



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2019 30 stp
Fakultet for realfag og teknologi

Karbonfangst med metalloksider i saltsmelter: MgO, SrO og CaO som sorbenter

Carbon Capture with Metal Oxides in Molten Salts:
MgO, SrO and CaO as sorbents

Åshild Grøtan

Miljøfysikk og fornybar energi

Karbonfangst med metalloksider i saltsmelter

MgO, SrO og CaO som sorbenter

REALTEK

NMBU



Åshild Grøtan

Mai 2019

Forord

Med denne masteroppgaven fullfører jeg min sivilingeniørgrad i Miljøfysikk og fornybar energi ved Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet (NMBU). Oppgavens omfang er 30 studiepoeng og arbeidet, som har pågått våren 2019, er en forlengelse av det CLIMIT-støttede prosjektet *Carbon Capture in Molten Salts*.

Oppgavens tema, karbonfangst i saltsmelter, føyer seg inn i et forskningsfelt som jeg har et stort engasjement for. Jeg er svært takknemlig for å ha fått anledning til å bidra i utviklingen av en ny og lovende karbonfangstteknologi her på NMBU.

Jeg vil rette en stor takk til min hovedveileder, Heidi S. Nygård. Takk for godt samarbeid, at du alltid har vært tilgjengelig for mine spørsmål og diskutert med meg, og takk for god, tidkrevende opplæring på labben. Takk også til min biveileder, Espen Olsen, for din ekspertise og rådgivning om veivalg, og hjelp til å forstå resultatene. Deres veiledning har vært på både faglig givende og motiverende.

I tillegg vil jeg takke min far, Tor Olav Grøtan, og min forlovede, Tor Kristian Bue, for nøye gjennomlesning og gode faglige og språklige innspill, og ikke minst støtte og oppmuntring. En siste takk går til mine medstudenter på masterlesesalen for god stemning og mang en kjærkommen kaffepause, som har bidratt til å gjøre dette til et hyggelig semester.

Åshild Grøtan
Ås, 15. mai 2019

Sammendrag

Overgangen fra fossile til fornybare energikilder går ikke raskt nok til at verden oppfyller de ambisiøse klimaforpliktelsene i Parisavtalen, og *karbonfangst og lagring* (CCS) blir derfor i økende grad anerkjent som et viktig bidrag. Dagens tilgjengelige karbonfangstteknologier er imidlertid kostbare, og videre, kostnadsreducerende teknologiutvikling er derfor nødvendig for å fremskynde implementering av CCS på stor skala.

Karbonfangst i saltsmelter (CCMS) er en ny karbonfangstmetode som utnytter den reversible reaksjonen mellom et metalloksid og CO_2 . Sorbenten er løst i smeltet salt, hvilket fører til rask reaksjonskinetikk og effektiv regenerering. Metoden har vist potensiale for fangst fra lave CO_2 -konsentrasjoner, i tillegg til å holde svært godt på bæreevnen for CO_2 gjennom gjentatte sykluser. CCMS har så langt vært testet med CaO som sorbent, men kan i prinsippet benytte andre metalloksider.

Den største kostnadsdriveren i CCMS er regenereringen av sorbenten, da dette er en energikrevende reaksjon på grunn av både høy temperatur og høy reaksjonsentalpi. Denne oppgaven har derfor som formål å kartlegge alternative kjemiske system, både med sikte på å redusere energibehovet gjennom lavere omslagstemperatur og reaksjonsentalpi, og å utforske muligheten for fangst fra lave CO_2 -konsentrasjoner.

MgO, SrO og CaO ble testet som sorbenter i utvalgte saltblandinger. Resultatene viser at MgO har en stabil absorpsjon og relativt høy konverteringsgrad (73%), men fangsteffektiviteten var lav i dette forsøket. SrO hadde enda høyere konverteringsgrad (90%) og noe bedre effektivitet, men mindre stabil absorpsjon. Det er sannsynlig at begge disse effektivitetene kan forbedres ved å øke smeltehøyden, og det anbefales at de studeres videre, gjerne også i andre salter. Det mest effektive systemet, CaO-LiF-CaF₂, oppnådde total absorpsjon fra en gass med 4 vol% CO_2 og understøtter dermed potensialet for lave konsentrasjoner. Samtidig ble det vist at den samme reaksjonen, men med CaCl₂ som inert salt i stedet for CaF₂, absorberer langt mindre effektivt. Forøvrig ble det funnet at sorbenten må ha en viss løselighet i saltet, selv om tidligere studier har vist at CCMS kan fungere over løselighetsgrensen til sorbenten.

Abstract

The transition from fossil to renewable energies is not progressing fast enough to achieve the goals in the Paris Agreement. As a result, *Carbon Capture and Storage* (CCS) is increasingly acknowledged as an important part of the solution. However, the carbon capture technologies available today are expensive, and further technology development is needed to reduce costs and thereby accelerate the implementation of CCS on a large scale.

Carbon Capture in Molten Salts (CCMS) is a new method for carbon capture which takes advantage of the reversible reaction between a metal oxide and CO_2 . The sorbent is dissolved in molten salts, which increases reaction kinetics and enhances regeneration. The method has shown a potential for absorption from low CO_2 concentrations, as well as excellent cyclability. CCMS has until now been tested with CaO as sorbent, but can in principle work with other metal oxides.

The greatest cost driver in CCMS is the regeneration of the sorbent, due to its high temperature and reaction enthalpy. Therefore, the purpose of this thesis is to explore alternative chemical systems with an aim to reduce the energy demand through lower turnover temperature and reaction enthalpy, as well as to explore the possibilities of capture from low CO_2 concentrations.

MgO , SrO and CaO were tested as sorbents along with selected salts. The results show that MgO has a stable absorption and high sorbent conversion ratio (73%), but low absorption efficiency. SrO had an even higher conversion ratio (90%) and somewhat higher efficiency, but a less stable absorption profile. It is likely that the efficiency of both these systems can be increased with a higher melt, so they should both be studied further, also in other salts. The most efficient system, CaO-LiF-CaF_2 , achieved total absorption from a gas with 4 vol% CO_2 , which supports the potential for low concentration capture. On the other hand, it was shown that the same reaction, but with CaCl_2 as inert salt instead of CaF_2 , absorbs far less efficiently. Furthermore, it was found that the sorbent needs to have a certain solubility in the melt, even though previous research has shown that CCMS can work above the solubility limit of the sorbent.

Innhold

1	Innledning	1
1.1	Bakgrunn	1
1.2	Problemformulering	4
1.3	Oppgavens innhold	4
2	Teori	5
2.1	Klimagasser	5
2.1.1	Karbondioksid	5
2.1.2	Klimaendringer	7
2.2	Karbonfangst og lagring (CCS)	8
2.2.1	Strategier for karbonfangst	8
2.2.2	Teknologier for karbonfangst	10
2.2.3	Transport	13
2.2.4	Lagring	13
2.2.5	CCUS	13
2.2.6	Fangst fra luft (DAC)	14
2.2.7	Dagens status for CCS	14
2.3	Karbonfangst i saltsmelter (CCMS)	15
2.3.1	Saltsmelter	15
2.3.2	Kjemisk bakgrunn for CCMS	16
2.3.3	Tidligere studier av CCMS	19
2.3.4	Alternative kjemiske system for CCMS	20
2.4	Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi	21
3	Metode	23
3.1	Hensikt	23
3.2	Modellering	24
3.2.1	Valg av kjemiske system	24
3.3	Eksperimentelt utstyr	25

3.3.1	Oppsett	25
3.3.2	Gass og kjemikalier	27
3.4	Fremgangsmåte	28
3.4.1	Forberedelser	28
3.4.2	Gjennomføring av forsøk	31
3.4.3	Etterarbeid	32
3.5	Beregninger	33
3.5.1	Kalibrering	33
3.5.2	Fra ppm _m til vol%	33
3.5.3	Absorpsjon og desorpsjon	34
4	Resultat og diskusjon	35
4.1	Modellering	35
4.2	Screening av alternative kjemiske system	38
4.2.1	MgO - FLiNaK	39
4.2.2	MgO - ZnCl ₂ -NaCl-KCl	41
4.2.3	SrO - CaCl ₂ -NaCl	43
4.2.4	CaO - KCl-LiF	45
4.2.5	CaO - CaCl ₂ -LiF	46
4.2.6	CaO - CaF ₂ -LiF	48
4.3	Fangst fra lave CO ₂ -konsentrasjoner	53
4.3.1	Forberedelser	53
4.3.2	Forsøk med 4% CO ₂	54
4.4	Diskusjon	56
4.4.1	Løselighet	56
4.4.2	Betydningen av utvekslingsreaksjonen	56
4.4.3	Alternative salter	58
4.4.4	Eksperimentelle forbedringer	58
5	Konklusjon	61
A	Forsøkestabell	71

Figurer

1.1	Keeling-kurven	2
2.1	Flytdiagram for karbonfangst med kalsiumlooping (CaL)	11
2.2	Degradering av sorbent i CaL	12
2.3	Flytdiagram for karbonfangst med CCMS	17
2.4	Gibbs frie energi for karbonering av utvalgte metalloksider	18
2.5	Gibbs frie energi for totalreaksjonen med CaO og fluorider	18
2.6	FTIR	22
3.1	Eksperimentelt oppsett	25
3.2	Oppvarmingsregime for kalsinering	29
3.3	Oppvarmingsregime for tørking av $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
3.4	Bilde av størknet salt etter forsøk	32
4.1	MgO-FLiNaK absorpsjon	39
4.2	MgO-FLiNaK desorpsjon	40
4.3	MgO-ZnCl ₂ -NaCl-KCl	42
4.4	MgO-ZnCl ₂ -NaCl-KCl etter forsøk	42
4.5	SrO-CaCl ₂ -NaCl absorpsjon	43
4.6	SrO-CaCl ₂ -NaCl desorpsjon	44
4.7	CaO-KCl-LiF absorpsjon	45
4.8	CaO-CaCl ₂ -LiF absorpsjon	47
4.9	CaO-CaCl ₂ -LiF desorpsjon	47
4.10	CaO-CaF ₂ -LiF absorpsjon	48
4.11	CaO-CaF ₂ -LiF desorpsjon	49
4.12	CaO-CaF ₂ -LiF Absorpsjon, 500 g smelte	50
4.13	CaO-CaF ₂ -LiF Desorpsjon, 500 g smelte	51
4.14	Bilder av eksperimentelt utstyr etter forsøk	52
4.15	Test av lave CO ₂ -konsentrasjoner	53
4.16	Boksplot: sammenligning av gamle og nye speil i FTIR	54

4.17 CaO-CaF ₂ -LiF absorpsjon med 4 vol% CO ₂	55
--	----

Tabeller

2.1	CO ₂ -konsentrasjon og utslipp fra typiske punktutkilder	6
3.1	Gasser	27
3.2	Kjemikalier	27
3.3	Masseforhold mellom CO ₂ og sorbent	34
4.1	Modellering av karboneringsreaksjoner	36
4.2	Eksperimentelle data om gjennomførte forsøk	38
4.3	Resultater og beregninger fra gjennomførte forsøk	38
A.1	Oversikt over gjennomførte forsøk	72

Forkortelser

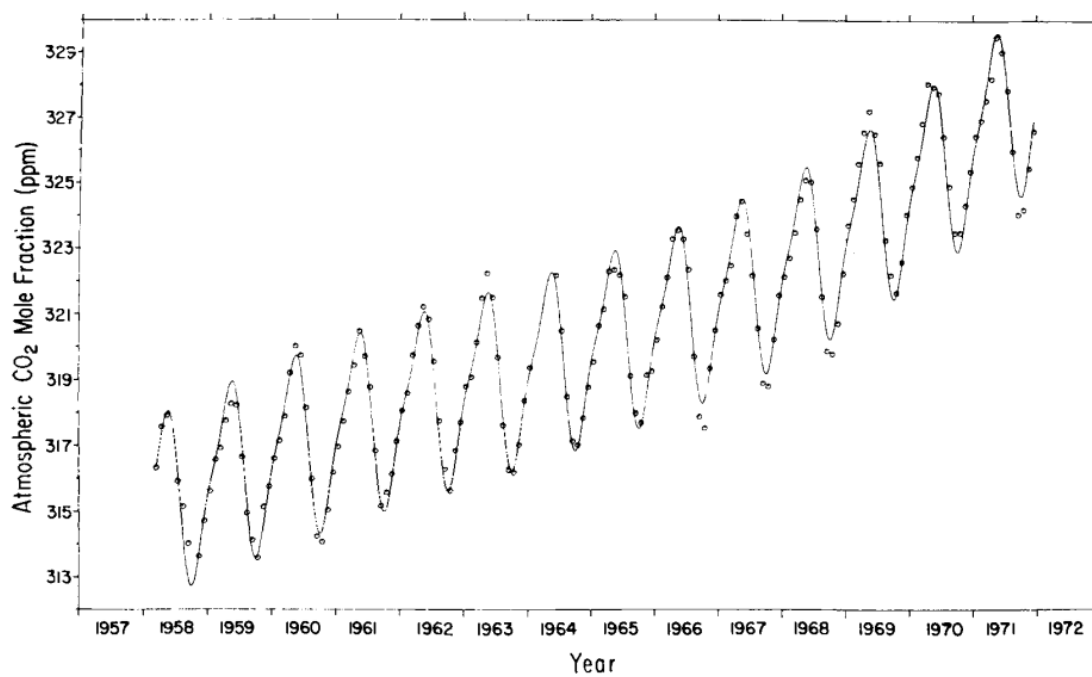
BECCS	Bio Energy CCS
CaL	Calcium Looping
CCS	Carbon Capture and Storage
CCMS	Carbon Capture in Molten Salts
CCUS	Carbon Capture, Utilisation and Storage
CDR	Carbon Dioxide Removal
CSP	Concentrated Solar Power
DAC	Direct Air Capture
EOR	Enhanced Oil Recovery
FTIR	Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi
GCCSI	Global CCS Institute
GtCO ₂	Gigatonn CO ₂ (10 ¹⁵ g CO ₂)
GWP	Global Warming Potential
IEA	The International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MFC	Mass Flow Controller
MtCO ₂	Megatonn CO ₂ (10 ¹² g CO ₂)
ppm	Parts Per Million
TRL	Technology Readiness Level

1 | Innledning

1.1 Bakgrunn

Da Charles David Keeling begynte sine observasjoner på Mauna Loa Observatorium, Hawaii i 1958 ble han den første til å systematisk overvåke atmosfærisk CO₂-konsentrasjon. Noen år senere kunne han dokumentere ikke bare en årlig syklus, men en stabil økning over tid, og konstaterte at økningen måtte være et resultat av industriell forbrenning av kull og petroleum [1, 2]. I 1976 publiserte han det som siden har blitt kjent som Keeling-kurven (figur 1.1), og har fått mye av æren for å ha satt verdens søkelys på den økende CO₂-konsentrasjonen i atmosfæren. Siden har både Keeling-kurven, CO₂-utslippene og den globale middeltemperaturen økt raskere enn noen gang [3, 4]. Det internasjonale forskningsrammeverket som bekrefter sammenhengen mellom disse tre og at den globale oppvarmingen er menneskeskapt – sammenfattet i en rekke rapporter fra FNs Klimapanel (IPCC) – er sannsynligvis tidenes mest verifiserte.

Konsekvensene har kommet til syne blant annet gjennom havstigning, havforsuring og kraftigere ekstremvær som både endrer og delvis ødelegger levestandardene for mennesker og dyr flere steder på jorden [3]. For mange mennesker ble dette veldig konkret sommeren 2018, som var preget av flom- og tørkerekorder [5], krise i det norske jordbruket [6], og voldsomme skogbranner i California [7]. Samtidig fortsetter de globale klimagassutslippene å øke [8].



Figur 1.1: Keeling-kurven. CO₂-konsentrasjonen, plottet som molandel av tørr luft i ppm, målt ved Mauna Loa Observatorium i perioden 1957 til 1972. Sirklene er månedlige gjennomsnitt og den oscillerende kurven er et minste kvadraters estimat basert på disse gjennomsnittene. Keeling mfl. (1976) [2]. Artikkelen har åpens lisens under Creative Commons [9].

Ifølge IPCCs rapporter kan de verste konsekvensene av global oppvarming unngås hvis den begrenses til under 2°C [3], og i 2015 gikk 195 land sammen i en historisk, internasjonal overensstemmelse og signerte *Parisavtalen*, hvor de anerkjenner at verden står overfor en klimakrise. I avtalen forplikter partene seg til å begrense den globale oppvarmingen til “godt under 2°C ” sammenlignet med førindustriell tid¹, og å etterstrebe en begrensning på $1,5^{\circ}\text{C}$ [10].

Det er ambisiøse mål: høsten 2018 publiserte IPCC en rapport om global oppvarming begrenset til $1,5^{\circ}\text{C}$ [11] som beskriver både hva som skal til for å nå målet, og de antatte konsekvensene av å ikke nå det. Rapporten presenterer fire mulige scenarier hvor målet nås, og samtlige forutsetter netto negative utslipp etter år 2050. Scenariene tar også høyde for varierende grad av fossile energikilder utover denne tidsfristen, og dette må kompenseres for med *karbonnegative løsninger*. Slike løsninger er beskrevet i rapporten som *Carbon Dioxide Removal* (CDR), og inkluderer all menneskelig aktivitet som reduserer mengden CO_2 i atmosfæren, for eksempel gjennom geologisk lagring, planting av skog, fangst fra luft eller lagring av karbon i produkter [11].

De fleste av disse løsningene krever teknologi for *karbonfangst og lagring*, på engelsk *Carbon Capture and Storage* (CCS). CCS er en samlebetegnelse for å separere ut CO_2 fra en annen gass for å unngå å slippe den ut i atmosfæren. Anvendt på for eksempel eksosgass fra store punktutslipp kan det effektivt redusere CO_2 -utslippene uten å gå ut over industriell produksjon og energiforsyning.

Det finnes allerede en rekke slike teknologier. Flere av dem er effektive, men de har så langt vært svært kostbare. For at industrien i det private næringslivet skal velge å investere i karbonfangst fra sine punktutslipp, må kostnadene reduseres.

En ny fangstteknologi – *Carbon Capture in Molten Salts* (CCMS) – har de siste årene blitt utviklet på Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet (NMBU). Metoden går ut på å absorbere CO_2 ved hjelp av et metalloksid som sorbent, løst i smeltet salt. Det har blitt vist at CCMS med CaO som sorbent sammen med enkelte salter absorberer svært effektivt fra en gass med 14 vol% CO_2 , og tyder på et potensiale for fangst fra lavere CO_2 -konsentrasjoner [12]. I tillegg, i motsetning til sammenlignbare teknologier, holder sorbenten svært godt på bæreevnen etter gjentatte sykluser [13]. CCMS kan derfor være et verdifullt bidrag til de globale utslippsreduksjonene. Det er imidlertid høye driftskostnader også i denne teknologien, spesielt knyttet til regenerering av sorbenten. Driftstemperatur og reaksjonsentalpi har blitt identifisert som primære kostnadsdrivere for denne prosessen, i tillegg til den teknologiske utfordringen med varmeoverføring i desorbereren.

¹førindustriell og industriell tid refererer i IPCCs rapporter til tiden før og etter år 1750.

1.2 Problemformulering

CCMS har blitt studert med CaO som sorbent i ulike saltblandinger, hovedsaklig bestående av CaF₂ og CaCl₂, i tillegg til NaF og LiF, og har vist lovende resultater i disse kjemiske systemene. I prinsippet kan metoden også benytte andre metalloksider som sorbent, samt en rekke andre salter. Blant annet har MgO og SrO blitt utpekt i tidligere studier som interessante kandidater som kan bidra til å senke driftskostnadene ved en storskala anvendelse av CCMS.

Denne oppgaven har derfor til hensikt å gjøre en bred, teoretisk kartlegging i form av en modellering av alternative kjemiske system. Basert på modelleringen gjennomføres en eksperimentell screening av de mest lovende systemene, med sikte på å identifisere system som kan oppnå ett eller begge av disse målene:

1. Redusere energiforbruket i regenereringen av sorbenten
2. Fangst fra lave CO₂-konsentrasjoner.

Dette skal legge et grunnlag for fremtidig forskning på CCMS, da det kan gi noen indikasjoner på hvilke alternative kjemiske system som kan være interessante i en videreutvikling av teknologien.

1.3 Oppgavens innhold

Oppgaven består av kapitlene Teori, Metode, Resultat og Diskusjon, Konklusjon og etter en referanseliste oppgis tillegg med fullstendig forsøkstabell. I teorikapitlet gis det en beskrivelse av klimagasser og hvorfor det er nødvendig å begrense utslipp av disse, hvilket er grunnlaget for behovet for CCS. Videre skal strategier og de mest etablerte teknologiene for CCS belyses for å sette CCMS i sammenheng med relevant teknologi. I metodekapitlet beskrives detaljert hvordan forsøkene er forberedt og utført, utstyret som er brukt og hvilke beregninger som gjøres i analysen. I kapitlet Resultat og diskusjon presenteres modelleringen som fungerer som grunnlag for valg av kjemiske system i det eksperimentelle arbeidet, før resultatene for hvert forsøk presenteres og diskuteres parallelt. Deretter gis en oppsummerende diskusjon hvor de kjemiske systemene sammenlignes og øvrige funn drøftes, og til slutt en konklusjon sammen med anbefalinger til videre arbeid.

2 | Teori

2.1 Klimagasser

Klimagasser er gasser som påvirker strålingsbalansen i atmosfæren, og dermed klimaet på jordoverflaten ved å absorbere og spre stråling av ulike bølgelengder. Noen av klimagassene reflekterer kortbølget stråling fra sola og begrenser dermed varmeinnstrålingen samt beskytter mot skadelig stråling. Andre klimagasser driver *drivhuseffekten* ved å absorbere langbølget stråling fra jorden og spre den i alle retninger, inkludert tilbake til jorden. Dette hindrer en del av varmestrålingen i å unnsnippe jordens atmosfære, og sørger på den måten for at middeltemperaturen på jorden er rundt $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ i stedet for $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14]. Disse gassene kalles *drivhusgasser*, og de viktigste blant disse er vanndamp (H_2O), karbondioksid (CO_2), metan (CH_4) og lystgass (N_2O).

2.1.1 Karbondioksid

Karbondioksid - CO_2 - er et molekyl som består av ett karbonatom og to oksygenatomer. Det er vanligvis det siste produktet i forbrenningsprosesser hvor oksygen er tilstede, for eksempel ved forbrenning av fossile og andre brensel, og ved respirasjon i menneske- og dyrekropper. Det konsumeres av voksende planter gjennom fotosyntesen og dannes på nytt når disse plantene brytes ned, og er slik en viktig del av kretsløpet i naturen.

Antropogene kilder¹ til CO_2 i atmosfæren er i hovedsak forbrenning av fossile brensel, både til kraftproduksjon, transport, industri og varme i bygninger. I tillegg er det store utslipp fra industrien hvor CO_2 kommer fra selve prosessen, uten at forbrenning av et brensel er involvert, for eksempel sement- og silisiumproduksjon.

Mellom 1750 og 2011 hadde antropogene kilder tilført omtrent 2040 GtCO_2 til atmosfæren. Omtrent 40% av dette har forblitt i atmosfæren, mens resten har blitt tatt opp i naturlige *sluk*, altså prosesser som trekker CO_2 ut fra atmosfæren. Et

¹Antropogen: Resultat av eller produsert av menneskelig aktivitet.

eksempel på dette er havet, som har tatt opp omtrent 30% av antropogen CO₂ siden 1750 og dermed gjennomgått en forsuring [3]. Løseligheten til en gass øker proporsjonalt med partialtrykket til gassen, så når konsentrasjonen av CO₂ øker i atmosfæren, vil den også øke i havet. Men løseligheten reduseres også med økende temperatur, så hvis havet blir varmt nok kan prosessen reverseres og havet fungere som en kilde til CO₂, heller enn et sluk [15].

Konsentrasjonen av CO₂ i atmosfæren per april 2019 er 413 ppm²[16], og økende med omtrent 2 ppm per år. Det er sannsynlig at global oppvarming kan begrenses til 2 °C hvis denne konsentrasjonen holdes under 450 ppm innen år 2100 [3].

Omtrent 60% av verdens totale CO₂-utslipp kommer fra kraftproduksjon og industri kombinert, og de fleste av disse er store punktutslipp som kan egne seg til karbonfangst [17, 18]. Typiske konsentrasjoner av CO₂ i avgassen fra noen slike kilder, og deres bidrag til de globale CO₂-utslippene, er presentert i tabell 2.1.

Tabell 2.1: Konsentrasjoner av CO₂ i noen typiske punktutslipp, og deres andel av totale, globale utslipp [17]

Kilde	vol% CO ₂ i avgassen	% av globale CO ₂ -utslipp
Naturgass (dampkjel)	7-10	5,62
Naturgass (turbin)	3-4	5,68
Kull (dampkjel)	12-15	59,69
Raffinerier	3-13	5,97
Sement	14-33	6,97
Jern og stål	15	4,71
Bioenergi	3-8	

²Parts per million: 413 CO₂-molekyler per million gassmolekyler i atmosfæren.

