

## Teknisk och ekonomisk analys av ny teknik för att simultant reducera emissioner av $\text{NO}_x$ och $\text{SO}_x$ från förbränning

Kandidatarbete inom civilingenjörsprogrammen i maskinteknik, kemiteknik och kemiteknik med fysik

Max Börling, Moa Lundström, Siri Rydman,  
Linnéa Svensson, Jonathan Ullmark, Lovisa Öhrby

Handledare: Viktor Stenberg  
Examinator: Fredrik Normann



KANDIDATARBETE ENMX02-16-03

**Teknisk och ekonomisk analys av ny teknik för att  
simultant reducera emissioner av NO<sub>x</sub> och SO<sub>x</sub> från  
förbränning**

MAX BÖRLING  
MOA LUNDSTRÖM  
SIRI RYDMAN  
LINNÉA SVENSSON  
JONATHAN ULLMARK  
LOVISA ÖHRBY



**CHALMERS**

Institutionen för Energi och Miljö  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg, Sverige 2016

Teknisk och ekonomisk analys av ny teknik för att simultant reducera emissioner av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  från förbränning

MAX BÖRLING, MOA LUNDSTRÖM, SIRI RYDMAN, LINNÉA SVENSSON,  
JONATHAN ULLMARK, LOVISA ÖHRBY

© MAX BÖRLING, MOA LUNDSTRÖM, SIRI RYDMAN, LINNÉA SVENSSON,  
JONATHAN ULLMARK, LOVISA ÖHRBY , 2016.

Handledare: Viktor Stenberg, Institutionen för Energi och Miljö  
Examinator: Fredrik Normann, Institutionen för Energi och Miljö

Kandidatarbete ENMX02-16-03  
Institutionen för Energi och Miljö  
Chalmers tekniska högskola  
SE-412 96 Göteborg, Sverige  
Telefon +46 31 772 1000

Framsida: Flödesschema över processen som studeras. Det markerade området avser rökgasreningsprocessen som detta arbete fokuserar på.

Typeset in  $\text{\LaTeX}$   
Institutionen för Energi och Miljö  
Göteborg, Sverige 2016

Teknisk och ekonomisk analys av ny teknik för att simultant reducera emissioner av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  från förbränning

MAX BÖRLING, MOA LUNDSTRÖM, SIRI RYDMAN, LINNÉA SVENSSON,

JONATHAN ULLMARK, LOVISA ÖHRBY

Institutionen för Energi och Miljö

Chalmers tekniska högskola

## Sammanfattning

För att undvika miljöproblem som övergödning och försurning är det nödvändigt att reducera emissioner av kväve- och svaveloxider ( $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$ ) från rökgaser vid förbränning. I dagsläget finns ett flertal processer för att rena rökgaserna från  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$ , men vanligtvis sker reningen i separata anläggningar. Detta arbete har dimensionerat och utvärderat en rökgasreningsprocess som baseras på simultan absorption av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$ . Processens två huvudkomponenter är en reaktor, i vilken kloridioxid ( $\text{ClO}_2$ ) används som oxidationsmedel, samt en absorber där vatten och natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ) används för att styra absorptionen. Hur olika parametrar påverkar avskiljningsgrad har undersökts genom simulering i Aspen Plus. De viktigaste parametrarna som har undersökts i detta projekt är det ingående molförhållandet  $\text{ClO}_2/\text{NO}$  till reaktorn, färskvatten- och  $\text{NaOH}$ -konsumtion samt höjd på absorberna. Dimensioner för dessa parametrar har tagits fram och har resulterat i en avskiljningsgrad på 97,7 % samt 100 % för  $\text{NO}_x$  respektive  $\text{SO}_x$ . I Aspen Plus har även en kostnadsuppskattning utförts, vilken har resulterat i en kapital- och driftskostnad på 140 Mkr respektive 187 Mkr/år. Detta motsvarar en årlig kostnad på 197 Mkr/år. Dessa resultat beror av flera parametrar och antaganden som har gjorts under arbetets gång.

Nyckelord: rökgasrening,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{ClO}_2$ , absorber, Aspen Plus.



Technical and economical analysis of a new technique which simultaneously reduces emissions of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  from combustion

MAX BÖRLING, MOA LUNDSTRÖM, SIRI RYDMAN, LINNÉA SVENSSON,

JONATHAN ULLMARK, LOVISA ÖHRBY

Department of Energy and Environment

Chalmers University of Technology

## Abstract

To avoid environmental problems such as eutrophication and acidification, it is necessary to reduce emissions of nitrogen and sulfur oxides ( $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$ ) from combustion flue gases. As of now, there are several established ways to remove  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$ , but these are usually performed in separate facilities. This project has dimensioned and evaluated a simultaneous process which is based on the absorption of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$ . The two main components of the process are a reactor, in which chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ ) is used as an oxidizing agent, and a subsequent absorber where water and sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ) are used to control the absorption. Various parameters' impact on removal efficiency has been examined by simulation in Aspen Plus. The main parameters which has been investigated in this project are the molar ratio  $\text{ClO}_2/\text{NO}$  into the reactor, fresh water consumption,  $\text{NaOH}$  consumption and the height of the absorber. Values of these parameters have been established and have resulted in removal efficiencies of 97.7 % and 100 % for  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  respectively. In Aspen Plus, a cost estimate was made which has resulted in capital and operating costs of 140 MSEK and 187 MSEK/year. This corresponds to an annualized cost of 197 MSEK/year. These results depend on several parameters and assumptions made during the simulation.

Keywords: Flue gas purification,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{ClO}_2$ , absorber, Aspen Plus.





## Förord

Vi vill speciellt tacka Viktor Stenberg, Fredrik Normann och Sima Ajdari på institutionen för Energi och Miljö för deras mycket uppskattade hjälp genom hela projektet. Vi vill även tacka Anette Hejnesson-Hultén, Pär Nilsson och Marie Samuelsson på Akzo Nobel för samtal och inblick i Akzo Nobels forskning och utveckling vad gäller kemikalieanvändning och rökgasrening.

Max Börling, Moa Lundström, Siri Rydman, Linnéa Svensson, Jonathan Ullmark och  
Lovisa Öhrby  
Göteborg, maj 2016



# Innehåll

<b>Figurer</b>	<b>xi</b>
<b>Tabeller</b>	<b>xii</b>
<b>Förkortningar och symboler</b>	<b>xii</b>
<b>1 Inledning</b>	<b>1</b>
1.1 Syfte . . . . .	1
1.2 Avgränsningar . . . . .	2
<b>2 Teori</b>	<b>3</b>
2.1 Tekniker för SO <sub>2</sub> -avskiljning . . . . .	3
2.2 Tekniker för NO <sub>x</sub> -avskiljning . . . . .	3
2.2.1 Konventionella tekniker . . . . .	3
2.2.2 LoTOx <sup>TM</sup> . . . . .	4
2.3 Kombinerad NO <sub>x</sub> - och SO <sub>x</sub> -avskiljning . . . . .	4
2.3.1 LICONOX <sup>®</sup> . . . . .	4
2.3.2 Avskiljning med ClO <sub>2</sub> . . . . .	4
<b>3 Metod</b>	<b>8</b>
3.1 Modell . . . . .	8
3.1.1 Reaktormodell . . . . .	8
3.1.2 Absorbermodell . . . . .	8
3.2 Dimensionering och optimering av reaktor . . . . .	9
3.3 Dimensionering och optimering av absorber . . . . .	9
3.4 Kostnadsuppskattning . . . . .	9
<b>4 Resultat och diskussion</b>	<b>11</b>
4.1 Dimensionering och oxidationsgrad hos reaktorn . . . . .	12
4.2 Dimensionering och avskiljningsgrad hos absorbern . . . . .	14
4.3 Kostnadsuppskattning . . . . .	16
4.3.1 Kapital- och driftskostnad . . . . .	16
4.3.2 Känslighetsanalys . . . . .	17
4.4 Processen i helhet . . . . .	18
<b>5 Slutsats</b>	<b>20</b>
<b>A Sammansättning hos absorberns flöden</b>	<b>I</b>

# Figurer

2.1	Förenklad helhetsbild över processen. . . . .	5
2.2	Reaktionsvägar vid pH 5, 4, 2 och 1. . . . .	7
4.1	Helhetsbild över processen som den ser ut i Aspen Plus. . . . .	11
4.2	Molfraktion av NO <sub>2</sub> , NO, ClO <sub>2</sub> , ClO, Cl <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> längs reaktorns första fyra meter. . . . .	13
4.3	Samband mellan mängd oxiderat NO och ingående molförhållande ClO <sub>2</sub> /NO. . . . .	14
4.4	Effekten på avskiljningsgraden till följd av enbart ökad mängd färskvatten in i absorber. . . . .	15
4.5	Effekten på avskiljningsgraden till följd av enbart ökad tornhöjd på absorber. . . . .	15
4.6	Känslighetsanalys av ränta, livslängd och inköpskostnad av kemikalier. . . . .	17
4.7	Molförhållande av komponenter i vätskefasen ut ur absorber, exklusive vattnet. . . . .	19

# Tabeller

2.1	Reaktioner i reaktorn. . . . .	5
2.2	Reaktioner med kväveoxider i absorberna vid pH större än 4. . . . .	6
2.3	Reaktioner med svaveloxider i absorberna vid pH större än 4. . . . .	6
2.4	Andra reaktioner i absorberna vid pH större än 4. . . . .	6
3.1	Storlek och sammansättning på rökgasflödet in till processen. . . . .	8
4.1	Temperatur, tryck och storlek hos de olika strömmarna i processen. . . . .	12
4.2	Andel oxiderat NO, andel oreagerat ClO <sub>2</sub> samt kyleffekt vid tre olika ingående rökgastemperaturer. . . . .	14
4.3	Parametrar vid modellering av absorber. . . . .	16
4.4	Förhållanden mellan H <sub>2</sub> O samt NaOH i inflödena mot mängden avskild SO <sub>2</sub> och NO <sub>2</sub> . . . . .	16
4.5	Avskiljningsgrad och kostnad för några NO <sub>x</sub> - och SO <sub>x</sub> -avskiljningsmetoder. . . . .	18
A.1	Gassammansättning in och ut ur absorberna. . . . .	I
A.2	Vätskesammansättning in och ut ur absorberna. . . . .	II

# Förkortningar och symboler

## Symboler

E	aktiveringsenergi	$\text{J mol}^{-1}$
k	hastighetskonstant	$\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
n	temperaturexponent	
T	temperatur	K eller °C

## Förkortningar

LICONOX <sup>®</sup>	Linde Cold Denitrification
LoTOx <sup>™</sup>	Linde's Low Temperature Oxidation
N/A	not available
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
SCR	sektiv reduktion med katalysator
SNCR	sektiv reduktion utan katalysator

## Förkortningar av kemiska föreningar

$\text{CaCO}_3$	kalciumpkarbonat	$\text{NO}$	kvävemoxid
$\text{Cl}^-$	klorid	$\text{NO}_2$	kvävedioxid
$\text{Cl}_2$	klorgas	$\text{NO}_3^-$	nitrat
$\text{ClO}$	kloroxid	$\text{NO}_x$	kväveoxider
$\text{ClO}_2$	klordioxid	$\text{N}_2\text{O}$	dikväveoxid
$\text{HOCl}$	hypokloritsyra	$\text{N}_2\text{O}_3$	dikvävetrioxid
$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-$	HADS, hydroxylaminsulfonsyra	$\text{N}_2\text{O}_4$	dikvävetetraoxid
$\text{HSO}_3^-$	vätesulfit	$\text{ONSO}_3^-$	NSS, nitrosulfonat
$\text{H}_2\text{O}_2$	väteperoxid	$\text{O}_3$	ozon
$\text{H}_2\text{SO}_4$	svavelsyra	$\text{SO}_2$	svaveldioxid
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	magnesiumhydroxid	$\text{SO}_3$	svaveltrioxid
$\text{NaOH}$	natriumhydroxid	$\text{SO}_3^{2-}$	sulfit
$\text{NH}_3$	ammoniak	$\text{SO}_4^{2-}$	sulfat
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ammoniumsulfat	$\text{SO}_x$	svaveloxider

# 1. Inledning

Kväve- och svaveloxider ( $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$ ) bildas vid förbränning och utsläpp av dessa bidrar till att mark, skog och vatten försuras.  $\text{NO}_x$ -utsläpp bidrar även till övergödning och bildandet av marknära ozon. Trots att utsläppen har minskat sedan 1990 [1, 2] anses dagens utsläppsnivåer fortfarande vara ohållbara.

