



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2018 30 stp

Fakultet for realfag og teknologi
Espen Olsen

Karbonfangst i saltsmelter: Effekten av sulfatering

Carbon Capture in Molten Salts:
The Effect of Sulfation

Nils Amund Rusås Ruud

Miljøfysikk og fornybar energi
Fakultet for realfag og teknologi

Karbonfangst i saltsmelter: Effekten av sulfatering

Nils Amund Rusås Ruud

Juni 2018

Veileder 1: Prof. Dr. Espen Olsen

Veileder 2: Dr. Heidi S. Nygård

Forord

Denne oppgaven markerer avslutningen på min mastergrad i Miljøfysikk og fornybar energi ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet, NMBU. Den utgjør 30 studiepoeng og er gjennomført våren 2018. Arbeidet er en del av prosjektet *Carbon Capture in Molten Salts* (prosjektnummer 233804) og er støttet av CLIMIT.

Først og fremst vil jeg takke mine veiledere, Espen Olsen og Heidi S. Nygård. Dere har stått parat med veiledning under hele perioden, både med faglige innspill, ideer og motivasjon. Espen, takk for at du har satt av tid til spørsmål og diskusjoner, uansett hvor opptatt du ellers har vært. En spesiell takk rettes til Heidi for all opplæringen og hjelpen på laben, uten din ekspertise hadde det ikke blitt noen oppgave. For ikke å glemme dine faglige og språklige innspill til oppgaven.

Jeg vil også takke Tom Ringstad for hjelpen med Labview, masseflowkontrollere og annet, samt Arne Svendsen for hjelp med labutstyret.

Til slutt vil jeg takke min gode venn og historiker Sebastian Beck for innspill til skriveingen og min kjære kone Elisabeth for all støtten gjennom denne våren.

Ås, 15. juni 2018

Nils Amund Rusås Ruud

Sammendrag

For å oppnå dype kutt i klimagassutslippene fra stasjonære punktkilder som industri og fossil kraftproduksjon, vil karbonfangst og -lagring (CCS) være nødvendig. Per i dag er karbonfangst relativt dyrt og ny teknologi kan være løsningen. Karbonfangst i saltmelter (CCMS) er en slik ny karbonfangstteknologi. I CCMS utnyttes den reversible reaksjonen mellom kalsiumoksid (CaO) og karbondioksid (CO₂) som danner kalsiumkarbonat (CaCO₃). CCMS har vist svært gode egenskaper for karbonfangst med simulerte røygasser på lab-skala, men før en eventuell oppskalering må flere elementer fra reelle avgasser studeres. I denne oppgaven rettes fokuset mot svoveldioksid (SO₂), samt at oksygen (O₂) er tilstede i avgassen.

I denne masteroppgaven er det gjennomført forsøk for å undersøke indirekte sulfatering av CaO og direkte sulfatering CaCO₃ i en eutektisk blanding av kalsiumklorid (CaCl₂) og kalsiumfluorid (CaF₂). Avgassen inneholdt 0,5% SO₂ og 3% O₂. I tillegg er karbonfangst med forskjellige mengder SO₂ i avgassen opp mot 0,5% utført. Innholdet i avgassen ut av smelten ble målt med FTIR. Hypotesen var at indirekte og direkte sulfatering ville forekomme, og at SO₂ vil hemme karbonfangst. Dette fordi reaksjonene mellom SO₂ og CaO/CaCO₃ er termodynamisk favorisert over karbonering av CaO.

Resultatene tilsier at både direkte og indirekte sulfatering forekommer, samt at karbonfangst blir hemmet etter nivå av SO₂ i avgassen. Under blindforsøk uten sorbent og uten salt ble lavere SO₂-nivåer enn forventet målt ut av reaktoren. Dette tyder på reaktivitet mellom SO₂ og konstruksjonsmaterialene for reaktoren.

Det er i tillegg funnet konkrete indikasjoner på at aktivitetskoeffisienten til CaO i CCMS er høyere enn i fast fase. Under antagelsen om at aktivitetskoeffisienten til CaCO₃ er 1 vil koeffisienten til CaO være omtrent 5, det er dog stor usikkerhet knyttet til dette. Til videre arbeid er det interessant å undersøke hvordan CCMS håndterer en reell avgass eller om CCMS kan brukes til karbonfangst direkte fra luft.

Abstract

In order to achieve deep cuts in greenhouse gas emissions from stationary point sources such as industry and fossil power generation, carbon capture and storage (CCS) will be a necessity. As of today, CCS is relatively expensive and new technology could be a solution. Carbon Capture in Molten Salts (CCMS) is such a new technology. In CCMS, the reversible reaction between calcium oxide (CaO) and carbon dioxide (CO₂) that forms calcium carbonate (CaCO₃) is utilized. CCMS has demonstrated promising properties for carbon capture with simulated flue gases on the lab scale, but before scaling up, several elements from real flue gases must be studied. In this thesis, the focus is on sulfur dioxide (SO₂), oxygen (O₂) is also present in the flue gas.

In this master thesis, experiments have been conducted to investigate indirect sulfation of CaO and direct sulfation of CaCO₃ in an eutectic mixture of calcium chloride (CaCl₂) and calcium fluoride (CaF₂). The flue gases contained 0.5% SO₂ and 3% O₂. In addition, carbon capture with levels of SO₂ up to 0.5% has been performed. The content of the exhaust gas from the melt was analyzed by FTIR. The hypothesis was that indirect and direct sulfation would occur and that SO₂ would inhibit carbon capture. This is because the reactions between SO₂ and CaO/CaCO₃ are thermodynamically favoured over carbonation of CaO.

The results indicate that both direct and indirect sulfation occurs and that carbon capture is inhibited in accordance with the level of SO₂ in the flue gas. In experiments without sorbent and without salt, the SO₂ level measured was lower than expected. This might be due to reactivity between SO₂ and the structural materials in the reactor.

In addition, concrete indications have been found that the activity coefficient of CaO in CCMS is higher than in the solid phase. Under the assumption that the activity coefficient of CaCO₃ is 1, the coefficient of CaO will be about 5, however, there is great uncertainty attached to this. In further work, it would be interesting to investigate how CCMS handles a real exhaust gas or whether CCMS can be used for carbon capture directly from air.

Innhold

Forord	i
Sammendrag	ii
Abstract	iv
Figurer	xi
Tabeller	xiii
Forkortelser	xiv
1 Innledning	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Problemformulering	3
1.3 Oppgavens innhold	3
2 Teori	5
2.1 Klima- og miljøgasser	5
2.1.1 Karbondioksid	6
2.1.2 Svoveldioksid	7
2.1.3 Andre klimagasser	9
2.2 Karbonfangst og -lagring	11
2.2.1 Strategier for karbonfangst	11
2.2.2 Teknologier for karbonfangst	13
2.2.3 Transport av karbondioksid	16
2.2.4 Lagring av karbondioksid	17
2.2.5 Utnyttelse av karbondioksid	18
2.2.6 Karbonnegative løsninger	18
2.2.7 Status på karbonfangst og -lagring	19
2.3 Røykgassavsvovling	22

2.3.1	Røykgassavsvovling med kalk/kalkstein	22
2.3.2	Røykgassavsvovling med natrium	23
2.3.3	Røykgassavsvovling og karbonfangst med kalsiumoksid	24
2.4	Karbonfangst i saltsmelter	25
2.4.1	Saltsmelteteknologi	25
2.4.2	Kjemisk bakgrunn for CCMS	26
2.4.3	Absorpsjon- og desorpsjonsprosess i CCMS	27
2.4.4	Tidligere studier av CCMS	29
2.4.5	Sulfatering i CCMS	31
2.4.6	Kjemiske reaksjoner	32
2.5	Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi	36
3	Ekspimentelt	39
3.1	Hensikt	39
3.2	Forarbeid	40
3.2.1	Preparering av salter	40
3.2.2	Annet forarbeid	42
3.2.3	Kjemikalie- og gassspesifikasjoner	43
3.3	Ekspimentelt oppsett	44
3.4	Utførelse av forsøk	46
3.4.1	Indirekte sulfatering	46
3.4.2	Direkte sulfatering	47
3.4.3	Karbonfangst med SO ₂ i avgassen	48
3.4.4	Blindforsøk	48
3.5	Beregninger	50
3.5.1	Likevektstemperatur for kalsiumlooping	50
3.5.2	Analyse av aktiviteter og konsentrasjoner	50
3.5.3	Behandling av data fra FTIR	50
4	Resultater og diskusjon	53
4.1	Indirekte sulfatering	54
4.2	Direkte sulfatering	56
4.3	Karbonfangst med SO ₂ i avgassen	59
4.4	Blindforsøk	61
4.4.1	Blindforsøk uten sorbent i saltet	61
4.4.2	Blindforsøk uten salt	64
4.5	Andre analyser	70

<i>INNHold</i>	ix
4.5.1 Dannelse av HCl	70
4.5.2 Karbonfangst ved høy temperatur	72
4.5.3 Estimering av aktivitetskoeffisienter og konsentrasjoner	73
4.6 Diskusjon	76
5 Konklusjon	79
Referanseliste	81
A Vedlegg	91
A.1 Formler for regning med gasser	91
A.2 CCMS tidslinje	92
A.3 Mengde salt benyttet i forsøkene	93
A.4 Blindforsøk med salt uten sorbent	94
A.5 Iterasjoner for aktivitetskoeffisienter og konsentrasjoner	96

Figurer

2.1	Flytskjema for karbonfangst med kalsiumlooping.	14
2.2	Bæreevne for kalsiumoksid i kalsiumlooping	15
2.3	Gibbs frie energi for jordalkalimetalloksiders reaksjon med CO ₂	27
2.4	Fasediagram for systemet CaCl ₂ -CaF ₂ -CaO.	28
2.5	Flytskjema for karbonfangst med CCMS.	29
2.6	12 sykluser av karbonfangst i CCMS.	30
2.7	Gibbs frie energi mot temperatur for karbonering, indirekte og direkte sulfatering	31
2.8	Likevektstemperatur og -trykk for kalsiumlooping.	35
2.9	Oppbygningen av et FTIR-apparat.	37
3.1	Temperaturforløp for preparering av saltene til forsøkene.	42
3.2	Skjematisk figur av ovn, reaktor og digel	44
4.1	Forsøk av indirekte sulfatering	55
4.2	Forsøk av direkte sulfatering.	57
4.3	Gjennomsnitt fra hvert enkelt sulfateringsforsøk, både med CaO og CaCO ₃ . . .	58
4.4	Målinger av SO ₂ under karbonfangstforsøkene.	59
4.5	CO ₂ -nivåer under karbonfangstforsøkene.	60
4.6	CO ₂ -nivåer under karbonfangstforsøkene, nærmere knekkpunktet.	60
4.7	Blindforsøk med salt uten sorbent.	62
4.8	Blindforsøk uten salt med brukt utstyr.	65
4.9	Blindforsøk uten salt med nytt utstyr.	66
4.10	Gjennomsnitt av HCl under forsøk av indirekte sulfatering med CaO.	71
4.11	HCl nivåer under oppvarming.	71
4.12	Likevektstemperatur og -trykk for kalsiumlooping med arbeidspunkt markert. .	72
4.13	Økt CO ₂ under oppvarming av CaCO ₃	73
A.1	Blindforsøk med salt uten sorbent med 3000ppm SO ₂ første gang	94
A.2	Blindforsøk med salt uten sorbent med 3000ppm SO ₂ andre gang	95

Tabeller

2.1	Luftkvalitetskriterier for SO ₂ i Norge.	7
2.2	Typiske SO ₂ -konsentrasjoner og grenserverdier	8
2.3	GWP ₁₀₀ for utvalgte klimagasser.	9
3.1	Massetap under tørking av CaCl ₂ ·H ₂ O.	41
3.2	Saltene benyttet i forsøkene.	43
3.3	Gassene benyttet i forsøkene.	43
3.4	Gassblandinger benyttet under forsøk av indirekte sulfatering med CaO.	47
3.5	Gassblandinger benyttet under forsøk av direkte sulfatering med CaCO ₃	47
3.6	Gassblandinger brukt i forsøk for CO ₂ fangst med og uten SO ₂	48
4.1	K-verdier og ekstra CaO under 10% CaCO ₃ forsøk.	74
4.2	K-verdier og ekstra CaO under 30% CaCO ₃ forsøk.	74
A.1	Tidslinje over utviklingen av CCMS.	92
A.2	Oversikt over saltmengde benyttet	93
A.3	Resultatet fra alle iterasjonene	96

Forkortelser

2DS 2 Degree Scenario

BECSS Bio-Energy with Carbon Capture and Storage

CaL Calcium Looping

CCMS Carbon Capture in Molten Salts

CCS Carbon Capture and Storage

CFB Circulating Fluidized Bed

CSP Concentrated Solar Power

DAC Direct from Air Capture

EOR Enhanced Oil Recovery

FDG Flue-Gas Desulphurization

FSI Furnace Sorbent Injection

FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

Gt Gigatonn - 1 milliard tonn

GWP Global Warming Potential

HKFK hydroklorfluorkarbon

IEA International Energy Agency

IR Infrarød

IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change

KFK klorfluorkarbon

mg milligram - 1 tusendels gram

Mt Megatonn - 1 million tonn

MW Megawatt - 1 million watt

PCC Post-combustion Carbon Capture

PM_{2.5} - Particulate Matter (mindre enn 2,5 μ m)

ppm Parts Per Million

TCM Technology Centre Mongstad

1. Innledning

1.1 Bakgrunn

I 1896 gjorde Svante Arrhenius de første utregningene på at økt CO₂ i atmosfæren vil gi økte temperaturer [1]. Siden da har vi visst at menneskeskapte utslipp kan påvirke klimaet. Det er dog først de siste tiårene at klimaendringer virkelig har kommet på den vitenskapelige og politiske agendaen. En stor internasjonal milepæl kom i 2015, da 195 land skrev under på den bindende Parisavtalen. Hovedmålet i Parisavtalen er å begrense oppvarming av jorden til 2°C, og helst under 1,5°C. [2]

Målet om mindre enn 2°C oppvarming er basert på rapporter fra FNs klimapanel (IPCC), som er den ledende organisasjonen innen klimaforskning. IPCC mener at de alvorligste konsekvensene av global oppvarming kan unngås dersom togradersmålet overholdes. Mange tiltak må til for å nå togradersmålet. Karbonfangst og -lagring, eller på engelsk Carbon Capture and Storage (CCS), anses som en viktig del av løsningen. CCS er en fellebetegnelse på å separere CO₂ fra punktkilder, som karbonintensiv industri, kullkraftverk og raffinering av fossile brensler, og deretter transportere CO₂en til egnede steder for permanent lagring. [3, 4]

Ifølge IPCC er det dyrt, og kanskje umulig, å nå togradersmålet uten CCS. I tillegg estimerer Det internasjonale energibyrået (IEA) i sine rapporter at CCS vil bidra med 12-14% av klimagassreduksjonene innen 2050 [4, 5]. For å begrense oppvarming til 1,5°C *må* CCS benyttes og karbonnegative løsninger som karbonfangst med bioenergi (BECCS) eller karbonfangst direkte fra luft (DAC) vil være essensielt [6].

Mange punktkilder av CO₂ har også betydelige utslipp av svoveldioksid (SO₂) [7–15]. Svovelinnhold i fossile brensler er den største kilden, men også prosessutslipp av SO₂ forekommer. For høye nivåer av SO₂ gir opphav til sur nedbør med negative konsekvenser for blant annet natur, bygninger og skulpturer. For høye SO₂-nivåer medfører også mange negative helseeffekter. På kort sikt kan pusteproblemer oppstå og ved langtidseksponering er det koblet til økt dødelighet [16–18]. Problemene knyttet til SO₂ har blitt mindre siden tiltak som røykgassavsvovling ble satt igang på 1970-tallet, men fortsatt innsats mot høye utslipp er nødvendig. Røykgassavsvovling betegnes ofte med forkortelsen FGD og står for Flue-Gas Desulfurization.

Norge er i verdenssammenheng i en relativt unik posisjon når det kommer til klimagassutslipp. Vi har høye klimagassutslipp per person, men det kommer ikke fra strømproduksjon. Våre største utslippkilder er fra olje- og gassutvinning, og industri og bergverk [19]. Dette er gode kandidater for CCS, derfor er CCS belyst som et viktig klimatiltak i Norge fra flere rapporter og organisasjoner, blant annet fra Lavutslippsutvalget fra 2006 [20], IEA i 2017 [21] og SINTEF i 2018 [22]. I denne oppgaven skal en helt ny CCS teknologi undersøkes for å se om denne kan bidra til å løse problemene innen CO₂- og SO₂-utslipp.

Innen både CCS og FGD finnes det mange teknologier, særlig FGD er godt etablert i industrien. Behovet for effektiv og rimelige CCS er stort og vil øke i fremtiden dersom verden virkelig skal nå klimamålene satt i Paris. De etablerte CCS-teknologiene har svakheter som stort energiforbruk eller høye investeringskostnader. Karbonfangst i saltmelter (CCMS), utviklet ved NMBU, er en ny karbonfangstteknologi på lab-skala, som har vist meget gode egenskaper for karbonfangst [23]. Det gjenstår dog endel arbeid i hvordan prosessen fungerer med reelle avgasser, før eventuell oppskalering, og en reell avgass vil i mange tilfeller inneholde SO₂.

1.2 Problemformulering

I denne oppgaven vil det bli undersøkt om indirekte sulfatering av CaO og direkte sulfatering av CaCO₃ forekommer i CCMS, dersom SO₂ og oksygen (O₂) er tilstede i avgassen. I tillegg undersøkes hvordan SO₂ vil påvirke karbonfangst. Det vil bli gjort eksperimentelt arbeid på et eget oppsett ved NMBU.

Sorbenten benyttet i CCMS er kalsiumoksid (CaO) og er brukt til både karbonfangst og røykgassavsvovling. Det er derfor forventet at SO₂ binder seg til CaO med god effektivitet. I karbonfangstprosessen binder CO₂ seg til CaO og danner kalsiumkarbonat (CaCO₃), reaktiviteten mellom CaCO₃ og SO₂ vil derfor også undersøkes. Etter termodynamisk analyse burde både CaO og CaCO₃ reagere med SO₂ i smelten [24]. Forsøk med karbonfangst vil også gjennomføres, der nivået av CO₂ holdes fast, mens SO₂ i avgassen varieres. Hypotesen her er at SO₂ vil "ta plassen" til CO₂ og dermed hemme karbonfangst.

1.3 Oppgavens innhold

Denne oppgaven vil videre inneholde følgende kapitler: Teori, Eksperimentelt, Resultater og Diskusjon, Konklusjon, Referanseliste og Vedlegg.

I teorien vil gassene CO₂ og SO₂ beskrives, i tillegg kommer et kort kapittel om andre klimagasser. Dette for å fremheve motivasjonen for å drive med CCS og FGD. De etablerte teknologiene for CCS og FGD vil bli gjennomgått og status for CCS bli beskrevet i forhold til målene om begrensning av global oppvarming. I forsøkene i denne oppgaven vil reaktivitet mellom SO₂ og CO₂ med CaO/CaCO₃ bli undersøkt, det er derfor gjort et litteraturstudie av forskningen gjort på dette feltet. Deretter vil CCMS gjennomgås relativt detaljert for å forstå prosessen og historien til denne nye teknologien. Til slutt vil FTIR-spektroskopi beskrives, teknologien som brukes til å analysere avgassen under forsøkene.

I den eksperimentelle delen vil først hensikten ved forsøkene gjennomgås. Deretter vil utstyret og utførelse beskrives detaljert. Til slutt vil nødvendige beregninger gjennomgås. Resultater og diskusjon vil inneholde en gjennomgang av de viktigste resultatene og hvilke implikasjoner disse kan ha. Forsøk av samme type vil diskuteres hver for seg, før de store linjene trekkes. Konklusjonen skal til slutt samle trådene i oppgaven og fremstille hovedresultatene som er funnet. Videre arbeid vil til slutt foreslås.

2. Teori

2.1 Klima- og miljøgasser

Klimagasser bidrar til jordens drivhuseffekt og miljøgasser er annen gass- eller partikkelforurensning [25, 26]. De viktigste miljøgassene i Norge er svevestøv og NO₂ [18]. Svevestøv kommer i hovedsak fra veislitasje og vedfyring, mens NO₂ dannes fra forbrenning ved høy temperatur, for eksempel i en dieselmotor. SO₂ har tidligere vært et stort problem, men fortsettende internasjonalt samarbeid har redusert utslippene ved hjelp av avgassrensing og begrensede mengder svovel i brensel. Dermed har problemene knyttet til SO₂ blitt redusert, men det er ønskelig å fortsette reduksjonene [17].

De viktigste klimagassene er vanndamp, CO₂, metan, lystgass og F-gasser. Disse gassene absorberer infrarød stråling fra jorden og sprer den i alle retninger, inkludert ned mot jorden. Den naturlige drivhuseffekten gjør at jorden i gjennomsnitt holder omtrent 15°C istedenfor -18°C. Problemet med drivhuseffekten oppstår når menneskelige utslipp øker drivhuseffekten for mye, som kan ha store konsekvenser for natur og mennesker. [3]

Jordens snittemperatur har økt med 0,85(±0,2)°C siden 1880, da systematisk temperaturmåling startet, frem til 2012 [3]. Etter 2012 er det satt varmere rekorder flere ganger, 2015, 2016 og 2017 er de varmeste årene som er målt [27]. Den viktigste klimagassen fra menneskeskapte utslipp er karbondioksid med omtrent 76% av observert oppvarming.

2.1.1 Karbondioksid

Karbondioksid er en fargeløs gass med en svak syrlig lukt og smak [28]. Gassen er en viktig del av atmosfæren, samt en rekke naturlige og menneskeskapte prosesser. Menneskeskapt CO₂ dannes hovedsaklig fra forbrenning av karbonholdig brensel [29]. Kjernereaksjonen for dette er gitt i likning 2.1



Karbondioksid er også viktig i fotosyntesen der planter produserer oksygen og karbohydrater. En forenklet reaksjonslikning er gitt ved 2.2.



Atmosfærens konsentrasjon av CO₂ er 410ppm per mars 2018 og øker med omtrent 2ppm per år [30]. For å sannsynligvis unngå 2 °C oppvarming bør konsentrasjonen begrenses til rundt 450ppm, det tilsvarer kumulative CO₂-utslipp på 2900 GtCO₂. Per 2011 er 2040 GtCO₂ sluppet ut og årlige utslipp er på ca 35 GtCO₂, de årlige utslippene er forventet å øke de nærmeste årene. [3]

De største antropogene CO₂-utslippene stammer fra forbrenning av fossile brensler og industri, mellom 1970 og 2010 kom 78% av klimagassutslipp¹ herfra [3]. Det finnes over 7500 store punktkilder av CO₂ [31], og i 2005 stod de for utslipp på over 13 GtCO₂. Noen viktige typer punktutslipp er kullkraftverk, sementproduksjon, raffinerier og stålindustri. De står for henholdsvis 57, 7, 6 og 5% av CO₂-utslipp fra store punktutslippkilder. [31]

Omtrent 40% av menneskeskapt CO₂-utslipp ender i atmosfæren, resten fordeler seg likt mellom hydrosfæren (vann i jordoverflaten) og andre deler av jordoverflaten som planter og jord. I hydrosfæren er det omtrent 50 ganger så mye CO₂ som i atmosfæren, i tillegg er mye CO₂ lagret i mineraler. CO₂ har negative effekter på en global skala, mens miljøgasser som SO₂ har mer lokale effekter. [3]

¹Inkluderer alle klimagasser, CO₂, CH₄, N₂ og andre

2.1.2 Svoveldioksid

Svoveldioksid (SO₂) er en fargeløs, vannløselig gass som lukter skarpt og ubehagelig. De menneskeskapte utslippene av SO₂ sammenfaller ofte med CO₂-utslipp, for eksempel fra forbrenning av kull og tungolje eller prosessutslipp i industri. Naturlige utslipp inkluderer vulkanutbrudd. For høye nivåer av SO₂ i luften kan føre til sur nedbør og en rekke negative helseeffekter, SO₂ kalles derfor en miljøgass. De negative helseeffektene gir grunnlag for luftkvalitetskriteriene for Norge oppgitt i tabell 2.1. Disse bestemmer hvor mye SO₂ som kan være i luften over en gitt tid. [18]

Tabell 2.1 – Luftkvalitetskriterier for SO₂ i Norge. Midlingstiden beskriver tiden der gjennomsnittet av gassmålingene ikke kan overskride luftkvalitetskriteriet. [18]

Midlingstid	Luftkvalitetskriterie
15 minutter	300 µg/m ³
1 time	20 µg/m ³

Negative helseeffekter av svoveldioksid

Vannløseligheten til SO₂ gjør at store deler av innpustet SO₂ absorberes i de øvre luftveier. Dette kan føre til sammentreknings av luftveiene som leder til pusteproblemer, men det er stor variasjon i respons mellom individer. Personer med eksisterende luftveisproblemer som astma eller KOLS er spesielt utsatt. Det er også vist at selv lave konsentrasjoner av SO₂ er forbundet med økt dødelighet, og at dersom konsentrasjonen senkes fra 44µg/m³ til 21µg/m³ kan det føre til redusert dødelighet. SO₂ kan være med på å øke mengden svevestøv som også har mange negative helseeffekter. I Norge er nivåene i luften under kvalitetskriteriene fra tabell 2.1 utenom enkelte overskridelser i industriområder eller på grensen til Russland, der utslippene stammer fra russisk industri. [18]

Sur nedbør

For høye nivåer av SO₂ i luften kan føre til nedbør med forsurende forbindelser, kalt sur nedbør. Sur nedbør kan føre til forsuring av land og vann, som bidrar til redusert biologisk mangfold [17]. I Norge har blant annet laksen på Sørlandet og Sør-Vestlandet blitt negativt påvirket. Kalking av vassdragene er et viktig tiltak her. Kalkingen har kostet Norge 90-100 millioner kroner årlig de siste årene [16]. I tillegg kan sur nedbør skade kulturminner, skulpturer, bygninger og annet som er utendørs i utsatte områder [32]. Utslippene som gir problemer i Norge kommer stort sett fra industri på kontinentet og Storbritannia.

Utslipp av svoveldioksid

Historisk kan menneskeskapte utslipp av SO_2 i stor grad knyttes til bruk av kull. Det er studert helt tilbake til middelalderen i England [33], og det viser seg at London var tidlig ute med å ha luftkvalitetsproblemer på grunn av SO_2 . Utslippene på verdensbasis økte kraftig etter den industrielle revolusjon, særlig på 1900-tallet [34]. Utslippene nådde toppen på 70-tallet, da det ble gjort reduksjonstiltak i Europa og Nord-Amerika ved røykgassavsvovling og redusert svovelinnhold i brenslere. De globale utslippene var på det meste rundt 140 millioner tonn (Mt) per år, og i 2011 var utslippene redusert til ca 100 Mt per år. De største kildene er kraftproduksjon, industri og transport, der andelen fra kraftproduksjon går ned over tid, mens andelen fra industri og transport øker. [35, 36]

I Norge står industrien for nesten 70% av SO_2 -utslippene [37], da det nesten ikke finnes fossil kraftproduksjon. De totale utslippene av SO_2 i Norge er 15,6 tusen tonn, men de har gått ned fra 150 tusen tonn på 1970-tallet [38]. I tabell 2.2 er typiske verdier for punktkilder av SO_2 -utslipp oppgitt, samt verdien for EUs regulering av SO_2 -utslipp. De store intervallene kommer av at utslippene er sterkt avhengig av svovelinnhold i brenselet som er brukt. I mange kilder oppgis konsentrasjon av SO_2 i mg/m^3 , dette er regnet om til ppm basert på volum etter formel A.1 i Vedlegg. For å redusere SO_2 -utslipp ytterligere reguleres dette gjennom internasjonale avtaler.

Tabell 2.2 – Typisk konsentrasjon av SO_2 i avgasser fra punktkilder og grenseverdier for utslipp av SO_2 i EU, enhet ppm. De store intervallene kommer hovedsakelig fra varierende svovelinnhold i brensel. [7–15, 39].

Punktkilde	SO_2 i avgass [ppm]	Grenseverdi i EU [ppm]
Kullkraft	500-5000	56-150
Gasskraft	5-1700	2-150
Sementproduksjon	<1300	19
Avfallsforbrenning	40-60	19

Regulering av svoveldioksidutslipp

Det er fortsatt ønskelig å redusere SO₂-utslipp og i følge Miljødirektoratet er internasjonale avtaler veien å gå [16]. Eksempelvis har Gøteborgprotokollen fra 1999, som trådte i kraft i 2005, ført til sterke reduksjoner i utslipp av SO₂ og andre miljøgasser. En revidert versjon fra 2012 vil kutte utslipp ytterligere innen 2020 [40]. Norge er i mål med sine forpliktete SO₂-reduksjoner, men andre miljøgasser må kuttes mer. I den reviderte utgaven er også regulering av partikler (PM_{2,5}) inkludert, samt at flere land har sluttet seg til protokollen. I et EU-direktiv fra 2010 er grenseverdier for SO₂-utslipp fra punktutslipp definert [39], oppgitt i tabell 2.2. Lignende verdier blir brukt i resten av verden [36].

2.1.3 Andre klimagasser

Karbondioksid er klimagassen som bidrar mest til menneskeskapt oppvarming, men andre gasser gir også betydelig oppvarming. Forskjellige gasser varmer forskjellig per mengde gass og for å standardisere effekten i forhold til CO₂ brukes Global Warming Potential (GWP). Verdien av GWP over 100 år for utvalgte klimagasser er gitt i tabell 2.3. [3]

Metan (CH₄) er den nest viktigste klimagassen og har bidratt med omtrent 16% av menneskeskapt global oppvarming. Noen kilder til metanutslipp er husdyrhold, søppelfyllinger og utvinning av fossil naturgass og kull. Naturlige lager av metan finnes langs havbunnen og i permafrosten i Sibir og Nord-Amerika. [3]

Lystgass (N₂O) er den tredje viktigste klimagassen. Utslippene av lystgass kommer i hovedsak fra jordbruk, kunstgjødsel og fossile brensler. Andre klimagasser er fluorholdige gasser fra industri, der klorfluorkarbon (KFK) og hydroklorfluorkarbon (HKFK) er eksempler. Disse gassene har høye GWP₁₀₀ verdier, så selv om mengdene er små kan effekten blir stor dersom utslippene ikke kontrolleres. Vanddamp er også en viktig klimagass, men ekskluderes fra klimaregnskap da utslipp er vanskelig å kontrollere. [3]

Tabell 2.3 – GWP₁₀₀ for utvalgte klimagasser. Tallet beskriver oppvarmingseffekt i forhold til CO₂. Selv om de fleste klimagasser har høyere oppvarmingseffekt enn CO₂ per kilogram gjør omfanget av utslippene CO₂ den til mest oppvarmende. [3]

Klimagass	GPW ₁₀₀
CO ₂ - Karbondioksid	1
CH ₄ - Metan	28
N ₂ O - Lystgass	265
CF ₄ - en KFK-gass	6630
HFC-152a - en HKFK-gass	138

Det vil være viktig å redusere utslippene av alle klimagasser, men reduksjon av CO₂ har høyeste prioritet. Karbonfangst og lagring (CCS) kan være en viktig teknologi for å oppnå store utslippsreduksjoner. Norge har forpliktet seg til å være klimanøytralt innen 2050 i følge klimaforliket fra 2008 og 2012. Det var bred enighet om dette i Stortinget, og CCS ble poengtert som et område som skal støttes både nasjonalt og internasjonalt [41].