2.1.2 Klimaendringer

De fleste klimagassene er en naturlig del av syklusen i atmosfæren, og nødvendige både for den nevnte drivhuseffekten, beskyttelse mot sterk stråling fra sola og vekstprosesser i naturen, som alle er uunnværelige for levelige forhold på jorda. Men siden den industrielle revolusjon på 1800-tallet, da mennesker begynte å intensivere jordbruk og ta i bruk fossile brensler, har tilførselen av drivhusgasser til atmosfæren gått langt utover hva den naturlige syklusen er i stand til å ta opp. Som et resultat av dette har konsentrasjonen av drivhusgasser i atmosfæren økt kraftig: 30%, 150% og 15% for henholdsvis CO₂, CH₄ og N₂O siden førindustriell tid [19]. I tillegg har menneskeskapte produkter introdusert nye gasser som ikke fantes i atmosfæren naturlig, for eksempel fluorkarboner, som også er kraftige drivhusgasser med lang levetid i atmosfæren. Det resulterende strålingspådrivet har ført til tilsvarende kraftig økning i middeltemperaturen på jorden, beregnet til omtrent 1,0 °C fra 1850 til 2017 [11], og mesteparten av denne endringen har skjedd de siste 100 årene.

Konsekvensene av disse raske endringene er mange, som smeltende isbreer og permafrost, stigende havnivå, havforsuring og kraftigere ekstremvær, i tillegg til at dyrearter forsvinner og migrerer. Mange av disse har også *positive tilbakekoblinger*, som forsterker den endringen som de først var forårsaket av³. Mer ekstreme værforhold går ut over infrastruktur, jordbruk, vannressurser, helse og sikkerhet for mennesker som bor i utsatte områder. Dermed, ved å forsterke drivere som fattigdom og ressursknapphet, kan klimaendringer indirekte drive mennesker på flukt og ut i konflikt [3].

³Et eksempel på en positiv tilbakekobling er isbreer, som er med på å reflektere sollys tilbake til verdensrommet og har på den måten en kjølede effekt. Når global oppvarming fører til at breene blir mindre, reduseres denne kjølede effekten og oppvarmingen forsterkes.

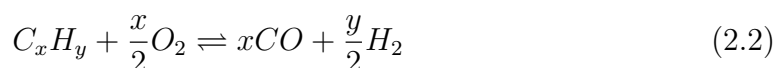
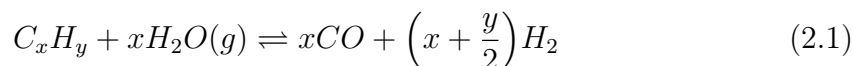
2.2 Karbonfangst og lagring (CCS)

Karbonfangst og lagring, eller *Carbon Capture and Storage (CCS)*, er en samlebetegnelse for tiltak som reduserer utslipp av CO₂ til atmosfæren ved å separere den ut fra en gasstrøm, for eksempel en eksosgass, slik at den kan lagres permanent og dermed ikke bidra til økt CO₂-konsentrasjon i atmosfæren [17, 20]. Strategier for karbonfangst deles som regel inn i tre kategorier: *pre-combustion*, eller rensing før forbrenning; *post-combustion*, eller rensing etter forbrenning; og *oxy-fuel*, eller forbrenning med oksygen. Under disse strategiene er det flere ulike gasseparasjonsteknologier som kan brukes. Dette kapitlet gir en oversikt over karbonfangststrategier og etablerte teknologier, samt anvendelser, transport, lagring av CO₂ og dagens status for CCS i verden og i Norge.

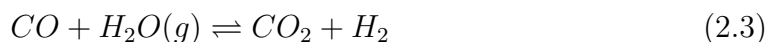
2.2.1 Strategier for karbonfangst

Pre-combustion

Ved pre-combustion karbonfangst ekstraheres karbon fra brenselet før forbrenning. Brenselet består i utgangspunktet av hydrokarboner, som først reageres enten med vann-gass i det som kalles *dampreforming (steam reforming)* (likning (2.1)) eller med oksygen ved *delvis oksidering (partial oxidation)* (likning (2.2)) for å danne CO og H₂, såkalt *syntesegass*.



CO kan deretter reageres med H₂O i en såkalt *vann-gass-skift-reaksjon (water gas shift reaction)* (likning (2.3)), hvor CO₂ og H₂ dannes.



CO₂ separeres ut og prosesseres for transport og lagring, og man står igjen med tilnærmet ren hydrogengass som kan brukes som brensel i gassturbin, dampkjeler, brenselceller eller liknende. Mange anlegg som i dag benytter kull eller naturgass som brensel, kan tilpasses til pre-combustion CCS ved ettermontering (*retrofitting*) [21]. Tap av total virkningsgrad for naturgassforbrenningsanlegg med kommersialisert CO₂-separasjonssystem, har blitt estimert til mellom 7 og 14 prosentpoeng, med 84-94% unngått CO₂-utslipp [22].

En overgang fra naturgass til hydrogenrikt brensel er imidlertid ikke trivielt. Høyere konsentrasjon av hydrogen i brenselet fører til endret stabilitetsområde, økt fare for flashback, slokking eller ukontrollert antenning under blanding av brensel og luft, økt slitasje på materialer og økt produksjon av nitrogenoksider (NO_x), som er skadelig for lokal luftkvalitet. Det utvikles derfor hydrogenbrennere for å finne stabile, trygge forbrenningsbetingelser hvor NO_x -produksjonen er lav [23, 24, 25, 26].

Post-combustion

De fleste operative og planlagte CCS-anlegg i verden så langt baserer seg på post-combustion CO_2 -fangst, altså å ekstrahere CO_2 fra en eksosgass etter forbrenning. Det vil si at karbonbasert brensel, fossilt eller fornybart, kan forbrennes som normalt og karbonet fanges opp fra avgassen uten å direkte påvirke forbrenningen. På denne måten unngås den mer kompliserte forbrenningen av hydrogen, som nevnt i forrige avsnitt. Denne strategien kan i prinsippet anvendes på alle gasser som inneholder en viss konsentrasjon av CO_2 , uavhengig av om kilden er forbrenning eller kjemiske prosesser i industri, f.eks. produksjon av sement, silisium, ammoniakk eller stål. Det er svært verdifullt, ettersom dette er prosesser som verden vil fortsette å være avhengig av, og som vil produsere CO_2 uansett hvor fornybare energikildene er. Denne fleksibiliteten åpner også for mulige *karbonnegative løsninger*, for eksempel å fange CO_2 fra forbrenning av fornybare brensler, kalt *bioenergi med CCS (BECCS)*, eller fangst av CO_2 direkte fra atmosfæren, såkalt *Direct Air Capture (DAC)*, som beskrevet i kapittel 2.2.6.

Oxy-fuel

Den tredje kategorien, oxy-fuel, er en strategi hvor brenselet brennes i en blanding av O_2 og CO_2 , slik at avgassen består av tilnærmet ren CO_2 . Dette gjøres ved at N_2 fjernes fra luften før den brukes i forbrenning, og deler av avgassen resirkuleres og blandes inn i oksygenet før forbrenning. Uttyningen av oksygenet har til hensikt å redusere forbrenningstemperaturen, da flammtemperaturen i ren oksygen, rundt 3500°C , er alt for høy for vanlige gassturbiner og dampkjeler. På denne måten kan CO_2 i prinsippet prosesseres for transport og lagring direkte fra forbrenningen.

2.2.2 Teknologier for karbonfangst

De tre nevnte strategiene benytter teknologi for gasseparasjon, mer spesifikt *karbonfangstteknologier*, enten for å skille CO₂ fra eksosgass eller hydrogenrikt brensel, eller for å skille O₂ fra luft før oxy-fuel forbrenning. De mest utviklede teknologiene så langt er basert på absorpsjon eller adsorpsjon, altså kjemiske eller fysiske reaksjoner hvor CO₂ fanges i eller på en sorbent, for henholdsvis ab- og adsorpsjon. Reaksjonen kan deretter reverseres ved å øke temperaturen i en såkalt *termisk sving-teknikk*⁴, hvor fanget CO₂ desorberes, og deretter prosesseres for transport og lagring. Etter desorpsjon kan sorbenten igjen ta opp ny CO₂, og slik resirkuleres den til den eventuelt mister bæreevne og reaktivitet for CO₂.

Den dominerende fangstteknologien per i dag er kjemisk absorpsjon med aminer, men *kalsiumlooping* (CaL) er også en svært lovende teknologi [27]. Utover de absorpsjonsbaserte teknologiene, er membranbasert og kryogen separasjon også interessante alternativer under utvikling. Disse forklares nærmere i det følgende.

Aminteknologi

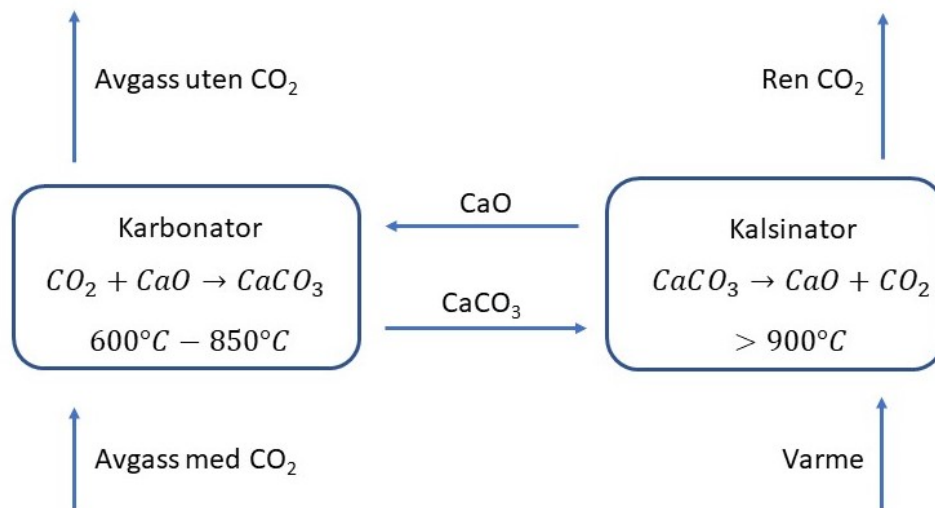
Aminer er nitrogenholdige, organiske baser som lett binder seg til for eksempel syrer [28]. Fangsten foregår ved romtemperatur, ved at en CO₂-holdig gass sendes opp gjennom et tårn, hvor en vanndig løsning med aminer renner nedover og absorberer CO₂. Resten av gassen sendes videre til en vannvasking hvor rester av aminer fjernes før gassen slippes ut til atmosfæren. Den karbonrike aminløsningen sendes til en regenerator hvor reaksjonen reverseres ved hjelp av vanndamp på 100-120°C slik at CO₂ desorberes. Etter kondensering av dampen kan ren CO₂ prosesseres for transport og lagring [29].

Kalsiumlooping

Kalsiumlooping (CaL) baserer seg på det samme kjemiske prinsippet som karbonfangst i saltmelter (CCMS), som beskrevet i avsnitt 2.3, i det at den reversible reaksjonen mellom CaO og CO₂ utnyttes (likning (2.4)). I likhet med aminteknologi, benyttes også her en termisk sving-teknikk, med en omslagstemperatur på 885°C for likning (2.4) ved atmosfærisk trykk. Konseptet er illustrert i figur 2.1.



⁴I en termisk sving-teknikk utnyttes en kjemisk reaksjon som går i én retning under en omslagstemperatur, og reverseres når temperaturen er høyere enn omslagstemperaturen. I karbonfangst brukes dette til å vekselvis absorbere CO₂ fra en gassblanding, og desorbere den som ren, prosesserbar CO₂.



Figur 2.1: Flyttdiagram for karbonfangst med kalsiumlooping (CaL). Avgassen går gjennom en karbonator hvor CO₂ reagerer med CaO. Karbonatet, CaCO₃, flyttes til en kalsinator med høy temperatur, hvor CO₂ desorberes. Regenerert CaO flyttes så tilbake til karbonatoren for en ny syklus. Den rensede avgassen slippes ut i atmosfæren, mens den desorberte CO₂-en går til transport og lagring.

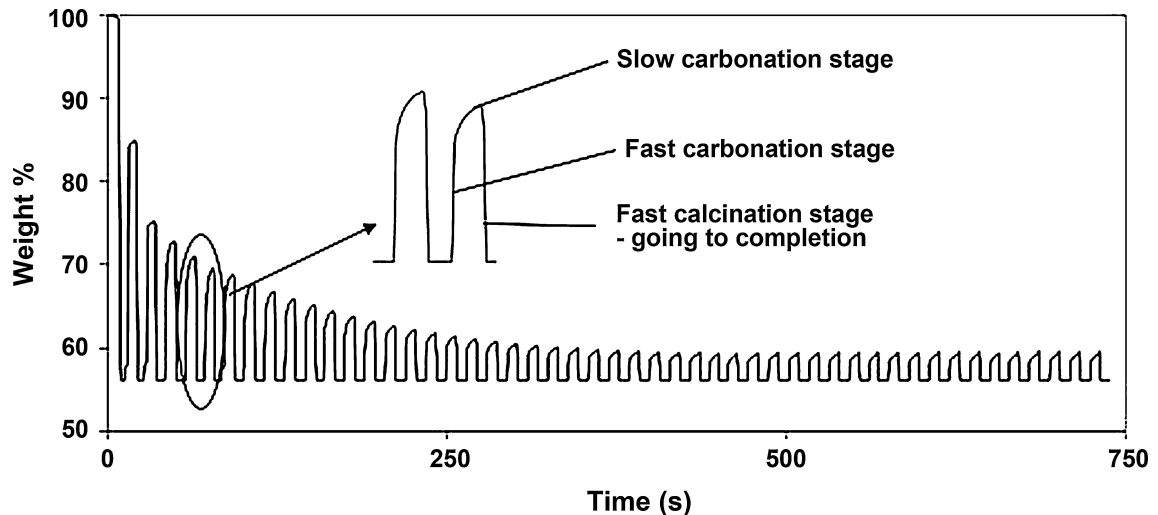
CaL har flere interessante fordeler sammenlignet med aminer, som gjør det til en lovende teknologi [30, 31, 32]:

- Relativt lave tap av virkningsgrad for anlegget (6-8 prosentpoeng)
- Råvaren, kalkstein, er billig og miljøvennlig
- Mulig synergi med sementindustrien, da degradert CaO fra fangst kan brukes i sementproduksjon
- Restvarme med høy temperaur kan brukes til å drifte en dampturbin for kraftproduksjon
- Potensiell bruk av *circulating fluidised bed*, som er mindre i fysisk størrelse enn de høye tårnene som kreves i fangst med aminer

En utfordring med CaL er degraderingen av sorbenten (figur 2.2). Den høye temperaturen under kalsineringen fører til sintring og dermed redusert aktiv overflate per masse sorbent, slik at for hver syklus blir CaO-molekylene mindre tilgjengelig for gassen [31, 32]. Dette fører til at sorbenten mister mye av bæreevnen for CO₂ etter bare noen få sykluser.

CaL har ikke kommet like langt i kommersialiseringen som fangst med aminer, men det er bygget flere pilotanlegg som viser lovende resultater, og teknologien vurderes derfor som TRL 6⁵ [27, 34].

⁵Technology Readiness Level (TRL) er et mål på hvor moden en teknologi er for kommersialisering. Skalaen går fra 1-9, hvor 9 er mest utviklet [33]. De fleste TRL-vurderingene i denne oppgaven er hentet fra MacDowell et al. (2018) [27].



Figur 2.2: Bæreevnen til CaO som sorbent for CO₂ i kalsiumlooping gjennom 50 absorpsjon- og desorpsjonssykluser, representert som masseendring per tid. Gjengitt med tillatelse fra Blamey et al. (2010)[31].

Membraner

Karbonfangst kan også gjennomføres med bruk av membraner med høy selektivitet for en spesiell gass, for eksempel CO₂ fortrinnsvis for post-combustion fangst, O₂ eller N₂ for å separere ut oksygen fra luft for oxy-fuel-forbrenning, eventuelt for H₂ ved pre-combustion fangst. Membranteknologi omtales også som spesielt interessant i kombinasjon med kjemisk fangst for økt effektivitet (prosessintensivering), men dette er enn så lenge på TRL 3-4 [27]. En utfordring med utvikling av gode membraner er ofte kombinasjonen av høy selektivitet for ønsket gass, høy diffusjon og mekanisk stabilitet.

Kryogen separasjon

Et annet alternativ er kryogen separasjon, altså separasjon ved nedkjøling. Dette er en moden teknologi som ikke involverer bruk av andre kjemikalier, men den er svært energikrevende [35]. Karbondioksidets noe høyere kokepunkt enn resten av avgassene utnyttes ved at gassen kjøles ned til under karbondioksidets sublimasjonspunkt (*desublimation*) og CO₂ går over i fast fase (tørris). Omtrent 90-95% av CO₂ i gassen kan fanges opp med denne metoden [35].

2.2.3 Transport

Frakt av CO₂ fra storslala fangstanlegg til lagring eller annen prosessering, vil sannsynligvis måtte skje via rør eller skip. Det antas at mesteparten av CO₂-transporten vil foregå i trykksatte rør [27, 30, 36], da teknologien er velkjent, og har lenge vært i utstrakt bruk til *Enhanced Oil Recovery* (EOR)⁶ [37]. Rørinfrastruktur ansees som den mest aktuelle løsningen for store, kontinuerlige punktkilder, mens skipstransport er mest aktuell for lange avstander (>1500 km) og mindre volum [27]. Det er en enklere infrastruktur å etablere enn rør og har en fleksibilitet som er gunstig til å frakte CO₂ fra flere, mindre anlegg, men har til gjengjeld høyere operasjonskostnader.

2.2.4 Lagring

Med lagring av CO₂ menes permanent lagring på en slik måte at det ikke slipper ut til atmosfæren, for eksempel ved injisering i geologiske formasjoner, planting av skog, organisk karbon i jord via fotosyntesen, eller alkalisering av havet for å øke kapasiteten for CO₂-binding [11]. For geologisk lagring kan mye baseres på kunnskap fra oljeindustrien, som siden 1970-tallet har injisert CO₂ i brukte oljereservoar for EOR, men CO₂ kan også lagres under akviferer eller andre saltholdige formasjoner hvor CO₂ løses i vann og etter hvert mineraliseres. Global CCS Institute (GCCSI) meldte i sin rapport *The Global Status of CCS 2018* at den globale geologiske lagringskapasiteten er nok til over tusen år med dagens utslippsrate [38].

2.2.5 CCUS

Forkortelsen CCS utvides ofte til CCUS – *Carbon Capture, Utilisation and Storage* – når det er snakk om at CO₂ kan tas i bruk til nytteformål, heller enn permanent lagring. CO₂ kan brukes til å fremme vekst i drivhus, det kan omdannes til nye drivstoff, brukes i produksjon av mat, drikke, kjemikalier, plastikk eller betong, for å nevne noe [27, 30, 39]. Fordelen med dette er at karbondioksidet får en verdi i enden av kjeden og kan dermed være et økonomisk insentiv for store utslippskilder til å fange og selge karbon. Ulempen er at disse alternativene ikke fjerner karbonet fra sirkulasjon på samme måte som permanent lagring.

⁶EOR: å pumpe CO₂ ned i oljereservoar for å kunne utvinne olje som ellers ikke hadde kunnet hentes opp.

2.2.6 Fangst fra luft (DAC)

I IPCCs rapport om 1,5°C-målet slås det fast at karbonnegative løsninger er helt nødvendig for å nå klimamålene [11], og da er fangst direkte fra luft – *Direct Air Capture* (DAC) – et interessant tiltak som kan supplere fangst fra punktutslippene og kompensere for utslipp fra spredte kilder, som jordbruk og transportmidler. Dette er imidlertid teknologisk utfordrende og energikrevende, ettersom konsentrasjonen av CO₂ i luft er 100-300 ganger lavere enn i typiske fossildrevne kraftverk.

2.2.7 Dagens status for CCS

Ifølge GCCSI er 43 storskala anlegg i drift, under planlegging eller bygging i 2018 [38]. Det er en økning fra 37 i 2017 [40]. Av de 43 i 2018 er 18 i drift, hvorav de fleste lagrer den fangede CO₂-en via EOR. Norge skiller seg ut i denne statistikken, hvor over 20 Mt_{CO₂} har blitt fanget til dedikert lagring på Snøhvit og Sleipner siden 1990-tallet. I tillegg skal et norsk, fullskala CO₂-håndteringsprosjekt under planlegging, *Norhtern Lights*, kunne lagre opptil 4 MtCO₂/år under Nordsjøen fra 2023/2024, også dette til dedikert lagring. Kapasiteten er overdimensjonert for det foreløpige behovet, og det er håp om at prosjektet skal kunne bli kommersielt lønnsomt ved at andre aktører i Europa skal kunne betale for å lagre fanget CO₂ her [41].

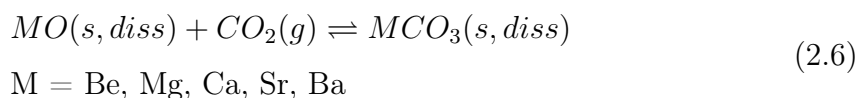
Kostnadene per tonn fanget CO₂ for en del fangstteknologier er på vei ned, og *The International Energy Agency* (IEA) har uttalt at så mye som 450 MtCO₂ kan fanges og lagres med økonomiske insentiv helt nede i \$40 per tonn CO₂ [38].

2.3 Karbonfangst i saltsmelter (CCMS)

Karbonfangst i saltsmelter, eller Carbon Capture in Molten Salts (CCMS), bygger på det samme prinsippet som CaL, i det at det utnytter den reversible karbone-ringsreaksjonen mellom et jordalkalimetalloksid, som CaO, og CO₂. Ulikt CaL, som opererer i fast fase, er sorbenten løst eller delvis løst i smeltet salt (likning (2.5)).



Så langt har teknologien blitt utforsket med CaO som sorbent, men den samme prosessen kan fungere med et annet jordalkalimetalloksid (MO), som beskrevet i den generelle reaksjonslikningen (2.6).



Ved en termisk sving-teknikk, med omslagstemperatur rundt 900 °C for (2.5), kan CO₂ ekstraheres fra f.eks, en eksosgass eller en prosessgass, for så å desorberes som ren CO₂, på samme måte som for annen absorpsjonsbasert fangstteknologi.

2.3.1 Saltsmelter

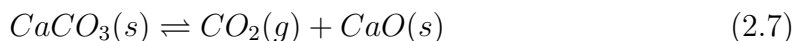
Saltsmelter er salt eller saltblandinger som er i fast fase ved standard betingelser, og flytende ved høyere temperaturer. På grunn av egenskaper som høy varmekapasitet, høy elektrisk og ionisk ledningsevne og et temperaturspenn opp til 1300 °C, har de en rekke anvendelser i industrielle prosesser. Saltsmelteteknologi brukes blant annet til varmebehandling av metaller eller som elektrolytt ved fremstilling av metaller gjennom elektrolyse. De brukes også i noen batterier og som energibærere i konsentrerte solfangeranlegg, *Concentrated Solar Power (CSP)*. Høy varmekapasitet og høy temperatur gjør det mulig å overføre varme ved høye temperaturer og drive en dampturbin. Dette åpner for å produsere elektrisitet fra solvarme, i motsetning til med vanlige solfangere, i tillegg kan energien lagres og brukes ved behov [42, 43]. Nok en anvendelse er i såkalte saltsmeltreaktorer, hvor smeltet salt fungerer som kjølemiddel og det radioaktive brenselet er løst i dette.

Saltsmelteteknologi åpner for mange interessante anvendelser, men det er også spesielle hensyn som må tas når smeltet salt er i bruk. Dette gjelder både den høye temperaturen på flere hundre grader Celsius, og det at salter er svært korrosive. Derfor må det stilles strenge krav til materialer og sikkerhet i slike anlegg.

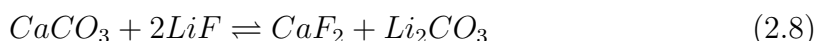
2.3.2 Kjemisk bakgrunn for CCMS

Ca er svært lett tilgjengelig i naturen og er derfor en billig ressurs. Naturlige forekomster er i hovedsak i form av kalsiumkarbonat (CaCO_3), også kalt kalkstein, som dannes av marine sedimenter [44]. Det finnes i løse former - f.eks. kritt - og under høyt trykk og temperatur krystalliseres det til marmor. Både kalkstein og marmor har i flere hundre år vært et mye brukt materiale i bygninger og statuer, som over tid løses opp av sur nedbør.

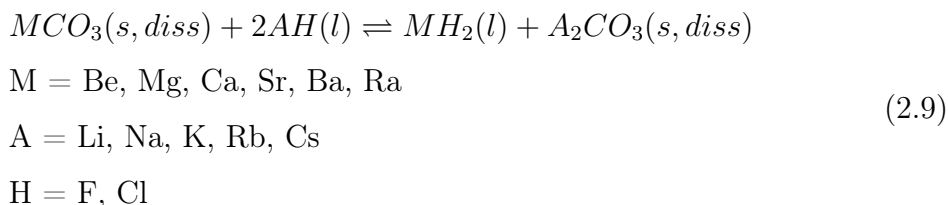
Kalkstein er også råvaren til sement, som produseres ved å varme opp kalkstein til over 1170°C for å danne CaO , og karbondioksid frigjøres (likning (2.7)). Den samme reaksjonen er grunnlaget for CaL og CCMS, og denne felles råvaren åpner for en mulig synergi mellom sementindustrien og disse karbonfangstteknologiene.



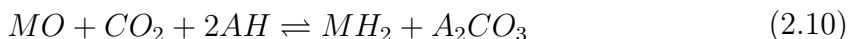
I CCMS er sorbenten løst eller delvis løst i salt (likning (2.6)). Mange salter som brukes i saltsmelta vil være inerte for sorbenten og CO_2 , men alkalimetallhalider (AH), som for eksempel LiF , vil reagere med karbonatene som dannes i likning (2.6). Eksempelet med CaO og LiF er beskrevet i likning (2.8). Dette kalles en *utvekslingsreaksjon*, og fører til redusert konsentrasjon av kalsiumkarbonat i smelta. Dermed forskyves likevekten i likning (2.6) mot høyre, slik at enda mer av sorbenten vil karboneres enn det som ville skjedd uten utvekslingsreaksjon. Denne forskyvingen av likevekten fører som regel til at kjemiske system med utvekslingsreaksjon absorberer svært effektivt.

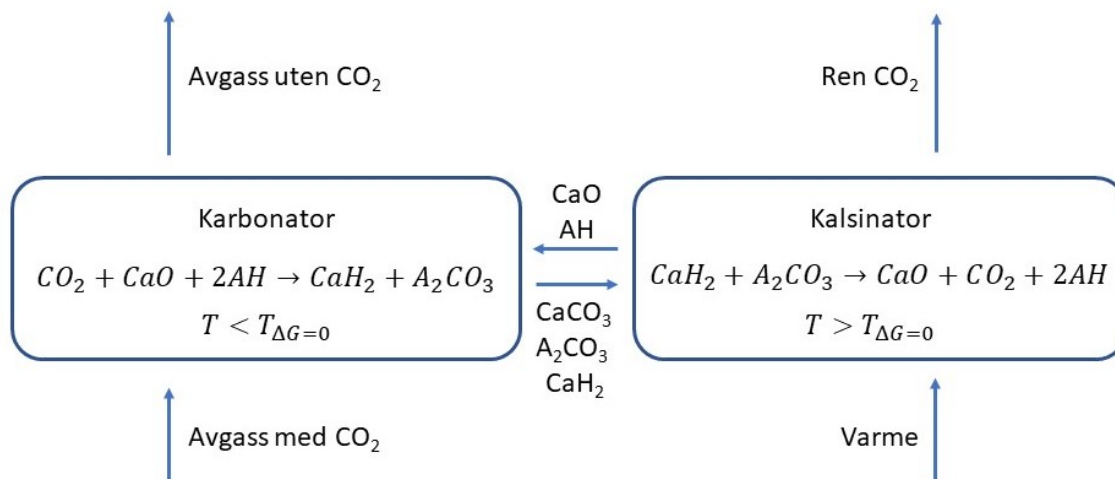


Dette gjelder generelt for alkalimetallhalider sammen med karbonater av jordalkalimetaller (M). Utvekslingsreaksjonen beskrives på generell form i likning (2.9).



Dette resulterer i at den totale reaksjonen i saltsmelta med utvekslingsreaksjon kan beskrives generelt som i likning (2.10). Et CCMS-system er illustrert i figur 2.3.





Figur 2.3: Flytdiagram for karbonfangst med CCMS, med $M = Ca$ som sorbent og utvekslingsreaksjon med $A =$ alkalimetall og $H =$ halid (F eller Cl). På samme måte som i CaL, går avgassen gjennom en karbonator hvor CO_2 reagerer med sorbenten og saltet. Karbonatene, $CaCO_3$ og A_2CO_3 , flyttes til en kalsinator med høy temperatur, hvor CO_2 desorberes. Regenerert sorbent og salt flyttes så tilbake til karbonatoren for en ny syklus.

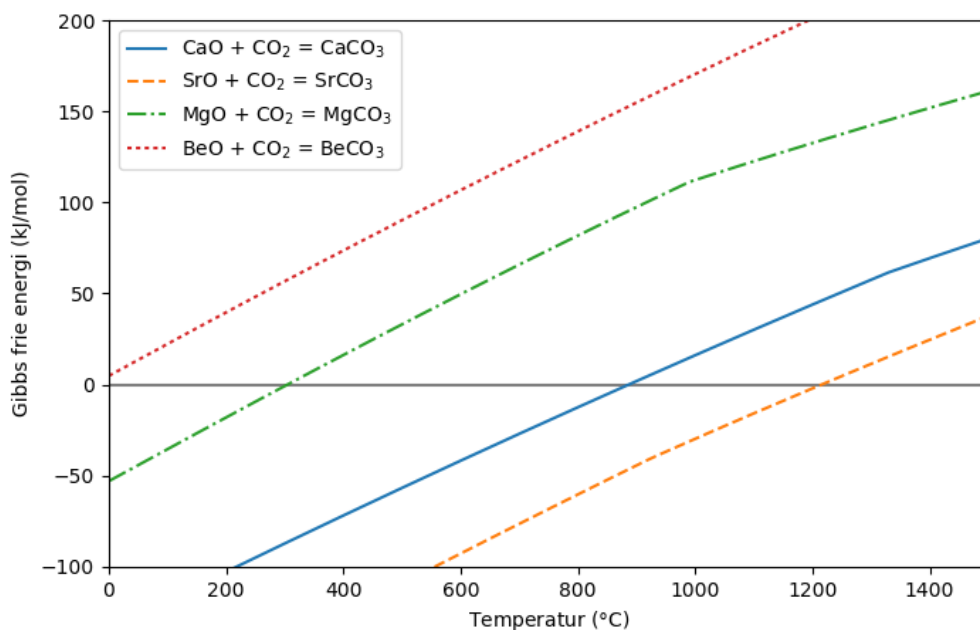
Gibbs frie energi

Gibbs frie energi (ΔG) er en egenskap ved likevektsreaksjoner som sier noe om i hvilken retning og i hvilken grad reaksjonen vil gå, og er en funksjon av entalpien (ΔH), temperaturen (T) og entropien (ΔS) til reaksjonen (likning (2.11)).

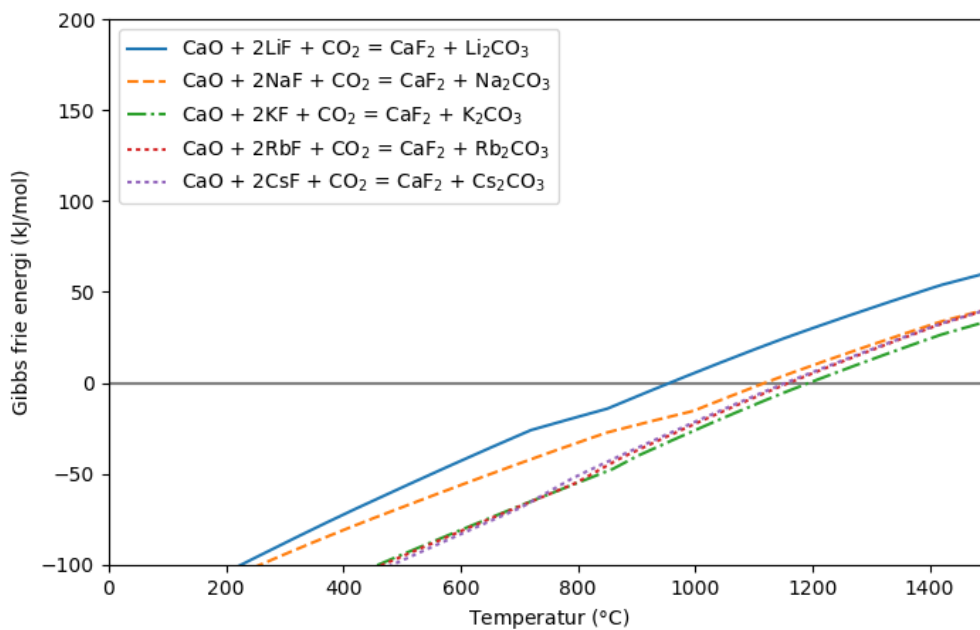
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.11)$$

Reaksjoner er alltid likevekter, hvilket vil si at de går begge veier til enhver tid, i ulik grad. Verdien, og spesielt fortegnet, til ΔG avgjør om reaksjonen går mer til den ene siden enn til den andre. Dersom $\Delta G < 0$ heller reaksjonens likevekt mot høyre, hvilket for likning (2.5) vil si at CaO karboneres, og hvis $\Delta G > 0$ går likningens likevekt mot venstre, som i samme eksempel betyr at $CaCO_3$ kalsineres til CaO og CO_2 .

Den temperaturen hvor $\Delta G = 0$ kalles omslagstemperaturen, og er en sentral faktor i valg av kjemisk system for CCMS, ettersom temperaturen svinges rundt omslagstemperaturen mellom karbonering og dekarbonering, og høye temperaturer medfører gjerne større tekniske, økonomiske og sikkerhetsmessige krav. Figur 2.4 illustrerer ΔG for hovedreaksjonen (2.6) med noen aktuelle sorbenter for CCMS. Når saltsmelte inneholder alkalimetallhalider, slik at en utvekslingsreaksjon kan skje, vil ΔG forskyves noe, som illustrert i figur 2.5.



Figur 2.4: Gibbs frie energi, ΔG , for karboneringsreaksjonen $MO + CO_2 \rightleftharpoons MCO_3$ (2.6) med $M = Ca, Sr, Mg$ og Be , i fast fase ved 1 atmosfæres trykk. Reaksjonen går mot venstre ved temperaturer med negativ ΔG , og mot høyre når ΔG er positiv.



Figur 2.5: Gibbs frie energi for totalreaksjonen $CaO + CO_2 + 2AF \rightleftharpoons CaF_2 + A_2CO_3$ (2.10) med CaO og alkaliske fluorider, hvor $A = Li, Na, K, Rb$ og Cs .

2.3.3 Tidligere studier av CCMS

Det å løse sorbenten i smeltet salt har vist seg å ha betydningsfulle fordeler. Effektiviteten til sorbenter i fast fase begrenses som regel av at karbonater bygger seg opp rundt oksidet, slik at ny CO_2 må diffundere gjennom et lag av karbonater for å reagere med sorbenten. I CCMS, derimot, er hypotesen at karbonatet løses kontinuerlig i saltet, og frigir dermed stadig ny kontaktflate mellom CO_2 og sorbent. Dette muliggjør rask reaksjonskinetikk gjennom hele absorpsjonsperioden [45]. En annen fordel er at mens CaL opplever degradering av sorbenten på grunn av sintring (figur 2.2), er dette fenomenet fraværende i saltsmelte. Resultatet er at CCMS, med CaCl_2 som salt (altså uten utvekslingsreaksjon), har blitt testet med opptil 12 sykluser uten å vise tegn til degradering [46]. Observasjoner tyder også på at sorbenten har en høyere aktivitetskoeffisient i saltsmelte enn i fast fase [47, 48]. Disse faktorene åpner for en potensielt svært effektiv fangstteknologi som også holder på kapasiteten etter gjentatte sykluser.

Av de saltene som har blitt testet tidligere, har system med utvekslingsreaksjon, spesielt $\text{CaO-CaF}_2\text{-LiF}$, hatt mest effektiv absorpsjon [12]. I disse forsøkene var CO_2 -konsentrasjonen i gassen etter absorpsjon under deteksjonsgrensen til måleinstrumentet (400 ppm). Det vil si omtrent fullstendig absorpsjon inntil sorbenten var mettet. Dekarboneringen i dette systemet er mindre effektiv og må gjøres ved en høyere temperatur for å dekarbonere Li_2CO_3 (A_2CO_3 i likning (2.10)).

Den ekstra energikrevende regenereringen er typisk for systemer med utvekslingsreaksjon. Hypotesen er at de termokjemiske egenskapene til utvekslingsreaksjonen (likning (2.9)) isolert kan påvirke kinetikken til totalreaksjonen (likning (2.10)). I tilfellet $\text{CaCO}_3\text{-LiF}$ er ΔG alltid negativ, og ifølge hypotesen kan dette bidra til svært effektiv absorpsjon, og mindre effektiv desorpsjon.

Regenerering av sorbenten har blitt identifisert som den største kostnadsdriveren for storskala anvendelse av CCMS. Det ble funnet i en teknisk-økonomisk analyse av karbonfangst med CCMS anvendt i ferrosilisiumproduksjon i 2018 [49]. Karboneeringsreaksjonen er eksoterm og vil dermed i stor grad opprettholde egen temperatur, mens dekarboneringen er endoterm slik at varme må tilføres både for å holde temperaturen oppe og for å drive reaksjonen. Dette medfører at reaksjonsentalpien ΔH blir en viktig parameter for kostnadsreduksjon, i tillegg til omslagstemperaturen.

Den samme studien fra 2018 estimerer en total kostnad for CCMS på 583 NOK per tonn CO_2 , eller omtrent \$67 per tonn CO_2 ⁷ [49]. Til sammenligning estimeres andre karbonfangstteknologier til å gjennomsnittlig koste \$40 for CaL, \$60 for oxyfuel og \$106 for fangst med aminer [27, 50], per tonn CO_2 fanget.

⁷Valutakurs per april 2019.

2.3.4 Alternative kjemiske system for CCMS

Mulige sorbenter i CCMS er i prinsippet alle jordalkalimetaller, altså Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Kalsium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba) og Radium (Ra), men termokjemiske egenskaper og kinetikk gjør at ikke alle disse er gunstige i praksis. Omslagstemperatur, reaksjonsentalpi og reaksjonskinetikk overfor CO_2 er primære indikatorer på hvilke sorbenter som egner seg, i tillegg må saltet ha riktige egenskaper med hensyn til smeltetemperatur, viksositet og damptrykk, det må ikke hydrolysere i kontakt med vann, og ikke danne stabile karbonater.

Magnesium kan være et interessant alternativ for CCMS. Det er det åttende mest forekommende grunnstoffet, og MgO den andre mest forekommende forbindelsen, i jordskorpa [51]. Det finnes naturlig sammen med Ca som dolomitt ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), men det meste av Mg-utvinning i dag er fra sjøvann, og framstilles da ved elektrolyse.

MgO er relativt billig å utvinne, og som det kommer frem av figur 2.4, har karboneringsreaksjonen med MgO en lav omslagstemperatur. MgO er også et lett metall, hvilket fører til at den teoretiske bæreevnen til MgO for CO_2 (1 mol MgO kan reagere med 1 mol CO_2 , likn. (2.6)) er tilsvarende høy: $1,1 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{MgO}}$, eller 110%. Til sammenligning er den teoretiske bæreevnen til CaO 78%. Disse egenskapene gjør MgO til et svært interessant materiale for karbonfangst, men flere studier har vist at den reelle bæreevnen er langt ifra den teoretiske, på grunn av langsom kinetikk mellom MgO og CO_2 . Typiske resultater for absorpsjon med ren MgO i fast fase har vært 2-10% konvertering [52, 53], men studier med tilsetning av andre forbindelser har vist lovende resultater for økt absorpsjonskinetikk [54]. Basert på tidligere resultater fra CCMS, er det mulig at den forhøyede aktivitetskoeffisienten som er vist i saltsmelta kan ha en positiv effekt på reaksjonskinetikken til MgO.

Strontium har også blitt utpekt som en mulig kandidat for CCMS, men har så langt ikke fått mye oppmerksomhet i forskning som sorbent for karbonfangst. En studie viser at finkornet SrO degraderes veldig likt CaO i fast fase, mens grovkornet har en noe bedre holdbarhet etter gjentatte sykluser [55]. SrO er et tungt molekyl med en teoretisk bæreevne for CO_2 på 42%.

2.4 Fouriertransformasjon infrarød spektroskopi

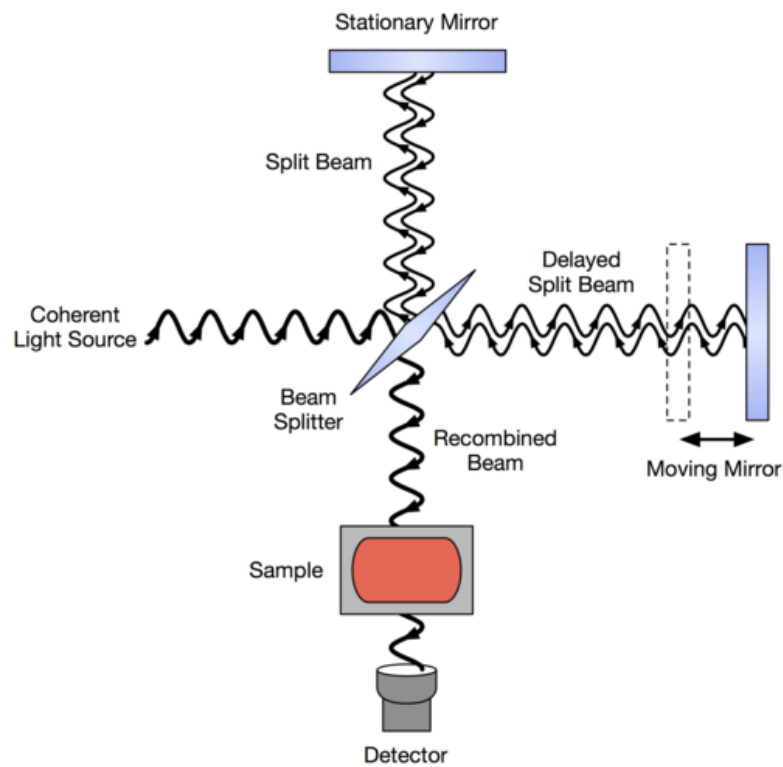
Måleinstrumentet som brukes til å måle CO₂-konsentrasjon i forsøkene i denne oppgaven er en FTIR, som står for Fouriertransformasjon Infrarød spektroskopi. I dette kapitlet beskrives hvordan en FTIR fungerer.

Infrarød spektroskopi er en metode som brukes til å identifisere kjemiske forbindelser, for eksempel innholdet i en gassblanding eller organiske forbindelser. En lysstråle i det infrarøde spekteret sendes gjennom en prøve, og det lyset som kommer gjennom, analyseres. Basert på hvilke bølgelengder som har blitt absorbert i prøven kan man si noe om hva prøven består av.

Metoden utnytter ikke-lineære molekylers bevegelsesmønstre. Molekyler har tre måter å bevege seg på: translasjon, altså forflytning fra ett sted til et annet; rotasjon om egen akse, og; vibrasjon, altså strekking og bøyning i molekylets egne bindinger. Det er sistnevnte kategori, vibrasjonen, som er viktigst for infrarød spektroskopi. Et molekyl med N atomer kan vibrere med $3N-6$ frekvenser, og i overgangen mellom energitilstander vil molekylet absorbere og sende ut lys i disse frekvensene. Dette utgjør til sammen et særegent absorpsjonsbånd som fungerer som et *fingeravtrykk* for gassen, og kan brukes til å gjenkjenne molekylet [56]. Toatomige, symmetriske molekyler som O₂ og N₂ kan ikke analyseres ved hjelp av IR-spektroskopi, ettersom de ikke absorberer lysstråler med frekvens i det infrarøde spekteret.

De første IR-analysatorene baserte seg på diffraksjon. Metoden var lite effektiv, blant annet fordi bare én bølgelengde kunne analyseres om gangen. Fra 60-tallet tok man i bruk fouriertransformasjon infrarød spektroskopi (FTIR), som baserer seg på interferens og analyserer absorpsjonsspekteret ved hjelp av fouriertransformasjon [58]. Figur 2.6 illustrerer hva en FTIR består av: En stråle med infrarødt lys sendes til en stråledeler (beamsplitter), slik at noe av lyset går videre til et stillestående speil, og noe av lyset går til et speil i bevegelse. Når de to reflekterte strålene samles igjen ved stråledeleren, vil noen bølger være faseforskjøvet i forhold til hverandre, hvilket fører til et interferensmønster. Den samlede strålen går videre gjennom prøven som skal analyseres, og inn til detektoren på den andre siden.

Resultatet av dette analyseres ved å sammenligne med bakgrunnsspekteret. Til dette brukes en modell som er laget ved å analysere mange gjentakelser av kjente prøver, for eksempel FireScience, som er brukt i denne studien.



Figur 2.6: Illustrasjon av et FTIR-apparat. En kjent IR-stråle splittes og reflekteres av et stillestående speil og speil i bevegelse, før disse samles og lager et interferensmønster som går gjennom en prøve, og strålen etter absorpsjon i prøven analyseres. Figuren er hentet fra Wikimedia Commons som har åpen lisens [57].

3 | Metode

3.1 Hensikt

Hensikten med dette arbeidet er å undersøke alternative kjemiske system for CCMS som oppfyller ett av eller begge målene som introduseres i problemformuleringen (kapittel 1.2). Dette skal gjøres ved en teoretisk modellering av alle alternative kjemiske system med utvekslingsreaksjon, hvilket vil si alle kombinasjoner av forbindelser som listes i likning (2.9). Basert på modelleringen skal de mest lovende systemene undersøkes i en eksperimentell screening.

Det er primært absorpsjonsevnen til de kjemiske systemene som skal undersøkes i denne oppgaven, og desorpsjon gjennomføres dersom resultatet fra absorpsjonen tilsier at det er aktuelt. Det velges både system med lav omslagstemperatur og reaksjonsentalpi, som dermed er kandidater til å oppfylle punkt 1 i problemformuleringen, og system som ventes å ha en aktiv utvekslingsreaksjon og som dermed er kandidater til å oppfylle punkt 2. Til slutt gjøres det forsøk med redusert CO₂-konsentrasjon i gassen med et kjemisk system som basert på screeningen utpeker seg med effektiv absorpsjon.

3.2 Modellering

Som teoretisk forarbeid til det eksperimentelle arbeidet skal det lages en modellering av aktuelle kjemiske system. Denne skal inneholde omslagstemperatur $T_{\Delta G=0}$ og reaksjonsentalpi ΔH ved denne temperaturen, for både totalreaksjonen (2.10), hovedreaksjonen (2.6) og utvekslingsreaksjonen (2.9). All data hentes fra modelleringsprogrammet HSC Chemistry v. 6.1 [59]. Dette skal fungere som grunnlag for valg av kjemiske system i den eksperimentelle delen av denne oppgaven. Deler av en slik tabell har blitt laget i tidligere arbeid [47], og dette skal være en utvidet versjon av denne som også inkluderer utvekslingsreaksjonen.

3.2.1 Valg av kjemiske system

Kjemiske system for hvert forsøk velges underveis, og det velges fortrinnsvis systemer med lav ΔH og $T_{\Delta G=0}$. Det blir lagt særlig vekt på totalreaksjonen, hvor omslagstemperaturen skal være så lav som mulig, men over 400 °C med tanke på at restvarmen fra fangstprosessen skal kunne brukes til å drive en dampturbin for kraftproduksjon.

Saltblandingene må ha lavt nok smeltepunkt¹, lav viskositet, lavt damptrykk, ikke hydrolysere i kontakt med vann og ikke danne stabile karbonater. Som hovedregel velges eutektiske konsentrasjoner². Vannløselighet kan også være en faktor for valg av salt, da det kan ha mye å si for mengden etterarbeid etter hvert forsøk.

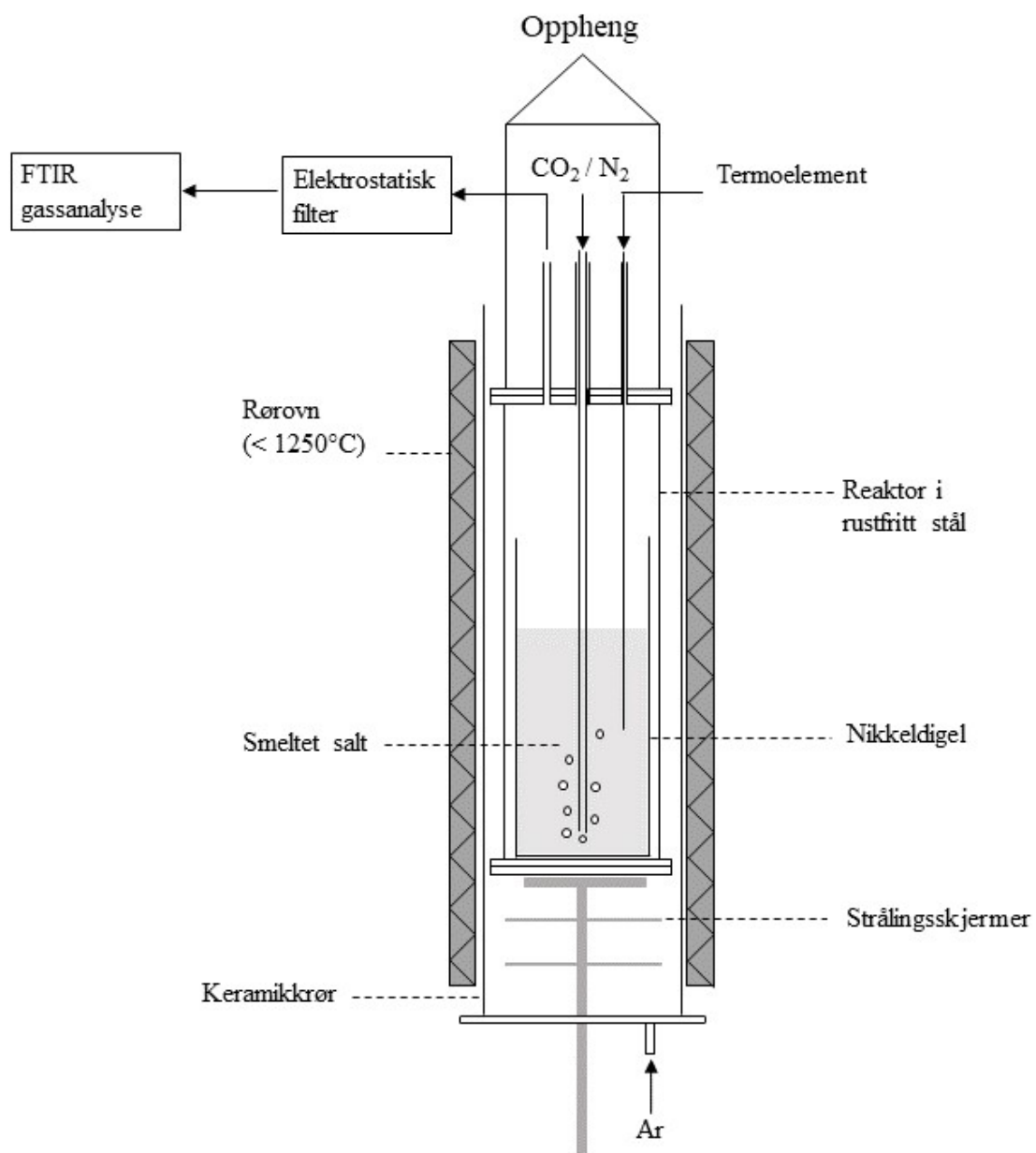
Databaseverktøyet NIST [60] brukes til å identifisere aktuelle saltblandinger med lav nok smeltetemperatur, og egenskapene undersøkes videre ved litteratursøk.

¹Med god margin under omslagstemperaturen til totalreaksjonen (2.10). Absorpsjon gjøres vanligvis inntil 100 °C under omslagstemperaturen.

²Eutektisk konsentrasjon av en saltblanding er det forholdet mellom komponentene som gir lavest smeltepunkt. Rene salter har som regel høyere smeltepunkt enn blandinger av flere forskjellige salter.

3.3 Eksperimentelt utstyr

3.3.1 Oppsett



Figur 3.1: Eksperimentelt oppsett. Modifisert versjon av figur laget av Heidi S. Nygård.

Det eksperimentelle oppsettet er illustrert i figur 3.1. Det består av en elektrisk rørovn ($<1250^{\circ}\text{C}$) og en reaktor av rustfritt stål som henger fritt inne i rørovn. Mellom rørovn og reaktoren er det et keramikkrør som skal beskytte varmeelementene i ovnen fra slitasje, og nederst i ovnen er det strålingsskjermer som skal redusere varmetap.

Inne i reaktoren står en nikkeldigel som inneholder salt og sorbent. Gassen tilføres gjennom et nikkelrør (7,5 mm eller 11 mm indre diameter) som føres gjennom lokket i reaktoren og ned i saltet, omtrent 1 cm over bunnen i nikkeldigelen. Gassen som kommer inn til smelta gjennom nikkelrøret vil i det videre kalles inn-gassen, og styres av massestrømkontrollere (MASS-STREAM, M+W Instruments GmbH, EL-FLOW Prestige) (*Mass Flow Controller*), heretter kalt MFC, og logges i Labview 8.2 (National Instruments). Et termoelement er på samme måte ført gjennom lokket i reaktoren og ned i saltet. Både S-type (Pt10%Rh-Pt) og K-type (NiCr-NiAl) termoelement blir brukt, avhengig av temperaturen i hvert forsøk. Gassen som har boblet gjennom det smeltede saltet, heretter kalt ut-gassen, kommer ut gjennom en tredje åpning i reaktorlokket, og føres videre via et elektrostatiske filter og til gassanalyse i FTIR. En filt av mineralull mellom reaktoren, lokket og bunnen skal gjøre reaktoren lufttett utenom inn- og ut-gass.

Så lenge reaktoren er varm skal det alltid være en strøm av N_2 for å sikre inert atmosfære inne i reaktoren, og så lenge nikkelrøret er nede i saltet skal det alltid være en N_2 -strøm for å hindre at røret tettes av salt.

I tillegg går det en liten gasstrøm av Ar fra bunnen av rørovn, på utsiden av reaktoren. Dette er for å redusere korrosjon på reaktoren. Toppen av ovnen varmeisolereres med mineralull (Superwool 607 Blanket) og aluminiumsfolie rundt opphenget og rørene til reaktoren.

Det elektrostatiske filteret består av en høyspent, tynn metalltråd (6-8 kV) i midten av en jordet sylinder av rustfritt stål, som igjen er isolert inne i en beholder av polyoksymetylen (POM). Dette skaper et elektrisk felt hvor saltpartikler ioniseres og blir liggende igjen som støv inne i filteret. Hensikten med dette er å beskytte gasscellen i FTIR mot unødvendig forurensning og slitasje. Etter filteret sendes gassen videre til FTIR, hvor CO_2 -konsentrasjonen analyseres.

3.3.2 Gass og kjemikalier

Alle gasser og kjemikalier som er brukt i forsøk er listet opp i tabellene 3.1 og 3.2.

Tabell 3.1: Gassene som er benyttet i forsøkene. Levert av AGA AS.

Gass	Prod.nr.	Kvalitet	Renhet
Ar	100324	4.0	99,99%
N ₂	100776	5.0	99,999%
CO ₂	100764	4.5	99,995%

Tabell 3.2: Spesifikasjoner for kjemikaliene som er brukt i forsøkene. Leverandører er Sigma Aldrich (SA) og VWR

Forbindelse	CAS-nr. EC-nr.	Prod.nr. Lot.nr.	Kvalitet Renhet (%)	g/mol	Leverandør
MgO	1309-48-4 2215-171-9	83540.290 18G024135	99,3	40,31	VWR
SrCO ₃	1633-05-2	289833 BCBX5685	>98	147,63	SA
CaO	1305-78-8	12047 SZBD1220V	puriss, 96-100,5	56,08	SA
CaCl ₂ ·2H ₂ O	10035-04-8 233-140-8	22317.320 13E310016	normapur, 100,3	147,02	VWR
CaF ₂	7789-75-5 232-188-7	01123 SZBB299AV	puriss, 99,9	78,07	SA
LiF	7789-24-4	237965 MKBH4522V	98,5	25,94	SA
NaF	7681-49-4 231-667-8	27859.293 18K124119	100	41,99	VWR
KF	7789-23-3 232-151-5	26820.293 18K124120	Normapur, 99	58,1	VWR
ZnCl ₂	7646-85-7	14422 SZBD1510V	puriss, 98-100,5	136,3	SA
NaCl	7647-14-5	31434N SZBE1470V	puriss, ACS >99,8	58,44	SA
KCl	7447-40-7	31248 SZBD0670V	puriss, 99,5-100,5	74,55	SA

3.4 Fremgangsmåte

3.4.1 Forberedelser

Saltene tørkes før oppmåling gjennom ulike prosedyrer slik at de er helt frie for vann. Dette er både for å sikre riktig konsentrasjon av salter og sorbent under oppmåling, og for at det ikke skal være vann i smelta under forsøk.

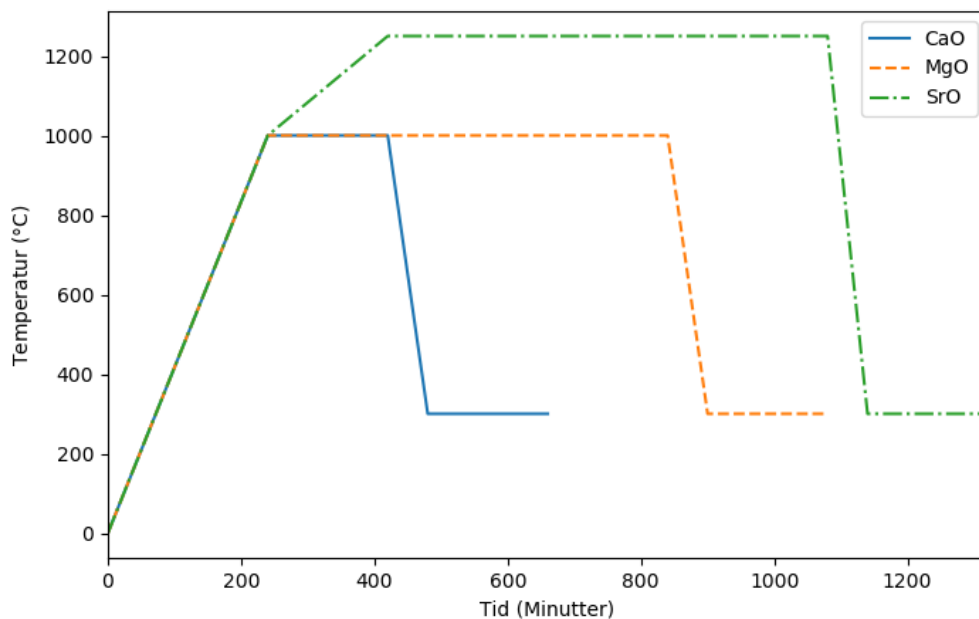
For de fleste saltene er det tilstrekkelig å stå i et varmeskap på rundt 200°C i minst 24 timer, mens andre må gjennomgå et spesifikt oppvarmingsregime for å sikre fullstendig tørking, og sorbentene kalsineres på høyere temperatur. Disse prosessene er beskrevet i det følgende, og illustrert i figur 3.2 og 3.3. Nedkjølingen til 300°C framstilles som kunstig rask i figur 3.2. Naturlig nedkjøling tar vanligvis flere timer, og er ikke lineær, men hastigheten til denne etappen er uviktig for prosessen, og bare med i illustrasjonen for å vise at nedkjølingen ender på omtrent 300 °C.

Kalsinering av sorbentene: CaO, SrO og MgO

Sorbentene kalsineres i muffelovn (Thermconcept, Furnace KC 128/13 NB) på følgende måte: CaO varmes først opp til 1000°C i løpet av 4 timer, og glødes på 1000°C i tre timer. Deretter får det avkjøles i naturlig tempo til 200-300°C, og flyttes til et varmeskap på rundt 200°C hvor det står frem til forsøk. MgO kalsineres på en lignende måte som CaO, men glødes på 1000°C i 10 timer før det kjøles ned.

SrO kalsineres fra SrCO₃ før forsøk. En generell metode for dette er ikke kjent, men på bakgrunn av termokjemiske data fra HSC [59] og erfaringer fra Bagheri-sereshki et al. (2018) [61] skal SrCO₃ i dette arbeidet kalsineres på følgende måte: Oppvarmingen gjøres først opp til 1000°C på 4 timer (250°C/h), og så fra 1000°C til 1250°C på 3 timer (83,3°C/h). Denne temperaturen holdes i omtrent 10 timer, før SrO kjøles ned naturlig til 200-300°C.

Prøvene veies før og etter kalsinering for å kontrollere at dekomponeringen er fullstendig.



Figur 3.2: Oppvarmingsregime for kalsinering av CaO, MgO og SrO (fra SrCO_3). Nedkjølingshastigheten som er illustrert her er ikke representativ.

Preparering av CaCl_2

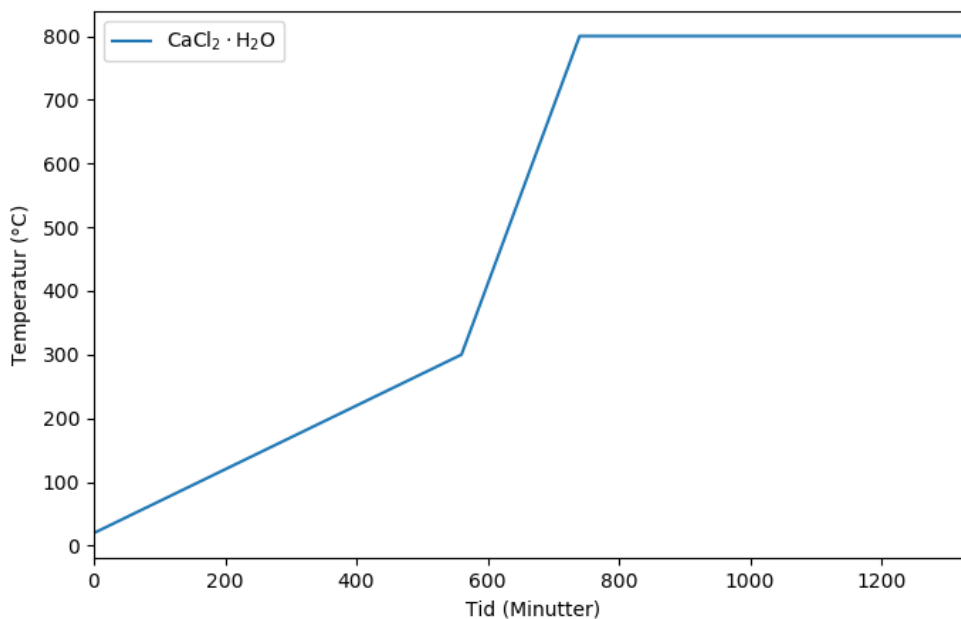
Når kalsiumklorid dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) skal tørkes, må det gjennomgå en tørkeprosedyre som er beskrevet av Freidina og Frey (2000) [62]. Dette gjøres i en rørovn som ligner på den ovnen som brukes til forsøk, men denne er mindre og har større temperaturpresisjon. Også i denne ovnen brukes det inert atmosfære med Ar fra undersiden av ovnen, på samme måte som under forsøk.

Saltet veies opp i den nikkeldigelen som skal brukes til forsøk, og plasseres i ovnen. Først varmes det langsomt opp fra 20°C til 300°C i løpet av 560 minutter ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$), så opp til 800°C i løpet av 180 minutter ($2,78^\circ\text{C}/\text{min}$), hvorpå denne temperaturen holdes i 10 timer (figur 3.3). Etter naturlig nedkjøling til en håndterbar temperatur, rundt $100\text{--}200^\circ\text{C}$, flyttes digelen til et varmeskap som holder omtrent 200°C inntil den skal brukes i forsøk.

Massen CaCl_2 som er i digelen etter tørking skal da være som angitt i likning (3.1)

$$m_{\text{CaCl}_2} = m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.1)$$

hvor m_{CaCl_2} er massen til kalsium anhydrat etter tørking, $m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ er massen til kalsium dihydrat som måles opp i digelen før tørking, og M_{CaCl_2} og $M_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ er den molare massen til henholdsvis kalsium anhydrat og kalsium dihydrat.



Figur 3.3: Oppvarmingsregime for tørking av $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Programmet varer i 22,5 time, og deretter følger naturlig nedkjøling til omtrent 200°C , eller håndterbar temperatur, før det flyttes til tørkeskap på rundt 200°C .

Smelting av saltblandinger i flere runder for å øke smeltehøyden

Saltet har langt større volum i pulverform enn etter at det har smeltet. I de fleste forsøkene er total mengde salt og sorbent derfor styrt av hvor mye pulver det er plass til i digelen, som er omtrent 16 cm dyp. Dette gir en smeltehøyde på 2-5 cm, avhengig av saltet. I noen av forsøkene med $\text{CaO-CaF}_2\text{-LiF}$ økes smeltehøyden ved å fylle og smelte saltblandingen i digelen i flere runder før forsøk. Dette gjøres inntil det er 500 g salt og sorbent i digelen, hvilket gir omtrent 10 cm smeltehøyde. Hver smeltesrunde før forsøk gjøres i muffelovnen, hvor det varmes til 850°C i en hastighet på 250°C/h , og blir ved denne temperaturen i minst 2 timer, før det kjøles ned.

3.4.2 Gjennomføring av forsøk

Oppsettet gjøres klart noen timer før forsøk. Salt og sorbent veies opp i en nikkel-digel, som plasseres i reaktoren. Nikkelrør og termoelement plasseres noen cm over saltet så lenge det ikke er smeltet. Reaktoren plasseres i ovnen som vist i figur 3.1, og settes til oppvarming. 0,2 l/min N_2 sendes inn i reaktoren under oppvarming, i tillegg til en kontinuerlig strøm av Ar som sendes inn fra nedsiden av ovnen.

Etter at saltet har smeltet, senkes termoelement og nikkelrør ned i smelta, omtrent 1 cm over bunnen i digelen. N_2 bobler i smelta i minst en time for å sikre at alt er blandet. Samtidig forberedes FTIR ved å flushe med N_2 direkte fra MFC i 30 minutter, det tas opp bakgrunnsspekter med N_2 , og deretter tas det opp en kalibrering med samme CO_2 -konsentrasjon som skal brukes i forsøket. Kalibreringen varer til målingene har vært stabile i minst 30 minutter. Det elektrostatiske filteret renses og slås på før gasslangen fra reaktoren kobles til FTIR.

Når FTIR er klar og temperaturen i reaktoren er riktig, startes absorpsjonsforsøket ved at 0,6 l/min N_2 med ønsket konsentrasjon av CO_2 (totalt omtrent 0,7 l/min gass) sendes inn gjennom saltet, og CO_2 -konsentrasjonen i ut-gassen måles i FTIR. Absorpsjonen fortsetter til konsentrasjonen i FTIR er omtrent den samme som fra MFC.

Hvis absorpsjonsresultatet tilsier at det er aktuelt å gjennomføre desorpsjon, stoppes CO_2 fra MFC, N_2 fortsetter å boble gjennom saltet, og temperaturen økes til desorpsjonstemperatur. Den konsentrasjonen som nå måles i FTIR kommer av dekomponering av karbonater (for eksempel $CaCO_3$ og $LiCO_3$) (likning (2.6) og (2.9)).

Forsøket avsluttes når konsentrasjonen er nær 0. Da slås ovnen av, nikkelrøret og termoelementet heises slik at det ikke setter seg fast nede i saltet når det størkner, og N_2 -strømmen reduseres til 0,2 l/min, for å fortsatt ha inert atmosfære i reaktoren.

3.4.3 Etterarbeid

Når reaktoren er nedkjølt etter forsøk og saltet er størknet, ligger det som en hard stein nede i digelen. For å fjerne dette varmes digelen opp på nytt i muffelovnen og holdes over smeltepunktet til saltet i minst to timer, stort sett over 800°C . Mens saltet er flytende tømmes det ut i en beholder av jern som står i en sandkasse som skal beskytte underlaget mot varme og fange opp eventuelle dråper av smeltet salt. Et bilde av beholderen med nylig uttømt salt er vist i figur 3.4. Den brå nedkjølingen i beholderen gjør at saltet blir sprøtt og lett kan plukkes ut av beholderen når det er helt nedkjølt. De saltrestene som er igjen i digelen børstes og hakkes ut.



Figur 3.4: Bilde av størknet salt som har blitt tømt ut etter forsøk. Her: $\text{SrO-CaCl}_2\text{-NaCl}$. Bildet viser nikkeldigelen (sylinderformet) som brukes i forsøk og beholderen (firkantet) hvor smeltet saltblanding tømmes ut etter bruk. Dette står i en sandkasse for å beskytte underlaget mot varme og fange opp eventuelt søl av smeltet salt under tømming.

3.5 Beregninger

3.5.1 Kalibrering

Før hvert forsøk blir det utført en kalibrering hvor N_2 og CO_2 , i samme forhold som skal brukes under forsøk, sendes direkte fra MFC til FTIR i minst en halv time. Dette brukes til å finne kalibreringsfaktor k mellom det som måles i FTIR og den faktiske konsentrasjonen som sendes fra MFC (likning (3.2), som ganges inn i måleserien fra forsøk før videre beregninger.

$$k = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i}{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m x_j} \quad (3.2)$$

hvor k er kalibreringsfaktoren, n og m er antall kalibreringsmålinger i henholdsvis FTIR og MFC, og x_i og x_j resprenterer målingene i henholdsvis FTIR og MFC.

3.5.2 Fra ppm_m til vol%

Massestrømkontrollerne (MFC) oppgir massestrømmen til gassene i l/min, hvor $P=1$ atm og $T=20^\circ\text{C}$, mens FTIR gir målinger i ppm_m (parts per million, basert på masse). For å kunne sammenligne disse omregnes ppm_m til vol%. Dette gjøres som beskrevet i likning (3.3)-(3.6).

$$\dot{m}_{N_2} = \dot{v}_{N_2} \frac{M_{N_2} P}{RT} \quad (3.3)$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\frac{1}{[CO_2]_{ppm_m} \cdot 10^{-3}} - 1}} \quad (3.4)$$

$$\dot{v}_{CO_2} = \dot{m}_{CO_2} \frac{RT}{M_{CO_2} P} \quad (3.5)$$

$$[CO_2]_{vol\%} = \frac{\dot{v}_{CO_2}}{\dot{v}_{CO_2} + \dot{v}_{N_2}} \quad (3.6)$$

hvor \dot{m}_{N_2} , \dot{m}_{CO_2} , \dot{v}_{N_2} , \dot{v}_{CO_2} , M_{N_2} og M_{CO_2} er henholdsvis masse- og volumstrøm og molar masse for N_2 og CO_2 , $[CO_2]_{ppm_m}$ er CO_2 -konsentrasjonen målt i FTIR, R er den ideelle gasskonstanten, T er temperatur (20°C) og P er trykket (1 atm).

3.5.3 Absorpsjon og desorpsjon

Teoretisk maksimal absorpsjon

I henhold til likning (2.6) vil én mol CO_2 absorberes per mol sorbent som reagerer. Massen CO_2 som reagerer vil da være gitt av massen sorbent som har reagert, og masseforholdet mellom sorbenten og CO_2 . Masseforholdet mellom metalloksid (MO) som karboneres og CO_2 som absorberes er gitt av likning (3.7).

$$m_{\text{CO}_2} = m_{\text{MO}} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{MO}}} \quad (3.7)$$

hvor m_{CO_2} og m_{MO} er massen til henholdsvis absorbert CO_2 og metalloksid (sorbent) som har reagert, og M_{CO_2} og M_{MO} er den molare massen til henholdsvis CO_2 og metalloksidet. Molare masser og masseforholdet for de aktuelle sorbentene for denne oppgaven er oppgitt i tabell 3.3.

Tabell 3.3: Molare masser for CO_2 og metalloksider som er brukt som sorbent i denne oppgaven og masseforholdet mellom CO_2 og hver sorbent, som tilsvarer antall gram CO_2 som maksimalt kan absorberes per gram sorbent.

Sorbent	Molar masse (g/mol)	$M_{\text{CO}_2}/M_{\text{MO}}$
CO_2	44,01	
MgO	40,30	1,092
SrO	103,6	0,4248
CaO	56,08	0,7847

Eksperimentell absorpsjon og desorpsjon

Alle plott og beregninger er gjort i Python. Beregning av absorpsjon og desorpsjon er basert på trapesmetoden (likning (3.8)). Absorpsjon beregnes som differansen mellom total masse CO_2 gjennom inn-gassen og total masse CO_2 gjennom ut-gassen i tidsrommet fra CO_2 slås på i inn-gassen til den slås av. Konverteringsgrad er definert som andelen absorpsjon av teoretisk mulig, og bæreevne er definert som massen CO_2 absorbert per masse sorbent. Regenereringen er definert som andelen desorbert CO_2 av totalt beregnet absorbert CO_2 . Desorpsjon beregnes ved å anvende likning (3.8) på CO_2 -målingene i FTIR. I overgangen mellom absorpsjon og desorpsjon er det usikkert hvor desorpsjonsberegningen bør begynne på grunn av tregheten i utbytting av gassen i slanger og reaktor. Dette bidrar til usikkerheten knyttet til regenereringen.

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{i=1}^N \frac{f(x_{i-1}) + f(x_i)}{2} \Delta x \quad (3.8)$$

4 | Resultat og diskusjon

4.1 Modellering

Resultatet av modelleringen er vist i tabell 4.1. I noen av de kjemiske systemene finnes det ikke en omslagstemperatur i det undersøkte intervallet, fra -200 til 6000°C. Det vil si at ΔG er enten alltid positiv eller alltid negativ i hele intervallet, og reaksjonen går da alltid mot venstre ($\Delta G > 0$) eller alltid mot høyre ($\Delta G < 0$). Hvis dette er tilfellet i totalreaksjonen, ansees systemet som uaktuelt for karbonfangst, men de systemene hvor dette kun skjer i utvekslingsreaksjonen utelukkes ikke fra videre vurdering.

Det kommer tydelig frem at BeO ikke er en aktuell sorbent for karbonfangst, verken i seg selv eller sammen med noen av saltene. Svært få av disse systemene har i det hele tatt en omslagstemperatur, og de som fins er svært lave. På motsatt side har BaO svært høye omslagstemperaturer, og er derfor heller ikke aktuell. BaO-CsCl er i et grenseområde, ettersom det har en lignende omslagstemperatur som CaO, men ΔH er tilgjengelig høyere (i absoluttverdi). Dermed er heller ikke dette systemet mer interessant enn det som har vært undersøkt tidligere.

