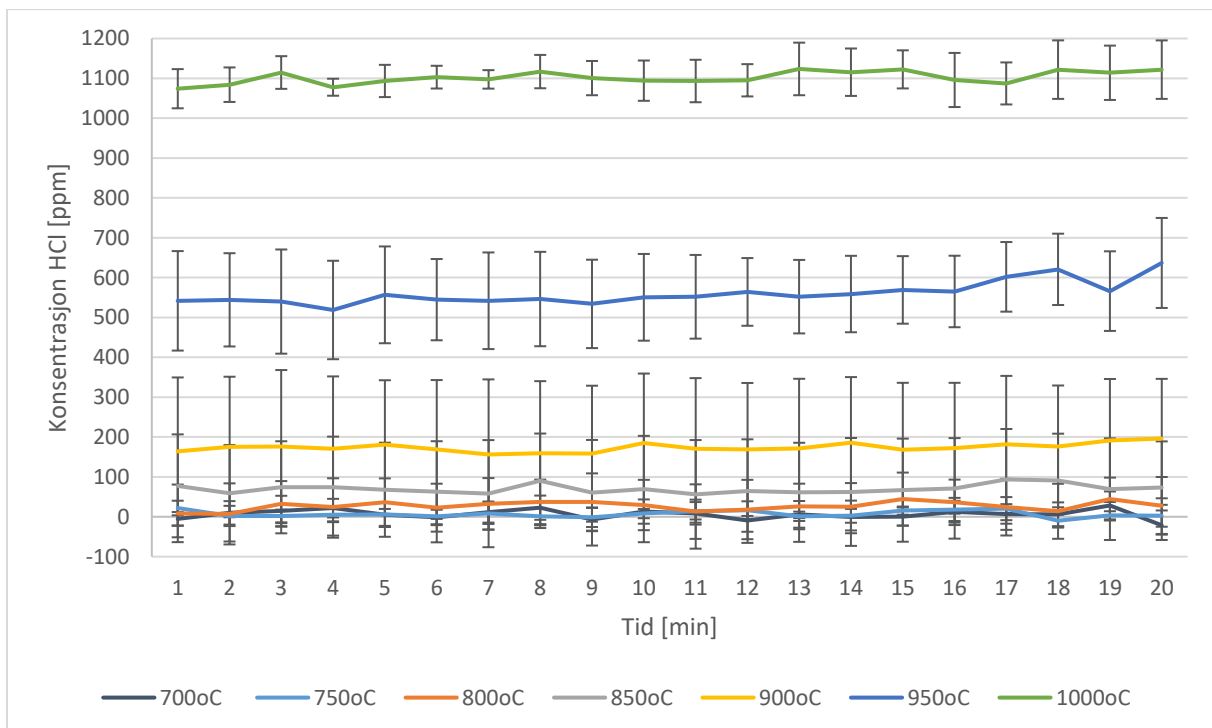


Figur 40. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

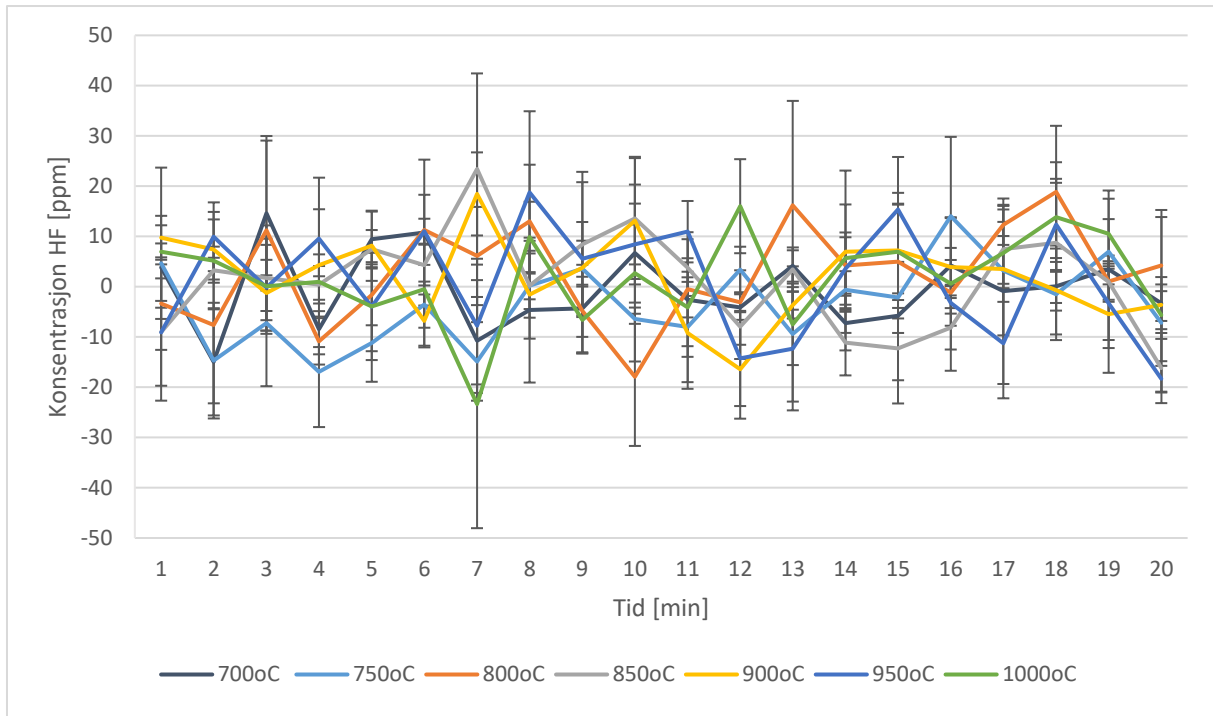


Figur 41. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

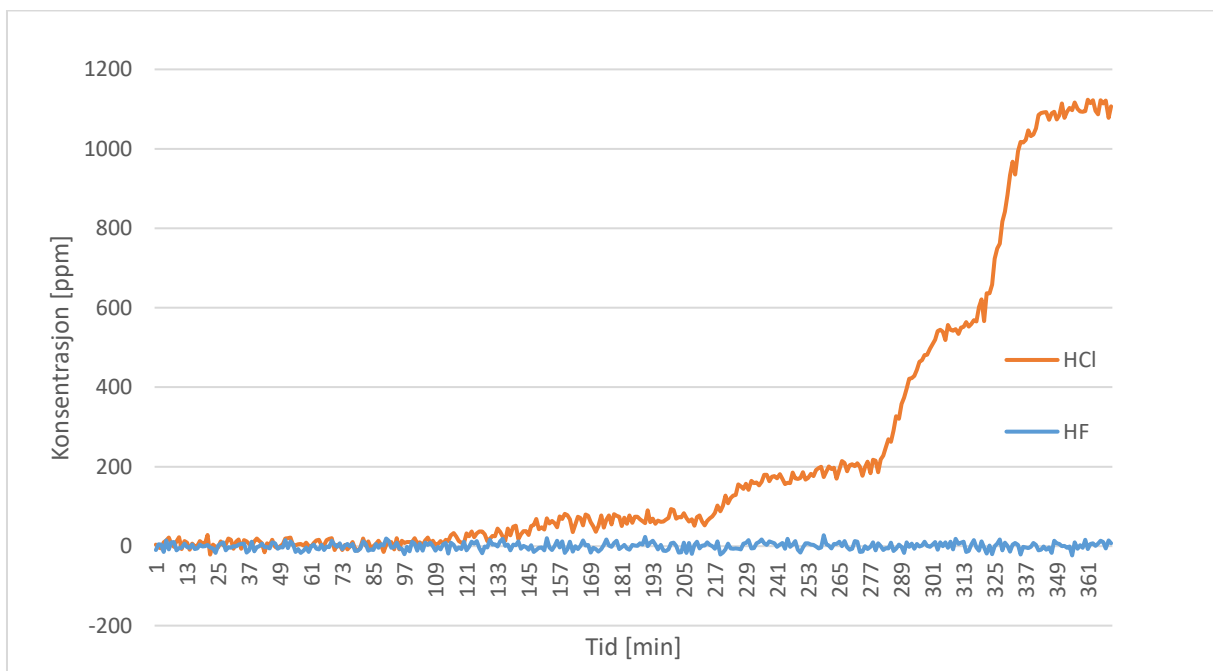
## Parallell 2



Figur 42. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

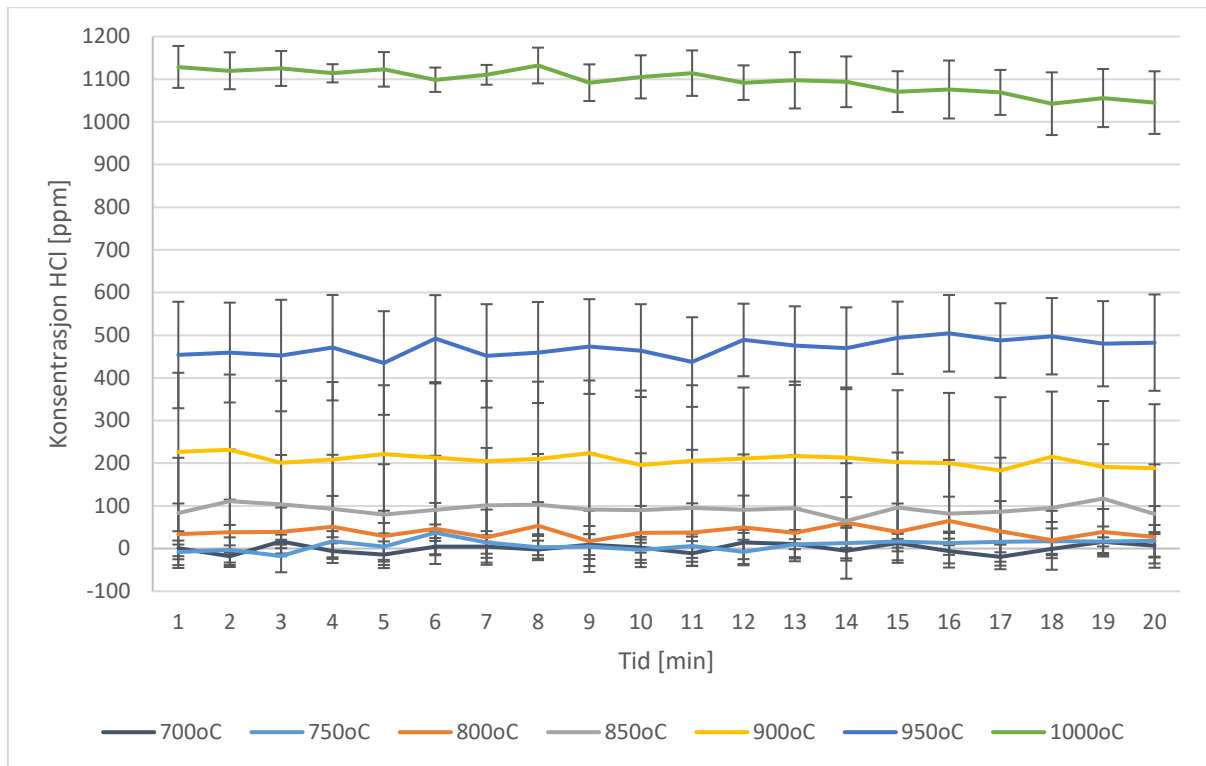


Figur 43. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

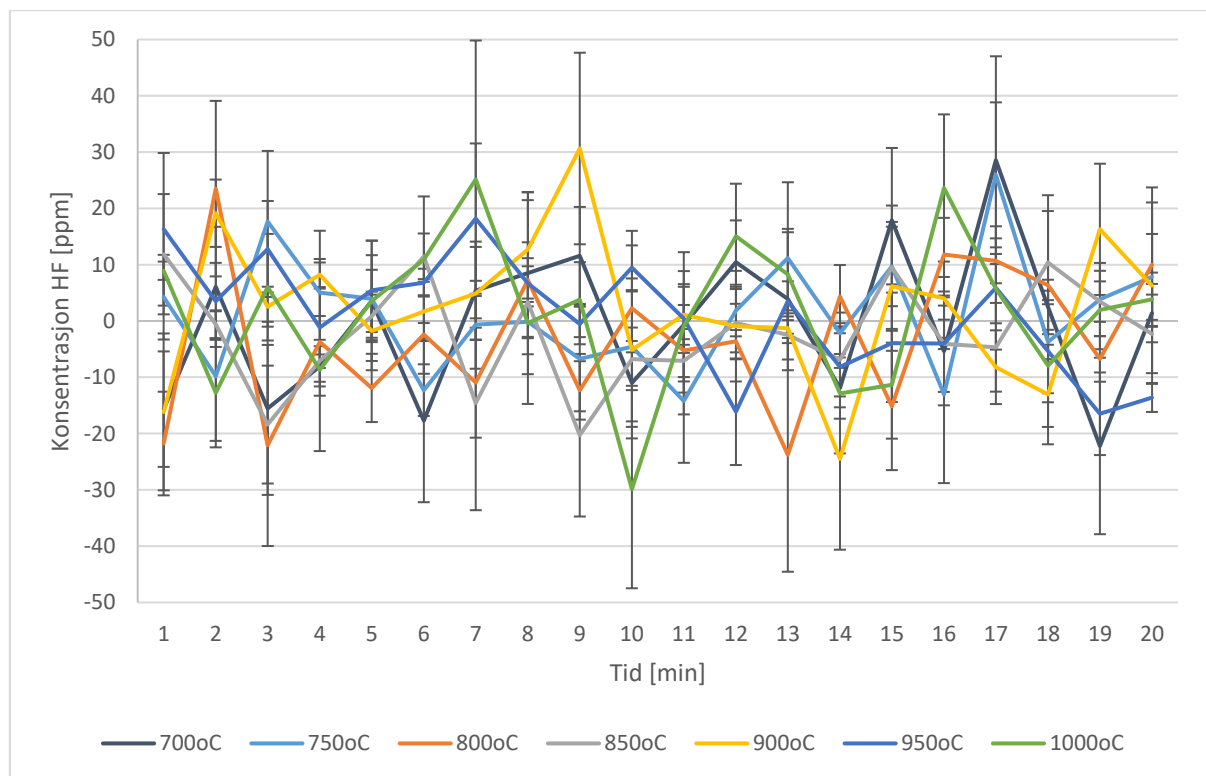


Figur 44. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

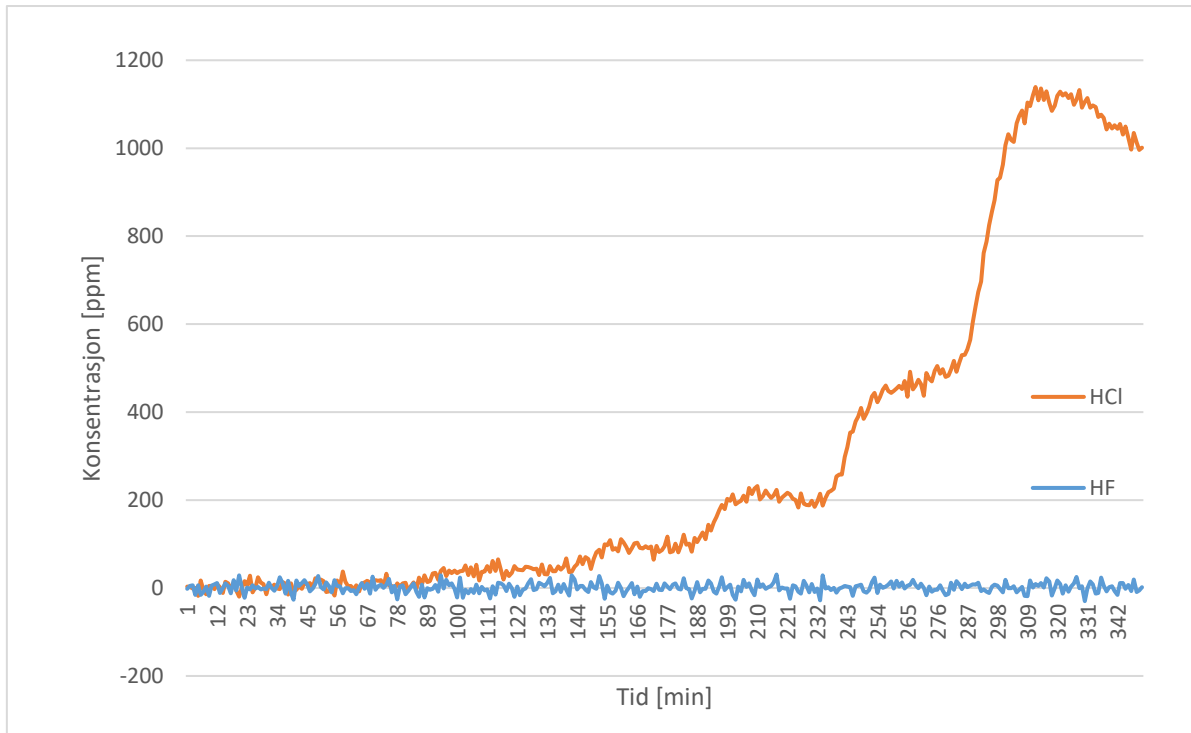
Parallell 3



Figur 45. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.