2.2 Karbonfangst og -lagring

Karbonfangst og -lagring er betegnelsen på hele prosessen fra separasjon av karbondioksid fra en avgass, komprimering, transport og endelig lagring. På engelsk brukes Carbon Capture and Storage som forkortes til CCS, og denne forkortelsen brukes også på norsk. CCS blir trukket frem av FNs klimapanel (IPCC) og Det internasjonale energibyrået (IEA) som et viktig klimatiltak på både kort og lang tidshorisont [3, 5]. Det er også enighet i det vitenskapelige miljøet rundt klima at CCS er viktig, kanskje helt essensielt, for å hindre for store klimaendringer [6].

Under vil de viktigste strategiene og teknologiene for selve karbonfangsten gjennomgå, før transport og lagring av CO₂ beskrives. Metoder for utnyttelse av CO₂ og karbonnegative løsninger blir deretter beskrevet, før det gjøres opp status for CCS i Norge og verden. Karbonfangst i saltmelter er ikke inkludert her. Det har sin egen del av teorikapittelet senere.

2.2.1 Strategier for karbonfangst

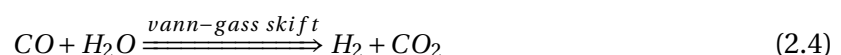
Strategier betyr i denne sammenhengen når i forbrenning eller prosessen CO₂ separeres og under hvilke forhold. De tre hovedstrategiene er pre-combustion, oxyfuel forbrenning og post-combustion.

Pre-combustion

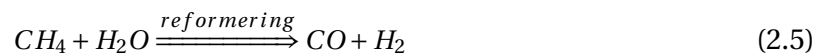
Som navnet tilsier foregår karbonfangsten før forbrenning. Dette gjøres ved å produsere hydrogengass av et brensel som deretter kan forbrennes uten karbonutslipp [42]. Ved bruk av kull gassifiseres dette ved å forbrenne uten nok oksygen tilstede for å produsere syngass (CO og H₂) etter likning 2.3



Deretter gjennomgår syngassen en vann-gass skiftreaksjon (likning 2.4) med vanndamp tilstede. CO₂ fjernes kontinuerlig for at reaksjonen skal gå mot høyre for produksjon av hydrogen.



Ved bruk av fossil- eller biogass, som stort sett består av metan (CH_4), reformeres metan til syngassen via en annen reaksjon (likning 2.5) før vann-gass skift (likning 2.4) forekommer.



Lignende strategier kan brukes på annet biobrensel. En av fordelene med pre-combustion er at karbonfangst skjer ved høye CO_2 -konsentrasjoner på over 20% som gjør fangsten mindre energikrevende. Kostnadene er fortsatt store grunnet liten erfaring Pre-combustion karbonfangst. [42]

Oxyfuel

I oxyfuel karbonfangst brukes ren oksygen og ikke luft i forbrenningen [42]. Resultatet er at avgassen består av nesten bare CO_2 , vanndamp og SO_2 . Vanndampen kondenseres enkelt ut ved avkjøling og svoveldioksid fjernes med annen renseteknologi (beskrives nærmere i delkapittel 2.3). Det mest energikrevende steget i denne prosessen er å separere oksygen fra luft, dette kan gi en nedgang i et kraftverks effektivitet på 8-12 prosentpoeng [43].

Post-combustion

Post-combustion karbonfangst (PCC) forekommer etter forbrenning [42]. Det er den enkleste strategien å benytte i eksisterende anlegg, og er den mest studerte strategien. PCC kan brukes på alle store punktutslipp av karbondioksid, for eksempel avfallsforbrenning og karbonintensiv industri. Kostnadene vil avhenge av hvor stor andel CO_2 det er i avgassen. Dette kan variere fra 4% i gasskraftverk, rundt 15% i kullkraft og 25% i sementindustrien [44]. Jo høyere konsentrasjon, jo lettere er det å separere karbondioksidet. De fleste teknologiene beskrevet i neste delkapittel er hovedsakelig utviklet til PCC.

2.2.2 Teknologier for karbonfangst

I dette delkapittelet vil noen av de viktigste teknologiene for å separere karbondioksid fra en avgass presenteres. Hovedprinsippet bak teknologiene vil beskrives, samt fordeler og ulemper.

Karbonfangst med aminer

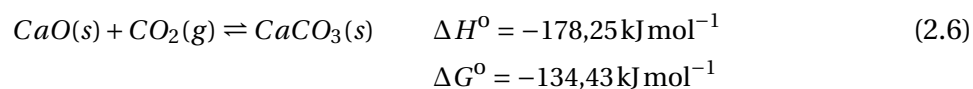
Karbonfangst med aminer er den mest utviklede teknologien for post-combustion karbonfangst og er demonstrert i full skala ved et kraftverk i Kanada og et i USA [45, 46]. Disse har fangstkapasiteter på henholdsvis 1 og 1,4 millioner tonn CO₂ per år.

Basisen for karbonfangst med aminer er reversible reaksjoner mellom vannløste aminer og CO₂. Måten disse reaksjonene utnyttes på er at avgassen kommer i kontakt med vannløste aminer i det som kalles absorber. En absorber er en høy kolonne hvor gassen kommer inn nederst. Gjennom avgassens reise oppover i absorberkolonnen reagerer CO₂ med aminer, og ren gass (80-90% mindre CO₂) slippes ut i toppen av absorberen. Aminer som har reagert med CO₂ føres videre til en stripper der de blir varmet opp. Ved oppvarming frigjøres CO₂ fra aminene og ren CO₂-gass kan komprimeres og klargjøres for transport. Aminene føres så tilbake i absorberen for en ny runde. [47]

Den største utfordringen knyttet til karbonfangst med aminer er høyt energibruk. Mesteparten av energien går til stripping av aminene, altså til oppvarming av aminer og vann. Et annet problem er degradering av aminene, de fungerer dårligere etter flere runder. Mye forskning går dermed ut på å finne mer energieffektive og robuste aminer. Karbonfangst med aminer er den mest modne teknologien, men mange konkurrenter finnes. [47]

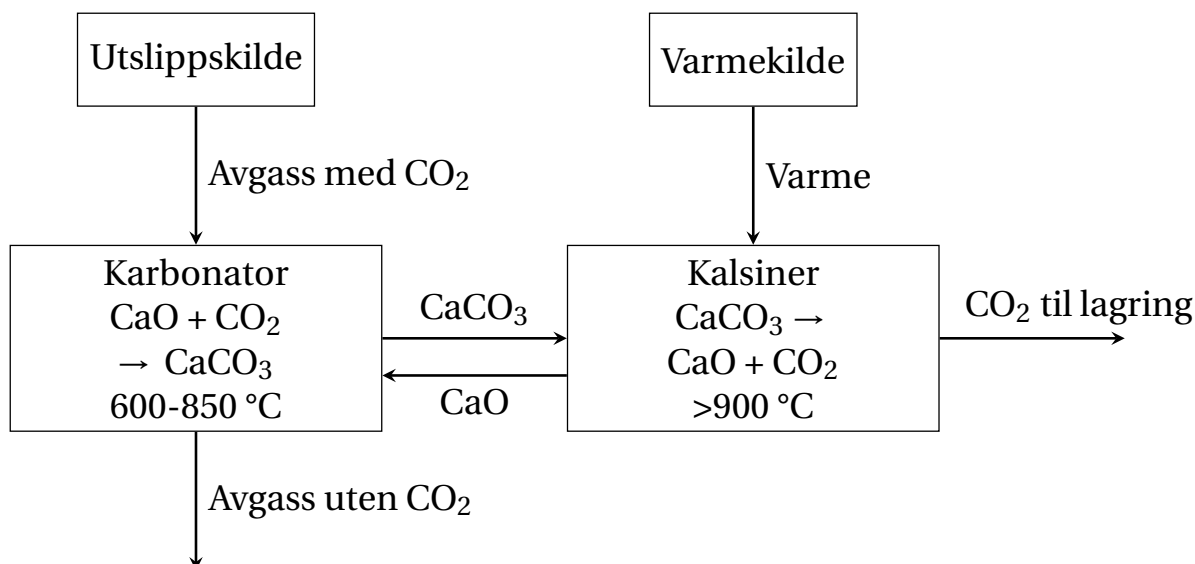
Karbonfangst med kalsiumlooping

Karbonfangst med kalsiumlooping (CaL) er en annen lovende karbonfangstteknologi. Den baserer seg på den reversible reaksjonen mellom kalsiumoksid (CaO) og karbondioksid (CO₂) gitt i likning 2.6. Det er også denne reaksjonen Karbonfangst i saltsmelter (CCMS) baserer seg på, nærmere beskrevet i delkapittel 2.4.



Reaksjonen går mot høyre under 886 °C [24] ved atmosfærisk trykk, og mot venstre ved temperaturer over 886 °C. For å sikre god kontakt mellom avgass og sorbent, samt jevn temperaturfordeling brukes ofte sirkulerende fluidisert sjikt reaktorer (CFB-reaktorer), der partiklene får fluidlignende egenskaper [47].

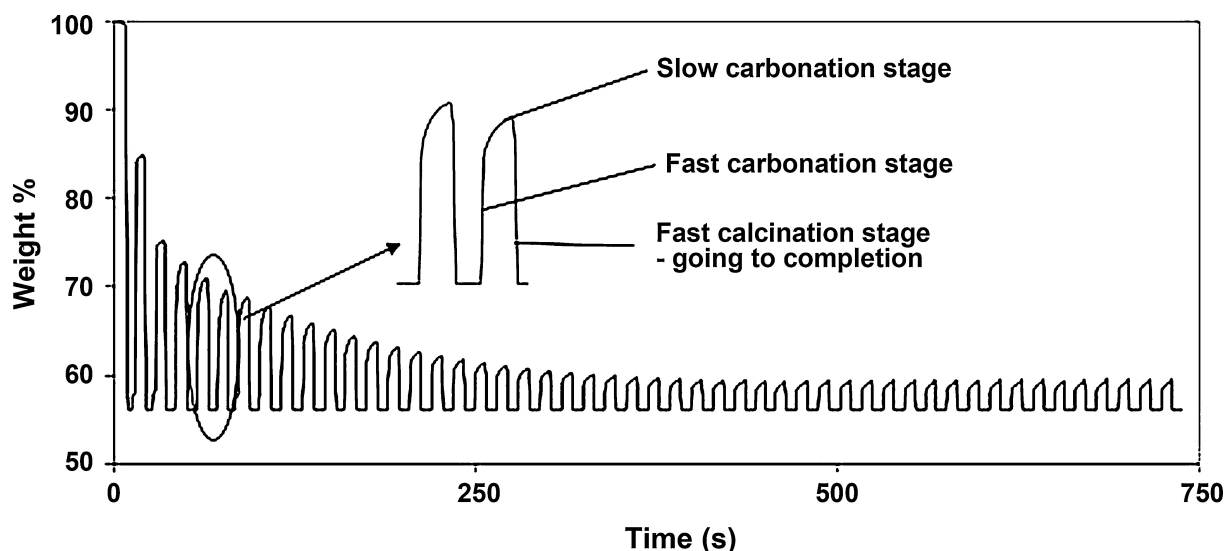
I figur 2.1 er flytskjema for prosessen gjengitt. Avgass med CO₂ ledes inn i karbonatoren, der karboneringen (reaksjon mot høyre, altså karbonfangst) skjer i to faser. En rask fase der CO₂ reagerer med det ytterste laget på kalsiumoksidpartiklene og en langsom diffusjonsfase der CO₂ trenger seg gjennom laget av CaCO₃ som ble dannet i den raske fasen. Den nylig produserte CaCO₃ overføres til kalsineren der kalsinering (reaksjon mot venstre) skjer. Kalsineringen har kun et raskt steg. Her produseres ren CO₂ som kan prosesseres og lagres, deretter overføres kalsiumoksidet tilbake til karbonatoren for en ny runde i prosessen. [47]



Figur 2.1 – Flytskjema for karbonfangst med kalsiumlooping. Avgass med CO₂ tilføres karbonatoren der den bindes til CaO, nylig bundet CaCO₃ føres videre til kalsineren der den separeres til CaO og CO₂ igjen. Ren CO₂-gass går videre til lagring, mens CaO føres tilbake til karbonatoren. Forenklet skjema fra MacDowell et al. [47].

Kalsiumlooping har noen fordeler i forhold til karbonfangst med aminer [43]:

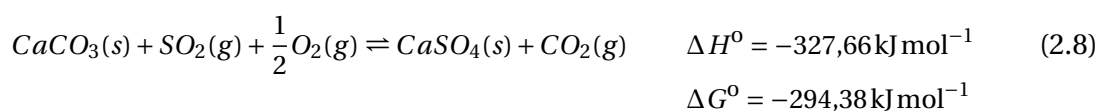
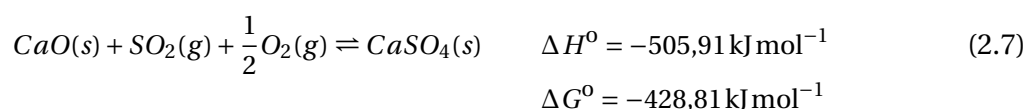
- Lavere energibruk, 6 til 8 prosentpoeng tap i et kraftverks effektivitet.
- Høy temperatur muliggjør kraftproduksjon med en dampsyklus.
- Kalsiumoksid er billig og miljøvennlig. Fremstilles av kalkstein.
- Synergi med sementindustrien, oppbrukt sorbent kan brukes som råvare i sement.



Figur 2.2 – Vekt mot tid i kalsiumlooping med flere sykluser. Rask og langsom karbonering kommer tydelig frem, samt at kalsineringen er rask. Bæreevne går ned betraktelig etter bare få sykluser, og ender rundt 8-10% av original kapasitet. Figuren er hentet fra Blamey et al. 2010 [48], gjengitt med tillatelse.

Det største ankepunktet for kalsiumlooping er at sorbenten mister bæreevne relativt raskt [47]. Nedgang i bæreevne kommer tydelig frem i figur 2.2. Etter 30 sykluser er kapasiteten nede i under 10%. Siden kalsiumoksid er billig er ikke dette nødvendigvis kritisk for kalsiumlooping, men det forskes mye på hvordan bæreevnen over tid kan økes. Degraderingen, nedgangen i bæreevne, skyldes i hovedsak tre faktorer; sintring, partikkelslitasje og kjemisk deaktivering. Sintring betyr i denne sammenheng reduksjon av totalt porevolum, som gir mindre reaktiv overflate og dermed lavere kapasitet. Effekten av sintring øker ved høye temperaturer og ved vanddamp, CO_2 og urenheter i avgassen. Partikkelslitasje forekommer mest i den første karbonering/kalsinering-syklusen, slitasjen fører til dannelse av småpartikler som blir med i avgassen ut av reaksjonskammeret.

Kjemisk deaktivering er i hovedsak reaksjon med SO_2 i form av indirekte (likning 2.7) eller direkte (likning 2.8) sulfatering. Dannelsen av CaSO_4 er i praksis irreversibel på grunn av høyt omslagspunkt ($>1662\text{ }^\circ\text{C}$) [24], slik at noe kalsiumoksid "brukes opp" av SO_2 . Disse to reaksjonene vil undersøkes i forsøkene i denne oppgaven. [48]



Som nevnt forgår det mye forskning for å unngå degradering av kalsiumoksid. Teknikker som undersøkes inkluderer: hydrering, doping, termisk forbehandling og syntetiske sorbenter. [6]

Karbonfangst med kryogen separasjon

Karbonfangst med kryogen separasjon går ut på å kjøle ned avgassen under høyt trykk slik at CO₂ blir flytende, mens resten av innholdet fortsatt er i gassform [42]. Temperaturområdet som brukes er -100°C til -135°C, og det er denne nedkjølingen som krever mest energi. Energien til nedkjøling kan være en form for energilagring [49], og dermed øke verdien til uregulerbare energikilder. En fordel med kryogen separasjon er at det produseres flytende CO₂ som er klar til transport [50].

Karbonfangst med membraner

I denne teknologien brukes en semipermeabel membran for å sortere ut CO₂ fra gass, altså en fysisk separasjon [51]. Avgassen sendes over membranen ved høyt trykk og CO₂ trenger gjennom til den andre siden. Vanligvis består membranen av minst to lag, et lag som selekterer for CO₂ og et tykkere lag for mekanisk styrke. For å oppnå ønsket fangsteffektivitet og renhet av CO₂ er flere steg nødvendig. Dette er ennå en lite utviklet teknologi i karbonfangstbransjen, særlig innen post-combustion karbonfangst, men kan ha noen store fordeler. Membraner tar lite plass, er modulerbare og skalerbare [50], de kan være billigere og bruke lite energi [51]. Risiko for kjemikalieutslipp er også sterkt redusert.

2.2.3 Transport av karbondioksid

CO₂ kan fraktes i rør, skip, tog eller med veitransport, men i hovedsak er rør eller skip aktuelt. Ved store volum (flere MtCO₂ per år) vil rør lønne seg, mens ved lavere volum vil skip lønne seg. Frakt av CO₂ er ingen ny teknologi, men ved stor utbredelse av karbonfangst vil naturligvis transportbehovet øke. [42]

Transport av karbondioksid i rør

Dersom store mengder CO₂ skal fraktes over lange distanser vil rørtransport lønne seg [42], med mindre avstanden er veldig stor (> 1500km). Ved stor utbredelse av karbonfangst vil internasjonale røرنettverk være nødvendig for å minimere kostnader fra kilde til permanent lagring [4]. For å oppnå slik utbygning må nasjonale myndigheter involveres for regional planlegging.

For effektiv transport bearbeides gassen. Den renses til ønsket renhet ved å fjerne vann-damp og andre urenheter. Deretter komprimeres gassen til flytende eller superkritisk tilstand [43]. Bearbeidingen krever mye energi, typisk 90-120 kWh/t_{CO₂} [52]. Superkritisk tilstand gir tetthet som i væskeform og flytegenskaper som i gassform, dette er svært gunstig for rørtransport. For å oppnå dette må rørene holde et trykk over 74 bar og temperatur over 31,1°C. Dette krever energi, men er fortsatt et godt alternativ for rørtransport. En utfordring dersom et rørnettverk fra flere kilder skal utbygges er at all CO₂ må ha tilfredstillende lik renhet, trykk og temperatur.

Transport av karbondioksid i skip

For transport i skip er CO₂ i væskeform mest effektivt, der optimalt trykk og temperatur er 6,5bar og -51,2°C [43]. For transport med skip vil midlertidig lagring være nødvendig siden karbonfangsten er kontinuerlig, mens skipene går periodisk. En fordel med skip i forhold til rør er fleksibilitet, de kan frakte CO₂ langt og fylles fra flere kilder før avlastning. Transport av CO₂ på skip er svært begrenset i dag og kapasiteten er under 2000 tonn CO₂ per skip. I følge Boot-Handford et al. jobber Maersk med skip opp mot 45 000 tonn [43]. Skipene som er planlagt å bruke i Norges fullskalaprojekt er på mellom 2446 og 9700 tonn [53].

2.2.4 Lagring av karbondioksid

Etter fangst og transport av CO₂ er det ønskelig med trygg og langvarig lagring. For at CO₂-en ikke skal sive ut av lagringsplassen, lagres den i flytenden tilstand dypere enn 800-1000 under havoverflaten. Gode lagringsplasser har følgende karakteristikker:

- Nok porer slik at det er plass til CO₂.
- Høy permeabilitet slik at CO₂-en kan spres i formasjonen.
- Stein eller annen barriere på toppen for å hindre lekkasje.

Det finnes mange steder med disse karakteristikene, blant annet brukte olje- og gassfelt. I følge IPCCs rapport på karbonfangst og -lagring finnes det nok lagringsplass for flere hundre år. Lagring av CO₂ under bakken er brukt lenge innen Enhanced Oil Recovery (EOR). Erfaringer fra EOR og andre prøveprosjekter for CO₂-lagring tilsier at lekkasje- og jordskjelvfarer er små. Selv om faren for lekkasje er lav vil overvåking av lagring være nødvendig [54]. [31]

2.2.5 Utnyttelse av karbondioksid

Det kan for mange virke uøkonomisk å bruke energi og penger på å fange CO₂ for deretter å lagre den. Det er derfor foreslått at andre bruksområder til CO₂ kan gjøre prosessen mer økonomisk. Per i dag brukes CO₂ i enkelte industrier, for eksempel drikkevarer, kjemisk industri eller til EOR. I følge Mac Dowell et al. [55] kan EOR, dersom det skaleres opp, bidra med 4-8% av reduserte klimautslipp innen 2050, mens kjemisk konvertering neppe vil bidra med mer enn 1%. De konkluderer dermed med at utnyttelse av CO₂ ikke bør være et fokusområde, men det kan bidra med "starthjelp" for CCS gjennom oppskalering som fører til kostnadsreduksjoner. Mac Dowell et al. mener at produkter som inneholder innfanget CO₂ bare bør erstatte produkter dersom det totale klimagassutslippet går ned ved å gjøre det. Hovedfokuset innen CCS burde være geologisk lagring. Flere av løsningene for utnyttelse av CO₂ bidrar bare med midlertidig lagring og vil derfor ikke redusere klimagassutslipp like mye som permanent lagring [54].

2.2.6 Karbonnegative løsninger

I IPCCs siste rapport, AR5 [3], blir karbonnegative løsninger identifisert som uunngåelige dersom oppvarmingen av jorden skal begrenses til 1,5°C. Det rapporteres om at oppvarmingen på et tidspunkt vil være over 1,5°C og at temperaturen og CO₂-nivået i atmosfæren senkes via karbonnegative løsninger. Det er i hovedsak to kategorier for slike løsninger: bioenergi med karbonfangst eller karbonfangst direkte fra luft [6].

Bioenergi med karbonfangst

Prinsippet bak bioenergi med karbonfangst (BECCS) er at planter binder CO₂ fra luften og at når dette brukes til energi fanges frigjort CO₂. Dette gir netto lavere nivå av CO₂ i luften, gitt at utslippene til transport, landbruk og annet er lave. Det globale potensialet beregnes til 3-20 GtCO₂ per år. Sammenlignet med det totale utslippet av CO₂ på omtrent 36 GtCO₂ per år, er dette signifikant. Faktorene som begrenser potensialet er bruk av jord og tilgang til biomasse til energibruk. I prinsipp kan alle teknologier som er aktuelle for fossilkraft eller industri brukes ved karbonfangst med bioenergi. [6]

Karbonfangst direkte fra luft

Fangst direkte fra luft (DAC) er en annen foreslått karbonnegativ løsning. Det er stor usikkerhet knyttet til kostnader og potensiell utbredelse av dette. Siden CO₂-nivået i luften er ca 400 ppm, 100-300 ganger tynnere enn i avgasser, vil det kreve store mengder energi å separere ut CO₂. Bare pumpekraften for å prosessere så mye luft vil være signifikant. Kostnadsestimerer varierer mellom 300-1000 dollar per tonn CO₂, til forskjell fra 30-190 dollar per tonn CO₂ for konvensjonell CCS fra punktkilder [56]. [6]

2.2.7 Status på karbonfangst og -lagring

Karbonfangst og -lagring i verden

I 2013 skrev IEA i sitt *Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage* at for å nå togradersmålet burde CCS demonstreres i mange bransjer og totalt lagre over 50 MtCO₂ per år innen 2020 [4]. Dette tilsvarer omtrent Norges totale klimagassutslipp per år [19]. I 2017 var det 17 fullskala anlegg i drift med en samlet kapasitet på over 30 MtCO₂ [46], men det ble bare fanget 9,3 MtCO₂ [57]. Denne dystre beskrivelsen av CCS i verden ble stadfestet også i IEAs rapport *20 years of Carbon Capture and Storage* med sitatet: "Even if all projects under consideration today were to proceed to operation, the entire CCS project portfolio would collectively capture less than one-sixth of the CO₂ capture requirements in the 2DS² in 2025." [5]

Etter foregående avsnitt kan en stille seg spørsmålet: *Finnes det noe positivt i CCS-utviklingen?* Selv om totalbildet ikke ser bra ut, finnes det lyspunkter [46]:

- Sleipner plattformen til Statoil har lagret CO₂ i over 20 år, totalt 17 MtCO₂.
- Boundary Dam Carbon Capture and Storage i Saskatchewan, Kanada har demonstrert post-combustion karbonfangst ved kullkraftverk siden 2014.
- Petra Nova Carbon Capture i USA er verdens største post-combustion fangstanlegg med en kapasitet på 1,4 MtCO₂ per år.
- Det er planlagt 8 CCS-anlegg i Kina med total kapasitet på over 9 MtCO₂ per år.

²2DS står for "2 Degree Scenario" og er en mulig vei til mindre enn to grader oppvarming.

Før 2014 var alle store CCS-prosjekter enten motivert av rensing av naturgass eller involverte industrigasser med meget høy CO₂-konsentrasjon [5]. I 2014 ble det første fullskala post-combustion anlegget ved et kraftverk satt igang i Saskatchewan, Kanada. Anlegget bruker aminer som sorbent, er montert på en 115MW enhet og har maks kapasitet på 1 million tonn CO₂ per år. Transport av CO₂ fra kraftverket skjer i rør til nærliggende oljefelt for bruk i EOR, i tillegg blir noe CO₂ lagret permanent i et eget testprosjekt. Petra Nova Carbon Capture i Texas, USA er det andre post-combustion anlegget med en kapasitet på 1,4 MtCO₂ per år [46]. Det er 4 andre fullskala PCC-anlegg planlagt. Tre av disse har dedikert geologisk lagring.

Karbonfangst og -lagring i Norge

I Norge er det Gassnova på oppdrag fra staten som arbeider for CCS [58]. Det pågår et prosjekt om å etablere en fullskalakjede med potensielt flere fangstanlegg på Østlandet, og permanent lagring på Vestlandet. I dette prosjektet er det identifisert tre aktuelle steder å etablere karbonfangstanlegg:

1. Norcems sementfabrikk i Brevik.
2. Yaras ammoniakfabrikk i Porsgrunn.
3. Fortum Oslo Varmes energigjenvinningsanlegg på Klemetsrud i Oslo.

Alle tre har levert konseptstudier til Gassnova og er klare for videre prosjektering, men er avhengig av statstøtte. Ved Teknas CO₂-konferanse 17. januar 2018 holdt representanter fra alle de tre bedriftene presentasjon om status og videre planer. Alle uttrykte motivasjon for å fortsette og at prosjektene kan gjennomføres.

Det er allerede bevist at transport og lagring er teknisk mulig i Norge. Det studeres videre i detalj i prosjektet *Northern Lights* som inngår i fullskalakjede, arbeidet utføres av Statoil, Shell og Total. Planen er skipstransport fra Østlandet til Kollsnes nordvest for Bergen der CO₂ et ledes i rør til egnede undersjøiske formasjoner. [59]

Et interessant spørsmål er: *Hvor mye vil det koste?* Tidligere estimater er på mellom 7,2 og 12,6 milliarder NOK for ett anlegg, men 28. februar 2018 kom det en ny rapport på vegne av Olje- og energidepartementet og Finansdepartementet. Da ble disse tallene oppjustert til mellom 9 og 15,3 milliarder kroner, avhengig av hvor det bygges. Å gjennomføre alle tre prosjektene vil koste mellom 19,7 og 25 milliarder kroner. Hvordan det norske fullskalaprojektet videreføres bestemmes av regjeringen og stortinget i løpet av våren 2018. [60]

Det finnes i dag tre anlegg med karbonfangst av betydelig størrelse i Norge. To oljeplattformer, Sleipner og Snøhvit, renses naturgass for CO₂ før CO₂et lagres permanent. I tillegg er det et teknologisentersenter på Mongstad (TCM) der karbonfangtteknologier kan testes. [46]

2.3 Røykgassavsvovling

Det finnes en rekke forskjellige teknologier for røykgassavsvovling, altså fjerne SO_2 fra avgasser. På engelsk brukes uttrykket Flue-Gas Desulfurization (FGD). Prinsippet bak de viktigste teknologiene vil bli beskrevet kort under og er basert på Liu et al. [61] dersom ikke annet er nevnt. I denne korte gjengivelsen deles teknologiene opp i to kategorier:

1. Røykgassavsvovling med kalk/kalkstein.
2. Røykgassavsvovling med natrium.

Etter dette følger et kort sammendrag av forskningen på SO_2 - og CO_2 -fangst med CaO .

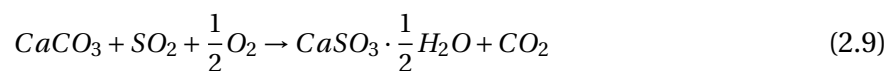
2.3.1 Røykgassavsvovling med kalk/kalkstein

Spraytørking

CaO knuses og blandes med vann, denne blandingen sprayes over avgassen for å absorbere SO_2 . Blandingen, som nå også inneholder CaSO_4 fra sulfatering (likning 2.7), tørkes av den varme avgassen og går videre til gjenbruk eller avfall.

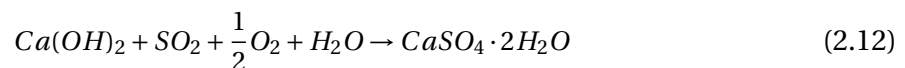
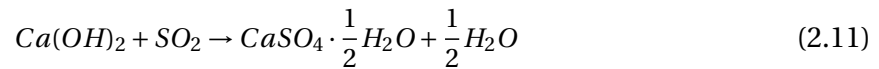
Våtvask (wet scrubbing) med kalkstein (CaCO_3)

CaCO_3 knuses og blandes med vann. På samme måte som med spraytørking, sprayes miksen over avgassen og binder seg til SO_2 , men blandingen tørkes ikke. Blandingen, som nå er bundet til SO_2 (likning 2.8), faller til bunnen av tanken og mikses videre i et vannbad. Her skjer ytterligere sulfateringsprosesser (likning 2.9 og 2.10), der sluttproduktet er gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Våtvask (wet scrubbing) med kalk (Ca(OH)₂)

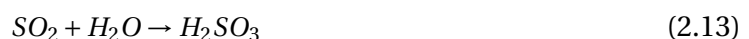
Denne metoden fungerer på samme måte som foregående metode, men med Ca(OH)₂ som sorbent. Sulfateringsreaksjonene er gitt i likningene 2.11 og 2.12.

**Sorbent direkte i ovn (Furnace sorbent injection (FSI))**

I denne prosessen injiseres hydrert kalk (Ca(OH)₂) eller kalkstein (CaCO₃) direkte i brennsønnen i ovnen. Her sulfaterer kalken og danner CaSO₄ etter likningene 2.7 og 2.8. Både sulfatert og usulfatert sorbent blir med i avgassen og skilles ut i et partikkelfilter.

2.3.2 Røykgassavsvovling med natrium**Våtvask (wet scrubbing) med natrium**

Natriumkarbonat (Na₂CO₃) og natronlut (NaOH) blandes i vann, deretter sprayeres blandingen over røykgassen og "tar med seg" SO₂et ned i en vannløsning. Vannløsningen blir basisk av tilsatt Na₂CO₃ og NaOH. Da blir oppløst SO₂ til svovelsyring ved at reaksjonen i likning 2.13 går mot høyre.

**Regenerativ prosess**

I denne prosessen blir Na₂SO₃ brukt som sorbent og gjennom flere kjemiske reaksjoner fanges SO₂ og sorbent blir regenerert. Fordelen med en regenerativ prosess som denne er at sorbent kan bli brukt på nytt, men på grunn av mange steg og behov for flere tilleggsstoffer blir denne lite brukt.