År 2014 låg luftutsläppen av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  på 29,36 kton [1] respektive 15,72 kton [2] för industrin i Sverige. Detta kan jämföras med Sveriges totala luftutsläpp av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  som var 136 kton [1] respektive 24 kton [2]. Av de 29,36 kton  $\text{NO}_x$  som släpptes ut från industrier kom cirka 60 % från förbränning [1]. När det gäller utsläpp av  $\text{SO}_x$  kom år 2014 cirka 20 % av Sveriges  $\text{SO}_x$ -utsläpp från förbränning i industrin och det är framförallt förbränning av kol och eldningsolja som är de största orsakerna till utsläppen [2].

För att begränsa miljöpåverkan finns idag ett flertal processer för att rena rökgaserna innan de släpps ut. Utveckling av nya mer kostnadseffektiva metoder för rökgasrening med hög avskiljningsgrad är betydelsefullt för alla industrier med förbränningsanläggningar för att både öka lönsamheten samt minska miljöpåverkan. I Sverige finns styrmedel i form av kväveoxidavgift [3] och svavelskatt [4], vilket innebär att verksamheter som släpper ut  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  betalar miljöavgift för dessa. Dessutom finns EU-direktiv med gränsvärden på hur mycket som maximalt får släppas ut. Eftersom miljöfrågan är mycket aktuell kan företag som ligger i framkant gynnas genom konkurrensmässig fördel vid hårdare lagstiftning kring utsläpp.

Genom att rena rökgaserna från  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  simultant, till skillnad från dagens metoder som avskiljer  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  separat, kan rökgasreningen eventuellt bli mer kostnadseffektiv. Tekniken som detta arbete behandlar går ut på att omvandla kväveoxid ( $\text{NO}$ ) till den mer vattenlösliga föreningen kvävedioxid ( $\text{NO}_2$ ) med hjälp av oxidationskemikalien kloridioxid ( $\text{ClO}_2$ ).  $\text{NO}_2$  kan sedan, genom att reagera med svavelföreningar i vattnet, öka absorptionen av svaveldioxid ( $\text{SO}_2$ ). Metoden för kombinerad rökgasrening är idag i utvecklingsstadiet och forskning bedrivs på området av bland annat Chalmers tekniska högskola.

Denna rapport beskriver arbetet för att ta processen ett steg närmare implementering. Projekt grundar sig i processdesign för rökgasrening och är en fortsättning på ett examensarbete utfärdat 2015 av J. Haunstetter och N. Weinhart i ämnet reducering av  $\text{SO}_x$ - och  $\text{NO}_x$ -utsläpp på Chalmers tekniska högskola [5]. Examensarbetet resulterade i ett flödesschema och en redogörelse över reaktioner som är särskilt betydelsefulla för processens modellering.

## 1.1 Syfte

Projektets syfte är att dimensionera och utvärdera en ny process för rökgasrening som baseras på absorption av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  i vatten med hjälp av oxidationskemikalien  $\text{ClO}_2$ . Syftet innefattar att jämföra resultatet av teknikens möjliga avskiljningsgrad och uppskattade kostnad med dagens tekniker. Slutligen avser arbetet att undersöka effekten av en extra absorber före reaktorn. Modellering av processen sker i simuleringsprogrammet Aspen Plus och projektet använder kolkraftverket Nordjyllandsverket<sup>1</sup> som referens för storlek och sammansättning av rökgaserna.

<sup>1</sup>Modernt kolkraftverk i Danmark som ofta används som referens i forskningssammanhang [6]. Elproduktionen approximeras till 300 MW.



## 1.2 Avgränsningar

Arbetet inkluderar inte undersökning av processkemin utan fokuserar istället på dimensionering av rökgasreningsanläggningens huvudsakliga komponenter. Arbetet avgränsas även till rökgasrening från emissioner av enbart  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$ .

De tillsatskemikalier som används i processen är  $\text{ClO}_2$  och natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ). Processen dimensioneras endast utifrån användning av dessa och eventuella alternativ undersöks inte. Rökgasreningens restprodukter och deras eventuella användningsområden samt miljöpåverkan undersöks inte heller.

Rökgasreningprocessen dimensioneras enbart utifrån Nordjyllandsverkets rökgaskapacitet och därmed undersöks inga alternativa dimensioneringar för andra kapacitetsbehov. För den slutliga dimensioneringen av processen görs en uppskattning av kostnaden. Denna uppskattning omfattar den framtagna rökgasreningprocessen och inte ett helt kraftverk. Detta för att kunna jämföra olika rökgasreningstekniker och på så sätt undersöka möjligheten att implementera metoden kommersiellt.

## 2. Teori

I detta kapitel presenteras metoder för att rena rökgaser från  $\text{SO}_x$  och  $\text{NO}_x$ , inklusive teorin bakom den nya tekniken för kombinerad avskiljning som ska dimensioneras och utvärderas i detta projekt.

### 2.1 Tekniker för $\text{SO}_2$ -avskiljning

Vid förbränning av bränslen som innehåller svavel bildas  $\text{SO}_2$ . En vanlig metod för  $\text{SO}_2$ -avskiljning är att använda en våtskrubber [7]. Dessa har enkel design och är generellt lätta att underhålla. Avsvavling genom våtskrubbning kan uppnå 99 % avskiljning av  $\text{SO}_2$  och den vanligaste metoden för detta utgörs av en våt kalkstensprocess [8]. I denna metod sprayas en slurry av kalciumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) in i ett absorptionstorn med motströmsflödande rökgaser från vilka  $\text{SO}_2$  absorberas. Även luft kan blåsas in i tornet, vilket medför att det absorberade  $\text{SO}_2$  bildar en gipsprodukt ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) som kan tas tillvara på och användas inom byggindustrin [8].

Kostnaden för våtskrubbning beror på storleken av anläggningen som genererat rökgasen. För ett kraftverk på 300 MW kan kapital- samt årlig kostnad för en våtskrubbsanläggning med 90 % avskiljning av  $\text{SO}_2$  grovt uppskattas till 35 M€ respektive 6,6 M€/år<sup>1</sup> [9]. Denna årliga kostnad baseras på 4 % ränta och en avbetalningsperiod på 20 år.

### 2.2 Tekniker för $\text{NO}_x$ -avskiljning

Kväve från luft och bränsle kan vid förbränning oxideras till  $\text{NO}_x$ . Detta sker huvudsakligen när förbränning sker vid hög temperatur och syreöverskott [8]. Reningstekniker för att minska mängden  $\text{NO}_x$  kan delas upp i två kategorier; förebyggande tekniker som minskar bildandet av  $\text{NO}_x$  i förbränningssteget och tilläggstekniker som minskar utsläppen av  $\text{NO}_x$  efter att de bildats [7].

#### 2.2.1 Konventionella tekniker

Ett exempel på en förebyggande reningsteknik är låg- $\text{NO}_x$ -brännare som skapar stora förgrenade eller virvlande lågor med reducerad flamtemperatur [8]. En annan förebyggande teknik är tvåstegsförbränning vid vilken första steget sker vid hög temperatur i syrefattig miljö där endast 70-90 % av det stökiometriska behovet av syre används. I det andra steget sprutas det resterande syret in ovanför brännaren där förbränningstemperaturen är lägre. Detta leder till minskad  $\text{NO}_x$ -bildning då syrerika förhållanden endast existerar vid lägre temperaturer.

Separat  $\text{NO}_x$ -avskiljning efter förbränningssteget kan till exempel ske genom två olika typer av selektiv reduktion [8]. I selektiv katalytisk reduktion (SCR), som är den vanligaste metoden, används en fast katalysator tillsammans med ett reduktionsmedel. Katalysatorn gör att en lägre reaktionstemperatur (300-400 °C) kan användas och reduktionsgraden av  $\text{NO}_x$  med SCR blir då 85-95 % [8, 9], vilket gör den till en av dagens mest effektiva metoder [7]. Selektiv reduktion utan katalysator (SNCR) har högre reaktionstemperatur (900-1100 °C) och en reduktionsgrad på 30-70 % [8]. Den har dock en ekonomisk fördel jämfört med SCR då ingen katalysator används.

Kapitalkostnaden och den årliga kostnaden för  $\text{NO}_x$ -reduktion med SCR hos en anläggning på 300 MW är enligt en grov uppskattning 19 M€ respektive 3 M€/år<sup>2</sup> [9]. För SNCR är motsvarande

---

<sup>1</sup>Valutaår: 2010

<sup>2</sup>Valutaår: 2010

kostnader 2,8 M€ respektive 0,65 M€/år. Dessa siffror är extrapolerade utifrån kostnadsdata för anläggningsstorlekar mellan 30-150 MW. Bakom de litterära kostnaderna finns ett antal antaganden varav ett är att förbränningsenheterna redan har en låg-NO<sub>x</sub>-brännare som resulterar i NO<sub>x</sub>-emissioner av 200 mg/Nm<sup>3</sup><sup>3</sup> för gasförbränning och 450 mg/Nm<sup>3</sup> för oljeförbränning. Den årliga kostnaden baseras på 4 % ränta och en avbetalningsperiod på 20 år. Andra antaganden är bland annat en avskilningsgrad på 85 % med SCR och 30-70 % med SNCR.

### 2.2.2 LoTOx<sup>TM</sup>

En ny teknik för att rena rökgaser från NO<sub>x</sub> är *Linde's Low Temperature Oxidation* (LoTOx<sup>TM</sup>) som kombineras med någon typ av skrubber. I LoTOx<sup>TM</sup> används ozon (O<sub>3</sub>) som oxidationsmedel för att vid låga temperaturer (65-135 °C) selektivt oxidera NO till NO<sub>2</sub> och sedan vidare till ännu mer vattenlösliga kväveoxider [10]. Ozonet, som produceras på plats, injiceras i rökgasflödet precis innan reaktorn. Kväveoxiderna kan sedan tas om hand i en skrubber, till exempel en våtskrubber [11], där det ozon som inte förbrukas i oxidationen av NO<sub>x</sub> förstörs [12]. LoTOx<sup>TM</sup> är främst en teknik för NO<sub>x</sub>-avskiljning men i kombination med en våtskrubber skulle även SO<sub>2</sub> i rökgaserna kunna absorberas.

LoTOx<sup>TM</sup> används i nuläget vid fler än 30 olika anläggningar, bland annat raffinaderier samt metall- och stålverk [11]. LoTOx<sup>TM</sup> har använts för att rena rökgasflöden med en storlek mellan 6 300-620 000 Nm<sup>3</sup>/h [12] och avskilningsgraden kan variera mellan 30-95 % [11].

År 2005, i metodens tidiga utvecklingsstadium, uppskattades kapitalkostnaden till \$ 11-21 M utifrån en anläggning på 300 MW [13]. Kostnaden beror på mängden avskild NO<sub>x</sub> och inkluderar inte kostnaden för en skrubber.

## 2.3 Kombinerad NO<sub>x</sub>- och SO<sub>x</sub>-avskiljning

En kombinerad metod för NO<sub>x</sub>- och SO<sub>x</sub>-avskiljning är LICONOX<sup>®</sup>, vilken beskrivs närmare i avsnitt 2.3.1. I det efterföljande avsnittet 2.3.2 beskrivs teori bakom den nya rökgasreningsteknik som denna studie handlar om.

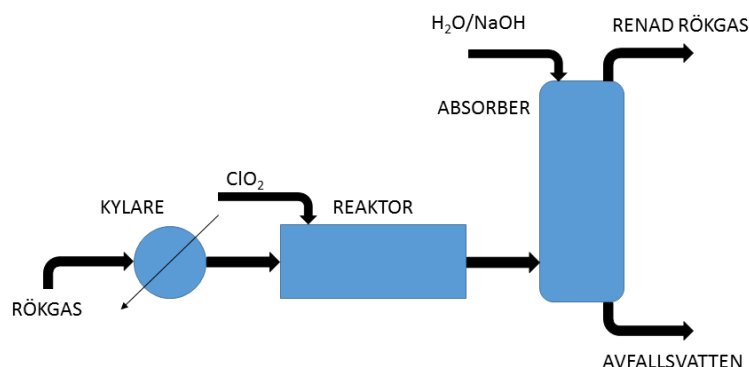
### 2.3.1 LICONOX<sup>®</sup>

The Linde Group som står bakom LoTOx<sup>TM</sup> arbetar även med LICONOX<sup>®</sup> som är en ny teknik för att avskilja NO<sub>x</sub> och SO<sub>x</sub> från rökgaser vid oxyfuelförbränning, i vilken förbränningen sker med rent syre istället för luft [14]. LICONOX<sup>®</sup> är en sammanslagning av *Linde Cold Denitrification* och NO<sub>x</sub>. Syftet är att erhålla CO<sub>2</sub> av hög renhetsgrad men i processen fås även värdefulla biprodukter som gips och gödningsmedel. SO<sub>x</sub> avlägsnas genom att kalkmjölk (Ca(OH)<sub>2</sub> uttrörd i vatten [15]) sprutas in i rökgasen, vilket medför att det bildas gips och att rökgasen kyls av. Därefter komprimeras gasen för att möjliggöra lagring av CO<sub>2</sub>. Kompressionen utnyttjas även för NO<sub>x</sub>-avskiljning eftersom NO vid ungefär 10 bar och närvaro av syre oxiderar till NO<sub>2</sub> som sedan avskiljs genom tillsats av en ammoniaklösning. I en pilotanläggning från 2010 uppnåddes en avskilningsgrad på 90 % och 95-99 % med avseende på NO<sub>x</sub> respektive SO<sub>x</sub> [16].

### 2.3.2 Avskiljning med ClO<sub>2</sub>

I tekniken som studeras i detta arbete avskiljs NO<sub>x</sub> och SO<sub>x</sub> simultant i en process som består av en oxidationsreaktor följt av en absorber [17], se figur 2.1. De reaktioner som är särskilt betydelsefulla för modellering av reaktor och absorber presenteras i tabell 2.1-2.4 med tillhörande hastighets- och jämviktskonstanter. Dessa siffror gäller vid 20 °C och 1 atm, med referenstemperatur T<sub>0</sub>.

<sup>3</sup>Nm<sup>3</sup>, kubikmeter vid normaltillstånd (1 atm och 0 °C)



Figur 2.1: Förenklad helhetsbild över processen.

I tabell 2.1 visas de reaktioner som omvandlar NO till den mer vattenlösliga molekylen NO<sub>2</sub> med hjälp av ClO<sub>2</sub> som oxidationsmedel [5]. Efterföljande förlopp visas i tabell 2.2-2.4. NO<sub>2</sub> reagerar med vattnet i absorbern och bildar salpetersyrighet (HNO<sub>2</sub>) och nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). När SO<sub>2</sub> löses i vattnet bildas vätesulfit (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Dessa produkter reagerar sedan vidare och bildar nitrosulfonat (NSS) vilket i sin tur reagerar till hydroxylaminsulfonsyra (HADS). Eftersom NO<sub>2</sub> och SO<sub>2</sub> reagerar vidare när de absorberats i vattnet blir lösningen inte mättad, vilket gör att mer NO<sub>2</sub> och SO<sub>2</sub> kan absorberas.

Tabell 2.1: Reaktioner i reaktorn [5].

Reaktion	<b>k</b> [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	<b>E</b> [J/mol]	<b>n</b>	<b>T</b> <sub>0</sub> [K]	Referens
NO + ClO <sub>2</sub> → NO <sub>2</sub> + ClO	6,62 · 10 <sup>7</sup>	-2910	-	-	(1) [18]
NO + ClO → NO <sub>2</sub> + Cl	3,73 · 10 <sup>9</sup>	-2450	-	-	(2) [18]
Cl + ClO <sub>2</sub> → 2 ClO	1,93 · 10 <sup>10</sup>	-1413	-	-	(3) [18]
2 ClO → ClO <sub>2</sub> + Cl	2,11 · 10 <sup>8</sup>	11330	-	-	(4) [18]
SO <sub>2</sub> + ClO → SO <sub>3</sub> + Cl	2409	0	-	-	(5) [19]
2 Cl → Cl <sub>2</sub>	1,74 · 10 <sup>7</sup>	-6690	-	-	(6) [18]
2 NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,52 · 10 <sup>7</sup>	0	-3,8	298	(7) [18]
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → 2 NO <sub>2</sub>	2,35 · 10 <sup>14</sup> 1)	5321	-3,8	298	(8) [18]

1) annan enhet: s<sup>-1</sup>

Tabell 2.2: Reaktionen med kväveoxider i absorber vid pH större än 4 [5].

Reaktion	k [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	E [J/mol]	n	T <sub>0</sub> [K]	Referens
2NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HNO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,0 · 10 <sup>8</sup>	-	-	295	(9) [20]
2HNO <sub>2</sub> → NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	13,4	-	-	295	(10) [21]
NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>2</sub>	1,58 · 10 <sup>8</sup>	-	-	295	(11) [21]
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ HNO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>					(12) [22]
HNO <sub>3</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					(13) [22]
HNO <sub>2</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					(14) [22]

Tabell 2.3: Reaktionen med svaveloxider i absorber vid pH större än 4 [5].

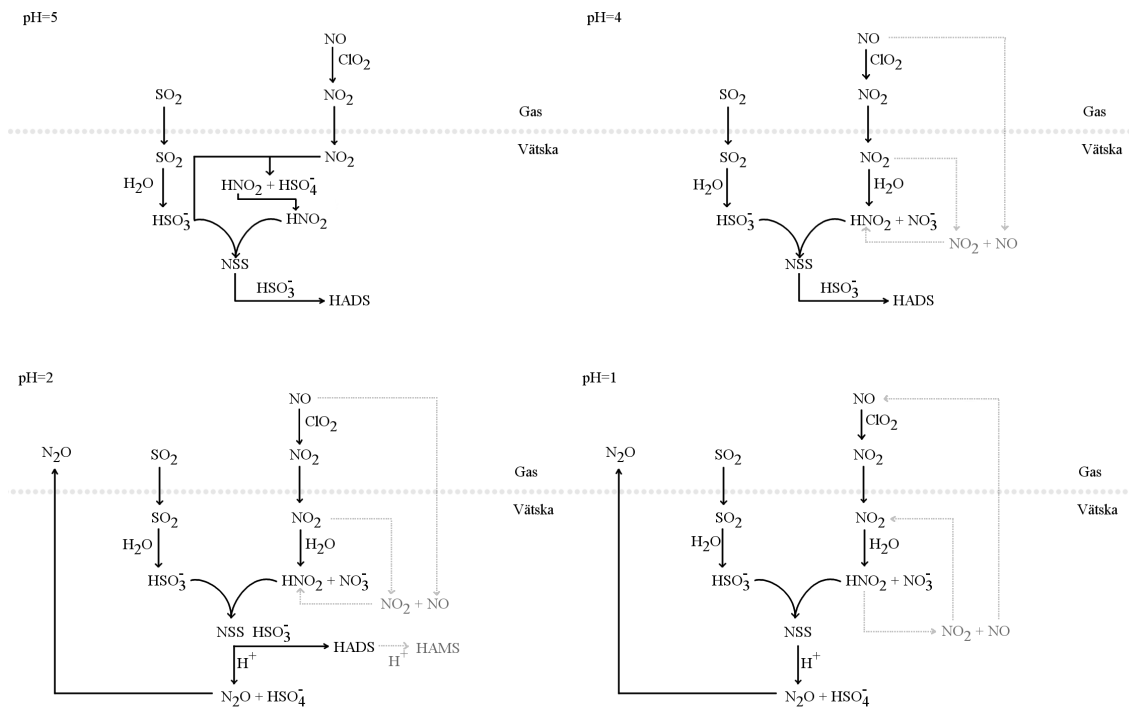
Reaktion	Referens
SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(15) [22]
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ H <sup>+</sup> + SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(16) [22]
SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(17) [22]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	(18) [22]
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ⇌ H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(19) [22]

Tabell 2.4: Andra reaktioner i absorber vid pH större än 4 [5].

Reaktion	k [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	E [J/mol]	n	T <sub>0</sub> [K]	Referens
HNO <sub>2</sub> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 0.5 N <sub>2</sub> O + 0.5 H <sub>2</sub> O	1,887 · 10 <sup>9</sup>	50718,22	-	-	(20) [5]
HNO <sub>2</sub> + 2HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HADS + H <sub>2</sub> O	1,887 · 10 <sup>9</sup>	-	-	-	(21) [5]
Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ ClOH + H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>					(22) [22]
HCl ⇌ H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>					(23) [22]
ClOH ⇌ H <sup>+</sup> + ClO <sup>-</sup>					(24) [22]

Reaktionerna som sker i absorber har i en tidigare studie [17] visats vara pH-beroende. Detta innebär att olika pH-värden leder till att olika reaktioner sker, vilket påverkar absorptionen av SO<sub>2</sub> och NO<sub>2</sub>, se figur 2.2. Studien visade även att det optimala pH-värdet är cirka 4, bland annat eftersom bildandet av den starka växthusgasen dikväveoxid (N<sub>2</sub>O) är försumbar vid pH över 4. För att reglera pH i absorber används NaOH.

Denna rökgasreningsteknik använder därmed två kemikalier, ClO<sub>2</sub> och NaOH. I en personlig konversation med A. Heijnesson-Hultén (Forskare på AkzoNobel Pulp and Performance Chemicals, Bleaching Chemicals, Application RD&I) i mars 2016 framgick det att kostnaden för ClO<sub>2</sub> och NaOH kan antas vara 15 kr/kg respektive 4,7 kr/kg.



Figur 2.2: Reaktionsvägar vid pH 5, 4, 2 och 1. De svarta pilarna representerar de mest betydelsefulla reaktionerna medan de grå pilarna representerar reaktioner av mindre betydelse. Baserad på S. Ajdari m.fl 2015 [17].