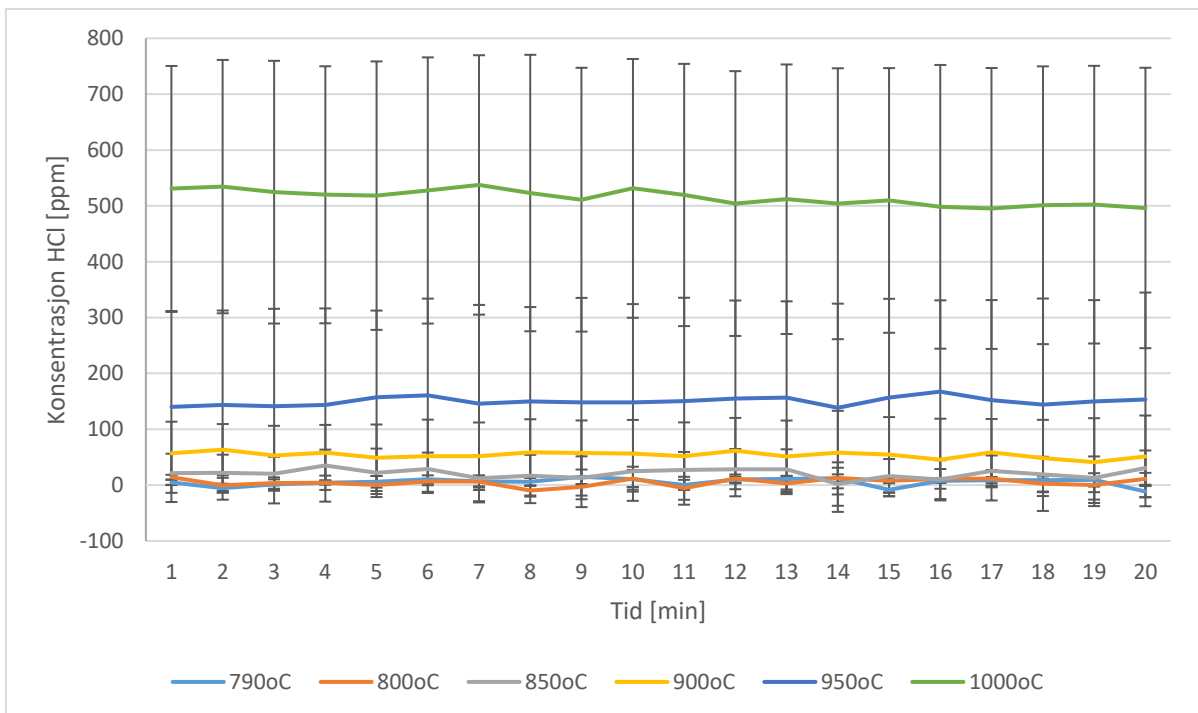
Figur 46. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.



Figur 47. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

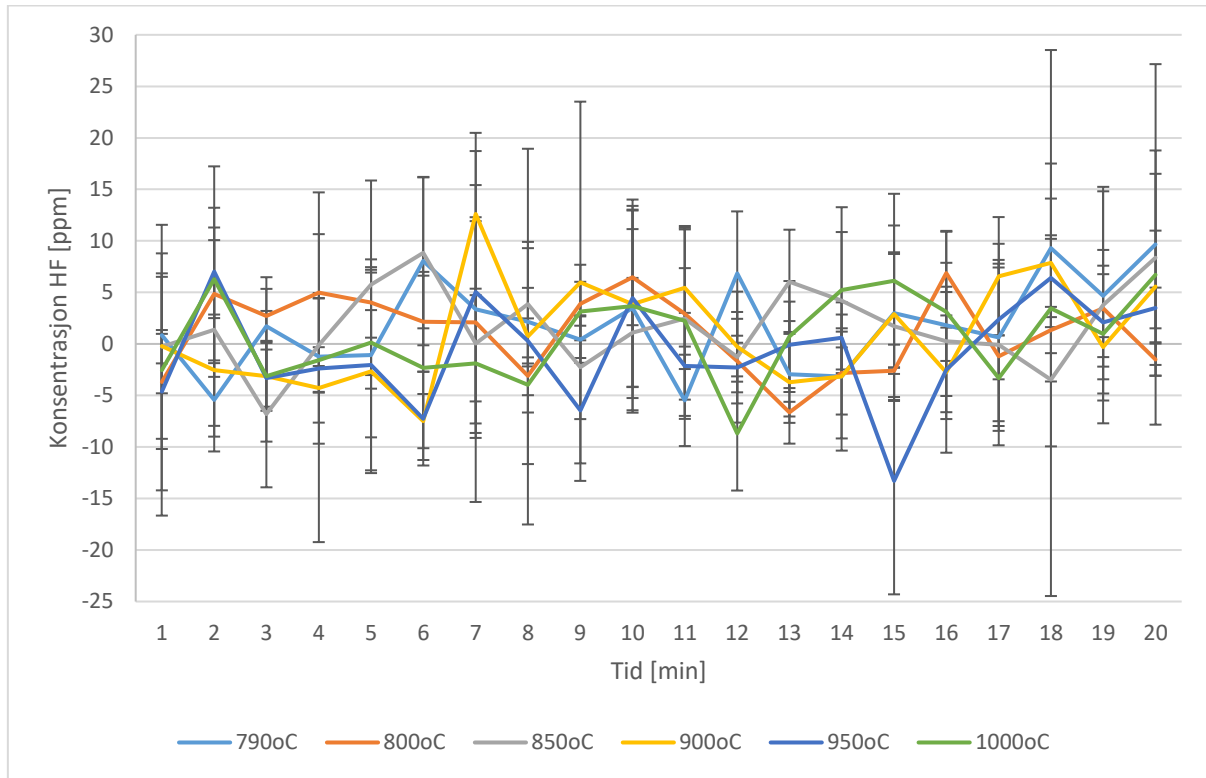
## 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>

### Parallell 1

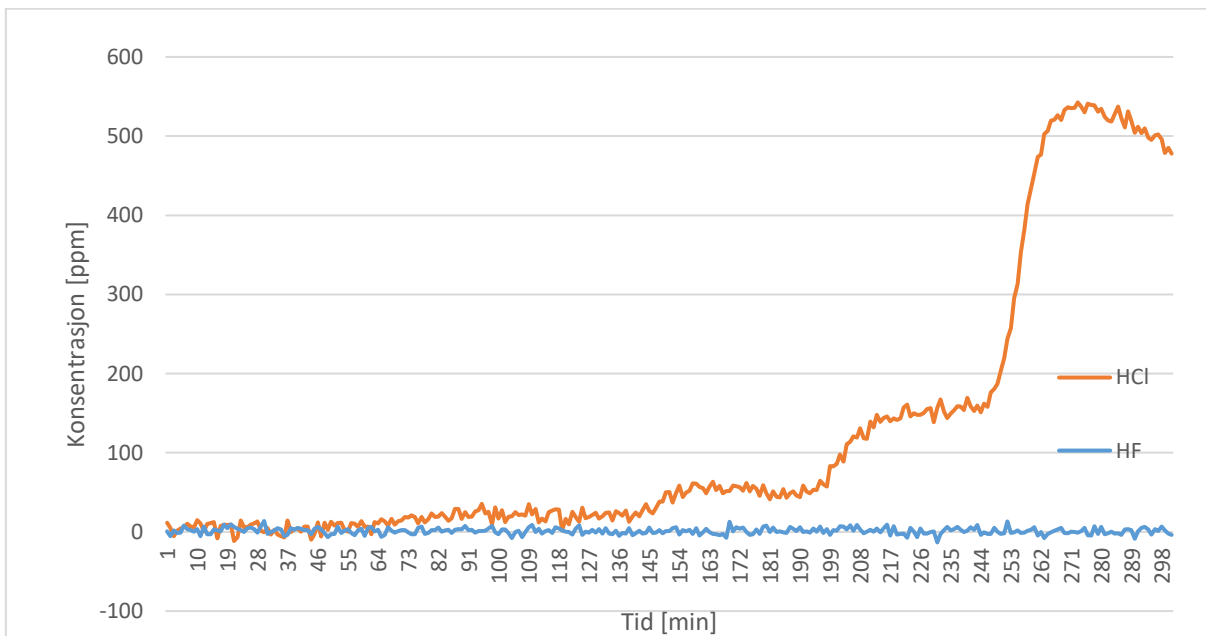


Figur 48. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.