2.3.3 Røykgassavsvovling og karbonfangst med kalsiumoksid

Den oppmerksomme leser ser kanskje en fellesnevner i tidligere delkapitler: kalsiumoksid (CaO) brukes til både røykgassavsvovling og karbonfangst. Flere studier tyder på at kalsiumoksidets evne til å binde SO_2 øker dersom kalsiumoksidet har blitt brukt i CaL, mens sulfatering (reaksjon med SO_2) senker kalsiumoksidets evne til å binde CO_2 [62–64]. Selv om redusert CO_2 -kapasitet gir økt forbruk av sorbent (CaO), kan det slå positivt ut på totaløkonomien da et eget steg for svovelfjerning kanskje ikke er nødvendig.

Økt SO_2 kapasitet

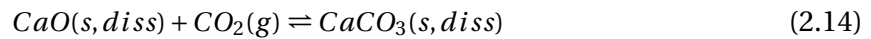
Den økte kapasiteten for binding av SO_2 kommer hovedsaklig fra to mekanismer. Den første og viktigste mekanismen er sintringen av CaO -partiklene ved gjentatte karbonering/kalsinering sykluser. Sintring er et av problemene som gjør CaO mindre reaktivt med CO_2 i fastfase CaL, men skaper større porer som SO_2 kan reagere med. Kapasiteten kan opptil dobles i forhold til fersk sorbent [65]. Den andre mekanismen ble undersøkt av Yan Li et al. [62], og vil bare gjelde når CO_2 og SO_2 fanges i samme prosesssteg. De så på reaktivering av kalsiumoksid for SO_2 -fangst ved hjelp av CO_2 som et alternativ til reaktivering med vann. De fant at CO_2 kan fungere på samme måte som vann, ved å trenge gjennom det ytre svovellaget på CaO partiklene, reagere med CaO -kjernen og lage sprekker i svovellaget. Dette eksponerer mer CaO for reaksjon med SO_2 .

Redusert CO_2 kapasitet

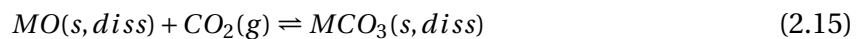
Den reduserte kapasiteten for CO_2 -fangst ved sulfatering er nevnt i tidligere oppgaver om CCMS [66–68]. Dette kommer av at SO_2 reagerer med kalkstein ved indirekte (likning 2.7) eller direkte (likning 2.8) sulfatering og danner et skall med CaSO_4 utenpå CaO -partikkelen. Sulfateringen er i praksis irreversibel, da CaSO_4 må varmes til over 1662 °C for å regenerere CaO [24]. Sannsynligvis skyldes kapasitetsreduksjonen i størst grad direkte sulfatering ved likning 2.8, dette kommer av at SO_2 reagerer med det ytre skallet av CaCO_3 dannet under den raske delen av karboneringen [69]. Laget med CaSO_4 på utsiden av kalsiumoksidet blir værende under kalsineringen, dermed er kapasiteten er redusert. Man kan hindre effekten av dette ved å ha høyere CO_2 til SO_2 ratio. Redusert CO_2 -kapasitet ved sulfatering er konsistent i mange studier, men tar noe forskjellig form i forskjellige kalksteintyper [64].

2.4 Karbonfangst i saltsmelter

Karbonfangst i saltsmelter, eller Carbon Capture in Molten Salts (CCMS), baserer seg på samme prinsipp som kalsiumlooping (CaL): den reversible reaksjonen mellom CaO og CO₂ i likning 2.6, men den aktive substansen er oppløst eller delvis oppløst i en inert saltsmelte. Reaksjonen for CCMS er gitt i likning 2.14.



I tillegg til kalsiumoksid kan andre jordalkalimetalloksider (MO) benyttes, den generelle reaksjonelikningen blir:



Fordeler ved CCMS i forhold til CaL inkluderer raskere kinetikk og ingen degradering av sorbent [23]. Videre vil saltsmelteteknologi generelt beskrives, samt kjemisk bakgrunn for CCMS. Deretter blir prosessen nærmere forklart og funn fra tidligere studier gjennomgått.

2.4.1 Saltsmelteteknologi

En saltsmelte er, som navnet tilsier, flytende salter og holder ofte høy temperatur. Saltsmelters egenskaper som medium for varmeoverføring, løsemiddel eller reaktant gir opphav til flere bruksområder. Saltsmelter har lenge blitt brukt i batterier og brenselceller som opererer ved høye temperaturer, og mange prosesser innen metallproduksjon og raffinering. Den meste kjente prosessen innen metallproduksjon er Hall-Héroult, der en saltsmelte blir brukt som løsemiddel i aluminiumproduksjon. [70]

Saltsmelter kan også brukes innen energiproduksjon. På 1950- og 60-tallet ble en atomreaktor basert på smeltet salt bygget i USA ved Oak Ridge National Laboratory [71]. Det smeltede saltet fungerte som kjølevæske og løsemiddel for atombrenselet. Reaktoren ble kjørt i 4 år fra 1965-1969, før prosjektet ble avsluttet. De siste årene har interessen for atomreaktorer basert på smeltet salt (MSR) blusset opp igjen, og er en av seks mulige design for neste generasjon atomreaktorer (Gen. IV). I nyere tid er saltsmelter bruk til lagring av termisk energi i konsentrert solvarme (CSP). Dette muliggjør produksjon av elektrisitet når solen ikke skinner [72, 73]. Smeltet salt passer til varmelagring grunnet sin høye varmekapasitet [70].

Ved bruk av saltsmelter må en del praktiske hensyn som må tas. Mange smelter holder høy temperatur, over 1000 °C. Dette gjør at isolasjon, korrosjon og generell sikkerhet rundt arbeidet blir utfordrende. Alle disse problemene har løsninger, men må veies mot økonomiske interesser. [70]

I CCMS brukes smeltet salt som løsemiddel og varmeoverføringsmiddel. I utgangspunktet er saltet inert, altså at det ikke reagerer kjemisk, men enkelte saltblandinger har vist seg å gjøre det [66]. Saltblandingen som er brukt i de siste forsøkene er eutektisk ³ blanding av CaF₂ og CaCl₂ (13,8vekt%/86,2vekt%) som smelter ved 645 °C [74].

2.4.2 Kjemisk bakgrunn for CCMS

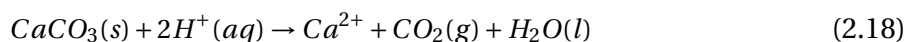
Aktuelle sorbenter for CCMS er jordalkalimetalloksider. Til nå er kalsiumoksid benyttet, men særlig magnesiumoksid kan være aktuelt for fremtidig forsøk grunnet sin lave omslagstemperatur. Kalsium i ren form reagerer sakte med oksygen i luften, men brenner kraftig dersom det blir varmet opp [32]. Reaksjonen er gitt i likning 2.16:



Kalsiumoksid produseres i store mengder ved å varme kalkstein til over 1170 °C [32]. Reaksjonslikningen for dette er kalsineringen fra CaL (likning 2.17).



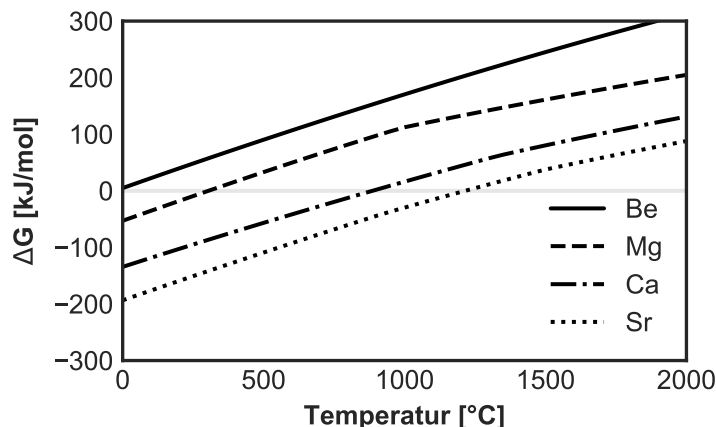
Kalsium er det femte mest vanlige grunnstoffet på jorden og det meste finnes i formen kalsiumkarbonat (CaCO₃), også kalt kalkstein. Kalkstein kommer fra skjelettet til havdyr som samles på havbunnen over tid. Ved høyt trykk og temperatur blir kalkstein til marmor. Både kalkstein og marmor har blitt brukt i bygninger og skulpturer som ved sur nedbør brytes ned via reaksjon 2.18:



Kalkstein (CaCO₃) er en av hovedingrediensene i sement [32]. Kalksteinen blandes med skifer og varmes til omtrent 2000 °C. I denne prosessen slippes det ut mye CO₂ via likning 2.17. Det høye CO₂-utslippet og bruk av kalkstein gir en mulig synergi mellom karbonfangst i sementproduksjon og kalsiumlooping [43].

³Blandingsforhold av stoffer som gir lavest smeltepunkt.

Reaksjonen som utnyttes i CCMS (likning 2.14) har omslagspunkt rundt 900°C, en relativt høy temperatur. Det kan være gunstig å utforske om andre jordalkalimetalloksider med lavere omslagspunkt (likning 2.15) kan benyttes, for eksempel magnesiumoksid der Gibbs frie energi bytter fortegn rundt 300°C. Det gjenstår fortsatt å finne en passende saltsmelte til bruk av magnesiumoksid (MgO). I figur 2.3 er Gibbs frie energi plottet mot temperatur for



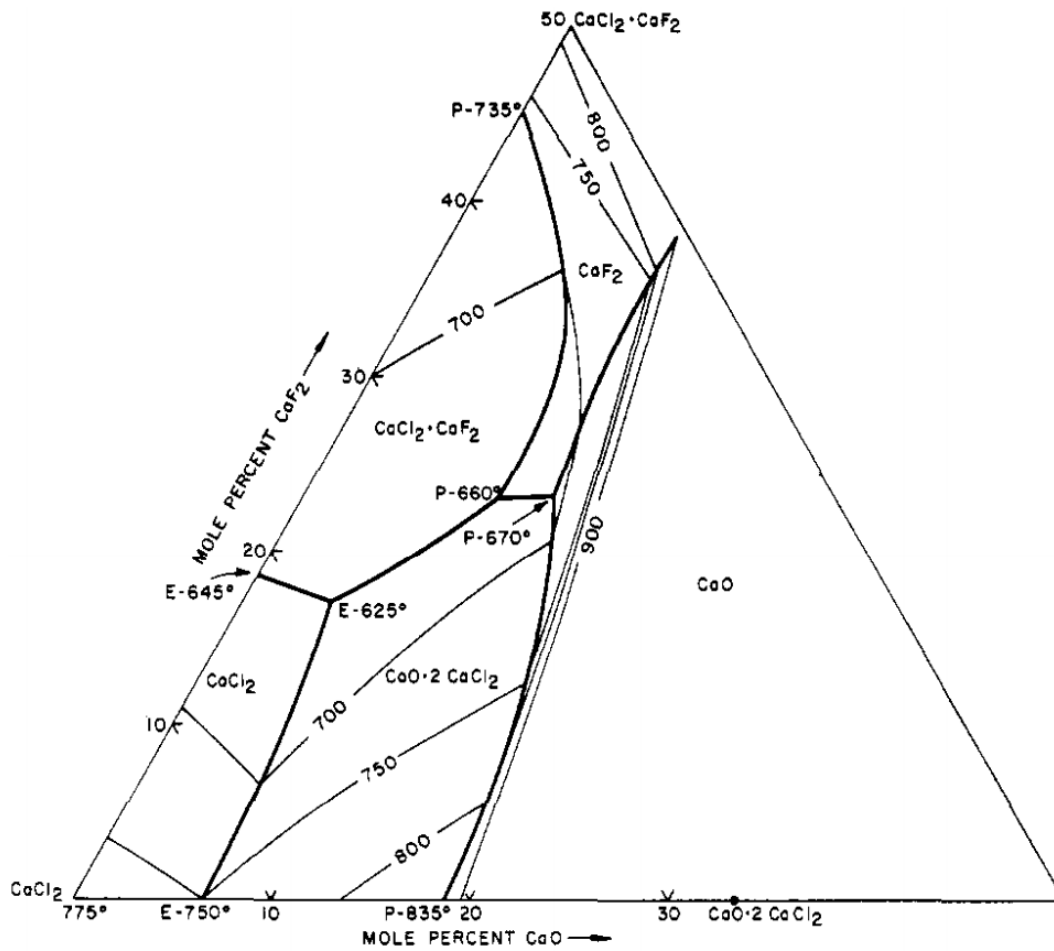
Figur 2.3 – Gibbs frie energi for jordalkalimetalloksiders reaksjon med CO₂. Ved negative verdier går reaksjonen (likning 2.15) spontant mot høyre, altså karbonfangst. Verdier i plottet er basert på termodynamisk simulering i HSC Chemistry 6.1 for fast fase [24].

jordalkalimetallene M = Be, Mg, Ca og Sr. Negativ verdi for ΔG gjør reaksjonen spontan mot høyre, altså at karbon fanges. Det er her antatt at reaksjonen oppløst i saltsmelten foregår på samme måte som i fast fase, som simuleringene er basert på. Denne antagelsen er nok ikke helt rett, men fungere som et utgangspunkt for utregninger og forsøksdesign i CCMS.

Saltsmelten som brukes i denne oppgavens CCMS-forsøk er eutektisk blanding av CaCl₂ og CaF₂, som tilsettes CaO eller CaCO₃. Smeltepunktet er på 645 °C, som kommer frem i figur. Kalsiumklorid (CaCl₂) er et hvitt, hygroskopisk pulver i romtemperatur [32], ofte funnet i formen MgCaCl₂·6H₂O eller CaCl₂·2H₂O. Reaksjonen der CaCl₂ binder seg til vann er eksoterm og spontan, dette utnyttes i varmepakker og til issmelting av veier. Kalsiumfluorid (CaF₂) er også et hvitt pulver i romtemperatur og har lav løselighet i vann. Kalsiumoksid og kalsiumkarbonat tilsettes saltsmelten i ønskede mengder. 2.4

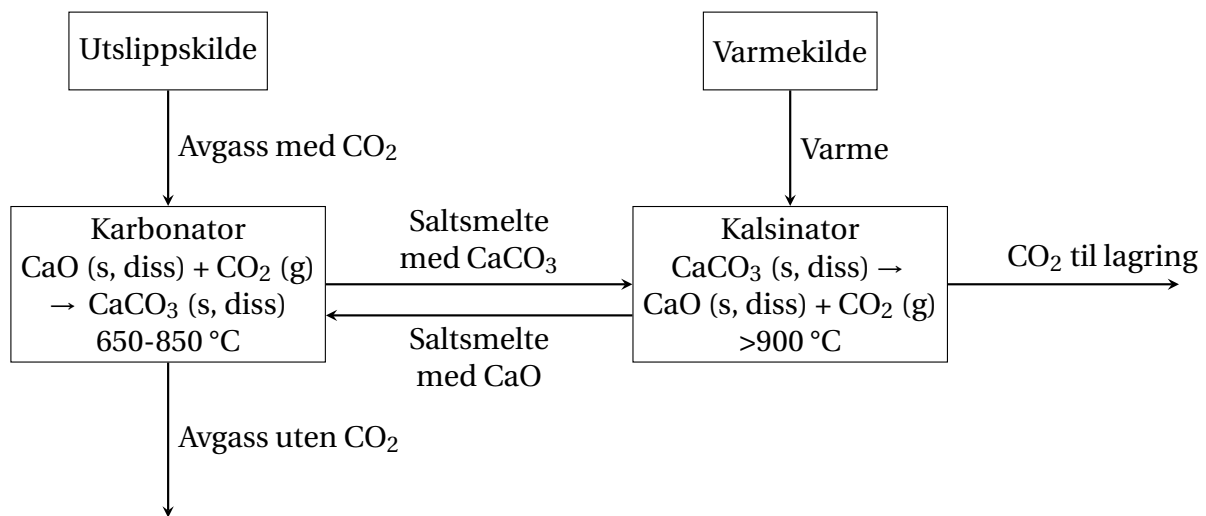
2.4.3 Absorpsjon- og desorpsjonsprosess i CCMS

CCMS er i hovedsak en variant av konvensjonell kalsiumlooping dersom kalsium brukes som sorbent. Både prosessen og kjemien er derfor nokså lik, med noen nøkkelforskjeller. Reaksjonen i likning 2.14 utnyttes ved en termisk sving rundt 900 °C [75]. I CCMS er sorbenten løst eller delvis oppløst i en saltsmelte og får raskere reaksjonskinetikk enn ved konvensjonell CaL på grunn av raske gass-væske reaksjoner [23].



Figur 2.4 – Fasediagram for systemet $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$. Til venstre er det eutektiske punkt markert med E, tilsetning av noe CaO senker smeltepunktet før det øker ved høyere andel CaO . Figur hentet fra Wenz et al. 1969 [74], gjengitt med tillatelse.

Et forenklet skjema av CCMS-prosessen er gitt i figur 2.5. Avgass med CO₂ kommer i kontakt med saltsmelten og reagerer med løst eller delvis løst CaO og danner CaCO₃. Det ferske CaCO₃ har høyere løselighet enn oksidet og løses derfor i smelten [23, 74], slik at resten av CaO-partikkelen er klar for neste CO₂-molekyl. Forsøkene til nå i CCMS har benyttet en "batch"-prosess, altså benyttes kun ett reaksjonskammer (karbonator/kalsinator). Etter karboneringen, selve karbonfangsten, varmes saltsmelten til over 900 °C og reaksjonskammeret fungerer som en kalsinator, reaksjon 2.14 går mot venstre. Når kalsineringen er ferdig kan neste karbonering starte etter nedkjøling.



Figur 2.5 – Forenklet flytskjema for karbonfangst med CCMS. Avgassen med CO₂ tilføres Karbonatoren der den bindes til CaO. Saltsmelte med ny CaCO₃ føres så videre til Kalsinatorene der smelten varmes opp og CaCO₃ dekomponerer til CaO og CO₂. Ren CO₂ går videre til prosessering og lagring, mens smelte med CaO føres tilbake til Karbonatoren. I forsøkene brukes en batchprosess med bare et kammer.

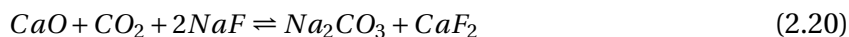
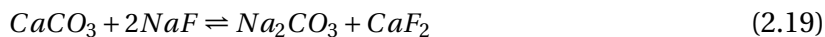
I forhold til konvensjonell CaL har CCMS noen store fordeler:

- Ingen degradering av sorbenten, altså at bæreevnen til CaO-partiklene holder seg gjennom flere sykluser [76, 77].
- Raskere kinetikk på grunn av raske gass-væske reaksjoner. Anlegg i større skala kan dermed være mindre enn tilsvarende CaL-anlegg [23].
- Høy utnyttelse av CaO-partiklene. Bæreevne på rundt 85% er demonstrert [77].

2.4.4 Tidligere studier av CCMS

Siden 2010 er det gjennomført flere studier og masteroppgaver på CCMS. De tidlige studiene viste lovende resultater med god fangstrate og bæreevne [75, 78]. Forsøk utført med NaF/CaF₂ i saltsmelten fanget opp CO₂ så godt at gassen ut av smelten inneholdt CO₂ under deteksjonsnivået på 100ppm [79]. Det viste seg at NaF ikke fungerte som inert salt, slik det var tiltenkt.

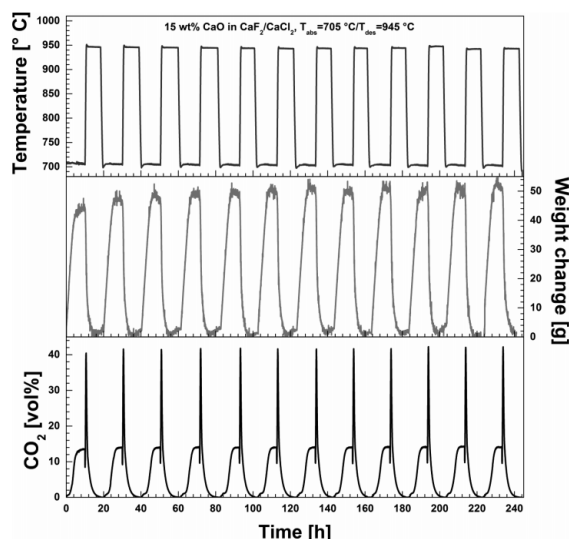
Følgende reaksjoner forekom i tillegg til reaksjonelikning 2.14:



I likning 2.20 bidrar NaF sammen med CaO til økt karbonfangst og i likning 2.19 brukes CaCO₃ opp av NaF, slik at likevekten i 2.14 flyttes. Dette gir en mer effektiv karbonfangst siden reaksjonen 2.14 hele tiden presses mot høyre. Denne kombinasjonen av salt og sorbent kan gi CCMS mulighet til å fange CO₂ direkte fra luft, der konsentrasjonen er 410ppm [30]. En ulempe er at for å reversere likningene 2.19 og 2.20 må temperaturen over 1120 °C [77].

I to studier fra 2013 og 2014 ble flere sykluser med fangst gjennomført for å undersøke degradering [76, 77]. Det viste seg at bæreevnen til CaO holdt seg høy gjennom henholdsvis 10 og 12 sykluser, både i ren CaCl₂ og i eutektisk CaF₂/CaCl₂. Graf for de 12 syklusene er vist i figur 2.6, i midte graf er det tydelig at vektendringen ikke påvirkes i særlig grad. Kinetikkstudien fra 2017 konkluderte med at fluorid og klorid sammen gav de beste egenskapene: raskere reaksjoner og lavere smeltepunkt [23].

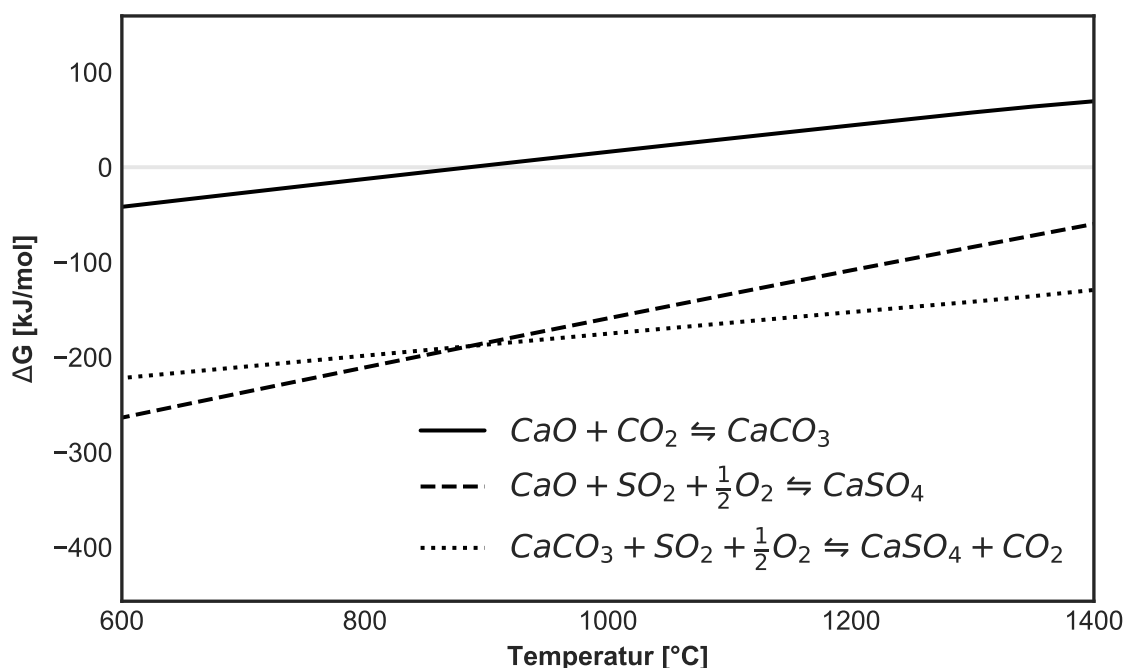
Før 2017 var kun N₂ og CO₂ brukt i forsøkene som en simulert avgass. En reel avgass vil også inneholde vanddamp, svoveldioksid, oksygen, nitrogendioksid, andre sporgasser og små partikler. Masterstudent Maria Hansens forsøk våren 2017 undersøkte hydrolyse i saltsmelten med en avgass som inneholdt vanddamp og nitrogen [68]. Hydrolyse forekom, vanddampen reagerte med saltet og dannet syrene HF og HCl. De to syrene er det ønskelig å unngå store utslipp av. Hydrolysen ble dempet av lavere temperatur og høyere innhold av CaO. Resultatene i Hansens masteroppgave ble publisert som en vitenskapelig artikkel [80]. En tidslinje av CCMS utviklingen er gitt i tabell A.1 i Vedlegg.



Figur 2.6 – 12 sykluser av karbonfangst med 15% CaO i eutektisk CaF₂/CaCl₂. Ingen nedgang i bæreevne observeres. Figuren er hentet fra Tomkute et al. [77].

2.4.5 Sulfatering i CCMS

Før den eksperimentelle delen av denne oppgaven har ikke SO_2 vært i avgassene i CCMS-forsøk. Det har dog flere ganger blitt antatt at sulfatering vil forekomme [66, 68]. Både CaO og CaCO_3 brukes i røykgassavsvovling (FGD) i industrien. I tillegg viser termodynamisk modellering at sulfateringsreaksjonene 2.7 og 2.8 har større negativ ΔG i det aktuelle temperaturområdet. Karbonering, direkte og indirekte sulfatering er plottet i figur 2.7.



Figur 2.7 – Gibbs frie energi mot temperatur for karbonering (likning 2.6), indirekte (likning 2.7) og direkte (likning 2.8) sulfatering i fast fase. Det antas lignende verdier i CCMS, og at forholdet mellom de tre reaksjonene er omtrent som i fast fase. [24]

Mye tyder på at SO_2 vil reagere med CaO eller CaCO_3 som i andre teknologier for SO_2 - eller CO_2 -fangst. I den eksperimentelle delen vil dette bli undersøkt for CCMS. Dersom sulfatering forekommer i smelten vil det dannes CaSO_4 . Dette vil samle seg opp over tid fordi sulfateringsreaksjonene bare vil gå mot høyre grunnet høyt omslagspunkt. Systemet med CaF_2 - CaCl_2 - CaSO_4 er studert av Arbukhanova et al. [81] i 2009. De fant at smelten hadde et eutektisk punkt ved 597°C med 16mol% CaF_2 , 74mol% CaCl_2 og 10mol% CaSO_4 . Ved relativt lave nivåer av CaSO_4 (under ~10mol%), som er relevant i CCMS, holder smelten smeltepunkt under ca 700°C .

2.4.6 Kjemiske reaksjoner

Gibbs frie energi og spontanitet

Om en reaksjon er spontan avhenger av hvor mye energi som er tilgjengelig for reaksjonen. Dette kalles Gibbs frie energi og avhenger av entalpi, entropi og temperatur etter likning 2.21

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.21)$$

der G er Gibbs frie energi, H er entalpi, T er absolutt temperatur og S er entropi. Dersom ΔG^0 er negativ vil reaksjonen forkomme spontant. Da har reaktantene mer fri energi enn produktene og reaksjonen avgir energi til omgivelsene.

Likevekter

Vanligvis fremstilles kjemiske reaksjoner som reaktanter som blir til produkter, men i virkeligheten er det en likevekt der alle de kjemiske forbindelsene som inngår i reaksjonen er tilstede. Hvor mye avhenger av likevektskonstanten for reaksjonen. En generell reaksjon gitt som



der små bokstaver er de støkiometriske koeffisientene og de store bokstavene er kjemiske forbindelser, vil ha likevektkonstant gitt i likning 2.23.

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.23)$$

Klammeparentesene betegner molar konsentrasjon av de kjemiske forbindelsene. For gasser erstattes molar konsentrasjon med partialtrykk (likning 2.24):

$$K_p = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \quad (2.24)$$

Her er det antatt at gassene følger ideell gasslov,

$$PV = nRT, \quad (2.25)$$

der P er trykk, V er volum, n er antall mol, R er gasskonstanten og T er temperaturen i Kelvin.

Sammenhengen mellom K_c og K_p er gitt ved

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}, \quad (2.26)$$

der R er gasskonstanten, T er temperatur i kelvin og Δn endring i antall molekyler mellom produkter og reaktanter. K_c henger også sammen med ΔG etter likning 2.27.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.27)$$

Aktiviteter

Utrykkene for K over gjelder ved ideelle forhold, men slik er det ikke alltid. For å få teori til å stemme med praksis brukes aktiviteter for de kjemiske forbindelsene. Aktivitet er et mål på hvor effektivt et stoff er til å flytte likevekten i forhold til standardtilstanden. Aktiviteten til et stoff Z er gitt som

$$a_Z = \gamma_Z [Z] \text{ for oppløste stoffer og} \quad (2.28)$$

$$a_Z = \gamma_Z p_Z \text{ for gasser,} \quad (2.29)$$

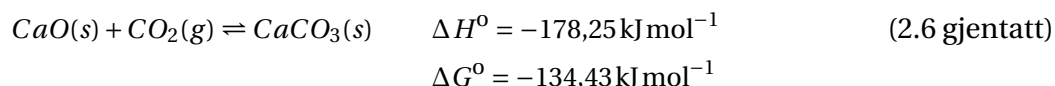
der a_Z er aktiviteten, γ_Z er aktivitetskoeffisienten, $[Z]$ er molar konsentrasjon og p_Z er partialtrykk. I ideelle tilfeller er aktivitetskoeffisienten lik 1, og dermed aktivitet lik konsentrasjon, for eksempel ved tynt oppløste stoffer. I reelle reaksjoner blir K som følger:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.30)$$

Normalt sett inngår ikke faste stoffer eller løsemiddel i utregninger av K , bare gasser og væsker som er delaktig i reaksjonen.