Både MgO og SrO fremstår derimot som interessante kandidater. Blant systemene med MgO er det fluoridene som skiller seg ut: både LiF, NaF, KF, RbF og CsF har omslagstemperatur mellom 410 og 695°C, og alle disse har ΔH lavere (i absoluttverdi) enn -136 kJ/mol, på det laveste er MgO-NaF med $\Delta H = -93$ kJ/mol. Sammenlignet med CaO-LiF, som har $T_{\Delta G=0} = 950^\circ\text{C}$ og $\Delta H = -161$ kJ/mol, er dette svært lovende. Det samme gjelder de fleste kloridene hos SrO: NaCl, KCl, RbCl eller CsCl har sammen med SrO omslagstemperaturer mellom 395 og 785°C, og $|\Delta H| < 127$ kJ/mol.

Til sorbentene velges salter, som beskrevet i kapittel 3.2.1, som har lav nok smeltetemperatur, lav viskositet, lavt damptrykk, de skal ikke hydrolysere i kontakt med vann og ikke danne stabile karbonater, og gjerne være vannløselige. Det er først og fremst system med utvekslingsreaksjon som skal undersøkes, og saltblandingene må derfor inneholde et av halidene (AH) i tabell 4.1.

Tabell 4.1: Modellering av karboneringsreaksjonene for jordalkalimetalloksider (MO) sammen med alkaliske salter (AH). Tabellen inneholder omslagstemperatur (temperatur hvor gibbs frie energi $\Delta G=0$), og reaksjonsenergi ΔH ved denne temperaturen, for totalreaksjonen, hovedreaksjonen og utvekslingsreaksjonen i hht. likning (2.10), (2.6) og (2.9). All data er hentet fra HSC Chemistry v. 6.1 [59].

*Reaksjonen går motsatt retning: $\Delta G > 0$ under denne temperaturen, og $\Delta G < 0$ over den.

MO	AH	Totalreaksjon		Hovedreaksjon		Utv.reaksjon	
		$T_{\Delta G=0}$	ΔH	$T_{\Delta G=0}$	ΔH	$T_{\Delta G=0}$	ΔH
BeO	LiCl	$\Delta G > 0$		-30	-43		
	NaCl	$\Delta G > 0$					
	KCl	$\Delta G > 0$					
	NaF	$\Delta G > 0$					
	LiF	$\Delta G > 0$					
	KF	-20	-38			-160	-4
	RbCl	$\Delta G > 0$					
	RbF	-20	-37			-180	-6
	CsCl	$\Delta G > 0$					
	CsF	15	-44			$\Delta G < 0$	
MgO	LiCl	0	-48	305	-99	4160	149
	NaCl	$\Delta G > 0$				$\Delta G > 0$	
	KCl	$\Delta G > 0$				$\Delta G > 0$	
	LiF	410	-103			$\Delta G < 0$	
	NaF	475	-93			$\Delta G < 0$	
	KF	675	-125			$\Delta G < 0$	
	RbCl	$\Delta G > 0$					
	RbF	675	-130			$\Delta G < 0$	
	CsCl	$\Delta G > 0$					
	CsF	685	-136			$\Delta G < 0$	
CaO	LiCl	690	-194	885	-166	2300	52
	NaCl	235	-73			$\Delta G > 0$	
	KCl	25	-45			$\Delta G > 0$	
	LiF	950	-161			$\Delta G < 0$	
	NaF	1115	-171			$\Delta G < 0$	
	KF	1190	-182			$\Delta G < 0$	
	RbCl	$\Delta G > 0$					
	RbF	$\Delta G < 0$					
	CsCl	$\Delta G > 0$					
	CsF	1155	-185			$\Delta G < 0$	
SrO	LiCl	1230	-171	1215	-202	335	-8
	NaCl	785	-127			$\Delta G > 0$	
	KCl	530	-111			$\Delta G > 0$	
	RbCl	425	-100			$\Delta G > 0$	
	CsCl	395	-89			$\Delta G > 0$	
	LiF	1155	-180			1640*	26
	NaF	1325	-188			800*	46
	KF	1390	-202			$\Delta G < 0$	

	RbF	1345	-210			$\Delta G < 0$	
	CsF	1340	-207			$\Delta G < 0$	
BaO	LiCl	1640	-210	1560	-165	2045	-39
	NaCl	1150	-180			-250	-76
	KCl	890	-200			-255	-93
	LiF	1500	-168			-230	-33
	NaF	1690	-187			-235	-40
	KF	1745	-200			3560	-28
	CsCl	780	-190			-265	-97
	CsF	1670	-207			2205	-97
	RbF	1670	-210			2165	-49
	RbCl	800	-203			-260	-148

4.2 Screening av alternative kjemiske system

Eksperimentelle data for alle gjennomførte forsøk oppsummeres i tabell 4.2, og sentrale resultater er å finne i tabell 4.3. I dette kapitlet er det lagt størst vekt på absorpsjon, men desorpsjon er også gjennomført i alle forsøk unntatt 2, 4 og 8. Figurer fra alle forsøk er inkludert og diskutert her, og regenerering nevnes der det er relevant. Ellers oppgis alle beregninger i tillegg A.

Tabell 4.2: Eksperimentelle data om forsøkene som er gjennomført. T_s er smeltetemperatur, T_{omsl} er omslagstemperaturen til totalreaksjonen med det aktive saltet, og T_{abs} er absorpsjonstemperaturen under forsøk. #1-7 er med 14vol% CO_2 i inn-gassen, mens #8 er med 4vol%. Alle saltforhold er eutektiske i hht. ACerS-NIST database[60] med mindre annet er spesifisert. Alle forsøkene er gjort med 10 vekt% sorbent.

¹ Eutektisk punkt hentet fra Li et al. (2014) [63].

² Eutektisk punkt hentet fra FactSage [64].

³ Nøyaktig konsentrasjon er noe usikker pga. avdrift og mye korrosjon under tørking av $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eutektisk punkt er ukjent.

#	Sorbent	Salt	Saltforhold mol%	T_s °C	Masse g	T_{omsl} °C	T_{abs} °C
1	MgO	LiF-NaF-KF	46,5-11,5-42	454	150	675	600
2	MgO	ZnCl ₂ -NaCl-KCl	60-20-20 ¹	203	150	305	260
3	SrO	CaCl ₂ -NaCl	48-52	507	326	785	663
4	CaO	LiF-KCl	19-81 ²	712	250	950	780
5	CaO	LiF-CaCl ₂	25-75 ³	ukjent	228	950	780
6	CaO	LiF-CaF ₂	80,5-19,5	769	161	950	787
7	CaO	LiF-CaF ₂	80,5-19,5	769	500	950	787
8	CaO	LiF-CaF ₂	80,5-19,5	769	500	950	787

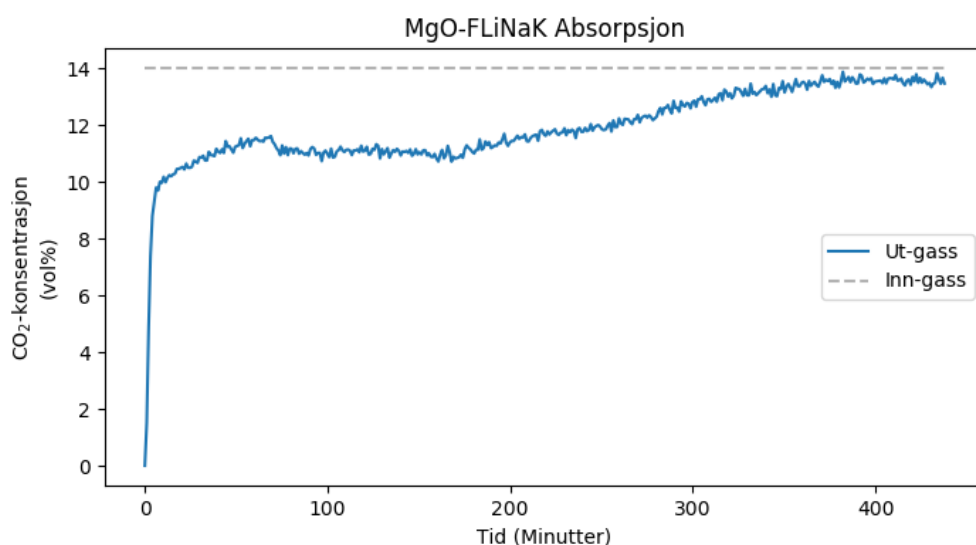
Tabell 4.3: Resultater og beregninger fra gjennomførte forsøk. #8 er utelatt her, da forsøket ikke ga et brukbart resultat. Oppgitte tall er fra venstre: total absorpsjon (likning (3.8)); konverteringsgrad som andel av teoretisk maksimum (likning (3.7)); og bæreevne, altså masse CO_2 absorbert per masse sorbent.

#	Sorbent	Salt	Abs (g)	Konv %	Bæreev %
1	MgO	LiF-NaF-KF	12	73	80
2	MgO	ZnCl ₂ -NaCl-KCl	0,3	2	2
3	SrO	CaCl ₂ -NaCl	12	90	38
4	CaO	LiF-KCl	1	7	5
5	CaO	LiF-CaCl ₂	9	53	41
6	CaO	LiF-CaF ₂	12	98	77
7	CaO	LiF-CaF ₂	34	86	68

4.2.1 MgO - FLiNaK

Som innledende forsøk velges MgO som sorbent sammen med saltblandingen FLiNaK, en eutektisk blanding av LiF, NaF og KF (tabell 4.2). FLiNaK er et velkjent salt som studeres i forbindelse med blant annet saltsmeltereaktorer på grunn av gunstige egenskaper som varmeledningsevne, lavt smeltepunkt, høyt kokepunkt og lav viskositet [65, 66]. En del av disse egenskapene gjør det også til et egnet salt for CCMS, og det vil egne seg i en eventuell oppskalering. Av fluoridene i blandingen er det totalreaksjonen med MgO og KF som har den høyeste omslagstemperaturen. KF er derfor det aktive saltet i systemet, ettersom LiF og NaF i liten grad vil karboneres så lenge temperaturen er høyere enn deres omslagstemperatur.

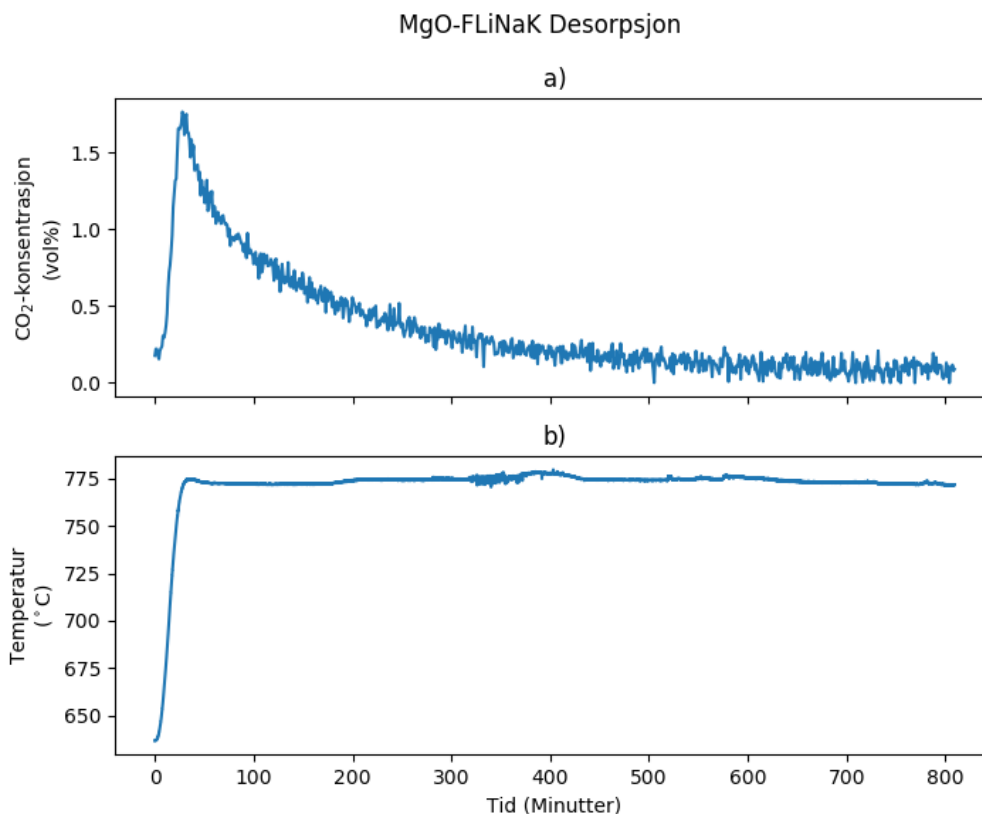
Absorpsjon og desorpsjon er vist i henholdsvis figur 4.1 og 4.2. Absorpsjonskurven viser et ganske jevnt platå hvor omtrent 20% av CO₂-en absorberes de første 200 minuttene, før mer og mer CO₂ slipper gjennom. Ifølge beregninger ble 73% av MgO konvertert, eller 80 g CO₂ per 100 g MgO.



Figur 4.1: Forsøk 1: absorpsjon med MgO-FLiNaK. Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Grå: konsentrasjonen av CO₂ i inn-gassen, 14 vol%. $T_{abs} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Desorpsjon ble gjennomført dagen etter absorpsjon (figur 4.2), og 0,2 l/min N₂ boblet gjennom smelta mellom de to delforsøkene. Selv om temperaturen var innenfor karboneringsområdet for systemet, vil likevekten mellom gassen og saltblandingen føre til at CO₂ vil overføres til nitrogengassen. Dermed har sannsynligvis en del av karbonatene blitt dekomponert i løpet av natten, slik at den totale regenereringen er høyere enn det som kommer frem av desorpsjonsforsøket.

Resultatet fra absorpsjonen ser i utgangspunktet ikke spesielt lovende ut for CCMS, ettersom 80% av CO₂-en slipper gjennom på det beste. Det som likevel



Figur 4.2: Forsøk 1: desorpsjon med MgO-FLiNaK. a) Konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. b) Temperatur målt i smelta, målt i °C.

er interessant her, er den stabile platå-formen kurven har de første 200 minuttene, som tyder på stabil reaksjonskinetikk inntil omtrent 50% metning (8,5 g absorbert ved 200 minutter, av 16,4 g teoretisk mulig). Resultatet må sees i sammenheng med smeltehøyden, som var rundt 3 cm i dette forsøket. Det fører til kort oppholdstid for gassen i smelta, slik at ikke all gassen rekker å reagere med sorbenten. I de siste forsøkene (kapittel 4.2.6) ble det vist at smeltehøyden kan utgjøre en betydelig forskjell i effektiviteten til fangsten, og de fleste tidligere studier av CCMS har blitt gjort med minst 10 cm smeltehøyde. Det er nærliggende å tro at platået ved 20% absorpsjon i dette forsøket, vil forskyves til mer effektiv absorpsjon dersom smeltehøyden er større og oppholdstiden dermed lengre.

En annen forklaring på den lave absorpsjonen kan være at det er stor forskjell mellom omslagstemperaturen til hovedreaksjonen med MgO (305 °C) og til totalreaksjonen med MgO og KF (675 °C). Absorpsjonen i dette forsøket skjer dermed over omslagstemperaturen til hovedreaksjonen. Det er uvisst hvor mye dette vil påvirke reaksjonskinetikken. Smeltetemperaturen til FLiNaK er 454 °C [59], så absorpsjon under omslagspunktet til hovedreaksjonen lar seg ikke undersøke med dette saltet.

Det er også verdt å merke at konverteringsgraden i dette forsøket er betydelig

høyere enn hva som vanligvis oppnås med MgO i fast fase, som typisk er 2-10 vekt% [53]. Med optimal tilsetning av nitrater og karbonater har det blitt oppnådd stabil konverteringsgrad på rundt 30 vekt% [52]. Hwang et al. (2018) [54] oppnådde på det meste 76% karbonering i første syklus med en blanding av MgO, KCO₃, KNO₃ og NaNO₃ og konkluderer med at nærværet av KCO₃ spiller en viktig rolle for CO₂-fangstkapasiteten til MgO ved høyt trykk. I smelta med FLiNaK karboneres KF til KCO₃, så det kan tenkes at den samme effekten spiller en rolle i dette systemet. Hos Hwang mistet imidlertid denne sorbenten mye av kapasiteten etter første syklus, som også er vanlig i CaL i fast fase. I denne studien er det kun gjennomført én syklus, men CCMS har generelt vist god evne til å holde på kapasiteten etter flere sykluser [13].

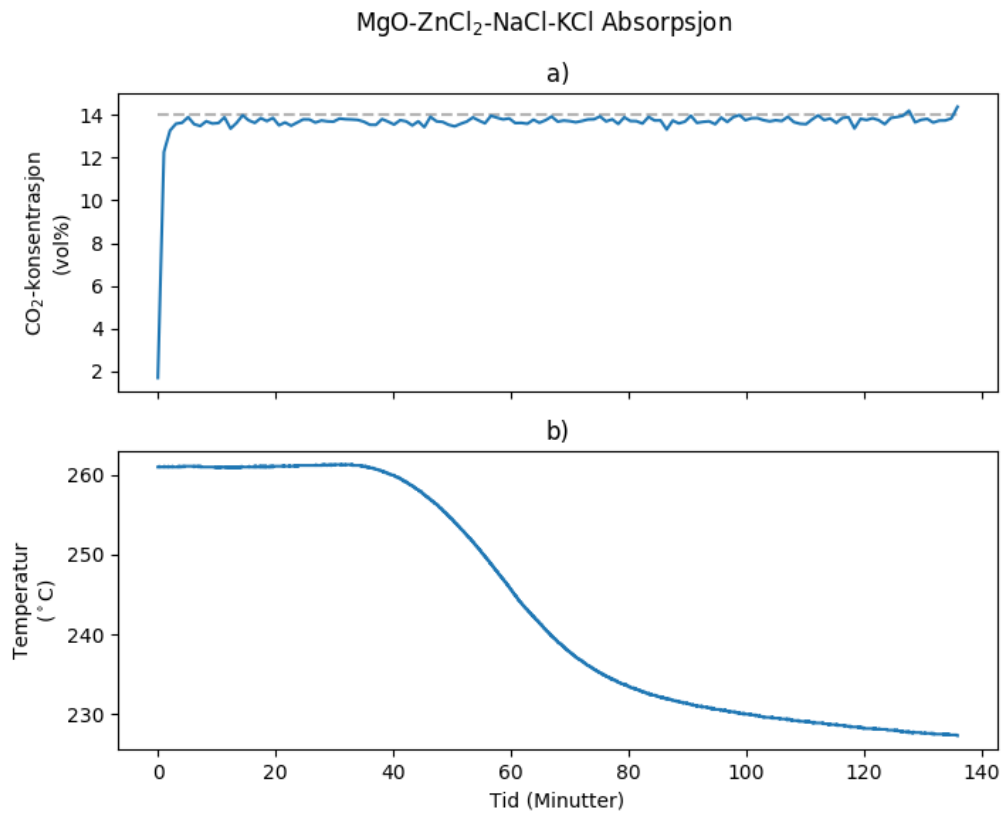
4.2.2 MgO - ZnCl₂-NaCl-KCl

Med den hensikt å teste MgO som sorbent uten utvekslingsreaksjon, ble saltblandingen ZnCl₂-NaCl-KCl valgt til forsøk 2 (figur 4.3). Hovedreaksjonen til MgO har et lavt omslagspunkt (305 °C) og utvalget av kjente, egnede salter med lav nok smelte-temperatur er begrenset. ZnCl₂-NaCl-KCl er et salt som undersøkes i forbindelse med CSP og andre anvendelser, og egenskapene er derfor godt kjent [63, 67]. Det har et smeltepunkt på 203 °C [63] og er ellers egnet i henhold til kravene som er beskrevet i kapittel 3.2. Ifølge modelleringen er ΔG alltid positiv for totalreaksjonen med både NaCl og KCl sammen med MgO, så ifølge teorien vil ingen av disse karboneres i betydelig grad.

Resultatet i figur 4.3 viser tilnærmet ingen absorpsjon av CO₂. Det ble forsøkt å senke temperaturen etter omtrent en halv time for å undersøke om absorpsjon ville skje lenger unna omslagstemperaturen, men ingen forskjell ble observert. På grunn av svært lav absorpsjon ble det ikke gjennomført desorpsjon med dette saltet.

Gasstrømmen ut av FTIR i løpet av forsøket var synkende, og det er derfor usikkert om hele forsøket har pålitelige målinger, men de første målingene ansees som gyldige. Disse viser at konsentrasjonen i løpet av omtrent fire minutter gikk fra 0 ppm til omtrent samme konsentrasjon som i inn-gassen. Dette er nok til å vise at MgO i denne saltblandingen absorberer svært lite CO₂, om noe, og er uegnet til karbonfangst. Påliteligheten til resten av måleserien blir dermed irrelevant.

Ved uttømming av saltet etter forsøk ble det observert klumper i blandingen (figur 4.4). Dette er sannsynligvis MgO som ikke har blitt løst i saltet, og kan være forklaringen på at MgO ikke ble karbonert. Hypotesen understøttes av funn i Cherginets et al. (1997)[68], som fant at MgO har svært lav løselighet i smeltet KCl-NaCl, mens for eksempel SrO og CaO har høyere løselighet i den samme smelta.



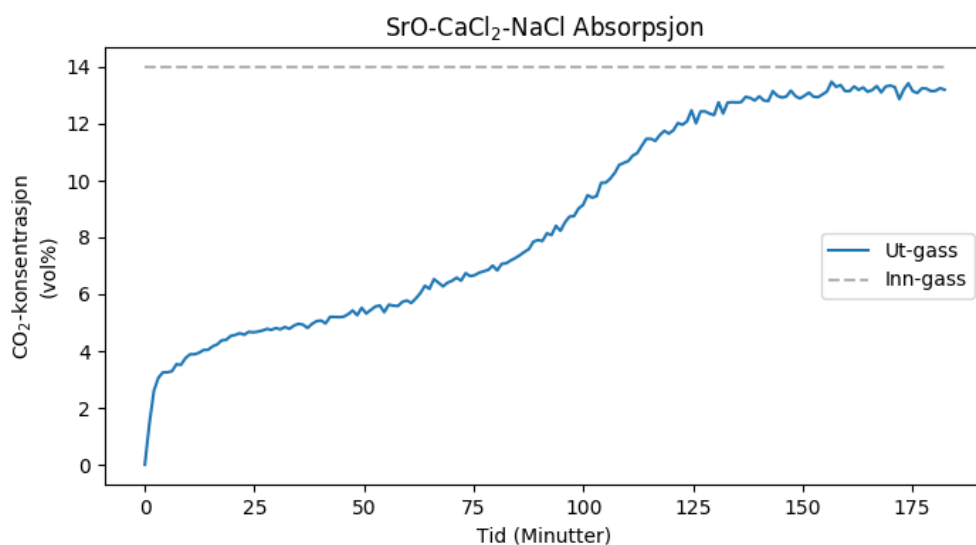
Figur 4.3: Forsøk 2: absorpsjon med MgO-ZnCl₂-NaCl-KCl. a) Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen under absorpsjon. Grå: konsentrasjon av CO₂ i inn-gassen, 14 vol%. b) Temperatur målt i smelta, målt i °C.



Figur 4.4: MgO-ZnCl₂-NaCl-KCl, tømt ut etter forsøk. Klumpene er sannsynligvis MgO som ikke har blitt løst i saltet, og kan være forklaringen på den lave absorpsjonen i forsøk 2.

4.2.3 SrO - CaCl₂-NaCl

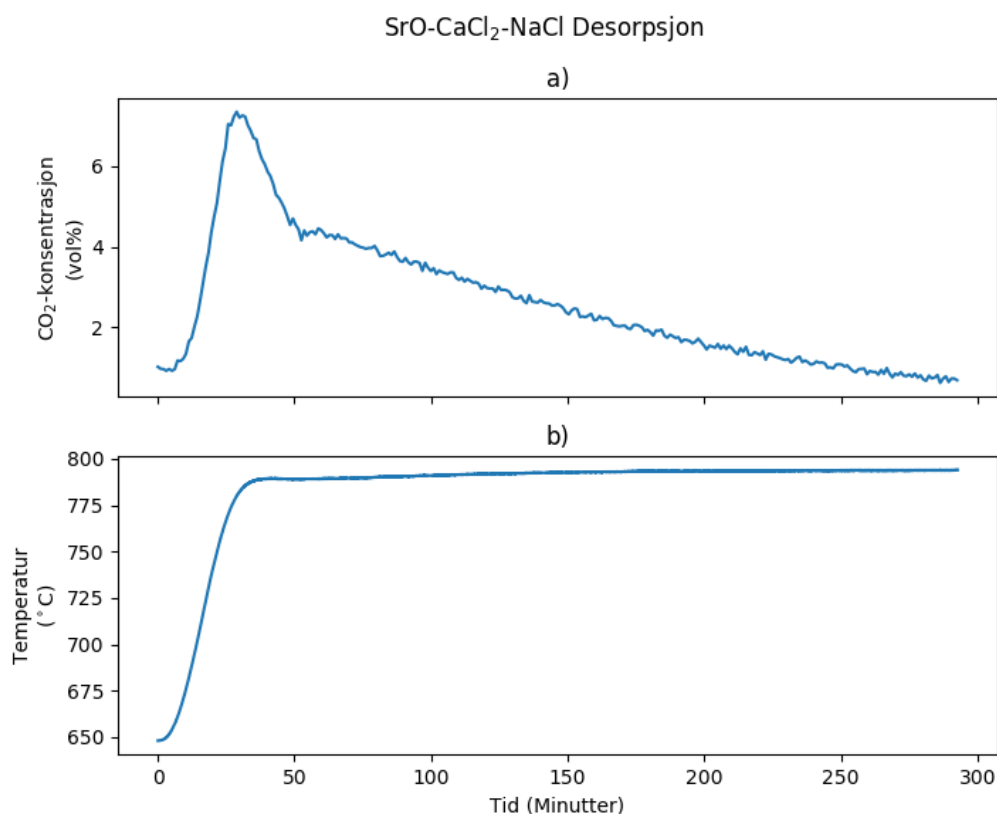
SrO ble undersøkt som sorbent i saltet CaCl₂-NaCl i forsøk 3, hvor NaCl er den aktive komponenten. Som det kommer frem i figur 4.5, var absorpsjonen til å begynne med mer effektiv enn med MgO, men kurven blir raskt brattere. Absorpsjonskurven flater delvis ut omtrent ved 60% absorpsjon den første timen, men stiger deretter raskt til samme konsentrasjon som i inn-gassen. Beregninger viser at 90% av SrO ble konvertert.



Figur 4.5: Forsøk 3: absorpsjon med SrO i CaCl₂-NaCl. Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Grå: konsentrasjonen av CO₂ i inn-gassen. $T_{abs} = 663$ °C.

Desorpsjonen (figur 4.6) ble gjennomført dagen etter absorpsjon på samme måte som i forsøk 1, og ovnen ble skrudd av slik at saltblandingen størknet over natten. Desorpsjonstemperaturen var 790 °C, bare 5 °C høyere enn omslagspunktet. Den skulle helst være nærmere 850 °C, men på grunn av en varierende offset mellom sett-punkttemperatur for ovnen og faktisk temperatur i saltsmelte er det ofte vanskelig å vite på forhånd hvor temperaturen havner. Da temperaturen først var stabil på 790 °C, ble det vurdert som ryddigst å fullføre forsøket på samme nivå. Regenereringen er likevel høyere i dette forsøket enn med MgO-FLiNaK, og det kan ha å gjøre med at mens sistnevnte holdt absorpsjonstemperaturen hele natten, ble smelta med SrO nedkjølt og størknet i løpet av natten. Det vil sannsynligvis ha begrenset dekarboneringen før desorpsjonsforsøket.

Teoretisk maksimal absorpsjon i forsøk 1 og 3 var svært lik (tillegg A). Men mens MgO-FLiNaK brukte 400 minutter på å nå metning, gjorde SrO-CaCl₂-NaCl det samme på omtrent 120 minutter. Sistnevnte har en mye brattere kurve og lite antydning til et slikt platå som var tydelig med MgO. Etter omtrent 60 minutter



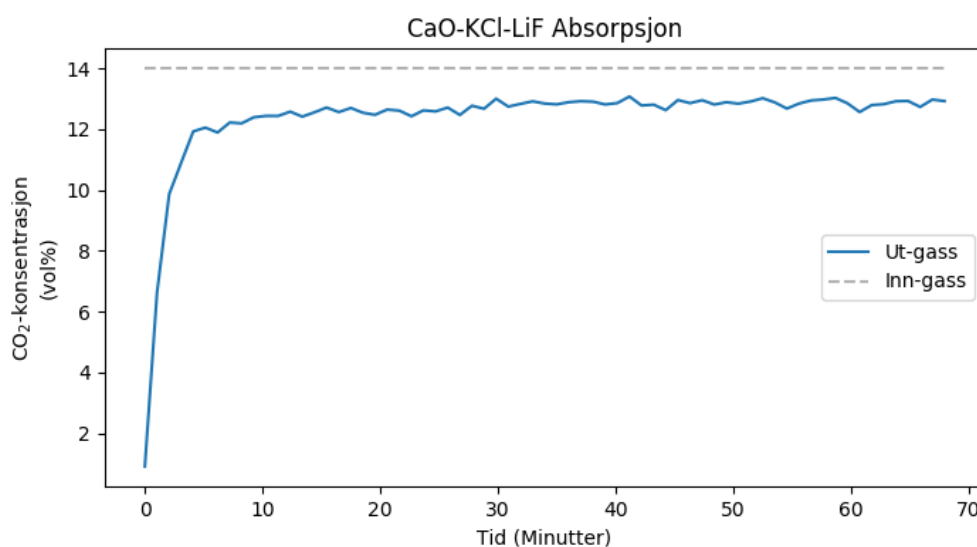
Figur 4.6: Forsøk 3: desorpsjon med SrO i CaCl₂-NaCl. a) Konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. b) Temperatur under forsøket, målt i °C.

skjer det et lite hopp i CO₂-konsentrasjonen i ut-gassen, og etter dette blir kurven stadig brattere opp mot samme konsentrasjon som i inn-gassen. Ved 60 minutter er omtrent 50% av sorbenten mettet, og i den grad dette kan kalles et “knekkpunkt”, kan det tyde på et skille i reaksjonskinetikk mellom sorbent og gass før og etter 50% metning.

4.2.4 CaO - KCl-LiF

I forsøk 4 undersøkes CaO som sorbent i saltet KCl-LiF, hvor LiF er den aktive komponenten i saltet. System med CaO-LiF har blitt undersøkt tidligere med svært effektiv absorpsjon [12] og er derfor en lovende kandidat for lave CO₂-konsentrasjoner. Reaksjonen har imidlertid høy ΔH og $T_{\Delta G=0}$ og vil derfor ikke oppnå målet om reduserte kostnader. I de tidligere forsøkene ble CaF₂ brukt som inert salt, og dette saltet har den ulempen at det ikke er vannløselig. Målet med dette forsøket er derfor å undersøke et kjemisk system med utvekslingsreaksjonen CaO-LiF sammen med et vannløselig salt.

Som det kommer frem av figur 4.7, ble bare omtrent 10% av CO₂-en fanget. Ettersom fangsten var så lite effektiv ble systemet raskt vurdert som uegnet for CCMS, og det var derfor ingen hensikt i å gjennomføre desorpsjon. På samme måte som med MgO-ZnCl₂-NaCl-KCl (forsøk 2), ble det ved uttømming av saltet synlig at blandingen inneholdt klumper, som sannsynligvis var uløst CaO. Det kan forklare den ineffektive fangsten.



Figur 4.7: Forsøk 4: absorpsjon med CaO-KCl-LiF. Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Grå: konsentrasjonen av CO₂ i inn-gassen. $T_{abs} = 780^{\circ}\text{C}$.

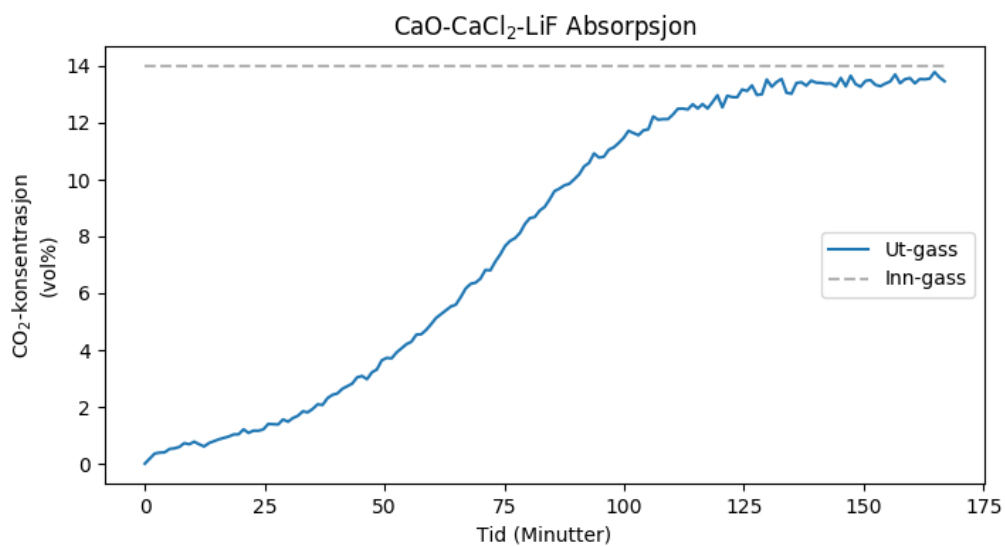
4.2.5 CaO - CaCl₂-LiF

CaO-CaCl₂ har tidligere blitt undersøkt i CCMS med gode resultater, spesielt med hensyn til regenerering [13, 46]. Hensikten i forsøk 5 er å se om de gode egenskapene til CaCl₂ i CCMS kan kombineres med utvekslingsreaksjonen mellom CaO og LiF, som har vist svært effektiv absorpsjon [12].

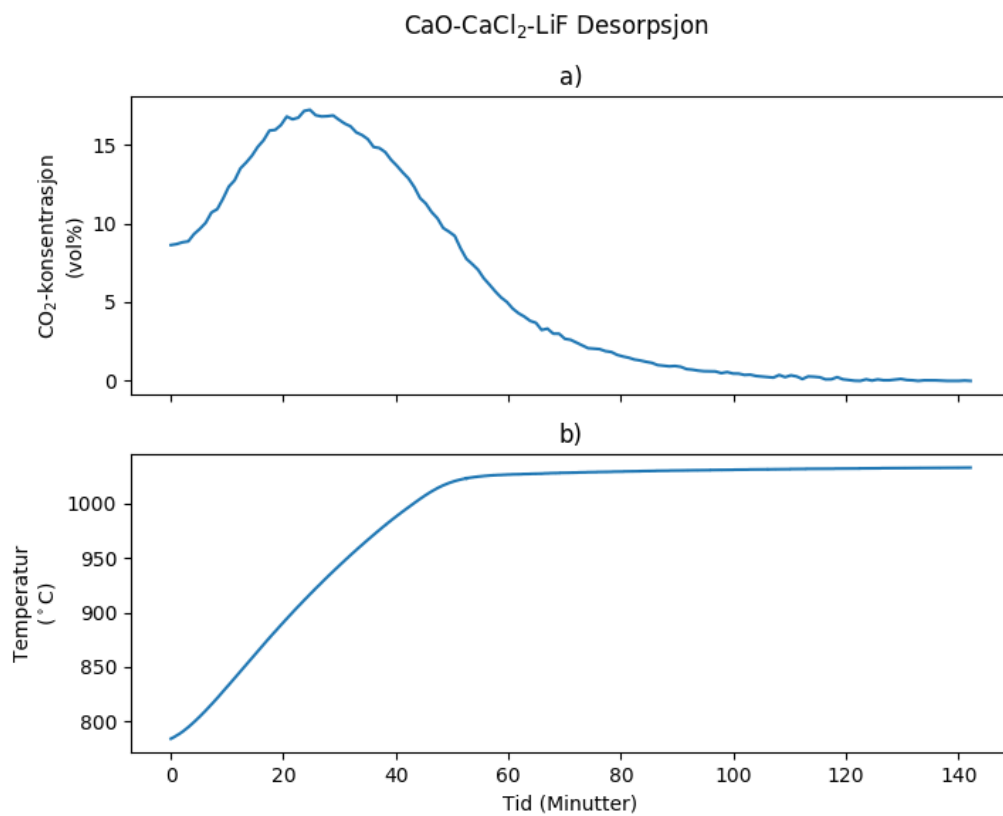
Fasediagrammet til CaCl₂-LiF er imidlertid ikke kjent, så det er på forhånd usikkert om saltet er smeltet ved absorpsjonstemperaturen. Det velges en konsentrasjon med 25 mol% LiF for å være over den støkiometriske grensen for utvekslingsreaksjonen, samtidig som at det er sannsynlig at det eutektiske punktet er i dette området. Dersom dette kjemiske systemet viser seg å fungere godt i CCMS, vil det være behov for flere studier om egenskapene til dette saltet. Absorpsjons- og desorpsjonstemperaturer settes til de samme som ble brukt til CaO-CaF₂-LiF i tidligere studier [12], henholdsvis 787 og 1050°C, for sammenlignbarhet.

Figur 4.8 viser at CO₂ ble fanget, men konsentrasjonen ut av smelta var jevnt stigende fra første måling, og konverteringsgraden ble beregnet til 53%. Desorpsjon, som illustrert i figur 4.9, var derimot svært effektiv, og det ble beregnet 111% regenerering. Som tidligere nevnt er det stor usikkerhet knyttet til desorpsjonsmålingene, derav regenerering >100%, og dette kan leses som antatt fullstendig regenerering.

Dette resultatet er svært likt resultater fra tidligere studier med CaO-CaCl₂, hvor konverteringsgraden var 55% i første syklus og regenereringen var 100% [13]. Både kurveform, konverteringsgrad og regenerering er dermed svært like i dette forsøket, hvilket tyder på at utvekslingsreaksjonen med LiF ikke skjer i dette systemet. Den raske desorpsjonen tyder på det samme, ettersom Li₂CO₃ vanligvis dekarboneres langt mindre effektivt.



Figur 4.8: Forsøk 5: absorpsjon med CaO-CaCl₂-LiF. Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Grå: konsentrasjonen av CO₂ i inn-gassen. $T_{abs} = 783$ °C.

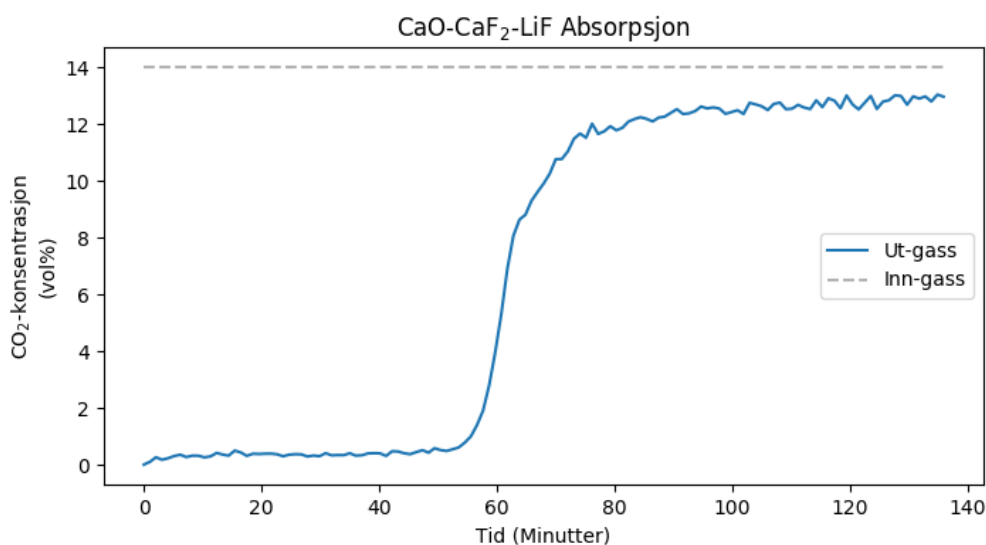


Figur 4.9: Forsøk 5: desorpsjon med CaO-CaCl₂-LiF. a) Konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. b) Temperatur under forsøket, målt i °C.

4.2.6 CaO - CaF₂-LiF

3 cm smeltehøyde

Forsøk med CaO-CaF₂-LiF har blitt gjennomført og reproduisert tidligere, hvor det har blitt vist tilnærmet total absorpsjon frem til metning av sorbenten [12]. Dette er det systemet med mest effektiv absorpsjon som har blitt testet så langt. En ny reproduksjon av dette forsøket vil kunne avsløre om det eventuelt er noe galt med gjennomføringen av de andre forsøkene i dette arbeidet.

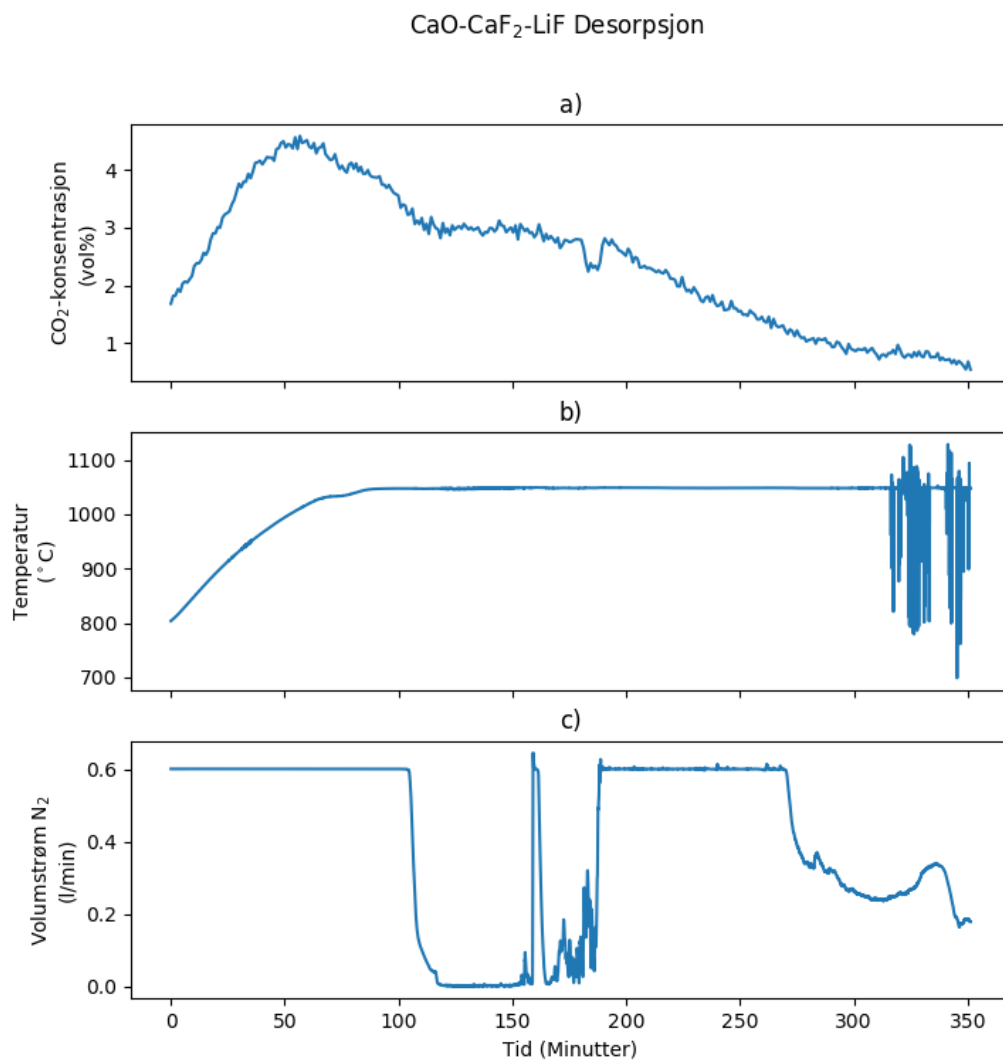


Figur 4.10: Forsøk 6: absorpsjon med CaO-CaF₂-LiF, 3 cm smeltehøyde. Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Grå: konsentrasjonen av CO₂ i inn-gassen. $T_{abs} = 787^{\circ}\text{C}$.

Absorpsjonen i forsøk 6 (figur 4.10), som er første forsøk med CaO-CaF₂-LiF, viste et stabilt platå mellom 6000 og 8000 ppm i ut-gassen den første timen, før konsentrasjonen steg raskt til omtrent den samme som i inn-gassen. Grafen har samme form som forventet, men den avviker likevel fra forventningen om ingen detekterbar CO₂ ut fra reaktoren frem til metning [12]. Det antas at grunnen til dette avviket kommer av høyden til saltet i reaktoren, som anslås til 2-3 cm for dette forsøket, mens det i tidligere studier har vært 10 cm. Dette kan gjøre at CO₂ ikke får nok oppholdstid i smelta til at alt rekker å reagere, og dermed slipper noe forbi. Forsøket gjentas derfor med større smeltehøyde (forsøk 7).

Under desorpsjon i forsøk 6 (figur 4.11) var det en periode med ujevn nitrogen-tilførsel. Det skyldes sannsynligvis at nikkelløret tettes av CaO som avsettes på og i røret etter hvert som CaCO₃ dekomponeres. Slik tetting har vært observert tidligere [12], hvor dekarboneringsforsøk har blitt avbrutt på grunn av det. Nikkellørene som brukes nå har større indre diameter (7,5 mm) enn de som ble brukt den gangen,

og det kan se ut til at det har gjort det lettere for CaO å løsne. Selv om tettin-
gen var midlertidig, har den påvirket den totale gasstrømmen gjennom smelta og
FTIR, og total mengde CO₂ som går gjennom FTIR kan ikke beregnes hvis ikke
total volumstrøm er stabil. Regenereringen i dette forsøket blir derfor ikke beregnet.
CaO-avsetningen i nikkelløret var synlig etter forsøket, som avbildet i figur 4.14b.



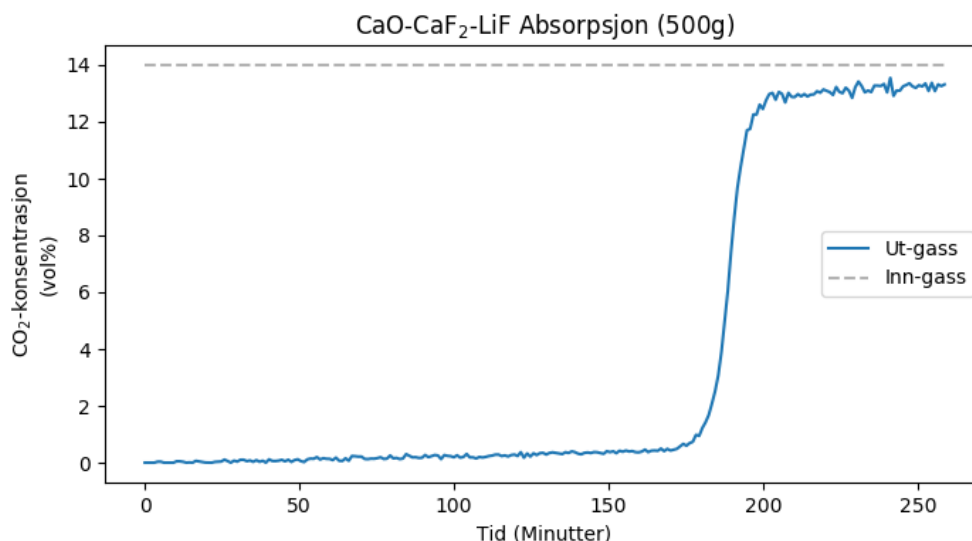
Figur 4.11: Forsøk 6: desorpsjon med CaO-CaF₂-LiF, 3 cm smelte høyde. a) Konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. b) Temperatur under forsøket, målt i °C. c) Volumstrømmen av nitrogengass (l/min) målt i MFC viser at nikkelløret i smelta var tett deler av desorpsjonsforsøket.

10 cm smeltehøyde

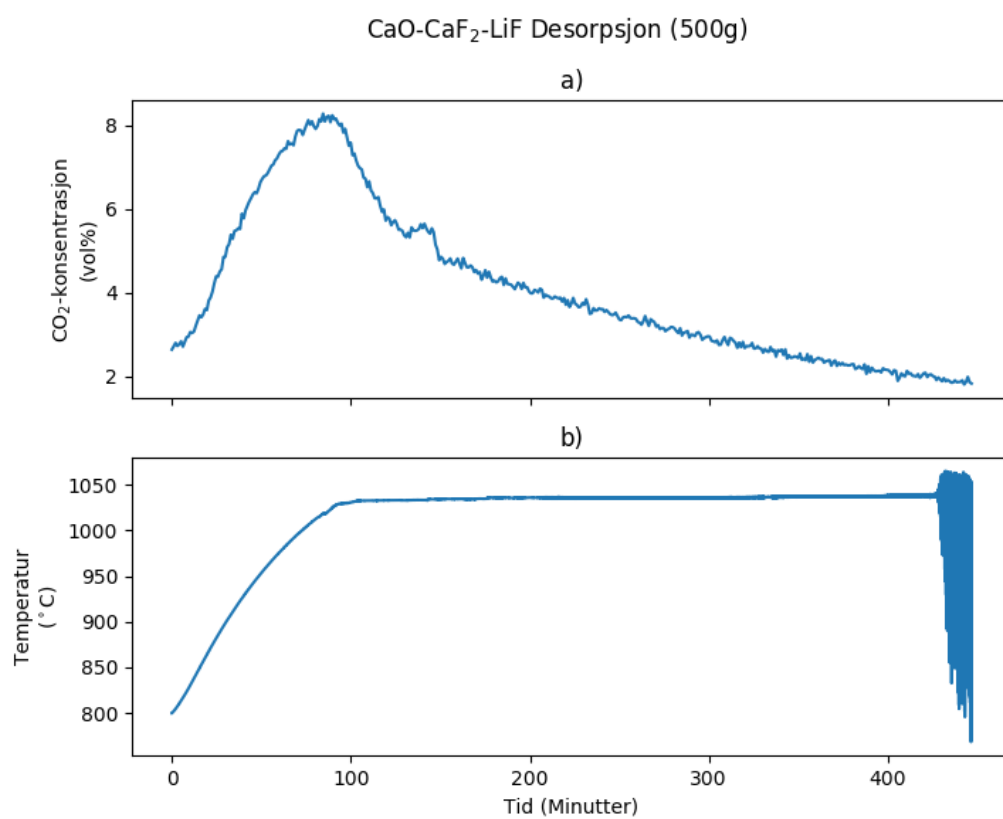
Forsøk med CaO-CaF₂-LiF gjentas i forsøk 7, denne gangen med totalt 500 g salt og sorbent for å ha omtrent 10 cm smeltehøyde. Det gjøres ved å forhåndssmelte saltet i flere runder før forsøk, som beskrevet i kapittel 3.4.1. Det har blitt vist i en tidligere publikasjon at smeltehøyde utgjør liten forskjell fra 10 cm og høyere i en smelte med CaO-CaCl₂, men lavere enn 10 cm ble ikke testet [13]. I tillegg brukes et nikkelrør med større diameter (11 mm) for å unngå tetting under dekarbonering.

Resultatet (figur 4.12 og 4.13) er veldig likt det som har vært gjennomført tidligere [12], med unntak av at konsentrasjonen, i stedet for å vise 0 ppm, økte jevnt opp mot 8000 ppm de første tre timene av absorpsjonen før den forventede, bratte økningen ved metning.

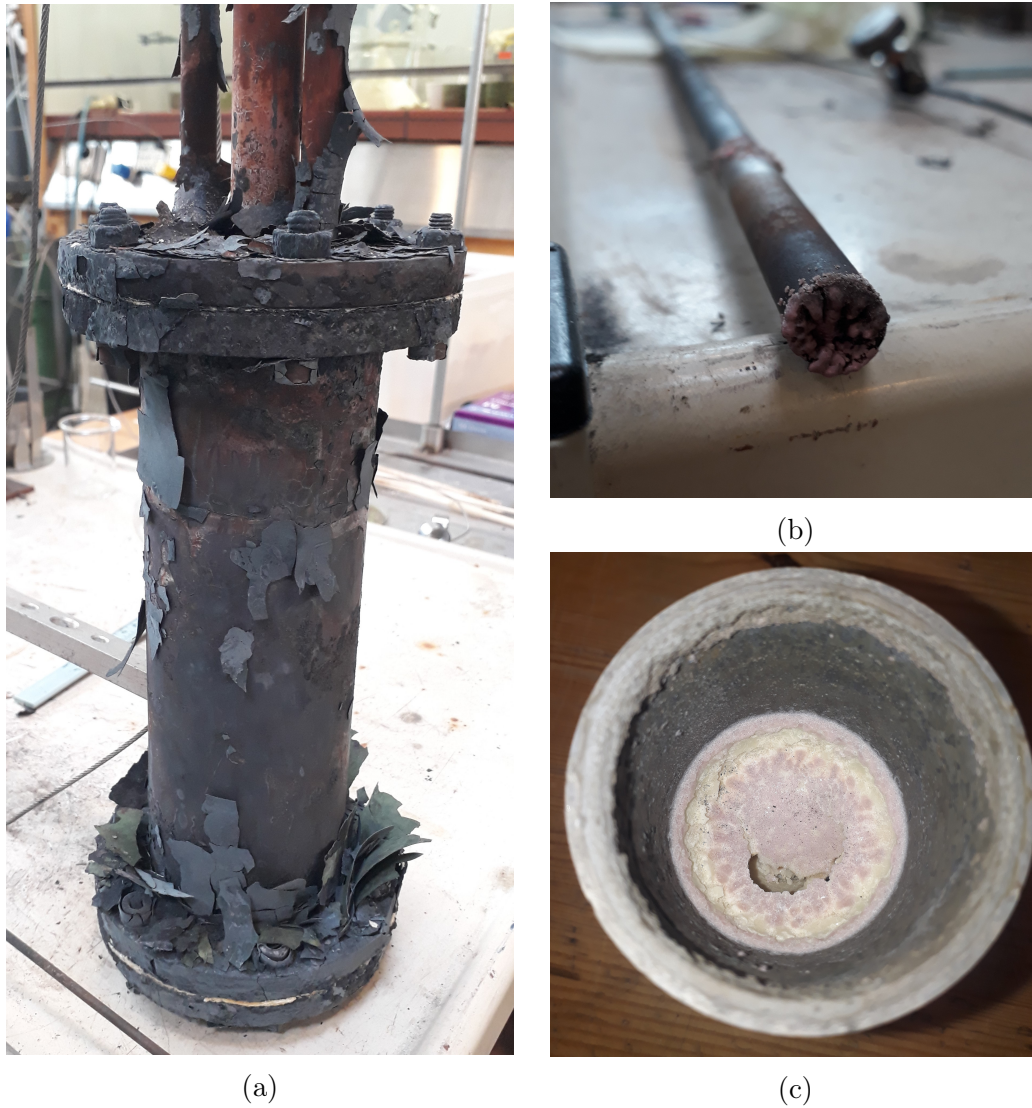
Gasstrømmingen ut av FTIR sank kraftig i løpet av desorpsjonsforsøket, men målingene av N₂-strømning fra MFC er stabil gjennom hele forsøket. Det vurderes derfor at den reduserte volumstrømmen ikke skyldes tetting av nikkelrøret, men en lekkasje for eksempel i det elektrostatiske filteret eller at pakningene i lokket og bunnen av reaktoren smuldrer opp under de høye temperaturene. Dette forstyrrer ikke beregningen av regenerering, så lenge det er en viss gasstrøm gjennom FTIR. Det at temperaturen går hardt ut over materialene, kommer tydelig frem i figur 4.14a. Det størknede saltet i digelen etter dette forsøket er avbildet i figur 4.14c.



Figur 4.12: Forsøk 7: absorpsjon med CaO-CaF₂-LiF, 10 cm smeltehøyde. Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Grå: konsentrasjonen av CO₂ i inn-gassen. $T_{abs} = 787$ °C.



Figur 4.13: Forsøk 7: desorpsjon med CaO-CaF₂-LiF, 10 cm smeltehøyde. a) Konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. b) Temperatur under forsøket, målt i °C.



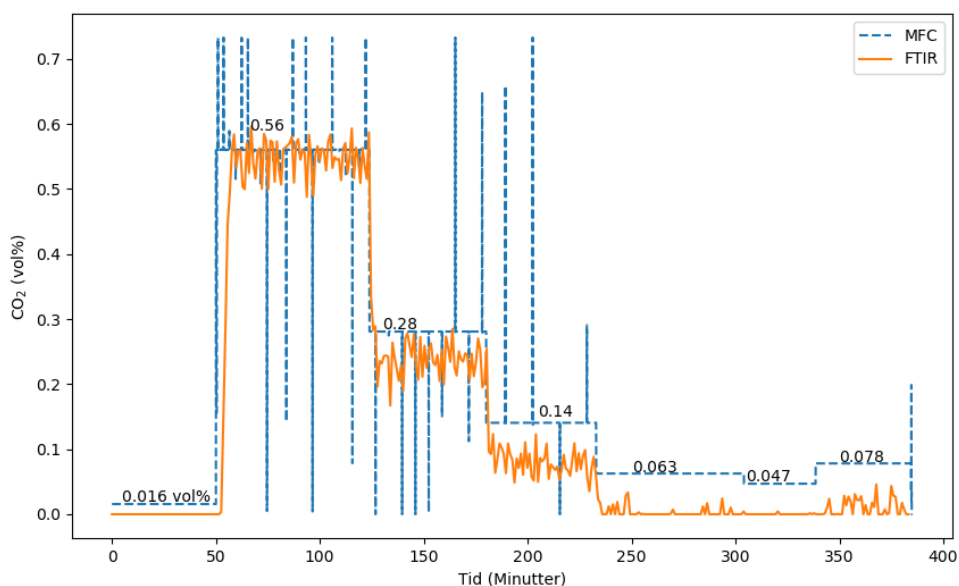
Figur 4.14: Bilder av eksperimentelt utstyr etter forsøk. (a) Reaktoren etter forsøk Reaktoren er sterkt preget av korrosjon etter forsøk på over 1000°C . Her etter første forsøk med $\text{CaO-CaF}_2\text{-LiF}$. (b) Bunnen av Ni-røret etter første forsøk med $\text{CaO-CaF}_2\text{-LiF}$. CaCO_3 dekarboneres og avsettes som CaO på og i røret, og tetter etter hvert for N_2 -tilførselen. (c) $\text{CaO-CaF}_2\text{-LiF}$ i digelen etter forsøk med 500 g smelte. De ulike saltene ser svært ulike ut, og dette er blant de jevnere overflatene.

4.3 Fangst fra lave CO₂-konsentrasjoner

Den eksperimentelle screeningen av de utvalgte systemene har vist at CaO-CaF₂-LiF er systemet med mest effektiv fangst, og på bakgrunn av det tas systemet med videre til neste del av det eksperimentelle arbeidet, hvor konsentrasjonen i avgassen skal reduseres. I videre forsøk skal total mengde salt være 500 g for å ha omtrent 10 cm smeltehøyde.

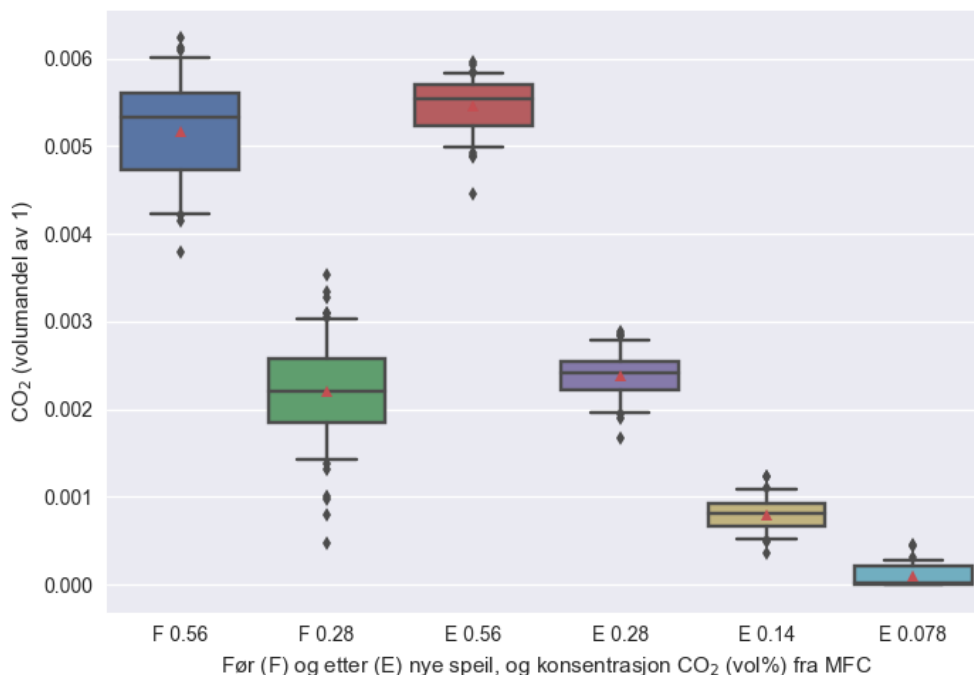
4.3.1 Forberedelser

Før forsøk med lave konsentrasjoner byttes speilene i FTIR. Målingene ved lave konsentrasjoner har vært ujevne, og det er mistanke om at grunnen til dette er skitne og matte speil. Før og etter at speilene byttes, testes FTIR med lave CO₂-konsentrasjoner direkte fra MFC for å se hvor godt FTIR måler slike konsentrasjoner. Målingene med nye speil er vist i figur 4.15. Allerede ved 780 ppm_v (0,078 vol%) CO₂ gir FTIR flere 0-målinger, og ved 470 ppm_v registreres nesten ingen CO₂.



Figur 4.15: Test av lave CO₂-konsentrasjoner direkte fra MFC (stiplet linje) til FTIR (heltrukken linje). Vol% CO₂ fra MFC er markert i sort skrift ved hvert nivå som ble testet.

Måleinstrumentet egner seg derfor ikke til forsøk med CO₂-konsentrasjoner lavere enn omtrent 1000 ppm_v slik det er nå. Det er en mulighet at problemet ligger i kalibreringen til instrumentet. Et boksploot over målingene med utvalgte konsentrasjoner inn til FTIR før og etter bytte av speil (figur 4.16) viser at målingene har blitt



Figur 4.16: Boxplot av tester med lave konsentrasjoner av CO₂ direkte fra MFC til FTIR for å sammenligne stabilitet i målinger før og etter bytte av speil. Hver kolonne består av alle målinger i FTIR under et forsøk med en gitt konsentrasjon (vol%), før (F) eller etter (E) at nye speil ble satt inn. Streken midt i hver boks viser median, boksens ytterkanter viser øvre og nedre kvartil, og de øverste og nederste linjene viser grensen for hhv. 95% og 5% av målingene. Trekanten nær medianen viser gjennomsnittet. Laget med Seaborn i Python. De fire lengst til høyre (E) er samme måleserie som de fire høyeste konsentrasjonene som er vist i figur 4.15.

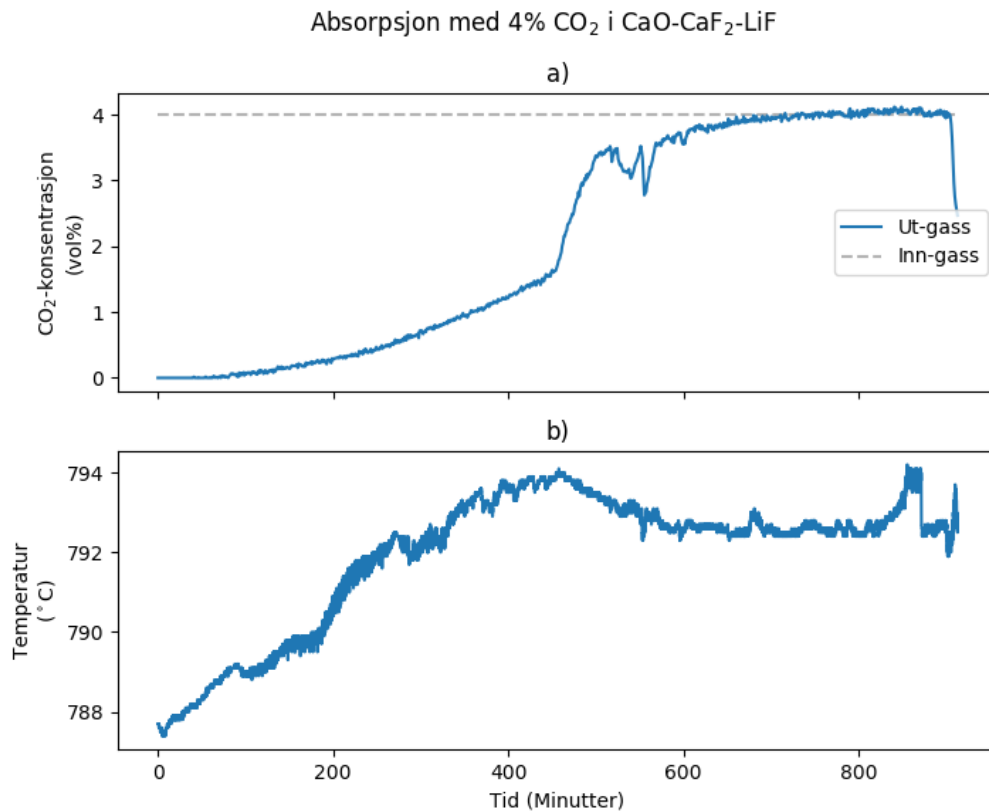
merkbart bedre med nye speil, både når det gjelder usikkerhet og at gjennomsnittet til målingene er nærmere det som måles i MFC, om enn fortsatt lavere.

4.3.2 Forsøk med 4% CO₂

CaO-CaF₂-LiF ble brukt i forsøk 8, med 4 vol% CO₂ i inn-gassen. Resultatet, presentert i figur 4.17, viser total absorpsjon den første timen, før CO₂-konsentrasjonen i ut-gassen begynner å øke gradvis. Omtrent 7,5 time inn i forsøket øker konsentrasjonen brått.

Det viste seg etter forsøket at det var en lekkasje i digelen, slik at det smeltede saltet rant ut gjennom reaktoren og ut til keramikkrøret og strålingsskjermene i ovnen. Dette er sannsynligvis grunnen til den gradvise økningen de første timene, ettersom smeltehøyden og dermed oppholdstiden i saltet ble mindre og mindre. Den brå økningen kan samsvare med det punktet hvor saltet ble lavere enn nikkelløret og at gassen derfor hadde svært begrenset kontakt med sorbenten.

Dette forsøket er altså gjennomføringsmessig å regne som mislykket. Men det viser likevel et potensiale: hele den første timen ble det ikke målt noen CO₂ i gassen



Figur 4.17: Forsøk 8: absorpsjon med 500 g CaO-CaF₂-LiF og 4% CO₂ i inn-gassen. a) Konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Blå: konsentrasjon av CO₂ i ut-gassen. Grå: konsentrasjonen av CO₂ i inn-gassen. $T_{abs} = 787$ °C. b) Temperatur under forsøket, målt i °C.

ut av smelta, og deretter steg konsentrasjonen ganske langsomt, på tross av den synkende oppholdstiden. Basert på figur 4.15 kan det bety at den faktiske konsentrasjonen ut av smelta de første 60 minuttene var et sted mellom 0 og 0,06 vol%, hvilket vil tilsvare 98,5% absorpsjon. Det tyder på at CCMS med dette kjemiske systemet har et betydelig potensiale for effektiv CO₂-fangst fra avgasser med lave konsentrasjoner.

4.4 Diskusjon

MgO og SrO har blitt undersøkt som alternative sorbenter for å redusere driftskostnader i CCMS, på grunn av deres lave reaksjonsentalpi og omslagstemperatur. Resultatene har vist at de opptrer svært ulikt, og selv om ingen av disse forsøkene viser en åpenbar egnethet til karbonfangst, tyder de på at begge sorbentene kan ha et potensiale som ikke har kommet helt frem i dette arbeidet.

Blant systemene som er testet i screeningen er det utvilsomt CaO-CaF₂-LiF som absorberer mest effektivt, og det ble vist at dette systemet kan oppnå total absorpsjon fra en gass med bare 4 vol% CO₂. Datagrunnlaget for denne effektive fangsten er dog lite, så det vil være svært interessant å forske videre på dette og senke CO₂-konsentrasjonen ytterligere. Måleutstyret må imidlertid utbedres før enda lavere konsentrasjoner utforskes, da FTIR per nå bare delvis detekterer CO₂-konsentrasjoner lavere enn omtrent 1000 ppm_v (0,1 vol%). Totalreaksjonen med CaO-LiF har imidlertid relativt høy reaksjonsentalpi og omslagstemperatur, og oppfyller derfor ikke målet om å senke driftskostnader knyttet til desorpsjon.

Utover det ovenfornevnte har screeningen gitt noen indikasjoner som kan være interessante å følge opp i videre forskning. Disse diskuteres i det følgende.

4.4.1 Løselighet

Tidligere har det blitt vist at CCMS kan fungere over løselighetsgrensen for sorbenten: CaO har omtrent 3,4% løselighet i eutektisk blanding med CaCl₂ [69], og litt høyere, 5,5% i eutektisk blanding med CaCl₂ og CaCO₃ [70]. Likevel fungerer CCMS godt i en smelte med opptil 20 vekt% CaO [13]. Faktisk har det blitt vist en økning i konverteringsgraden til CaO overfor CO₂ fra 55 til 63 vekt% fra første til tiende syklus, hvilket ble koblet til kalsiumoksidets større løselighet når kalsiumkarbonat er i smelta [13]. I dette arbeidet har det derimot blitt gjort to forsøk hvor sorbenten viste seg å ha svært lav løselighet i saltet, og det ble nesten ikke observert noen absorpsjon. Det tyder på at sorbenten må ha en viss løselighet i saltet for å ha reaktivitet for CO₂, selv om den ikke trenger å være fullstendig løst.

4.4.2 Betydningen av utvekslingsreaksjonen

Tre ulike utvekslingsreaksjoner har blitt undersøkt: MgCO₃-KF, SrCO₃-NaCl og CaCO₃-LiF. Ifølge modelleringen er ΔG alltid negativ for MgCO₃-KF og CaCO₃-LiF, og alltid positiv for SrCO₃-NaCl. Samtidig hadde sistnevnte en relativt bratt absorpsjonskurve som ligner på forsøk uten utvekslingsreaksjon, mens MgCO₃-KF

og $\text{CaCO}_3\text{-LiF}$ (sammen med CaF_2) hadde en platåformet kurve som kjennetegner en aktiv utvekslingsreaksjon. Dette understøtter antagelsen om at det ikke bare er de termokjemiske verdiene til totalreaksjonen som avgjør, men at også egenskapene til utvekslingsreaksjonen i seg selv spiller en rolle for reaksjonskinetikken i systemet. Med andre ord: blant kjemiske system hvor totalreaksjonen tilsier at utvekslingsreaksjonen vil gå, vil også fortegnet til ΔG for utvekslingsreaksjonen isolert være en indikator på hvor aktiv utvekslingsreaksjonen vil være.

Dette medfører i så fall at systemet $\text{SrO-CaCl}_2\text{-NaCl}$ er å regne som uten, eller med svak, utvekslingsreaksjon, selv om totalreaksjonen skulle tilsi at utvekslingsreaksjonen går. Denne analysen passer med kurven fra forsøket ved at den er brattere enn ved en typisk utvekslingsreaksjon, men den har samtidig et område som er noe flatere enn en typisk kurve uten utvekslingsreaksjon.

På den andre siden ble det beregnet totalt 90% konvertering i forsøket med SrO . Så selv om absorpsjonen ikke var veldig effektiv og mye CO_2 slapp gjennom, ble SrO som sorbent svært godt utnyttet totalt sett, hvilket ellers passer inn i tendensen for system med utvekslingsreaksjon. Alt i alt virker det sannsynlig at utvekslingsreaksjonen går, men ikke spesielt effektivt.

Når det gjelder $\text{CaCO}_3\text{-LiF}$ må det også skilles mellom $\text{CaO-CaCl}_2\text{-LiF}$ (forsøk 5) og $\text{CaO-CaF}_2\text{-LiF}$ (forsøk 6 og 7). Sistnevnte hadde en svært effektiv absorpsjon, og mindre effektiv desorpsjon (med forbehold om kvaliteten i desorpsjonsmålingene), mens førstnevnte hadde en mindre effektiv absorpsjon, og desorberte svært raskt. Resultatet i forsøk 5 er svært likt resultatene med CaO-CaCl_2 , som presentert i Tomkute et al. (2013) [13], hvor det ble funnet 55% konvertering i første syklus og 100% regenerering, uten utvekslingsreaksjon. Til sammenligning ble det beregnet 53% konvertering og fullstendig regenerering med $\text{CaO-CaCl}_2\text{-LiF}$ i forsøk 5. Denne likheten i både kurveform og verdier kan tyde på at utvekslingsreaksjonen mellom CaCO_3 og LiF ikke skjer i smelta med CaCl_2 . Derimot tyder både beregninger og kurveform i forsøk 6 og 7 på at den samme utvekslingsreaksjonen er svært aktiv i smelta med CaF_2 som inert salt. En mulig forklaring på denne forskjellen kan være om Li_2CO_3 har lavere løselighet i CaCl_2 enn i CaF_2 . Det vil i så fall føre til at den gunstige effekten hvor karbonatene løses i saltet og frigir overflaten til sorbenten, som beskrevet i kapittel 2.3.3, ikke skjer med Li_2CO_3 i CaCl_2 , og sorbenten blir etter hvert mindre tilgjengelig for CO_2 . Dette dette er noe som bør undersøkes i videre arbeid.

Dermed er det ingen entydighet i at de termokjemiske egenskapene til utvekslingsreaksjonen avgjør om utvekslingsreaksjonen vil gå: Forsøket med SrO-NaCl har kurvemessige likheter med forsøk uten utvekslingsreaksjon, men en høy konverte-

ringsgrad som kjennetegner aktiv utvekslingsreaksjon; Forsøkene med CaO-LiF opptrer som kjemiske system med eller uten utvekslingsreaksjon avhengig av om den tredje komponenten i smelta er CaCl₂ eller CaF₂.

4.4.3 Alternative salter

I diskusjonen ovenfor kommer det frem at hvordan en sorbent opptrer i CCMS er svært avhengig av hvilke salter den er løst i – både halider med utvekslingsreaksjon, og andre, inerte salter. Det er blant annet nærliggende å tenke at erfaringen fra forsøkene med CaO-LiF kan overføres til SrO-NaCl: hvis forklaringen om løseligheten til Li₂CO₃ i CaCl₂ stemmer, kan det samme gjelde for Na₂CO₃ i CaCl₂, som ble brukt i forsøk 3. Det kan være en passende forklaring på at absorpsjonen ble gradvis mindre effektiv, men at den totale konverteringsgraden var høy, ved at uløste karbonater kan ha bremsset reaksjonskinetikken, men likevel tillatt nok diffusjon til at mye av SrO til slutt reagerte.

Uavhengig av om denne hypotesen stemmer eller ikke, vil det være interessant å jobbe videre med SrO som sorbent i andre salter. Det gjelder både andre saltblandinger med NaCl som aktiv komponent, eller for eksempel KCl, som har enda lavere ΔH og $T_{\Delta G=0}$ sammen med SrO, enn NaCl. En viktig begrensende faktor her er kjennskap til egnede saltblandinger med lav nok smeltetemperatur og andre viktige egenskaper. Det samme gjelder MgO: både LiF og NaF kommer svært godt ut i modelleringen sammen med MgO, men det gjenstår å identifisere egnede saltblandinger hvor en av disse kan fungere som aktiv komponent.

4.4.4 Eksperimentelle forbedringer

Basert på screeningen som helhet er det grunn til å tro at MgO og SrO har potensiale som ikke har kommet frem i dette arbeidet på grunn av noen eksperimentelle faktorer som diskuteres i det følgende.

Smeltehøyde

De to forsøkene med CaO-CaF₂-LiF, forsøk 6 og 7, viser at smeltehøyden kan utgjøre en betydelig forskjell for absorpsjonens effektivitet. Derfor er det nærliggende å tro at absorpsjonen kan være mer effektiv enn det som har blitt vist i noen av de første kjemiske systemene. Spesielt vil det være interessant å se hvor langt det stabile absorpsjonsplataet i MgO-FLiNaK kan forskyves med lengre oppholdstid i smelta.

CaO-CaCl₂-LiF og SrO-CaCl₂-NaCl kan også være kandidater til å undersøkes med større smeltehøyde, ettersom disse absorberte ganske godt i en periode. Spesielt

SrO viste antydning til et plataområde, som kanskje kan både forlenges og forskyves nedover. Sannsynligvis hadde begge disse en høyere smelte (opptil 7 cm) enn MgO-FLiNaK på grunn av forhåndssmelting ved tørking av $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, så dette forbedringspotensialet er ikke like stort for disse som for MgO.

En vesensforskjell mellom de nevnte systemene og CaO-CaF₂-LiF er imidlertid at sistenevnte holder et tilnærmet flatt konsentrasjonsnivå gjennom hele absorpsjonen inntil metning, mens CaO-CaCl₂-LiF og SrO-CaCl₂-NaCl manglet et slikt flatt nivå og hadde en gradvis svakere absorpsjon gjennom hele absorpsjonstiden. Det samme gjelder MgO-FLiNaK etter 50% metning, selv om kurven er langt flatere.

En generell lærdom fra dette arbeidet er dermed at forsøk i fremtiden bør holde minst 10 cm smeltehøyde. Hvor mye effektiviteten kan økes ved å øke smeltehøyden er ikke mulig å si på grunnlag av disse forsøkene, men ut ifra forsøkene med CaO-CaF₂-LiF (forsøk 5 og 6), hvor forsøket med lav smeltehøyde kun slapp gjennom 8000 ppm (~94% absorpsjon), er det grunn til å tro at MgO-FLiNaK og SrO-CaCl₂-NaCl ikke vil være like effektivt som CaO-CaF₂-LiF, selv med lengre oppholdstid. Hvis det derimot er mer verdifullt å senke driftstemperaturen og reaksjonsenergien enn å rense 100%, kan likevel MgO eller SrO som sorbent være interessant selv om de viser seg å ikke absorbere like effektivt som CaO-CaF₂-LiF. Dette bør undersøkes i videre arbeid.

Desorpsjonseksperiment

I dette arbeidet har absorpsjonsforsøkene har vært hovedfokus, og det har derfor ikke vært lagt vekt på å oppnå nøyaktige desorpsjonsmålinger. Det kunne imidlertid styrket analysen om disse forsøkene var gjennomført med noen forbedringer:

Hvis desorpsjon gjennomføres en stund etter absorpsjon, bør CO₂ i ut-gassen måles i mellomtiden for å registrere det som dekarboneres før desorpsjonsforsøket. Eventuelt kan inn-gassen holde samme CO₂-konsentrasjon som under absorpsjonsforsøk, slik at partialtrykket over smelta sørger for at likevekten ikke skyves mot dekomponering før desorpsjonsforsøket starter. Det kan også med fordel undersøkes om differansen mellom settpunkttemperatur og faktisk temperatur i smelta kan kartlegges som funksjon av temperatur, da dette kan forenkle temperaturinnstilling for desorpsjonsforsøk.

Når desorpsjon gjennomføres rett etter absorpsjon bør CO₂-konsentrasjonen i ut-gassen få tid til å stabilisere seg før temperaturen økes. Da vil det vises hvor mye CO₂ som desorberes ved absorpsjonstemperaturen når CO₂-trykket over smelta går ned, og CO₂ som måles i FTIR i løpet av denne overgangen er gass som "er igjen" i slanger og reaktoren og skal ikke medregnes verken i absorpsjon eller i desorpsjon.

5 | Konklusjon

Tidligere studier har demonstrert at CCMS er en lovende karbonfangstteknologi, og på grunn av svært effektiv fangst har det blitt indikert at metoden også kan være interessant for fangst fra lave CO₂-konsentrasjoner. En utfordring er høye driftskostnader, spesielt knyttet til regenerering av sorbenten. For å gjøre teknologien aktuell for kommersiell anvendelse må kostnadene reduseres. Målet med denne oppgaven var derfor å undersøke

1. muligheter for å senke driftskostnader for CCMS ved å bruke alternative kjemiske system med lav reaksjonsentalpi ΔH og omslagstemperatur $T_{\Delta G=0}$
2. om CCMS kan være egnet til karbonfangst fra lave CO₂-konsentrasjoner.

For å svare på dette har det blitt gjort en bred kartlegging i form av en modellering av alternative kjemiske system, hvor MgO og SrO sammen med enkelte halider utpekte seg som interessante system. Basert på modelleringen har det blitt gjennomført forsøk med lovende kjemiske system.

MgO ble testet i saltblandingen FLiNaK. Resultatet viste stabil absorpsjon inntil 50% metning, hvilket tyder på en aktiv utvekslingsreaksjon. Omtrent 80% av CO₂-en i gassen slapp imidlertid gjennom smelta, hvilket sannsynligvis kommer av lav smeltehøyde og kan derfor potensielt forbedres. Konverteringsgraden til MgO i dette forsøket er høyere enn hva som har blitt funnet i andre studier, hvilket er lovende for MgO som sorbent i CCMS.

Forsøk med SrO ble gjort i CaCl₂-NaCl. Resultatet var høy total konverteringsgrad (90%), og en mer effektiv fangst enn MgO til å begynne med, men en relativt bratt absorpsjonskurve som kjennetegner et kjemisk system uten utvekslingsreaksjon. På den annen side er konverteringsgraden høy for et system uten utvekslingsreaksjon. Dette kan tyde på at utvekslingsreaksjonen går, men har lav reaksjonskinetikk.

Både MgO og SrO er altså interessante kandidater til videre forskning, kanskje spesielt MgO på grunn av det stabile plataet, lav omslagstemperatur og at det er en billig ressurs. Basert på disse forsøkene, er det lite trolig at det vil oppnås total

absorpsjon i disse kjemiske systemene, selv med økt smeltehøyde. Om MgO eller SrO kan anvendes kan det sannsynligvis oppnå målet om reduserte driftskostnader, men det kan være på bekostning av effektiviteten og dermed fangst fra lave CO₂-konsentrasjoner.

Absorpsjon med CaO-LiF har vist seg å være svært avhengig av hvilket salt det er løst i. Det kommer frem av forsøk 5 og 6 hvor utvekslingsreaksjonen CaO-LiF er svært effektiv i en smelte med CaF₂, men ikke observerbar i en smelte med CaCl₂. Denne forskjellen er interessant, og det er nærliggende å tenke at erfaringen kan overføres til SrO-NaCl. Dette systemet opptrådte delvis som et system uten utvekslingsreaksjon, og kanskje vil reaksjonen være mer aktiv i en annen saltblanding.

Det har også kommet frem i denne studien at CaO-LiF-CaF₂ kan oppnå total absorpsjon fra en gass med bare 4 vol% CO₂, og kan derfor være en kandidat for å oppnå målet i punkt 2, men da på bekostning av punkt 1 på grunn av høy omslagstemperatur og reaksjonsentalpi. Et annet funn er at selv om tidligere studier har vist at sorbenten kan være over løselighetsgrensen i smelta og likevel ha effektiv absorpsjon, har det i denne oppgaven blitt vist at sorbenten må ha en viss løselighet for at reaksjonen skal gå.

Til videre arbeid er det flere elementer som vil være interessante å utforske. Forsøket med MgO bør gjentas med høyere smeltehøyde, gjerne også over flere sykluser og med andre salter. For eksempel har utvekslingsreaksjonen mellom MgO og LiF eller NaF svært interessante verdier i modelleringen, men forsøk med disse er avhengig av om det kan identifiseres egnede saltblandinger med lav nok smeltetemperatur. Det samme gjelder SrO-KCl, som ikke ble testet i dette arbeidet på grunn av mangel på en kjent, egnet saltblanding. I tillegg bør systemet CaO-LiF-CaF₂ studeres videre med enda lavere CO₂-konsentrasjoner i gassen.

Screeningen av alternative kjemiske system til CCMS i dette arbeidet gir ingen klare svar på om driftskostnadene kan senkes ved å ta i bruk system med lavere reaksjonsentalpi og omslagstemperatur, ettersom ingen av forsøkene med nye system viste en like effektiv absorpsjon som har blitt vist i tidligere studier med utvekslingsreaksjon. Resultatene tyder likevel på at begge de nye sorbentene kan ha potensiale til å fungere godt, hvis de studeres mer nøye og i flere ulike saltblandinger.

Bibliografi

- [1] Jack C. Pales og Charles D. Keeling. «The concentration of atmospheric carbon dioxide in Hawaii». I: *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 70.24 (1965), s. 6053–6076. DOI: 10.1029/JZ070i024p06053.
- [2] Charles D. Keeling mfl. «Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii». I: *Tellus* 28.6 (1976), s. 538–551. DOI: 10.3402/tellusa.v28i6.11322.
- [3] R.K. Pachauri Core Writing Team og L.A. Meyer (eds.) *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*. IPCC, Geneva, Switzerland, 2014.
- [4] P. Forster mfl. *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2007.
- [5] Reidun Gangstø Skaland mfl. *Tørkesommeren 2018*. METinfo, Meteorologisk institutt, 4. jan. 2019.
- [6] Torkel Fredrik Bergstøl (NRK). *Kan bli mager jul for mange bønder*. 15. nov. 2018. URL: <https://www.nrk.no/buskerud/behandler-erstatningssoknader-pa-spreng-1.14289910> (sjekket 30.04.2019).
- [7] Jack Nicas og Thomas Fuller (New York Times). *Wildfire Becomes Deadliest in California History*. 12. nov. 2018. URL: <https://www.nytimes.com/2018/11/12/us/california-fires-camp-fire.html> (sjekket 30.04.2019).
- [8] *Global Energy and CO2 Status Report. The latest trends in energy and emissions in 2018*. IEA, 2019. URL: https://webstore.iea.org/download/direct/2461?fileName=Global_Energy_and_CO2_Status_Report_2018.pdf.

- [9] *Creative Commons lisens: Navngivelse 4.0 Internasjonal (CC BY 4.0)*. URL: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.no>.
- [10] Steffen Kallbekken og Ingvild Ulrikke Jakobsen. *Parisavtalen. I Store norske leksikon*. 2018. URL: <https://snl.no/Parisavtalen> (sjekket 29.04.2019).
- [11] V. Masson-Delmotte mfl. *Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. IPCC, 2018.
- [12] Espen Olsen og Viktorija Tomkute. «Carbon capture in molten salts». I: *Energy Science & Engineering* 1.3 (2013), s. 144–150. DOI: 10.1002/ese3.24.
- [13] Viktorija Tomkute, Asbjørn Solheim og Espen Olsen. «Investigation of High-Temperature CO₂ Capture by CaO in CaCl₂ Molten Salt». I: *Energy & Fuels* 27.9 (2013), s. 5373–5379. DOI: 10.1021/ef4009899.
- [14] Rasmus Benestad og Jostein Mamen. *Drivhuseffekten. I Store norske leksikon*. 2. jan. 2019. URL: <https://snl.no/drivhuseffekten> (sjekket 05.05.2019).
- [15] Jan Sigurd Fuglestvedt mfl. *Klimaendringer. I Store norske leksikon*. 2019. URL: <https://snl.no/klimaendringer> (sjekket 25.04.2019).
- [16] National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA): Earth System Research Laboratory (ESRL). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. URL: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html> (sjekket 07.05.2019).
- [17] B. Metz mfl. *IPCC special report on Carbon Dioxide Capture and Storage (SR CCS)*. Cambridge University Press, UK., 2005, s. 431.
- [18] IEA. *CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2018: Overview*. 2018.
- [19] Inge Bryhni og Kåre Olerud. *Klimagasser. I Store norske leksikon*. URL: <https://snl.no/klimagasser> (sjekket 22.04.2019).
- [20] Knut Hofstad. *Karbonfangst og -lagring. I Store norske leksikon*. 2018. URL: https://snl.no/karbonfangst_og_lagring (sjekket 04.04.2019).
- [21] Calin-Cristian Cormos. «Evaluation of power generation schemes based on hydrogen-fuelled combined cycle with carbon capture and storage (CCS)». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.5 (2011), s. 3726–3738. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.042>.

- [22] Daniel Jansen mfl. «Pre-combustion CO₂ capture». I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015). 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. 167–187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>.
- [23] Tatiana García-Armingol og Javier Ballester. «Operational issues in premixed combustion of hydrogen-enriched and syngas fuels». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 40.2 (2015), s. 1229–1243. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.042>.
- [24] J.P. Frenillot mfl. «Impact of H₂ addition on flame stability and pollutant emissions for an atmospheric kerosene/air swirled flame of laboratory scaled gas turbine». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.9 (2009), s. 3930–3944. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.059>.
- [25] Marcin Dutka, Mario Ditaranto og Terese Løvås. «NO_x emissions and turbulent flow field in a partially premixed bluff body burner with CH₄ and H₂ fuels». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.28 (2016), s. 12397–12410. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.154>.
- [26] F. Cozzi og A. Coghe. «Behavior of hydrogen-enriched non-premixed swirled natural gas flames». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 31.6 (2006), s. 669–677. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.05.013>.
- [27] Mai Bui mfl. «Carbon capture and storage (CCS): the way forward». I: *Energy Environ. Sci.* 11 (5 2018), s. 1062–1176. DOI: [10.1039/C7EE02342A](https://doi.org/10.1039/C7EE02342A).
- [28] Einar Uggerud. *Aminer. I Store norske leksikon*. 2017. URL: <https://snl.no/aminer> (sjekket 21.04.2019).
- [29] Technology Centre Mongstad. *Aminteknologi*. URL: <http://www.tcmda.com/no/Teknologi/Amin/> (sjekket 21.04.2019).
- [30] Matthew E. Boot-Handford mfl. «Carbon capture and storage update». I: *Energy Environ. Sci.* 7 (1 2014), s. 130–189. DOI: [10.1039/C3EE42350F](https://doi.org/10.1039/C3EE42350F).
- [31] J. Blamey mfl. «The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture». I: *Progress in Energy and Combustion Science* 36.2 (2010), s. 260–279. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.10.001>.
- [32] C.C. Dean mfl. «The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production». I: *Chemical Engineering Research and Design* 89.6 (2011), s. 836–855. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.013>.

- [33] UK Nuclear Decommissioning Authority Cumbria. *Guide to Technology Readiness Levels for the NDA Estate and its Supply Chain*. 2014. URL: <https://www.gov.uk/government/news/guidance-on-technology-readiness-levels> (sjekket 05.05.2019).
- [34] Dawid P. Hanak, Edward J. Anthony og Vasilije Manovic. «A review of developments in pilot-plant testing and modelling of calcium looping process for CO₂ capture from power generation systems». I: *Energy Environ. Sci.* 8 (8 2015), s. 2199–2249. DOI: 10.1039/C5EE01228G.
- [35] Dennis Y.C. Leung, Giorgio Caramanna og M. Mercedes Maroto-Valer. «An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies». I: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39 (2014), s. 426–443. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.
- [36] Zhiwu (Henry) Liang mfl. «Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents». I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015). 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.017>.
- [37] Paul Noothout mfl. «CO₂ Pipeline Infrastructure – Lessons Learnt». I: *Energy Procedia* 63 (des. 2014), s. 2481–2492. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.271.
- [38] *The Global Status of CCS: 2018*. Australia: Global CCS Institute, 2018.
- [39] Yixin Shao og Hilal El-Hassan. «CO₂ Utilization in Concrete». I: Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. Aug. 2013.
- [40] *The Global Status of CCS: 2017*. Australia: Global CCS Institute, 2017.
- [41] *Fullskala CO₂-håndtering i Norge*. URL: <https://www.gassnova.no/no/prosjekter52> (sjekket 10.04.2019).
- [42] U.S. Department of Energy: Office of Energy Efficiency og Renewable Energy. *Concentrating Solar Power*. URL: <https://www.energy.gov/eere/solar/concentrating-solar-power> (sjekket 11.04.2019).
- [43] Angel G. Fernández mfl. «Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review». I: *Renewable Energy* 140 (2019), s. 152–176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.049>.
- [44] Nils Spjeldnæs. *Kalkstein. I Store norske leksikon*. URL: <https://snl.no/kalkstein> (sjekket 11.04.2019).

- [45] Heidi S. Nygård, Viktorija Tomkute og Espen Olsen. «Kinetics of CO₂ Absorption by Calcium Looping in Molten Halide Salts». I: *Energy Procedia* 114 (2017). 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland, s. 250–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1167>.
- [46] Viktorija Tomkute, Asbjørn Solheim og Espen Olsen. «CO₂ Capture by CaO in Molten CaF₂–CaCl₂: Optimization of the Process and Cyclability of CO₂ Capture». I: *Energy & Fuels* 28.8 (2014), s. 5345–5353. DOI: 10.1021/ef5010896.
- [47] Maria Hansen. «Karbonfangst i saltsmelter: effekten av hydrolyse». Masteroppg. Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU), 2017.
- [48] Nils Amund Rusås Ruud. «Karbonfangst i saltsmelter: effekten av sulfatering». Masteroppg. Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU), 2018.
- [49] H. S. Nygård mfl. *Verification of the CCMS technology with relevant industrial parameters for CO₂ capture from ferro-silicon production*. NMBU, IFE, SINTEF, Elkem og Salcape AS, 2018.
- [50] D. Leeson mfl. «A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources». I: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 61 (2017), s. 71–84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.020>.
- [51] Steve Gagnon. *The Element Magnesium*. URL: <https://education.jlab.org/itselemental/ele012.html> (sjekket 11.04.2019).
- [52] Xinfang Yang mfl. «Magnesium Oxide-Based Absorbents for CO₂ Capture at Medium Temperature». I: *Current Pollution Reports* 4.1 (2018), s. 13–22. DOI: 10.1007/s40726-018-0074-z.
- [53] Ping Li mfl. «Synthetic Architecture of MgO/C Nanocomposite from Hierarchical-Structured Coordination Polymer toward Enhanced CO₂ Capture». I: *ACS Applied Materials & Interfaces* 9.11 (2017), s. 9592–9602. DOI: 10.1021/acsami.6b14960.
- [54] Byung Wook Hwang mfl. «CO₂ capture and regeneration properties of MgO-based sorbents promoted with alkali metal nitrates at high pressure for the sorption enhanced water gas shift process». I: *Process Safety and Environmental Protection* 116 (2018), s. 219–227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.008>.

- [55] Francesco Miccio, Annalisa Natali Murri og Elena Landi. «High-Temperature Capture of CO₂ by Strontium Oxide Sorbents». I: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55.23 (2016), s. 6696–6707. DOI: [10.1021/acs.iecr.6b00184](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00184).
- [56] Grethe Wibetoe. *IR-spektroskopi. I Store norske leksikon*. 2014. URL: <https://snl.no/IR-spektroskopi> (sjekket 25.04.2019).
- [57] Wikimedia Commons the free media repository. *File:FTIR Interferometer.png*. 2017. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FTIR_Interferometer.png (sjekket 23.04.2019).
- [58] ThermoFisher Scientific Inc. *Advantages of a Fourier Transform Infrared Spectrometer*. Technical Note 50674. 2015.
- [59] Outotec Research Oy. *HSC Chemistry*. Versjon 6.12.
- [60] ACerS-NIST. *Phase equilibria diagrams database*. CD-ROM Database. Versjon 3.1. 2005.
- [61] Elham Bagherisereshki mfl. «Investigation into SrO/SrCO₃ for high temperature thermochemical energy storage». I: *Solar Energy* 160 (2018), s. 85–93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.073>.
- [62] E.B Freidina og D.J Fray. «Phase diagram of the system CaCl₂–CaCO₃». I: *Thermochimica Acta* 351.1 (2000), s. 107–108. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00420-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00420-2).
- [63] Chao-Jen Li mfl. «Survey of Properties of Key Single and Mixture Halide Salts for Potential Application as High Temperature Heat Transfer Fluids for Concentrated Solar Thermal Power Systems». I: *AIMS Energy* 2.20140202 (2014), s. 133. DOI: <http://dx.doi.org/10.3934/energy.2014.2.133>.
- [64] *FactSage*. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm (sjekket 18.02.2019).
- [65] L.C. Olsin mfl. «Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt». I: *J. Fluorine Chem* 130.1 (2009), s. 67–73.
- [66] D. F. Williams. «Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NG-NP/NHI Heat-Transfer Loop». I: *Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN* (2006).
- [67] Koji Nitta mfl. «Physicochemical properties of ZnCl₂–NaCl–KCl eutectic melt». I: *Electrochimica Acta* 54.21 (2009), s. 4898–4902. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.079>.

- [68] V.L. Cherginets. «On studies of oxide solubilities in melts based on alkaline halides». I: *Electrochimica Acta* 42.23 (1997), s. 3619–3627. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00031-5).
- [69] D. A. Wenz, I. Johnson og R. D. Wolson. «CaCl₂-rich region of CaCl₂-CaF₂-CaO system». I: *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969), s. 250–252.
- [70] I. F. Poletaev mfl. «CaCl₂-CaCO₃-CaO system». I: *Zh. Neorg. Khim.* 21 (1976), s. 2281–2284.

A | Forsøkstabell

Tabell A.1: Oversikt over gjennomførte forsøk. Teoretisk mulig absorpsjon (Abs_{teor}) er beregnet vha. likning (3.7), total absorpsjon og desorpsjon (Abs og Des) er beregnet vha. likning (3.8), konverteringsgrad (Konv) er andelen sorbent av teoretisk mulig som ble karbonert, regenereringen (Regen) er andelen av absorbert CO_2 som ble desorbert, bæreevnen (Bæreev) er masse CO_2 som ble absorbert per masse sorbent, og høyden h er smeltehøyde. Alle beregninger (bortsett fra Abs_{teor}) er svært omtrentlige på grunn av ukjent usikkerhet i FTIR. Spesielt desorpsjon har vært vanskelig å måle nøyaktig. Smeltehøyden h ble bare notert for enkelte av forsøkene, og er ikke mulig å måle nøyaktig. Alle saltblandinger er eutektiske i henhold til databasen ACeR-NIST [60], med mindre annet er oppgitt.

¹ Desorpsjon ble gjennomført dagen etter absorpsjon. Regenereringen er derfor sannsynligvis høyere enn beregnet.

² Eutektisk punkt hentet fra Li et al. (2014) [63].

³ Smeltehøyden var sannsynligvis litt høyere enn de andre, ettersom $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ smeltes i digelen før resten av saltene legges til.

⁴ Eutektisk punkt hentet fra FactSage [64].

⁵ Nøyaktig konsentrasjon er noe usikker pga. avdrift og mye korrosjon under tørking av $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Eutektisk forhold er ukjent.

⁶ Nikkelrør med større diameter er brukt.

⁷ Veldig omtrentlig.

#	Sorbent	Salt	Saltforhold mol%	T_s °C	T_{omsl} °C	T_{abs} °C	T_{des} °C	Masse g
1	MgO	LiF-NaF-KF	46,5-11,5-42	454	675	600	775	150
2	MgO	ZnCl ₂ -NaCl-KCl	60-20-20	203	305	260		150
3	SrO	CaCl ₂ -NaCl	48-52	507	785	663	790	326
4	CaO	LiF-KCl	19-81	712	950	780		250
5	CaO	LiF-CaCl ₂	25-75	-	950	783	1030	228
6	CaO	LiF-CaF ₂	80,5-19,5	769	950	787	1050	161
7	CaO	LiF-CaF ₂	80,5-19,5	769	950	787	1030	500
8	CaO	LiF-CaF ₂	80,5-19,5	769	950	787	1030	500

#	CO ₂ vol%	Abs_{teor} g	Abs g	Des g	Konv %	Regen %	Bæreev %	h^7 cm	Merknad
1	14	16,38	11,94	3,13	73	26	80	3	1
2	14	16,38	0,27	-	2	-	2	-	2
3	14	13,85	12,49	9,55	90	76	38	7	1,3
4	14	19,62	1,35	-	7	-	5	-	4
5	14	17,87	9,43	10,48	53	111	41	-	5,3
6	14	12,62	12,35	-	98	-	77	2-3	
7	14	39,23	33,79	20,99	86	62	68	10	6
8	4	39,23	-	-	-	-	-	10	6



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

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway