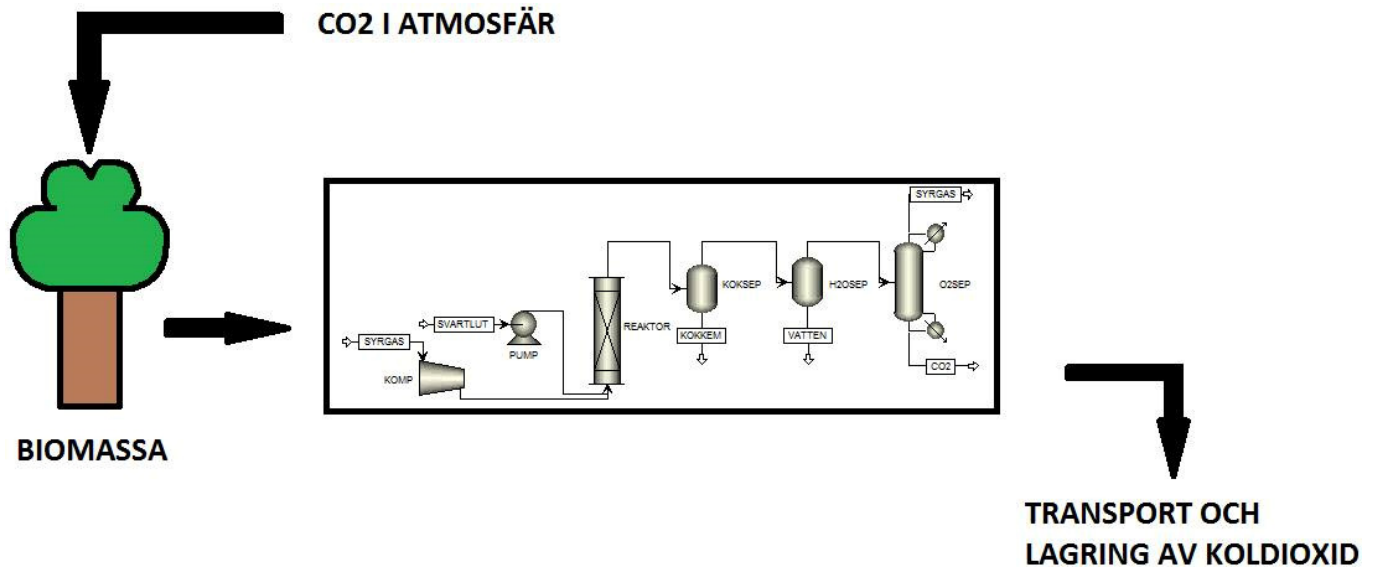




# CHALMERS



## Våtoxideration av svartlut med syre för avskiljning av koldioxid

ENMX02-16-05

Kandidatarbete vid Energi och Miljö

Pontus Arvidsson  
Mathias Bengtsson  
Daniel Bergqvist  
Johan Gunnarsson  
Ellen Scott  
Oskar Sundborg

17-05-2016



# CHALMERS

## Sammanfattning

En av vår tids största miljömässiga utmaningar berör utsläpp av växthusgasen koldioxid. En förhöjd halt av koldioxid i atmosfären leder till att jordens medeltemperatur ökar och detta ger i sin tur förödande konsekvenser så som torka, stormar och översvämningar. Avskiljning och lagring av koldioxid är därför en nödvändig teknik att utveckla, speciellt för fossila bränslen men även för biomassa. Med koldioxidinfångning från fossila bränslen kan nettoutsläppen som bäst bli noll men det går inte att avlägsna koldioxid från atmosfären, detta möjliggörs istället genom förbränning av biomassa i kombination med lagring. För att skapa så kallade negativa emissioner och därmed sänka halten koldioxid i atmosfären krävs införandet av nya tekniker. Det finns några konventionella tekniker för avskiljning och lagring av koldioxid. Denna rapport syftar till att belysa en ny processteknik, våtoxideration med syre, som är avsedd att implementeras i pappers- och massabruk och möjliggöra avskiljning och lagring av den koldioxid som bildas då svartlut oxideras. Processen avses kunna ersätta indunstare och sodapanna och då dessa stora processenheter ersätts möjliggörs en ekonomisk vinning samt en betydande minskning av koldioxidutsläpp. En reaktormodellering ingick i arbetet och visade att genom att ersätta luft med syre kan en något högre temperatur användas i reaktorn. Vidare fås en högre omsättningsgrad med syre, dels på grund av den högre temperaturen men även till följd av att syrekoncentrationen ökar i reaktorn. Processoptimeringen visar att processen är självförsörjande och även att processånga kan användas för export. Resultaten visar på en kostnadsminskning på ungefär 400 miljoner SEK för en process med en kapacitet på 35,725 kg/s jämfört med att installera en ny sodapanna med tillhörande avskiljningsteknik samt att processen kan avskilja 0,27 miljoner ton koldioxid/år. Avskiljningsgraden för separationerna i processen med avseende på koldioxid uppgick till 88,6 mol % och omsättningsgraden med avseende på organiskt material i svartluten uppgick till över 98 %.



# CHALMERS

## Abstract

One of the greatest challenges of our time in an environmental point of view is greenhouse gas emissions and specially carbon dioxide emissions. Higher levels of greenhouse gas in the atmosphere leads to a raise of the average temperature on earth, which results in disasters such as drought, storms and flooding. Carbon capture and storage is therefore a necessary technology to develop, especially for fossil fuels but also for biomass. With carbon capture and storage from fossil fuels the emissions can at the very best be reduced to zero but it is not possible to remove carbon dioxide from the atmosphere, this is made possible by using biomass combined with storage. In order to achieve so called negative emission levels, which results in lower greenhouse gas levels in the atmosphere, it is necessary to implement new technologies. There are currently a few proposed technologies for carbon capture and storage and this report aims to study a new process technique, wet oxidation with oxygen, which is intended to be implemented in the pulp- and paper industry to make carbon capture and storage possible for the carbon dioxide produced by oxidation of black liquor. The process is intended to replace the recovery boiler and the evaporator and since two major process units are replaced this can enable economic savings and significant emission reductions. A modelling of a reactor was included in the project and it shows that by replacing air with oxygen a higher temperature can be achieved in the reactor. Furthermore, the degree of conversion is higher when using oxygen, partly because of the higher temperature but also because of a higher concentration of oxygen in the reactor. The process optimization shows that the process is self-sufficient and that excess process steam can be exported. The results show that about 400 million SEK can be saved using a process with a capacity of 35.275 kg/s compared with investing in a new recovery boiler with carbon capture and storage, and that the designed process can capture about 0.27 million tons' carbon dioxide/year. The degree of separation for the process with respect to carbon dioxide was 88.6 mole % and the conversion with respect to the organic fraction in the black liquor was over 98 %.



# CHALMERS

## Nomenklaturlista

a	Materialkonstant
A	Area [ft <sup>2</sup> ]
b	Materialkonstant
C	Koncentration [kg m <sup>-3</sup> ]
Cc	Kostnadskonstant
CCS	Carbon Capture and Storage
Ce	Enhetskostnad [£]
Ck	Baskostnad [USD]
Cp	Värmekapacitet [kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
Ct	Kapitalkostnad [USD]
d	diameter [m]
D	Diffusionskonstant [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
E <sub>a</sub>	Aktiveringsenergi [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
F	Flöde [kg s <sup>-1</sup> ]
Fk	Kostnadsfaktorer [USD]
G	Konstant för beräkning av SV:s kinematiska
H	Henry's konstant [m <sup>3</sup> Pa kg <sup>-1</sup> ]
H <sub>0</sub>	Henry's konstant vid 298K
ΔH <sub>R</sub>	Reaktionsentalpi [kJ kg <sup>-1</sup> ]
ΔH <sub>vap</sub>	Förångningsentalpi [kJ kg <sup>-1</sup> ]
I	Kostnadsindex [-]
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
k	Hastighetskonstant [(kg m <sup>-3</sup> ) <sup>-0.38</sup> s <sup>-1</sup> ]
k <sub>0</sub>	Arrhenius konstant [(kg m <sup>-3</sup> ) <sup>-0.38</sup> s <sup>-1</sup> ]
K	Fraktion av ett ämne i gasfas/vätskefas
M	Molmassa [kg kmol <sup>-1</sup> ]
MF	Massfraktion
n	Index för enheten
NO <sub>x</sub>	Kväveoxider
P	Totaltryck/Partialtryck [Pa]
r	Reaktionshastighet [kg m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
R	Allmänna gaskonstanten [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
S	Karakteristisk dimensioneringsparameter
T	Temperatur [K]
v	hastighet [m s <sup>-1</sup> ]
V	Volym [m <sup>3</sup> ]
WAO	Wet Air Oxidation
WOO	Wet Oxygen Oxidation
x	omsättningsgrad [-]



# CHALMERS

X Konstant för svartlutens kinematiska viskositet

## Grekiska symboler

$\alpha$	Relativ flyktighet [-]
K	Boltzmanns konstant [erg K <sup>-1</sup> ]
$\mu$	Viskositet [Pa s]
$\rho$	Densitet [kg m <sup>-3</sup> ]
$\omega$	Kinematisk viskositet [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]

## Dimensionslösa tal

Pe Peclets tal

## Indexnotering

BL	Black Liquor (svartlut)
c	Kolkomponent
CO <sub>2</sub>	Koldioxid
h	Vätekomponent
i	Ämne
i0	Initialt till reaktorn
in	Inert komponent
iut	Ut ur reaktorn
L	Längd
M	Material
Org	Organisk komponent
O <sub>2</sub>	Syrgas
P	Tryck
R	Reaktion
reak	Reaktor
tot	Totalt
vap	Förångning
w	Vatten



# CHALMERS

## Innehållsförteckning

<b>Sammanfattning</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ii</b>
<b>Nomenklaturlista</b> .....	<b>iii</b>
<b>1. Inledning</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Bakgrund</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Syfte</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3 Metod</b> .....	<b>2</b>
<b>1.4 Avgränsningar</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Tekniker och processutformning</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Tekniker</b> .....	<b>3</b>
2.1.1 Processen i ett pappers- och massabruk.....	3
2.1.2 Våtoxideration med luft.....	4
2.1.3 Oxyfuel.....	4
2.1.4 Våtoxideration med syre.....	5
<b>2.2 Reaktormodell</b> .....	<b>5</b>
2.2.1 Kinetik.....	6
2.2.2 Reaktorbalanser.....	7
2.2.3 Termodynamik i reaktorn.....	9
2.2.4 Kontrollberäkning av utloppstemperatur.....	9
2.2.5 Modellantaganden.....	10
<b>2.3 Processutformning: övriga enheter</b> .....	<b>11</b>
2.3.1 Flash och destillationstorn.....	11
2.3.2 Pump och kompressor.....	12
2.3.3 Värmeväxlare.....	12
2.3.4 Turbin.....	12
2.3.5 Adsorber.....	12
<b>2.4 Omhändertagande av kokkemikalierna</b> .....	<b>13</b>
<b>3. Kostnadsberäkning</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1 Reaktor</b> .....	<b>13</b>
<b>3.2 Övriga enheter i processen</b> .....	<b>14</b>
3.2.1 Kostnad av adsorber.....	14
<b>3.3 Sodapanna och indunstare</b> .....	<b>14</b>
<b>3.4 Sodapanna med Post-combustion</b> .....	<b>15</b>
<b>3.5 Syrgasproduktion</b> .....	<b>15</b>
<b>4. Genomförande</b> .....	<b>15</b>
<b>4.1 Processutrustning före reaktorn</b> .....	<b>16</b>
<b>4.2 Reaktormodell</b> .....	<b>16</b>
<b>4.3 Efter reaktorn</b> .....	<b>17</b>
4.3.1 Separation av kokkemikalier och organiska ämnen.....	17
4.3.2 Produktion av el och mottryckånga.....	18



# CHALMERS

4.3.3 Separation av vatten.....	18
4.3.4 Separation av syrgas.....	18
<b>4.4 Pinch-point analys .....</b>	<b>18</b>
<b>4.5 Antaganden för Aspen Plus-modellering.....</b>	<b>19</b>
<b>5. Resultat .....</b>	<b>19</b>
5.1 Reaktor .....	19
5.2 Övrig process.....	21
5.3 Slutliga investeringskostnader.....	23
<b>6. Diskussion.....</b>	<b>24</b>
6.1 Reaktor .....	24
6.2 Övrig process.....	25
6.3 Ekonomisk jämförelse.....	25
6.4 Förslag på framtida studier .....	26
<b>7. Slutsats .....</b>	<b>26</b>
<b>8. Referenser .....</b>	<b>27</b>
<b>9. Bildkällor .....</b>	<b>30</b>
<b>Bilagor .....</b>	<b>1</b>
Bilaga 1: Värmekapacitetskonstanter .....	1
Bilaga 2: Härledning av reaktorantaganden.....	1
Bilaga 3: Känslighetsanalys .....	3
Bilaga 4: Tabell med reaktorvärden.....	4
Bilaga 5: Matlab .....	5
Genomförande.....	5
Bilaga 6: Flödestabell.....	17
Bilaga 7: Grafer för reaktormodelleringarna.....	18
Bilaga 8: Bidragsrapport .....	19



# CHALMERS

## 1. Inledning

Utsläpp av växthusgasen koldioxid och följderna av dessa är en stor utmaning i dagens samhälle. En ökad halt av koldioxid i atmosfären leder till konsekvenser som torka, stormar, havsnivåhöjning med mera [1]. Förenta Nationernas klimatkonvention kom 1992 fram till att en höjning av jordens medeltemperatur inte skall överstiga två grader [2]. För att undvika att två-graders målet överstigs krävs insatser från alla delar av samhället, bland annat industrin. Forskningsmedel läggs på att utveckla befintliga industritekniker så att dessa släpper ut mindre koldioxid, men det räcker inte med att enbart minska utsläppen för att begränsa höjningen av den globala medeltemperaturen då mycket av koldioxiden redan finns i atmosfären [3]. Även andra åtgärder som fokuserar på en minskning av befintlig koldioxidhalt i atmosfären behövs. Det finns ett antal sätt att åstadkomma sådan infångning av koldioxid, bland annat kan förbränning av biomassa kombineras med koldioxidavskiljning och det är detta som är grundtanken bakom processen som studeras i detta projekt.

### 1.1 Bakgrund

Genom att fånga in biogen koldioxid och samtidigt plantera nya träd kan en nettominskning av halten koldioxid i atmosfären erhållas och ge upphov till så kallade "negativa emissioner", se figur på omslaget. Tekniska lösningar för koldioxidavskiljning inom industrin är av stor betydelse att utveckla. Enligt Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) krävs det flera olika tekniker för att klara av en sänkning av koldioxidutsläppen med 60-80% till år 2050 jämfört med 2007 års utsläpp. En av dessa tekniker är koldioxidavskiljning och lagring (carbon capture and storage, CCS) [4].

Koldioxidavskiljning brukar delas upp i tre steg: avskiljning av koldioxid i processen, transport samt lagring av koldioxid. Inom kraftsektorn förväntas koldioxidavskiljning kosta 60-90 euro per ton avskild koldioxid. Denna kostnad förväntas minska till 35-50 euro omkring början av 2020. Normalt är det avskiljningssteget som står för majoriteten av denna kostnad [5].

De tre huvudsakliga teknikerna för att fånga in koldioxid är Pre-combustion, Post-combustion och Oxyfuel-combustion. Tillvägagångssättet för samtliga avskiljningsmetoder är att koldioxiden avskiljs, koncentreras och trycksätts [6]. Processen som undersöks i detta projekt är en form av Oxyfuel, alltså att förbränningen sker med syrgas. Gasströmmen från förbränningen blir då renare och i huvudsak befriad från kväve och därmed fås koldioxid och vatten i ren form. Den utgående rökgasströmmen kyls vilket gör att vattnet kondenserar och avskiljs från koldioxiden. Koldioxiden komprimeras därefter till en vätska för att sedan transporteras till avsedd plats för lagring [6].

Pre-combustion baseras på förgasning av bränslet, istället för förbränning, och syntesgas bestående av kolmonoxid och vätgas erhålls. Därefter sker en skiftreaktion så att kolmonoxid reagerar och bildar koldioxid. Därefter separeras koldioxiden, ofta genom absorption, och kan sedan lagras. En sådan separation med många komponenter är ofta kostsam. Post-combustion innebär att en absorbent tillförs rökgaserna, normalt någon sorts lösning, vilken absorberar koldioxiden. Sedan värms den mättade lösningen och koldioxid erhålls i relativt ren form. [7]. Även om koldioxidinfångning främst är tänkt för fossila bränslen kan det även användas vid förbränning av biomassa.



# CHALMERS

Svartlut, som är den blandning av lignin, cellulosa, hemicellulosa och kokkemikalier som erhålls vid massatillverkning [8], kan förbrännas på flera olika sätt. Idag är det vanligast att göra detta i en sodapanna som dels har som uppgift att förbränna de organiska delarna men även ta tillvara på kokkemikalierna. Svartluten kan även förgasas med efterföljande förbränning av rökgasen. Ett annat tillvägagångssätt är användandet av våtoxidation (WAO), vilket idag är en marginell teknik. Våtoxidationen har historiskt gjorts med luft i en bubbelreaktor där luft bubblas med svartluten och oxidering sker under höga tryck och temperaturer. I detta projekt studeras möjligheterna att kombinera tekniken våtoxidation med oxyfuel-combustion, som gemensamt ger våtoxidation med syre (WOO), för att möjliggöra avskiljning av koldioxid i massabruk.

Många företag strävar efter att ligga i framkant när det gäller att minska miljöpåverkan för att föregripa eventuella lagändringar och stärka sitt varumärke. Det finns därmed intresse både från näringslivet och samhället att hitta ekonomiskt hållbara lösningar på klimatfrågan. Exempel på industrier som redan använder sig av koldioxidavskiljning är naturgasprocesser samt ammoniak tillverkning [5]. För att detta ska kunna åstadkommas i stor skala krävs det dock att det finns ett pris för att släppa ut koldioxid som gör det intressant med extra investeringar. Detta projekt fokuserar på pappers- och massaindustrin då den använder biogent material som råmaterial vilket möjliggör negativa emissioner.

## 1.2 Syfte

Projektet syftar till att undersöka om våtoxidation med syre (WOO) är ett lämpligt förfarande att tillämpa vid ett massabruk om avsikten är att avskilja och lagra koldioxid. Framställningen av pappersmassa orsakar betydande utsläpp av koldioxid i Sverige. Infångning och lagring av denna koldioxid skulle innebära negativa emissioner av koldioxid, eftersom den infångade koldioxiden härstammar från en förnybar resurs. För att få en bild av möjlig processeffektivitet fokuserar projektet på tre huvuddelar: i) den termodynamiska processen, ii) utformning av reaktorn och iii) tekno-ekonomiska aspekter.

## 1.3 Metod

Inledningsvis gjordes en litteraturgenomgång av våtoxidation av luft (WAO) för att få en överblick av processen. Fokus lades på de förhållanden som kunde komma att vara aktuella i processen samt på identifikation av en katalysator om sådan skulle anses fördelaktig. Vikt lades även på att undersöka processer som tidigare har fungerat.

Då kinetisk och termodynamisk data hittats kunde modellering i beräkningsprogrammen Aspen Plus och Matlab påbörjas. Första steget var att göra den totala termodynamiska modelleringen i Aspen Plus. Detta för att Aspen Plus är ett bra verktyg för modellering då det innehåller fysikaliska data och tillståndsekvationer. Övriga enheter så som värmeväxlare, pumpar och turbiner undersöktes även de i Aspen Plus. Reaktormodellering gjordes i huvudsak i Matlab eftersom Aspen Plus inte är skapat för att modellera mer komplexa reaktorer.

Huvudspåret vid reaktormodelleringen var att få en bra grundmodell att utgå ifrån och sedan gå vidare med de andra enheterna som flash, kompressor, kondensator och värmeväxlare i en så kallad processmodell av hela systemet. Vid den mer integrerade modelleringen användes Aspen Plus. Då reaktormodellen var framtagen kunde optimering av processvariabler påbörjas för att nå den



# CHALMERS

önskade renheten på koldioxidströmmen. Den mest optimala processen med koldioxidavskiljning jämfördes slutligen ekonomiskt med en sodapanna med post-combustion.

## 1.4 Avgränsningar

Undersökningen berörde själva WOO och nödvändiga processteg efter koldioxidseparationen inkluderades inte i studien, det vill säga transport och lagring. Lättare undersökning av strömmen med kokkemikalierna gjordes men inte djupgående.

För sodapanna med post-capture och WOO beaktades endast investeringskostnaden, driftskostnaden undersöktes ej på grund av svår tillgänglighet av data. Ur miljösynpunkt togs endast hänsyn till en nettominskning av koldioxid i atmosfären, inte hur processen totalt sett påverkar miljön. Säkerhetsaspekter bortsågs ifrån. I Pinch-point-analysen togs det inte hänsyn till placeringen av värmeväxlare, utan endast beräkning av extern krävd värmning/kylning.

## 2. Tekniker och processutformning

För att kunna dra en verklighetsbaserad slutsats utifrån processmodellen krävs det att processen görs så verklig som möjligt med avseende på verkningsgrad, konversion och ångbildning i reaktorn. En ingående kostnadsanalys av material krävs även för att uppnå detta.

Runt om i världen har det, sedan slutet av 1950-talet, installerats omkring 200 anläggningar som använder sig av WAO [9]. De flesta av dessa behandlar avloppsslam, endast ett fåtal har installerats för att behandla svartlut från massaindustrin. En av dessa anläggningar är Burnie Pulp and Paper Mill på Tasmanien där våtoxidationsprocessen installerades till den redan befintliga anläggningen 1979 [10] och var i bruk fram till 2010 [11]. Denna anläggning är av stort intresse i detta projekt då den kan användas som utgångspunkt vid utformning av WOO-processen samt fungera som jämförelse över hur effektiv den framtagna processen är.

Val av processutformning för att i slutskedet få en produktström med korrekt renhet med avseende på koldioxid och syrgas motiveras senare i avsnittet 2.3. För att få en kostnadseffektiv process behövs en reaktor med högt utbyte, effektiva separationer samt en energieffektiv process. I kommande avsnitt motiveras val och utformning av processen.

### 2.1 Tekniker

Den industri som är i fokus för rapporten är pappers- och massaindustrin, där sodapanna och indunstare är de enheter som skall ersättas av den framtagna processen eller kombineras med den. Nedan beskrivs övergripande ett pappers- och massabruk samt de tekniker som ingår processen.

#### 2.1.1 Processen i ett pappers- och massabruk

Pappers- och massaindustrin använder biomassa som har bundit koldioxid via fotosyntesen vilken sedan frigörs vid oxidering (förbränning). Industrin står för 25 % av Sveriges totala utsläpp av växthusgaser och av dessa står pappers- och massaindustrin för 6 % [12]. Detta avser endast de fossila växthusgaserna men pappers- och massaindustrin släpper även ut koldioxid från förbränning av biomassa. Sveriges skogsindustrier släppte år 2014 ut 19,6 miljoner ton biogen koldioxid [13]. Det kan jämföras med Sveriges årliga totala utsläpp av fossil koldioxid på 56 miljoner ton (2013) [14].



# CHALMERS

Inom pappers- och massaindustrin används sodapannan, som är en förbränningsreaktor, för att förbränna indunstad svartlut. Rökgaser går ut i toppen och renas från oorganiska och organiska föroreningar innan de släpps ut i atmosfären. I botten bildas en smälta bestående av framförallt kokkemikalierna vilken går vidare för ytterligare rening [15]. Vid framställning av pappersmassa används vanlig ved som består av lignin, cellulosa och hemicellulosa. Inom pappers- och massaindustri används kemikalier för att lösa upp ligninet i veden och frigöra cellulosa-fibrerna. Kemikalierna som används är lut bestående av natrium-, hydroxid-, karbonat- och sulfittjoner [8].

Själva upplösningen sker antingen i satskokare eller kontinuerliga kokare. Utbytet av cellulosa i detta steg är relativt dåligt, vanligtvis runt 50 %. Detta beror på att luten, utöver att lösa upp ligninet, till viss del även bryter ner cellulosan som skall ingå i pappersmassan. Därför avbryts kokningen innan all cellulosa har brutits ner [16]. Resultatet blir att den använda luten innehåller lignin, hemicellulosa och cellulosa. Denna blandning tillsammans med kokkemikalierna kallas för svartlut.

Då kokkemikalierna har ett betydande ekonomiskt värde är återvinning nödvändig och det är där sodapannan kommer in. Sodapannan bränner svartlut för återvinning av kokkemikalierna och energin i de organiska komponenterna kan tillvaratas. Svartluten håller dock låg torrhalt, endast runt 15 % [17], och för att på ett effektivt sätt kunna förbränna denna krävs en betydligt högre torrhalt. För att uppnå detta används flera seriekopplade indunstare som höjer torrhalten. En av fördelarna med att använda en våtoxideringsprocess är att undvika dyra investeringskostnader i indunstare. Problemet är att i en våtoxideringsprocess krävs mycket kompressorarbete för att komprimera luften vilket gör processen ineffektiv. Användandet av rent syre istället, det vill säga en WOO-process, skulle minska kompressorarbetet betydligt. Processen beskrivs i avsnittet 2.1.4.

## 2.1.2 Våtoxideration med luft

Våtoxideration med luft (WAO) är en teknik där oxidation av en vätska sker vid temperaturer runt 125-320 °C och tryck mellan 0,5-20 MPa. Tekniken innebär att luft blandas med vätskeströmmen under dessa nämnda förhållanden och att blandningen bubblas genom en reaktor där oxidationen sker [18]. Tekniken inriktas främst mot vätskeströmmar som är för utspädda för att förbrännas på konventionellt vis och koncentrerade strömmar för biologisk behandling. Oxidering av organiska och oorganiska lösningar eller suspensioner sker under tidigare nämnda förhållanden, där strömmarna ut ur reaktorn kräver vidare behandling [19].

De grundläggande enheterna i en WAO-process är pump för vätskeströmmen, kompressor för luften, en reaktor samt en värmeväxlare som kan kontrollera temperaturen på inflödet till reaktorn. Tekniken kan användas både med och utan katalysator, dock ger användandet av katalysator svårigheter med lakning samt att dessa består av dyrbara metaller. Den senaste tidens forskning har varit inriktad mot användandet av katalysator där fördelar kan vara lägre energibehov och högre oxideringsgrad [19].

## 2.1.3 Oxyfuel

Oxyfuel är en process där förbränning sker med rent syre eller syre blandat med recirkulerade rökgaser. Det sistnämnda görs för att kontrollera temperaturen vilket blir onödigt i WOO-processen då förångningen av vatten i reaktorn tar upp reaktionsvärmets. Då oxyfueltekniken är en integrerad



# CHALMERS

del av den teknik som undersöks, beskrivs den närmare nedan. Enkelt kan förbränning med avseende på kol skrivas enligt reaktion (1) [20].



Genom att använda rätt blandning av syre och bränsle, förutsatt att antändning redan skett, förbränns blandningen när den kommer in i reaktorn. Bränslet innehåller kolatomer i någon form, det kan vara pulveriserat kol eller naturgas (exempelvis metan). Användningen av ren syrgas gör att separation av syret från övriga komponenter i luften krävs. Denna separation sker vanligast med fraktionerad destillation av flytande luft, alternativt kan separation ske i gasfas och då används membran med olika genomsläpplighet för de olika komponenterna i luften [21].

Fördelarna med att använda rent syre är att volymflödet minskar då den volymmässigt största komponenten (kvävet) separeras bort. En renare förbränning kan ske då bildandet av termiskt  $NO_x$  elimineras, kväve separeras bort och därmed kan en högre temperatur nås samt att eventuellt kompressorarbete för komprimering av gasen minskar vilket gör att volymflödet minskar. Med denna teknik erhålls ett större partialtryck med avseende på koldioxid i gasströmmen, detta gör att tekniken är intressant för koldioxidavskiljning i och med att gasfasen till stor del består av koldioxid och syrgas. Genom att använda en enhet designad för att fånga in koldioxiden alternativt avskilja koldioxiden från kvarvarande komponenter i gasfasen kan koldioxidlagring ske.

## 2.1.4 Våtoxideration med syre

Denna teknik som förkortas WOO skall kombinera WAO och Oxyfuel genom att använda ren syrgas istället för luft i WAO-processen. fördelarna från oxyfuelprocessen kan då utnyttjas genom att kompressorarbetet minskar jämfört med WAO, högre temperatur kan erhållas i reaktorn, eventuella sidoreaktioner med kväve elimineras och högre partialtryck av syre och koldioxid i gasfasen erhålls. Dessa fördelar medför tillsammans att koldioxid kan avskiljas på ett effektivt sätt.

Användandet av denna kombination är ovanlig och inga studier med syfte att avskilja koldioxid hittades under litteraturundersökningen. Det höga partialtrycket av koldioxid gör att denna i senare steg kan avskiljas från övriga komponenter i gasfasen vilket möjliggör lagring av koldioxid. Den processmässiga bilden av WOO är densamma som för WAO, med fördelarna att högre temperatur kan uppnås samt ett högre partialtryck av syre erhålls och leder till en betydligt effektivare reaktion som ökar kapaciteten på reaktorn. Dock krävs en separat syreproduktionsanläggning, vilket är en extra komponent som kräver energi.

## 2.2 Reaktormodell

En viktig del i detta arbete var att modellera en våtoxiderationsreaktor och beräkna vilket flöde en sådan kan ha. Som nämnts ovan är det även troligt att ett ökat tryck kan ha positiva effekter för reaktionshastigheten. Utformningen av reaktormodellen delas in i fem underrubriker; kinetik, reaktorbalanser, termodynamik, kontrollberäkning av utloppstemperatur samt modellantaganden. Specifika konstanter och parametrar för dessa delar presenteras i tabell 1. Två separata modeller skapades, en som beräknar mängden ånga korrekt men som ej tar hänsyn till temperatursänkning (modell 1) och en som styrs av fasjämvikten men som ej kan ta hänsyn till ångbildningen helt korrekt (modell 2).



Tabell 1. Konstanter som används i reaktormodelleringen

Aktiveringsenergi, $E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	135 [22]
Värmevärde för svartlut [MJ kg <sup>-1</sup> ]	14 [23]
Molmassa för vatten [kg kmol <sup>-1</sup> ]	18
Molmassa för kol [kg kmol <sup>-1</sup> ]	12
Molmassa för syrgas [kg kmol <sup>-1</sup> ]	32
Molmassa för koldioxid [kg kmol <sup>-1</sup> ]	44
Allmänna gaskonstanten R [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	8,314
Henrys konstant, $H_0$ [m <sup>3</sup> Pa kg <sup>-1</sup> ]	2438132 [24]
Massandel kol i torr svartlut [-]	0,33 [23]
Massandel väte i torr svartlut [-]	0,03 [23]

Parametervärden från den verkliga reaktorn som nämnts tidigare visas i tabell 2. Reaktorn vid Burnie har använts som referensfall då det är den enda WAO anläggning som hittats med svartlut och där det finns tillgänglig litteratordata med avseende på process-och designdata. Enligt K. Maddern är reaktorn i Burnie utformad så att pluggflöde är eftertraktat [10], därmed modelleras reaktorn i denna studie som en ideal pluggflödesreaktor vilken är adiabatisk.

Tabell 2. Värden på driftparametrar från den verkliga referensreaktorn i Burnie [10]

Tryck, P [MPa]	19,5
Inloppstemperatur, $T_0$ [K]	595-599
Inflöde [kg s <sup>-1</sup> ]	13,725
Omsättningsgrad, x [%]	95-98
Innerdiameter [m]	2
Höjd [m]	30
Reaktorvolym, V [m <sup>3</sup> ]	94,2

För att illustrera skillnaden i kapacitet mellan luft och syrgas ändrades totalflödet. Samma fysiska parametrar som referensfallet användes, d.v.s. reaktorns dimensioner är desamma som reaktorn i Burnie.

### 2.2.1 Kinetik

Det kinetiska uttrycket för reaktionerna hämtades från en experimentell studie av Foussard m.fl. [22]. Uttrycket ges av ekvation (2) och ekvation (3) är Arrhenius ekvation för beräkning av hastighetskonstanten.

$$r = k * C_{org} * \left(\frac{P_{O_2}}{H}\right)^{0.38} \quad (2)$$

$k$  är hastighetskonstanten vars temperaturberoende ges av ekvation (3),  $P_{O_2}$  är partialtrycket av syre,  $H$  är Henrys konstant och  $C_{org}$  är koncentration av organiskt material i svartlutsflödet och definieras av ekvation (4).

$$k = k_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{R*T}\right) \quad (3)$$



# CHALMERS

Enligt Foussard m.fl. är koncentrationstermen i ekvation (2) uttryckt i total oxygen demand (TOD), detta förutsätter att temperaturen håller sig inom ett snävt intervall för att sambandet skall gälla. Våra modeller kan inte hållas inom detta intervall och därmed används den alternativa koncentrationsparametern som beskrivs i ekvation (4).

$$C_{org} = MF_{org} * \rho_{Bl} \quad (4)$$

$MF_{org}$  är massfraktion av organiskt material i svartluten och beräknas med ekvation (8) och  $\rho_{Bl}$  är densiteten hos svartluten vilken beskrivs enligt ekvation (5) [23].

$$\rho_{Bl} = \rho_{Bl_{298K}} * (1.008 - (0.237 * \frac{T-273}{1000} - 1.94 * (\frac{T-273}{1000})^2)) \quad (5)$$

Ekvation (5) visar hur svartlutens densitet beror både på temperatur och ett referensvärde vilket beräknas enligt ekvation (6) [23].

$$\rho_{Bl_{298K}} = 997 + 649 * MF_{tot} \quad (6)$$

Svartlutens referensvärde beror på den totala massfraktionen i svartluten vilken beräknas med ekvation (7) [23].

$$MF_{tot} = \frac{F_C + F_h + F_{in}}{F_{Bl}} \quad (7)$$

Den totala massfraktionen fasta ämnen beror på hur massflödena av kol och väte varierar. Enligt J. Gullichsen och C.J. Fogelholm [23] består den torra svartluten av ca 33 vikt-% kol och 3 vikt-% väte. Tillsammans antas de utgöra den organiska komponenten i svartluten. Övriga vikt-% i den torra svartluten anses bestå av inerta oorganiska ämnen.

$$MF_{org} = \frac{(F_C + F_h)}{F_{Bl}} \quad (8)$$

Massfraktionen av organiskt material beskrivs av flödet av kol och väte i svartluten. Koncentrationen av syre löst i svartluten beskrivs av partialtrycket av syre i gasfasen ( $P_{O_2}$ ) och Henrys konstant ( $H$ ). Genom att se svartluten som vatten kan Henrys konstant för vatten användas då svartluten anses innehålla en stor andel vatten. Andelen vatten varierar men har valts till 85 vikt-% i början av reaktorn då detta motsvarar en typisk vattenhalt för svartlut innan indunstning. Henrys konstant har ett temperaturberoende som uttrycks i ekvation (9) [24].

$$H = H_0 * \exp\left(-1700 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (9)$$

## 2.2.2 Reaktorbalanser

Eftersom oxidation av svartlut är en exoterm reaktion krävs det både mass- och värmebalanser för beskrivning av systemet. För att kunna beräkna dessa krävs termodynamiska parametrar som beskrivs i delkapitlet 2.2.3. De grundläggande mass- och värmebalanserna för en ideal tubreaktor beskrivs av ekvationerna (10) och (12) [25]. För att införa omsättningsgrad i ekvation (10) uttrycks  $F_C$  i form av inflöde till reaktorn och omsättningsgrad vilket resulterar i ekvation (11), vilken visar hur



# CHALMERS

omsättningen varierar med volymen. Samma omsättningsgrad antas gälla för det organiskt bundna vätslets oxidering till vatten.

$$dF_C = r * dV \quad (10)$$

$$\frac{dx}{dV} = -\frac{r}{F_{C0}} \quad (11)$$

$r$  är reaktionshastigheten,  $x$  är konversion och  $V$  är volym. Energibalansen har anpassats för att vara adiabatisk och integrera över volym. I ekvation (12) sätts referenstemperaturen till utloppstemperaturen för reaktorn vilket resulterar i att den andra summatermen förkortas bort och därefter erhålls ekvation (13), vilken visar hur temperaturen varierar med volymen.

$$\sum_i F_i * \int_{T_{ref}}^{T_{i0}} C_{pi} * dT - \sum_i F_i * \int_{T_{ref}}^T C_{pi} * dT - r * dV * (-\Delta H_R) = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{-r * (-\Delta H_R)}{\sum_i F_{i0} * C_{pi}(T_0)} \quad (13)$$

$C_p$  är värmekapacitet och definieras i ekvation (17) i avsnitt 2.2.3 och  $\Delta H_R$  är reaktionsentalpin.

Bildning av vattenånga är en påverkande faktor både för sammansättningen av svartluten samt för hur partialtrycket av syrgas varierar. En stor del av reaktionsvärmets kommer att användas för att bilda vattenånga vilket är önskvärt eftersom energin i ångan kan användas i andra delar av processen. Ångbildningen medför att ingen kylning av reaktorn blir nödvändig.

En ångbalans kan sättas upp som tar hänsyn till att det bildade värmets förångar vatten om fasjämvikt tillåter detta. Balansen baseras på ekvation (13) men istället för en ökande temperatur med volymen erhålls ett ökat flöde av ånga. Flödena med respektive värmekapaciteter ersätts med ångbildningsentalpin för vatten vid rådande tryck och ekvation (14) erhålls.

$$\frac{dF_S}{dV} = \frac{-r * (-\Delta H_R)}{\Delta H_{vap}} \quad (14)$$

Ekvation (13) och ekvation (14) används i modell 1 men ångbildningen beror endast av värmets från reaktionen och inte av värmets i flödet i ekvation (14). Därmed tas ej hänsyn till att ånga bildas från det inneboende värmets i flödet. Modell 1 kommer därför resultera i en konstant temperatur till dess att fasjämvikt uppnås. För att studera hur temperaturen skulle ändras i ett fasjämviktsstyrt system görs därför en modell 2. Modell 2 tar hänsyn till att skillnaden mellan rådande temperatur i reaktorn och jämviktstemperaturen vid rådande ångtryck gör att ånga bildas. Detta beskrivs som en ångbalans enligt ekvation (15).

$$dF_S = \frac{\sum F_{iut} * C_{pi} * (T - T_S)}{\Delta H_{vap}} \quad (15)$$

Ekvation (15) har ingen volymsdifferential då härledningen ej resulterade i detta. Kontroll av ångbildningen blir därmed nödvändig så att en skenande ångbildning inte bidrar till orimliga resultat.



# CHALMERS

Eftersom ångbildningen i detta fall påverkar temperaturen i värmebalansen måste denna integreras i ekvation (13). Resultatet blir ekvation (16). När fasjämvikt uppnås och gasfasen är mättad på ånga blir ångbildningen i ekvation (15) lika med noll och värmebalansen resulterar i ekvation (13). För att temperaturen inte ska nå jämvikt orealistiskt snabbt, införs en konstant mellan 0 och 1 som sätts framför ekvation (16). Konstanten styr hur nära fasjämvikt systemet kommer vid varje beräkningssteg.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{-r*(-\Delta H_R) - \Delta H_{vap} * dF_S}{\sum_i F_{i0} * C_{pi}(T_0)} \quad (16)$$

## 2.2.3 Termodynamik i reaktorn

De termodynamiska aspekter som beaktas i reaktormodellen var värmekapaciteter, värmevärde för svartlut samt ångbildningsentalpi och mättnadstemperaturer för vatten. De konstanta värden som användes finns listade i Bilaga 1.

Ungefärliga värmevärden för skandinaviskt trä finns att tillgå i Chemical Pulping [23] och dessa värmevärden anses vara relevanta för studien. Eftersom höga temperaturer förväntas i reaktorn är ett temperaturberoende hos värmekapaciteterna nödvändigt för att ge en mer reell simulering. Under känslighetsanalysen varierar tryck och inflödets temperatur vilket gör att en modell som tar hänsyn till detta på ett automatiskt sätt är önskvärd.

Vid beräkning av värmekapaciteterna för alla ämnen exklusive svartlut används ekvation (17), där endast temperaturberoendet beaktas vilket ges av Elliot och Lira [26]. Ursprungsekvationen är molbaserad och korrigeras genom att dividera med molmassan.

$$C_{pi0} = \frac{A_i + B_i * T_0 + C_i * T_0^2 + D_i * T_0^3}{M_i} \quad (17)$$

$A$ ,  $B$ ,  $C$  och  $D$  är konstanter och  $M_i$  är molmassa för respektive ämne.

Svartluts värmekapacitet hämtades från Chemical Pulping [23] och beskrivs i ekvation (18).

$$C_{pBl} = C_{pw} * (1 - MF_{tot}) + \left(1.675 + \frac{3.31 * T_0}{1000}\right) * MF_{tot} + \left(4.87 - 20 * \frac{T_0}{1000}\right) * (1 - MF_{tot}) * MF_{tot}^3 \quad (18)$$

$C_{pw}$  är värmekapaciteten för vatten.

## 2.2.4 Kontrollberäkning av utloppstemperatur

För att på ett enkelt sätt kontrollera att temperaturen ut ur reaktorn är rimlig användes en iterativ metod med ekvation (19) nedan.

$$F_{\text{ånnga}} = \frac{\Delta H_R * F_{org} + \sum F_{i0} * C_{pi} * T_{in} - \sum F_{iut} * C_{pi} * T_{ut}}{C_{p\text{ånnga}} * T_{ut} + \Delta H_{vap}} \quad (19)$$

Genom att gissa temperaturen ut ur reaktorn kunde ångflödet beräknas vilket gav partialtrycket av ånga enligt ekvation (20).



# CHALMERS

$$P_{\text{ånga}} = \frac{F_{\text{ånga}}}{F_{\text{CO}_2} + F_{\text{ånga}} + F_{\text{N}_2}} * P_{\text{tot}} \quad (20)$$

Partialtrycket kunde sedan jämföras med de tabellerade partialtrycken i Data & Diagram [27] och iterationen kunde avbrytas när partialtrycket stämde väl överens med värdena i tabellen.

## 2.2.5 Modellantaganden

I modellen används parametrar som förutsätter att inre och yttremasstransportmotstånd samt axiell dispersion kan försummas. Foussards hastighetskonstant [22] togs fram under förhållanden då hög omblandning gjorde att transportmotstånden och den axiella dispersionen ej hade någon inverkan, det vill säga att reaktionen endast var kinetikstyrd. Det antas alltså att reaktionen i vätskefasen är långsam jämfört med masstransporten till vätskefasen. Därmed är det troligt att Foussards hastighetsuttryck kan användas. Nedan beskrivs de motstånd och flödesfenomen som behöver försummas för att reaktionen skall vara kinetikstyrd.

### 2.2.5.1 Axiell dispersion

Den axiella dispersionen kan antas vara försumbar då Peclets tal blir stort. Peclets tal är omvänt proportionellt mot massdiffusionskonstanten då flödes hastigheten i reaktorn är konstant [28]. Genom att visa att Peclets tal är  $\gg 1$  genom reaktorn anses antagandet om försumbar axiell dispersion genom reaktorn vara godtagbart. Försummandet av den axiella dispersionen motiverar även antagandet om ideal pluggflödesreaktor. För fullständig härledning av antagandet och diskussion se bilaga 2.

### 2.2.5.2 Inre och yttre masstransportmotstånd

Den totala reaktionshastigheten beror på inre- och yttre masstransportmotstånd mellan gasbubblan och vätskan samt den kemiska reaktionens hastighet. Det är viktigt att etablera vilken av dessa processer som är hastighetsbegränsande. Den yttre masstransporten sker då gas i bubblan diffunderar genom vätskebulken till det organiska ämnet där reaktionen sker. Denna masstransport är proportionell mot flera faktorer enligt A. Lyngfelt och B. Leckner [29]. Exempelvis diffusionskonstanten som diskuterades i avsnitt 2.2.4.1, lösligheten av gasen vilken ges av Henrys konstant som är temperaturberoende och koncentrationskillnaden av syre i gasfasen och i vätskan.

Den inre masstransporten är även den beroende av olika faktorer. Till dessa hör kontaktytan mellan gasen och det organiska materialet, diffusionen genom filmen runt antingen bubblan eller det organiska materialet samt vilken hastighet reaktionen har vid ytan. Alltså om den är snabb så att reaktion sker redan vid ytan eller om den är långsam. I fallet med den snabba reaktionen kommer även det organiska materialets diffusion att påverka [29].

Det yttre masstransportmotståndet kan med resonemanget att diffusionskonstanten är liten försummas, vilket gör att den inte påverkar reaktionshastigheten. Det inre masstransportmotståndet är komplicerat att beskriva då det organiska materialet är en blandning av flera ämnen. Exempelvis består lignin av polymerer vilket gör att dessa molekyler diffunderar långsamt. Detta gör att diffusionen av gasen borde vara det som styr om det inre masstransportmotståndet beaktas. Vid diffusion genom polymerer som lignin och genom att studera en bubbla, kan approximationen att se diffusionen genom filmen som diffusion genom bulken anses godtagbar.



# CHALMERS

Gasens yta kan optimeras genom att maximera kontaktytan (små bubblor) med antingen en form av omrörning eller turbulent flöde. Detta ger att den inre transporten inte blir hastighetsbegränsande för reaktionen utan den blir reaktionsstyrd.

### 2.2.5.3 Motivering av utflöde ur reaktorn

Våtoxideringsreaktorn som studerades i Burnie hade en gasström och en vätskeström i utloppet. Dessa utflöden separerades redan vid utloppet från reaktorn [10]. I studiens modeller görs valet att frångå Burnies typ av reaktorutflöde, detta på grund av att Burnies anläggning inte hade till uppgift att separera och ta tillvara på koldioxiden som bildades i systemet.

Vid de höga tryck som råder i reaktorn (ca 20 MPa) är både syrgas, koldioxid samt kvävgas i superkritiskt tillstånd [30],[31],[32]. Detta ger att vid den jämvikt som råder i reaktorn kommer det att finnas koldioxid, syrgas samt vid luftmodeller även kvävgas löst i den vätskeström som lämnar reaktorn. Anläggningen som modelleras i detta arbete skall avskilja och lagra koldioxid till minsta kostnad, detta gör att förluster av koldioxid måste minimeras, alltså om modellering skett enligt reaktorn i Burnie hade även separation av de tre gaserna fått ske i både vätskeströmmen och gasströmmen vilket leder till dubbla avskiljningsenheter. Genom att behålla gaserna och vätskan i en gemensam utloppsström från reaktorn blir separationsenheterna färre, dock kan de bli större då flödet består av både gas och vätska. Större enheter blir ändå mindre kostsamt än att bygga dubbla enheter i en del av processen. Termodynamiskt bör skillnaden vara marginell, dock har detta ej undersökts.

## 2.3 Processutformning: övriga enheter

Den andra delen av arbetet var att utforma en integrerad process. Förutom reaktorn krävs det flera olika enheter i processen, så som separationsutrustning, värmeväxlare och turbomaskiner. Den grundläggande teorin för de enskilda enheterna förklaras nedan.

### 2.3.1 Flash och destillationstorn

En flash är en en-stegs separationsenhet i vilken jämvikt mellan två faser uppstår och separation mellan gasfasen och vätskefasen kan ske. Separationsfaktorn  $\alpha$  vid ett två-fasssystem bestående av vätska och gas är den relativa flyktigheten [33]. Då ämnena som skall separeras kan delas in i en del med låg relativ flyktighet och en med hög relativ flyktighet definieras  $\alpha$  enligt:

$$\alpha = \frac{K_j}{K_i} \quad (21)$$

En separationsfaktor på 10000 ger en nära perfekt separation [33]. Detta ger att nämnaren i ekvation (21) skall ha ett lågt värde medan täljaren har ett högt värde. För destillationstorn är principerna desamma men separationen sker dock i flera steg. Vätskefasen ut ur reaktorn består av vatten, oreagerat organiskt material och kokkemikalier (bl.a. natriumhydroxid) och i gasfasen finns koldioxid, syrgas och vattenånga. Ligninet och kokkemikalierna har avsevärt lägre flyktighet än koldioxiden och syrgasen [34], [35], [36], vilket gör det till ett fördelaktigt separationssteg. Då det är svårt att hitta data för lignin och kokkemikalier bryts dessa ned i pseudo-komponenter vid modellering, vilket är tillvägagångssättet enligt Perry's Chemical Engineer's Handbook [37]. I de senare stegen i processen används flashar och destillationstorn för att separera kvarvarande komponenter, där den sista avskiljningen mellan koldioxid och syre är den svåraste, detta på grund av liknande ångtryck.



# CHALMERS

## 2.3.2 Pump och kompressor

En pump eller kompressor används för att transportera en fluid från ett ställe till en annan i en process samt att höja trycket, kompressor används då fluiden är i gas medan pump används då fluiden är i vätskefas.

Båda enheterna kräver energi för att arbeta, då kompressorn arbetar med en gas vilken har högre kompressibilitet krävs mer arbete för att höja trycket samt transportera gasen. Alltså kommer pumpen, vilken arbetar med en inkompressibel fluid, kräva mindre arbete för den tryckhöjning den skall ge. En stor tryckökning kommer att behövas för svartluten vilket sätter krav på vilken typ av pump som används. Centrifugalpump är en typ av pump vilken passar bra då den har en låg inköpskostnad, kräver liten yta, kan hantera både små och stora flöden samt kan höja trycket på fluiden upp till 48 MPa [38].

Precis som för en pump gäller även för en kompressor att energin som ges till enheten är större än den som ges till fluiden och detta på grund av liknande anledningar, friktion och värmeförluster. Då trycket på gasen höjs kommer även temperaturen att höjas, detta då en tryckhöjning är proportionell mot temperaturen vid konstant volym även vid en adiabatisk tryckhöjning.

## 2.3.3 Värmeväxlare

För att överföra värmeenergi från en fluid till en annan kan värmeväxlare användas. Även kondensatorer är en typ av värmeväxlare men med skillnaden att i en kondensator sker energiöverföringen i kondenseringen, det vill säga fasförändring, medan i en "vanlig" värmeväxlare sker endast temperaturförändring av fluiderna.

Genom att utnyttja värmets i fluider i processen kan en kostnadsbesparing ske då extern värme eller kylning inte behöver köpas in. Då vatten finns i systemet sätter det krav på materialet i processutrustningen att vara motståndskraftigt mot korrosion, vilket motiverar materialvalet till rostfritt stål [39]. Värmeväxlare är känsliga för så kallad "fouling", att det bildas beläggningar vilka påverkar både värmeöverföringen samt tryckfallet. Detta ställer krav på vilken typ av värmeväxlare som kan användas i processen samt vilka komponenter som kan finnas i strömmarna. En effektiv värmeväxlare är av vikt för möjligheten att få ut maximal mängd ånga och därmed arbete för ångcykeln.

## 2.3.4 Turbin

Turbin är en enhet som används för att utvinna mekaniskt arbete då trycket sänks. Större trycksänkning och högre flöde ger mer arbete. Den utvunna energin av turbinen kan användas för att driva övriga enheter i processen. Under processen då trycket sänks kommer även temperaturen att minska. För att kunna föra en ström genom en turbin behöver fasen på denna vara i gas både in och ur enheten eftersom kondenserade droppar kan skada turbinbladen. För att ha gas i både in- och utflödet krävs oftast hög temperatur på fluiden.

## 2.3.5 Adsorber

Adsorberna i detta fall har som syfte att avlägsna små vattenmängder från koldioxidströmmen. Adsorberutrustningen består utav två kärl, i den ena sker inflödet av våt gas. Där adsorberas vattnet från gasen till adsorbenten, oftast bestående av ett fast material, ett exempel på detta är en bädd av



# CHALMERS

aktivt kol. Det andra kärlet regenereras adsorbenten vilket gör att den går att användas igen. Kärnen växelverkar med varandra och ger en torr gas som utflöde [40].

## 2.4 Omhändertagande av kokkemikalierna

Kokkemikalierna som finns kvar i den oxiderade svartluten är av intresse att återvinna av ekonomiska och miljömässiga skäl. Enligt K. Maddern, som undersöker anläggningen i Burnie, är de huvudsakliga restkomponenterna i den oxiderade svartluten natriumkarbonat och bikarbonat. Praktisk erfarenhet från anläggningen i Burnie visar att restprodukter och inerta ämnen efter rening kan skickas direkt till en rekausticeringsprocess för återvinning av kokkemikalier [10]. Våtoxideration med syre bör minska mängden organiska ämnen i den oxiderade luten men mängden och sammansättningen av kokkemikalier bör inte påverkas nämnbart.

## 3. Kostnadsberäkning

Då det i dagsläget inte finns några befintliga anläggningar där WOO används är det inte framtaget några kostnader för denna process. Det är dock av stort intresse att ta fram en ekonomisk aspekt av processen för att avgöra om det är gynnsamt vid byggande av ny process eller vid kapacitetsökning hos befintliga sodapannor. Det är även viktigt att jämföra denna metod med andra metoder för koldioxidavskiljning vid massabruk. För att få fram en total kostnad av processen krävs att investeringskostnad för samtliga enheter tas fram. En annan viktig aspekt att ta hänsyn till, som avgör om WOO-processen är gynnsam, är möjlighet att erhålla ett överskott av värme eller el, som kan användas vid massabruket eller exporteras. Detta har analyserats i processmodellen. Nedan följer en redovisning av den egna processens investeringskostnader samt investeringskostnader för sodapanna, indunstare samt sodapanna kombinerad med post-combustion. Kostnaden för våtoxiderationsprocessen samt de jämförda processerna skalas mot det flöde som våtoxiderationsreaktorn får i avsnitt 5.1.

### 3.1 Reaktor

Investeringskostnaden för reaktorn beräknades med den generella formeln för kostnad av processutrustning. Denna visas i ekvation (22) och ges i USD [41]. Kostnaden inkluderar endast inköpskostnad och tar därmed inte hänsyn till installationskostnad, leverans, rörelsekapital m.m. Reaktorn kan ses som en "Shell and Tube" värmeväxlare då den i stort sett består av ett trycksatt rör. Därmed beskrivs baskostnaden av reaktorn med ekvation (24) som gäller för "Fixed Head" värmeväxlare som är en typ av "Shell and Tube".

$$\text{Totalkostnad} = \left( \frac{I_{nu}}{I_{då}} \right) * C_t \quad (22)$$

Där  $I_{nu}$  är index för nuvarande år,  $I_{då}$  är index vid den tidpunkt då kostnadsdata hämtas och  $C_t$  är kapitalkostnaden och ges av ekvation (23).

$$C_t = F_{k_p} * F_{k_M} * F_{k_L} * C_k \quad (23)$$

$F_{k_p}$  är kostnad baserad på trycket och ges av ekvation (25),  $F_{k_M}$  är bidraget till totalkostnaden baserat på materialvalet och ges av ekvation (26), längdfaktorn  $F_{k_L}$  är lika med 1 för tuber längre än 20 fot vilket gäller i denna studie och  $C_k$  är baskostnaden och ges av ekvation (24)



# CHALMERS

$$Ck = \exp(11.0545 * 0.9228 * \ln(A) + 0.09861 * \ln(A)^2) \quad (24)$$

$$Fk_P = 0.9803 + 0.018 * \left(\frac{P}{100}\right) + 0.0017 * \left(\frac{P}{100}\right)^2 \quad (25)$$

Denna korrelation gäller egentligen endast upp till 138 bar men anses vara tillräckligt korrekt för det tryck som är i reaktorn.

$$Fk_M = a + \left(\frac{A}{100}\right)^b \quad (26)$$

$a$  och  $b$  är konstanter beroende på materialval.

### 3.2 Övriga enheter i processen

Beräkning av övriga processenheter som flashar, destillationstorn m.fl. gjordes genom att använda kostnadsgrafer och ekvationer från Coulson & Richardson [42]. Avläsning av graferna förenklades genom att approximera kurvorna till räta linjer och göra kostnadsberäkningarna i Matlab. Vid beräkning av kompressor, pump och turbin används ekvation (27) [42].

$$C_e = C_c * S^n \quad (27)$$

$C_e$  är kostnaden för enheten,  $S$  är dimensioneringsparameter och  $C_c$  är kostnadskonstant.

#### 3.2.1 Kostnad av adsorber

Adsorbern approximeras som en förvaringstank gjord av rostfritt stål då strömmen in i adsorbern innehåller vatten. Storleken på de två kärnen tas fram med hjälp av Aspen Plus. Med hjälp av en kostnad mot kapacitets- graf uppskattas kostnaden vilket räknas om till dagens valuta med indexkorrigering [43].

### 3.3 Sodapanna och indunstare

Då processen som undersöks är tänkt att ersätta sodapannan samt indunstare i ett massabruk, är det viktigt att jämföra kostnader för dessa enheter med kostnader för våtoxideration. Kostnaden för en sodapanna varierar med storlek på bruket då den är dimensionerad för ett visst flöde, så en rimlig kostnadsjämförelse kan göras med avseende på kostnad per ton producerat massa. I en rapport av Lennart Delin m.fl från 2005 [44] studeras ett massabruk med ett torrflöde av svartlut på 23 kg s<sup>-1</sup> där investeringskostnader för samtliga enheter år 2004 finns listade, dessa kostnader används sedan som jämförelse för att fastställa lönsamheten med WOO-processen. För att beräkna om dessa kostnader till dagens valutavärde används ekvation (28) [45].

$$C_n = C_m * \frac{I_n}{I_m} \quad (28)$$

$C_n$  och  $C_m$  är kostnaden år  $n$  och  $m$  respektive och  $I_n$  och  $I_m$  så kallat chemical engineering plant cost index (CEPCI) för år  $n$  respektive  $m$ , alltså ett kostnadsindex som tar hänsyn till variationer i materialkostnader och inflation [45]. De beräknade kostnaderna redovisas i tabell 3.



# CHALMERS

Tabell 3 Kostnadsindex för år 2004 och 2015, kostnader för sodapanna och indunstare år 2004 samt motsvarande kostnader år 2015.

	Index 2004 [46]	Index 2015 [47]	Kostnad 2004 [MSEK] [44]	Kostnad 2015 [MSEK] [44]
Sodapanna	444,2	537,1	550	660,6
Indunstare	444,2	537,1	300	362,7

Med ekvation (29) [48] omarbetades den totala kostnaden för sodapannan år 2015 från tabell 3. Detta görs mot den kapacitet som presenteras för syrgasfallet i resultatet.

$$\frac{\text{kostnad}_2}{\text{kostnad}_1} = \left( \frac{\text{kapacitet}_2}{\text{kapacitet}_1} \right)^Q \quad (29)$$

$Q$  är en konstant med värdet 0,6.

### 3.4 Sodapanna med Post-combustion

Investeringskostnad för en post-combustion anläggning till en redan befintlig sodapanna kunde beräknas från kostnad given för en annan mängd avskild koldioxid [49]. Mängden avskild koldioxid hos anläggningen i studien var inte given men kunde beräknas från given totalkostnad (MSEK/år) och given avskiljningskostnad (sek/tCO<sub>2</sub>) där kvoten av totalkostnad och avskiljningskostnad ger mängd avskild koldioxid (1000 tCO<sub>2</sub>/år). För att beräkna en ungefärlig kostnad för en post-combustion anläggning med samma mängd avskild koldioxid som i denna studie används ekvation (29).

### 3.5 Syrgasproduktion

Från Clarkson University hämtas ekvation (30) av William R. Wilcox [50] vilken beskriver investeringskostnaden för en syrgasanläggning baserat på dess produktion. Referenskapaciteten på 1000 Short Tons per Day vilket motsvarar 10,5 kg s<sup>-1</sup> är nära den kapacitet som behövs i den modellerade processen.

$$\text{Investeringskostnad} = Z * \left( \frac{F_{O_2}}{10,5} \right)^{0,6} \quad (30)$$

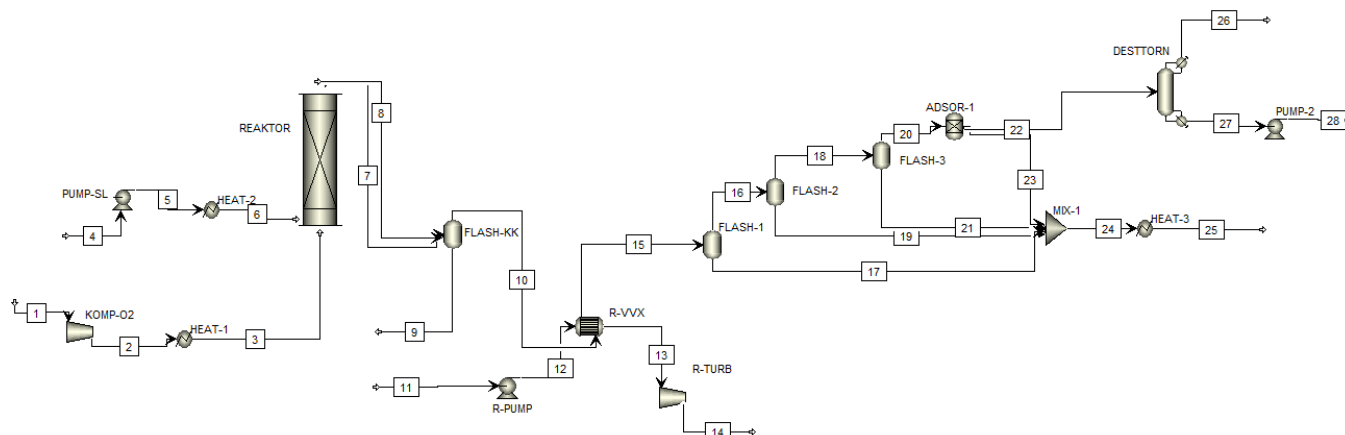
$Z$  är kostnaden i USD på 26500000 för referenskapaciteten 10,5 kg s<sup>-1</sup> och  $F_{O_2}$  är inflödet av syrgas till den modellerade processen. Ekvation (30) ger kostnaden för syrgasanläggningen. Med ekvation (28) korrigeras kostnaden med index från tabell 3 och räknas sedan om från USD till SEK.

## 4. Genomförande

Genomförandet bestod av modellering i Aspen Plus och Matlab. Reaktorn modellerades i Matlab med användandet av kinetiken som beskrevs ovan. Med utgångspunkt i anläggningen vid Burnie, testades vad som skulle hända om luft ersattes med syre. Utflöden från en optimerad reaktor infördes i processmodellen där hela den termiska processen studerades med hjälp av Aspen Plus. I detta kapitel kommer modelleringen av processen att beskrivas. En pinch-point analys gjordes även av processen vilken kommer att beskrivas i denna del. Figur 1 visar hela processen med alla flöden och enheter.



# CHALMERS

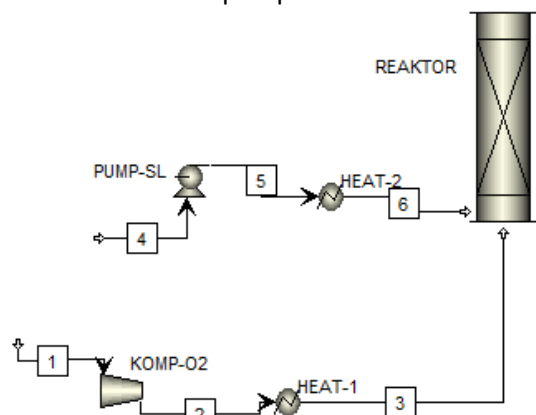


Figur 1. Hela processchemat från komprimering av syre till avskild koldioxid.

I bilaga 6 redovisas flöden, sammansättningar, tryck och temperaturer i processen.

## 4.1 Processutrustning före reaktorn

Syrgas och svartlut kommer in separat i processen med givna tryck och temperaturer [51], [40]. Trycket höjs i de båda fluiderna med hjälp av en kompressor/pump vilket visas i figur 2. Värmeväxling sker på de båda fluiderna så önskad temperatur uppnås vid reaktorns inflöde, se flöde 3 och 6 i figur 2. Svartlutflödet och förbränningsgasen blandas först i reaktorn för att ingen oönskad reaktion ska ske innan reaktorn. Fluiderna transporteras in till reaktorn där syrgasen fördelas och bubblas in medan svartluten pumpas in.



Figur 2. Flöden och enheter innan reaktorn.

## 4.2 Reaktormodell

Utgångspunkt för reaktormodelleringen var en studie gjord av K. Maddern på en fungerande våtoxiderationsanläggning i Burnie. Referensfallet skapades genom att korrigera Arrheniuskonstanten tills omsättningsgraden blev liknande den omsättningsgrad som beskrivs av K. Maddern från Burnie [10]. Denna studie gav en uppfattning om hur design och förhållanden för reaktorn kunde väljas. I modellen skapades en ideal tubreaktor som önskades visa hur omsättningen med avseende på kol, se ekvation (11), temperatur och ångbildning varierar genom reaktorn. Då data och ekvationer inhämtats skapades modellen i Matlab och anpassades för att ge värden motsvarande den verkliga reaktorn som nämnts i avsnitt 2.2. Därefter optimerades reaktorn med avseende på flödet, d.v.s.



# CHALMERS

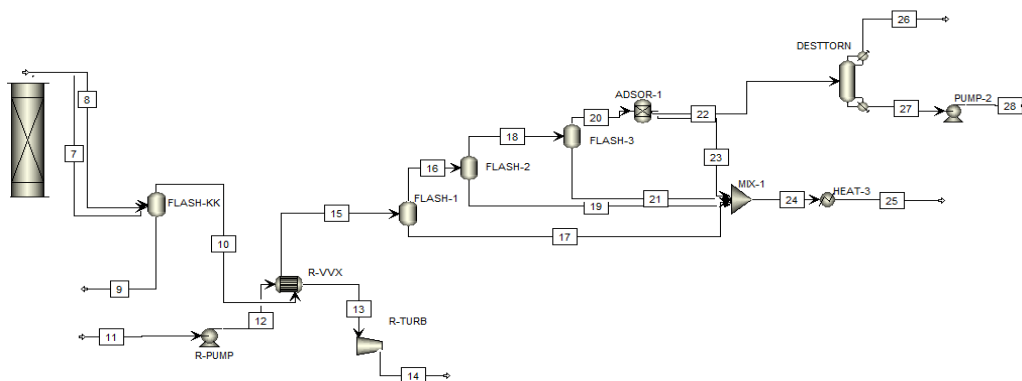
flödet av svartlut höjdes tills omsättningsgraden blev ca 98 % vilket anses optimalt. Därmed fås en bild av vilka svartlutsflöden en verklig reaktor skulle kunna processa om luft ersattes med syrgas.

Inledningsvis gjordes en litteraturundersökning för att hitta relevanta ekvationer, parametrar och data från andra experimentella undersökningar då egna undersökningar inte kunde göras. De litterära undersökningarna gav att enhetsbasen för modellen borde vara massa [kg] eftersom svartlut skulle bli alltför komplex att definiera på molbasis. Detta gav även ett sätt att se hur väl modellen fungerade då det totala massflödet genom reaktorn skall vara konstant enligt lagen om massans bevarande.

Sedan skapades en fasjämviktsstyrd reaktormodell då fasjämvikt inte uppnåddes i referensfallet. Temperaturen ur modell 1 var därmed konstant genom reaktorn för fallet med luft. En modell utformades därför där fasjämvikt uppnåddes för både luft och syrgas, denna modell kallas modell 2. För att kontrollera att utloppstemperaturen ur modell 2 var rimlig gjordes de iterativa beräkningar som beskrivs i avsnitt 2.2.4. De parametrar som användes i dessa beräkningar hämtades som medelvärden från beräkningarna i modell 1.

## 4.3 Efter reaktorn

Figur 3 visar flöden och enheter som finns efter reaktorn. Stegen efter reaktorn är uppdelade i fyra delar: separation av kokkemikalier och organiska ämnen, produktion av el och mottrycksånga, separation av vatten och separation av syrgas. Dessa fyra delar beskriver hur arbetet har gått tillväga efter reaktorn. Under arbetets gång testades och jämfördes ett annat fall för separationen av syrgas från koldioxidströmmen. Här används två flashar istället för destillationstornet. På grund av att den önskade renheten inte kunde uppnås för fallet med flashar valdes processutformning enligt figur 3, se tabell 5.



Figur 3. Flöden och enheter efter reaktorn

### 4.3.1 Separation av kokkemikalier och organiska ämnen

Strömmen från WOO-reaktorn (vilket är modellerat i Aspen Plus som två strömmar) ut ur reaktorn går in i en flash där kokkemikalier och oreagerade organiska ämnen tas ut i botten löst i vatten. Ut ur toppen tas överskottssyre, bildad koldioxid och vattenånga. Denna separation sker så tidigt som möjligt i processen för att undvika korrosion och fouling på grund av kokkemikalierna. Kokkemikalierna och de organiska ämnena har lågt ångtryck vilket gör att separationen blir fullständig. Trycket sänks kraftigt för att få maximalt med vatten ur toppen för att bevara maximal mängd energi i flödet för senare värmeväxling.



# CHALMERS

## 4.3.2 Produktion av el och mottrycksånga

Det varma toppflödet från flashen där separation av kokkemikalier och organiska ämnen sker värmväxlas med en kall vattenström för att sedan gå vidare mot senare separationer. Den kalla matarvattenströmmen tas in i processen och pumpas upp till ett högre tryck och får en temperaturökning i värmväxlaren vilket gör att överhettad högtrycksånga bildas. Ångan som bildas går genom en turbin där det bildas tillräckligt mycket el för att täcka processens elbehov. Efter turbinen bildas mottrycksånga som går ut ur processen för annan användning inom bruket.

## 4.3.3 Separation av vatten

Det nedkylda utflödet från värmväxlaren fortsätter till flasharna för att separera bort vattnet från koldioxiden och kvarvarande syre. Fullständig separation av vattnet är svår vid rådande tryck och temperatur, vilket gör att flera flashar kommer att behöva användas. Strömmen vill behållas vid så högt tryck som möjligt då lagringen av koldioxid kräver högt tryck. Då en god separation vill erhållas är det en avvägning mellan att behålla ett högre tryck mot att få en bra separation.

I första flashen höjs temperaturen med hjälp av en värmväxlare och trycket justeras för att få bästa möjliga separation. Vätskeströmmen ut ur första flashen innehållande främst vatten går ut i botten, resten tas ut i toppen och går vidare till nästa flash. I andra flashen sänks temperaturen för att kunna separera bort mer vatten vilket sedan går ut i vätskeströmmen. I tredje flashen sänks temperaturen ytterligare och gasflödet ut ur denna fortsätter in i en adsorber.

Adsorberna är en dubbelverkande enhet som arbetar växelvis där flödet körs genom den första adsorbern medan den andra regenereras. Adsorberna används för att ta bort det sista vattnet då inget vatten får finnas i strömmen vid transport och lagring av koldioxid [52]. Efter adsorberna är det en ren gasström innehållande syrgas och koldioxid som fortsätter in i destillationstornet [53].

Bottenströmmarna innehållande vatten från de tre flasharna och adsorberna är vid hög temperatur och värmväxlas vilket gör att energin kan användas på andra ställen i processen.

## 4.3.4 Separation av syrgas

Gasflödet innehållande syrgas och koldioxid ut från adsorberna kyls kraftigt för att sedan gå in i ett destillationstorn. Ur bottenflödet på destillationstornet kommer ren koldioxid som vätska, ur toppflödet tas syrgas och medföljande koldioxid. Koldioxid och syrgas har liknande ångtryck vilket gör det till den svåraste separationen i processen och är anledningen till att denna separation görs sist. Det är viktigt att koldioxiden har hög renhet då den sedan ska komprimeras, transporteras och lagras [54], [52]. För att nå den önskade höga renheten på koldioxidströmmen måste ett destillationstorn användas istället för flashar.

## 4.4 Pinch-point analys

För att undersöka om det finns värme överflödigt i processen eller var det behövs tillsättas värme gjordes en pinch-point analys för att göra processen så energieffektiv som möjligt. Pinch-point analysen gjordes med hjälp av ett tillägsprogram i Excel. Analysen gjordes för att se om extern värmning och/eller kylning skulle behöva tilläggas. Placering av värmväxlare undersöktes inte då detta skulle bli för omfattande. Temperaturförändringen i varje ström, dess massflöde och värmekapacitet och energin för ändringen matades in i programmet. Resultaten kan illustreras i en



# CHALMERS

temperatur mot energi graf och värden för minsta möjliga externa värmning/kylning och en pinch temperatur kan utläsas ur denna [55].

## 4.5 Antaganden för Aspen Plus-modellering

Aspen Plus är ett modelleringsprogram som hjälper till att modellera processer med hjälp av termodynamisk data och tillståndsekvationer. NRTL är en tillståndsekvation som antas kunna användas för detta icke-ideala fall. Detta antagande grundas på att det finns polära ämnen i systemet och både gas- och vätskefaser existerar [56]. Pumpar, kompressorer och turbiner antas ha en verkningsgrad på 0,9 för att få ett mer verklighetstroget resultat.

Då komponenten svartlut inte finns i Aspen Plus antogs svartlut bestå av rent kol och vatten för att göra modelleringen möjlig. Förhållandet mellan vätska och kol antogs vara 79 mol% vatten och 21 mol% kol [57]. Adsorberna finns ej som enhet i Aspen Plus därför approximeras den med en splitter. Eftersom 100 % av vattnet antas kunna separeras med adsorberna bör denna approximation vara rimlig [40].

Reaktorn simuleras i Matlab, från denna modellering fås värdena på utströmmen från reaktorn. De givna värdena läggs in som utströmmar från reaktorn i Aspen plus vilket ström 7 och 8 visar i figur 3. Detta betyder att bildad reaktionsenergi inte tas hänsyn till vid fasbestämning. För att få ämnena i rätt faser görs en gas- och en vätskeström från reaktorn. Efter reaktorn slås strömmarna ihop i flashen för kokkemikalier.

## 5. Resultat

Nedan visas de resultat som erhållits från reaktormodelleringen, övrig processmodellering och ekonomiska data i form av tabeller och figurer. Dessa resultat kommer diskuteras och blir grunden för slutsatsen.

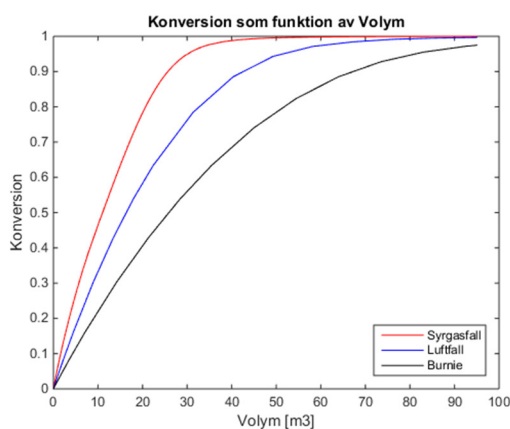
### 5.1 Reaktor

I modell 1 simulerades tre fall, det ena med ren syrgas, det andra med luft och ett referensfall med korrigerad Arrheniuskonstant som skall efterlikna reaktorn i Burnie. Luft- och syrgasfallen har okorrigerad Arrheniuskonstant. I tabell 1 i bilaga 4 syns det att simuleringen med syrgas ger en bättre omsättningsgrad, ger en högre temperatur samt lägre andel syre i utflödet från reaktorn. Två flöden användes vid simuleringen, det ena motsvarar referensfallet på  $13,725 \text{ kg s}^{-1}$  och andra flödet, på  $35,725 \text{ kg s}^{-1}$ , motsvarar reaktorns maximala kapacitet vid bibehållen omsättningsgrad. Detta visas även i figurerna 4-5.

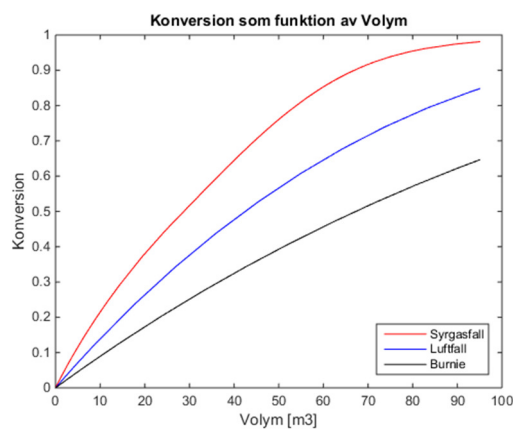
Figur 4 visar hur omsättningsgraden med avseende på organisk komponent varierar med reaktorvolymen för de tre olika fallen i modell 1. Det är då tydligt att vid en jämförelse av syrgasfallet med referensfallet är det syrgasfallet som ger högst omsättningsgrad för alla volymer.



# CHALMERS

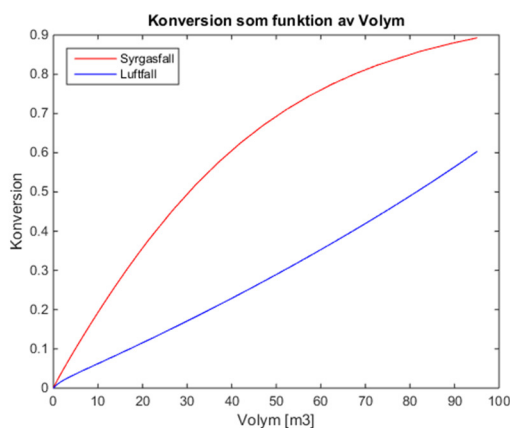


Figur 4. Omsättningsgrad med avseende på organisk komponent som funktion av volym med svartlutsfödet  $13,725 \text{ kg s}^{-1}$  för modell 1.



Figur 5. Omsättningsgrad med avseende på organisk komponent som funktion av volym med svartlutsfödet  $35,725 \text{ kg s}^{-1}$  för modell 1.

Figur 5 visar samma modellering som figur 4 men med det högre flödet av svartlut. I denna figur syns det en tydligare skillnad i omsättningsgrad mellan fallen vid slutet av reaktorn. Figur 6 visar hur omsättningsgraden med avseende på organisk komponent varierar med reaktorvolymen för luft- och syrgasfallet i modell 2. Denna bild visar att omsättningsgraden för syrgasfallen i de två modellerna blir marginell. Skillnaden för luftfallen blir större, detta beror på en kraftig temperatursänkning i början av reaktorn och visas i figur 8. Referensfallet har tagits bort från modell 2 då skillnaden blir identisk med den som visas i luftfallet.

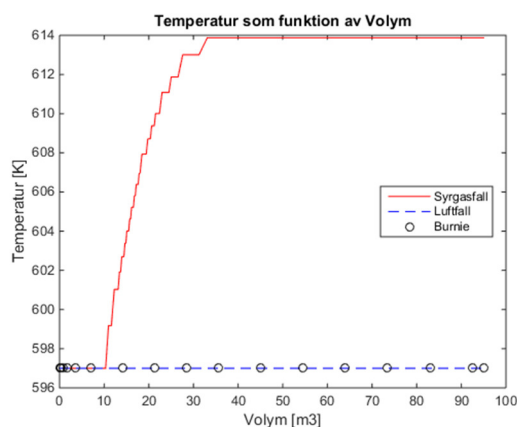


Figur 6: Omsättningsgrad som funktion av reaktorvolym med syrgas och referensfall. Flöde:  $35,725 \text{ kg s}^{-1}$ .

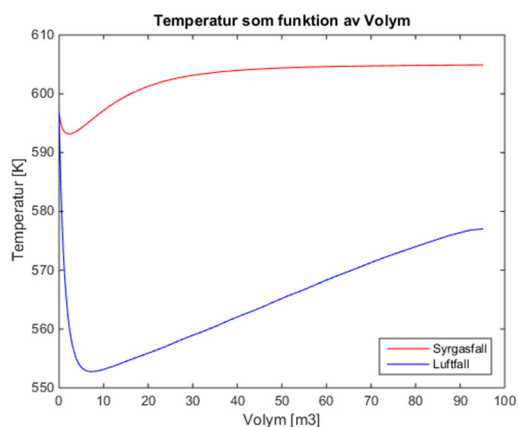
Figur 7 visar hur temperaturen varierar med reaktorvolymen i modell 1, eftersom temperaturen är konstant för luftfallen tyder det på att dessa fall ej når fasjämvikt. Figur 8 visar hur temperaturprofilen ser ut med modell 2, detta förklarar den lägre omsättningsgraden som visas i figur 6.



# CHALMERS



Figur 7. Temperatur som funktion av reaktorvolym med svartlutsflödet  $13,725 \text{ kg s}^{-1}$  för modell 1.



Figur 8: Temperatur som funktion av reaktorvolym med syrgas och referensfall för modell 2. Flöde:  $13,725 \text{ kg s}^{-1}$ .

Med ekvationerna (19-20) i avsnitt 2.2.4 beräknades utloppstemperaturen analytiskt för luftfallet till 587 K och för syrgasfallet till 622 K.

En känslighetsanalys gjordes genom att variera en del variabler som påverkar resultatet. De variabler som varierades är tryck, inloppstemperatur och syreöverskottet. Konversionen ansågs mest intressant och är det som redovisas, för figurer se bilaga 3.

## 5.2 Övrig process

Inflödet av syrgas och svartlut är  $9,4 \text{ kg s}^{-1}$  respektive  $35,7 \text{ kg s}^{-1}$ . Svartlutsflödet bestämdes från modelleringen av reaktorn, där det visade sig att reaktorn vid Burnie skulle kunna ha denna kapacitet med användandet av syre. Den vätskeformiga produktströmmen ut ur hela WOO processen innehåller koldioxid och syre med en molandel  $\text{O}_2$  på 0,006 ppm. Detta flöde är  $8,6 \text{ kg s}^{-1}$  med ett tryck av 80 bar, se bilaga 6. Av bildad koldioxid i reaktorn fås 88,6 mol % i produktströmmen som blir avskiljningsgraden. Energieffektiviteten i processen tas hänsyn till både med avseende på el och värme. Med hjälp av turbinen bildas tillräckligt mycket el för att täcka processens elbehov, se tabell 4. Då elbehovet är täckt används utflödet från turbinen som mottrycksånga vid 3,5 bar och  $186,4 \text{ }^\circ\text{C}$  vilket kan användas inom bruket.

Tabell 4. Visar hur mycket arbete de olika enheterna kräver/ger

Enhet	Arbete [MW]
Pump – svartlut	0,95
Pump – mottrycksånga	0,04
Pump - lagring av $\text{CO}_2$	0,096
Kompressor –syrgas	5,39
Turbin – el/ånga	-6,56
Totalt	-0,079

I tabell 5 redovisas valet av processutformning där den valda processen jämförs med ett fall där två flashar användes istället för destillationstornet.



# CHALMERS

Tabell 5. Redovisning för valet av processutformning

Modell	Molandel koldioxid produktström	Molandel syrgas produktström	Molandel vatten produktström	Avskiljningsgrad koldioxid
Tre flashar för vatten+adsorber Destillationstorn för syrgasen	~1	$6 \cdot 10^{-9}$	-	0,886
Tre flashar för vatten+adsorber Två flashar för syrgasen	0,99	0,01	-	0,8995

För att göra processen energieffektiv med avseende på värme gjordes en pinch-point analys och resultaten från denna redovisas i tabell 6 och figur 9. Tabell 6 visar minsta externa värmebehov/kylbehov som krävs för att driva processen.

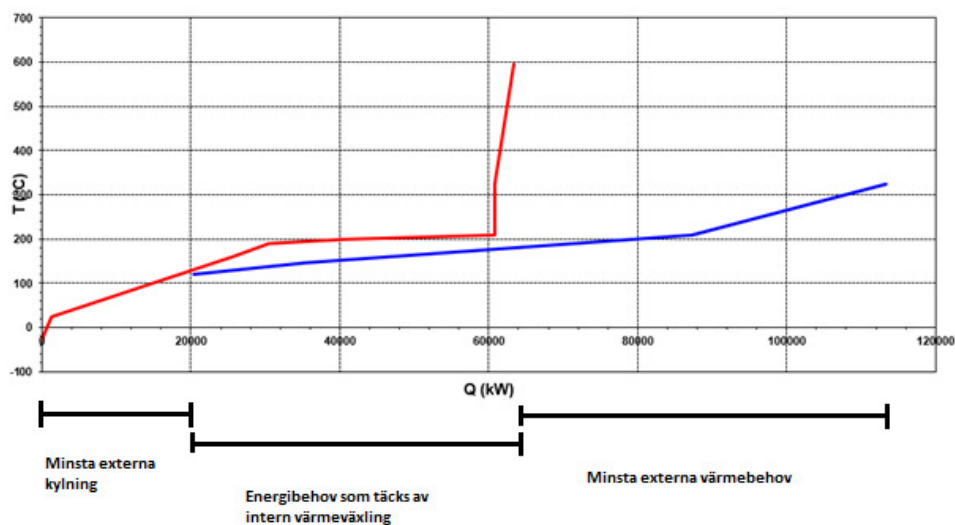
Tabell 6. Visar minsta externa värmebehov/kylbehov för att driva processen.

Värmebehov/kylbehov	Energi [kW]
Minsta externa värmebehov	50013
Minsta externa kylbehov	20357
Energibehov som täcks av intern värmeväxling	43130

Figur 9 är en temperatur-energi graf som visar resultatet från pinch-point analysen. Den röda linjen beskriver de varma strömmarna som kyls och den blåa linjen visar de strömmarna som värms. Den externa kylningen/värmningen sker där processens värmeväxling inte räcker till. För att göra pinch-point analysen hämtades temperaturen på strömmarna från bilaga 6.



# CHALMERS



Figur 9. Visar en temperatur-energi graf som är resultatet från pinch-point analysen.

## 5.3 Slutliga investeringskostnader

Tabell 7 nedan visar investeringskostnaderna för de enskilda enheterna i våtoxideringsprocessen beräknade enligt avsnitt 3. Tillsammans utgör kostnaderna i tabell 7 den totala kostnaden för våtoxideringsprocessen som presenteras i tabell 8.

Tabell 7. Investeringskostnader för enheterna i processen.

Enhet	Kostnad [MSEK]
Reaktor	2,24
Flashar	1,41
Destillationstorn	0,48
Pumpar	4,04
Kompressor	15,59
Turbin	18,25
Värmeväxlare	28,57
Adsorber	0,27
Syrgasproduktion	248,76

Tabell 8 visar de beräknade investeringskostnaderna för de olika alternativen som undersökts. I investeringskostnaden för sodapanna inkluderas även kostnaden för industare. Summan av kostnaderna från tabell 7 blev 320,5 MSEK.

Tabell 8. Investeringskostnader för olika processer.

Typ av anläggning	Investeringskostnad [MSEK]
WOO med CCS och syrgasanläggning	320,5
Sodapanna	425,3
CCS på befintlig sodapanna	358,9
Sodapanna med CCS	784,2



# CHALMERS

Genom att anta en livslängd för WOO med CCS och syrgasanläggning på 30 år vilket anläggningen i Burnie hade [11] kan en årlig kostnad beräknas till 10,68 MSEK/år. Med kontinuerlig driftstid året runt utan stopp beräknas den årliga mängden avskild koldioxid till 0,27 Mton/år. Genom att dividera den årliga kostnaden med årlig mängd avskild koldioxid erhålls en avskiljningskostnad på ~40 SEK/ton koldioxid.

## 6. Diskussion

I denna studie har en ny process för koldioxidavskiljning undersökts. Genom att studera tre huvudspår nämligen reaktor, processintegration och ekonomi har en bra bild etablerats av hur processen kan fungera. Nedan diskuteras resultaten och denna diskussion kommer ligga till grund för slutsatsen, även eventuella idéer för fortsatta utvecklingar av detta projekt diskuteras.

### 6.1 Reaktor

Med syrgas istället för luft erhålls som väntat en högre omsättningsgrad med samma reaktorvolym, detta syns i figur 5-7. Syrgasfallet fick som väntat en mycket liknande omsättningsgrad med båda modellerna medan luftfallen fick en betydligt sämre omsättningsgrad med modell 2. Det fanns möjlighet i modell 2 att påverka hur snabbt temperaturen når jämviktstemperaturen och omsättningsgraden för luftfallen berodde starkt av detta. I figur 9 syns det att temperaturen sjunker mycket brant och når jämvikt innan 10 m<sup>3</sup> reaktorvolym, om denna lutning görs mindre blir omsättningsgraden högre.

Känslighetsanalys gjordes för att undersöka hur omsättningen påverkades. De variabler som ändrades var totaltrycket, syreöverskottet och inloppstemperaturen till reaktorn. Figurerna för dessa simuleringar ses i bilaga 3. Det kan ses från figurerna att omsättningsgraden minskar med lägre totaltryck och lägre inloppstemperatur medan den ökar med högre syreöverskott. Inloppstemperaturen är den parameter som påverkar omsättningsgraden mest medan syreöverskottet endast påverkar marginellt. Trycket i reaktorn påverkar tillräckligt mycket för att det skall beaktas.

På grund av att omsättningsgraden beror starkt på inloppstemperaturen och att det erhålls en ökande temperaturprofil i syrgasfallet finns troligtvis möjlighet att höja inloppstemperaturen ytterligare för syrgasfallet. Därmed kan svartlutsflödet höjas med bibehållen omsättningsgrad.

Det visade sig att temperaturerna ut ur reaktorn i modell 2 stämde bra överens med kontrollberäkningarna vilket styrker att modellerna är rimliga. Modell 2 gav en något lägre temperatur än de temperaturer som beräknades analytiskt vilket kan förklaras med att omsättningen inte uppnår 100 % vilket antas i kontrollberäkningarna. Dessutom är kontrollberäkningarna förenklade och tar inte hänsyn till någon förändring av värmekapacitet och förångningstemperatur.

I studien modelleras inte reaktorn med någon katalysator på grund av bristande kinetisk data med passande enheter. Då reaktioner med katalysator är överlägsna i jämförelse med en stökiometrisk reaktion hade det troligtvis varit fördelaktigt att studera reaktionen med en katalysator. Katalysator skulle kunna medföra en bättre omsättningsgrad men med praktiska svårigheter så som igenpluggning av inflöden.



# CHALMERS

## 6.2 Övrig process

Önskade renheten på koldioxiden i produktströmmen uppnås vilket gör att senare transport och lagring skulle vara möjlig. I produktströmmen vägdes två parametrar mot varandra: renhet och mängd avskild koldioxid. Detta övervägande gjordes i alla separationsenheter genom att hitta en temperatur vid högsta möjliga tryck som gav mest medföljande koldioxid och bäst separation. Separationerna i processen försvårades då ett högt tryck önskades genom hela processen för att underlätta senare transport och lagring. I fortsatta studier skulle transporten och lagringen kunna undersökas.

Tidigare nämnt i avsnitt 2.1.1 släppte Sveriges skogsindustrier 2014 ut 19,6 miljoner ton koldioxid. Resultatet visar att den modellerade processen fångar in 8.6 kg koldioxid/s vilket motsvarar 0,27 miljoner ton koldioxid/år. Om alla skogsindustrier skulle använda sig utav denna teknik skulle en betydande nettominskning ske.

I tabell 4 syns det att bildad el från turbinen täcker hela processens elbehov. Processens överskottsenergi räcker även till att bilda mottrycksånga som kan användas för att driva delar i andra processer. Då ett högt tryck hölls genom processen sparades el eftersom inte lika mycket kompression behövdes inför transporten och lagringen av koldioxiden. Den enhet som krävde mest el i processen var kompressorn för syrgas.

Tabell 5 och Figur 6 visar att den interna energin täcker stora delar av processens värme- och kylbehov med hjälp av att flödena värmväxlas med varandra. Externt värme- och kylbehov krävs vid framförallt låga och höga temperaturer.

I tabell 6 syns det att den önskade renheten på koldioxidströmmen inte uppnås för det fallet med två flashar för separation av syrgasen. Avskiljningsgraden är däremot bättre för det fallet, men då önskad renhet inte kunde uppnås med flashar valdes fallet med destillationstorn som den slutgiltiga processutformningen.

## 6.3 Ekonomisk jämförelse

I tabell 8 visas de studerade svartlutsprocesserna med och utan avskiljningsprocess. I förhållande till inköp av en sodapanna är en WOO anläggning billigare. Att investera i en post-combustion process till en befintlig sodapanna skulle kosta ungefär lika mycket som en WOO anläggning. Eftersom felmarginalen är stor är skillnaden mellan dessa dock inte signifikant. Något som bör noteras är att dessa kostnader kan variera starkt beroende på vilken kapacitet anläggningen har. En WOO anläggning kan vara svår att skala till större dimensioner då reaktorn redan är stor vid den kapacitet som studeras i denna studie. Vid krav på större kapacitet skulle därmed troligtvis flera parallella reaktorer behöva användas medan en sodapanna kan dimensioneras för större kapaciteter.

Kostnaden per ton avskild koldioxid uppgick till ~40 SEK/ton. Denna kostnad tar endast hänsyn till investeringskostnaden och skulle bli betydligt större om driftskostnad och installation inkluderades. I och med att driftskostnad och installation inte räknas med kan denna kostnad inte ställas mot andra avskiljningstekniker.



# CHALMERS

## 6.4 Förslag på framtida studier

Återvinningen av kokkemikalierna är den grundläggande aspekten för recirkulationsprocessen i ett pappers – och massabruk. I detta projekt har ej stor vikt lagts vid denna del av processen dock skulle detta behöva undersökas mer noggrant med laborativt arbete för att kunna fastställa sammansättningen av den oxiderade svartluten och om den skiljer sig från sodapannans smälta. Skulle den oxiderade svartluten skilja sig avsevärt från smältan skulle rekaustiseringsprocessen behöva utvecklas. Även experimentella studier med svartlut med avseende på kinetik och separationer skulle behöva genomföras då många antaganden gjorts.

Reaktormodellen skulle behöva utvecklas vidare till en mer robust modell då just nu två olika modeller används och jämförs med varandra för att kunna dra slutsatser. Även en modell där katalysator används bör tas fram samt att fler katalysatorstudier krävs, detta för att kunna öka flödena och därmed göra processen mer attraktiv för industrierna. Fasjämvikten i reaktorn behöver undersökas och korrelera till mass- och energibalanserna på ett bra sätt.

Den ekonomiska jämförelse som gjorts blir en grov uppskattning då kostnadsdata är svår att få del av, även uppskalning ger ett betydande bidrag. För att få en mer korrekt kostnadsuppskattning skulle därför samarbete med företag kunna vara av intresse. I samband med detta skulle även transport och lagring av koldioxid kunna undersökas.

## 7. Slutsats

Detta projekt undersökte en ny process, våtoxideration med syre (WOO), för att avskilja koldioxid från förbränning av svartlut. Studien visar att processen är genomförbar och ekonomiskt fördelaktig vid byggande av ny process. Utifrån resultaten kan slutsatsen dras att ett införande av denna process till dagens pappers- och massabruk skulle bidra till en minskning av koldioxid i atmosfären. Då kostnaden är grovt uppskattad är det inte möjligt att dra en slutsats om skillnaden i kostnad mellan att investera i CCS på en befintlig sodapanna och en WOO anläggning. Reaktormodelleringen visade att användning av syre har stora fördelar jämfört med luft och processimuleringen visade att processen i princip kan vara självförsörjande med export av processånga. Processen visade sig ha en god effektivitet vid separation av koldioxid men då WOO är en ny teknik som inte beprövats tidigare skulle mer undersökning behövas på WOO för att avgöra dess potential som framtida CCS teknik.



# CHALMERS

## 8. Referenser

1. Världsnaturfonden, Konsekvenser, hämtad [03-02-2016], tillgänglig; <http://www.wwf.se/vrt-arbete/klimat/konsekvenser/1124276-konsekvenser-klimat>
2. Europeiska kommissionen, EU:s klimatarbete, hämtad [19-04-2016], tillgänglig; [http://ec.europa.eu/clima/citizens/eu/index\\_sv.htm](http://ec.europa.eu/clima/citizens/eu/index_sv.htm)
3. Chalmers, EU:s utsläppsmål utom räckhåll utan ett omfattande teknikskifte i tung industri, hämtad [08-02-2016], tillgänglig; <https://www.chalmers.se/sv/institutioner/ee/nyheter/Sidor/Utsl%C3%A4ppsm%C3%A5len-utom-r%C3%A4ckh%C3%A5ll-med-dagens-teknik.aspx>
4. Intergovernmental Panel On Climate Change, Climate Change 2007: Working Group III: Mitigation of Climate Change, hämtad [03-02-2016], tillgänglig; [https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg3/en/ch3s3-es.html](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg3/en/ch3s3-es.html)
5. Carbon Capture & Storage Association, Affordability, hämtad [09-02-2016], tillgänglig; <http://www.ccsassociation.org/why-ccs/affordability/>
6. Svenska kolinstitutet, Carbon capture and storage (CCS) – avskiljning transport och lagring av koldioxid, hämtad [26-02-2016], tillgänglig; <http://www.kolinstitutet.se/ccs.htm>
7. Global CCS Institute, How CCS works – capture, hämtad [09-02-2016], tillgänglig; <https://www.globalccsinstitute.com/content/how-ccs-works-capture>
8. Nationalencyklopedin, sulfatprocessen, hämtad [25-02-2016], tillgänglig; <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/sulfatprocessen>
9. Wang, Lawrence K., Hung, Yung-Tse, Shammas, Nazih K. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*, Utgåva 5, 2007, s 575-576, Wet Air Oxidation for Waste Treatments, Linda Y. Zou, Yuncang Li, Yung-Tse Hung
10. Kenneth N. Maddern, Wet air oxidation recovery at Burnie, Appita, volym 34, nr 2, 1980, sid. 130-134
11. Helen Kempton, Battered industrial city of Burnie is looking to reinvent itself, Sunday Tasmanian 10-11-2013, hämtad [12-02-2016], tillgänglig; <http://www.themercury.com.au/news/tasmania/battered-industrial-city-of-burnie-is-looking-to-reinvent-itself/story-fnj4f7k1-1226756512270>
12. Naturvårdsverket, utsläpp av växthusgaser från industrin, hämtad [05-02-2016], tillgänglig; <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-O/Vaxthusgaser-utslapp-fran-industrin1/?>
13. Skogsindustrierna, Miljödatabas, Rapport för totaler år 2014, hämtad [09-02-2016], tillgänglig; <http://miljodatabas.skogsindustrierna.org/simdb/Web/main/report.aspx?id=89>
14. Skogsindustrierna, Klimat, hämtad [09-09-2016], tillgänglig; <http://www.skogsindustrierna.org/branschen/branschfakta/klimat>
15. Skogssverige, Sulfatmassafabrikens kamikalieåtervinning, hämtad [03-02-2016], tillgänglig; <http://www.skogssverige.se/papper/fakta-om/massa-och-papperstillverkning/sulfatmassafabrikens-kamikalieatervinning>
16. Nationalencyklopedin, massatillverkning, hämtad [25-02-2016], tillgänglig; <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/massatillverkning>



# CHALMERS

17. Carola Grönberg, Utvinning av lignin med låg natriumhalt ur svartlut, Examensarbete vid institutionen för tillämpad kemi och geovetenskap, Luleå Tekniska Universitet, 2007
18. Vedprakash S. Mishra, Vijaykumar V. Mahajani, and Jyeshtharaj B. Joshi. Wet Air Oxidation. Department of Chemical Technology, University of Bombay, Matunga, Bombay 400 029, India. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, sid. 2-48, Wet air oxidation, sid. 2.
19. F. Luck, Wet air oxidation: past, present and future, Anjou Recherche, Vivendi Water Research Center, Catalysis Today, Frankrike, 1999, sid. 82.
20. Nationalencyklopedin, förbränning, hämtad [2016-02-26], tillgänglig;  
<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/förbränning>
21. Nationalencyklopedin, syre, hämtad [2016-02-26], tillgänglig;  
<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/syre>
22. Foussard m.fl. J. Environ, *Efficient elimination of organic liquid wastes: Wet air oxidation*, Eng. 1989, 115(2): 367-385.
23. J. Gullichsen & C.J. Fogelholm, *Chemical Pulping, Papermaking science and technology*, Book B, sid.15-20.
24. ChemEngineering, Henry's Law, Oxygen, hämtad:[31-3-2016], tillgänglig:  
<https://chemengineering.wikispaces.com/Henry%27s+Law>
25. George W. Roberts, *Chemical Reactions and Chemical Reactors*, John Wiley & Sons, 2009, sid. 61 och 285.
26. J.R. Elliot & C.T. Lira, *Introductory chemical engineering thermodynamics*, 2:a upplagan, s. 837
27. Sten-Erik Mörstedt & Gunnar Hellsten, *Data och Diagram, Energi- och kemitekniska tabeller*, 7: nde upplagan, 2012, sid. 46-47.
28. James R. Welty, Gregory L. Rorrer, David G. Foster with contributions from A. N. Bhaskarwar, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 6:e upplagan, John Wiley & Sons, USA, 2015, sid. 599
29. A. Lyngfelt, B. Leckner, *Kraftproduktion med Våtoxideration av Torv- en sammanfattning och bedömning*, Rapport A28-115, Chalmers Tekniska Högskola, Institutionen för Energiteknik, sid. 8-10
30. National Institute of Standards and Technology, Isobaric properties for Carbon dioxide, hämtad; [12-3-2016], tillgänglig;  
[http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=20&TLow=550&THigh=670&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C124389&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fkg&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa\\*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF](http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=20&TLow=550&THigh=670&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C124389&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fkg&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF)
31. National Institute of Standards and Technology, Isobaric properties for Oxygen, hämtad; [12-3-2016], tillgänglig;  
[http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=20&TLow=550&THigh=660&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C7782447&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fkg&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa\\*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF](http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=20&TLow=550&THigh=660&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C7782447&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fkg&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF)
32. National Institute of Standards and Technology, Isobaric properties for Nitrogen, hämtad; [12-3-2016], tillgänglig;  
[http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=20&TLow=550&THigh=660&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C7782447&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fkg&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa\\*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF](http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=20&TLow=550&THigh=660&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C7782447&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fkg&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF)



# CHALMERS

ts=5&ID=C7727379&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fkg&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa\*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF

33. J.D.Seader, Ernest J. Henley och D. Keith Roper, *Separations Process Principles Chemical and Biochemical Operations*, 3:e upplagan, John Wiley & Sons, 2010, ISBN; 978-0-470-48183-7, sid. 139-.141
34. PubChem, Compound summary for CID 14798, hämtad [2016-03-29], tillgänglig;  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14798#section=Boiling-Point>
35. PubChem, Compound summary for CID 977, hämtad [2016-03-29], tillgänglig;  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/977#section=Boiling-Point>
36. PubChem, Compound summary for CID 280, hämtad [2016-03-29], tillgänglig;  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/280#section=Boiling-Point>
37. Don W. Green, Robert H. Perry, *PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*, 8:e upplagan, The McGraw-Hill Companies, ISBN; 978-0-07-142294-9, sid. 13-15 – 13-16
38. Don W. Green, Robert H. Perry, *PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*, 8:e upplagan, The McGraw-Hill Companies, ISBN; 978-0-07-142294-9, sid. 10-24 – 10-33
39. Don W. Green, Robert H. Perry, *PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*, 8:e upplagan, The McGraw-Hill Companies, ISBN; 978-0-07-142294-9, sid.11-26 – 11-27
40. Larsson, Gustav. *Värmeleverans från pappers - och massabruk till sågverk*. Heat delivery from paper - and pulp mill to sawmill. Examensarbete vid Civilingenjörprogrammet i Energiteknik, Umeå Universitet, 2013
41. Warren D. Seider, J.D Seader, Daniel R. Lewin & Soemantri Widago, *Product and Process Design Principles*, 3e upplagan, John Wiley & Sons, 2010 ISBN; 978-0-470-41441-5, sid. 570-572
42. Sinnott, R.K.. (2005). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 6 - Chemical Engineering Design* (4e upplagan). Elsevier. Tillgänglig:  
<http://app.knovel.com/hotlinc/toc/id:kpCRCEVCE2/coulson-rochardsons-chemical/coulson-richardsons-chemical>
43. Don W. Green, Robert H. Perry, *PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*, 8:e upplagan, The McGraw-Hill Companies, ISBN; 978-0-07-142294-9, sid.9-12
44. Lennart Delin m.fl. *Kraftliner Mill. FRAM, 2005*
45. Mignard, Dmitri. Correlating the chemical engineering plant cost index with macro-economic indicators. *Chemical Engineering Research and Design*, volym 92, nr 2 (2014): 285-294  
Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876213003171>
46. Lozowski, D. (2009). Economic indicators. *Chemical Engineering*, 116(13), 63-64. Tillgänglig:  
<http://proxy.lib.chalmers.se/login?url=http://search.proquest.com/docview/194458420?accountid=10041>
47. Economic indicators. (2016). *Chemical Engineering*, 123(3), 92. Tillgänglig:  
<http://proxy.lib.chalmers.se/login?url=http://search.proquest.com/docview/1776177740?accountid=10041>
48. Warren D. Seider, J.D Seader, Daniel R. Lewin & Soemantri Widago, *Product and Process Design Principles*, 3e upplagan, John Wiley & Sons, 2010 ISBN; 978-0-470-41441-5, sid. 544
49. Hedström Joakim, *Simulation and Assesment of Carbon Capture Processes Applied to a Pulp Mill*, Masteruppsats på Masterprogrammet Innovative and Sustainable Chemical



# CHALMERS

Engineering, Institutionen för Energi och miljö, Avdelningen Energiteknik, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, 2014.

50. Wilcox, W.R, Oxygen costs, Clarkson University, hämtad [2016-04-27], tillgänglig: <http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/oxycost.htm>
51. Metso Automation Inc. *Oxygen Delinefication*. Application report, 2011
52. Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, hämtad [2016-04-26], s.181-182, tillgänglig: [https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs\\_wholereport.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf) s.181-182
53. Don W. Green, Robert H. Perry, *PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*, 8:e upplagan, The McGraw-Hill Companies, ISBN; 978-0-07-142294-9, sid.16-61 – 16-64
54. Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, hämtad [2016-04-26], s.29, tillgänglig: [https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs\\_wholereport.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf) s.29
55. Harvey, Simon. KVM013 Industrial Energy Systems, Course Compendium. Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology. 2010.
56. Carlson, Eric. *Don't Gamble With Physical Properties For Simulations*. Chemical engineering progress. 1996. S. 36-38.
57. Skogssverige, sulfatmassafabrikens kemikalieåtervinning, hämtad [2016-04-26], tillgänglig: <http://www.skogssverige.se/papper/fakta-om/massa-och-papperstillverkning/sulfatmassafabrikens-kemikalieatervinning>

## 9. Bildkällor

Alla bilder är skapade av Daniel Bergqvist och Mathias Bengtsson



## Bilagor

### Bilaga 1: Värmekapacitetskonstanter

Konstanter för beräkning av värmekapacitet för olika komponenter.

Ämne/Konstant	A	B	C	D
Vatten	$7.243 \cdot 10^1$	$1.039 \cdot 10^{-2}$	$-1.497 \cdot 10^{-6}$	-
Syrgas	28.11	$-3.7 \cdot 10^{-6}$	$1.746 \cdot 10^{-5}$	$-1.065 \cdot 10^{-8}$
Kvävgas	31.15	-0.01357	$2.68 \cdot 10^{-5}$	$-1.168 \cdot 10^{-8}$
Koldioxid	19,8	0,07344	$-5,602 \cdot 10^{-5}$	$1,715 \cdot 10^{-8}$
Vattenånga	32,24	0,001924	$1,055 \cdot 10^{-5}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$

### Bilaga 2: Härledning av reaktorantaganden

Ekvationer för modellantaganden angående reaktorn. Ekvation (1) ger definitionen av Peclets tal vid massdiffusion [1]

$$Pe = d_{reak} * \frac{v}{D_{AB}} \quad (1)$$

Där  $D_{AB}$  är diffusionskonstanten,  $v$  hastigheten och  $d_{reak}$  är diametern för reaktorn. Genom att approximera svartluten som vatten vid inflödet kan en diffusionskonstant för syrgas i svartlut erhållas vid 20°C,  $1,97 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [2]. Omvandling av Stokes-Einsteins ekvation (2) kan sedan en ge en ekvations som gör att en slutsats kan dras om hur diffusionskonstanten bör ändras med temperaturen, se ekvation (3) [3].

$$D_{AB} = k * \left( \frac{T}{6 * \pi * r_A * \mu_B} \right) \quad (2)$$

Där  $K$  är Boltzmanns konstant,  $r_A$  är molekylära radien hos löst ämne A (Syrgas) och  $\mu_B$  är viskositeten hos svartlut. Radien, Boltzmanns konstant samt  $6 * \pi$  är konstanta vid temperaturförändring vilket gör att de förkortas bort. Omvandlingen ger:

$$\frac{D_{293K}}{D_{597K}} = 293K * \frac{\mu_{597K}}{597K * \mu_{293K}} \quad (3)$$



# CHALMERS

Beräkning av svartluts dynamiska viskositet sker med ekvation(4-6) [4].

$$G_i = G_{wi} + G1_i * X + G2_i * X^2 + G3_1 * X^3 \quad (4)$$

Där  $G_i$  är två olika värden  $G_1$  samt  $G_2$ , den kinematiska viskositeten beräknas sedan med ekvation

$$\omega = \exp\left(G_1 + \left(\frac{G_2}{T^3}\right)\right) \quad (5).$$

Då densiteten för svartluten vid inloppet kan beräknas med den Matlab-fil som används vid modelleringen, kan då den dynamiska viskositeten beräknas med ekvation (6).

$$\mu = \rho * \omega \quad (6)$$

Detta ger två olika viskositeter vilka med ekvation (3) ger diffusionskonstanten vid 600K, då denna diffusionskonstant sätts in i ekvation (1) med bestämt flöde (från Matlab-filen) och en reaktordiameter på 2 meter ger detta att Peclets tal blir  $\gg 1$ , vilket gör att dispersionen anses vara försumbar vid inloppet till reaktorn.

Genom reaktorn kommer sedan andelen organiskt material att minska vilket gör att andelen vatten i svartlut ökar vilket gör att approximationen till vatten blir bättre och Peclets tal bör fortsätta vara högt. I ett simuleringsfall förångas delvis vattnet som finns i svartluten samt det som bildas i reaktionen, då kommer både andelen vatten (I) samt organiskt material att minska, detta gör att andelen kokkemikalier blir hög och diffusionskonstanten antas inte få ett högre värde än vatten vilket gör att Peclets tal är högt även vid denna modellering. Det höga värdet av Peclets tal även vid långsamma flöden styrks av resonemang från Laurence A. Belfiore [4]

## Källor bilaga 2:

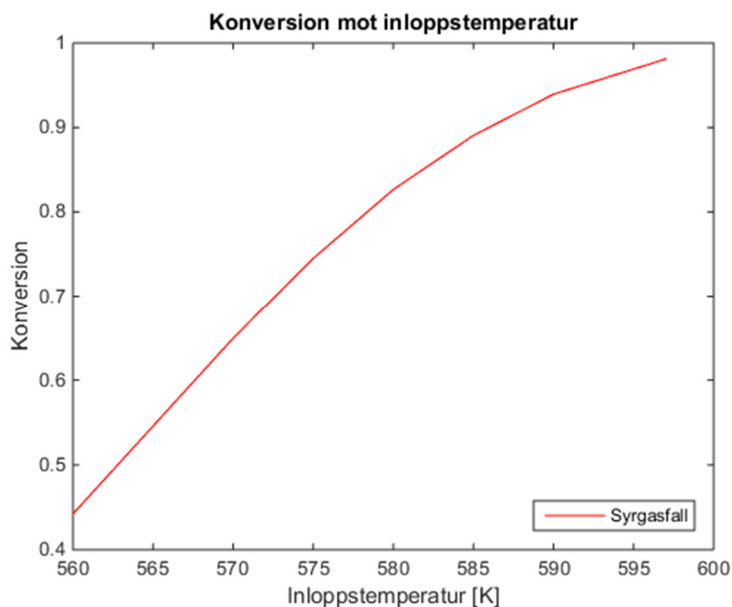
1. James R. Welty, Gregory L. Rorrer, David G. Foster with contributions from A. N. Bhaskarwar, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 6<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Inc, USA, 2015, sid. 599
2. Tom Richard, *Calculating the Oxygen Diffusion Coefficient in Water*, Cornell Waste Management Institute, Cornell University, 1996, Hämtad[8/3-2016], Tillgänglig; <http://compost.css.cornell.edu/oxygen/oxygen.diff.water.html#txt2>
3. James R. Welty, Gregory L. Rorrer, David G. Foster with contributions from A. N. Bhaskarwar, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 6<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Inc, USA, 2015, sid. 397
4. J. Gullichsen & C.J. Fogelholm, *Chemical Pulping, Papermaking science and technology*, Book B, sid.15-20.
5. Laurence A. Belfiore, *Transport Phenomena for Chemical Reactor Design*, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2003, sid. 265-272 och 277-278.



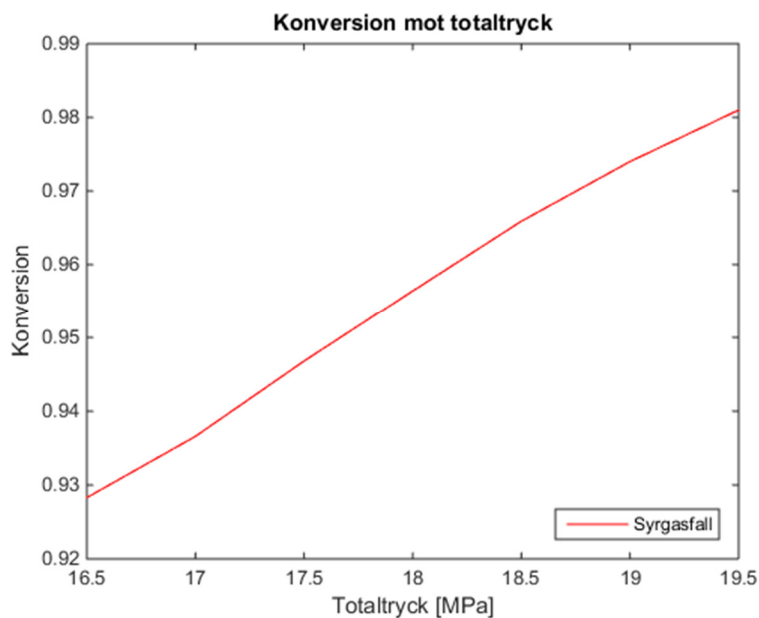
# CHALMERS

## Bilaga 3: Känslighetsanalys

Figur 1-3 visar känslighetsanalys utförd på inloppstemperatur, totaltrycket i reaktorn och syreöverskottet, övriga parametrar sattes till sitt ursprungsvärde.



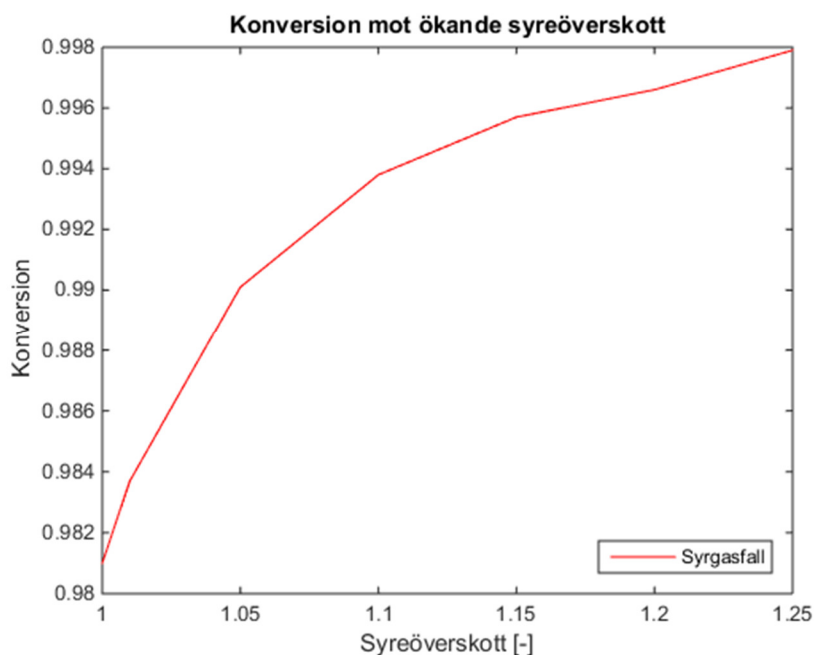
Figur 1. Konversion mot inloppstemperaturen.



Figur 2. Konversion mot totaltrycket i reaktorn.



# CHALMERS



Figur 3. Konversion mot syreöverskott.

## Bilaga 4: Tabell med reaktorvärden

Variabel/Fall	Syrgas	Luft	Burnie (referensfall)
$T_{ut}$	613,874	597	597
$T_{in}$	597	597	597
P	19500000	19500000	19500000
x	0,9997	0,9967	0,9748
$F_{ånga}$	11,8353	12,0461	11,7818
$F_{Co2}$	3,8235	3,8119	3,7283
$F_{O2}$	0,0011	0,0121	0,0911
$F_{Org}$	$3,2219 \cdot 10^{-4}$	0,0035	0,0263
Svartlutsflöde	13,725	13,725	13,725
Syreandel, gasfas	$7,1323 \cdot 10^{-5}$	$4,3663 \cdot 10^{-4}$	0,0033
Överskott syre i inflöde	1/1	1/1	1/1
Reaktor volym	95	95	95
Reaktorkostnad [SEK]	$1,0525 \cdot 10^7$	$1,0525 \cdot 10^7$	
Förhöjt flöde	35,725		



# CHALMERS

## Bilaga 5: Matlab

### Genomförande

Olika variabler och ekvationer i systemet beror på varandra vilket medförde att en analytisk lösning inte var ett alternativ. Därmed behövdes en numerisk lösningsmetod och till detta valdes MATLAB. Genom att skapa en funktionsfil, där de olika variablerna som skulle följas genom reaktorn definierades, och sedan sätta upp ekvationerna enligt volymsberoende kunde de olika ekvationerna lösas som kopplade ODE:er. För att kunna kontrollera att funktionsfilen gör som den skall, exempelvis vid ångbildningen, används så kallade if-satser. I en if-sats ges ett villkor och därefter bestäms hur delar av funktionsfilen (ekvationer och/eller variabler) skall vara definierade vid detta villkor, alltså tvingas funktionsfilen att följa ett kommando.

Anpassning av hastighetskonstanten kunde göras genom att vissa variabler skulle konvergera mot någon punkt given i den verkliga reaktorn. Starttemperatur, total reaktorvolym, reaktortryck, inflöde och omsättningsgrad var givna och mängden bildad ånga bortsågs ifrån så länge det antog ett rimligt värde. Hastighetskonstanten kunde sedan ändras tills omsättningsgraden antog ett godtagbart värde nära den verkliga reaktorn. Mängden skapad ånga var viktig att kontrollera då energin som finns lagrad i ångan är användbar i andra delar av processen men samtidigt fick hänsyn tas till hur mycket ånga som i ett verkligt fall skulle kunna skapas utan att helt torka ut svartluten och endast få den fasta delen kvar. Detta skulle i en verklig anläggning skapa driftproblem vid pumpning av materialet.

Massomsättningen med avseende på kolet i svartluten var även den viktig att studera. Den bör nå ett tillräckligt högt värde (~90 %) så att reaktorn inte blir alltför oproportionerligt stor till en för låg omsättning. Den bör även följa ett förväntat mönster, alltså att derivatan är som störst inledningsvis då skillnaderna i koncentration är som störst och sedan konvergera mot ett konstant värde. Att få en hög massomsättning hänger ihop med den ekonomiska delen, att få avskilt så mycket koldioxid som möjligt till minsta kostnad, att då kunna omvandla största möjliga mängd kol till koldioxid är viktigt.

Vid genomförande av den jämviktsstyrda reaktormodellen infördes en konstant som bestämmer hur snabbt temperaturändringen kan ske. Konstanten valdes så att temperaturprofilen blev mer realistisk och så att all överskottsvärme inte skulle medföra en omedelbar förångning.

### Kod för Matlab

Nedan visas scripten för modell 1 syrgasfallet. För att ändra till modell 2 ändras balanserna i funktionsfilen. För att byta till luft läggs kväve till i mass- och värmebalanserna.

### Kör-script för Matlab

```
% Reaktorparametrar:
Ftot0=13.725; % Flöde av svartlut vid start [kg/s],
13.725, 35.725
Syre=1.00; % Överskottssyre vid start
V_start=0; % Startvolym [m3]
V_final=95; % Reaktorvolym [m3], 95
T0=597; % Temperatur vid start [K], 597
x0=0; % Omsättningsgrad vid start
Fs0=0; % Mängd bildad ånga vid start [kg/s]
```

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



# CHALMERS

```

Fkondensat=0; % Flöde av tillsatt kondensat innan
reaktor [kg/s],6,44, 0=skall vara
Ptot=19500000; % Tryck [Pa], 19500000

% Molmassor:
MMv=18; % Molmassa för vatten [kg/kmol]
MMa=12; % Molmassa för kol [kg/kmol]
MMo=32; % Molmassa för syrgas [kg/kmol]
MMco2=44; % Molmassa för koldioxid [kg/kmol]

% Inflöden
Fa0=Ftot0*0.076; % Flöde av kol i organisk komponent vid
start [kg/s]
Fh0=Ftot0*0.0076; % Flöde av väte i organisk komponent
vid start [kg/s]
Fi0=Ftot0*(1-0.076-0.0076-0.85); % Flöde av inert material vid start
[kg/s]
Fv0=Ftot0-(Fa0+Fh0+Fi0)+Fkondensat; % Flöde av flytande vatten vid start
[kg/s]
Fo20=(Fa0*Syre/MMa+Fh0*Syre/4)*MMo; % Flöde av syre vid start [kg/s]
Fn2=Fo20*3.264; % Flöde av kvävgas, massandel=75.518%
23.135%(syre) 75.518/23.135=3.264

[V U]=ode113(@ode_eq2till,[V_start V_final],[T0 x0
Fs0],[],Ftot0,Ptot,T0,Syre,Fkondensat); % ODE för syre

[V1 U1]=ode113(@ode_eq2lufttill,[V_start V_final],[T0 x0
Fs0],[],Ftot0,Ptot,T0,Syre,Fn2,Fkondensat); % ODE för luft

[V2 U2]=ode113(@ode_eq2luftburnie,[V_start V_final],[T0 x0
Fs0],[],Ftot0,Ptot,T0,Syre,Fn2,Fkondensat); % ODE för luft, burnie

% Värderna från syrgasfallet
Ts=U(:,1); % Vektor med temperaturer vid
olika volymer [K] syre
xs=U(:,2); % Vektor med omsättningsgrader
vid olika volymer syre
Fsteams=U(:,3); % Vektor med flöde av ånga vid
olika volymer [kg/s] syre
Tuts=Ts(end); % Visar uttemperaturen ut ur
reaktor [K] syre
xuts=xs(end); % Visar omsättningsgrad ut
ur reaktor syre
Fsteamuts=Fsteams(end); % Visar ångflödet ut ur
reaktor [kg/s] syre

Fco2=(Fa0/MMa)*xs(end)*MMco2; % Flöde av koldioxid ut ur
reaktor [kg/s], syre
Fo2=((Fo20/MMo)-(Fa0/MMa+Fh0/4)*xs(end))*MMo; % Flöde av syre ut ur
reaktor [kg/s], syre

```



# CHALMERS

```

Fa=Fa0*(1-xs(end)); % Flöde av organisk komponent
ut ur reaktorn [kg/s], syre
Syreut=Fo2/(Fo2+Fco2+Fsteamuts); % Andel syre ut ur reaktorn,
syre

% Värden från luftfallet
Tl=U1(:,1); % Vektor med temperaturer vid
olika volymer [K]
xl=U1(:,2); % Vektor med
omsättningsgrader vid olika volymer
Fsteam=U1(:,3); % Vektor med flöde av ånga vid
olika volymer [kg/s]
Tut=Tl(end); % Visar uttemperaturen ut ur
reaktorn [K]
xut=xl(end); % Visar omsättningsgrad ut ur
reaktorn
Fsteamut=Fsteam(end); % Visar ångflödet ut ur
reaktorn [kg/s]

Fco2l=(Fa0/MMa)*xl(end)*MMco2; % Flöde av koldioxid ut ur
reaktorn [kg/s]
Fo2l=((Fo20/MMo)-(Fa0/MMa+Fh0/4)*xl(end))*MMo; % Flöde av syre ut ur
reaktorn [kg/s]
Fal=Fa0*(1-xl(end)); % Flöde av organisk
komponent ut ur reaktorn [kg/s]
Syreutl=Fo2l/(Fo2l+Fco2l+Fsteamut+Fn2); % Andel syre ut ur
reaktorn

% Burnie-värden
xb=U2(:,2);
xbut=xb(end);
Tb=U2(:,1);
Tbb=Tb(end);
Fang=U2(:,3);
Fangg=Fang(end)

Fco2b=(Fa0/MMa)*xb(end)*MMco2; % Flöde av koldioxid ut ur
reaktorn [kg/s]
Fo2b=((Fo20/MMo)-(Fa0/MMa+Fh0/4)*xb(end))*MMo; % Flöde av syre ut ur
reaktorn [kg/s]
Fab=Fa0*(1-xb(end)); % Flöde av organisk
komponent ut ur reaktorn [kg/s]
Syreutb=Fo2b/(Fo2b+Fco2b+Fangg+Fn2); % Andel syre ut ur reaktorn

% Plottar grafer
figure(1)
plot(V,xs,'red')
xlabel('Volym [m3]')
ylabel('Konversion')
title('Konversion som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall')
hold on

```



# CHALMERS

```

figure(1)
plot(V1,x1,'blue')
xlabel('Volym [m3]')
ylabel('Konversion')

hold on

figure(2)
plot(V,Ts,'red')
xlabel('Volym [m3]')
ylabel('Temperatur [K]')
title('Temperatur som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall')
hold on

figure(2)
plot(V1,T1,'--blue')
xlabel('Volym [m3]')
ylabel('Temperatur [K]')
title('Temperatur som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall','Luftfall','location','east')

hold on

figure(3)
plot(V,Fsteams,'red')
xlabel('Volym [m3]')
ylabel('Ångflöde [kg/s]')
title('Ångflöde som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall')
hold on

figure(3)
plot(V1,Fsteam,'blue')
xlabel('Volym [m3]')
ylabel('Ångflöde [kg/s]')
title('Ångflöde som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall','Luftfall','location','southeast')
hold on

figure(1)
plot(V2,xb,'black')
title('Konversion som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall','Luftfall','Burnie','location','southeast')
hold off

figure(2)
plot(V2,Tb,'o black')
title('Temperatur som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall','Luftfall','Burnie','location','east')
hold off

```



# CHALMERS

```

figure(3)
plot(V2,Fang,'black')
title('Ångflöde som funktion av Volym')
legend('Syrgasfall','Luftfall','Burnie','location','southeast')
hold off

% Kostnadsberäkningar reaktorn.
sek=8.29; % 1 Dollar=
8.29 kr 28/3-2016
ft=0.3048; % 1
foot=0.3048 m
psi=0.000145037738; % 1
Pa=0.000145037738 psi
P=Ptot*psi; % omvandlar
trycket till psi
index=(537.1/444.2); % Index
2015/Index 2004

a=3.3; % faktor för
materialval, kör med rostfritt/rostfritt då det ej fanns en med nickel
b=0.08; % faktor för
materialval

Diam=2; % Diametern
hos reaktorn [m]
rm=Diam/2; % Radien hos
reakton [m]
Lm=V_final/(pi*rm*rm); % Längden
hos reaktorn [m]
L=Lm/ft; % omvandlar
till feet.
Dia=Diam/ft; % Omvandlar
till feet.
r=rm/ft; % Omvandlar
till feet.
Atv=r*r*pi; %
Tvärsnittsarea i ft^2
Amantel=2*r*L*pi; %
Mantelarean i ft^2

Cb=exp(11.0545-0.9228*log(Amantel)+0.09861*(log(Amantel)^2)); % Kostnad
för stegar och plattformar på den vertikala reaktorn

Fp=0.9803+0.018*(P/100)+0.0017*((P/100)^2); % Ekvation
för tryckfaktor, gäller dock bara till 2000 psi, vi har ca 2900 psi,
diskutera!!!!

Fm=a+((Amantel/100)^b); % Ekvation
för materialkostnadsdel

```



# CHALMERS

F1=1; % faktor för  
längden, finns bara till 20 ft, reaktorn är 99 ft, diskutera!!!!

Cp=Fp\*Cb\*Fm\*F1; % Kostnad  
för reaktorn i dollar

Cpsek=Cp\*sek; % Kostnad  
för reaktorn i kr

totkostreak=1.05\*5.7\*(313.35/284.22)\*Cpsek % Kostnad  
med langfaktor och indexkorrigerig, Källa index;  
[http://www.scb.se/sv\\_/Hitta-statistik/Statistik-efter-amne/Priser-och-konsumtion/Konsumentprisindex/Konsumentprisindex-KPI/33772/33779/Konsumentprisindex-KPI/272151/](http://www.scb.se/sv_/Hitta-statistik/Statistik-efter-amne/Priser-och-konsumtion/Konsumentprisindex/Konsumentprisindex-KPI/33772/33779/Konsumentprisindex-KPI/272151/)

% Beräkning av kompressor och pump  
% W1=Svartluts pump W2=kompressor syrgas, W3=pump för mottrycksånga,  
W4=pump lagring, W5=turbin Ce=Ck\*((S)^n);

Sw1=954.95; % Enhet för dimensionering [kW]  
Sw2=5390; % Enhet för dimensionering [kW]  
Sw3=47.306;  
Sw4=95.992;  
Sw5=6563;

Ck=1160; % Pund konstant.  
n=0.8; % Index faktor  
Cw1=Ck\*(Sw1^n);  
Cw2=Ck\*(Sw2^n);  
Cw3=Ck\*(Sw3^n);  
Cw4=Ck\*(Sw4^n);  
Cw5=Ck\*(Sw5^n);  
pund=11.5; % kr/pund

Cw11=Ck\*(Sw1^n)\*pund  
Cw22=Ck\*(Sw2^n)\*pund  
Cw33=Ck\*(Sw3^n)\*pund  
Cw44=Ck\*(Sw4^n)\*pund  
Cw55=Ck\*(Sw5^n)\*pund  
till=Cw11+Cw33+Cw44

kostpk=(Cw1+Cw2+Cw3+Cw4+Cw5)\*pund;

% Beräkning flashar och destillationstorn

Diaf1=1.6764;  
Diaf2=1.6764;  
Diaf3=1.3716;  
Diaf4=2.1336;  
Ddest=1.0668;



# CHALMERS

```

platdia=0.5;
botten=12;           % Antal bottnar desttorn

langd1=4.7244;
langd2=4.2672;
langd3=3.6576;
langd4=3.6576;
langddest=10.9728;

RF=2;                % Kostnadsfaktor rostfritt stål
I2004=279.2;         % Index 2004
I2015=313.35;        % Index 2015
I=I2015/I2004;       % Indexkorrigering

% Avläsning för flashar och destillationstorn
if Diaf1<0.5
    vardel=langd1;
elseif Diaf1<1
    if Diaf1>0.5
vardel=langd1*0.7857+2.6429;
    end
elseif Diaf1<2
    if Diaf1>1
    vardel=langd1*0.44285+6.67;
    end
elseif Diaf1<3
    if Diaf1>2
    vardel=0.3428*langd1+9.4716;
    end
end

if Diaf2<0.5
    varde2=langd2;
elseif Diaf2<1
    if Diaf2>0.5
vardel=langd2*0.7857+2.6429;
    end
elseif Diaf2<2
    if Diaf2>1
    varde2=langd2*0.44285+6.67;
    end
elseif Diaf2<3
    if Diaf2>2
    varde2=0.3428*langd2+9.4716;
    end
end

if Diaf3<0.5
    varde3=langd3;
elseif Diaf3<1

```

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



# CHALMERS

```

if Diaf3>0.5
varde3=langd3*0.7857+2.6429;
end
elseif Diaf3<2
if Diaf3>1
varde3=langd3*0.44285+6.67;
end
elseif Diaf3<3
if Diaf3>2
varde3=0.3428*langd3+9.4716;
end
end

if Diaf4<0.5
varde4=langd4;
elseif Diaf4<1
if Diaf4>0.5
varde4=langd4*0.7857+2.6429;
end
elseif Diaf4<2
if Diaf4>1
varde4=langd4*0.44285+6.67;
end
elseif Diaf4<3
if Diaf4>2
varde4=0.3428*langd4+9.4716;
end
end

% Destillationstorn
if Ddest<0.5
varde5=langddest;
elseif Ddest<1
if Ddest>0.5
varde5=langddest*0.7857+2.6429;
end
elseif Ddest<2
if Ddest>1
varde5=langddest*0.44285+6.67;
end
elseif Ddest<3
if Ddest>2
varde5=0.3428*langddest+9.4716;
end
end

% Beräkning av värmeväxlare, Värmeväxlar area=3107.72 m2
Avvx=3107.72; % [m2]
VVX=(0.66*Avvx+3.5)*1000; % VVX kostnad ej sek

```

```

% Beräkning av flash kostnader
Pf1=1.4;

```

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



# CHALMERS

```
Pf2=1.4;
Pf3=1.4;
Pf4=1.4;
```

```
kostf1=varde1*1000*Pf1*RF;
```

```
kostf2=varde2*1000*Pf2*RF;
```

```
kostf3=varde3*1000*Pf3*RF;
```

```
kostf4=varde4*1000*Pf4*RF;
```

```
% Avläsning av plattor i destillationstorn
```

```
platkost=292*platdia-26; % Kostnad för en botten i desttorn
```

```
% Beräkning av destillationstorn kostnad
```

```
Pfd=1.4;
```

```
% Tryck faktor
```

```
kostdest=botten*platkost*1.7+varde5*Pfd*RF*1000; % Kostnad
```

```
destillationstorn i pund exklusive langfaktor och inedskorr
```

```
investproc=(kostf1+kostf2+kostf3+kostf4+kostdest+VVX)*pund;
```

```
totinvest=(investproc+Cpsek+kostpk)*index;
```

## Funktionsfil för Matlab

```
function dUdV=ode_eq2till(V,U,Ftot0,Ptot,T0,Syre,Fkondensat) % Syrgasfall
med ångbildning i reaktorn
```

```
T=U(1); x=U(2); Fs=U(3);
```

```
% Data:
```

```
A=28.11; B=-3.7*10^-6; C=1.746*10^-5; D=-1.065*10^-8; % Konstanter för
syres T-beroende.
```

```
Av=7.243*10^1; Bv=1.039*10^-2; Cv=-1.497*10^-6; % Konstanter för
Vattens T-beroende.
```

```
Ea=135000; % Aktiveringsenergi
[J/mol]
```

```
k0=9.08*10^8; % Arrhenius
```

```
konstant [((kg/m3)^-0.38)/s], Referensvärde har varit; 9.08*10^8, detta har
sedan modifierats efter verkligt fall.
```

```
R=8.314; % Allmänna
```

```
gaskonstanten [J/K*mol]
```

```
Cpo2=(A+B*T0+C*T0*T0+D*T0*T0*T0)/32; % Värmekapacitet
```

```
för syrgas [kJ/kg*K]
```

```
Cpw=(Av+Bv*T0+Cv*T0*T0)/18; % Värmekapacitet
```

```
för vatten [kJ/kg*K]
```

```
H0=2438132; % Henrys konstant
```

```
[m3*Pa/kg]
```



# CHALMERS

```

%H=H0*exp((1/1700)*((T)-298)); % Henrys konstant
som funktion av T [m3*Pa/kg], Källa:
https://chemengineering.wikispaces.com/Henry%27s+Law
H=H0*exp((-1700)*((1/T)-1/298)); % Kolla vilken av
ekvationerna som är rätt! Den övre ger bättre resultat.
dHr=-14000; % Värmevärde för
svartluten [kJ/kg]

% Beräkning av ångbildningsvärme vid rådande temperatur
Th=[300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 366 367 368 369
370]+273.15; %
Temperaturer som data baseras på [K]
hT=[1344.9 1373.2 1402.1 1431.8 1462.2 1493.6 1526.0 1559.8 1594.9 1631.9
1671.9 1713.9 1761.6 1817.6 1830.4 1844.1 1858.7 1874.7 1892.5]*10^3; %
Ångbildningsentalpi vid mättnad och Ptot [J/kg]
PT=[85.917 92.135 98.694 105.61 112.89 120.57 128.64 137.15 146.08 155.47
165.37 175.77 186.74 198.30 200.68 203.11 205.55 208.02 210.53]*10^5; %
Mättnadstryck [Pa]
vT=[1.4036 1.4247 1.4475 1.4722 1.4992 1.5289 1.562 1.599 1.639 1.686 1.741
1.807 1.894 2.016 2.048 2.083 2.123 2.170 2.225]*10^-3; %
Volymiteter [m3/kg]
Huk=hT+vT.*(Ptot-PT);
% Entalpier för underkyld vätska [J/kg]
Hang=[2749 2739 2727 2714 2700 2684 2665 2645 2622 2595 2564 2527 2481 2421
2406 2373 2353 2390 2331]*10^3; %
Entalpier för mättad ånga [J/kg]
Hvap=Hang-Huk;
% Beräknade ångbildningsentalpier [J/kg]
p2=polyfit(Th,Hvap,2);
% Andragsgradsfunktion som stämmer bäst överens med datan
dHsteam=(p2(3)+p2(2).*T+p2(1).*T.^2)*10^-3;
% Ångbildningsentalpi för rådande temperatur i reaktorn [kJ/kg]

% Molmassor:
MMv=18; % Molmassa för vatten [kg/kmol]
MMa=12; % Molmassa för kol [kg/kmol]
MMo=32; % Molmassa för syrgas [kg/kmol]
MMco2=44; % Molmassa för koldioxid [kg/kmol]

% Definition av startflöden:
Fa0=Ftot0*0.076; % Flöde av kol i organisk komponent vid
start [kg/s]
Fh0=Ftot0*0.0076; % Flöde av väte i organisk komponent
vid start [kg/s]
Fi0=Ftot0*(1-0.076-0.0076-0.85); % Flöde av inert material vid start
[kg/s]
Fv0=Ftot0-(Fa0+Fh0+Fi0)+Fkondensat; % Flöde av flytande vatten vid start
[kg/s]
Fo20=(Fa0*Syre/MMa+Fh0*Syre/4)*MMo; % Flöde av syre vid start [kg/s]

% Omsättning av komponenter:
Fa=Fa0*(1-x); % Flöde av kol i organisk komponent i
svartluten [kg/s]

```



# CHALMERS

```

Fco2=(Fa0*x/MMa)*MMco2;           % Flöde av koldioxid [kg/s]
Fh=Fh0-Fh0*x;                       % Flöde av väte i organisk komponent
[kg/s], tagit bort 2:an

if Fh>0
    Fv=(Fv0/MMv+Fh0*x/2-Fs/MMv)*MMv; % Flöde av flytande vatten som
funktion av omsättningsgrad [kg/s]
    Fo2=(Fo20/MMo-Fa0*x/MMa-Fh0*x/4)*MMo; % Flöde av syrgas som funktion
av omsättningsgrad [kg/s]
elseif Fh<=0.001
    Fv=(Fv0/MMv+Fh0/2-Fs/MMv)*MMv; % Flöde av flytande vatten som
funktion av omsättningsgrad [kg/s]
    Fo2=(Fo20/MMo-Fa0*x/MMa-Fh0/4)*MMo; % Flöde av syrgas som funktion
av omsättningsgrad [kg/s]
    Fh=0; % När allt väte i den organiska
fasen reagerat sätts flödet till 0 för att motverka negativa flöden [kg/s]
end

Ftot=Fv+Fa+Fo2+Fco2+Fs+Fi0+Fh; % Totalflöde [kg/s] (Skall vara
konstant)
Ftottr=Fco2+Fo2+Fs; % Totalflöde av gas [kg/s]
Ftotsv=Fv+Fa+Fi0+Fh; % Totalflöde av svartlut [kg/s]

% Massandel & koncentration:
QQ=(Fa+Fh)/Ftotsv; % Massandel
av organiskt material i svartluten
QQi=(Fa+Fh+Fi0)/Ftotsv; % Massandel
av fast material i svartluten
ro25=997+649*QQi; % Densitet
av svartlut vid 25 celsius [kg/m3]
rot=ro25*(1.008-(0.237*(T-273)/1000)-1.94*((T-273)/1000)^2); % Densitet
av svartlut [kg/m3]
Ca=QQ*rot; %
Koncentration av organiskt material i svartluten [kg/m3]

% Partialtryck av syre:
yo2=Fo2/Ftottr; % Andel syrgas i gasfasen
Po2=yo2*Ptot; % Partialtryck av syrgas [Pa]
(Här antas att syre är idealgas!)

Cpbl=Cpw*(1-QQi)+(1.675+(3.31*T0)/1000)*QQi+(4.87-20*T0/1000)*(1-
QQi)*QQi^3; % Värmekapacitet för svartluten [kJ/kg*K]

% Reaktionshastighet:
karr=k0*exp(-Ea/(R*T)); % Hastighetskonstant för
reaktionen [((kg/m3)^-0.38)/s]
ra=-karr*Ca*(Po2/H)^0.38; % Reaktionshastighet [kg/m3*s]

dxdV=-ra/Fa0; % Ändring av omsättningsgrad då
volymen ändras
dTdV=(-ra*(-dHr))/(Ftot0*Cpbl+Fo20*Cpo2); % Ändring av temperatur då
volymen ändras

```



# CHALMERS

```

dFsdV=0; % Ingen ångbildning om inget
annat anges

% Mättnadstryck för vattenånga vid sina respektive temperaturer
Ps=(Fs/Ftottr)*Ptot; % Partialtryck av vattenånga
[Pa]
Tsatv=[305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 366 367 368 369
370]+273.15;
Psatv=[92.135 98.694 105.61 112.89 120.57 128.64 137.15 146.08 155.47
165.37 175.77 186.74 198.30 200.68 203.11 205.55 208.02 210.53]*10^5;
p1=polyfit(Psatv,Tsatv,2); % Skapar en andragradsekvation
som följer mättnadskurvan för vattenånga
Ts=p1(3)+p1(2)*Ps+p1(1)*Ps^2; % Mättnadstemperatur för
partialtrycket av ånga

% Om temperaturen i reaktorn är högre än mättnadstemperaturen vid
partialtrycket av ångan kommer ånga bildas:
if T>Ts
    dTdV=0;
    dFsdV=(-ra*(-dHr))/dHsteam;
end

dUdV=[dTdV
dx dV
dFsdV];

end

```



# CHALMERS

## Bilaga 6: Flödestabell

Tabell 1 beskriver parametrarna för alla flödena i processen. Parametrarna som beskrivs för respektive flöde är: storlek, temperatur, tryck, andel gas-/vätskefas och molandel med avseende på koldioxid, syrgas, vatten och svartlut.

Tabell 1. Visar parametrarna för alla flödena i processen

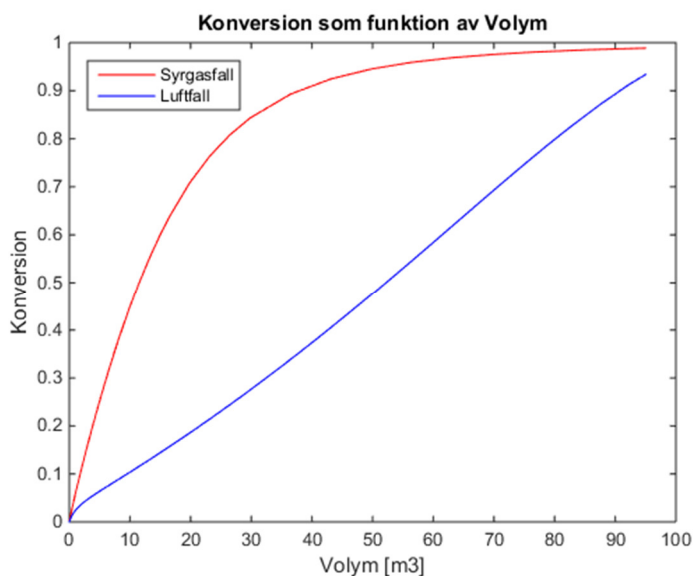
Ström	Flöde [kg/s]	T [°C]	P [bar]	Andel gasfas	Andel vätskefas	CO <sub>2</sub> [mol andel]	O <sub>2</sub> [mol andel]	H <sub>2</sub> O [mol andel]	C [mol andel]
1	9,4	80	8	1	-	-	1	-	-
2	9,4	594,2	195	1	-	-	1	-	-
3	9,4	323,9	195	1	-	-	1	-	-
4	35,7	140	4	-	1	-	-	0,79	0,21
5	35,7	144,3	195	-	1	-	-	0,79	0,21
6	35,7	323,9	195	-	1	-	-	0,79	0,21
7	40,1	340,5	195	1	-	0,12	0,003	0,88	-
8	5,0	340,5	195	-	1	-	-	0,42	0,58
9	2,96	370,8	30	-	1	0,001	2*10 <sup>-5</sup>	0,13	0,87
10	42,2	370,8	30	1	-	0,11	0,003	0,89	-
11	28,4	26,7	1	-	1	-	-	1	-
12	28,4	27,2	18,1	-	1	-	-	1	-
13	28,4	368,2	18,1	1	-	-	-	1	-
14	28,4	170,5	3	1	-	-	-	1	-
15	42,2	127,6	30	0,05	0,95	0,11	0,003	0,89	-
16	29,2	208	22	1	-	0,17	0,004	0,83	-
17	12,9	208	22	-	1	0,004	3*10 <sup>-5</sup>	1	-
18	18,8	200	22	1	-	0,29	0,008	0,7	-
19	10,4	200	22	-	1	0,008	7*10 <sup>-5</sup>	0,99	-
20	14,5	190	22	1	-	0,43	0,011	0,56	-
21	4,3	190	22	-	1	0,01	6*10 <sup>-6</sup>	0,99	-
22	9,5	190	22	1	-	0,97	0,03	-	-
23	5	190	22	-	1	-	-	1	-
24	32,7	200,4	22	-	1	0,006	5*10 <sup>-5</sup>	0,99	-
25	32,7	25	22	-	1	0,006	5*10 <sup>-5</sup>	0,99	-
26	0,83	-26	22	1	-	0,73	0,27	-	-
27	8,6	-16	22	-	1	~1	6*10 <sup>-9</sup>	-	-
28	8,6	-13	80	0	1	~1	6*10 <sup>-9</sup>	-	-



# CHALMERS

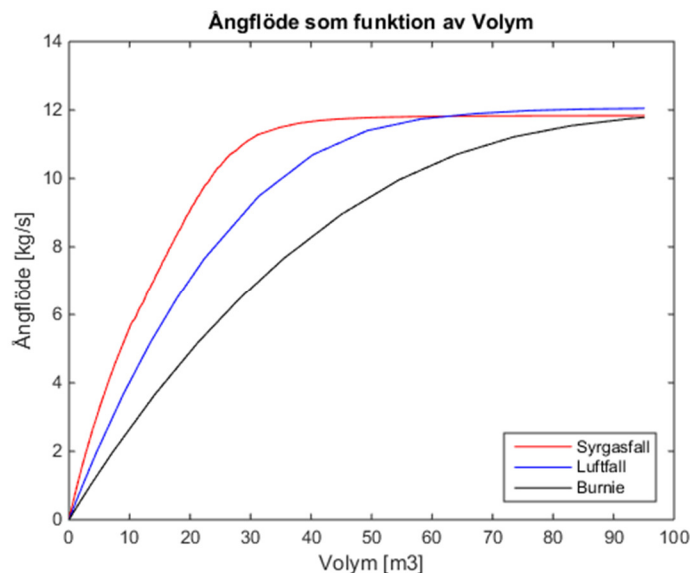
## Bilaga 7: Grafer för reaktormodelleringarna

Figur 1 nedan visar hur temperaturen ändras genom reaktorn då fasjämvikt styr temperaturen. Flöde som används i de två första graferna i denna bilaga är  $13,725 \text{ kg s}^{-1}$ .



Figur 1: Omsättningsgrad som funktion av reaktorvolym med syrgas och referensfall. Flöde:  $13,725 \text{ kg s}^{-1}$ .

Figur 2 visar hur ångflödet varierar med reaktorvolymen för modell 1, det kan ses att syrgasfallet ger högre ångflöde till en lägre volym initialt men att det i slutskedet blir marginell skillnad



Figur 2. Ångflöde som funktion av volym med svartlutsflödet  $13,725 \text{ kg s}^{-1}$  för modell 1.



# CHALMERS

## Bilaga 8: Bidragsrapport

Sammanfattning	Ellen, Pontus
Nomenklaturlista	Johan
1 Inledning	Alla
1.1 Bakgrund	Alla
1.2 Syfte	Alla
1.3 Metod	Johan, Pontus, Ellen
1.4 Avgränsningar	Alla
2 Tekniker och processutformning	Johan, Oskar
2.1 Tekniker	Ellen
2.1.1 Processen i ett pappers- och massabruk	Ellen
2.1.2 Våtoxideration med luft	Johan, Oskar, Ellen, Pontus
2.1.3 Oxyfuel	Johan
2.1.4 Våtoxideration med syre	Ellen
2.2 Reaktormodell	Johan, Oskar
2.2.1 – 2.2.5	Johan, Oskar
2.3 Processutformning: övriga enheter	Johan, Oskar
2.3.1 Flash och destillationstorn	Johan
2.3.2 Pump och kompressor	Johan
2.3.3 Värmeväxlare	Johan
2.3.4 Turbin	Daniel, Mathias
2.3.5 Adsorber	Daniel, Mathias
2.4 Omhändertagande av kokkemikalierna	Oskar, Johan
3 Kostnadsberäkning	Pontus
3.1 Reaktor	Johan, Oskar
3.2 Övriga enheter i processen	Johan, Oskar
3.2.1 Kostnad av adsorber	Daniel, Mathias
3.3 Sodapanna och indunstare	Pontus, Ellen
3.4 Sodapanna med Post-combustion	Oskar
3.5 Syrgasproduktion	Oskar, Johan
4 Genomförande	Daniel, Mathias
4.1 Processutrustning före reaktorn	Daniel, Mathias
4.2 Reaktormodell	Johan, Oskar
4.3 – 4.5	Daniel, Mathias
5 Resultat	Alla
5.1 Reaktor	Johan, Oskar
5.2 Övrig process	Daniel, Mathias
5.3 Slutliga investeringskostnader	Oskar
6 Diskussion	Alla
6.1 Reaktor	Johan, Oskar
6.2 Övrig process	Daniel, Mathias, Ellen



# CHALMERS

6.3 Ekonomisk jämförelse	Johan, Oskar, Ellen
6.4 Förslag på framtida studier	Johan, Oskar, Ellen
7 Slutsats	Alla
Bilaga 1 - 5	Johan, Oskar
Bilaga 6	Daniel, Mathias
Bilaga 7	Johan, Oskar
Postermall	Daniel, Mathias

## Pontus Arvidsson

- Litteratursökningar: sodapanna, ekonomi, pappers- och massabruk, våt-oxidation, allmän bakgrund.
- Ekonomiska jämförelser med pappers- och massabruk
- Mycket rapportstruktur i tidigt stadiet då ekonomiska jämförelser var svårt i början.
- Korrekturläsning.

## Mathias Bengtsson

- Litteratursökning: Våtoxideration, oxyfuel, separationsutrustningar, rankine-cykel, lagring och transport.
- Inläring av Aspen Plus.
- Processutformning i Aspen Plus.
- Pinch-point analys.
- Korrekturläsning.

## Daniel Bergqvist

- Litteratursökning: Våtoxideration, oxyfuel, separationsutrustningar, rankine-cykel, lagring och transport.
- Inläring av Aspen Plus.
- Processutformning i Aspen Plus.
- Pinch-point analys.
- Korrekturläsning.

## Johan Gunnarsson

- Litteratursökning: Katalysator, kinetik, våtoxideration, CCS, syrgasproduktion, fasjämvikt.
- Reaktormodellering i Matlab.
- Korrekturläsning.

## Ellen Scott

- Litteraturundersökning: Sodapanna, pappers- och massabruk, CCS, kostnadssökning, våtoxideration
- Ekonomisk jämförelse med pappers- och massabruk



# CHALMERS

- Struktur på rapport
- Källhänvisning
- Korrekturläsning

## Oskar Sundborg

- Litteratursökning: Katalysator, kinetik, våtoxideration, CCS, syrgasproduktion, fäsjämvikt.
- Reaktormodellering i Matlab.
- Korrekturläsning.