Likevektstemperatur

Enhver reaksjon vil ha et likevektspunkt der like mye produseres av reaktanter og produkter. Dette punktet vil avhenge av blant annet konsentrasjon, temperatur og andre omstendigheter. Siden dette ikke alltid kan beregnes teoretisk må likevektstemperaturen for en gitt konsentrasjon undersøkes eksperimentelt. For denne oppgaven er reaksjonen for kalsiumlooping (CaL)



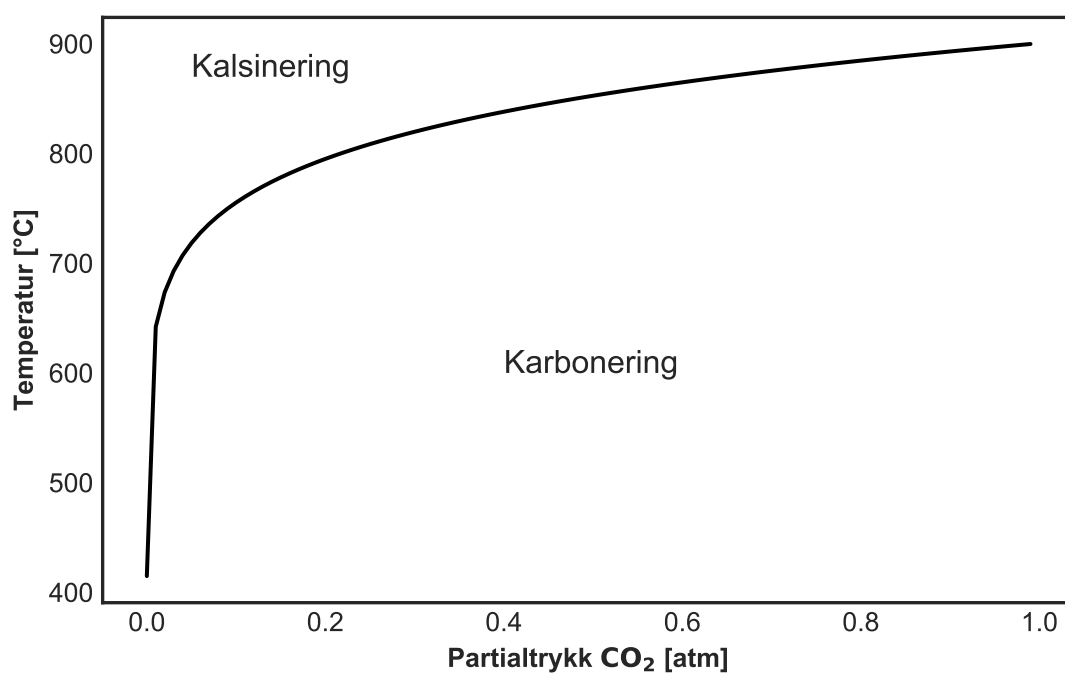
særlig interessant. Likevektstemperaturen for CaL er undersøkt flere ganger, blant andre av Baker et al. [82] og Hill et al. [83]. I begge studiene ble det laget empiriske formler for partialtrykk av CO_2 som avhenger av temperatur. Med andre ord, ved hvilken temperatur skifter likevekten ved et gitt partialtrykk. De kom frem til følgende formler:

$$\log(P_{atm}) = 7,079 - \frac{38000}{4,574 \cdot T} \quad (2.31)$$

$$\log(P_{mm}) = \frac{8792,3}{T} + 104022 \quad (2.32)$$

det P_{atm} og P_{mm} er trykk i henholdsvis atmosfærer og millimeter kvikksølv, T er temperatur i kelvin og tallene som inngår er empiriske faktorer. Likning 2.31 er grafisk fremstilt i figur 2.8, der kalsinering forekommer over linja og karbonering under.

Et typisk partialtrykk for CO_2 i avgasser fra eksempelvis kullkraft er 14% av atmosfærisk trykk, fra likning 2.31 og 2.32 blir likevektstemperaturen $774,8^\circ\text{C}$ og $776,8^\circ\text{C}$. Det er verdt å merke seg at dette er langt under omslagspunktet til reaksjonen ($\Delta G = 0$) på 886°C [24]. I fastfase CaL burde altså temperaturen holdes godt under likevektstemperaturene ved karbonering, en typisk temperatur som brukes er 650°C [47]. Saltsmelten i CCMS vil sannsynligvis vise andre egenskaper enn fastfasesystemet, men er et utgangspunkt for beregninger i CCMS.



Figur 2.8 – Likevektstemperatur plottet mot partialtrykk av CO₂ etter formelen i Baker et al. [82] (likning 2.31). Under streken forekommer karbonering i fast fase. Over streken forekommer kalsinering. En typisk temperatur å bruke for karbonfangst (karbonering) i konvensjonell CaL er 650°C [47].

2.5 Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi

Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi (FTIR) er en metode for å identifisere kjemiske forbindelser [84]. En kjent lysstråle i infrarødt (IR) spekter (780nm - 1000 μ m) sendes gjennom et medium, når strålen treffes mediets molekyler absorberes noe av strålingen. Ved å analysere strålen etter absorbering kan mediet identifiseres, absorpsjonsspekteret fungerer som et fingeravtrykk.

De første IR-spektrometrene ble utviklet på 1940-tallet og mer anvendelige FTIR-instrumenter kom på 1960-tallet. Disse første FTIR-instrumentene kostet mye og krevde en stor datamaskin for å brukes. De siste tiårene har prisene gått ned og dermed har FTIR blitt mer utbredt og er standard på mange typer laboratorier. [85]

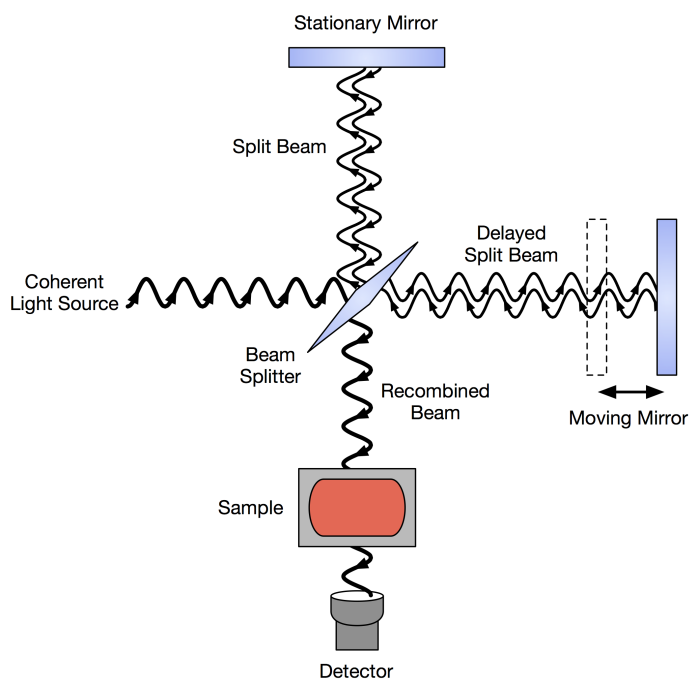
For å forstå hvordan en FTIR fungerer må først molekylbevegelser forstås. Et molekyl kan bevege seg på 3 måter, der nummer tre den viktigste for FTIR [84]:

1. Translasjon: Molekylet beveger seg i tid og rom med en hastighet.
2. Rotasjon: Molekylet roterer om egen akse.
3. Vibrasjon: Molekylets bindinger strekkes og bøyes.

Lys i IR-spekteret kan absorberes av molekyler og energien i fotonet i lyset blir til vibrasjonsenergi som strekker og bøyer på bindingene i molekylet. Strålingen som absorberes er i stor grad unik for ulike molekyler, slik at hva som absorberes kan identifisere molekylene. Mengde kan også bestemmes etter hvor mye av strålingen som ble absorbert.

Lineære molekyler som O₂ og N₂ kan ikke indentifiseres med FTIR fordi bindingene ikke vibrerer. Ikke-linære molekyler som SO₂ og CO₂ kan derimot vibrere ved flere frekvenser [86].

Figur 2.9 er en skjematisk tegning av FTIR. Strålen fra en IR-kilde starter fra venstre og treffer en stråledeler. En stråle går til et stasjonært speil øverst i figuren, den andre delen treffer et bevegende speil med kjent hastighet. Når strålene treffer hverandre i midten, kombineres strålen med varierende grad av interferens. Strålen treffer så en prøve eller gasstrøm som skal analyseres. Detektoren fanger opp resten av strålen som ikke er absorbert av prøven. Det tas også opp et bakgrunnsspekter uten prøven til stede. Dette for å skille ut absorpsjonen til den interessante prøven. Det detekterte spekteret transformeres så fra tidsområdet til frekvensområdet. Vanlig enhet er cm^{-1} , som betegner bølger per cm, bølgelengde kan også brukes.



Figur 2.9 – Oppbygningen av et FTIR-apparat. Lyskilden til venstre sender en lysstråle i infrarødt spekter som splittes i to. De to delene treffer hvert sitt speil, et stasjonært og et bevegende. Deretter kombineres strålen igjen og går gjennom mediet man vil teste. Strålen som treffer detektoren kan nå analyseres for å finne kjemiske forbindelser og mengder etter hvor mye av strålen som har blitt absorbert i mediet. Bilde hentet fra Wikipedia Commons som har åpen lisens [87].

Spekteret brukes så til å identifisere og kvantifisere prøven, ved å sammenligne med bakgrunnsspekteret. Til dette kan ferdige metoder benyttes, for eksempel FireScience som er brukt i CCMS-forsøk. Alternativt kan en egen metode lages for gitte kjemiske forbindelser, det gjøres ved å analysere kjente konsentrasjoner og koble dette mot spekteret man får ut. Ved mange gjentakelser med forskjellige konsentrasjoner kan en modell lages.

3. Eksperimentelt

I dette kapitlet vil hensikten ved å utføre forsøk med svoveldioksid (SO_2) beskrives, etterfulgt av beskrivelse av forarbeidet før hvert enkelt forsøk og før forsøksperioden startet. Det eksperimentelle oppsettet med gasser, slanger, reaktor, elektrostatisk filter og FTIR-spektrometer vil deretter beskrives i detalj. I tillegg vil utførelsen av hver forsøkstype gjennomgå og til slutt blir nødvendige beregninger beskrevet.

3.1 Hensikt

Hensikten med forsøkene er å undersøke hva som skjer når SO_2 og oksygen (O_2) er tilstede i røykgassen i CCMS. Tidligere er det gjort forsøk med nitrogen (N_2) og karbondioksid (CO_2), og N_2 og vanndamp (H_2O). I realistiske avgasser vil også O_2 og SO_2 , samt flere andre gasser være tilstede. I følge termodynamisk modellering vil SO_2 absorberes av CaO eller CaCO_3 i saltsmelta [24], i tillegg viser erfaring fra kalsiumlooping i fast fase at SO_2 absorberes [43]. Det forventes derfor at lite eller ingen SO_2 detekteres i rensset avgass. For å forstå systemet nærmere vil mengden CaO eller CaCO_3 varieres, samt at temperaturen endres underveis i forsøkene.

Målet med forsøkene går kort sagt ut på å undersøke om direkte (likning 2.7) og indirekte (likning 2.8) sulfatering forekommer, og hvordan disse eventuelt påvirker karbonfangst i CCMS.

3.2 Forarbeid

Forarbeidet bestod av å forbehandle salter (CaO , CaCO_3 , CaF_2 og CaCl_2) og å minimere feilkilder fra forurensning ved å rengjøre utstyr og bytte slanger.

3.2.1 Preparering av salter

Preparering av kalsiumklorid (CaCl_2)

Hovedbestanddelen av saltsmelte brukt i forsøkene er CaCl_2 og er saltet som krever mest forarbeid. Varianten kjøpt inn til dette er kalsiumklorid-dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). I ren form er CaCl_2 er hygroskopisk (binder lett med vann), så for å ha god kontroll på vannet brukes dihydrat. For å få bort de to vannmolekylene ble saltet varmet opp i en rørovn etter prosedyren beskrevet i Freidina and Fray [88]. Saltet ble veid opp og tørket i en nikkeldigel. Med argon tilført fra bunnen av rørovn, for inert atmosfære, ble saltet varmet opp til $300\text{ }^\circ\text{C}$ over 560 minutter ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$), deretter til 800°C over 180 minutter ($2,78^\circ\text{C}/\text{min}$), hvor temperaturen holdes i 10 timer. Etter naturlig kjøling til ca $100\text{--}200^\circ\text{C}$ ble digelen satt i et varmeskap som holdt 300°C . Et løst glasslokk ble satt på digelen for å forhindre kontaminering. I figur 3.1 er temperaturforløpet grafisk fremstilt. Det forventede vekttapet er på 24,5% etter likning 3.1

$$\text{Andel vann tørket} = \frac{m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{CaCl}_2}}{m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.1)$$

der $m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ er molar masse til $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ og m_{CaCl_2} er molar masse til CaCl_2 . Det ble tørket 180g $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ til hvert forsøk. Etter tørking ble vekten målt for å kontrollere vekttapet. Da de første tørkingene ikke hadde nøyaktig forventet vekttap ble øverste temperatur økt til $820\text{ }^\circ\text{C}$ og tiden fra $300\text{ }^\circ\text{C}$ til $820\text{ }^\circ\text{C}$ utvidet til 250 minutter ($2,08^\circ\text{C}/\text{min}$). Vekttapet ble heller ikke nå helt som forventet, sannsynligvis på grunn av oksidering (og dermed vektøkning) av nikkeldiglene, dette forkom under de fleste tørkingene. En mulig årsak er utilstrekkelig tilførsel av inertgass. En oversikt over vekttapene er gitt i tabell 3.1.

Tabell 3.1 – Oversikt over massetap under tørking av $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Differanser fra forventet 24,5% vekttap skyldes sannsynligvis oksidering på nikkeldiglene.

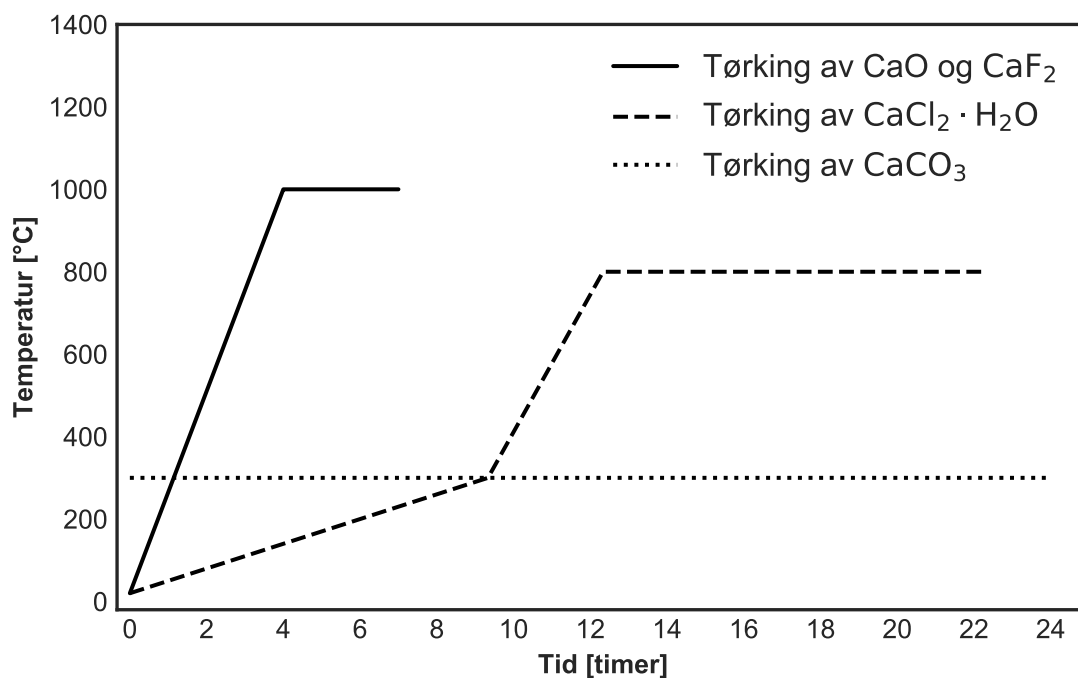
Tørking nr.	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g] før tørking	CaCl_2 [g] etter tørking	Massetap [vekt%]	Notat
1	180,00	175,9	2,28	Ren CaCl_2 benyttet, ikke dihydrat. Kun brukt til testforsøk.
2	180,00	138,1	23,2	
3	180,00	138,9	22,8	
4	180,00	136,7	24,1	Mye oksidering, skrapet bort noe.
5	180,00	138,9	22,8	
6	180,00	138,8	22,9	
7	180,00	136,3	24,3	
8	180,00	140,0	22,2	
9	180,00	139,3	22,6	
10	180,00	138,9	22,8	
11	180,00	129,3	28,2	Mye oksidering skrapet bort.
12	180,00	138,0	23,3	
13	180,00	137,3	23,7	
14	180,00	132,8	26,2	
15	180,00	134,2	25,4	
16	180,00	138,0	23,3	Mye oksidering skrapet bort.

Preparering av kalsiumoksid (CaO) og kalsiumfluorid (CaF₂)

To beholdere av tettsintret aluminiumoksid med CaO og CaF₂ i ble glødet for å tørke bort vann og fjerne urenheter. Løse lokk av tettsintret aluminiumoksid ble brukt for å hindre kontaminering. De ble varmet opp til 1000°C i løpet av 4 timer og glødet på 1000°C i 3 timer, temperaturforløpet er grafisk fremstilt i figur 3.1. Oppvarming og gløding forekom i en muffelovn (Thermconcept, Furnace KC 128/13 NB) og temperaturen ble styrt av en Bentrup TC 507. Etter gløding stod saltene i ovnen til temperaturen var mer håndterbar, ca 200-400°C. Deretter ble de satt til oppbevaring i et varmeskap som holdt 300 °C. Vekttapet var på cirka 1% for CaF₂ og 9% for CaO.

Preparering av kalsiumkarbonat (CaCO₃)

Kalsiumkarbonat (CaCO₃) ble tørket over minst 24 timer i et varmeskap ved 300 °C, og oppbevart i skapet frem til bruk. Dette temperaturforløpet er også gitt i figur 3.1.



Figur 3.1 – Temperaturforløp for preparering av saltene til forsøkene.

3.2.2 Annet forarbeid

For å fjerne så mange feilkilder som mulig ble følgende gjort:

- Alle slanger mellom masseflowkontrollerne, reaktoren og FTIR ble byttet med nye.
- Gullspeil i FTIR ble rensset med 2-propanol, da speilene er slitt fra flere års bruk.

3.2.3 Kjemikalie- og gassspesifikasjoner

I det eksperimentelle arbeidet er det benyttet salter levert av Sigma-Aldrich og VWR. Spesifikasjoner og utvalgte data er oppgitt i tabell 3.2.

Tabell 3.2 – Saltene benyttet i forsøkene. Data er hentet fra kjemikalienes datablader, CRC Handbook of Chemistry and Physics. Renheten er hentet fra kjemikaliets Certificate of Analysis (COA), som var tilgjengelig for alle utenom CaO. Der kokepunkt ikke er oppgitt, har kjemikaliet dekomponert. [89–96]

Salt	CAS-nr. EC-nr.	Prod.nr. Lot-nr.	Kvalitet Renhet	Molekyl- vekt [g/mol]	Tetthet (20°C) [g/cm ³]	Smelte- punkt [°C]	Koke- punkt [°C]
CaCl ₂ ·H ₂ O	10035-04-8	22317.320	Normapur,	147,01	1,85	176	-
	223-140-8	13E310016	100,3%				
CaF ₂	7789-75-5	01123	Puriss,	78,07	3,18	1423	ca. 2500
	232-188-7	SZBB299AV	99,9%				
CaO	1305-78-8	12047	Puriss,	56,08	3,3	2614	2850
	215-138-9	SZBAD1220V	96-100,5%				
CaCO ₃	471-34-1	31208	Puriss,	100,09	2,93	800	-
	207-439-9	SZBA1160	>99%				
CaCl ₂				110,98	2,15	775	1935

Det ble benyttet totalt 5 forskjellige gasser under forsøkene i denne oppgaven. Disse er oppgitt i tabell 3.3, sammen med utvalgte spesifikasjoner.

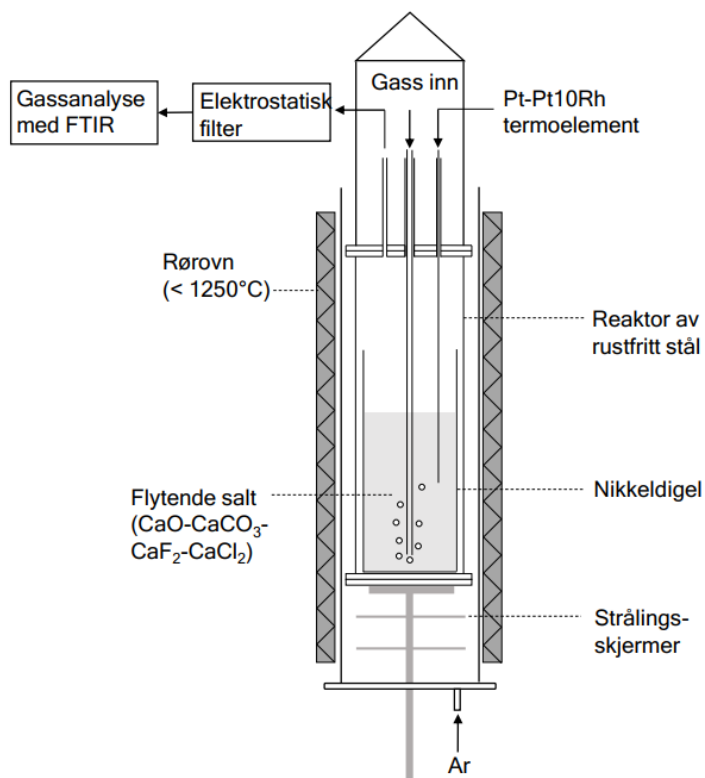
Tabell 3.3 – Gassene benyttet i forsøkene. Alle flasker og tilhørende ventiler er levert av AGA AS. [97–101]

Gass	Prod.nr.	Kvalitet	Renhet	Molekylvekt[g/mol]
Ar, argon	100324	4.0	99,99%	40
N ₂ , nitrogen	100776	5.0	99,999%	28,01
CO ₂ , karbondioksid	100764	4.5	99,995%	44,01
SO ₂ , svoveldioksid	100789	3.8	99,98%	64,06
O ₂ , oksygen	100235	2.5	99,5%	32

3.3 Eksperimentelt oppsett

Under forsøkene er saltsmelten i en nikkeldigel som er plassert i en reaktor av rustfritt stål. Reaktoren har åpninger i lokket for gass inn og ut, samt et termoelement (type S, Pt10%Rh-Pt, $\pm 1,5$ °C), gassen blir tilført saltet med et gassrør laget av nikkel. For å sikre tett lokk og bunn i reaktoren brukes isolerende filt (Superwool 607 Paper, 2mm) som pakning. Reaktoren henger fritt fra et oppheng ned i et keramikkør. Keramikkørret er plassert i en rørovn (< 1250 °C), som er varmekilden i forsøkene. For å hindre stort varmetap ble varmeisolerende keramikk og mineralull benyttet som et løst lokk. Temperaturen ble regulert av et termoelement (type S) som er koblet til en regulator (Eurotherm, 1/4 DIN 3204) for valg av temperatur. Figur 3.2 viser oppsettet skjematisk.

Aktuell gass for hvert forsøk ble tilført fra digitale masseflowkontrollere (MASS-STREAM, M+W Instruments GmbH, EL-FLOW Prestige) innstilt via Labview 8.2 (National Instruments). Gasstrømning og temperatur i smelta ble logget i det samme programmet. I forsøk der 4 gasser skulle blandes ble O_2 tilført med et manuelt rotameter og kalibrert med en Testo 340. Etter at ny masseflowkontroller ble innkjøpt ble alle gassene tilført via de digitale masseflowkontrollerne. Gassen ble ført via slanger (PTFE, 4×6 mm) til gassrøret som ender i det smeltede saltet ("Gass inn" i figur 3.2). De fleste gaskoblingene benyttet Swagelok-316.



Figur 3.2 – Skjematisk figur av ovn, reaktor og digel, med tilhørende gass- og temperaturdeler. Figur laget av Heidi S. Nygård.

Etter å ha boblet gjennom saltet går gassen ut av rektoren og gjennom et elektrostatisk filter. Dette er nødvendig for å fjerne partikler som kan skade FTIR-spektrometeret. Det elektrostatiske filteret fungerer ved å sette opp et elektrisk felt som ioniserer partikler slik at de tiltrekkes den jordede veggen. Det består av en jordet, metallisk sylinder og en metalltrådtråd i midten, det hele omhylset av en sylinder av polyoksymetylen (POM). Metalltråden, som holder høy spenning (6-8,5kV), lades opp av en høyspentkilde (Spellman SL300).

Gassen føres så til FTIR-spektrometeret (Nicolet 6700, Thermo Scientific) der gassen bestråles i en 2m lang gasscelle. Gasscellen holder 120°C, for å unngå kondensering av vann, ved hjelp av et varmeelement styrt av en kontroller (Digi-Sense Temperature Controller, Eutech Instruments Pte Ltd.). For å tolke FTIR-dataene ble metoden FireScience benyttet. Den er tilpasset gasser fra forbrenning og bestemmer mengde og type gass. Programvaren for analysen var OMNIC Software Suite fra produsenten av FTIR-spektrometeret, Thermo Scientific.

Etter at dataene var klare fra forsøkene ble Microsoft Excel brukt for å samle dataene i en fil. Deretter ble dataene importert i Python via Pandas for analyse og plotting av grafer med Matplotlib.

3.4 Utførelse av forsøk

Det er gjennomført 4 typer forsøk i denne oppgaven:

1. Forsøk av indirekte sulfatering, reaksjonene mellom CaO og SO₂ (likning 2.7).
2. Forsøk av direkte sulfatering, reaksjonen mellom CaCO₃ og SO₂ (likning 2.8).
3. Karbonfangstforsøk med varierende mengde SO₂ i avgassen.
4. Blindforsøk uten sorbent og uten salt.

De forskjellige typene forsøk har små variasjoner i gjennomføring, dette spesifiseres under.

3.4.1 Indirekte sulfatering

I hvert forsøk ble en eutektisk blanding av CaF₂ og CaCl₂ (13,8vekt%/86,2vekt%) tilsatt ønsket mengde CaO, enten 10vekt%, 27vekt% eller 30 vekt%. Saltene ble samlet i digelen som CaCl₂ ble tørket i. Saltblandingen ble deretter varmet til 900°C i løpet av 2-3 timer. Under oppvarmingen og resten av forsøket ble det tilført Ar med lav volumstrøm fra bunnen av ovnen for inert atmosfære. Det ble med gassrøret tilført 0,2 l/min N₂ over saltet for å skape inert atmosfære inni reaktoren. Etter oppvarming ble gassrøret senket ned til ca 1 cm over bunnen i den nå flytende saltblandingen. Blandingen ble boblet i minimum 10 timer for å sikre homogen blanding og fjerne eventuelle vannrester. Høyden på smelten er ca 4-5cm avhengig av mengde tilsatt CaO.

Parallelt med boblingen av saltsmelten ble FTIR-spektrometeret flushet med en lav strømning av N₂. Før selve forsøket startet ble det flushet med ca 0,7 l/min i 30 minutter. Bakgrunnspekter ble tatt opp etter denne perioden med samme strømning av N₂.

Etter den innledende prosessen startet hoveddelen av forsøket. Temperaturer brukt var 800°C, 900°C og 1000°C. Ved alle temperaturer ble en gass med og deretter en uten SO₂ brukt, sammensetning av gassene er gitt i tabell 3.4. N₂ fungerer som en inert gass og er en del av de fleste avgasser, O₂ er tilstede fordi det er en reaktant i sulfateringsreaksjonene (likning 2.7 og 2.8), samt at O₂ er en del av mange avgasser. Total flow var om lag 0,726 l/min både med og uten SO₂. Hver kombinasjon av temperatur og gass ble kjørt så lenge at 30 minutter med jevne gass- og temperaturmålinger forekom.

Tabell 3.4 – Gassblandinger benyttet under forsøk av indirekte sulfatering med CaO. Total gasstrømning var ca 0,726l/min og temperaturer benyttet var 800°C, 900°C og 1000°C.

	N ₂	O ₂	SO ₂	CO ₂
Gass uten SO ₂	97%	3%	-	-
Gass med SO ₂	96,5%	3%	0,5%	-

Hvert målepunkt fra FTIR-spektrometeret tilsvarer et gjennomsnitt over 1,03 minutter (1 minutt og 1,8s). FTIR-logging ble startet på nytt etter hver endring av temperatur eller gass, slik at hvert delforsøk ble logget i en egen fil. Gasstrømning og temperatur ble logget kontinuerlig gjennom hele forsøket. Data fra gass og temperatur ble satt sammen med FTIR-data via tidspunkter som ble logget i begge datasett.

Hvert forsøk hadde en del praktisk etterarbeid. Reaktoren måtte pusses for oksidering. Saltet i digelen måtte smeltes ned (450°C/t til 900°C i muffelovnen) og helles ut, før digelen ble satt i vann for å løsne resten av saltet. Deretter ble digelen vasket og tørket, før den ble pusset for oksidering. Det elektrostatiske filteret ble demontert, og sammen med slangene mellom reaktor og FTIR, blåst rent med trykkluft.

3.4.2 Direkte sulfatering

Forsøkene med CaCO₃ ble i stor grad utført som i delkapittel 3.4.1, men med noen forskjeller. Tilsatt mengde CaCO₃ var 10vekt% og 30vekt%. For å hindre kalsinering av CaCO₃ var den initiale oppvarmingen begrenset til 700°C, og gassen i reaktoren og til bobling var ren CO₂. Forsøkene ble utført med to gassblandinger, en med og en uten SO₂. Konsentrasjonene er oppgitt i tabell 3.5. Mengden CO₂ i avgassen var 14% for å hindre kalsinering ved de aktuelle temperaturene, og det ligner konsentrasjonen i reelle avgasser, i tillegg er 14% er brukt i tidligere CCMS-forsøk. Temperaturene som ble testet her var 680°C og 750°C. Disse holdes også lave for å hindre kalsinering. Ved 14% CO₂ ved atmosfærisk trykk er likevektstemperaturen omtrent 775°C for kalsiumlooping (likning 2.6) [82], 750°C ble derfor valgt som øverste temperatur for å ha en margin.

Tabell 3.5 – Gassblandinger brukt under forsøk av direkte sulfatering med CaCO₃. Total gasstrømning var cirka 0,726l/min og temperaturer benyttet var 680 °C og 750°C.

	N ₂	O ₂	SO ₂	CO ₂
Gass uten SO ₂	83%	3%	-	14%
Gass med SO ₂	82,5%	3%	0,5%	14%

Siden det ikke var noe CaO tilstede i saltet var det ikke forventet å se noen CO₂-fangst. I forsøkene med SO₂ var målt CO₂ ut av reaktoren forventet å øke, siden CO₂ er et produkt i direkte sulfatering (likning 2.8). Dette vil være en indikator på at direkte sulfatering forekommer.

3.4.3 Karbonfangst med SO₂ i avgassen

Forberedelsene til disse forsøkene er identisk som i delkapittel 3.4.1, ca 10% CaO ble tilsatt. Samme mengde CaO ble tilsatt under disse forsøkene uavhengig av små variasjoner i de andre saltene, dette for å kunne sammenligne tiden det tar å bruke opp saltet. Til forskjell fra tidligere forsøk ble det her kjørt et langt forsøk per gassblanding, da det var interessant å se på hvor lang tid det tar før tilgjengelig CaO var brukt opp. Det ble antatt at tilgjengelig CaO var brukt opp når målt CO₂ ut av reaktoren var stabilt. Etter stabilt nivå var oppnådd kjørte prosessen en stund til for å se eventuell utvikling. Det ble gjennomført 4 forsøk, alle på 800°C, men med forskjellige gassblandinger. Et forsøk uten SO₂ og 3 med forskjellige nivåer av SO₂.

Tabell 3.6 – Gassblandinger brukt i forsøk for CO₂ fangst med og uten SO₂. Total gasstrømning var cirka 0,726 l/min og temperatur benyttet var 800 °C i alle forsøk.

	N ₂	O ₂	SO ₂	CO ₂
Gass uten SO ₂	83%	3%	-	14%
Gass med lav SO ₂	~83%	3%	500ppm	14%
Gass med middels SO ₂	82,7%	3%	3000ppm	14%
Gass med høy SO ₂	82,5%	3%	5000ppm	14%

3.4.4 Blindforsøk

Blindforsøk med salt uten sorbent

For å kontrollere at det er CaO eller CaCO₃ som reagerer med SO₂ ble det gjennomført forsøk uten sorbent i saltsmelte. Forberedelsene var like som i 3.4.1 uten tilsetning av CaO. Underveis ble bare 800°C benyttet som temperatur. Gassblandingen ble variert underveis i forsøket etter behov, dette er spesifisert i resultatdelen.

Blindforsøk uten salt med brukt utstyr

Et forsøk uten salt benyttet samme utstyr som tidligere, og de samme forberedelsene uten å tilsette salt. Temperaturen benyttet var også her 800°C og gassblandingen inneholdt 500ppm SO₂. Det ble også her testet om det elektrostatiske filteret påvirket målingene av SO₂.