## 3. Metod

Arbetet består till stora delar av litteraturstudie samt modellering och dimensionering i programmet Aspen Plus. I avsnitt 3.1 ges en beskrivning av modellen och i avsnitt 3.2 samt 3.3 beskrivs hur modellen använts för att uppnå de resultat som presenteras i kapitel 4. Kostnaden för rökgasreningsprocessen uppskattades med hjälp av kostnadsverktyget i Aspen Plus. En mer ingående beskrivning av hur kostnadsuppskattningen utförts ges i avsnitt 3.4. För en del beräkningar och grafer har även MATLAB använts.

### 3.1 Modell

Bearbetning av den nya tekniken utfördes genom simulering i Aspen Plus V8.8. Detta simuleringsverktyg kan användas vid utformning av flödesdesign, kontroll av prestanda samt optimering av processer.

För att erhålla tillförlitliga resultat från simuleringarna behövs en lämplig modell för att uppskatta komponenternas fysikaliska egenskaper [23]. Vid val av modell behöver hänsyn tas till fyra faktorer: ämnens egenskaper, blandningens sammansättning, tryck- och temperaturspann samt tillgänglighet av parametrar. Eftersom flödena i denna process innehåller polära ämnen och elektrolyter användes Electrolyte NRTL som fysikalisk egenskapsmodell.

#### 3.1.1 Reaktormodell

Vid simuleringen i Aspen Plus användes reaktormodellen RPlug, vilken antogs arbeta adiabatiskt. RPlug kan endast räkna på reaktioner med hastighetsbaserad kinetik och antar att flödet är fullständigt omblandat i radiell riktning [22]. Omblandningen sker däremot inte i axiell riktning. För att lösa bland annat material- och energibalanser använder RPlug en integrationsmetod där integrering sker elementvis över reaktorns längd [22].

Värden för flödesstorlek och sammansättning hos processens ingående rökgasström i simuleringen baserades på data från Nordjyllandsverket. I denna sammansättning försumrades argon och för att balansera tillsattes extra kvävgas ( $N_2$ ). Tabell 3.1 visar de värden på tillstånd, flödesstorlek och sammansättning som användes i den slutgiltiga simuleringen.

Tabell 3.1: Storlek och sammansättning på rökgasflödet in till processen. Temperatur och tryck är 300 °C respektive 1 bar.

Molflöde	Massflöde	Molsammansättning						
		$N_2$	$O_2$	$CO_2$	$H_2O$	$SO_2$	$NO$	$NO_2$
[kmol/h]	[kg/h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
41950	$1,300 \cdot 10^6$	70,35	3,416	20,77	5,289	0,1344	0,03309	0,005640

#### 3.1.2 Absorbermodell

Vid simulering av absorbern i Aspen Plus användes en packad kolonn i form av en RadFrac-kolonn. Denna modell är lämplig vid simulering av flerstegs gas-vätskefasoperationer [22], som i

detta fall absorption. Den kan även hantera flera in- och utströmmar vilket är betydelsefullt för denna simulering.

De reaktioner som användes för absorbermodelleringen är presenterade i tabell 2.2-2.4. Jämviktskonstanterna beräknades utifrån Gibbs fria energi i Aspen Plus [22]. På grund av den sura miljön valdes keramik som packningsmaterial och för att öka kontaktytan mellan vätska och gas, utan att tryckfallet blir för stort, användes packning i form av pallringar [22].

Då ingen data, exempelvis Henry-konstanter, hittades för HADS antogs den ha samma egenskaper som svavelsyra ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [5]. Dessutom försumrades filmmotståndet i absorberna för att möjliggöra konvergens vid simuleringen. Antal jämviktssteg i absorberna uppskattades utefter en rimlig packningshöjd per steg.

## 3.2 Dimensionering och optimering av reaktor

Efter att reaktioner, komponenter, modeller och processförhållanden hade definierats, undersöktes hur oxidationsgraden av NO påverkas av reaktordimensioner. Därefter undersöktes hur oxidationsgraden påverkas då endast inflödesförhållandet,  $\text{ClO}_2/\text{NO}$ , varieras omkring 0,5. Förhållandet 0,5 valdes som utgångspunkt eftersom det enligt reaktion (1) och (2) i tabell 2.1 behövs en mol  $\text{ClO}_2$  för att oxidera två mol NO till  $\text{NO}_2$ . Däremot framgår av tabell 2.1 att  $\text{ClO}_2$  och ClO även förbrukas i andra reaktioner, vilket innebär att ett större flöde av  $\text{ClO}_2$  skulle behövas för att uppnå fullständig oxidation av NO.

Slutligen undersöktes hur variation av den ingående reaktortemperaturen påverkar oxidationsgraden. Förutom den förvalda temperaturen  $100^\circ\text{C}$  testades därför även  $55^\circ\text{C}$  och  $200^\circ\text{C}$ .

## 3.3 Dimensionering och optimering av absorber

Vid dimensionering av vattenflöde, temperatur och absorberhöjd undersöktes parametrarnas effekt på kostnad och avskiljningsgrad för att hitta lämpliga värden. De parametrar som inte dimensionerades med hänsyn till avskiljningsgrad är diameter på absorberna och packningsmaterialets storlek. Dessa valdes istället för att undvika flödning respektive stort tryckfall.

Då pH-värdet spelar en betydande roll i vilka reaktionsvägar som är aktiva tillfördes en ström av NaOH-lösning till absorberna för att reglera pH-värdet. Som nämndes i avsnitt 2.3.2 ger ett pH-värde omkring 4 en optimal avskiljning av  $\text{NO}_2$ , men på grund av den komplexa kemien vid pH 4 hittades inget stabilt läge i Aspen Plus och därför utfördes simuleringen istället vid pH 6.

Recirkulation undersöktes genom att ta en del av vätskeflödet ut ur absorberna och blanda med NaOH-lösningen in i absorberna. Det gjordes även simuleringar med en extra absorber före reaktorn. Simuleringar med den extra absorberna gjordes vid liknande förhållanden som för den ovan beskrivna absorberna, men med skillnaden att den ingående gasströmmen inte hade behandlats och därmed hade den sammansättning som presenteras i tabell 3.1.

## 3.4 Kostnadsuppskattning

Efter att parametrarna hade dimensionerats utfördes en kostnadsuppskattning i Aspen Plus. De kapital- och driftskostnader som erhålls från Aspen Plus inkluderar bland annat driftstimmar per år samt installation och uppstart i form av material, utrustning och antal arbetstimmar. Utöver de kostnader som Aspen Plus tar fram tillkommer kostnad för kemikalierna  $\text{ClO}_2$  och NaOH. Dessa kostnader beräknades utifrån storleken på processens kemikalieflöden samt de kemikaliekostnader som angavs i avsnitt 2.3.2.

Från den totala kapital- och driftskostnaden uppskattades en årlig kostnad. Denna beräknades utifrån en livslängd på 20 år och en årlig ränta på 4 %. Livslängden är i detta fall även densamma som avbetalningstiden på investeringen och valdes för att få en bättre jämförelse med exempelvis  $\text{SO}_2$ -avskiljningsmetoden våtskrubning, vars avbetalningstid är beräknad för 20 år. Räntan 4 % valdes efter en personlig konversation med L-Å. Roslin (företagsrådgivare på SEB) i maj 2016. Från konversationen framgick det att räntan beror på låntagaren och för verksamheter likt Nordjyllandsverket är det möjligt att få en ränta under 4,5 %.

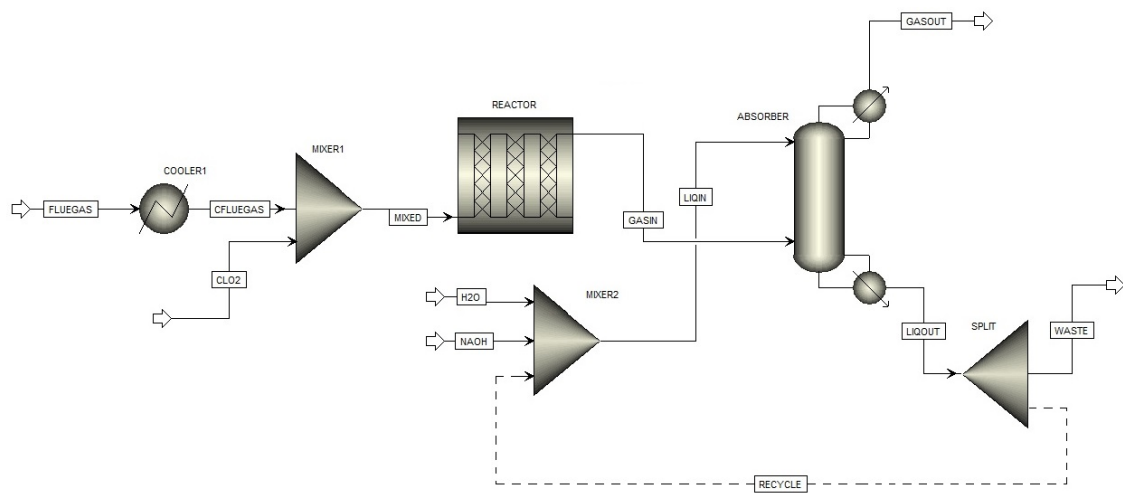


Den erhållna kostnaden samt totala avskiljningsgraden för processen jämfördes sedan med de rökgasreningstekniker som presenterades i kapitel 2. Kapitalkostnader och årliga kostnader för dessa baseras på litterära värden som omvandlades från respektive valuta till svenska kronor. Detta gjordes utifrån aktuell valutakurs vid tidpunkten för respektive litteraturdata med hjälp av Wolfram|Alpha [24]. Kostnaderna omvandlades sedan till motsvarande värde för valutaåret 2016 med hjälp av Statistiska centralbyråns prisomräknare [25]. Kostnaderna baserades på ett kraftverk på 300 MW, kapaciteten för Nordjyllandsverket, för att underlätta jämförelsen. För SCR och SNCR fanns endast data för kraftverk upp till 150 MW. Därför gjordes en extrapolering upp till 300 MW i Matlab. Dessvärre kunde inga kostnader för LICONOX<sup>®</sup> erhållas.

Slutligen utfördes en ekonomisk känslighetsanalys av kostnaden med avseende på ränta, livslängd och kemikaliekostnad.

## 4. Resultat och diskussion

I detta kapitel presenteras de dimensioner, avskiljningsgrader samt kostnader som simuleringarna resulterade i och vid varje resultat finns en efterföljande diskussion. Processens slutliga simuleringar är baserade på flödesschemat som visas i figur 4.1 och samtliga strömmars temperatur, tryck och storlek presenteras i tabell 4.1. Notera att återcirkulation inte ingår i slutresultatet i detta projekt, men kan vara intressant vid fortsatt utveckling av processen. Därav den streckade recirkulationströmmen i figur 4.1. I avsnitt 4.4 jämförs kostnad och avskiljningsgrad med andra tekniker.



Figur 4.1: Helhetsbild över processen som den ser ut i Aspen Plus.

Tabell 4.1: Temperatur, tryck och storlek hos de olika strömmarna i processen. Strömmar markerade med (\*) har dimensionerats. Notera att strömmen NaOH är en lösning som innehåller 62,5 vikt-% NaOH.

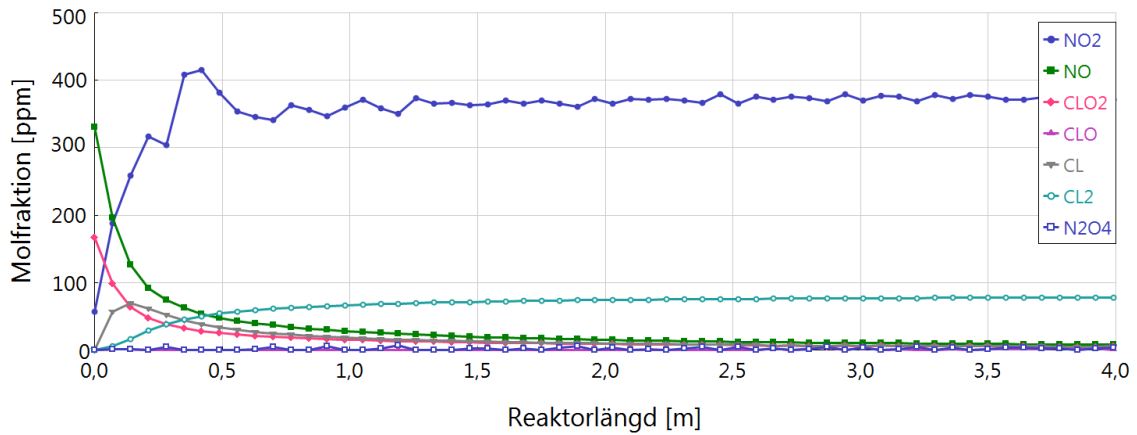
Ström	Temperatur [°C]	Tryck [bar]	Flöde [kg/h]
FLUEGAS	300	1	1 300 000
CFLUEGAS	100	1	1 300 000
CLO2*	20	1	472
MIXED	100	1	1 300 472
RFLUEGAS	100	1	1 300 472
GASIN	80	1	1 300 472
LIQIN	20	1	44 800
GASOUT	45	1	1 326 950
LIQOUT	21	1	18 323
RECYCLE*	-	-	0
NAOH*	20	1	4 800
H2O*	20	1	40 000
WASTE	50	1	18 323

## 4.1 Dimensionering och oxidationsgrad hos reaktorn

Vid simulering av pluggflödesreaktorn testades olika värden på längd och diameter för att undersöka förändringen i molsammansättning för NO<sub>2</sub>, NO, ClO<sub>2</sub>, ClO, Cl<sub>2</sub> och N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> längs reaktorn. Simuleringen visade att den största delen av reaktionerna sker i början av reaktorn och att de sedan snabbt stannar av. Detta illustreras i figur 4.2 för en reaktor med dimensionerna 7x2 m. Alla kurvor förväntades plana ut mot stabila utflödesfraktioner, men som figuren visar blir kurvorna för NO<sub>2</sub> och N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inte helt jämna. Det går även att observera att NO<sub>2</sub> och N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> följer varandras mönster på så sätt att när den ena ökar minskar den andra.

Som nämndes tidigare gäller figur 4.2 för en reaktor med dimensionerna 7x2 m. En längre reaktor ger enligt simuleringar ingen större skillnad i omsättning utan ger enbart en fortsättning på den utplanade sammansättningsprofilen. En större diameter medför att reaktionerna sker under en kortare reaktionssträcka och vice versa.

Samtliga simuleringar vid olika dimensioner gav en mycket kort uppehållstid. Exempelvis för reaktorstorleken 7x2 m är uppehållstiden 0,0617 s. Den korta uppehållstiden tillsammans med den korta reaktionssträckan vittnar om att reaktionerna är mycket snabba, vilket innebär att behovet av en reaktor i den verkliga processen kan ifrågasättas. En lämpligare lösning skulle troligen kunna vara någon form av injektionssystem, det vill säga att ClO<sub>2</sub> injiceras direkt in i rörledningen som transporterar rökgasen till absorberna. I det fallet handlar det framförallt om att välja rördimensioner så att flödet är turbulent och därmed får en god omblandning av rökgaser och injicerat ClO<sub>2</sub>, samt att välja lämpligt rörmaterial.

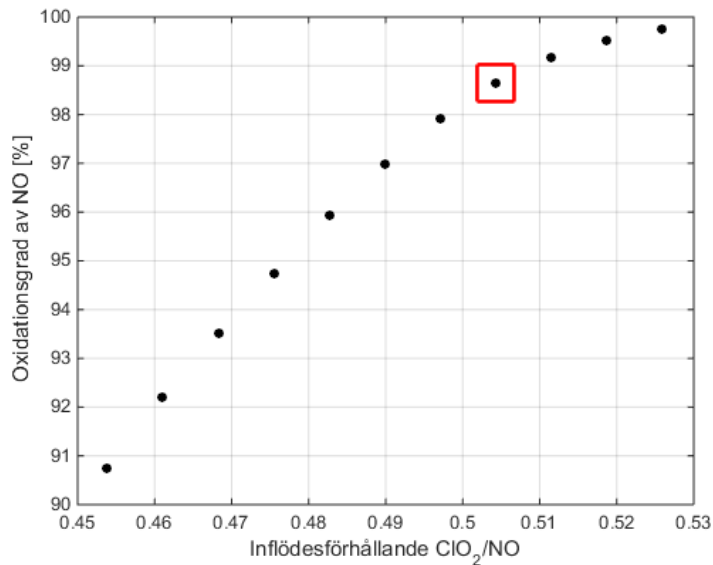


Figur 4.2: Molfraktion av  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{Cl}_2$  och  $\text{N}_2\text{O}_4$  längs reaktorns första fyra meter.

Även om resultatet indikerar att en reaktor troligen inte kommer vara nödvändig så kan pluggflödesreaktorn i simuleringen ändå ge information om hur god oxidation av  $\text{NO}$  till  $\text{NO}_2$  som kan erhållas när  $\text{ClO}_2$  väl har blandats med rökgaserna. För att undersöka omsättningsgraden av  $\text{NO}$  till  $\text{NO}_2$ , samt lämpligt inflödesförhållande mellan  $\text{ClO}_2$  och  $\text{NO}$ , användes i detta projekt reaktordimensionerna  $7 \times 2$  m för fortsatta resultat.

Figur 4.3 visar att ett större inflödesförhållande,  $\text{ClO}_2/\text{NO}$ , ger en högre oxidationsgrad av  $\text{NO}$ . Ett större inflödesförhållande medför däremot samtidigt att en högre halt av oreagerat  $\text{ClO}_2$  finns kvar efter reaktorn. Större inflöde av  $\text{ClO}_2$  kommer också innebära en högre driftskostnad. Detta leder till en avvägning då kostnad och rester av  $\text{ClO}_2$  vill minimeras samtidigt som oxidationsgraden av  $\text{NO}$  vill maximeras. Figur 4.3 visar även att kurvan sakta börjar avta för molförhållanden större än 0,50. Utifrån denna trend och med avvägningen i åtanke valdes för fortsatta simuleringsresultat molförhållandet 0,504, vilket är markerat med en röd ruta i figuren. Enligt simuleringsresultatet ger detta förhållande en god oxidationsgrad av  $\text{NO}$  (98,6 %). Molförhållandet 0,504 resulterar även i att 1,7 % av ingående  $\text{ClO}_2$  förblir oreagerat.

Anmärkningsvärt är det snabba reaktionsförloppet i reaktorn som visar på att  $\text{ClO}_2$  är ett mycket reaktivt ämne. I ett verkligt fall skulle de rester som simuleringens resultat visar därför sannolikt reagera med rökgaserna och därmed inte finnas kvar efter rökgasreningen.



Figur 4.3: Samband mellan mängd oxiderat NO och ingående molförhållande av ClO<sub>2</sub>/NO vid en reaktorstorlek på 7x2m. Det valda förhållandet är markerat med en röd ruta.

Rökgaserna från kolkraftverket håller en temperatur på cirka 300 °C, men innan de tillförs reaktorn kyls de till 100 °C. Reaktionerna i den adiabatiska reaktorn medför en temperaturökning hos gasflödet på 1,1 °C. Temperaturen in i reaktorn varierades för att undersöka dess påverkan på mängden NO som oxideras. I tabell 4.2 presenteras resultatet vid tre olika temperaturer; 55 °C, 100 °C respektive 200 °C. Detta resultat visar att en lägre temperatur skulle kunna vara mer fördelaktigt då det ger dels en högre oxidationsgrad i reaktorn och dels en lägre halt oreagerat ClO<sub>2</sub>. Övriga resultat för reaktorn i detta projekt gäller vid 100 °C, men vid framtida undersökningar av metoden kan det eventuellt vara intressant att undersöka vidare möjligheterna med en lägre ingående rökgastemperatur till reaktorn.

Tabell 4.2: Andel oxiderat NO, andel oreagerat ClO<sub>2</sub> samt kyleffekt vid tre olika ingående rökgastemperaturer.

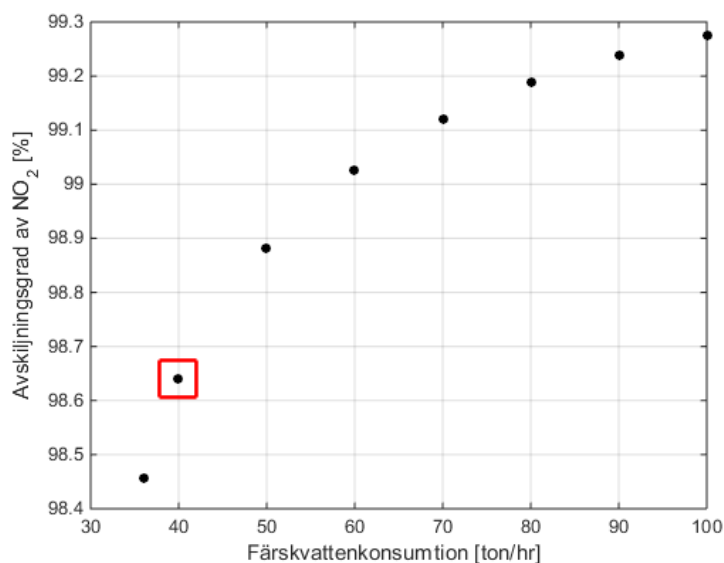
T [°C]	Andel oxiderad NO [%]	Andel oreagerat ClO <sub>2</sub> [%]	Effekt [MW]
55	99,2	1,46	93,2
100	98,6	1,76	76,7
200	96,7	2,59	38,8

## 4.2 Dimensionering och avskiljningsgrad hos absorbern

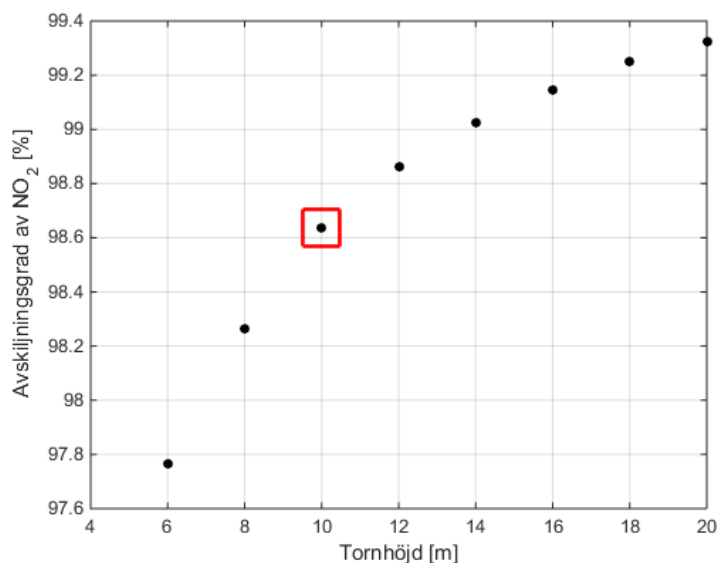
Efter reaktorn innehåller rökgasen 1 000 ppm SO<sub>2</sub> och 382 ppm NO<sub>2</sub>. Eftersom SO<sub>2</sub> absorberas lätt i förhållande till NO<sub>2</sub> dimensionerades absorbern endast med avseende på absorption av NO<sub>2</sub>. De huvudsakliga parametrarna som dimensionerades hos absorbern är vattenflöde och höjd. Hur dessa påverkar avskiljningsgraden illustreras i figur 4.4 och 4.5. Avskiljningsgraden ökar med ökad mängd färskvatten, men då vattenkonsumtionen bör hållas så låg som möjligt valdes i detta fall ett flöde på 40 ton/h. Tornhöjden valdes till 10 m på grund av att förhållandet mellan förbättrad avskiljningsgrad med ett högre torn och kostnad, som resultat av större materialåtgång, därefter ansågs för lågt. Båda dessa val är markerade med röda rutor i respektive figur.

Utöver dessa två parametrar har även olika temperaturer utvärderats. Ett alternativ som undersöktes var att köra processen vid 55 °C, vilket tillät en halvering av färskvattenkonsumtionen,

men på grund av de höga kostnader som skulle uppkomma för att kyla ner rökgasen bestämdes den slutliga drifttemperaturen till 100 °C. Samtliga parametrar för absorbern visas i tabell 4.3.



Figur 4.4: Effekten på avskiljningsgraden till följd av enbart ökad mängd färskvatten in i absorbern. Det valda färskvattenflödet är markerat med en röd ruta.



Figur 4.5: Effekten på avskiljningsgraden till följd av enbart ökad tornhöjd på absorbern. Den valda tornhöjden är markerad med en röd ruta.

Parametervärdena i tabell 4.3 resulterar i att NO<sub>2</sub> avskiljs till 98,6 % och att gasflödet ut således endast innehåller 5 ppm, vilket visas i tabell A.1 i appendix A. Den ingående rökgasen innehåller även 5 ppm NO som inte har oxiderats till NO<sub>2</sub> i reaktorn. Eftersom NO absorberas dåligt i vatten kommer 3 ppm ut i den renade rökgasen. SO<sub>2</sub> avskiljes däremot i princip fullständigt och rökgasen ut innehåller endast spår av SO<sub>2</sub>, det vill säga mindre än 1 ppb. Som tabell A.2 i appendix A visar omvandlas största delen SO<sub>2</sub> till HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> och HADS.

Tabell 4.3: Parametrar vid modellering av absorber.

Parameter	Absorber
Typ	RadFrac - Packad kolonn
Antal steg	30
Vattenflöde [ton h <sup>-1</sup> ]	40
Packning	Keramiska pallringar
Diameter packning [mm]	50
Tryck [atm]	1
Temperatur [°C]	100
Bredd/Diameter [m]	10
Höjd [m]	10
Packningshöjd per steg [m]	0,3

I tabell 4.4 visas förhållandet mellan inflöden av H<sub>2</sub>O och NaOH samt avskild SO<sub>2</sub> och NO<sub>2</sub>. Som visas är exempelvis molförhållandet mellan ren NaOH och summan av avskild SO<sub>2</sub> och NO<sub>2</sub> cirka 1,0. En tabell som denna kan vara intressant i framtida utvärderingar av processförbättringar och vid jämförelser med andra tekniker.

Tabell 4.4: Förhållanden mellan H<sub>2</sub>O samt NaOH i inflödena mot mängden avskild SO<sub>2</sub> och NO<sub>2</sub>. Siffrorna anger kvoten mellan inflöden i vänsterspalten och avskilda ämnen i kolonnerna.

Inflöden	Molbas			Massbas		
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	41,2	114,9	32,1	11,56	56,7	9,60
NaOH	1,33	4,68	1,04	0,83	4,07	0,69

Ett alternativ som utvärderades var att recirkulera en del av vätskeflödet ut från absorberna, se det streckade flödet i figur 4.1. Detta alternativ borde ha möjliggjort en lägre färskvattenkonsumtion. Recirkulation skulle också kräva ett större NaOH-flöde. Detta för att upprätthålla önskat pH då det recirkulerade vätskeflödet är surare än färskvattnet som tillförs. Vid simulering i Aspen Plus gick det dock inte att få en lägre vattenkonsumtion med recirkulation. Ett annat problem som upptäcktes var att pH-värdet på vätskeströmmen ut ur absorberna inte var stabilt, vilket kan ha försvårat recirkulationen. Därför togs recirkulationsflödet bort i den slutliga simuleringen men detta kan vara intressant att undersöka närmare i fortsatta studier.

## 4.3 Kostnadsuppskattning

Kostnaderna som presenteras i detta avsnitt är grovt uppskattade och baserade på antagandet att anläggningen är i drift 340 dagar/år, motsvarande 8160 timmar/år. Först redovisas processens kapital- och driftskostnad samt motsvarande årliga kostnad. Därefter presenteras en känslighetsanalys för de ekonomiska parametrarna ränta, livslängd och kemikaliekostnad.

### 4.3.1 Kapital- och driftskostnad

I avsnitt 2.3.2 angavs att kostnaden för ClO<sub>2</sub> och NaOH är ungefär 15 kr/kg respektive 4,7 kr/kg. Detta betyder att kostnaden för ClO<sub>2</sub> och NaOH, enligt det kemikaliebehov som presenteras i tabell 4.1, blir 57,8 Mkr/år respektive 115 Mkr/år.

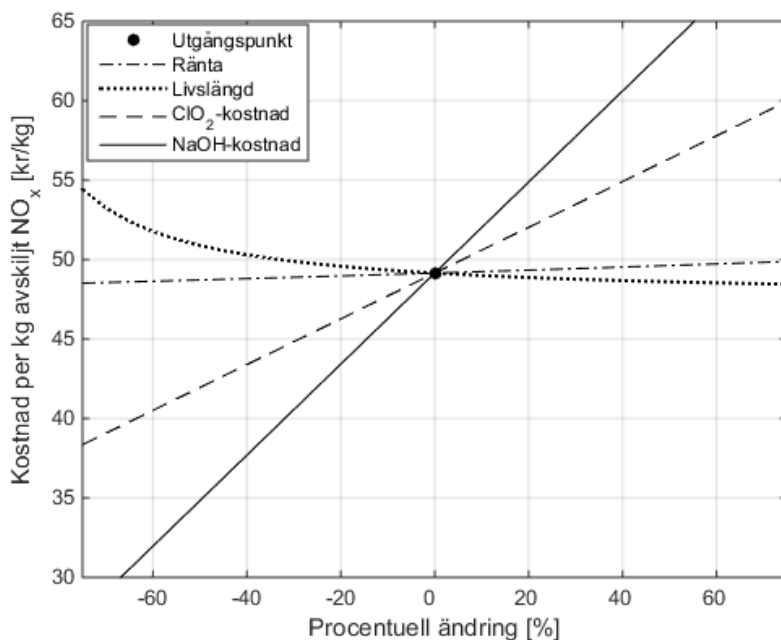
Kapital- och driftskostnaden för hela processen, med data från tabell 4.1, blev 140 Mkr respektive 187 Mkr/år, vilket motsvarar en årlig kostnad på 197 Mkr/år för en livslängd på 20 år och en årlig ränta på 4 %. Kostnaderna för vattenkonsumtionen och reaktordelen ingår dock inte. Däremot ingår tillsatskemikalierna, ClO<sub>2</sub> och NaOH, vilka står för 93 % av driftskostnaden.

Dessa kostnader kan jämföras med fallet där temperaturen in i reaktorn istället är 55 °C. Denna temperatur skulle innebära att vattenkonsumtionen kan minskas med cirka 50 %. Däremot medför det att en större kylare behövs, vilket i sin tur medför en högre kapital- och driftkostnad på totalt 151 Mkr respektive 190 Mkr/år. Den årliga kostnaden blir i detta fall 201 Mkr/år för en livslängd på 20 år och en ränta på 4 %. Den totala avskiljningsgraden är nästintill densamma vid de olika temperaturerna. Om vattentillgångarna är stora kan fallet vid 100 °C vara mer ekonomiskt lönsamt eftersom kylaren inte behöver kyla rökgaserna till en lika låg temperatur. Ett annat sätt att försöka hålla nere kostnaderna kan vara att undersöka alternativa kemikalier då dessa, som tidigare nämnts, står för den största delen av kostnaderna.

Vätskeflödet ut ur absorbern behöver avfallshanteras för att undvika miljöförstöring. Kostnaden för denna avfallshantering är en aspekt som inte har behandlats, men som skulle vara av betydelse vid fortsatta studier av processen.

### 4.3.2 Känslighetsanalys

Figur 4.6 visar vilken effekt procentuella ändringar av ekonomiska parametrar har på kostnaden per kg avskild  $\text{NO}_x$ . Dessa ändringar är utifrån en utgångspunkt där livslängden är 20 år, räntan är 4 % och inköpskostnaden för  $\text{ClO}_2$  och  $\text{NaOH}$  är 15 respektive 4,7 kr/kg. Som förväntat har inköpskostnaden av  $\text{ClO}_2$  och  $\text{NaOH}$  stor betydelse för processens kostnad, men även livslängden spelar roll om den blir alltför kort.



Figur 4.6: Känslighetsanalys av ränta, livslängd och inköpskostnad av kemikalier utifrån en utgångspunkt där livslängden är 20 år, räntan är 4 % och inköpskostnaden för  $\text{ClO}_2$  och  $\text{NaOH}$  är 15 respektive 4,7 kr/kg.

Utgångspunkten resulterar i en kostnad på 49 kr per kg avskild  $\text{NO}_x$ . Det kan jämföras med den svenska avgiften för  $\text{NO}_x$ -utsläpp som är 50 kr per kg utsläppt  $\text{NO}_x$  [26]. I detta fall är utgångspunkten enbart baserad på  $\text{NO}_x$ -utsläpp men rökgasreningen inkluderar även  $\text{SO}_x$ -avskiljning, vilken enligt resultatet sker fullständigt. Enligt data från tabell A.1 i appendix A motsvarar detta ett viktförhållande på 5,8 mellan avskild  $\text{SO}_x$  och avskild  $\text{NO}_x$ . Kostnaden i Sverige för  $\text{SO}_x$ -utsläpp vid förbränning av fossila bränslen ligger på 30 kr per kg utsläppt svavel [27]. Detta innebär ytterligare en kostnad för utsläpp och sammanfattningsvis att kostnaden för att rena rökgaserna, enligt resultaten i detta projekt, är lägre än kostnaderna för att släppa ut föroreningarna.



Som figur 4.6 visar är kostnaden för reningen av rökgaserna starkt beroende av priset på NaOH och ClO<sub>2</sub>. Priset på ClO<sub>2</sub> kan troligtvis förväntas vara relativt konstant då det normalt produceras i direkt anknytning till den anläggning i vilken det används. Dock skulle en ökad kostnad av råvarorna i produktionen ändå kunna leda till att priset ökar. För NaOH skulle en prisökning vara mer kritisk, eftersom driftskostnaden är mer beroende av denna, vilket figur 4.6 visar. Vid en markant prisökning på någon av kemikalierna kan det vara lämpligt att hitta substitut och det kan därför vara intressant att utvärdera möjligheten att använda alternativa kemikalier i processen.

## 4.4 Processen i helhet

Utifrån simuleringar med dimensioneringen som presenterades i avsnitt 4.1 oxideras 98,6 % av ingående NO till NO<sub>2</sub> i reaktorn. I absorbern erhålls en avskiljningsgrad på 98,6 % av NO<sub>2</sub> medan SO<sub>2</sub> avskiljes fullständigt. Detta medför en total avskiljningsgrad av NO<sub>x</sub> på 97,7 % för hela processen och att kraftverket släpper ut 0,0234 kg NO<sub>x</sub>/MWh.

De huvudsakliga parametrarna som har dimensionerats för processen är det ingående molförhållandet ClO<sub>2</sub>/NO till reaktorn, färskvattenkonsumtionen, NaOH-flödet samt absorbers höjd. Dessa parametrar bestämdes till 0,504, 40 ton/h, 4,8 ton/h respektive 10 m.

Reaktorn i processen simulerades som en pluggflödesreaktor, men som diskuterades i avsnitt 4.1, skulle oxidationen kunna genomföras med ett injektionssystem till en rörledning på grund av det snabba reaktionsförloppet. Högre avskiljningsgrad kan uppnås genom att exempelvis öka det ingående molförhållandet av ClO<sub>2</sub>/NO, sänka temperaturen på rökgaserna in till reaktorn, öka färskvattenkonsumtionen i absorbern eller öka absorbers tornhöjd. Dock bör hänsyn tas till vad detta medför. Till exempel leder högre ClO<sub>2</sub>/NO-förhållande till högre driftskostnad och ökad mängd oreagerat ClO<sub>2</sub> ut ur processen.

Processens kapital- och driftskostnad uppskattades till 140 Mkr respektive 187 Mkr/år, vilket motsvarar en årlig kostnad på 197 Mkr/år. De framtagna kostnaderna är grovt uppskattade och saknar vissa potentiellt betydelsefulla kostnadsbidrag i form av rörledning med injektionssystem, vattenkonsumtion och avfallshantering. Den största delen av driftskostnaden (93 %) står ClO<sub>2</sub> och NaOH för och utifrån de parametrar som har undersökts i känslighetsanalysen är det också priset på dessa kemikalier som har störst påverkan på processens totala kostnad.

I tabell 4.5 visas en jämförelse med avseende på avskiljningsgrad samt kostnad mellan den undersökta metoden och ett antal andra metoder. Den nya tekniken är utifrån denna studie dyrare än de befintliga rökgasreningsteknikerna, men ger en högre avskiljningsgrad av både NO<sub>x</sub> och SO<sub>x</sub>. Det är däremot möjligt att den uppskattade kostnaden som har presenterats här för den nya tekniken kan minskas med en driftsutformning som ger lägre avskiljningsgrad.

Tabell 4.5: Avskiljningsgrad och kostnad för några NO<sub>x</sub>- och SO<sub>x</sub>-avskiljningsmetoder. Kostnaderna är uppskattade för kraftverk med storleken 300 MW vid valutaår 2016.

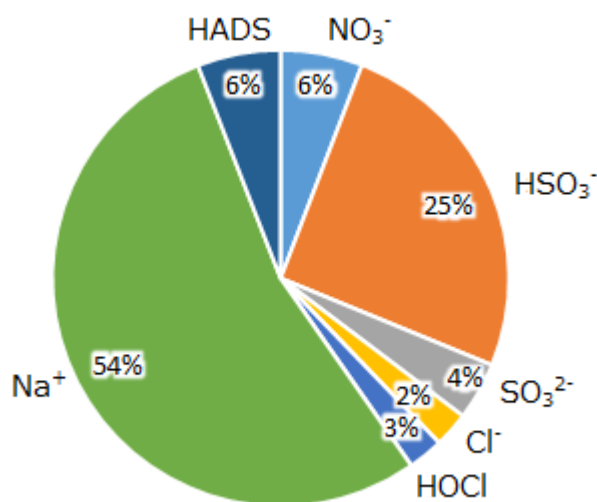
Metod	Avskiljning av	Avskiljningsgrad [%]	Kapitalkostnad [Mkr]	Årlig kostnad [Mkr/år]
Våtskrubning	SO <sub>x</sub>	90	348	66
SCR	NO <sub>x</sub>	90-95	189	30
SNCR	NO <sub>x</sub>	30-50	28	7
LoTOx <sup>TM</sup>	NO <sub>x</sub>	30-95	81-163	N/A
LICONOX <sup>®</sup>	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub>	90; 95-99	N/A	N/A
Kombinerad avskiljning med ClO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub>	97,7; 100	140	197

LoTOx<sup>TM</sup> liknar denna teknik i flera aspekter där den största skillnaden är val av oxidationsmedel. Dess huvudsakliga syfte är att göra NO<sub>x</sub> avskiljbart men som nämns i avsnitt 2.2.2 kan en våtskrubber användas efter LoTOx<sup>TM</sup>-utrustningen för att även avskilja SO<sub>x</sub>. Båda metoderna kan uppnå hög oxidationsgrad av NO och avskiljer NO<sub>x</sub> vid låga temperaturer, till skillnad från exempelvis SNCR som kräver höga temperaturer.

Sista delen i detta arbete syftade till att undersöka effekten av en extra absorber före reaktorn. De tidigare resultaten visade dock att all SO<sub>2</sub> avskiljs i den befintliga absorbern, vilket innebär

att en extra absorber inte skulle behövas. I ett verkligt fall skulle dock avskiljningsgraden av  $\text{SO}_2$  troligtvis bli lägre. Det anses därför, tillsammans med recirkulation, ändå vara intressant i framtida studier.

Vätskeflödet ut från absorberna innehåller, som tabell A.2 i appendix A visar, ett flertal ämnen som kommer behöva hanteras efter processen. Dessa ämnen utgör 18,2 % av det totala vätskeflödet. Molförhållandet mellan ämnena illustreras i figur 4.7, där det framgår att det framförallt finns en stor mängd natriumjoner ( $\text{Na}^+$ ), men också en relativt stor mängd syror som skulle kunna vara värdefulla i högre koncentrationer. Det kan därför vara intressant att undersöka möjligheten att utvinna dessa till nyttiga biprodukter. Exempel på syror som skulle kunna utvinnas är svavelsyrlighet, salpetersyra och saltsyra från jonerna  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  respektive  $\text{Cl}^-$ . Salpetersyran skulle sedan kunna användas i tillverkning av gödningsmedel [28].



Figur 4.7: Molförhållande av komponenter i vätskefasen ut ur absorberna, exklusive vattnet. Hela diagrammet motsvarar 18,2 % av totala vätskeflödet ut ur absorberna.

I allmänhet finns alltid en risk med att utveckla nya metoder eftersom förutsättningarna kan komma att förändras. Vid den successiva övergången mot förnyelsebara råvaror kan kolkraft komma att fasas ut. Utöver kol förbränns idag även olja och biomassa som också är svavelhaltiga bränslen och därför kräver rökgasrening. Även bio- och naturgas innehåller svavel, dock sker avsvavling av dessa generellt före förbränning [29]. I ett framtidsscenario där fossila bränslen fasats ut kommer fortfarande biomassa förbrännas i till exempel pappersmassabruk och därför kommer fortfarande effektiv  $\text{NO}_x$ - och  $\text{SO}_x$ -avskiljning behövas.

Resultatet av processens avskiljningsgrad och kostnad innehåller en del betydande osäkerheter. Som tidigare nämnts är en av de största felkällorna det försummade filmmotståndet i absorberna. En annan felkälla är att en del reaktioner har utelämnats.

Ett antagande som framförallt har påverkat resultatet är att filmmotståndet i absorberna har försumrats, vilket leder till en bättre avskiljningsgrad än i verkligheten. Dessutom har inte alla reaktioner som sker i absorberna och reaktorn tagits med i simuleringen utan enbart de som anses mest betydelsefulla och som presenteras i tabell 2.1-2.4. Ett annat antagande som har gjorts är att eventuella tryckfall har försumrats. Dessa förenklingar skulle eventuellt kunna ha en påverkan på det slutliga resultatet. Eftersom simuleringen av absorberna inte kunde utföras vid pH 4-5 erhöles en långsammare  $\text{NO}_2$ -avskiljning och en högre NaOH-konsumtion.

Dimensioneringen av processen har i detta arbete baserats på ett kolkraftverk med en kapacitet på 300 MW. Vissa dimensioner bör även kunna appliceras på rening av rökgaser från kolkraftverk med högre eller lägre kapacitet än Nordjyllandsverket. Till exempel bör samma molförhållande av ingående  $\text{ClO}_2$  och  $\text{NO}$  kunna användas. Andra parametrar, som till exempel absorberhöjd och vattenkonsumtion, kan däremot behöva ändras för att uppnå samma avskiljningsgrad.

## 5. Slutsats

Detta arbete har, genom simulering i Aspen Plus, dimensionerat och utvärderat en ny rökgasreningsteknik som baseras på simultan avskiljning av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  från förbränning. Tekniken går ut på att först oxidera  $\text{NO}$  till den mer vattenlösliga  $\text{NO}_2$  i en reaktor med hjälp av  $\text{ClO}_2$ .  $\text{NO}_2$  absorberas sedan i en absorber, vilket även driver på absorptionen av  $\text{SO}_2$ . Teknikens avskiljningsgrad och kostnad har jämförts med några av dagens använda reningstekniker.

Reaktorn har simulerats som en pluggflödesreaktor och resultaten visar på ett mycket snabbt reaktionsförlopp. Därför föreslås användning av ett injektionssystem, där  $\text{ClO}_2$  tillförs den rökgasledning som transporterar rökgasen till absorberna. Av reaktorsimuleringarna framgår det även att ett lämpligt ingående molförhållande,  $\text{ClO}_2/\text{NO}$ , skulle vara 0,50. Vid detta förhållande erhålls en oxidationsgrad av  $\text{NO}$  på 98,6 %

$\text{NaOH}$ -flödet in till absorberna har valts så att ett pH-värde på 6 erhålls. Detta flöde motsvarar ett molförhållande på 1,0 mellan ingående  $\text{NaOH}$  och summan av avskild  $\text{NO}_2$  samt  $\text{SO}_2$ . De val av dimensioner som har gjorts vid simuleringen har resulterat i en avskiljningsgrad av  $\text{NO}_2$  och  $\text{SO}_x$  på 98,6 % respektive 100 % hos absorberna. Detta ger en total avskiljningsgrad för hela rökgasreningssprocessen på 97,7 % av  $\text{NO}_x$  och 100 % av  $\text{SO}_x$ , till en uppskattad kapital- och driftskostnad på 140 Mkr respektive 187 Mkr/år. Dessa kostnader motsvarar en årlig kostnad på 197 Mkr/år, utifrån en ränta på 4 % och en livslängd på 20 år. Det som har störst inverkan på kostnaderna är kemikalierna,  $\text{ClO}_2$  och  $\text{NaOH}$ , vilka står för 93 % av processens driftskostnad. Den höga andel som kemikalierna utgör är anmärkningsvärd och visar hur viktig kemikaliekostnaden är för att metoden ska kunna bli kostnadseffektiv. Andra känslighetsparametrar som har undersökts är ränta och livslängd, vilka i jämförelse med kemikalierna har mycket liten effekt på kostnaden.

Resultatet innehåller en del felkällor, varav den största är att filmmotståndet har försumrats. I ett verkligt fall hade en högre absorber, ett större vattenflöde eller en kombination av de båda behövts för att erhålla samma avskiljningsgrad. Resultatet pekar ändå på att processen kan avskilja  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  till hög grad. Trots att den uppskattade årliga kostnaden är relativt hög jämfört med de konventionella metoderna, har tekniken för kombinerad rökgasrening av  $\text{NO}_x$  och  $\text{SO}_x$  potential att kunna konkurrera med dessa. Detta på grund av den goda avskiljningen och de möjligheter som finns att sänka kostnaderna. En möjlig åtgärd för att sänka kostnaden kan vara att undersöka alternativ till  $\text{ClO}_2$  och  $\text{NaOH}$ . Ett annat sätt att sänka kostnaden är att låta absorberns vätskefas hålla pH 4, vilket innebär ett lägre  $\text{NaOH}$ -behov. Detta pH-värde har även, enligt tidigare studier, visats ge en bättre avskiljningsgrad. Båda dessa åtgärder skulle vara intressanta att undersöka i framtida studier av tekniken. Det skulle även vara intressant att undersöka recirkulation av vätskeflödet från absorberna samt möjligheten att skapa värdefulla biprodukter från absorberns vätskeavfall.

# Litteraturförteckning

- [1] Naturvårdsverket. Kvävedioxidutsläpp till luft. Stockholm; 2015. [Citerad: 2016-02-12]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-0/Kvaveoxid-till-luft/>.
- [2] Naturvårdsverket. Svaveldioxidutsläpp till luft. Stockholm; 2015. [Citerad: 2016-02-12]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-0/Svaveldioxid-till-luft/>.
- [3] Miljö- och energidepartementet. Lag om miljöavgift på utsläpp av kväveoxider vid energiproduktion (SFS 1990:613). Stockholm;. [Citerad: 2016-02-04]. [Internet]. Hämtad från: [http://www.riksdagen.se/sv/Dokument-Lagar/Lagar/Svenskforfattningssamling/sfs\\_sfs-1990-613/](http://www.riksdagen.se/sv/Dokument-Lagar/Lagar/Svenskforfattningssamling/sfs_sfs-1990-613/).
- [4] Naturvårdsverket. Styrmedel för att nå miljö kvalitetsmålen; Oktober 2012. Rapport 6415. [Citerad: 2016-02-25] [Internet]. Hämtad från: <https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer6400/978-91-620-6415-0.pdf>.
- [5] Haunstetter, J ; Weinhart, N . Evaluation of a Novel Concept for Combined  $NO_x$  and  $SO_x$  Removal [master's thesis]. Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology. Göteborg; 2015.
- [6] Aalborg kommune. Nordjyllandsværket A/S. Vodskov;. [Citerad: 2016-05-10]. [Internet]. Hämtad från: <https://www.aalborgforsyning.dk/nordjyllandsvaerket-as.aspx>.
- [7] US Environmental Protection Agency. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), why and how they are controlled. Research Triangle Park, NC 27711; 1999. EPA 456/F-99-006R [Citerad: 2016-05-13]. [Internet]. Hämtad från: <https://www3.epa.gov/ttn/catc1/dir1/fnoxdoc.pdf>.
- [8] Rackley, S A . Carbon Capture and Storage. Elsevier; 2010. Kap 3, s53-s55 [Citerad: 2016-02-09]. [Internet]. Hämtad från: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCCS00001/viewerType:toc/root\\_slug:carbon-capture-storage/url\\_slug:carbon-capture-storage](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCCS00001/viewerType:toc/root_slug:carbon-capture-storage/url_slug:carbon-capture-storage).
- [9] Roberts, P ; White, L . Cost effectiveness of emissions abatement options in European refineries. Brussels, Belgium: CONCAWE; 2011. [Citerad: 2016-03-01] [Internet]. Hämtad från: [https://www.concawe.eu/uploads/Modules/Publications/rpt\\_11-6-2011-03126-01-e.pdf](https://www.concawe.eu/uploads/Modules/Publications/rpt_11-6-2011-03126-01-e.pdf).
- [10] Omar, K . Evaluation of BOC's LoTOx<sup>TM</sup> process for the oxidation of elemental mercury in flue gas from a coal-fired boiler. Wyoming; Western Research Institute; 2008. [Citerad: 2016-02-22].
- [11] The Linde Group. LoTOx<sup>TM</sup> - Robust and highly efficient removal of nitrogen oxides. Pullach, Germany;. [Citerad: 2016-02-24] [Internet]. Hämtad från: [http://www.linde-gas.com/internet.global.lindegas.global/en/images/15388\\_Lotox\\_ST17\\_154374.pdf](http://www.linde-gas.com/internet.global.lindegas.global/en/images/15388_Lotox_ST17_154374.pdf).
- [12] The Linde Group. LoTOx<sup>TM</sup> System. Low temperature oxidation for NO<sub>x</sub> control. Pullach, Germany;. [Citerad: 2016-04-12] [Internet]. Hämtad från: [http://www.linde-gas.com/internet.global.lindegas.global/en/images/LOTOXdatasheet17\\_130449.pdf](http://www.linde-gas.com/internet.global.lindegas.global/en/images/LOTOXdatasheet17_130449.pdf).

- [13] Tavoulaareas, E S ; Jozewicz, W . Multipollutant Emission Control Technology Options for Coal-fired Power Plants. McLean VA, Durham NC, United States;. Mars 2005. Kap3, s71 [Citerad: 2016-04-14] [Internet]. Hämtad från: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/90150M00.PDF?Dockey=90150M00.PDF>.
- [14] The Linde Group. Cleaning up flue gases. LINDE TECHNOLOGY. 2012;(1):s24 – s25. [Citerad: 2016-02-25] [Internet]. Hämtad från: [http://www.the-linde-group.com/internet.global.thelindegroun.global/en/images/Linde\\_Technology\\_1\\_2012\\_EN14\\_70464.pdf](http://www.the-linde-group.com/internet.global.thelindegroun.global/en/images/Linde_Technology_1_2012_EN14_70464.pdf).
- [15] Nationalencyklopedin. kalkmjölk;. [Citerad: 2016-03-01]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.ne.se/uppslagsverk/>.
- [16] Winkler, F ; Schoedel, N ; Zander, H J ; Ritter, R . Cold DeNOx development for oxyfuel power plants. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2011;5, Supplement 1:s231 – s237. Oxyfuel Combustion Technology - Working Toward Demonstration and Commercialisation. [Citerad: 2016-02-22] [Internet]. Hämtad från: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583611000673>.
- [17] Ajdari, S ; Normann, F ; Andersson, K ; Johnsson F . Modeling the Nitrogen and Sulfur Chemistry in Pressurized Flue Gas Systems. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015;54(4):s1216 – s1227.
- [18] Atkinson, R ;Baulch, D L ;Cox, R A ;Crowley, J N ;Hampson, R F ;Hynes, R G ;Jenkin, M E ;Rossi, M J ;Troe, J . Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens. Atmos Chem Phys. 2007;7:s981 – s1191.
- [19] DeMore, W B ; Sander, S P ; Golden, D M ; Hampson, R F ; Kurylo, M J ; Howard, C J ; Ravishankara, A R ; Kolb, C E ; Molina, M J . Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. JPL Publication 97-4. 1997;p. s1–s266.
- [20] Lee, Y N ; Schwartz, S E . Reaction Kinetics of Nitrogen Dioxide with Liquid Water at Low Partial Preassure. J Phys Chem. 1981;(85):s840–s848. [Citerad: 2016-03-01] [Internet]. Hämtad från: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150607a022>.
- [21] Park, J Y ; Lee, Y N . Solubility and Decomposition Kinetics of Nitrous Acid In Aqueous Solution. J Phys Chem. 1988;(92):s6294–s6302. [Citerad: 2016-03-01] [Internet]. Hämtad från: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100333a025>.
- [22] Aspen Technology Inc. Aspen Plus V8.8 (34.0.0.110);. [Citerad: 2016-03-11].
- [23] Carlsson, E C . Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. Chemical Engineering Progress. 1996;92(10):s35 – s46.
- [24] Wolfram Alpha LLC. Wolfram|Alpha; 2016. [Citerad: 2016-05-13]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.wolframalpha.com>.
- [25] Statistiska centralbyrån. Prisomräknaren. Örebro; 2016. [Citerad: 2016-05-13]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.sverigeisiffror.scb.se/hitta-statistik/sverige-i-siffror/prisomraknaren/>.
- [26] Anders Olsson. Vägledning om kväveoxidavgiften. Stockholm: Naturvårdsverket; 2016. [Citerad: 2016-04-27]. [Internet]. Hämtad från: <https://www.naturvardsverket.se/Stod-i-miljoarbetet/Vagledningaer/Forbranning/Kvaveoxidavgiften-sa-fungerar-den/>.
- [27] Cecilia Kellberg. Mål och styrmedel. Stockholm: Svensk energi; 2016. [Citerad: 2016-04-28]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.svenskenergi.se/Elfakta/Miljo-och-klimat/Mal-och-styrmedel/>.

- [28] CIEC Promoting Science, The University of York. Nitric acid. York, UK; 2013. [Citerad: 2016-05-17]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/nitric-acid.html>.
- [29] Ola Palm. Metoder för svavelvätereducering. Stockholm: Bioenergiportalen; 2013. [Citerad: 2016-05-13]. [Internet]. Hämtad från: <http://www.bioenergiportalen.se/?p=1363>.

# A. Sammansättning hos absorberns flöden

I tabell A.1 och A.2 presenteras gas- respektive vätskesammansättning i absorberns in- och utflöden.

Tabell A.1: Gassammansättning in och ut ur absorbern.

Ämne	Molflöden in [kmol/hr]	Molfraktion in -	Molflöden ut [kmol/hr]	Molfraktion ut -
H <sub>2</sub> O	2218,004	0,053	3941,62	0,09
N <sub>2</sub>	29499,187	0,703	29499,19	0,677
CO <sub>2</sub>	8707,532	0,208	8707,51	0,2
O <sub>2</sub>	1432,406	0,034	1432,405	0,033
NO	0,19	5 ppm	0,149	3 ppm
NO <sub>2</sub>	16,015	382 ppm	0,218	5 ppm
HNO <sub>2</sub>	0,002	45 ppb	spår	spår
SO <sub>2</sub>	56,368	0,001	spår	spår
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,042	998 ppb	spår	spår
Cl <sub>2</sub>	3,368	80 ppm	spår	spår
ClO <sub>2</sub>	0,121	3 ppm	0,121	3 ppm
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,021	511 ppb	spår	spår
Cl	0,137	3 ppm	0,137	3 ppm
ClO	0,066	2 ppm	0,066	2 ppm
Totalt:	41933,5	1	43581,4	1

Tabell A.2: Vätskesammansättning in och ut ur absorbern.

Ämne	Molflöden in [kmol/hr]	Molfraktion in -	Molflöden ut [kmol/hr]	Molfraktion ut -
H <sub>2</sub> O	2320,337	0,939	609,265	0,817
N <sub>2</sub>	-	-	0,001	2 ppm
CO <sub>2</sub>	-	-	0,023	31 ppm
O <sub>2</sub>	-	-	< 0,001	165 ppb
OH <sup>-</sup>	75	0,03	spår	spår
NO	-	-	spår	spår
NO <sub>2</sub>	-	-	< 0,001	30 ppb
HNO <sub>3</sub>	-	-	spår	spår
HNO <sub>2</sub>	-	-	< 0,001	419 ppb
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	7,936	0,011
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-	0,011	15 ppm
SO <sub>2</sub>	-	-	0,002	2 ppm
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	34,694	0,047
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	-	5,652	0,008
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	spår	spår
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-	spår	spår
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	0,042	56 ppm
Cl <sup>-</sup>	-	-	3,368	0,005
ClO	-	-	spår	6 ppb
HOCl	-	-	3,368	0,005
ClO <sup>-</sup>	-	-	< 0,001	36 ppb
Na <sup>+</sup>	75	0,03	73,417	0,098
HADS	-	-	8,01	0,011
Totalt:	2470,337	1	750,17	1