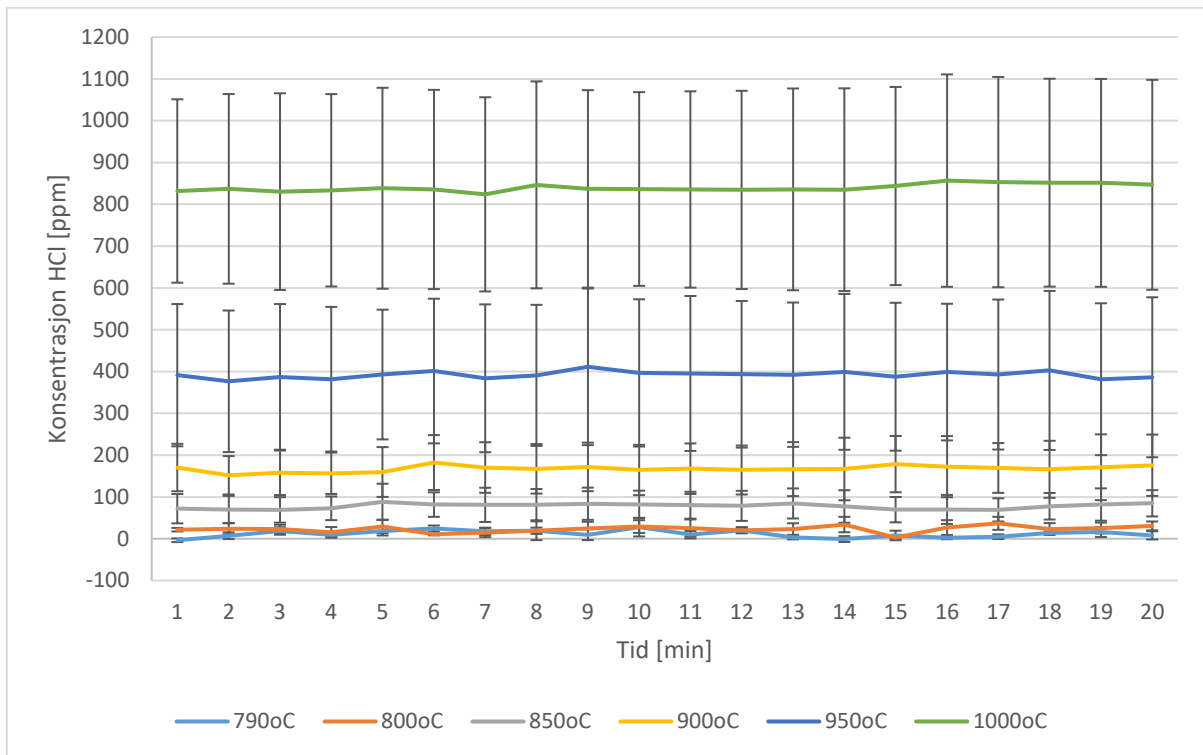


Figur 49. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

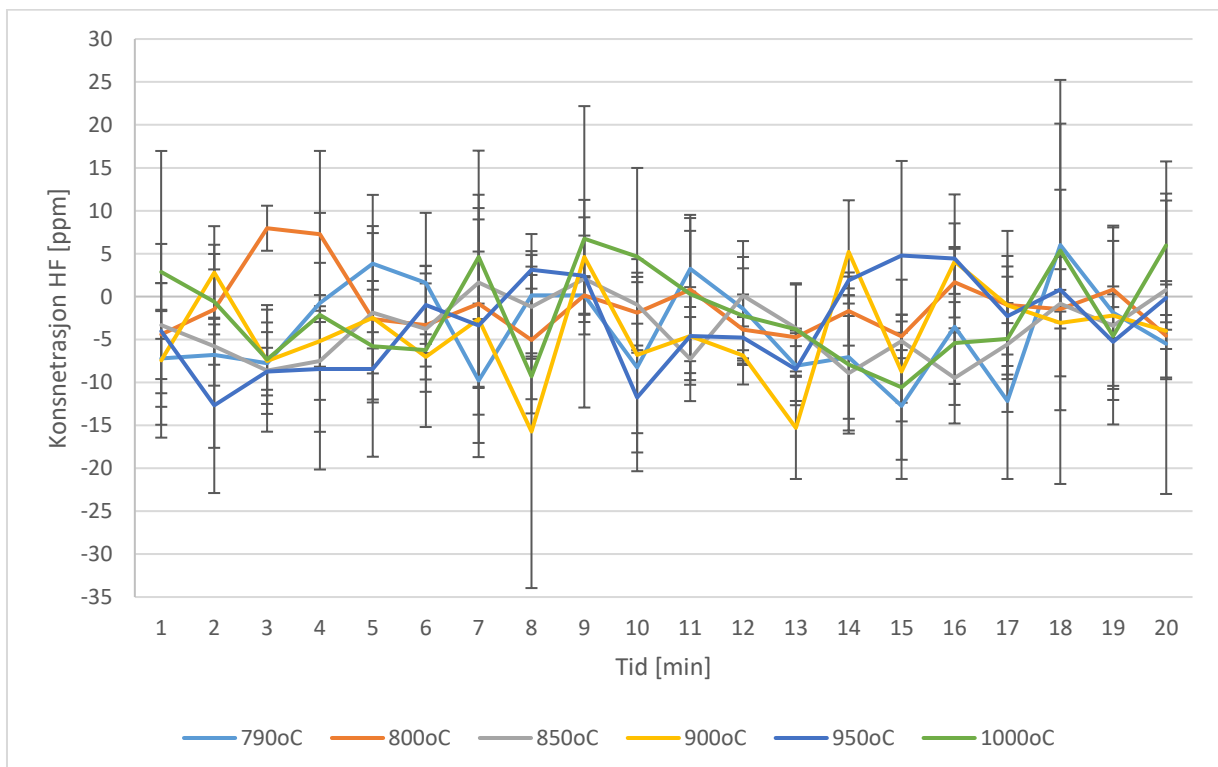


Figur 50. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

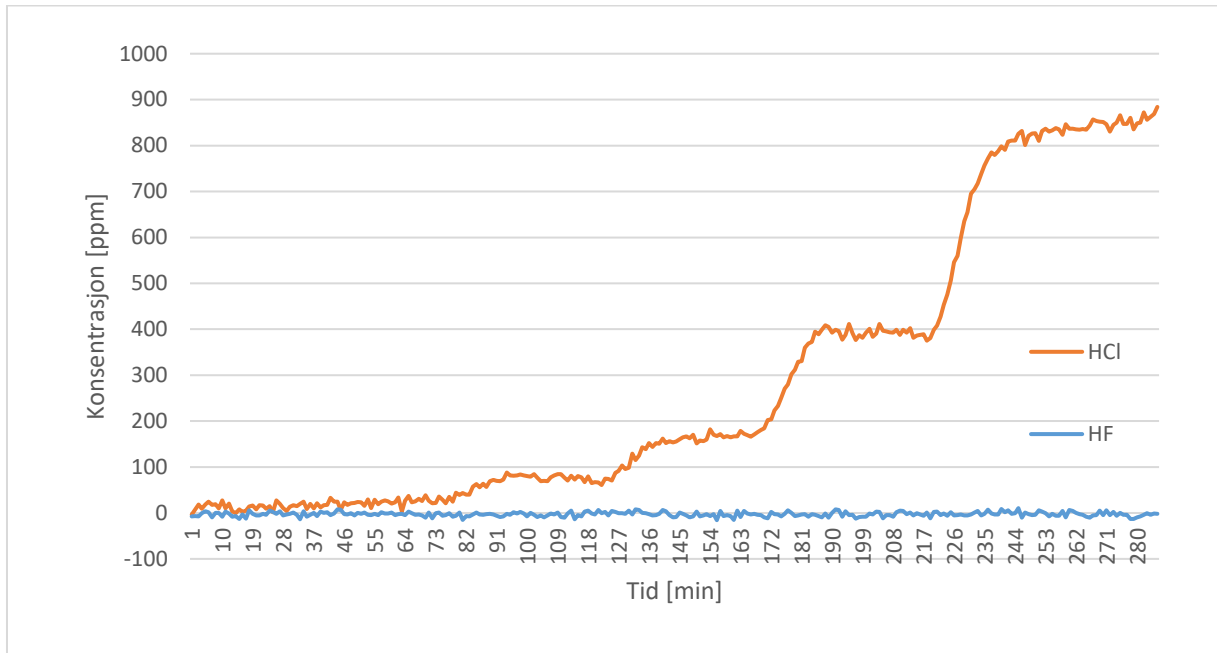
Parallell 2



Figur 51. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

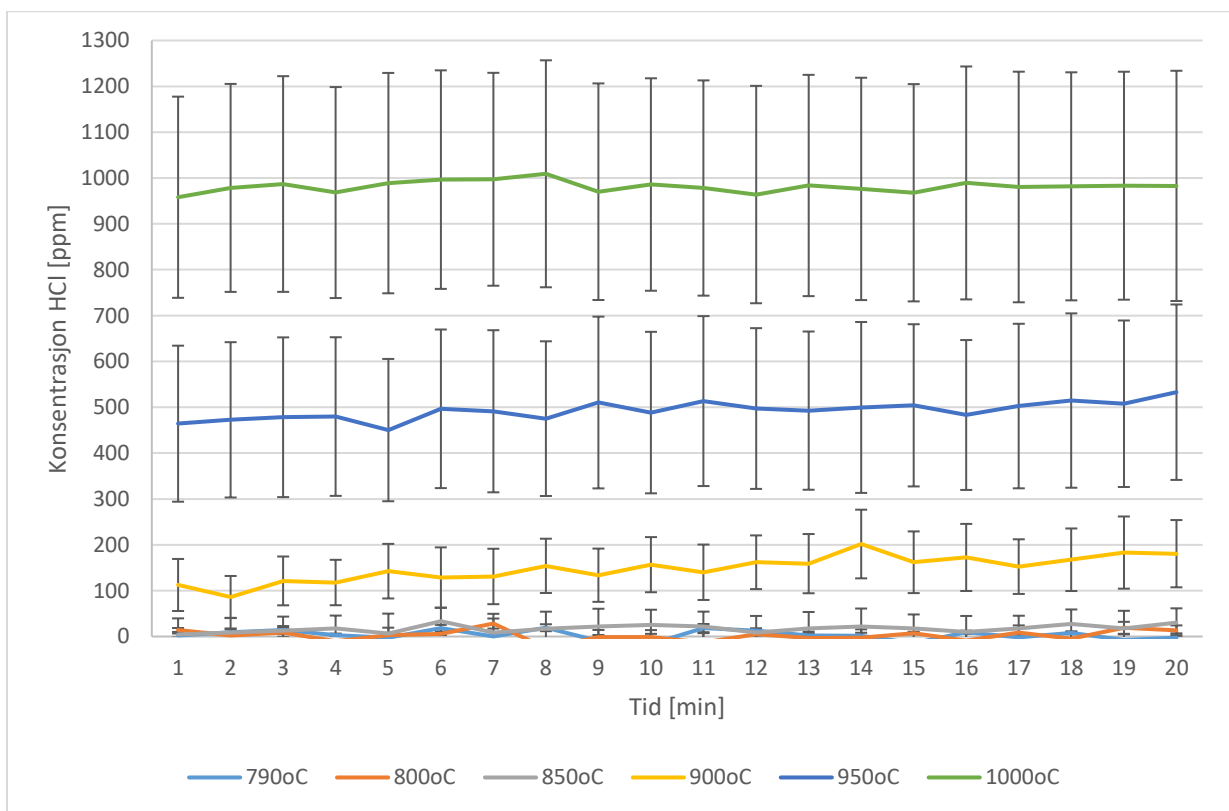


Figur 52. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

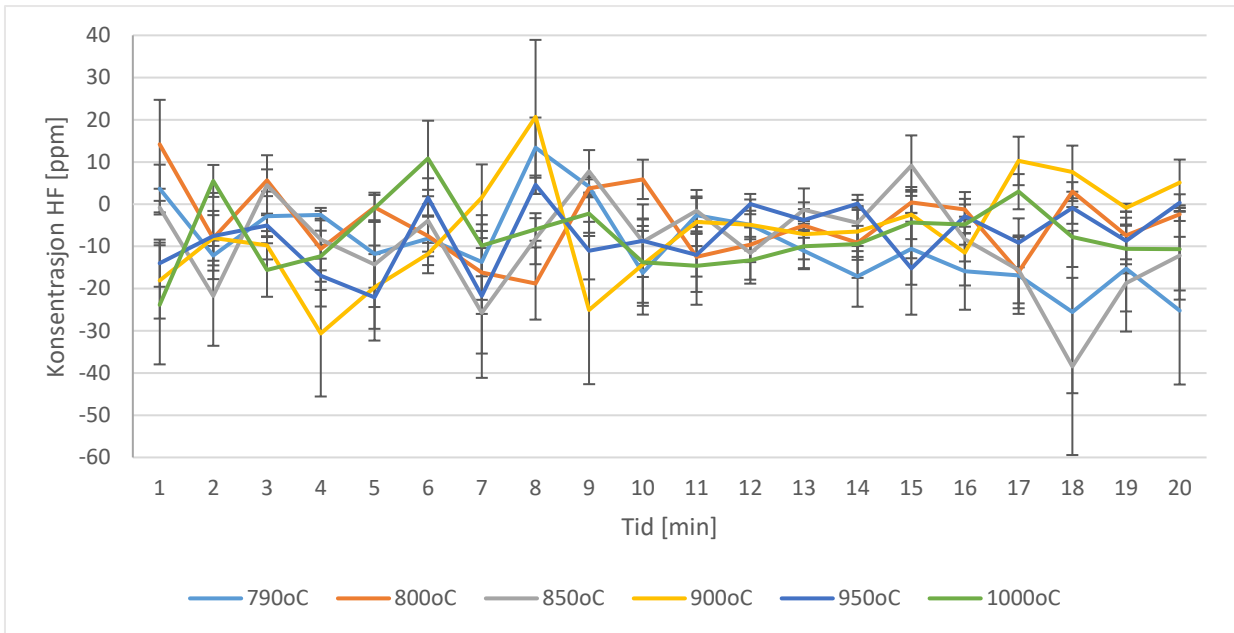


Figur 53. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.

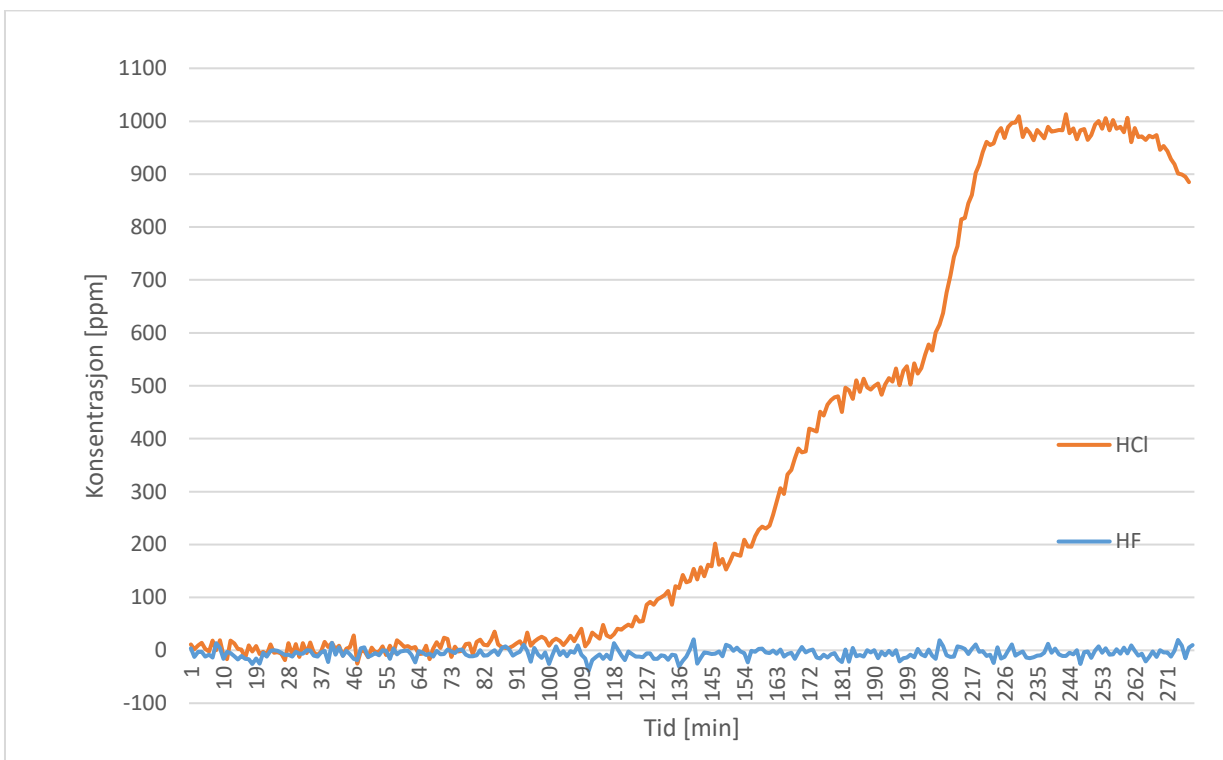
### Parallell 3



Figur 54. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanndamp.



Figur 55. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen er uten vanddamp.

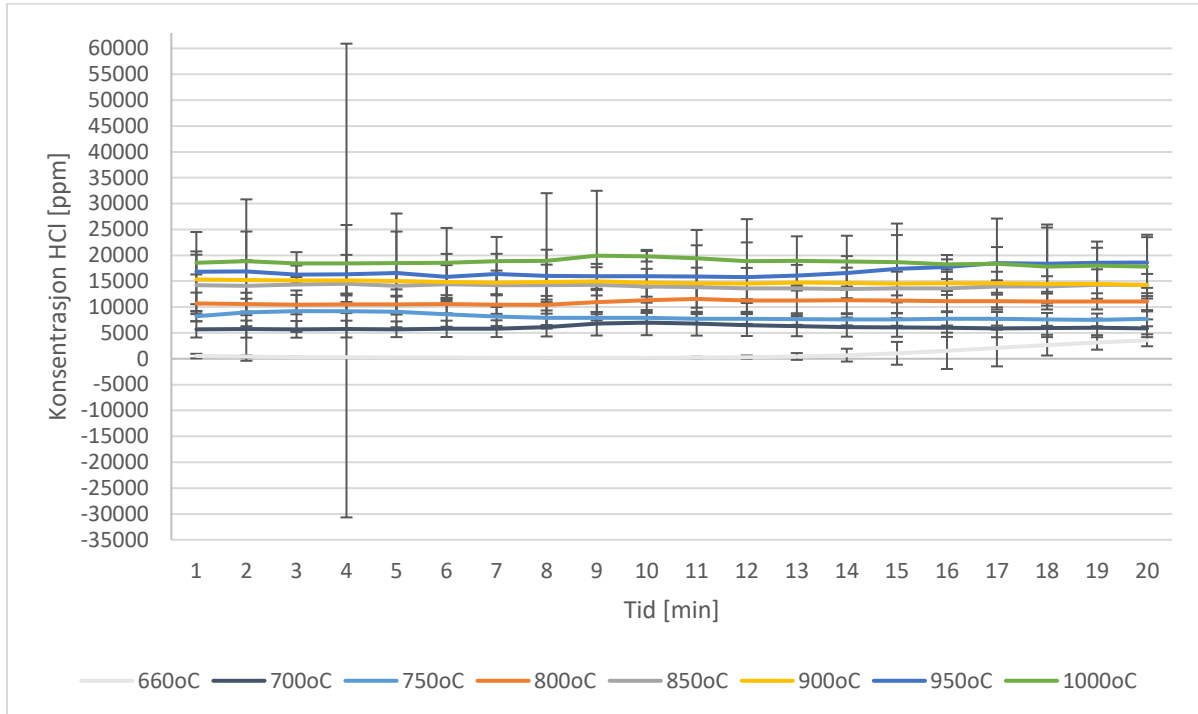


Figur 56. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen er uten vanddamp.

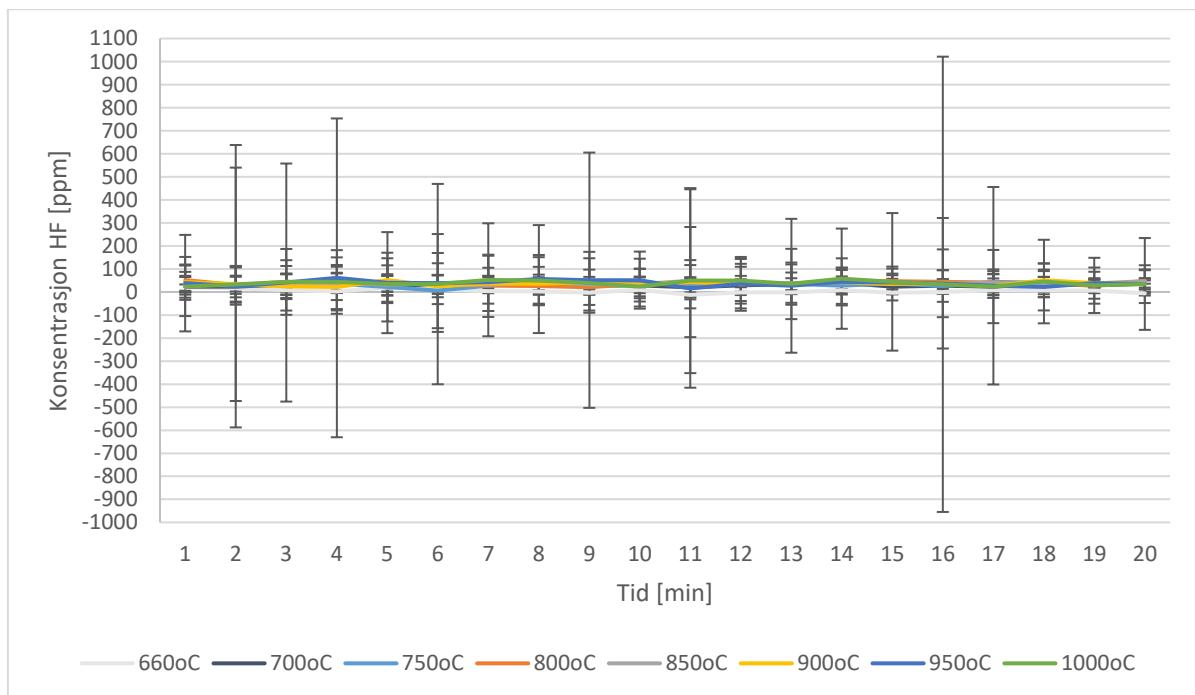
### B.3 Hydrolyseforsøk med vann

0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>

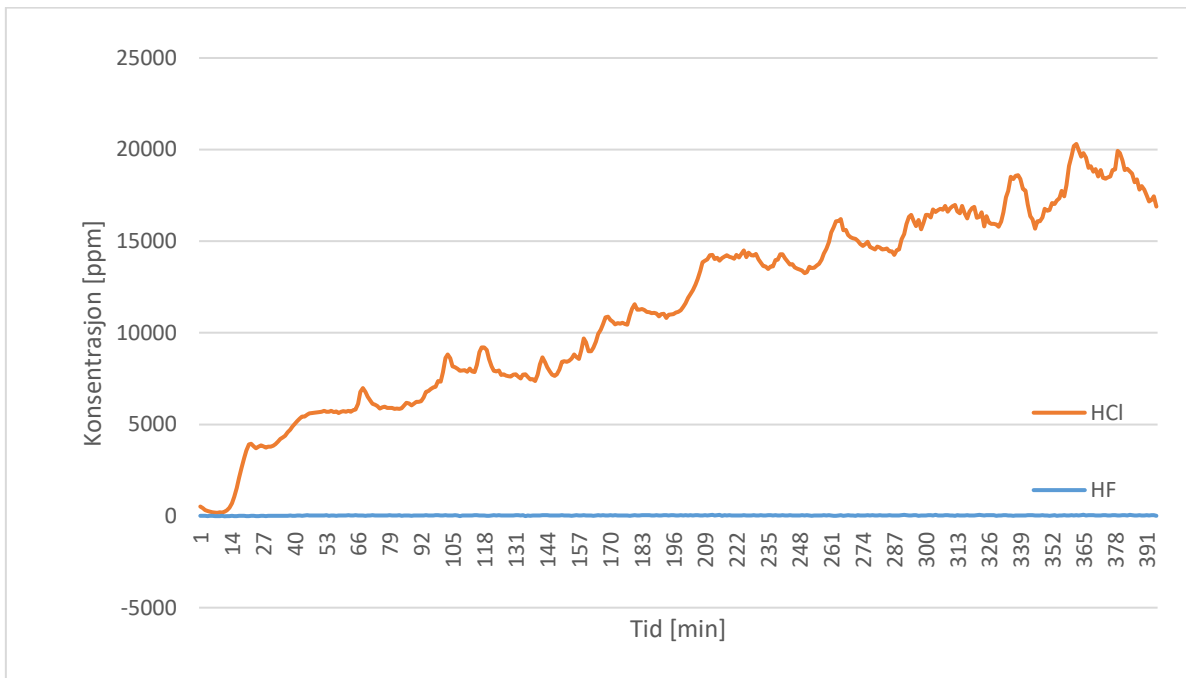
#### Parallell 1



Figur 57. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

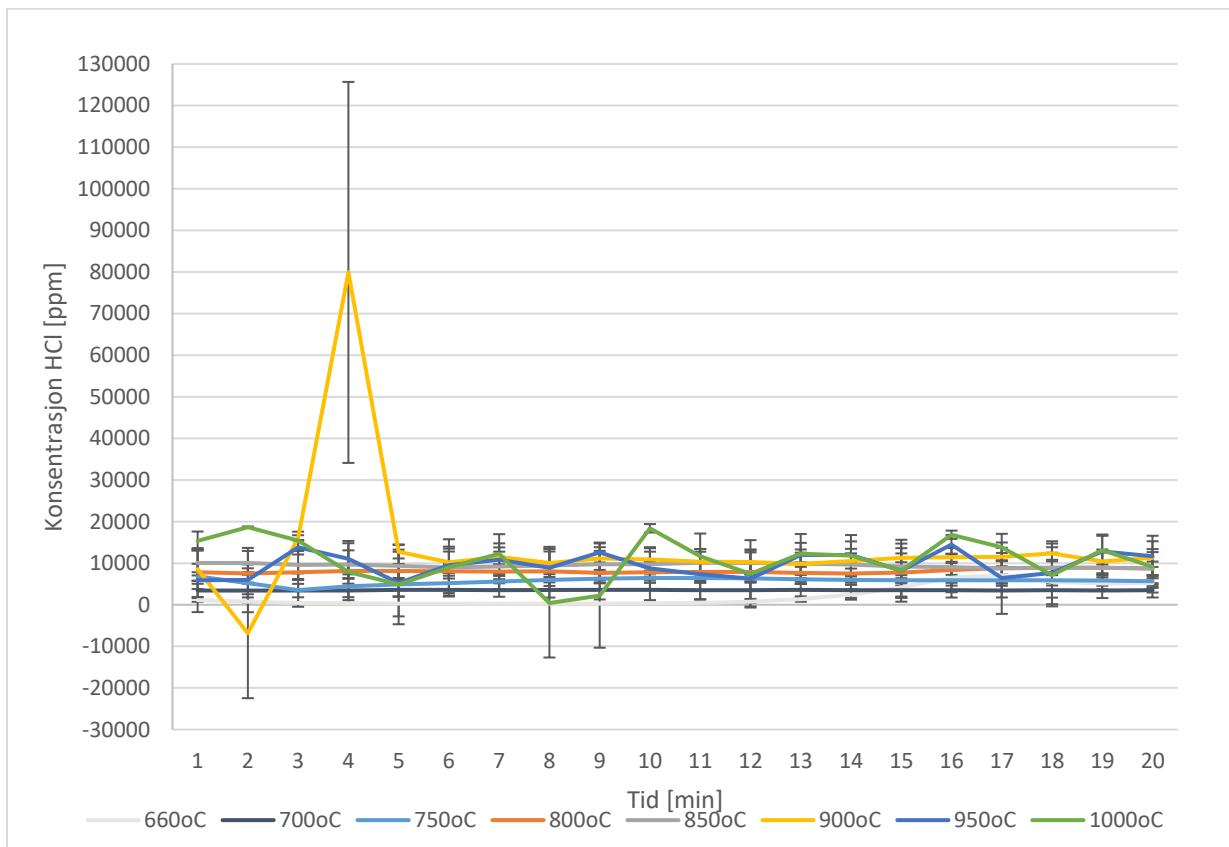


Figur 58. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

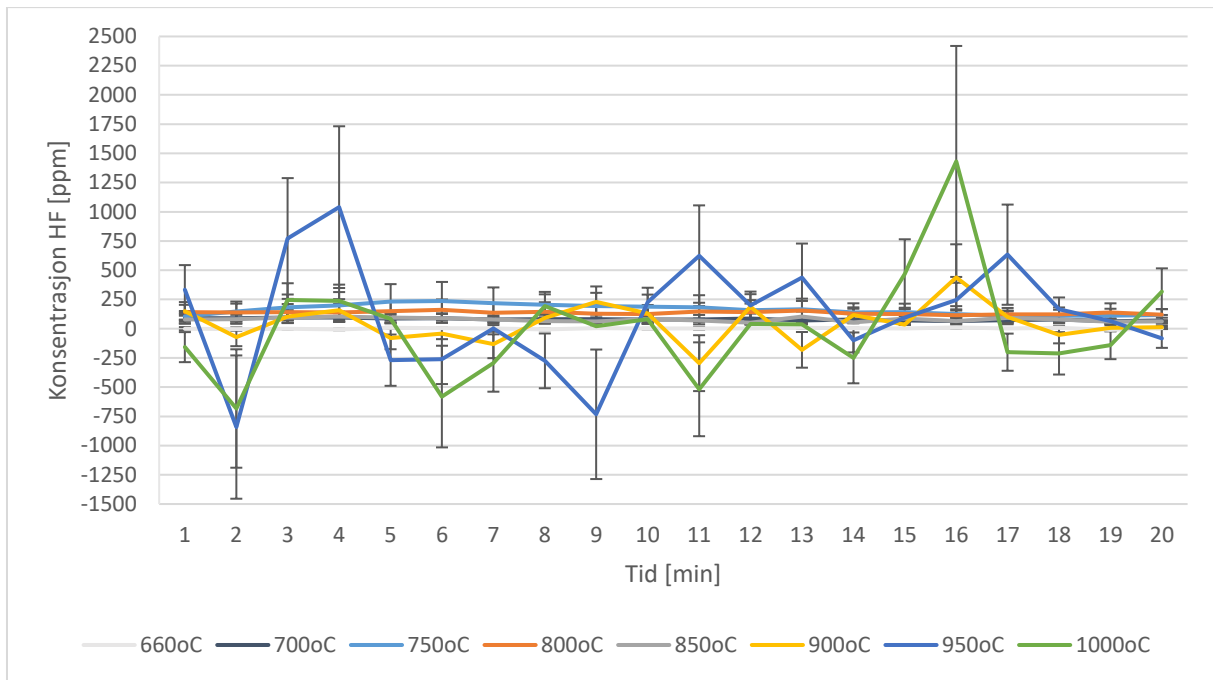


Figur 59. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

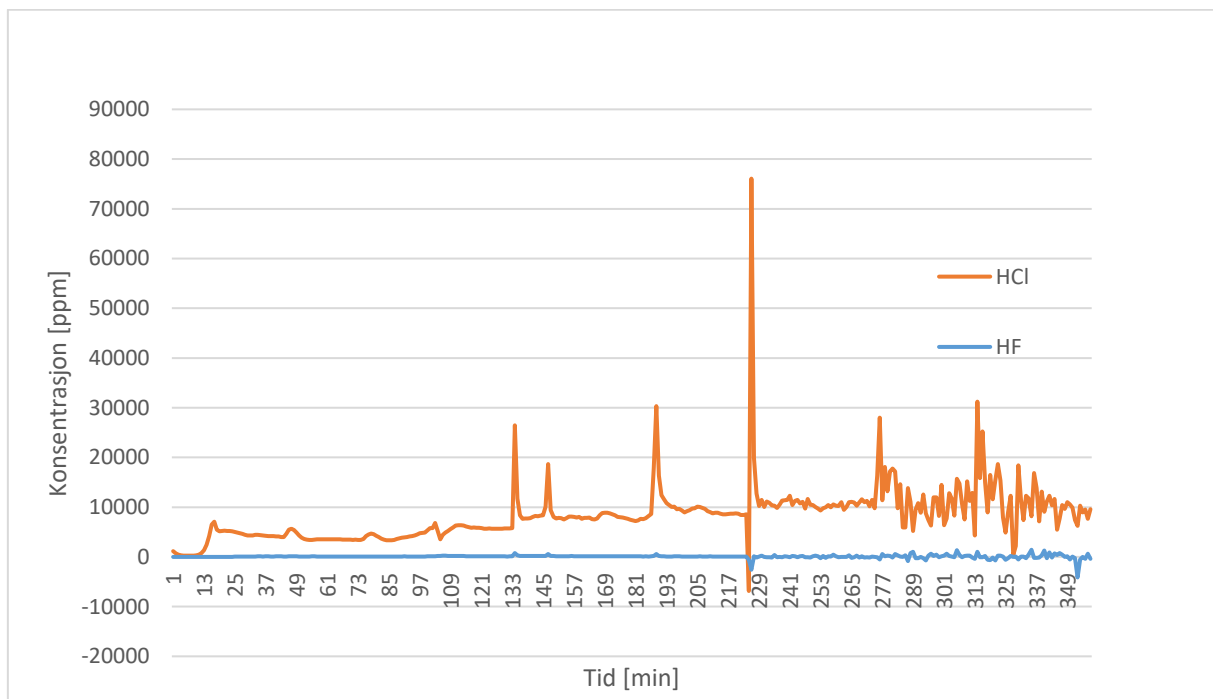
## Parallell 2



Figur 60. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



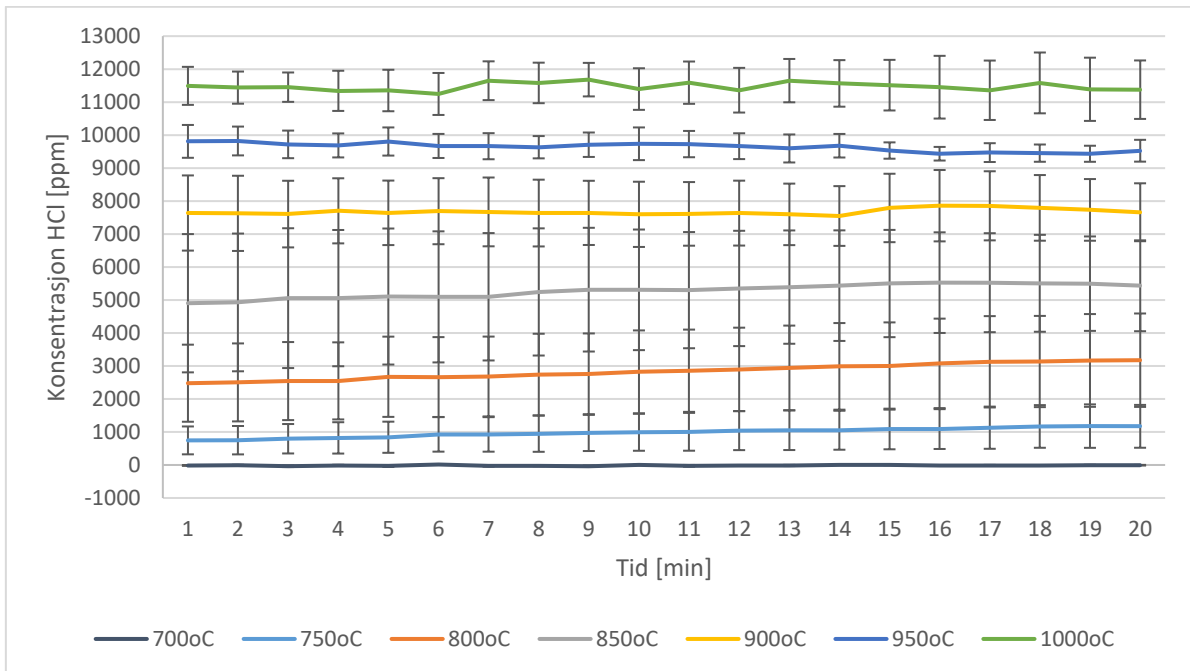
Figur 61. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 660 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



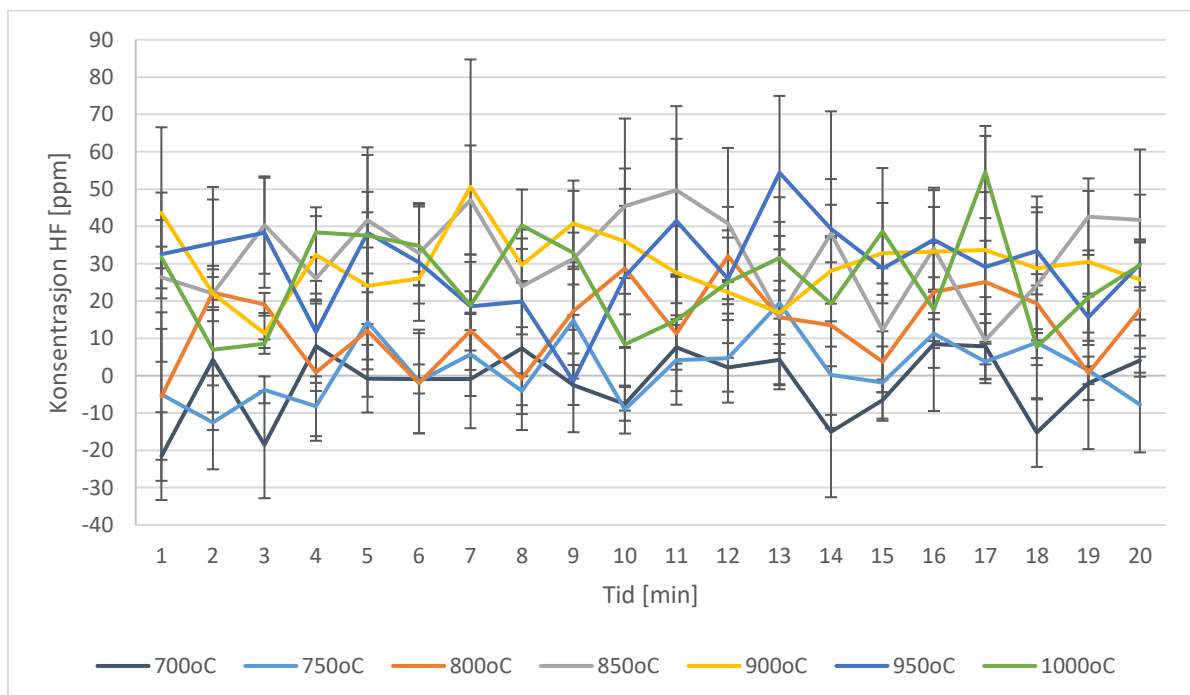
Figur 62. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 0 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp. Grafen for HCl viser en del «spikere»; ved 223 minutter kom trolig væske inn i gasscellen. Dette stemmer overens med de to foregående figurene.

5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>

Parallell 1

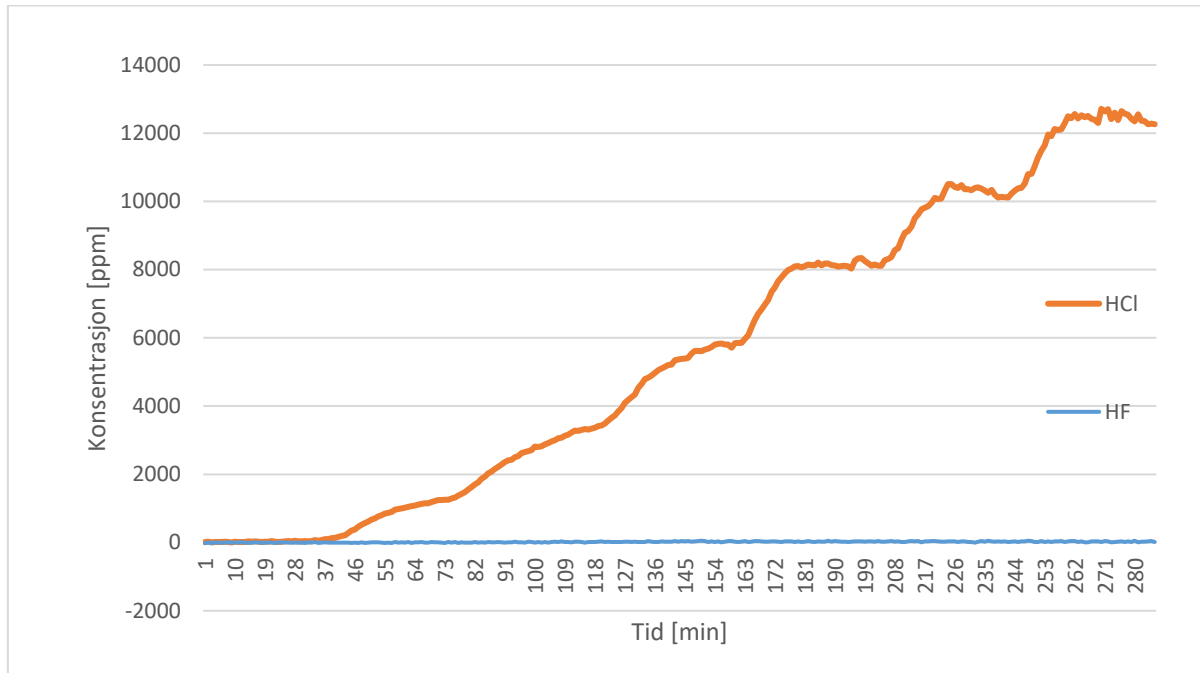


Figur 63. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



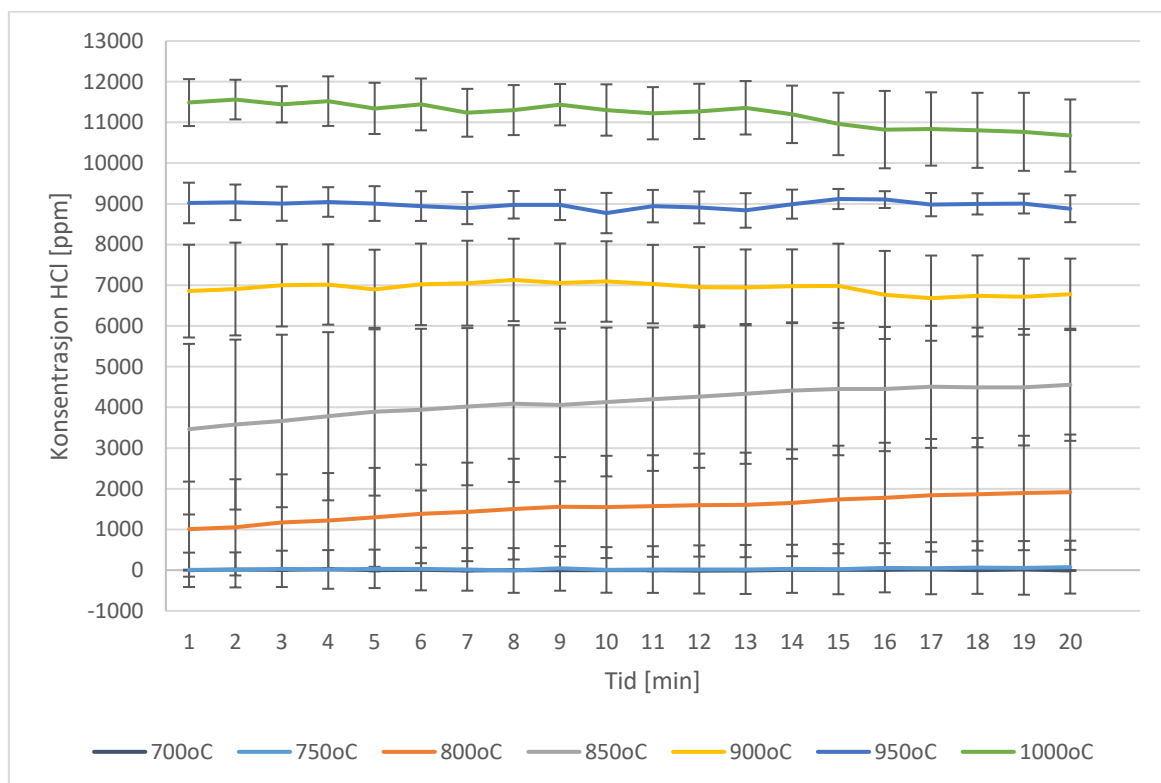
Figur 64. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



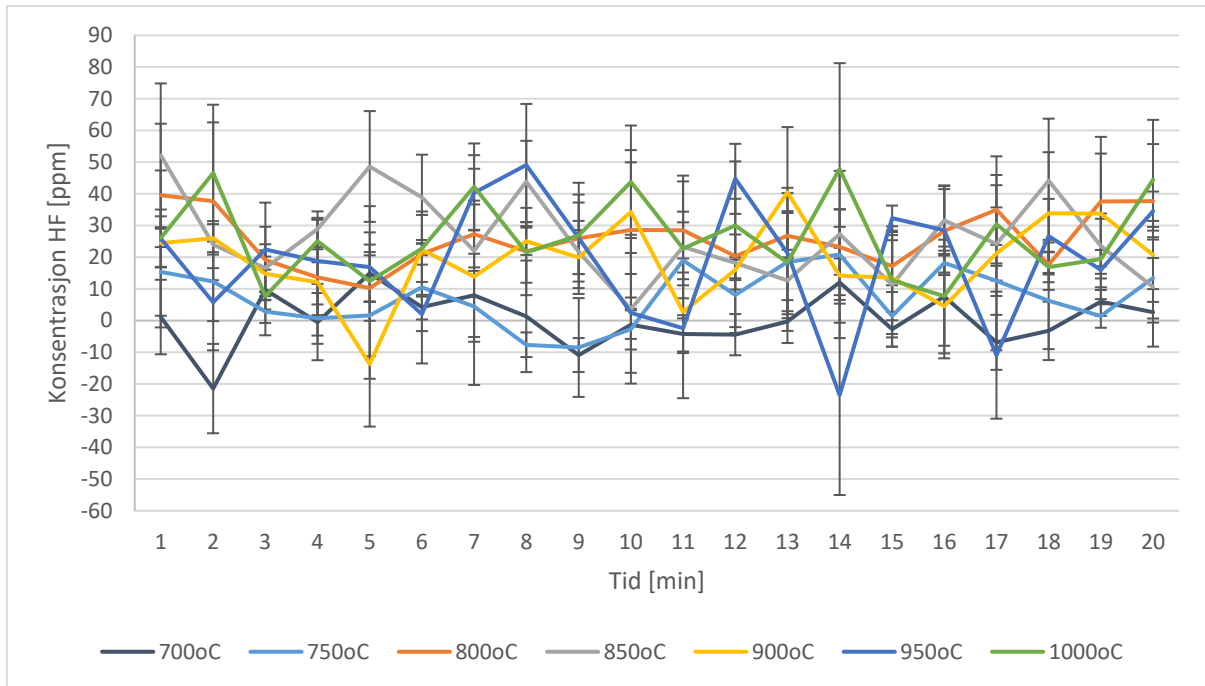


Figur 65. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanddamp.

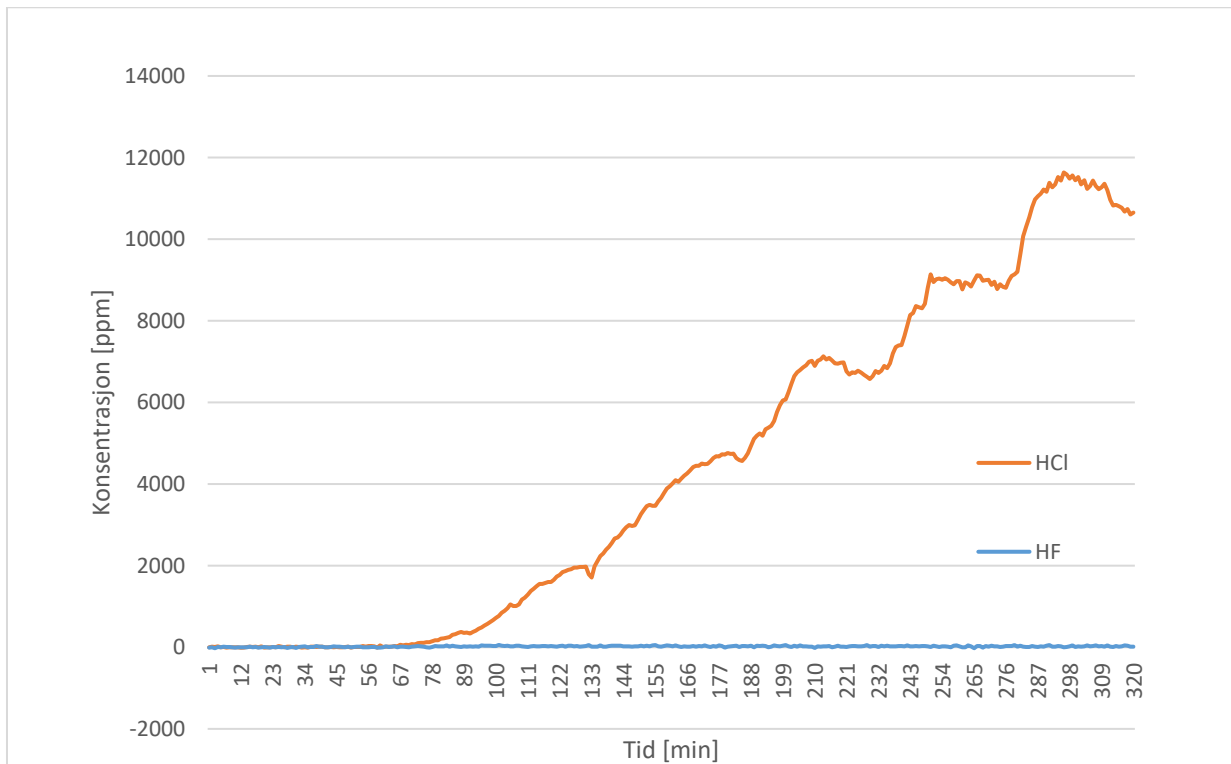
## Parallell 2



Figur 66. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanddamp.

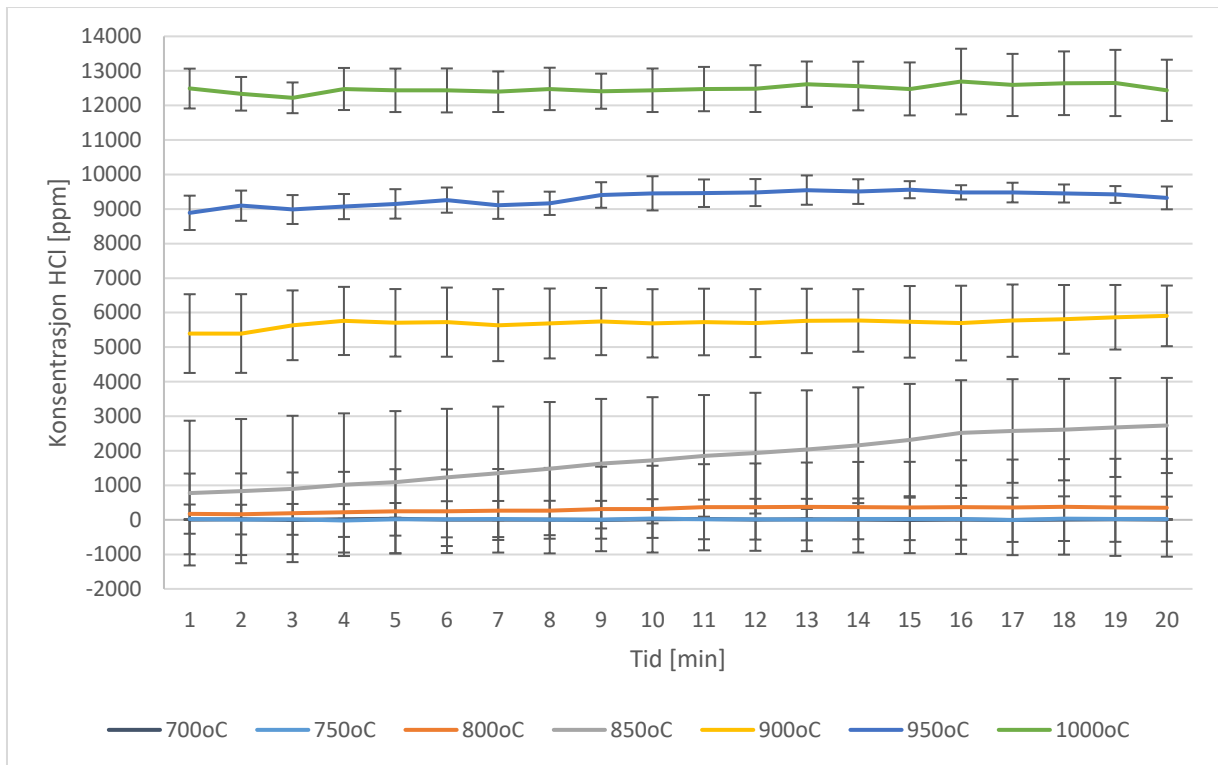


Figur 67. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

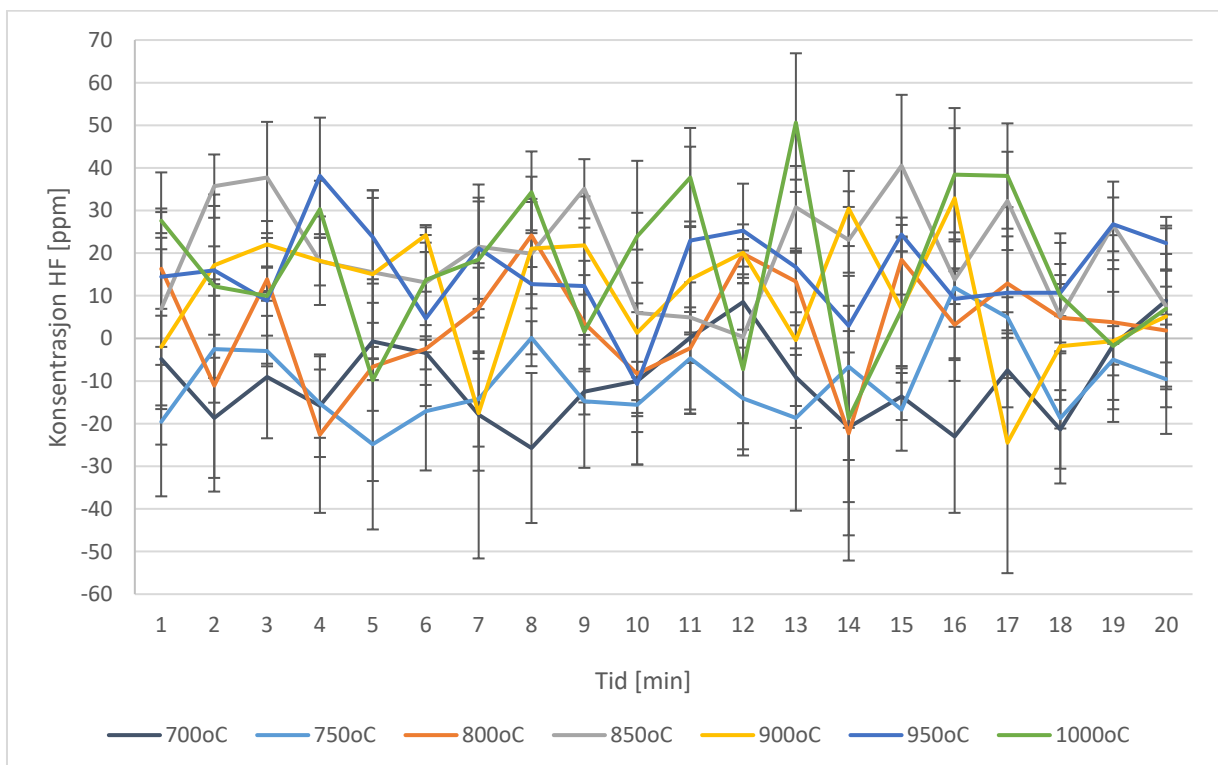


Figur 68. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

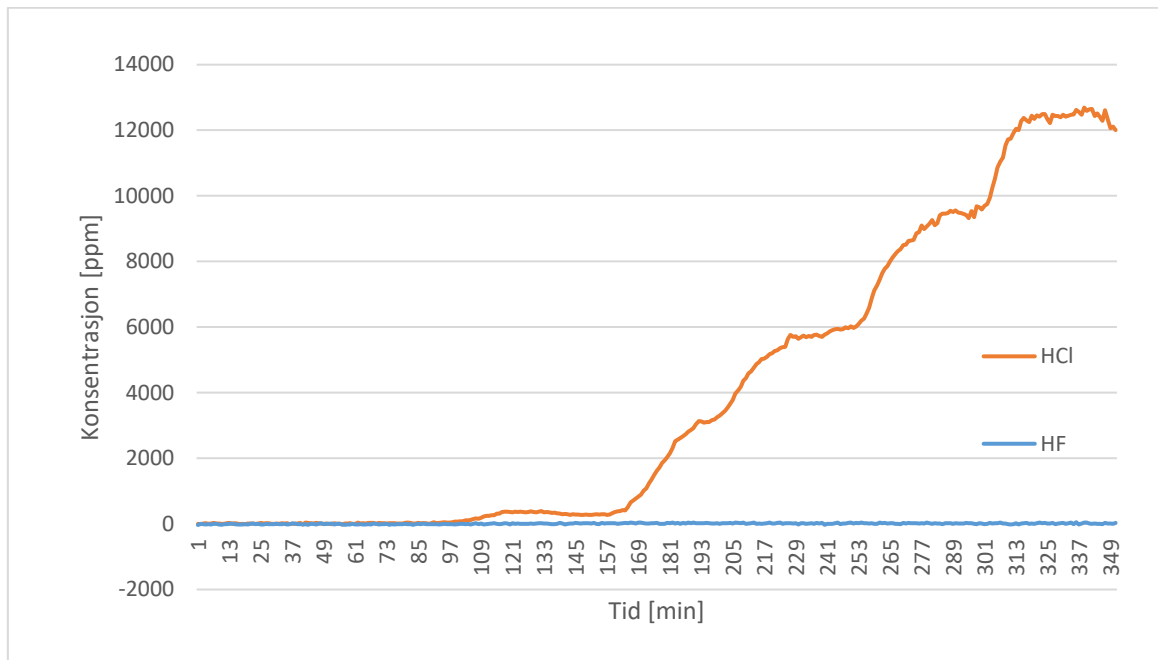
Parallell 3



Figur 69. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



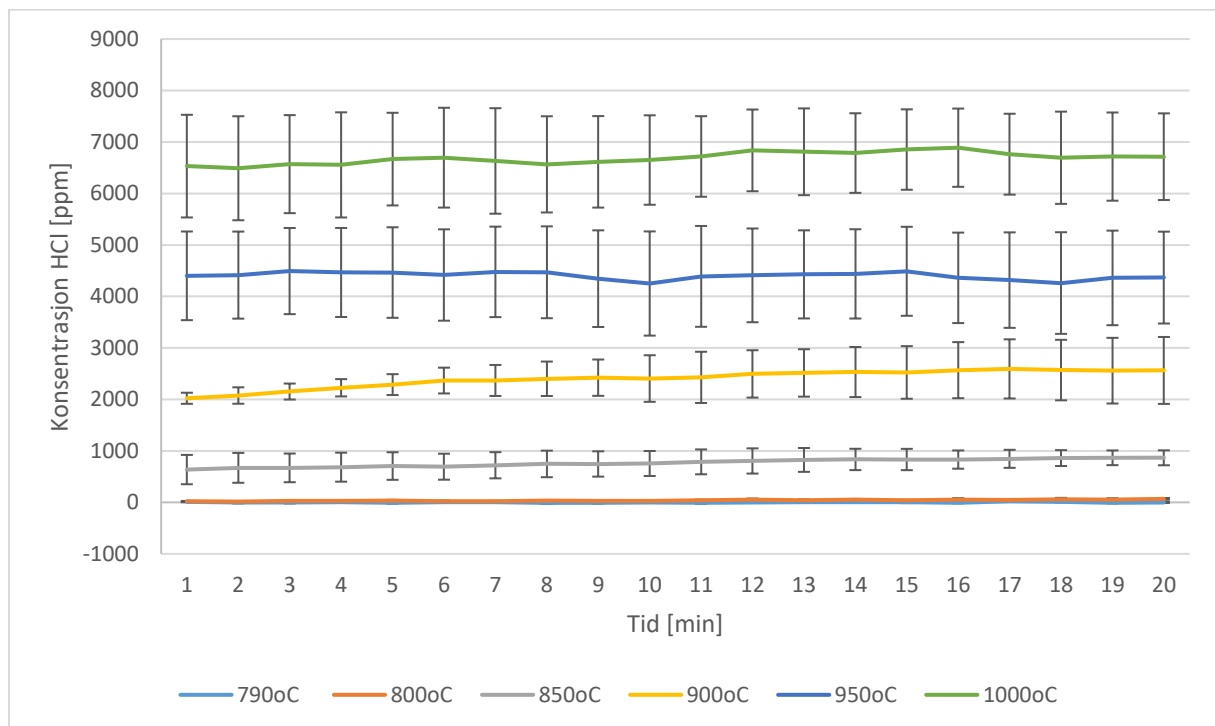
Figur 70. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 700 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



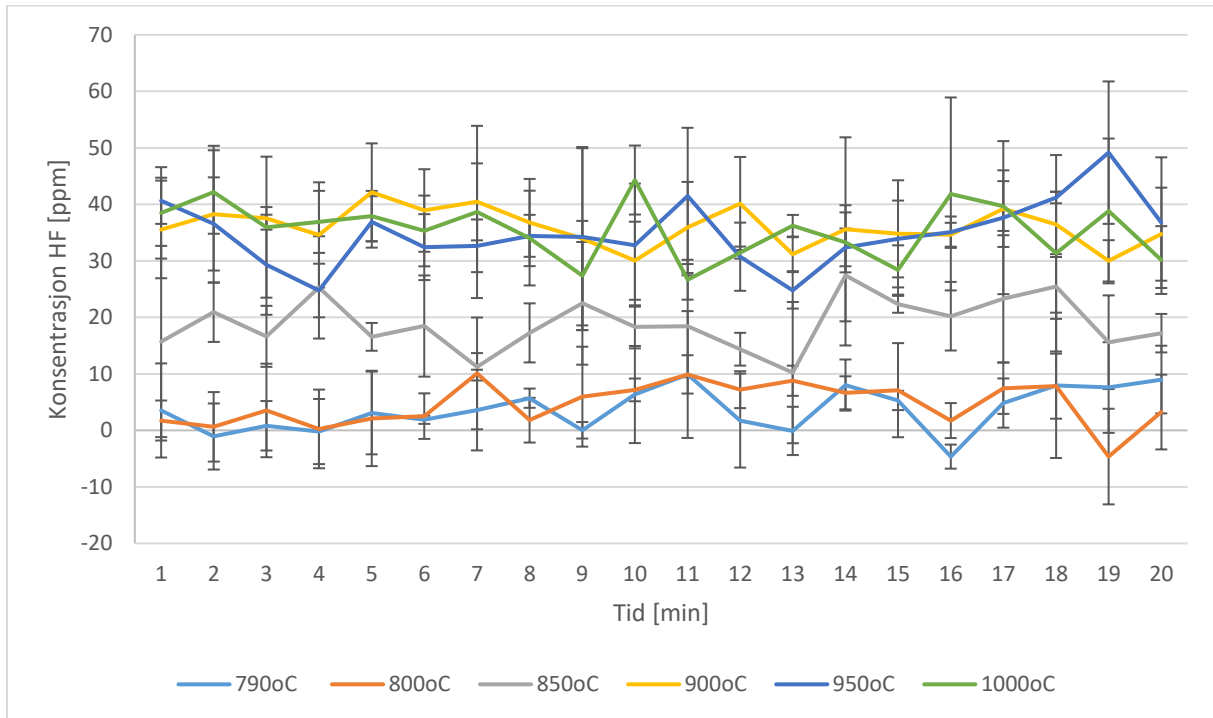
Figur 71. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 5 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

## 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>

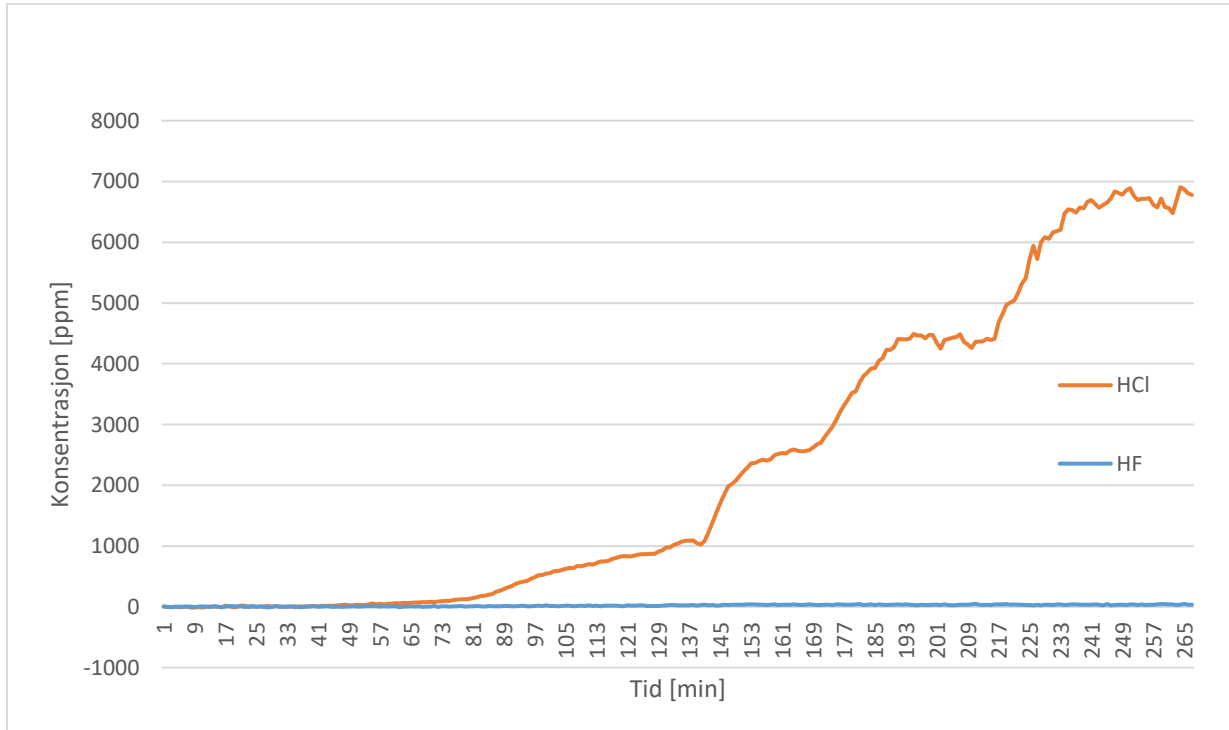
### Parallell 1



Figur 72. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

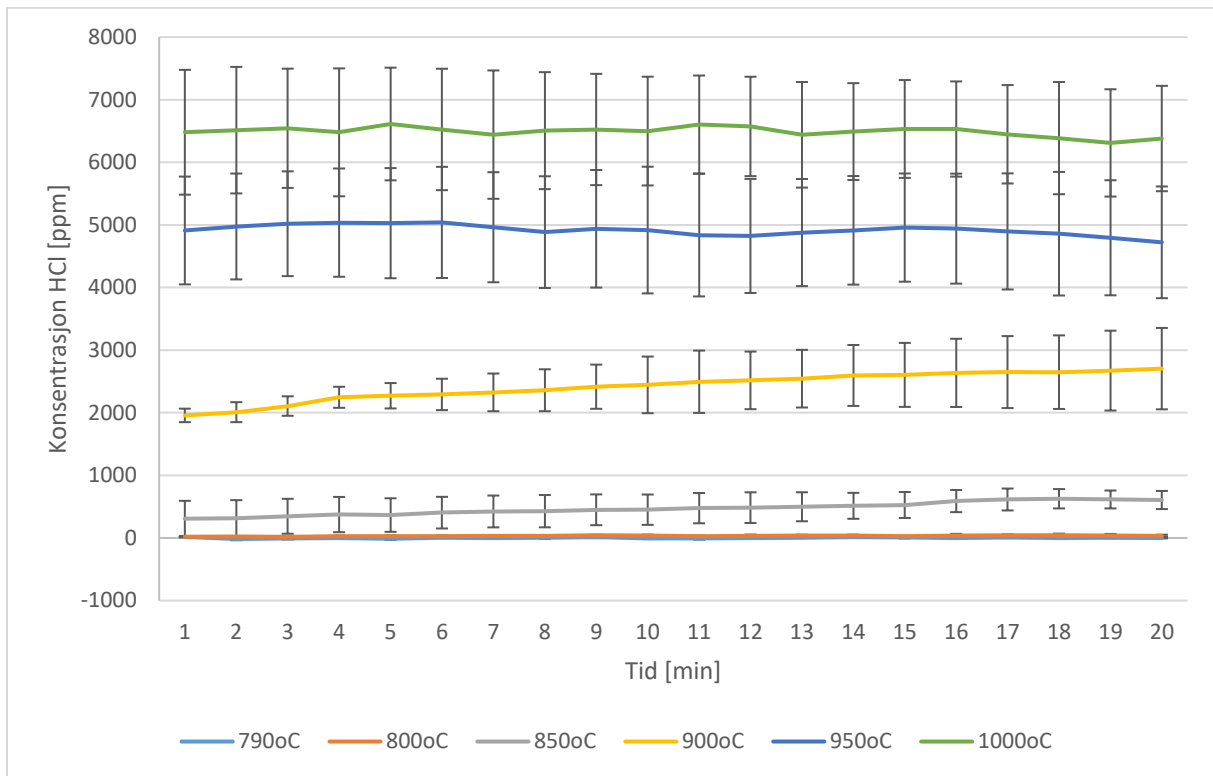


Figur 73. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

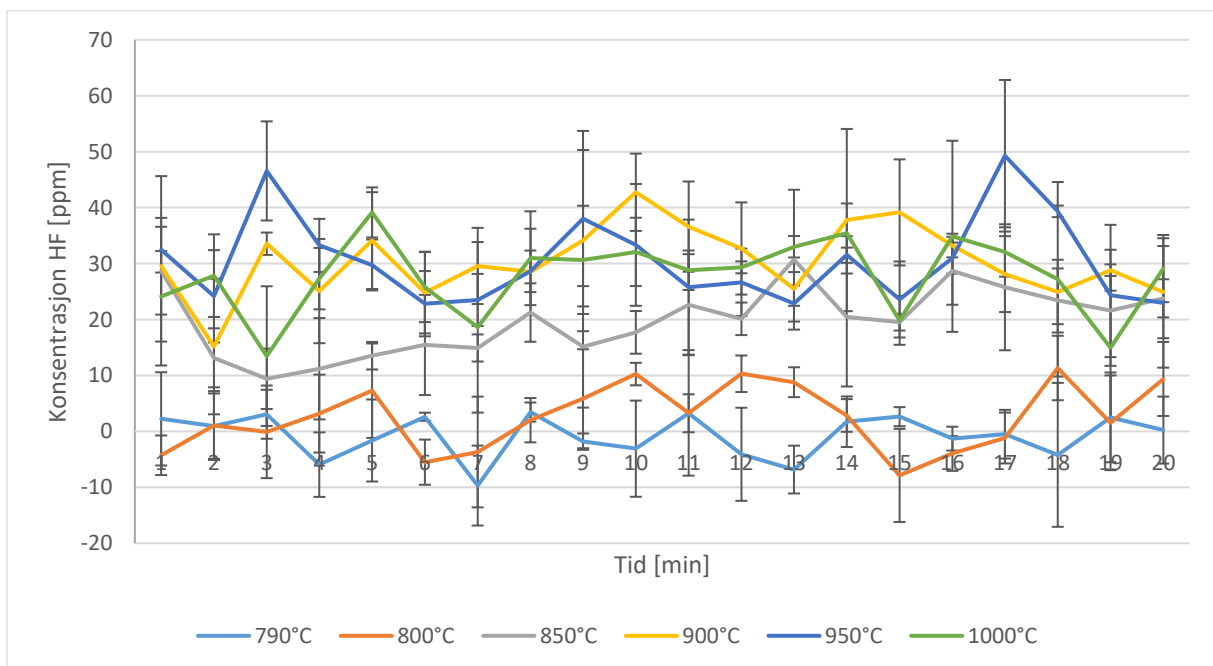


Figur 74. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

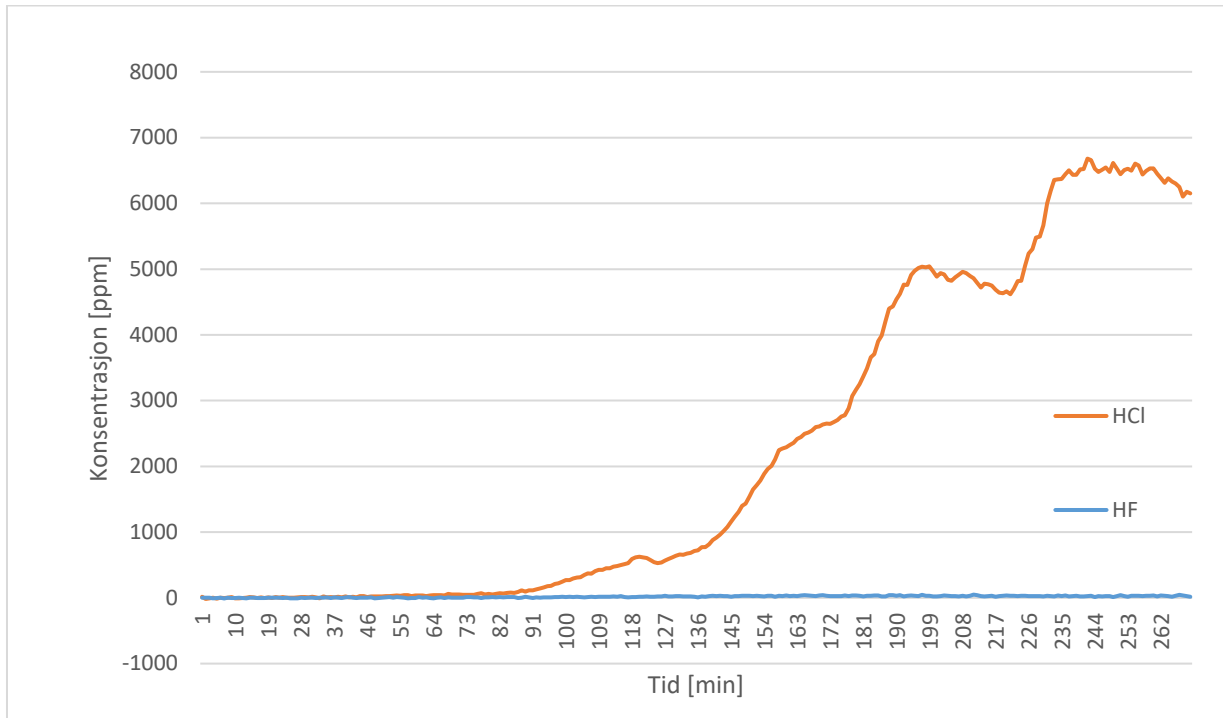
Parallell 2



Figur 75. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

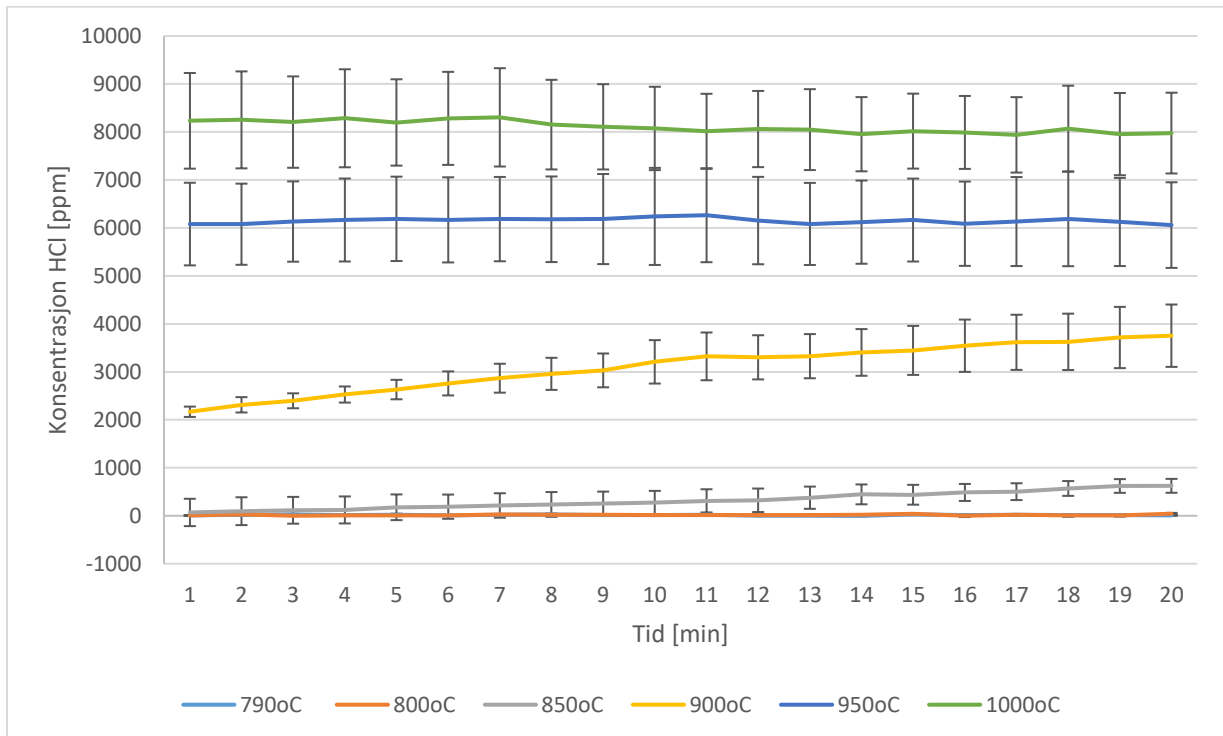


Figur 76. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.

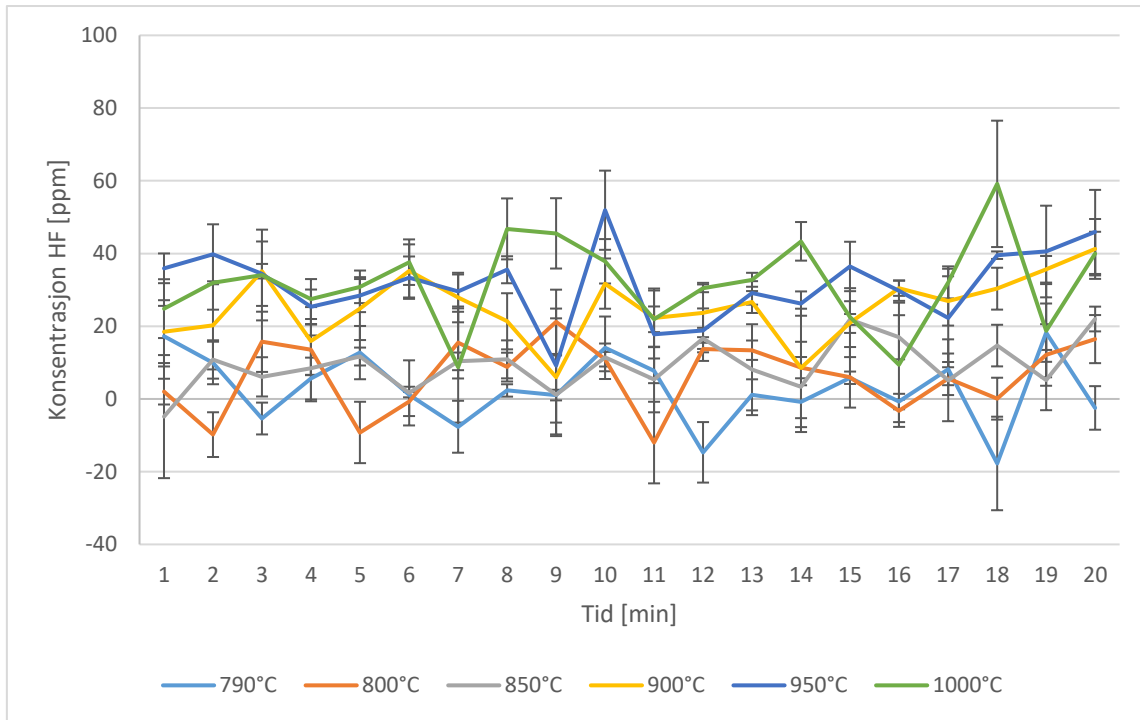


Figur 77. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vandamp.

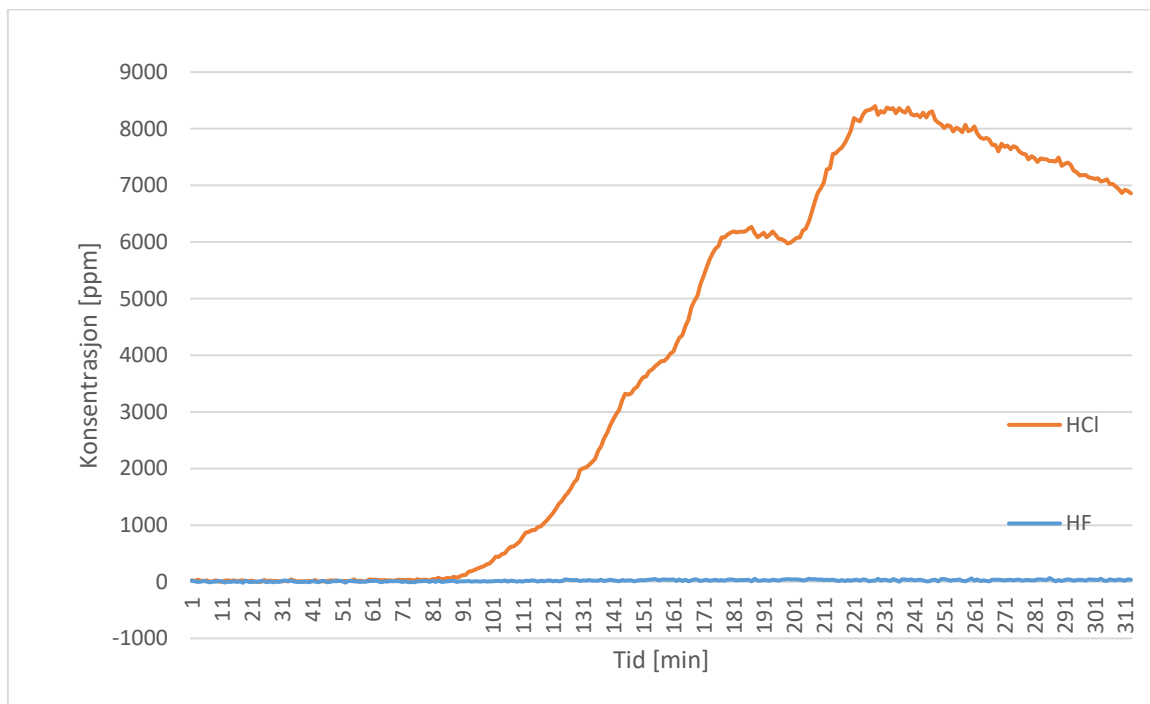
### Parallell 3



Figur 78. Konsentrasjonen av hydrogenkloridgass (HCl) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk CaF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vandamp.



Figur 79. Konsentrasjonen av hydrogenfluoridgass (HF) [ppm] som funksjon av tid [min] ved 10 vekt% CaO i eutektisk  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  ved temperaturer mellom 790 og 1 000 °C. Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



Figur 80. Konsentrasjonen av HCl og HF [ppm] som funksjon av tiden [min] for 10 vekt% CaO i eutektisk  $\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$ . Den simulerte røykgassen inneholder 10 % vanndamp.



## B.4 Dannelse av CaO

For å beregne mengde CaO som dannes under hydrolysen kan følgende likninger benyttes:

$$c = \frac{n}{V} \quad (\text{B-4.1})$$

Vannets massestrøm fremgår av likning B-4.2

$$q_m = \frac{m}{t} \quad (\text{B-4.2})$$

Fra reaksjonslikningen for hydrolyse av CaCl<sub>2</sub> (likn. 2.24) har man at



Med utgangspunkt i den ideelle gassloven (likn. 2.20) har man Avogadros lov som sier at

$$\frac{P_{HCl} \times V_{HCl}}{T_{HCl}} = \frac{P_{H_2O} \times V_{H_2O}}{T_{H_2O}} \quad (\text{B-4.4})$$

Etter å ha beregnet stoffmengden av H<sub>2</sub>O som reagerer kan sammenhengen under benyttes for å finne antall mol CaO.



Massen av CaO kan dermed beregnes ved bruk av formel

$$m = n \times Mm \quad (\text{B-4.6})$$

Tabell 16. Forklaringer av symbolene benyttet i likningene B-4.1 til B-4.6.

Symbol	Navn
<b>c</b>	Konsentrasjon
<b>m</b>	Masse
<b>Mm</b>	Molar masse
<b>n</b>	Stoffmengde
<b>P</b>	Trykk
<b>R</b>	Den ideelle gasskonstanten
<b>t</b>	Tid
<b>T</b>	Temperatur
<b>V</b>	Volum
<b>q<sub>m</sub></b>	Massestrøm

## B.5 Beregninger i HSC

Tabell 17. Termodynamisk modellering ved bruk av HSC Chemistry 6.1. [64] Merket med grønt vises de sammensetningene som antas å ha mest lovende egenskaper og som fremgår av tabell 12 i avsnitt 4.4.

A	BX	T [°C] ( $\Delta G=0$ )	$\Delta H$ [kJ/mol]
<b>Be</b>	LiF	< -50	
	NaF	< -50	
	KF	-20	-38.5
	RbF	-22	-37.4
	CsF	15	-44.9
	LiCl	< -50	
	NaCl	< -50	
	KCl	< -50	
	RbCl	< -50	
	CsCl	< -50	
<b>Mg</b>	LiF	410	-102.9
	NaF	479	-93.8
	KF	673	-125.4
	RbF	676	-129.8
	CsF	684	-136.3
	LiCl	-2	-48.6
	NaCl	< -50	
	KCl	< -50	
	RbCl	< -50	
	CsCl	< -50	
<b>Ca</b>	LiF	956	-160.8
	NaF	1118	-171.0
	KF	1193	-181.9
	RbF	1159	-188.3
	CsF	1153	-185.1
	LiCl	692	-194.6
	NaCl	236	-73.6

---

	KCl	21	-45.1
	RbCl	< -50	
	CsCl	< -50	
<b>Sr</b>	LiF	1156	-181.1
	NaF	1324	-187.5
	KF	1388	-202.1
	RbF	1344	-210.5
	CsF	1341	-207.4
	LiCl	1232	-171.1
	NaCl	781	-127.0
	KCl	528	-111.8
	RbCl	424	-100.1
	CsCl	397	-88.9
<b>Ba</b>	LiF	1482	-168.8
	NaF	1688	-187.5
	KF	1746	199.8
	RbF	1668	-209.7
	CsF	1670	-207.0
	LiCl	1643	-210.1
	NaCl	1156	-179.3
	KCl	890	-222.2
	RbCl	804	-203.4
	CsCl	779	-190.1

---

## VEDLEGG C: Data fra HSC Chemistry

Simuleringsprogrammet HSC Chemistry [64] hadde en sentral rolle for både likevektsberegninger og for forståelse av termodynamikken bak reaksjonslikningene. Data fra HSC for hydrolysen av  $\text{CaCl}_2$  og  $\text{CaF}_2$  fremgår av tabell 18 og 19.

Tabell 18. Termodynamiske data for hydrolyse av  $\text{CaCl}_2$  ved temperaturer mellom 650 og 1 000 °C.

<b><math>\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) + \text{CaO}</math></b>					
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
C	kJ/mol	J/K	kJ/mol		
650,000	213,775	108,110	113,973	3,552E-007	-6,449
660,000	213,668	107,995	112,893	4,788E-007	-6,320
670,000	213,559	107,878	111,813	6,411E-007	-6,193
680,000	213,447	107,760	110,735	8,530E-007	-6,069
690,000	213,332	107,641	109,658	1,128E-006	-5,948
700,000	213,215	107,520	108,582	1,483E-006	-5,829
710,000	213,095	107,397	107,508	1,939E-006	-5,712
720,000	212,973	107,273	106,434	2,521E-006	-5,598
730,000	212,848	107,148	105,362	3,260E-006	-5,487
740,000	212,719	107,021	104,291	4,194E-006	-5,377
750,000	212,588	106,892	103,222	5,368E-006	-5,270
760,000	212,454	106,762	102,153	6,836E-006	-5,165
770,000	212,317	106,630	101,087	8,665E-006	-5,062
780,000	183,506	79,059	100,244	1,066E-005	-4,972
790,000	183,212	78,782	99,455	1,298E-005	-4,887
800,000	182,918	78,507	98,669	1,574E-005	-4,803
810,000	182,625	78,234	97,885	1,902E-005	-4,721
820,000	182,331	77,965	97,104	2,289E-005	-4,640
830,000	182,037	77,697	96,326	2,745E-005	-4,561
840,000	181,744	77,432	95,550	3,280E-005	-4,484
850,000	181,450	77,170	94,777	3,907E-005	-4,408
860,000	181,156	76,909	94,007	4,637E-005	-4,334
870,000	180,863	76,651	93,239	5,486E-005	-4,261
880,000	180,569	76,395	92,474	6,469E-005	-4,189
890,000	180,275	76,141	91,711	7,605E-005	-4,119
900,000	179,981	75,890	90,951	8,914E-005	-4,050
910,000	179,687	75,641	90,193	1,042E-004	-3,982
920,000	179,394	75,393	89,438	1,214E-004	-3,916
930,000	179,100	75,148	88,685	1,411E-004	-3,851
940,000	178,806	74,905	87,935	1,635E-004	-3,787
950,000	178,513	74,664	87,187	1,890E-004	-3,724
960,000	178,219	74,425	86,442	2,178E-004	-3,662
970,000	177,926	74,188	85,699	2,505E-004	-3,601
980,000	177,632	73,953	84,958	2,874E-004	-3,542
990,000	177,339	73,720	84,220	3,289E-004	-3,483

1000,000	177,046	73,489	83,484	3,755E-004	-3,425
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
CaCl <sub>2</sub>	110,986	86,035	1,000	110,986	51,621 ml
H <sub>2</sub> O(g)	18,015	13,965	1,000	18,015	22,414 l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
HCl(g)	36,461	56,528	2,000	72,922	44,827 l
CaO	56,079	43,472	1,000	56,079	16,790 ml

Tabell 19. Termodynamiske data for hydrolyse av CaF<sub>2</sub> ved temperaturer mellom 650 og 1 000 °C.

<b>CaF<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O(g) = 2HF(g) + CaO</b>					
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
<b>C</b>	<b>kJ/mol</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ/mol</b>		
650,000	284,015	121,728	171,641	1,937E-010	-9,713
660,000	283,879	121,582	170,425	2,880E-010	-9,541
670,000	283,740	121,434	169,209	4,245E-010	-9,372
680,000	283,596	121,282	167,996	6,204E-010	-9,207
690,000	283,448	121,127	166,784	8,996E-010	-9,046
700,000	283,295	120,970	165,573	1,294E-009	-8,888
710,000	283,137	120,808	164,364	1,848E-009	-8,733
720,000	282,974	120,643	163,157	2,618E-009	-8,582
730,000	282,806	120,475	161,952	3,684E-009	-8,434
740,000	282,631	120,301	160,748	5,149E-009	-8,288
750,000	282,449	120,123	159,546	7,146E-009	-8,146
760,000	282,261	119,940	158,345	9,854E-009	-8,006
770,000	282,066	119,752	157,147	1,350E-008	-7,870
780,000	281,866	119,561	155,950	1,838E-008	-7,736
790,000	281,659	119,366	154,756	2,488E-008	-7,604
800,000	281,447	119,167	153,563	3,348E-008	-7,475
810,000	281,229	118,964	152,372	4,480E-008	-7,349
820,000	281,004	118,758	151,184	5,961E-008	-7,225
830,000	280,774	118,548	149,997	7,888E-008	-7,103
840,000	280,537	118,334	148,813	1,038E-007	-6,984
850,000	280,293	118,116	147,630	1,360E-007	-6,866
860,000	280,041	117,893	146,450	1,772E-007	-6,751
870,000	279,782	117,665	145,273	2,298E-007	-6,639
880,000	279,514	117,432	144,097	2,966E-007	-6,528
890,000	279,237	117,193	142,924	3,811E-007	-6,419
900,000	278,950	116,947	141,753	4,874E-007	-6,312
910,000	278,653	116,695	140,585	6,206E-007	-6,207
920,000	278,345	116,436	139,419	7,868E-007	-6,104
930,000	278,024	116,168	138,256	9,934E-007	-6,003
940,000	277,683	115,886	137,096	1,249E-006	-5,903

950,000	277,323	115,590	135,939	1,564E-006	-5,806
960,000	276,944	115,281	134,784	1,951E-006	-5,710
970,000	276,548	114,962	133,633	2,424E-006	-5,615
980,000	276,137	114,632	132,485	3,001E-006	-5,523
990,000	275,709	114,293	131,340	3,701E-006	-5,432
1000,000	275,266	113,943	130,199	4,547E-006	-5,342

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
CaF2	78,077	81,252	1,000	78,077	24,552 ml
H2O(g)	18,015	18,748	1,000	18,015	22,414 l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
HF(g)	20,006	41,640	2,000	40,013	44,827 l
CaO	56,079	58,360	1,000	56,079	16,790 ml



Norges miljø- og biovitenskapelig universitet  
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet  
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003  
NO-1432 Ås  
Norway