Blindforsøk uten salt med nytt utstyr

Et forsøk uten salt med ny reaktor, digel og gassrør ble gjennomført for å kontrollere reaksjon mot metallene tilstede. Temperaturen benyttet var igjen 800°C, og flere gassblandinger ble benyttet. Tre nivåer av SO₂ ble testet, 500ppm, 1500ppm og 3000ppm, både med og uten 3% O₂ i gassen og resten N₂. Samme gasstrømning som tidligere ble benyttet, cirka 7,26l/min

3.5 Beregninger

3.5.1 Likevektstemperatur for kalsiumlooping

Under forsøkene med CaCO_3 ble det tilført CO_2 for å hindre dekomponering. I tidligere CCMS-studier er 14% CO_2 benyttet, og derfor valgt i denne oppgaven også. Etter likning 2.31 og 2.32 er likevektstemperaturen omtrent 775°C ved 14% CO_2 i atmosfærisk trykk. Det ble derfor valgt å bruke 750°C som øverste temperatur i forsøkene med CaCO_3 .

3.5.2 Analyse av aktiviteter og konsentrasjoner

Under forsøkene med CaCO_3 ble det observert ekstra CO_2 i FTIR under oppvarming av smelta. Dette kommer av en forflytting av likevekten i likning 2.14. I analyse av dette blir det antatt verdier for K lik reaksjonen i fast fase (likning 2.6) og likevektuttrykket blir:

$$K = \frac{\gamma_{\text{CaCO}_3}[\text{CaCO}_3]}{\gamma_{\text{CaO}}[\text{CaO}] \cdot \gamma_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}} \quad (3.2)$$

der γ_{CaCO_3} , γ_{CaO} og γ_{CO_2} er aktivitetskoeffisientene til CaCO_3 , CaO og CO_2 og $[\text{CaCO}_3]$, $[\text{CaO}]$ og P_{CO_2} er molar konsentrasjon eller partialtrykk til de samme kjemiske forbindelsene.

Det ble antatt at $\gamma_{\text{CO}_2}=1$, det tilføres 14% CO_2 så $P_{\text{CO}_2}=0,14$ og $[\text{CaCO}_3]$ er en målt verdi etter tilsatt CaCO_3 . Konsentrasjonen av CaO ble funnet via numeriske metoder, der den målte verdien av produsert CaO ble benyttet. Aktiviteteskoeffisientene for CaO og CaCO_3 kunne ikke fastsettes i absolutte verdier, men forholdet mellom de og konsentrasjon av CaO ble funnet.

3.5.3 Behandling av data fra FTIR

I FTIR-spektrometeret er speilene slitt gjennom flere års bruk. Derfor er målingene av CO_2 blitt kalibrert for hvert forsøk gassen inngår. En kjent mengde gass ble tilført direkte i FTIR og målt i minimum 30 minutter. Gjennomsnittet av målingen blir brukt til å justere dataene etter likning 3.3, for ta høyde for slitte speil og omregne til volumandel. Originale FTIR-data oppgir masseandel på de fleste målinger.

$$\text{Reell andel etter volum} = \text{Målt andel under forsøk} \cdot \frac{\text{Teoretisk andel etter volum}}{\text{Målt andel direkte i FTIR}} \quad (3.3)$$

Gjennomsnittet \bar{x} av n antall målinger x_i er gitt som,

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3.4)$$

og standardavviket σ til gjennomsnittet er,

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (3.5)$$

For å sammenligne to gjennomsnitt brukes følgende statistiske Z-test:

$$z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - \delta}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad (3.6)$$

Der δ er forskjellen mellom gjennomsnittene i nullhypotesen og z-verdien brukes til å finne p-verdi for testen.

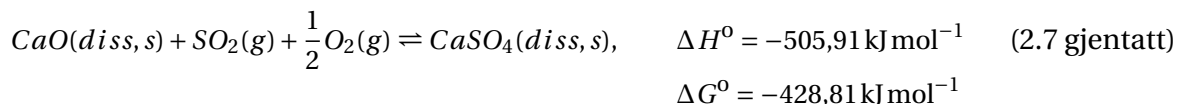
4. Resultater og diskusjon

Under vil resultater med tilhørende diskusjon for hver forsøkstype gjennomgås. Det ble først utført forsøk for å teste indirekte sulfatering (likning 2.7) med 10, 27 og 30% CaO og direkte sulfatering (likning 2.8) med 10 og 30% CaCO₃. Avgassen i forsøkene inneholdt 0 eller 0,5% SO₂. Etter de rene sulfateringsforsøk ble karbonfangstforsøk med SO₂ i avgassen gjennomført for å se hvordan SO₂ påvirket karbonfangstprosessen ved 10% CaO. Til slutt ble det gjennomført et blindforsøk med salt uten sorbent, samt to blindforsøk uten salt, ett med brukt utstyr og ett med nytt utstyr. Blindforsøkene måtte utføres til slutt på grunn av uegnet utstyr i begynnelsen av forsøksperioden.

FTIR-spektrometeret har blitt testet direkte med kjent mengde SO₂ og resultatene viste verdier nær verdien i ppm_v. Det antas derfor at målingene av SO₂ er i ppm_v, selv om CO₂ og HCl målingene er i ppm_m. Kalibreringsintervallet for SO₂ er oppgitt til 10-200ppm [102], men har vist stabile verdier opptil ca 1500ppm. Som tidligere i oppgaven menes det ppm_v når det står ppm.

4.1 Indirekte sulfatering

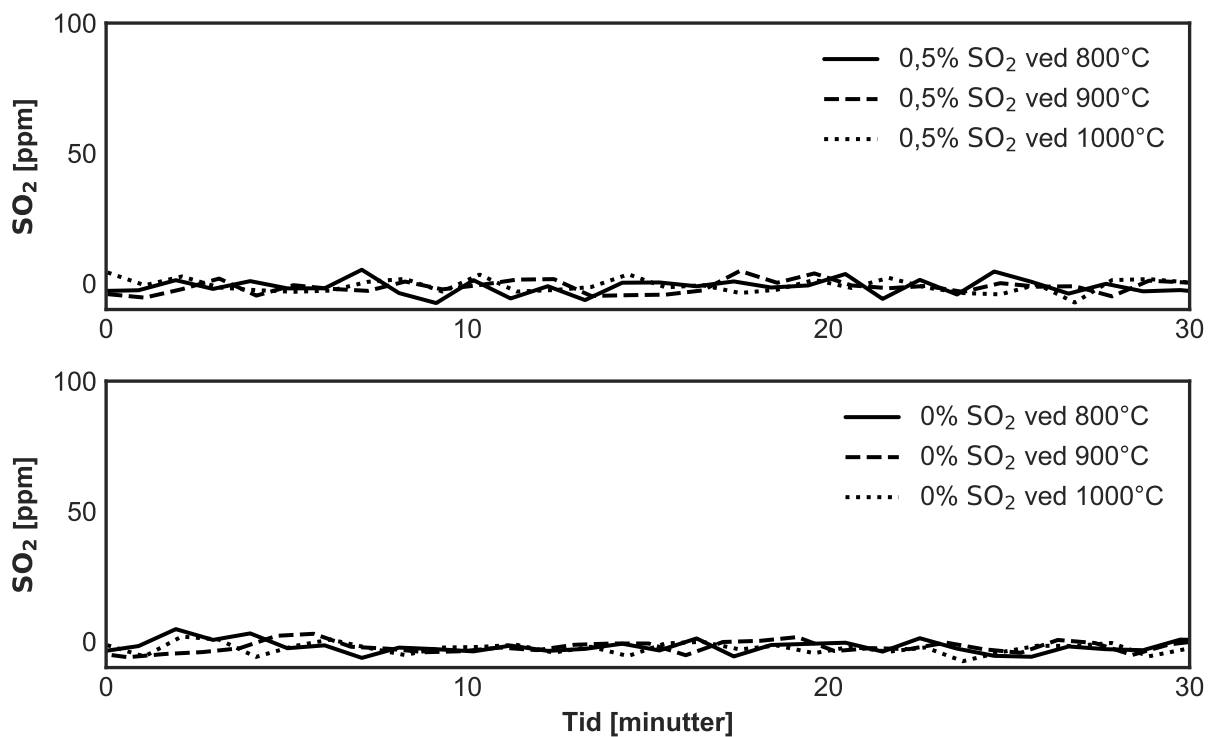
Det ble gjennomført totalt 4 forsøk i denne kategorien, to med 10% CaO, et med 27% og et med 30%. Det ble testet både med og uten SO₂, ved tre temperaturer: 800°C, 900°C og 1000°C. Målet var å se om indirekte sulfatering



forkom i saltsmelten. Verdiene for ΔH^0 og ΔG^0 er antatt like verdiene i fastfase.

Alle forsøk viste samme resultat, ingen SO₂ slapp gjennom smelten, uansett temperatur eller mengde sorbent. Dette tyder på at indirekte sulfatering forekom. Siden alle resultatene var ~0ppm presenteres bare ett eksempel grafisk i figur 4.1. Dette er en stabil periode på 30 minutter i det første forsøket med 10% CaO. Grafen viser målt SO₂-konsentrasjon ut av reaktoren ved forskjellige temperaturer og mengde SO₂ inn i reaktoren. Resultatet fra resten av forsøkene av indirekte sulfatering er gitt i figur 4.3 i form av punkter som representerer gjennomsnitt.

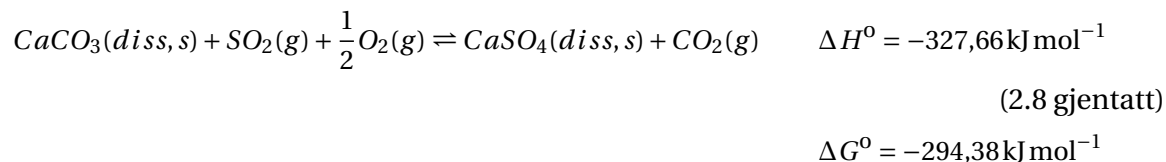
Reaksjonen for indirekte sulfatering er eksoterm, det var derfor forventet å se en liten temperaturstigning når SO₂-strømning ble satt igang. Ved enkelte forsøk ble en temperaturstigning observert, men dette var ikke konsistent over alle forsøk og temperaturer. At denne temperaturstigningen er vanskelig å måle kommer av de små mengdene SO₂ som tilføres. Etter ΔH for indirekte sulfatering (likning 2.7) og strømning av SO₂ på 3,63ml/min utgjør effekten omtrent 1,3W. Det blir forvinnende lite ved 800-1000°C og når termoelementet har en nøyaktighet på $\pm 1,5^\circ\text{C}$.



Figur 4.1 – Et av forsøkene med 10% CaO for å teste indirekte sulfatering, grafene viser målt SO₂ ut av reaktoren. I den øvre grafen inneholder avgassen SO₂ og ikke i den nedre. Dette er et utsnitt på 30 minutter der temperaturen var stabil. Alle målinger var under nedre del av kalibreringsområdet som starter på 10ppm. Dette var resultatet under alle forsøkene med CaO. Se figur 4.3 for komplett oversikt.

4.2 Direkte sulfatering

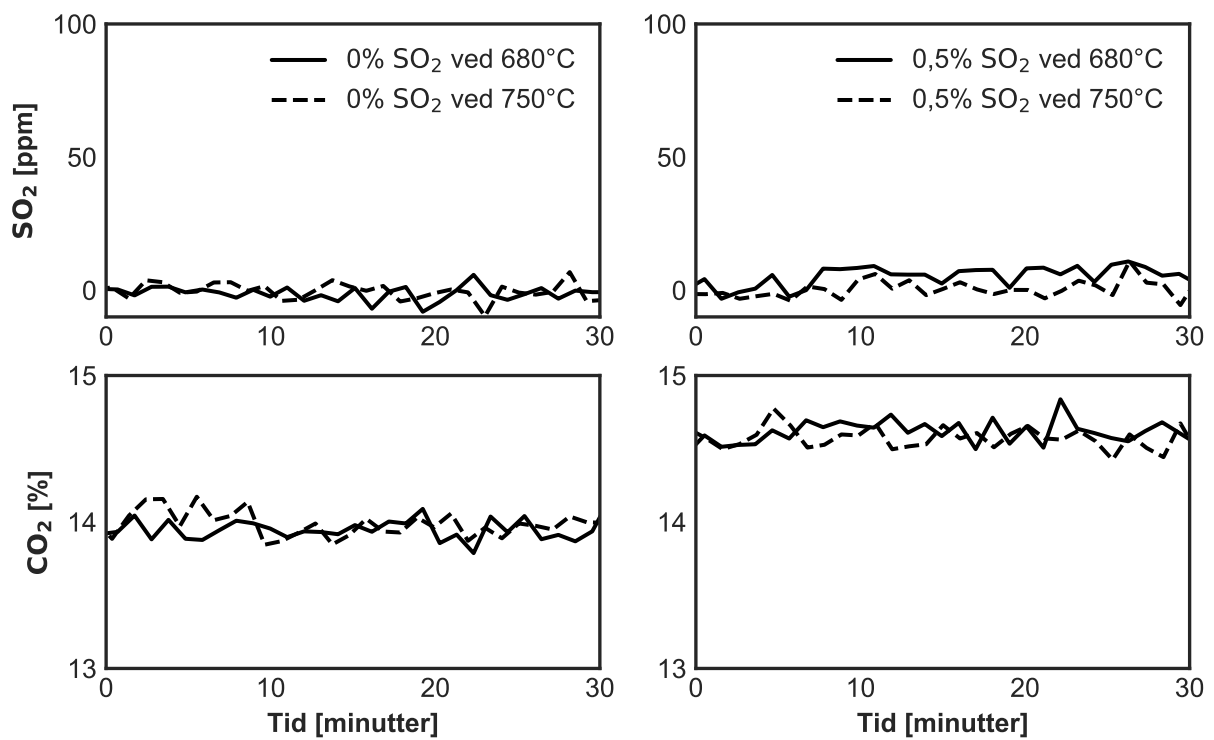
Det ble gjennomført totalt 3 forsøk av denne typen, to med 10% CaCO₃ og ett med 30% CaCO₃. Også her ble avgass med og uten SO₂ testet. Det var 14% CO₂ i avgassen og temperaturene var lavere for å unngå kalsinering. Målet med forsøkene var å se om direkte sulfatering



forekom i saltsmelten. Verdiene for ΔH° og ΔG° er også her antatt like verdiene i fastfase.

Det var forventet at FTIR-målingene ville vise 14% CO₂ når ingen SO₂ var i avgassen og øke med 0,5% når SO₂ ble tilført. Økningen kommer av at CO₂ er et produkt i direkte sulfatering (likning 2.8). I tillegg var det forventet at all SO₂ nok en gang ville bli innfanget i smelten. Disse forventningene ble innfridd. I figur 4.2 er målingene fra det første forsøket med 10% CaCO₃ vist grafisk, også her fremstilles bare ett eksempel da alle forsøkene gav samme resultat. I øvre halvdel er målt SO₂ ut av reaktoren plottet og nederst er målt CO₂ plottet. Til høyre inneholder avgassen 0,5% SO₂, men ikke til venstre.

I den øvre halvdel ser man at det fortsatt ikke måles noe SO₂ ut av reaktoren. Nederst til høyre kommer det frem at CO₂-nivåene øker med omtrent forventet verdi, både ved 680°C og 750°C. Ingen målt SO₂ og økning i CO₂ er sterke indikasjoner på at direkte sulfatering forekommer. Et gjennomsnitt fra alle forsøkene av direkte sulfatering er gitt grafisk i figur 4.3. Her kommer det tydelig frem at all SO₂ ble innfanget i smelten.

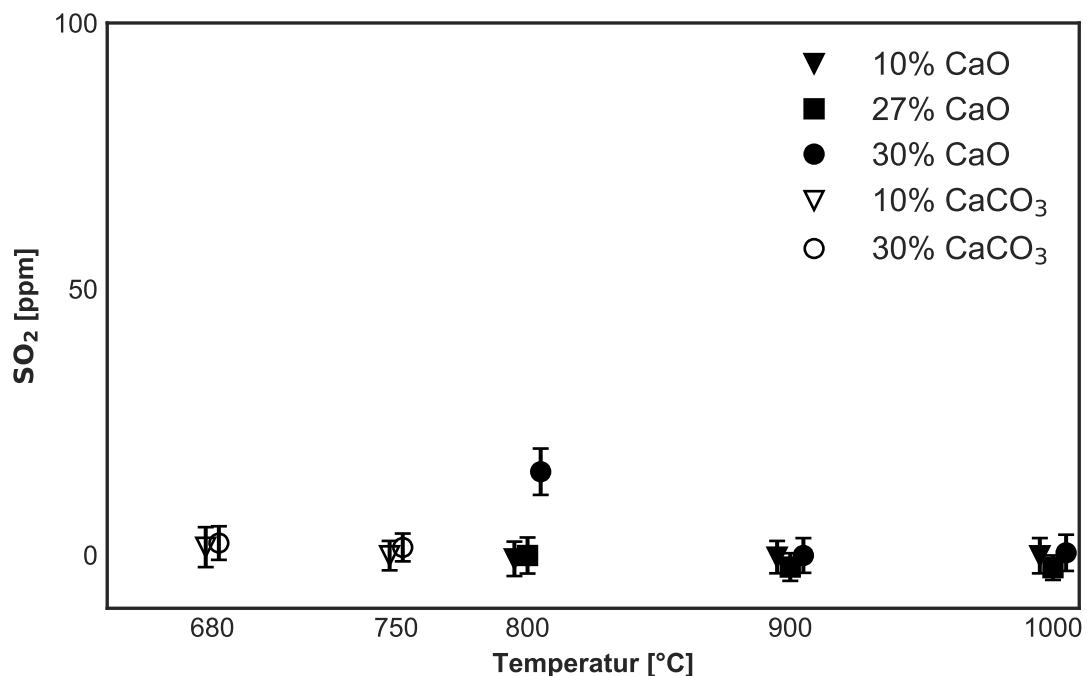


Figur 4.2 – Et av forsøkene med 10% CaCO₃ for å teste direkte sulfatering. De øvre grafene viser målt SO₂ og de nedre CO₂ ut av reaktoren. Grafene til venstre viser delene av forsøkene uten SO₂ i avgassen, og til høyre var innholdet 0,5%. Nivået av CO₂ inn var 14% gjennom hele forsøket.

Oversikt over sulfateringsforsøkene

I figur 4.3 er resultatene fra alle forsøk av direkte eller indirekte sulfatering plottet. Punktene representerer et gjennomsnitt av målt SO_2 ut av reaktoren over minimum 30 minutter med tilhørende standardavvik. SO_2 var tilført saltsmelten under disse målingene. Ved 10% CaO og 10% CaCO_3 er det gjennomført to paralleller og begge parallellene er representert i det samme punktet.

Her kommer det tydelig frem at, uavhengig av temperatur eller konsentrasjon av sorbent, blir all SO_2 innfanget i smelten. Ett unntak forekommer med 30% CaO ved 800°C der snittet er i underkant av ~20ppm. Dette regnes som en uteligger da alle andre forsøk viser helt konsistent nullmålinger.

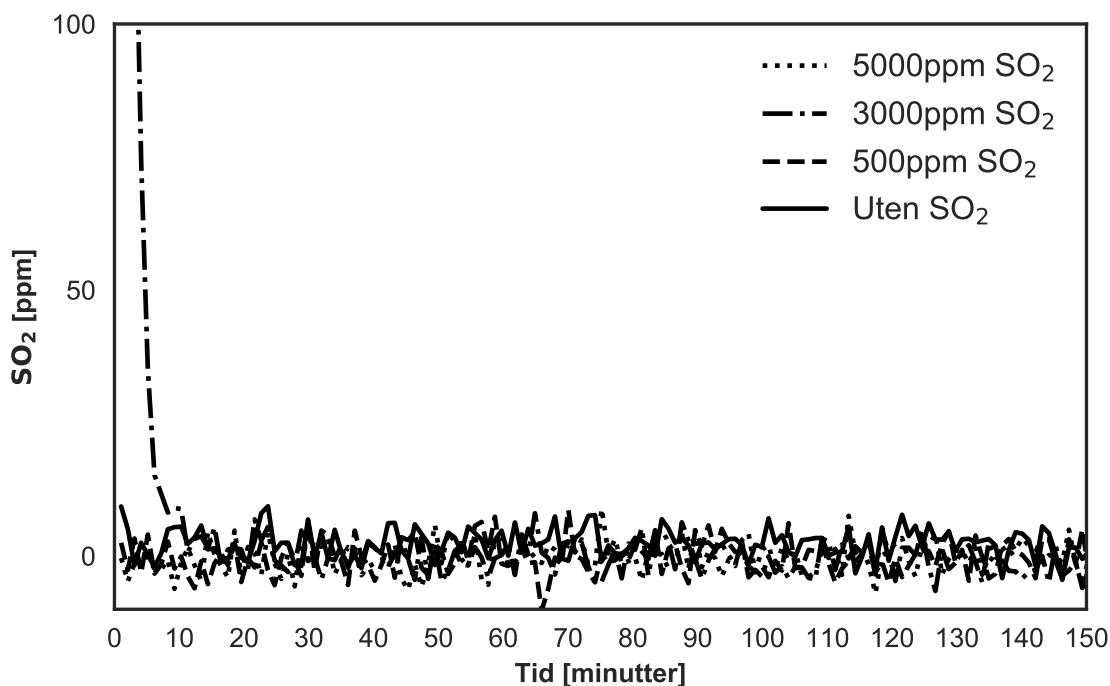


Figur 4.3 – Gjennomsnitt fra hvert enkelt sulfateringsforsøk, både med CaO og CaCO_3 . Hvert punkt representerer et gjennomsnitt av målt SO_2 ut av reaktoren over minimum 30 minutter for en gitt temperatur og saltblanding. Avgassen inn i smeltene inneholdt 0,5% SO_2 , og som denne figuren viser kom det svært lite ut. Punktet for 30% CaO ved 800°C var høyere enn de andre, men siden alle andre målinger viser konsistent ~0 regnes denne som en uteligger og er dessuten meget lav i forhold til 5000ppm som ble tilført. Mellomrommet mellom punktene er for bedre visuell fremstilling, arbeidstemperaturene under forsøkene var 680, 750, 800, 900 og 1000°C.

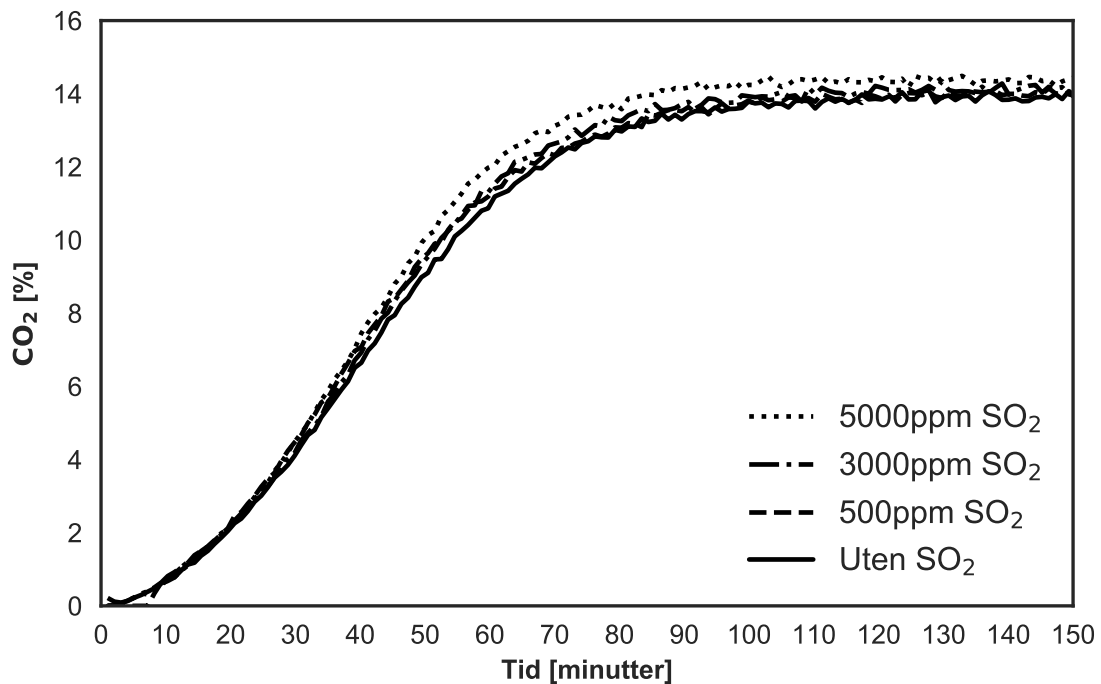
4.3 Karbonfangst med SO₂ i avgassen

Etter at sulfatering var påvist, var det ønskelig å se på interaksjonen med SO₂ under karbonfangst. SO₂ har større negativ ΔG mot CaO enn CO₂ ved 800°C som forsøkene skulle gjennomføres på (tydelig i figur 2.7). Det var derfor forventet at SO₂ "tar plassen" til CO₂ og dermed senker karbonfangstraten. Når all CaO var omgjort til CaCO₃ eller CaSO₄ kan fortsatt direkte sulfatering forekomme, så det var i tillegg forventet å se høyere nivåer av CO₂ i målingene etter metning. Det ble gjennomført 4 forsøk av denne typen, ett forsøk uten SO₂ og tre med SO₂-nivåer på henholdsvis 0,5% (5000ppm), 0,3% (3000ppm) og 0,05% (500ppm).

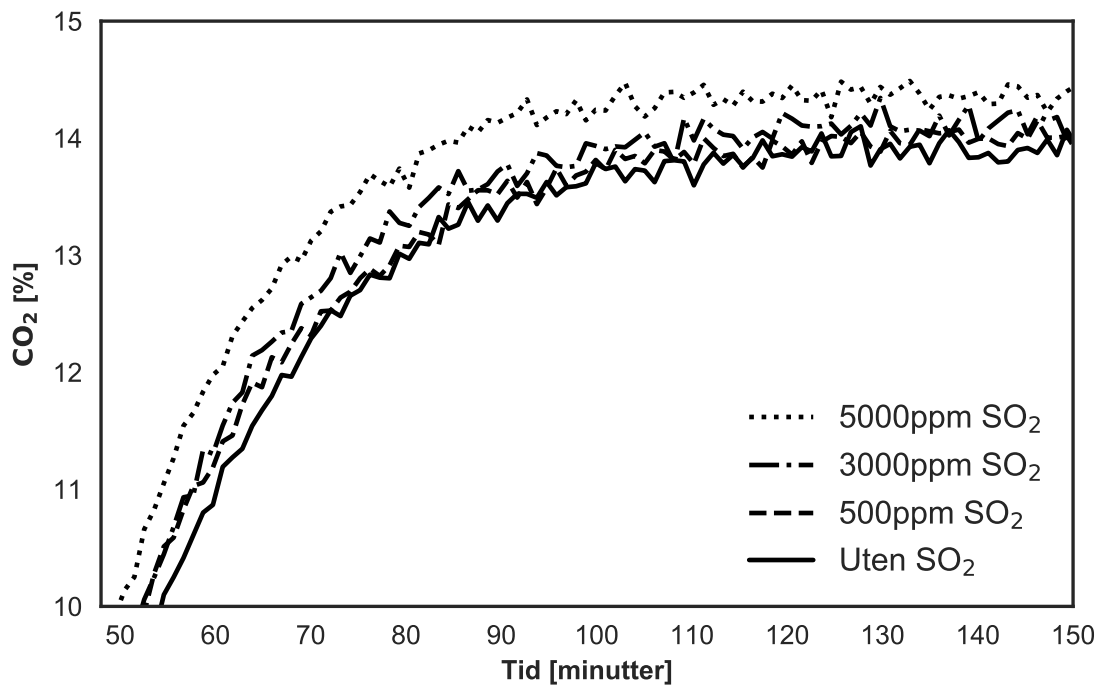
Figur 4.4 viser målt SO₂ ut av reaktor. Her ser man tydelig at all SO₂ fortsatt blir innfanget, uavhengig av SO₂-nivå inn eller om karbonering forekommer samtidig. I figur 4.5 er målt CO₂ ut av reaktor plottet. Det er tilsynelatende forskjell i karbonfangstrate mellom forsøkene og etter stabilt nivå etter metning er det statistisk forskjell (p-verdier < 10⁻⁶) i målt CO₂ i følge formel 3.6. Målingene følger forventet mønster etter SO₂-nivå i avgassen. I figur 4.6 er toppen av CO₂-grafene sett nærmere på, der kan man se at toppunktet, altså der CO₂-nivået flater ut, forekommer tidligere ved høyere SO₂-nivå. Dette tyder på at SO₂ har tatt plassen til CO₂ og bruker opp CaO eller CaCO₃ ved å danne CaSO₄ via direkte eller indirekte sulfatering. Dette gjør sorbenten utilgjengelig for CO₂.



Figur 4.4 – Målinger av SO₂ under karbonfangstforsøkene. De ble kjørt på 800°C, med 14% CO₂ og forskjellige nivåer av SO₂. Som tidligere blir all SO₂ igjen i smelten. De høye målingene i starten av 3000ppm-forsøket kommer av at de første sekundene ble kjørt med røret over saltsmelten.



Figur 4.5 – Her vises nivået av CO₂ målt av FTIR under karbonfangstforsøkene. De ble kjørt på 800°C, med 14% CO₂ og forskjellige nivåer av SO₂. Her kommer det frem at karbonfangsten påvirkes negativt og at målte nivåer av CO₂ øker etter metning.



Figur 4.6 – Her vises knekkpunktet fra figur 4.5 nærmere. Det er antydninger til at grafen flater ut tidligere ved høyere nivåer av SO₂ og at mønsteret følger SO₂-nivå.

4.4 Blindforsøk

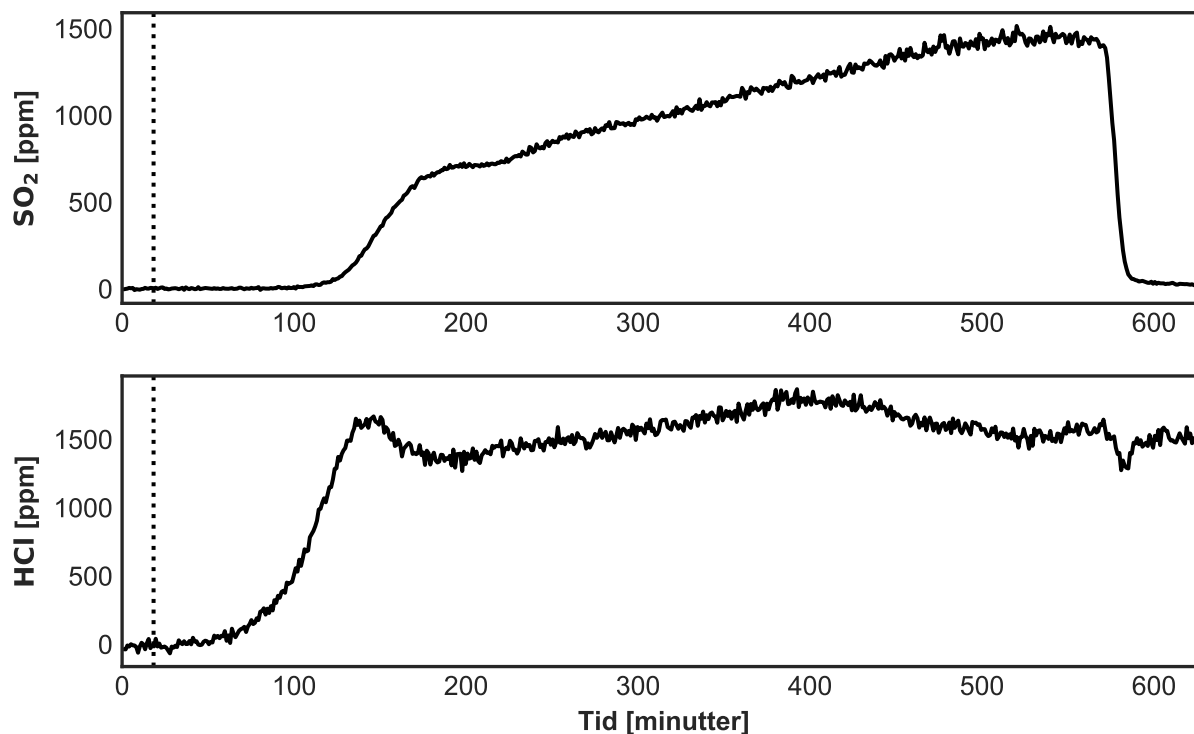
For å kontrollere at det faktisk er CaO eller CaCO₃ som reagerer med SO₂ i saltsmelten ble det gjennomført blindforsøk. I utgangspunktet var planen å gjennomføre bare et forsøk med salt uten sorbent, men på bakgrunn av resultatene av dette var det ønskelig å forsøke uten salt i tillegg. Dette for å kontrollere om SO₂ reagerer med metallene tilstede. Blindforsøkene ble gjennomført til slutt, da ny masseflowkontroller måtte bestilles for å ha lav nok strømning av SO₂ til å gi stabiler målinger i FTIR. Alle blindforsøkene ble gjennomført på 800°C.

4.4.1 Blindforsøk uten sorbent i saltet

Det ble gjennomført er forsøk uten sorbent i smelten, altså bare med CaCl₂ og CaF₂. Det var her forventet at nivået av SO₂ som gikk inn i smelten også kom ut, men slik gikk det ikke. Den første kjøringen med 500ppm SO₂ gav ingen SO₂ målt i FTIR. Dette kom sannsynligvis av at rester fra forrige forsøk hang igjen på termoelementet. I figur 4.7 er målt nivå av SO₂ plottet øverst og HCl nederst. Før den stiplede linjen er 500ppm SO₂ tilført, deretter økes SO₂-nivået til 5000ppm for å omgjøre all eventuell CaO eller CaCO₃ til CaSO₄. Denne gassen innholdt også 14%CO₂. Det tok ca 2 timer før FTIRen målte SO₂ ut. Nivået av SO₂ økte sakte opp til nesten 1500ppm. Kjøringen måtte avbrytes etter omtrent 600 minutter da røret som førte gassen ut ble tett. Nivået av HCl økte kraftig etter at CaO og CaCO₃ var brukt opp, dette gir mening da CaO stabiliserer smelta [80].

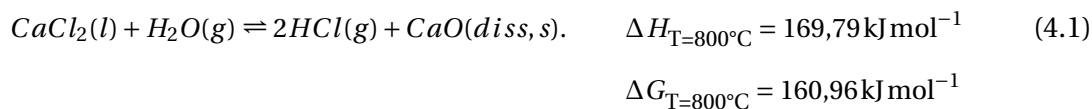
Tettingen ble åpnet ved å bruke en metallstang for å løsne sedimentene. Lignede oppførsel som i figur 4.7 ble observert med 2 forskjellige kjøringer med 3000ppm SO₂. Toppene endte rundt 300 og 500ppm før gassrøret tettet seg igjen, disse kjøringene vises grafisk i figur A.1 og A.2 i Vedlegg. Også 500ppm ble forsøkt igjen, men da ble ingen SO₂ målt av FTIR.

Etterhvert var det ikke mulig å åpne tettingen lenger, løsningen på dette ble å bruke røret der termoelementet sitter (se figur 3.2) til gasstrømmingen ut. Da ble det forsøkt en avgass med 1500ppm SO₂ og denne kjørte over to dager. I løpet av denne tiden steg målt nivå av SO₂ jevnt, men meget sakte og toppen var rundt 480ppm. Måling direkte i FTIR i etterkant, viste som forventet omtrent 1500ppm SO₂. Etter avslutning av dette forsøket viste det seg at de nederste cirka 10cm av gassrøret hadde knukket av, gassen ble derfor tilført *over* smelten og ikke boblet gjennom som vanlig. Altså er det kanskje enda mindre logisk at FTIR viste så lave nivåer av SO₂. Gassrøret var ikke knekt før 1500ppm kjøringen, da man kunne kjenne at det boblet ved å holde på gassrøret tidligere. Disse observasjonene er vanskelige å forklare.



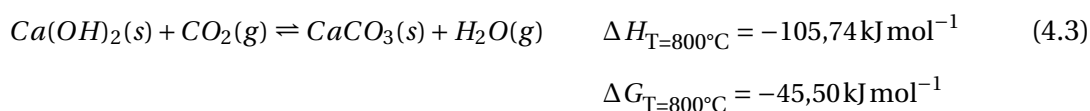
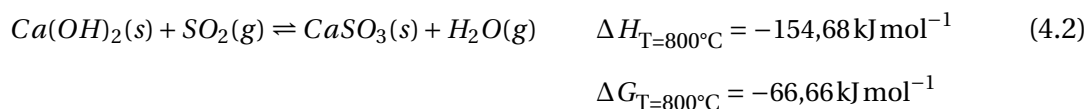
Figur 4.7 – Blindforsøk med salt uten sorbent, der målt SO_2 ut av reaktoren vises øverst og målt HCl nederst. Gassen inneholdt 500ppm SO_2 før den stipla linja og 5000ppm etter. Etterhvert øker SO_2 -nivået ut, men ganske sakte. Lignende oppførsel, med sakte økende SO_2 og relativt høy HCl var tilfelle under flere kjøringene i dette forsøket.

Det er ingen sannsynlige direkte reaksjoner mellom saltsmelten (CaCl_2 eller CaF_2) og SO_2 , men med en mellomreaksjon kan det forekomme. Det ble under dette forsøket observert høyere nivåer av HCl enn tidligere. Det forekom altså hydrolyse i smelten, sannsynligvis via reaksjonen

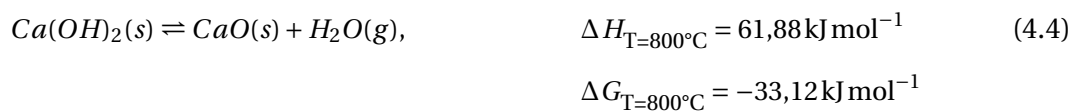


Merk at CaO er et produkt i denne reaksjonen. Nivåene målt av HCl var omtrent 1500ppm i figur 4.7. Ved 1500ppm i en volumstrøm på $0,726 \text{ l/min}$ produseres det omtrent $2,26 \cdot 10^{-5}$ mol CaO per minutt, mens strømmingen av SO_2 på $3,63 \text{ ml/min}$ ved 5000ppm tilsvarer $1,50 \cdot 10^{-4}$ mol per minutt. Det produseres altså omtrent $1/7$ så mye CaO enn SO_2 blir tilført. Dannelse av CaO i sanntid kan derfor ikke forklare de lave målingene av SO_2 alene, enten må det i tillegg være mye CaO/ CaCO_3 -rester tilstede eller så finnes en annen forklaring.

Vannet i hydrolysen (likning 4.1) kan potensielt komme fra flere kilder. For eksempel ufullstendig tørking av saltene eller urenheter i gassene som er benyttet. Det kan også finnes vannresten på innsiden av reaktoren, dette burde dog tørke i løpet av oppvarming og bobling av smelten før forsøksstart. En annen mulig forklaring på vannet er at under tørking av $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kan det dannes kalsiumhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Dette kan igjen reagere med SO_2 etter likning 4.2 eller CO_2 etter likning 4.3 for å tilføre vannet til hydrolyse og produksjon av HCl (likning 4.1).



Dette virker dog usannsynlig, da eventuell $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dekomponerer etter likning 4.4



under tørkeprosessen gjengitt i figur 3.1 eller i boblingen av saltblandingen i over 10 timer.

En annen forklaring eller delvis forklaring kan være reaktivitet mellom SO_2 og nikkel (Ni). Både gassrøret og digelen saltet holdes i er laget av nikkel. Reaktivitet mellom SO_2 og Ni er studert tidligere og SO_2 viser relativt høy reaktivitet med Ni i forhold til andre metaller [103, 104]. Det er ikke observert unormalt mye oksidering på digelen under forsøket uten sorbent, men generelt mer oksidering under arbeidet med denne oppgaven i forhold til arbeidet våren 2017 [105]. Dersom det viser seg at reaktivitet med Ni forekommer, kan det forklare at flere gassrør har knukket i løpet av forsøksperioden, og at digler har sprukket etter få forsøk.

Selv om forklaringene på anomalien presentert over kan være sannsynlig, kan det ikke utelukkes at reaksjoner mellom saltene CaCl_2 og CaF_2 forekommer. For å undersøke reaktivitet med metaller (særlig nikkel) blir også blindforsøk uten salt gjennomført.

4.4.2 Blindforsøk uten salt

Blindforsøk uten salt med brukt utstyr

Det mistenkes at det er spormengder av CaO som forårsaker lave, men tilstedeværende SO₂-målinger i forsøket uten sorbent i saltet. Det er dog ikke sikkert at dette er hele forklaringen. Derfor er det nyttig å se om et forsøk helt uten salt også gir lavere SO₂-målinger enn forventet. I tillegg ble avgassen ført utenom reaktor og gjennom det elektrostatiske filteret for se om dette gav påvirkning, avgassen ble også testet direkte i FTIR. Altså ble tre forskjellige ruter for gassen benyttet:

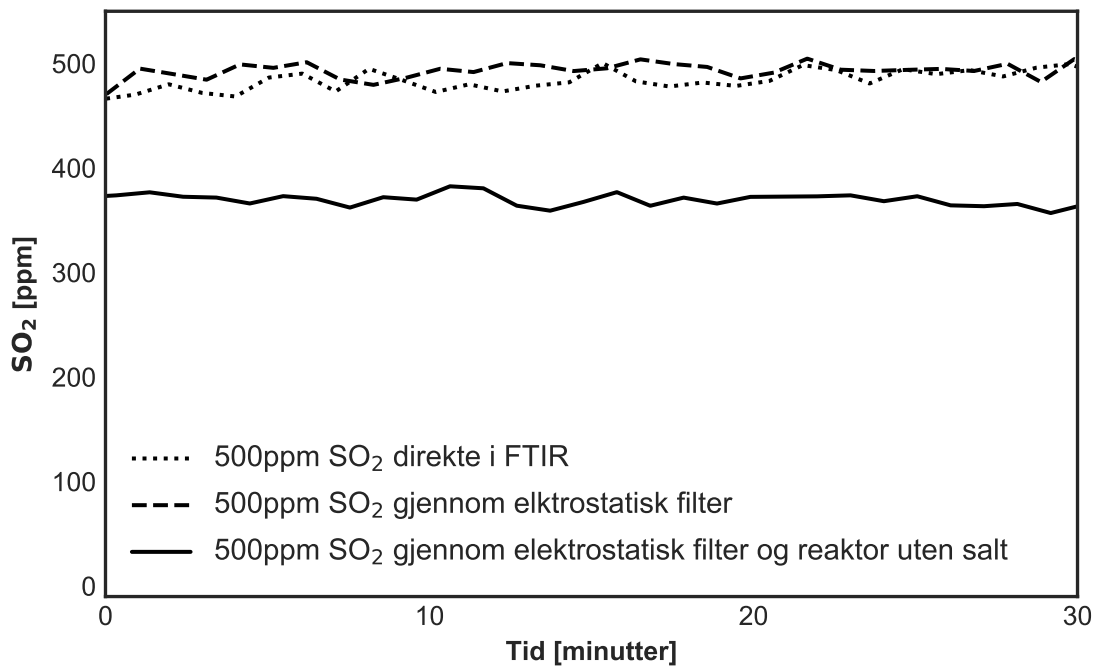
1. Direkte i FTIR.
2. Gjennom elektrostatisk filter og FTIR.
3. Gjennom elektrostatisk filter, FTIR og gjennom varm reaktor på 800°C uten salt.

Avgassen som ble testet inneholdt ~97% N₂, 3% O₂ og 500ppm SO₂. Termoelement ble ikke benyttet, for å unngå ekstra kontaminering. Temperaturen ble innstilt til det som av erfaring gav 800°C i reaktoren.

Som forventet viste direkte målinger i FTIR ca 500ppm SO₂, det samme var resultatet når gassen også ble ført gjennom det elektrostatiske filteret. Når gassen ble ført gjennom en varm reaktor uten salt, steg SO₂-nivåene over ca 2 timer til 300ppm deretter sakte til omtrent 380ppm etter noen timer. De tre kjøringene er plottet under stabil tilstand i figur 4.8. Der kommer det tydelig frem at noe SO₂ reagerer i reaktoren, selv uten salt tilstede.

Under dette forsøket viste det seg også at det ble dannet HCl, det tyder på at små rester av salt og vann var tilstede. Vannet burde være fullstendig tørket bort, da systemet stod i ca 24t med en N₂-flow på ca 0,1 liter per minutt på 900°C. Det kan hende at små rester av salter var tilstede på nikkedigelen eller reaktoren av rustfritt stål. Deler av disse restene kan ha vært Ca(OH)₂ og dermed kan reaksjonene i likning 4.2 og 4.1 forekomme, eller vannet kan komme fra andre kilder nevnt tidligere. Hvis dette er tilfelle kan det også her produseres CaO i tillegg til eventuelle CaO-rester.

Det kan også tenkes at SO₂ reagerer direkte med vann eller oksygen og danner forskjellige svovelsyrer eller SO_x-gasser. Disse vil ikke bli målt i FTIR-spektrometeret. Reaksjoner mellom SO₂ og metallene kan også forekomme ved 800°C og partialtrykkene av SO₂ og O₂ som brukes [103]. For å isolere effekten mer nøyaktig utføres et forsøk til med helt nytt utstyr, slik at saltrester ikke påvirker resultatet.



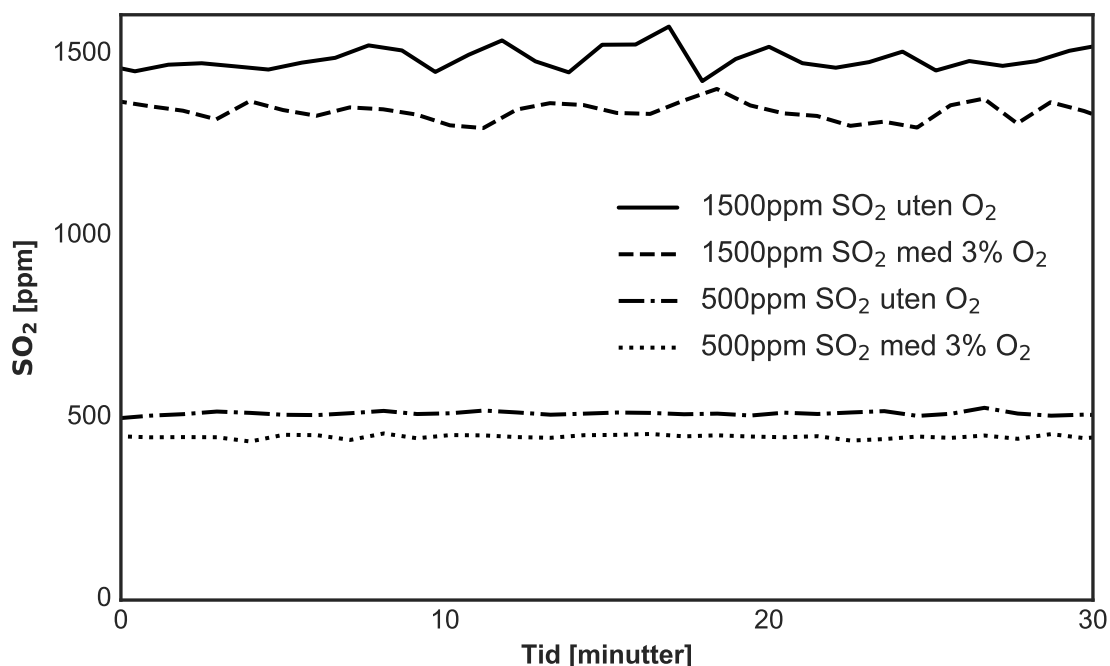
Figur 4.8 – Blindforsøk uten salt med brukt utstyr. Målinger gjennom elektrostatisk filter og direkte i FTIR viser ca 500ppm som forventet. Når avgassen går gjennom reaktoren viser FTIR ca 380ppm SO₂.

Blindforsøk uten salt med nytt utstyr

I forsøket med salt uten sorbent og i forsøket uten salt ble det målt SO₂-nivåer langt under forventet verdi, henholdsvis omtrent 30% og 76% av SO₂ tilført. Deler av dette kan forklares ved rester av CaO eller tilført CaO via hydrolyse, men det er ønskelig å kunne spesifisere enda nærmere, hvis det er mulig. Fra litteraturen om reaktivitet mellom SO₂, O₂ og Ni kan det virke sannsynlig at reaksjoner mellom disse forekommer ved 800°C og aktuelle partialtrykk av SO₂ og O₂ [103]. For å unngå mulig kontaminering fra saltrester ble ny reaktor, nikkeldigel og gassrør benyttet under dette forsøket.

Det ble benyttet 3 nivåer av SO₂ i dette forsøket, 500ppm, 1500ppm og 3000ppm. Alle nivåene ble testet med og uten O₂ tilstede. Kjøringene med 500ppm og 1500ppm viste tydelig forskjell mellom å ha O₂ i gassen og ikke, dette kommer frem i figur 4.9, der perioder med stabil tilstand over 30 minutter er plottet. Kjøringen med 3000ppm viste samme mønster, men målingene varierte med flere hundre ppm per måling, så dataene regnes som unøyaktige. Under den første kjøringen av 500ppm tok det omtrent 3 timer før den stabiliserte seg på nivået i figur 4.9 (det var stabilitetsproblemer med masseflowkontrolleren til SO₂ i denne perioden, men ikke senere i forsøket). Ved 1500ppm stabiliserte målingene seg etter få minutter. I følge formel 3.6 er det statistisk forskjell mellom snittene med og uten O₂, med p-verdier på $5,5 \cdot 10^{-51}$

og $4,0 \cdot 10^{-25}$. P-verdiene er altså forsvinnende små, hvilket betyr at snittene er forskjellig.



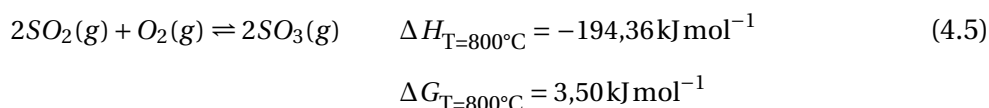
Figur 4.9 – Blindforsøk uten salt med nytt utstyr. Avgassene med bare SO₂ og nitrogen viser forventede verdier ut, men med oksygen gikk det målte nivået av SO₂ ned. Grafen viser 30 minutter med stabil tilstand. Total strømming var lik i alle kjøringene.

Det er statistisk forskjell mellom kjøringene med O₂ og de uten, i kjøringene uten O₂ ser det ikke ut som om noe SO₂ bli tatt opp i reaktoren. Altså inngår O₂ i reaksjonen eller fungerer som en katalysator. Man kan tenke seg i noen muligheter på hva som forekommer:

- SO₂ reagerer med O₂ eller vannrester.
- SO₂ reagerer med O₂ og Ni.
- SO₂ reagerer med O₂ og rustfritt stål.

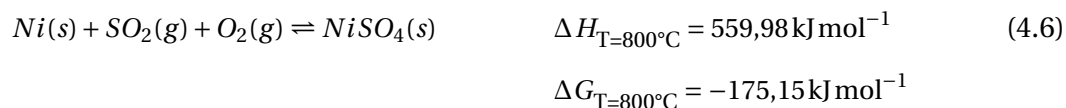
En kombinasjon av disse kan også være forklaringen.

En mulig reaksjon mellom O₂ og SO₂ er følgende:

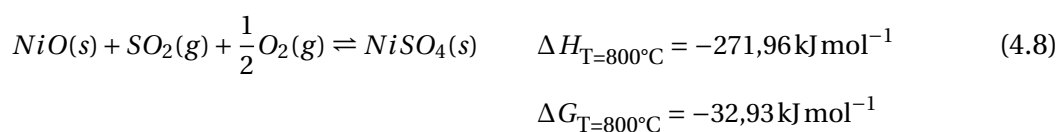
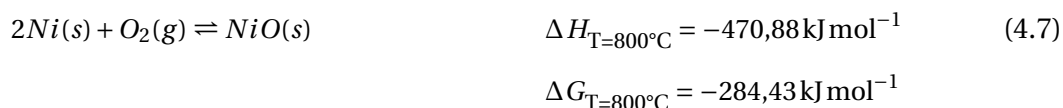


Produktet av likning 4.5, SO₃, vil ikke måles av FTIR. Denne reaksjonen er ikke termodynamisk favorisert, men kan forekomme. Det ble målt lite eller ingen HCl under disse forsøkene, så vann var nok ikke tilstede. Derfor virker det ikke sannsynlig at SO₂ og O₂ reagerer direkte med hverandre, men en sterk konklusjon kan ikke trekkes med tilgjengelig data.

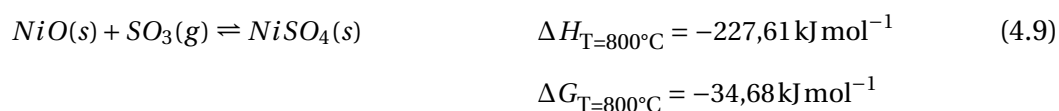
I følge litteraturen på korrosjon av Ni, virker det mer sannsynlig at SO₂ reagerer med Ni. Det finnes mange reaksjoner som kan være aktuelle i systemet, men siden O₂ virker essensiell utelukkes mange. Fra figur 17 i Kofstad og Akesson [103] ser NiSO₄ ut til å være en stabilt produkt ved de aktuelle partialtrykkene og temperaturen i reaktoren. Det er flere reaksjonsveier hit, eksempelvis direkte via reaksjon 4.6



Det kan også forkomme via nikkeloksid (NiO), NiO er det ved inspeksjon helt tydelig at er tilstede ved sin karakteristiske grønne farge. Reaksjonene blir da som følger:

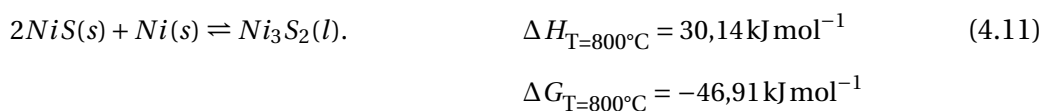
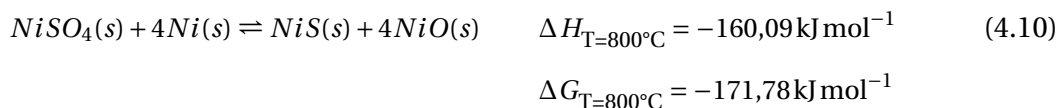


I tillegg, dersom det dannes noe SO₃, kan



også forekomme.

I laget med NiSO₄ kan det i følge Kofstad og Akesson forkomme flytende Ni-S forbindelser, som vil destabilisere og slite på Ni og NiO. En av disse Ni-S-forbildelsene er Ni₃S₂ i følge Lillerud et al. [106] og Hafland og Kofstad [107]. Dette kan dannes via reaksjonene 4.10 og 4.11



Ut i fra oppsettet og resultatene over er det vanskelig å si om reaksjonene mellom Ni, SO₂ og O₂ faktisk forekommer for å danne N₃S₂ og NiSO₄. Det er tydelig at NiO er dannet i alle tidligere forsøk som er gjennomført. I blindforsøket uten salt med nytt utstyr er det ikke observert store mengder NiO, men total mengde SO₂ gjennom forsøket har heller ikke vært stort. Dersom reaksjonene over har forkommet under tidligere forsøk ville det ha forklart noen observasjoner gjort under forsøksperioden:

- Unormalt mange gassrør og nikkeldigler har blitt ødelagt. [108, 109]
- Unormalt mye oksidasjon på diglene i form av NiO. [105]
- Vanndråper på reaktorene når de har stått i romtemperatur. Tidligere er det antatt at dråpne kommer fra rester av CaCl₂, men NiSO₄ er også hygroskopisk.

Dersom reaktiviteten mellom Ni og SO₂ er stor, bør alternative materialer vurderes i fremtidige forsøk med SO₂ eller eventuell oppskalering av CCMS. I gassturbiner, der varm avgass med SO₂ og O₂ kan reagere med metaller, brukes ofte superlegeringer av nikkel [110]. Disse er dopet med andre metaller som krom, aluminium eller titan som gir økt korrosjonsresistens, legeringer med jern, silisium eller mangan viser også korrosjonsresistens [111]. Det kan også hjelpe å bruke nikkel med mindre renhet [112].

Rustfritt stål, som reaktoren er laget av, er også et metall utsatt for varme avgasser med SO₂ og O₂ i forskjellige industrier, og derfor studerte tidligere. I forsøket uten salt med nytt utstyr ble det observert korndannelser på reaktoren, dette kan både være fra sulfatering eller oksidering. I følge Tjokro et al. [113] kan svovel danne forbindelser med jern, krom og andre metaller i rustfritt stål. Dersom det er fukt tilstede forkommer mer sulfatering, og i de to første blindforsøkene har det sannsynligvis vært vanndamp tilstede, da HCl har blitt målt under disse. Det kan ikke utelukkes at det er dette som er forklaringen på manglende SO₂ i avgassen.

Dersom metallene inngår i reaksjonen med SO₂ vil dette kunne forklare at målt SO₂ stiger før det stabiliseres. Da kan SO₂ ha reagert med det øverste monolaget i metallene og etterhvert forkommer reaksjonene via diffusjon gjennom et sjikt. [108]

Om man antar at CaO ikke spilte noe stor rolle under blindforsøkene, må metallet ha reagert relativt mye. Siden saltsmelten er katalytisk [108], kan salt eller saltrester bidra indirekte til økte reaksjoner med metall. Det vil kunne forklare forskjellen mellom blindforsøkene, uten at CaO er en viktig faktor i seg selv.

For å avslutte diskusjonen om blindforsøkene, virker det som om ikke *bare* CaO/CaCO₃ reagerer med SO₂ i prosessen. Små mengder av CaO/CaCO₃ kan bare forklare deler av de lave SO₂-målingene i blindforsøkene. Reaksjoner med andre kjemiske forbindelser enn CaO/CaCO₃ vil sannsynligvis være mer prominent dersom det er fuktighet tilstede, slik det nok var i de to første blindforsøkene. Dette kan være med på å forklare manglende SO₂ i de forsøkene. I det tredje blindforsøket, med helt nytt utstyr, ser det ut til at O₂ er den bestemmende faktoren for om reaksjoner med SO₂ forekommer. Det er vanskelig å peke ut akkurat hvilken reaksjon som forekommer med resultatene og utstyret tilgjengelig, men både reaksjoner med O₂ direkte, Ni eller stålet kan være del av denne forklaringen.

4.5 Andre analyser

I delkapitlene over er hovedresultatene fra forsøkene presentert, men fra data hentet inn gjennom forsøksperioden er det mulig å se nærmere på andre egenskaper til smelten. Dette kan være interessant som grunnlag for videre arbeid og for å underbygge tidligere funn.

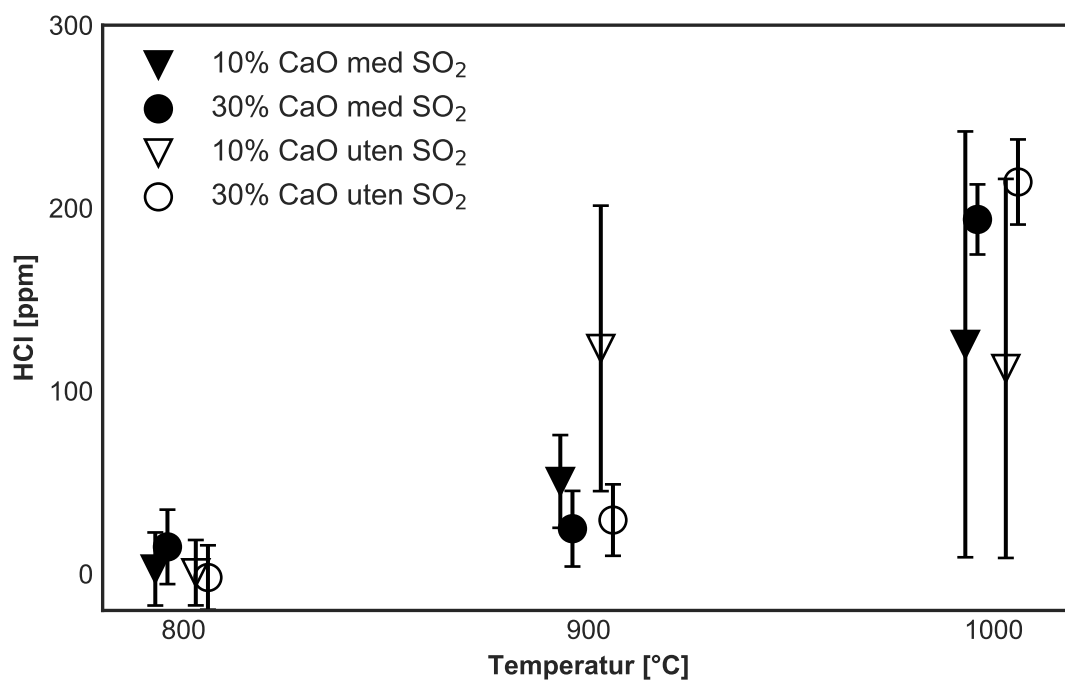
4.5.1 Dannelse av HCl

Hydrolyse og dannelse av HCl og HF i CCMS ble studert våren 2017 [68, 80]. Hovedresultatet var at smelten stabiliseres av CaO-innhold og lavere temperatur. Selv om dette ikke har vært et fokusområde under dette arbeidet er data for målt HCl ut av reaktoren i sulfateringsforsøkene med CaO plottet i figur 4.10. Sammenhengen med temperatur blir funnet her (økt temperatur, økt HCl), men det kommer ikke frem et tydelig mønster når det gjelder CaO innhold. Heller ikke om det var SO₂ i gassen ser ut til å innvirke. I utgangspunktet har det ikke vært vann tilstede i avgassen eller smelten, men som presentert i delkapittel 4.4 kan vann ha vært tilstede.

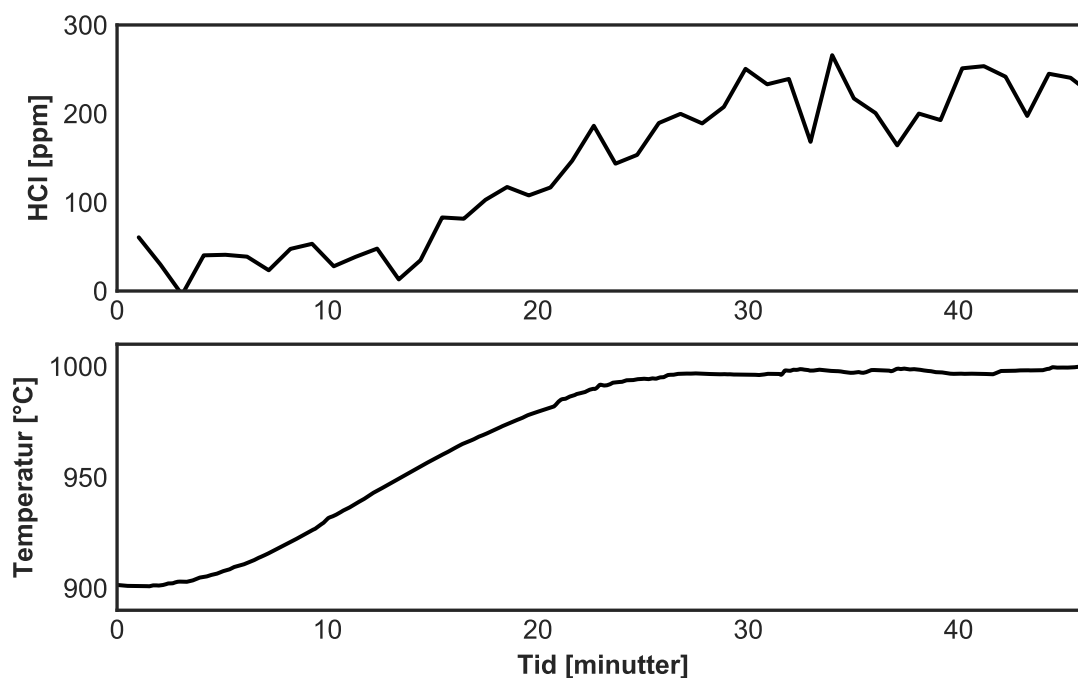
I studien gjennomført våren 2017 var det et tydelig mønster at økt CaO innhold hemmer hydrolyse [68]. CaO-innholdene benyttet den gangen var 0, 5 og 10% CaO. I denne forsøksperioden ser det ikke ut til å være det samme mønsteret mellom 10 og 30%. Det kan derfor tenkes at den stabiliserende effekten avtar etter 10% CaO innhold, slik Hansen stiller spørsmål om i sin konklusjon. Dette må dog studeres nærmere for å kunne trekke konklusjoner.

Det kommer også tydelig frem under oppvarming fra 900 til 1000 grader under forsøket med 30% CaO at HCl øker ved økt temperatur. I figur 4.11 er det tydelig at temperaturen i den nederste grafen leder på økningen av HCl. Etterslepet kommer nok fra treghet i systemet og at FTIR bare måler rundt en gang per minutt. Under forsøkene med CaCO₃ ble generelt lite HCl målt, da disse forsøkene var gjennomført på lavere temperaturer. Lite eller ingen HF er målt under denne forsøksperioden.

I resultatene fra Viktorjia Tomkutes doktorgradsavhandling fra 2013 var det målt relativt høye nivåer av HCl som ikke kunne forklares på en god måte. Det ble av Tomkute foreslått at vannet, som må til for hydrolyse og dannelse av HCl, kunne komme fra urenheter i avgassene og fra slangene benyttet i forsøkene. I Maria Hansens masteroppgave fra 2017 foreslås det heller at ufullstendig tørking av saltene er årsaken. En tredje forklaring kan være at det dannes Ca(OH)₂ under tørking av CaCl₂·H₂O, men som nevnt over virker også dette usannsynlig.



Figur 4.10 – HCl-innhold i avgassen målt ut av reaktor under forsøk av indirekte sulfatering med CaO. Hvert punkt representerer et gjennomsnitt over minimum 30 minutter.

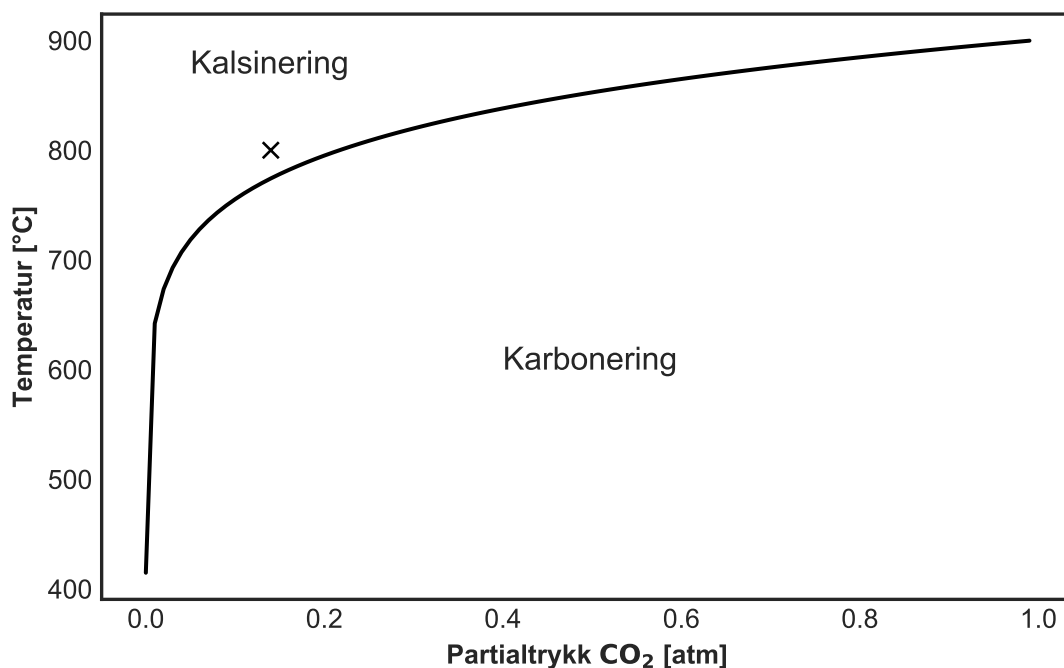


Figur 4.11 – HCl-nivåer under oppvarming i sulfateringsforsøket med 30% CaO. Øverst er målte verdier av HCl vist og nederst er temperaturforløpet mellom 900 og 1000°C vist. Det var ikke SO₂ tilstede i avgassen under oppvarmingen, bare 97% N₂ og 3% O₂.

4.5.2 Karbonfangst ved høy temperatur

I planleggingen av forsøkene har det forkommet en logisk brist, men denne har bidratt til større innsikt i hvordan CCMS fungerer. Under sulfateringsforsøk med CaCO_3 ble temperaturen holdt godt under likevektstemperaturen på 775°C for å unngå kalsinering. Karbonfangstforsøkene derimot, ble gjennomført på 800 grader, altså over likevektstemperaturen. Begge forsøkene benyttet 14% CO_2 i avgassen, etter teorien for konvensjonell kalsiumlooping burde ikke karbonfangst forekomme på 800°C .

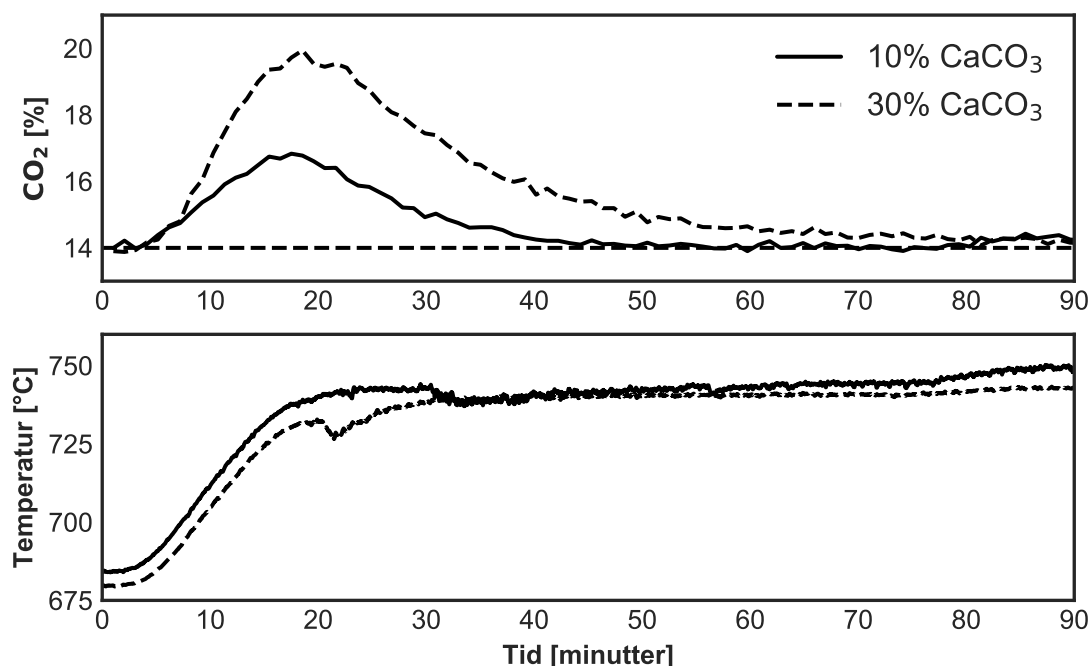
I figur 4.12 er arbeidspunktet for karbonfangsten gjennomført i forsøkene markert med ett kryss. I konvensjonell kalsiumlooping vil ikke fangst over streken være mulig, da likevekten (likning 2.6) vil gå mot venstre. Dette henter til at likevekten for CCMS (likning 2.14) har andre aktivitetskoeffisienter og kanskje annen likevektskonstant parallellen i fast fase. Sannsynlig er det CaO sin aktivitetskoeffisient som er høyere enn 1. Dette ble også funnet i studien av CCMS fra 2017, i tillegg er høye aktivitetskoeffisienter til CaO målt i andre saltblandinger basert på CaCl_2 [80, 114]. I neste delkapittel vil aktivitetskoeffisientene sees nærmere på.



Figur 4.12 – Linjen er representert likevektstemperaturen til CO_2 i fastfase CaL (likning 2.6), over denne linjen vil reaksjonen gå mot venstre, altså det motsatt av karbonfangst. Krysset markerer arbeidspunktet under karbonfangstforsøkene gjort i denne oppgaven.

4.5.3 Estimering av aktivitetskoeffisienter og konsentrasjoner

Under oppvarmingen mellom 680°C og 750°C i forsøkene av direkte sulfatering med CaCO₃ ble det observert midlertidig høyere CO₂-nivåer enn forventet. I figur 4.13 er økningen i CO₂ og temperaturforløp i 2 av forsøkene plottet. Økningen i CO₂ kommer av at likevekten 2.14 flytter seg mot venstre ved oppvarming, altså blir det mer CaO og CO₂. CaO blir antageligvis værende i smelten, mens CO₂ blir med avgassen og denne økningen måles. Ved å legge sammen arealet over 14% CO₂ finner man at det måles 0,635g og 2,10g ekstra CO₂ ved henholdsvis 10% og 30% CaCO₃. Intuitivt er det å forvente at det kommer omtrent 3 ganger så mye ekstra CO₂ under 30% forsøket og den målte verdien er 3,3.



Figur 4.13 – I sulfateringsforsøkene med CaCO₃ ble det observert en midlertidig økning i CO₂-nivåer målt av FTIR. Denne toppen under et av 10% forsøkene og 30% forsøket er plottet over, samt temperaturstigningen i samme tidsperiode. Arealet under det største økningen av CO₂ er 3,3 ganger større enn den minste.

Det antas at for hvert ekstra mol CO₂ som måles, tilføres smelten et mol CaO. Da er det ved numeriske metoder mulig å ekstrahere nyttig informasjon om smelten. Det antas startverdier for aktivitetskoeffisientene til CaO og CaCO₃ lik 1, samt at startkonsentrasjon av CaO var lik verdien ville vært i fastfasesystemet. Disse startkonsentrasjonene er beregnet til 0,01779 i 10% forsøket og 0,0503 i 30% forsøket. Tilsatt mengde CaCO₃ er i andel mol 0,09885 ved 10% og 0,306 ved 30%. For å ha aktuell formelen hendig, gjentas 3.2 her:

$$K = \frac{\gamma_{CaCO_3}[CaCO_3]}{\gamma_{CaO}[CaO] \cdot \gamma_{CO_2}P_{CO_2}} \quad (3.2 \text{ gjentatt})$$

I tabell 4.1 og 4.2 er variablene som antas konstante oppgitt. K-verdiene som er oppgitt viser til før oppvarming og etter oppvarming i de to forsøkene (senket skrift er målt temperatur i °C), mens $\Delta[\text{CaO}]$ er endringen i CaO konsentrasjon. Verdien er funnet ved å dele produsert CaO i mol på antall mol i smelten.

Hver iterasjon består av å først løse likning 3.2 for enten γ_{CaCO_3} eller γ_{CaO} for å finne verdien ved øverste temperatur. Første iterasjon for 10% forsøket blir som følger:

$$\gamma_{\text{CaCO}_3,10\%} = 10,26 \cdot \frac{(0,01179 + 0,0084116) \cdot 0,14}{(0,09885 - 0,0262)} = 0,5180$$

Deretter løses samme likning for $[\text{CaO}]$ ved laveste temperatur. I samme eksempel som over blir dette:

$$[\text{CaO}]_{684} = \frac{0,5180 \cdot (0,09885 - 0,01779)}{39,69 \cdot 0,14 \cdot 1} = 7,557 \cdot 10^{-3}$$

Disse verdiene benyttes i neste iterasjon der γ_{CaO} beregnes, samt en ny $[\text{CaO}]_{684}$. Det samme gjøres for 30% forsøket med sine respektive verdier. Etter få iterasjoner konvergerer verdiene, og etter 8 iterasjoner endres verdiene meget lite. De stedene der $[\text{CaCO}_3]$ inngår trekkes beregnet verdi av $[\text{CaO}]$ fra, siden hver mol $[\text{CaO}]$ kommer fra CaCO_3 .

En oversikt over alle 8 iterasjoner er gitt i tabell A.3 i Vedlegg. Resultatene fra iterasjonene tilsier at startkonsentrasjonen til CaO i begge smeltene er mye lavere enn i fastfasesystemet. De beregnes til $3,33 \cdot 10^{-3}$ og $8,62 \cdot 10^{-3}$, dette er omtrent 6 ganger så lite som i fast fase. I fastfaseutregningene er det antatt aktivitetskoeffisienter lik 1.

Tabell 4.1 – Verdier som antas konstante under beregninger av konsentrasjoner og aktivitetskoeffisienter 10% CaCO_3 forsøket.

Variabel	Verdi
K_{684}	39,69
K_{749}	10,26
$\Delta[\text{CaO}]$	0,0084116mol

Tabell 4.2 – Verdier som antas konstante under beregninger av konsentrasjoner og aktivitetskoeffisienter i 30% CaCO_3 forsøket.

Variabel	Verdi
K_{680}	43,41
K_{743}	11,54
$\Delta[\text{CaO}]$	0,021541mol

Absoluttverdien til aktivitetskoeffisientene kunne ikke bestemmes fra informasjonen tilgjengelig, men forholdet mellom de var cirka 5,2 ved 10% CaCO_3 og cirka 5,7 ved 30% CaCO_3 , CaO hadde høyest aktivitetskoeffisient. Dersom man antar at aktivitetskoeffisienten til CaCO_3 er 1, vil altså aktivitetskoeffisienten til CaO være omtrent 5. Dette er i tråd med tall fra studien av CCMS fra 2017 [80], der den estimeres til cirka 3 og 5. I en annen studie av saltmelter der smeltene bestod av CaCl_2-x ($x = 0, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2$ og LiCl) og CaO , ble aktivitetskoeffisienten til CaO i ren CaCl_2 estimert til mellom 3 og 4. I blandinger var den langt høyere, opp mot 20 i noen tilfeller. En estimering av aktivitetskoeffisienten til 5 er altså i området man kan forvente, men det er naturligvis store usikkerhetsmomenter tilstede og aktivitetskoeffisienten er avhengig av temperatur og konsentrasjon.

4.6 Diskusjon

Resultatene fra hoveddelen av forsøkene var i stor grad som var forventet på forhånd. Hypotesen om at saltsmelten var svært effektiv til sulfatering og at SO_2 vil ta plassen til CO_2 under karbonfangst er i stor grad bekreftet. Når avgassen ble ført gjennom en saltsmelte med CaO eller CaCO_3 ble det ikke målt noe SO_2 ut av smelten. Under forsøkene med CaCO_3 var det forventet å se en stigning i CO_2 -nivå på 0,5% og dette ble observert. I karbonfangstforsøkene var det tydelig at SO_2 påvirket karbonfangsten negativt, samtidig var sulfateringen svært effektiv også ved lavere nivåer av SO_2 mens karbonering pågikk.

I den originale planen for forsøkene i denne oppgaven skulle blindforsøkene gjøres først, altså forsøk uten sorbent og eventuelt uten salt. Det viste seg at den laveste strømmingen mulig med utstyret tilgjengelig på starten var rundt 0,5% SO_2 og at FTIR ikke gav stabile målinger av dette. Det ble derfor kjøpt en ny masseflowkontroller til lavere strømming, og på grunn av leveringstiden måtte andre forsøk gjennomføres først.

I blindforsøket med salt uten sorbent ble det målt mye lavere SO_2 ut av smelten enn det som ble tilført. Det var muligens på grunn av en del rester av CaO på termoelementet og i tillegg forekom hydrolyse som tilfører ny CaO . Dette kan forklare en del av differansen, men kanskje ikke hele. Derfor ble det gjennomført blindforsøk uten salt også.

Under det første forsøket uten salt ble det benyttet brukt utstyr, det kan altså ha vært noe saltrester på det. Også her viste målingene lavere SO_2 enn forventet, men relativt sett høyere enn når CaCl_2 og CaF_2 også var tilstede. I det andre forsøket uten salt ble helt ny reaktor, digel og gassrør benyttet, for å hindre kontaminering av salter. Også her var de målte SO_2 -nivåene lavere enn forventet. Dette kommer sannsynligvis fra reaksjoner med gassrøret av nikkel, konstruksjonsmaterialet i reaktoren eller direkte med oksygen, oksygen måtte være tilstede for å se det lave SO_2 -nivået.

Selv om noe av SO_2 et kan ha reagert med metallene eller oksygenet, er resultatene i sulfateringsforsøkene sannsynligvis på grunn av reaksjoner med CaO eller CaCO_3 . Under forsøkene med CaCO_3 og karbonfangst var de økte CO_2 -nivåene et tydelig tegn på at direkte sulfatering (likning 2.8) forekom. Da er det nærliggende å tenke at indirekte sulfatering også forekom.

Eventuelle reaksjoner med metallene eller oksygen regnes som en feilkilde til forsøkene. Dette gjelder særlig for gassrøret da gassen kommer i kontakt med dette før smelta. I tillegg kan de slitte speilene i FTIR bidra til at målingene er unøyaktige. Under tørking av $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ble det observert noe variasjon i vekttap, dette er nok en mulig feilkilde. Som i alt praktisk arbeid kan menneskelige feil forkomme underveis og er derfor enda en mulig feilkilde.

Som i studien fra 2017 av hydrolyse i smelten ser produksjon av HCl ut til å være avhengig av temperatur, men avhengighet av CaO-nivåer over 10% ble ikke indikert under disse forsøkene. Konkrete indikasjoner på at aktivetskoeffisienten til CaO i saltsmelten er høy kommer også frem i resultatene. En høy aktivetskoeffisient sammenfaller med den raske kinetikken som er påvist tidligere [23]. Under antagelse om at aktivetskoeffisienten til CaCO_3 er 1 vil CaO kunne ha en aktivetskoeffisient på omtrent 5, men det er store usikkerheter knyttet til dette tallet. Den høye aktivetskoeffisienten muliggjør karbonfangst på høyere temperatur enn i fast fase. I denne oppgaven ble 800°C benyttet, mot normalt 650°C i fast fase. En mindre temperatursving mellom kalsinering og karbonering i syklisk karbonfangst kan være en fordel når det kommer til energiforbruk og materialvalg som ikke trenger å tåle store temperatursvingninger.

I denne oppgaven er det vist at CCMS er svært effektiv til å innfange SO_2 (~100%) og kan derfor betraktes som en potensiell teknologi for røykgassavsvovling (FGD). I et større anlegg vil det være naturlig å vurdere rensing av SO_2 og CO_2 i samme steg. Dette kan gi besparelser i materialer, men krever at CaSO_4 håndteres på en god måte. En mulighet for dette kan være å ta ut en del av smelten for å fjerne CaSO_4 fra denne [108]. Dette kan gjøres ved oppvarming, men kanskje mer effektivt i kombinasjon med kjemiske reaksjoner [115, 116].

Et annet oppsett kan være at røykgassen avsvovles før CCMS. Fortsatt vil nok *noe* SO_2 følge med avgassen og reagere med smelten. På den måten vil ingen eller meget lite SO_2 slippe ut i et slikt oppsett.

For å kunne oppskalere CCMS bør reaktivitet med reelle avgasser være utforsket. Etter forsøkene i denne masteroppgaven, samt oppgaven fra våren 2017, nærmer dette punktet seg. Nå når N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 og O_2 er testet vil en faktisk avgass være et naturlig neste steg. Dersom dette gjennomføres bør avgassen analyseres med FTIR som tidligere, i tillegg bør det tas prøver av saltet for analyse. Dette vil kunne gi stor innsikt slik at man er bedre rustet for oppskalering.

5. Konklusjon

Karbonfangst i saltsmelter (CCMS) er en ny, lovende karbonfangstteknologi. Den har tidligere vist gode egenskaper for karbonfangst i simulerte avgasser med karbondioksid (CO_2) og nitrogen (N_2). For å ta CCMS fra lab skala til større prosjekter må flere deler av reelle avgasser utforskes. Tidligere er vanndamp (H_2O) undersøkt, og i denne oppgaven er fokuset rettet mot svoveldioksid (SO_2), i tillegg vil oksygen (O_2) være tilstede i avgassen. Hypotesen er at SO_2 vil bli innfanget i smelten ved indirekte sulfatering av CaO og direkte sulfatering av CaCO_3 , samt at at SO_2 vil senke effektiviteten til karbonfangst.

Indirekte sulfatering er testet ved 10%, 27% og 30% CaO i eutektisk $\text{CaCl}_2/\text{CaF}_2$ ved 800°C , 900°C og 1000°C med en avgass bestående av 0% eller 0,5% SO_2 , 3% O_2 og resten N_2 . For å teste direkte sulfatering av CaCO_3 ble 10% og 30% benyttet, forsøkene ble utført ved 680°C og 750°C og avgassen bestod av 0% eller 0,5% SO_2 , 3% O_2 , 14% CO_2 og resten N_2 . De lave temperaturene og CO_2 i avgassen måtte brukes for å unngå uønsket kalsinering av CaCO_3 . Alle avgassene hadde samme total volumstrømning.

Det ble vist meget effektiv (~100%) direkte og indirekte sulfatering i saltsmelten, ingen SO_2 ble målt ut av smelten. Dette resultatet var uavhengig av temperatur og innhold av CaO eller CaCO_3 . Sulfateringsreaksjonene ser ut til å være så effektive at selv små mengder CaO i blindforsøkene innfanger endel SO_2 . De små mengdene CaO kan komme fra rester på utstyret eller som et produkt av hydrolyse i smelten. Under blindforsøk uten salt med nytt utstyr (altså uten saltrester) ble det også målt noe lavere nivå av SO_2 enn forventet, dette indikerer at SO_2 reagerer direkte med O_2 , med O_2 og nikkel (Ni) eller med O_2 og rustfritt stål. De lave SO_2 -målingene forekom bare når O_2 var tilstede i avgassen.

Karbonfangstforsøkene ble utført i 10% CaO ved 800°C med 14% CO₂, 3% O₂, varierende mengde SO₂ og resten N₂. SO₂-nivåene som ble benyttet gikk fra ingen SO₂ til 0,05%, 0,3% og 0,5%. I disse forsøkene ble karbonfangsten hemmet i henhold til nivå av SO₂ i gassen. SO₂et tok tilsynelatende plassen til CO₂ og ser ut til å bruke opp sorbenten som blir utilgjengelig for karbonering. I tillegg forkom det direkte sulfatering etter at CaO var omgjort til CaCO₃.

Under karbonfangstforsøkene ble det vist at CCMS har en annen likevektstemperatur enn i fast fase, da karbonfangst ble gjennomført over likevektstemperaturen til fastfasesystemet. Ut ifra egne beregninger, samt resultater fra fjorårets CCMS-studie og en annen studie av CaO i saltsmelter, ser det ut til at aktivitetskoeffisienten til CaO er høy saltsmelten. Under antagelse om at aktivitetskoeffisienten til CaCO₃ er 1, vil aktivitetskoeffisienten til CaO være rundt 5. Resultatet fra fjorårets CCMS-studie om at hydrolyse er temperaturavhengig ble også indikert, men CaO-innhold på 10% og 30% CaO viser liten forskjell i hydrolyse. I blindforsøket med salt uten sorbent var det mye hydrolyse i forhold til forsøk med sorbent i smelten, så det er tydelig at sorbent tilstede stabiliserer smelten.

Ved å forstå hvordan SO₂ påvirker CCMS kan videre utvikling gjøres på bedre grunnlag. Ett alternativ for et anlegg i større skala er å rense avgassen for både SO₂ og CO₂ i samme prosess. Da vil man ha materialbesparelser siden det ikke trengs et eget trinn for røykgassavsvovling, men resulterende CaSO₄ i smelten må håndteres. Et annet alternativ er utføre røykgassavsvovling før et CCMS-trinn, da vil kontamineringen av smelten være mindre. Eventuelle reaksjoner med materialene i konstruksjonen må tilpasses avgassene. Etter resultatene i denne oppgaven ser det ut til at SO₂ og O₂ sammen kan reagerer med konstruksjonsmaterialene benyttet under forsøkene.

Til videre arbeid er det flere spennende spørsmål som kan bli besvart. Det er nærliggende å utføre forsøk med faktiske reelle avgasser, siden såpass mange av enkeltelementene er testet. Om mulig burde flere sykluser gjennomføres for å undersøke eventuelt fall i bæreevne. I et slik forsøk bør avgassen fortsatt analyseres av FTIR, men det bør også tas prøver av saltet for å se hva som dannes. Et annet interessant spørsmål er om CCMS kan brukes til karbonfangst direkte fra luft, slik det er antydnet i tidligere oppgaver [66]. Dette er mulig med den nye masseflowkontrolleren kjøpt inn til forsøkene med lav SO₂-strømning. Det er også interessant å se nærmere på aktiviteter og likevektstemperaturer i CCMS i forhold til fast fase, da det er sett indikasjoner på at forskjellen kan være stor. I tillegg vil utforskning av alternative saltsmelter for å benytte MgO istedetfor CaO i CCMS være interessant. Dette på grunn av det lave omslagspunktet som gjør materialvalg enklere og kanskje prosessen mer energieffektiv.

Referanseliste

- [1] Arrhenius, P. S. (1896). «XXXI. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground». I: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 41.251, s. 237–276. DOI: 10.1080/14786449608620846.
- [2] Jakobsen, S. K.I. U. (2017). «Parisavtalen». I: *Store norske leksikon*. Hentet 11. juni 2018. ISSN: 2464-1480. URL: <https://snl.no/Parisavtalen>.
- [3] Meyer, L. et al. (2014). *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Red. av Pachauri, R. K. og Meyer, L. A. Geneva, Switzerland. ISBN: 978-92-9169-143-2.
- [4] Hoesven, M. van der (2013). *Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage 2013*. International Energy Agency, IEA.
- [5] McCulloch, S. (2016). *20 years of Carbon Capture and Storage*. International Energy Agency, IEA.
- [6] Bui, M. et al. (2018). «Carbon capture and storage (CCS): the way forward». I: *Energy Environ. Sci.* S. –. DOI: 10.1039/C7EE02342A.
- [7] Cuffe, S. T. et al. (1964). «Air Pollutant Emissions from Coal-Fired Power Plants Report No. 1». I: *Journal of the Air Pollution Control Association* 14.9, s. 353–362. DOI: 10.1080/00022470.1964.10468295.
- [8] Courtemanche, B. og Levendis, Y. A. (1998). «A laboratory study on the NO, NO₂, SO₂, CO and CO₂ emissions from the combustion of pulverized coal, municipal waste plastics and tires». I: *Fuel* 77.3, s. 183–196. ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/S0016-2361(97)00191-9.
- [9] Prasad, D. et al. (2010). «Removal of sulphur dioxide from flue gases in thermal plants». I: 3, s. 328–334.

- [10] Ren, X. et al. (2017). «Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass». I: *Fuel* 188, s. 310–323. ISSN: 0016-2361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.017>.
- [11] Kazanc, F. et al. (2011). «Emissions of NO_x and SO₂ from Coals of Various Ranks, Bagasse, and Coal-Bagasse Blends Burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Environments.» I: *Energy & Fuels* 25.7, s. 2850–2861. DOI: 10.1021/ef200413u.
- [12] EPA (2001). *Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. Tekn. rapp. Environmental Protection Agency, EU. URL: <https://www.epa.ie/pubs/advice/brefs/cement.pdf>.
- [13] Xie, J. jun et al. (2007). «Emissions of SO₂, NO and N₂O in a circulating fluidized bed combustor during co-firing coal and biomass». I: *Journal of Environmental Sciences* 19.1, s. 109–116. ISSN: 1001-0742. DOI: 10.1016/S1001-0742(07)60018-7.
- [14] Namba, H. et al. (1998). «Electron beam treatment of lignite-burning flue gas with high concentrations of sulfur dioxide and water». I: *Radiation Physics and Chemistry* 53.6, s. 673–681. ISSN: 0969-806X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(97\)00098-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00098-4).
- [15] Jecht, D. U. (2004). *Flue Gas Analysis in Industry, Practical guide for Emission and Process Measurements*. Testo.
- [16] Miljødirektoratet (2016). *Plan for kalking av vassdrag i Noreg 2016–2021*. M-nummer: 488. Miljødirektoratet.
- [17] Aas, W. et al. (2017). *Monitoring of long-range transported air pollutants in Norway, Annual Report 2016*. NILU – Norsk institutt for luftforskning. ISBN: 978-82-425-2889-6.
- [18] Låg, M. et al. (2013). *Luftkvalitetskriterier. Virkninger av luftforurensning på helse*. Nasjonalt folkehelseinstitutt. ISBN: 978-82-8082-588-9.
- [19] Statistisk Sentralbyrå, SSB (2016b). *Utslipp av klimagasser, endelige tall 2016*.
- [20] Randers, J. (2006). *Et klimavennlig Norge*. NOU 2006: 18 11. Miljøverndepartementet. ISBN: 978-87-583-0902-1.
- [21] Tommila, M. (2017). *Energy Policies of IEA Countries - Norway 2017 Review*. International Energy Agency, IEA.
- [22] Størset, S. et al. (2018). *Industrielle muligheter og arbeidsplasser ved CO₂-håndtering i Norge*. Rapportnr 2018:0450. SINTEF. ISBN: 978-82-14-6887-0.
- [23] Nygård, H. S., Tomkute, V. og Olsen, E. (2017). «Kinetics of CO₂ Absorption by Calcium Looping in Molten Halide Salts». I: *Energy Procedia* 114. 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland, s. 250–258. ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1167.

- [24] Outotec Research Oy. *HSC Chemistry*. Versjon 6.12.
- [25] Benestad, R. et al. (2018). «Klimaendringer». I: *Store norske leksikon*. Hentet 11. juni 2018. ISSN: 2464-1480. URL: <https://snl.no/klimaendringer>.
- [26] Thaulow, H. (2017). «Forurensning». I: *Store norske leksikon*. Hentet 11. juni 2018. ISSN: 2464-1480. URL: <https://snl.no/forurensning>.
- [27] NASA News & Feature Releases (2018). *Long-Term Warming Trend Continued in 2017: NASA, NOAA*. NASA News Release 18-003.
- [28] Haraldsen, H. og Pedersen, B. (2017). «Karbondioksid». I: *Store norske leksikon*. Hentet 11. juni 2018. ISSN: 2464-1480. URL: <https://snl.no/karbondioksid>.
- [29] Borgnakke, C. og Sonntag, R. E. (2014). *Fundamentals of Thermodynamics*. 8. utg. Wiley. ISBN: 978-1-118-32177-5.
- [30] Earth System Research Laboratory (2018). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. Hentet 1. april 2018. URL: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html>.
- [31] Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Red. av Metz, B. et al. Cambridge, United Kingdom og New York, NY, USA: Cambridge University Press, Cambridge. ISBN: 13 978-0-521-86643-9.
- [32] Rayner-Canham, G. og Overton, T. (2013). *Descriptive Inorganic Chemistry*. Fifth edition. Kapittel 12 og 17. W. H. Freeman og Company. ISBN: 978-1-4292-2434-5.
- [33] Brimblecombe, P. (1976). «Attitudes and Responses Towards Air Pollution in Medieval England». I: *Journal of the Air Pollution Control Association* 26.10, s. 941–945. DOI: 10.1080/00022470.1976.10470341.
- [34] Smith, S. J. et al. (2011). «Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005». I: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.3, s. 1101–1116. DOI: 10.5194/acp-11-1101-2011.
- [35] Klimont, Z., J. Smith, S. og Cofala, J. (2013). «The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide, 2000-2011». I: 8.
- [36] Cozzi, L. og Priddle, R. (2016). *World Energy Outlook 2016 Special Report Energy and Air Pollution*. International Energy Agency, IEA.
- [37] Statistisk Sentralbyrå, SSB (2016a). *Utslipp av forsurende gasser og ozonforløpere, endelige tall 2016*.
- [38] Klima- og forurensningsdirektoratet, Klif. *Norge mindre surt*. 24.11.2009.
- [39] European Parliament and of the Council of the European Union (2010). *The Industrial Emissions Directive*. Directive 2010/75/EU on industrial emissions (integrated pollution prevention and control).

- [40] Transboundary Air Pollution (LRTAP), E. B. for the Convention on Long-range. *Parties to UNECE Air Pollution Convention approve new emission reduction commitments for main air pollutants by 2020*. 04.05.2012.
- [41] Miljøverndepartementet (2012). *Meld. St. 21 - Melding til Stortinget - Norsk klimapolitik*. Klimaforliket fra 2012.
- [42] Leung, D. Y., Caramanna, G. og Maroto-Valer, M. M. (2014). «An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies». I: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, s. 426–443. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [43] Boot-Handford, M. E. et al. (2014). «Carbon capture and storage update». I: *Energy Environ. Sci.* 7 (1), s. 130–189. DOI: 10.1039/C3EE42350F.
- [44] Lara-Gil, J. A., Senés-Guerrero, C. og Pacheco, A. (2016). «Cement flue gas as a potential source of nutrients during CO₂ mitigation by microalgae». I: *Algal Research* 17, s. 285–292. ISSN: 2211-9264. DOI: 10.1016/j.algal.2016.05.017.
- [45] Liang, Z. H. et al. (2015). «Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents». I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40. Special Issue commemorating the 10th year anniversary of the publication of the Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report on CO₂ Capture and Storage, s. 26–54. ISSN: 1750-5836. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.06.017.
- [46] Global CCS Institute (2017). *The Global Status of CCS: 2017*. Global CCS Institute.
- [47] MacDowell, N. et al. (2010). «An overview of CO₂ capture technologies». I: *Energy Environ. Sci.* 3 (11), s. 1645–1669. DOI: 10.1039/C004106H.
- [48] Blamey, J. et al. (2010). «The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture». I: *Progress in Energy and Combustion Science* 36.2, s. 260–279. ISSN: 0360-1285. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.10.001.
- [49] Safdarnejad, S. M., Hedengren, J. D. og Baxter, L. L. (2015). «Plant-level dynamic optimization of Cryogenic Carbon Capture with conventional and renewable power sources». I: *Applied Energy* 149, s. 354–366. ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.03.100.
- [50] Queiroz Fernandes Araújo, O. de og Medeiros, J. L. de (2017). «Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation». I: *Current Opinion in Chemical Engineering* 17. Energy and Environmental Engineering / Reaction engineering and catalysis, s. 22–34. ISSN: 2211-3398. DOI: 10.1016/j.coche.2017.05.004.
- [51] Khalilpour, R. et al. (2015). «Membrane-based carbon capture from flue gas: a review». I: *Journal of Cleaner Production* 103. Carbon Emissions Reduction: Policies, Techno-

- logies, Monitoring, Assessment and Modeling, s. 286 –300. ISSN: 0959-6526. DOI: 10 . 1016/j . jclepro . 2014 . 10 . 050.
- [52] Aspelund, A. og Jordal, K. (2007). «Gas conditioning—The interface between CO2 capture and transport». I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1.3, s. 343 –354. ISSN: 1750-5836. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00040-0).
- [53] Lheure, S. (2018). *Northern Lights, Transport of CO2 by Ship*. Presentasjon på "Tekna CO2-konferanse 2018".
- [54] Cuéllar-Franca, R. M. og Azapagic, A. (2015). «Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts». I: *Journal of CO2 Utilization* 9, s. 82 –102. ISSN: 2212-9820. DOI: 10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- [55] Mac Dowell, N. et al. (2017). «The role of CO2 capture and utilization in mitigating climate change». I: *Nature Climate Change* 7, 243 – 249. DOI: 10.1038/nclimate3231.
- [56] Irlam, L. (2017). *Global Costs of Carbon Capture and Storage, 2017 Update*. Global CCS Institute.
- [57] Janoska, P. (2017). *Tracking Clean Energy Progress: 2017*. International Energy Agency, IEA.
- [58] Olje- og energidepartementet (2015). *Oppdragsbrev til Gassnova SF*.
- [59] Overå, S. (2018). *Northern Lights - CO2 fullskala lagringsprosjekt*. Presentasjon på "Tekna CO2-konferanse 2018".
- [60] Olje- og energidepartementet og Finansdepartementet (2018). *Kvalitetssikring (KS2) av demonstrasjon av fullskala fangst, transport og lagring av CO2 Rapport fase 1 og 2*. Rapport nummer D050b.
- [61] Liu, Y. et al. (2010). «Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up». I: *Fuel Processing Technology* 91.10, s. 1175 –1197. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.04.015.
- [62] Li, Y. et al. (2005). «SO2 Removal and CO2 Capture by Limestone Resulting from Calcination/Sulfation/Carbonation Cycles». I: *Energy & Fuels* 19.5, s. 1927–1934. DOI: 10.1021/ef058003q.
- [63] Sun, P. et al. (2007b). «Sequential Capture of CO2 and SO2 in a Pressurized TGA Simulating FBC Conditions». I: *Environmental Science & Technology* 41.8, s. 2943–2949. DOI: 10.1021/es062445e.

- [64] Ryu, H.-J., Grace, J. R. og Lim, C. J. (2006). «Simultaneous CO₂/SO₂ Capture Characteristics of Three Limestones in a Fluidized-Bed Reactor». I: *Energy & Fuels* 20.4, s. 1621–1628. DOI: 10.1021/ef050277q.
- [65] Cordero, J. M. et al. (2014). «Sulfation Performance of CaO Purges Derived from Calcium Looping CO₂ Capture Systems». I: *Energy & Fuels* 28.2, s. 1325–1330. DOI: 10.1021/ef402384z.
- [66] Korvald, A. (2012). «Carbon Capture in Molten Salts: absorption and desorption of CO₂ by CaO in molten NaF/CaF₂». Masteroppg. Norwegian University of Life Sciences, Ås.
- [67] Alhaj-Saleh, Y. (2014). «Karbonfangst i saltsmelter : absorpsjon og desorpsjon av CO₂ med CaO-sorbent i eutektisk CaF₂/CaCl₂-smelte». Masteroppg. Norwegian University of Life Sciences, Ås.
- [68] Hansen, M. (2017). «Carbon Capture in Molten Salts: The Effect of Hydrolysis». Masteroppg. Norwegian University of Life Sciences, Ås.
- [69] Sun, P. et al. (2007a). «Removal of CO₂ by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO₂». I: *Energy & Fuels* 21.1, s. 163–170. DOI: 10.1021/ef060329r.
- [70] Lovering, D. G. (1982). *Molten Salt Technology*. ISBN: 978-1-4757-1724-2.
- [71] LeBlanc, D. (2010). «Molten salt reactors: A new beginning for an old idea». I: *Nuclear Engineering and Design* 240.6, s. 1644 –1656. ISSN: 0029-5493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2009.12.033.
- [72] Maccari, A. et al. (2015). «Archimede Solar Energy Molten Salt Parabolic Trough Demo Plant: A Step Ahead towards the New Frontiers of CSP». I: *Energy Procedia* 69. International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems, Solar-PACES 2014, s. 1643 –1651. ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.03.122.
- [73] Dunn, R. I., Hearps, P. J. og Wright, M. N. (2012). «Molten-Salt Power Towers: Newly Commercial Concentrating Solar Storage». I: *Proceedings of the IEEE* 100.2, s. 504–515. ISSN: 0018-9219. DOI: 10.1109/JPROC.2011.2163739.
- [74] Wenz, D. A., Johnson, I. og Wolson, R. D. (1969). «CaCl₂-rich region of the CaCl₂-CaF₂-CaO system». I: *Journal of Chemical & Engineering Data* 14.2, s. 250–252. DOI: 10.1021/je60041a027.
- [75] Tomkute, V. (2014). «Carbon capture by CaO in molten halide salts». Ph.d.-avh. Norwegian University of Life Sciences, Ås.
- [76] Tomkute, V., Solheim, A. og Olsen, E. (2013). «Investigation of High-Temperature CO₂ Capture by CaO in CaCl₂ Molten Salt». I: *Energy & Fuels* 27.9, s. 5373–5379. DOI: 10.1021/ef4009899.

- [77] Tomkute, V. og Olsen, E. (2014). «CO₂ Capture by CaO in Molten CaF₂–CaCl₂: Optimization of the Process and Cyclability of CO₂ Capture». I: *Energy & Fuels* 28.8, s. 5345–5353. DOI: 10.1021/ef5010896.
- [78] Olsen, E. og Tomkute, V. «Carbon capture in molten salts». I: *Energy Science & Engineering* 1.3, s. 144–150. DOI: 10.1002/ese3.24.
- [79] Tomkute, V. et al. «Reactivity of CaO with CO₂ in molten CaF₂–NaF: formation and decomposition of carbonates». I: *Energy Science & Engineering* 4.3, s. 205–216. DOI: 10.1002/ese3.120.
- [80] Olsen, E., Hansen, M. og Nygård, H. (2017). «Hydrolysis of molten CaCl₂-CaF₂ with additions of CaO». I: *AIMS Energy* 5, s. 873–886. DOI: 10.3934/energy.2017.6.873.
- [81] Arbukhanova, P. A. et al. (2009). «The CaF₂-CaCl₂-CaSO₄ system». I: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54.6, s. 980–982. ISSN: 1531-8613. DOI: 10.1134/S0036023609060230.
- [82] Baker, E. H. (1962). «87. The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres». I: *J. Chem. Soc. (0)*, s. 464–470. DOI: 10.1039/JR9620000464.
- [83] Hill, K. J. og Winter, E. R. S. (1956). «Thermal Dissociation Pressure of Calcium Carbonate». I: *The Journal of Physical Chemistry* 60.10, s. 1361–1362. DOI: 10.1021/j150544a005.
- [84] Alvarez-Ordóñez, A. (2012). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Food Microbiology*. eng. SpringerBriefs in food, health, and nutrition. ISBN: 1-280-79230-2.
- [85] Thermo Fisher Scientific Inc. (2015a). *Advantages of a Fourier Transform Infrared Spectrometer*.
- [86] Wibetoe, G. (2009). «IR-spektroskopi». I: *Store norske leksikon*. Hentet 11. juni 2018. ISSN: 2464-1480. URL: <https://snl.no/IR-spektroskopi>.
- [87] Wikimedia Commons (2017). *File:FTIR Interferometer.png*— *Wikimedia Commons, the free media repository*. [Hentet 3. april 2018]. URL: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:FTIR_Interferometer.png&oldid=260110026.
- [88] Freidina, E. og Fray, D. (2000). «Phase diagram of the system CaCl₂–CaCO₃». I: *Thermochimica Acta* 351.1, s. 107–108. ISSN: 0040-6031. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00420-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00420-2).
- [89] VWR International (2014). *Sikkerhetsdatablad. Kalsiumklorid dihydrat. Prod.nr. 22317. 4.1.*
- [90] Sigma-Aldrich (2016). *Sikkerhetsdatablad. Kalsiumfluorid. Prod.nr. 01123. 5.3.*
- [91] Sigma-Aldrich (2016). *Sikkerhetsdatablad. Kalsiumoksid. Prod.nr. 12047. 5.4.*
- [92] Sigma-Aldrich (2015). *Sikkerhetsdatablad. Kalsiumkarbonat. Prod.nr. 31208.*

- [93] Lide, D. R. (1991-1992). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. eng. 72. utg. ISBN: 0-8493-0472-5.
- [94] VWR International (2015). *COA Batch 13E310016. Kalsiumklorid dihydrat. Prod.nr. 22317.320.*
- [95] Sigma-Aldrich (2018). *COA Batch SZBB299AV. Kalsiumfluorid. Prod.nr. 01123.*
- [96] Sigma-Aldrich (2015). *COA Lot SZBA1160. Kalsiumkarbonat. Prod.nr. 31208.*
- [97] AGA AS (2017a). *Sikkerhetsdatablad. Argon, komprimert. 1.2.*
- [98] AGA AS (2017c). *Sikkerhetsdatablad. Nitrogen, komprimert. 1.2.*
- [99] AGA AS (2017b). *Sikkerhetsdatablad. Karbondioksid. 1.1.*
- [100] AGA AS (2017e). *Sikkerhetsdatablad. Sulfurdioksid. 1.0.*
- [101] AGA AS (2017d). *Sikkerhetsdatablad. Oksygen, komprimert. 1.3.*
- [102] Thermo Fisher Scientific Inc. (2015b). *Thermo Scientific Analysis Methods for the Antaris IGS Gas Analyzer.*
- [103] Kofstad, P. og Åkesson, G. (1978). «High-temperature corrosion of nickel in SO₂». I: *Oxidation of Metals* 12.6, s. 503–526. ISSN: 1573-4889. DOI: 10.1007/BF00603807.
- [104] Sellers, H. og Shustorovich, E. (1996). «Chemistry of sulfur oxides on transition metal surfaces: a bond order conservation-Morse potential modeling perspective». I: *Surface Science* 356.1, s. 209–221. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(96)01354-4.
- [105] Hansen, M. Personlig kommunikasjon. E-post 7. juni 2018.
- [106] Lillerud, K. P., Haflan, B. og Kofstad, P. (1984). «On the reaction mechanism of nickel with SO₂+O₂/SO₃». I: *Oxidation of Metals* 21.3, s. 119–134. DOI: 10.1007/BF00741467.
- [107] Haflan, B. og Kofstad, P. (1983). «The reaction of nickel with SO₂ + O₂/SO₃ at 500–900°C». I: *Corrosion Science* 23.12, s. 1333–1352. ISSN: 0010-938X. DOI: 10.1016/0010-938X(83)90082-3.
- [108] Olsen, E. Personlig kommunikasjon under masterarbeidet. Våren 2018.
- [109] Nygård, H. S. Personlig kommunikasjon under masterarbeidet. Våren 2018.
- [110] Jalowicka, A. et al. (2014). «Effect of nickel base superalloy composition on oxidation resistance in SO₂ containing, high pO₂ environments». I: 65.
- [111] Haflan, B. og Kofstad, P. (1986). «Corrosion of nickel with small alloy additions of Si, Fe, and Mn in SO₂+O₂/SO₃ at 700°C». I: *Oxidation of Metals* 25.3, s. 217–234. ISSN: 1573-4889. DOI: 10.1007/BF00655898.
- [112] Andersen, A et al. (1987). «High temperature corrosion of nickel and dilute nickel-based alloys in (SO₂O₂)/SO₃ mixtures». I: *Materials Science and Engineering* 87. Proceedings of the First International Symposium on High Temperature Corrosion of Materials and

- Coatings for Energy Systems and Turboengines, s. 45 –50. ISSN: 0025-5416. DOI: 10 . 1016/0025-5416(87)90359-4.
- [113] Tjokro, K et al. (1993). «High temperature sulfidation-oxidation of stainless steels». I: 03, s. C9–357.
- [114] Wang, S. et al. (2008). «CaO solubility and activity coefficient in molten salts CaCl_2-x ($x=0, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2$ and LiCl)». I: *Thermochimica Acta* 470.1, s. 105 –107. ISSN: 0040-6031. DOI: 10.1016/j.tca.2008.02.007.
- [115] Kamphuis, B. et al. (1993). «The reductive decomposition of calcium sulphate—I. Kinetics of the apparent solid—solid reaction». I: *Chemical Engineering Science* 48.1, s. 105 –116. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(93)80287-Z.
- [116] Yan, Z. et al. (2015). «Decomposition and Solid Reactions of Calcium Sulfate Doped with SiO_2 , Fe_2O_3 and Al_2O_3 ». I: 113.
- [117] Olsen, E. (2009). *CO₂-innfangning i saltsmelter*. Patent nummer 330584. Eies av Norges miljø- og biovitenskapelige universitet.

A. Vedlegg

A.1 Formler for regning med gasser

For å gå fra mg/m^3 til ppm, benyttes likning A.1.

$$K_{mg/m^3} = K_{ppm} \cdot 2,658 \quad (\text{A.1})$$

der K_{mg/m^3} er konsentrasjon oppgitt i mg/m^3 , K_{ppm} er konsentrasjon oppgitt i ppm per volum og 2,658 er omregningsfaktor ved 20°C og atmosfærisk trykk.

For utregning mellom parts per million volum (ppm_v) og parts per million masse (ppm_m) for en gass x benyttes formel A.2,

$$ppm_v = ppm_m \cdot \frac{Mm_{avgass}}{Mm_x}, \quad (\text{A.2})$$

der Mm_{avgass} er gjennomsnittlig molar masse for avgassen og Mm_x er molar masse for den spesifikke gassen.

A.2 CCMS tidslinje

Under er historien til CCMS presentert i kort format.

TABELL A.1 Tidslinje over CCMS utviklingen [23, 66–68, 75, 117]

2001	• Espen Olsen oppdager at kalsiumoksid reagerer med CO ₂ i saltsmelter.
2009	• Søknad om patent på prosessen i flere markeder.
2010	• De første forsøkene til stipendiat Viktorija Tomkute.
2012	• Ana Korvalds masteroppgave: Det dannes Na ₂ CO ₃ når NaF er i smelten, gir meget effektiv fangst, men vanskeligere regenerering.
2013	• Første artikkel på CCMS publiseres, skrevet av E. Olsen og V. Tomkute.
2014	• Viktorija Tomkutes doktorgrad er ferdig, den inneholder store mengder arbeid og er grunnlaget for videre forskning.
2014	• Yassen Alhaj-Salehs masteroppgave: Høyest bæreevne ved 30% CaO i saltsmelten.
2017	• Artikkel om kinetikk i CCMS: CaF ₂ /CaCl ₂ er raskere enn bare CaCl ₂ , syklisk fangst påvirker ikke kinetikken negativt, fangstrate rundt 90% og bæreevne rundt 85%. Skrevet av Heidi S. Nygård, V. Tomkute og E. Olsen.
2017	• Maria Hansens masteroppgave: Hydrolyse forekommer med vanndamp i avgassen, effekten dempes med økt CaO innhold og lavere temperaturer. Artikkel om dette publiseres.
2018	• Nils Rusås Ruuds masteroppgave: Forsøk med SO ₂ i avgass for å teste indirekte og direkte sulfatering, samt hvordan SO ₂ påvirker karbonfangst.

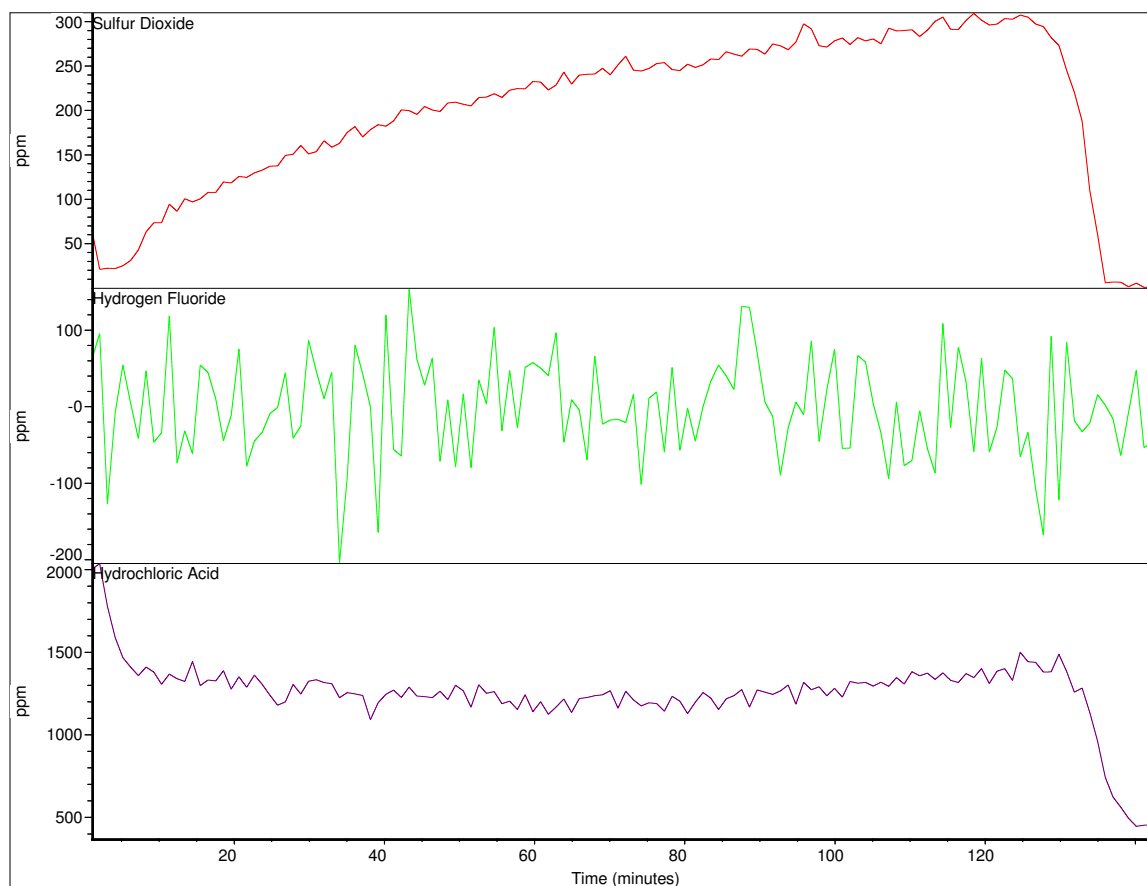
A.3 Mengde salt benyttet i forsøkene

Tabell A.2 – Oversikt over saltmengde benyttet i alle forsøkene utført i denne perioden. Også feilede forsøk er inkludert for full gjennomsiktighet. Nummeret til venstre tilsvarer samme nummer i tabell 3.1 som gir oversikt over tørket mengde CaCl_2 . Rekkefølgen er kronologisk.

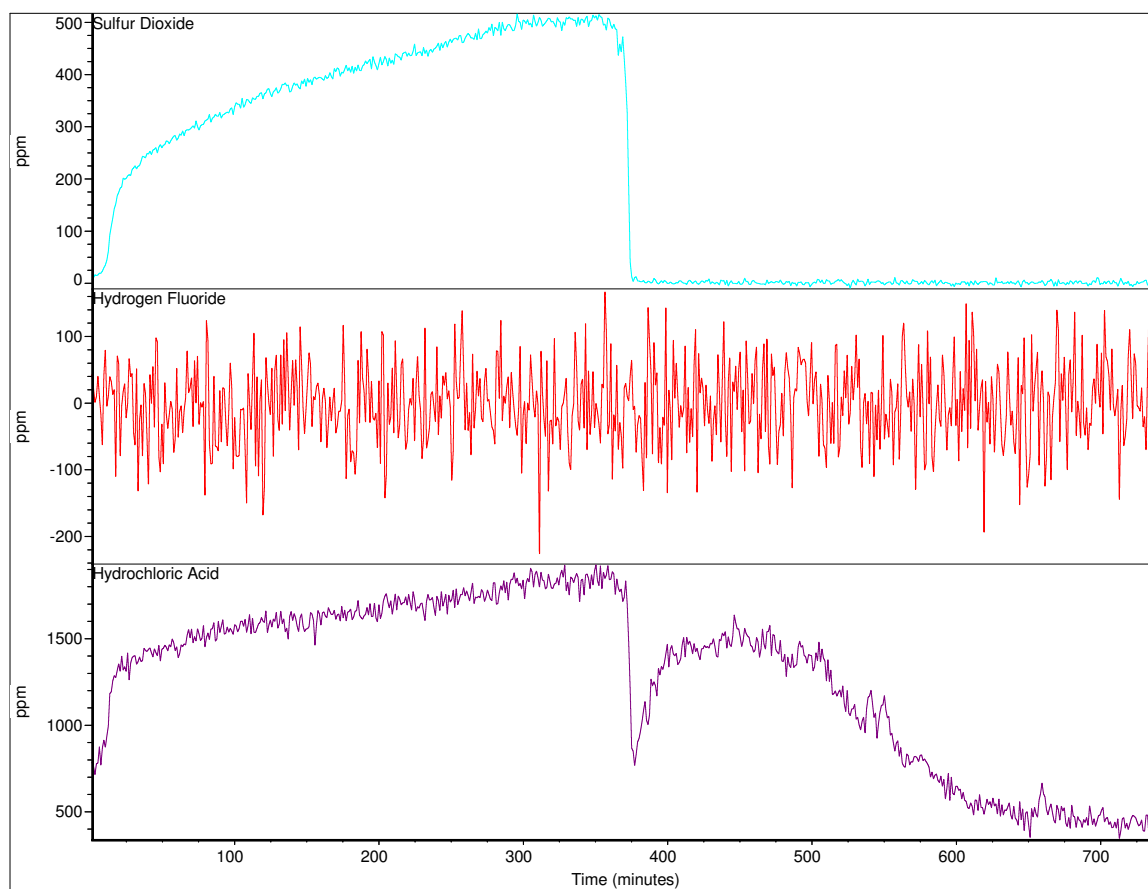
#	CaCl_2 [g]	CaF_2 [g]	CaO [g]	CaCO_3 [g]	Notat
1	175,9	28,14	22,67	-	Prøveforsøk for å bli kjent med utstyret
2	138,1	22,12	17,82	-	10% CaO , første parallel
3	138,9	22,24	61,07	-	27% CaO
4	136,7	21,88	-	17,64	10% CaCO_3 , første parallel
5	138,9	22,24	-	17,90	10% CaCO_3 , andre parallel
6	138,8	22,22	-	69,01	30% CaCO_3
7	136,3	21,82	17,57	-	10% CaO , andre parallel
8	140,0	22,41	69,61	-	30% CaO , forsøk feilet
9	139,3	22,30	17,96	-	Karbonfangst uten SO_2
10	138,9	22,24	17,90	-	Karbonfangst med 5000ppm SO_2
11	129,3	20,70	64,29	-	30% CaO
12	138,0	22,09	17,92	-	Karbonfangst med 500ppm SO_2 , feilet forsøk
13	137,3	22,02	17,92	-	Karbonfangst med 50ppm SO_2 , feilet forsøk
14	132,8	21,86	17,90	-	Karbonfangst med 500ppm SO_2
15	134,2	21,48	17,92	-	Karbonfangst med 3000ppm SO_2
16	138,0	22,10			Blindforsøk uten sorbent
17	-	-	-	-	Blindforsøk uten salt med brukt utstyr
18	-	-	-	-	Blindforsøk uten salt med nytt utstyr

A.4 Blindforsøk med salt uten sorbent

Det ble gjort flere kjøringen under dette forsøket, den første er presentert i hoveddelen av oppgaven. For å illustrere at det samme mønsteret oppstod senere er to andre kjøringer presentert under. Figurene ser annerledes ut fordi programmet kræsjet når dataene skulle lagres, dette er grafene laget av programmet under kjøring.



Figur A.1 – Blindforsøk med salt uten sorbent med 3000ppm SO₂ første gang. Figuren ser annerledes ut fordi dataene ble ikke lagret på riktig måte på grunn av programkræsje. Øverste del viser målt SO₂, midtre viser HF og nedre viser HCl. SO₂ stiger jevnt akkurat som under tidligere 5000ppm kjøring. Røret til gassen ut tettes der SO₂ gå nedover. Også her måles det endel HCl.



Figur A.2 – Blindforsøk med salt uten sorbent med 3000ppm SO₂ andre gang. Ingen kræsjet programmet slik at lagringen feilet, derfor annerledes design enn tidligere i oppgaven. Det samme mønsteret som tidligere trer frem, jevn stigning før gassen tettes.

A.5 Iterasjoner for aktivitetskoeffisienter og konsentrasjoner

Tabell A.3 – Resultatet fra alle iterasjonene ved utregning av aktivitetskoeffisienter og konsentrasjoner som beskrevet i 4.5.2. Absoluttverdiene til aktivitetskoeffisientene er ikke riktige, da andre startverdier gir andre verdier etterhvert. Det antas dog at forholdet mellom γ_{CaCO_3} og γ_{CaO} er gyldig. Konsentrasjonene konvergerer uansett startverdi av aktivitetskoeffisientene.

Iterasjon	Variabel	10% forsøk	30% forsøk
1	γ_{CaCO_3}	0,5180	0,4944
	γ_{CaO}	1	1
	$[\text{CaO}]_{680}$	0,01779	0,0506
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,0262	0,0717
2	γ_{CaCO_3}	0,5180	0,4944
	γ_{CaO}	1,798	1,910
	$[\text{CaO}]_{680}$	7,557e-3	0,02080
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,01597	0,04225
3	γ_{CaCO_3}	0,3959	0,3806
	γ_{CaO}	1,798	1,910
	$[\text{CaO}]_{680}$	4,733e-3	0,01215
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,01314	0,03360
4	γ_{CaCO_3}	0,3959	0,3806
	γ_{CaO}	1,965	2,083
	$[\text{CaO}]_{680}$	3,730e-3	9,635e-3
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,01216	0,03109
5	γ_{CaCO_3}	0,3848	0,3707
	γ_{CaO}	1,965	2,083
	$[\text{CaO}]_{680}$	3,449e-3	8,910e-3
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,01186	0,03036
6	γ_{CaCO_3}	0,3848	0,3707
	γ_{CaO}	1,982	2,099
	$[\text{CaO}]_{680}$	3,362e-3	8,700e-3
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,01177	0,03015
7	γ_{CaCO_3}	0,3841	0,3698
	γ_{CaO}	1,982	2,100
	$[\text{CaO}]_{680}$	3,336e-3	8,620e-3
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,1175	0,03009
8	γ_{CaCO_3}	0,3841	0,3698
	γ_{CaO}	1,984	2,100
	$[\text{CaO}]_{680}$	3,331e-3	8,620e-3
	$[\text{CaO}]_{750}$	0,01174	0,03007



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

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway



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

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway