

Stockholm, 2023-03-27

## Substitutionsutredning avseende användning av vanadinpentoxid och borsyra bio-CCS<sup>1</sup>

### Bakgrund

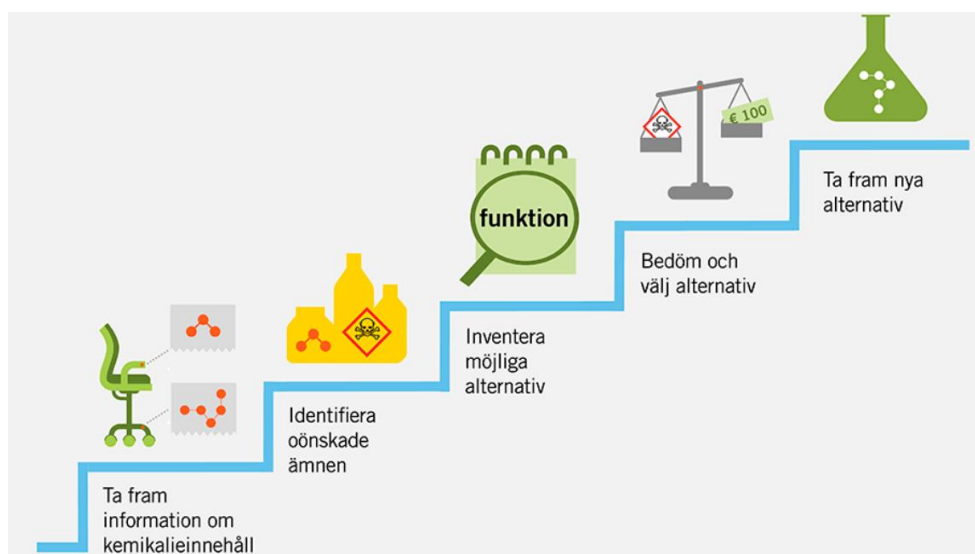
Stockholm Exergi AB planerar en bio-CCS anläggning där kemiska produkter innehållande borsyra och vanadinpentoxid kommer att hanteras och omsättas. I bio-CCS processen används både borsyra ( $H_3BO_3$ , CAS nr 10043-35-3) och vanadinpentoxid ( $V_2O_5$ , CAS nr. 1314-62-1) som katalysatorer för  $CO_2$ -absorptionen. Vanadinpentoxiden kommer även att nyttjas som rostskyddsmedel/korrosionsinhibitor i anläggningen.

Då både vanadinpentoxid och borsyra är så kallade CMR-ämnen (se harmoniserad klassificering enligt CLP nedan) skall kemiska produkter innehållande dessa ämnen, i enlighet med Miljöbalkens utbytesprincip företrädesvis bytas ut mot mindre farliga kemikalier (se SFS 1998:808, 2 kap 4 §).

I enlighet med Arbetsmiljöverkets föreskrift "Kemiska arbetsmiljörisker" (AFS 2014:43 39 §) får CMR-ämnen endast hanteras efter att en dokumenterad utredning visat att det f n inte är tekniskt möjligt att ersätta produkterna/ämnena med ett mindre hälsofarliga katalysatoralternativ. Att driva bio-CCS anläggningen helt utan katalysatorer/promotorer skulle fördubbla anläggningens storlek vilket inte är tekniskt möjligt givet den tillgängliga arean.

I detta PM redovisas resultatet av en substitutionsutredning avseende användningen av vanadinpentoxid och borsyra i planerad bio-CCS anläggningen i Värtan, som påvisar de stora tekniska svårigheterna behäftade med att i dagsläget substituera vanadinpentoxid och borsyra från användning i bio-CCS anläggningen.

Utredningen har genomförts med avstamp i den s k substitutionstrappan (se figur 1 nedan).

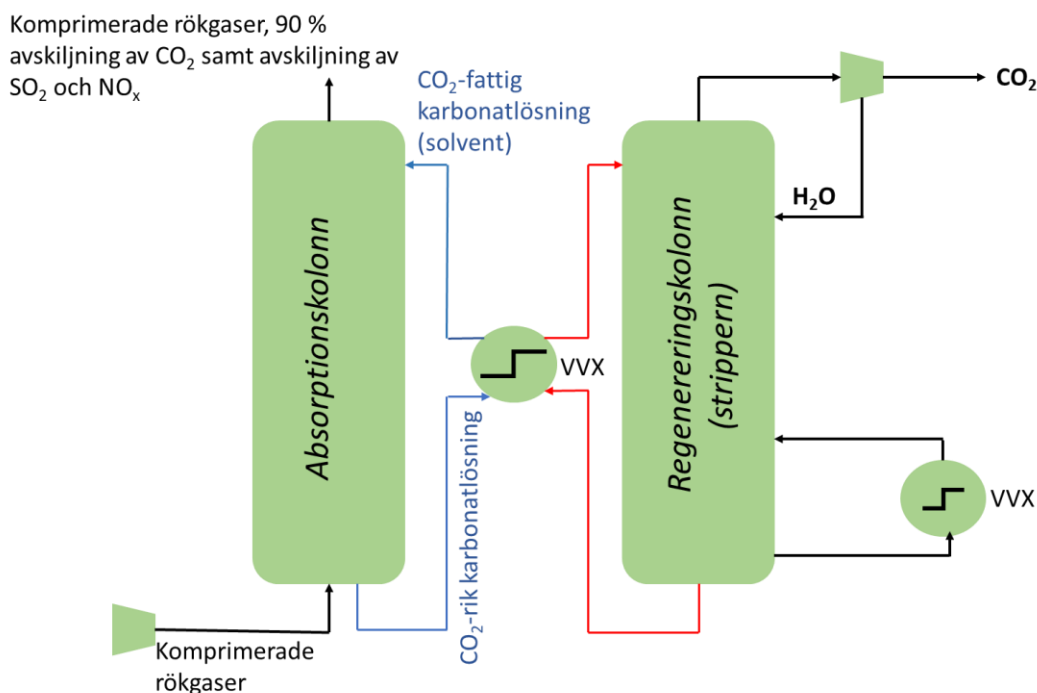


Figur 1. Substitutionstrappan enligt Kemikalieinspektionen

<sup>1</sup> Carbon Capture and Storage

## 1. Information om kemikalieinnehåll och process

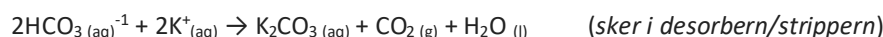
Den infångningsteknik som planeras för Stockholm Exergi ABs bio-CCS anläggning i Värtan bygger på absorption av koldioxid i rökgaserna från kraftvärmeproduktion i kontakt med en varm processlösning av 25% (vikt/vikt) kaliumkarbonat i vatten i en absorptionskolonn (se figur 2 nedan). Tekniken kallas för HPC ('Hot Potassium Carbonate') (se t ex Guoping et al, 2016 och Mumford et al., 2011) och är en s k trycksvingsprocess vilket innebär att CO<sub>2</sub> fångas in under högt tryck och frigörs då trycket minskar. Det innebär att rökgaserna komprimeras innan de leds in i absorptionskolonnen. Trycksvingsprocessen bidrar till att mindre regenereringsenergi behövs för att regenerera CO<sub>2</sub>, men det tillförs i en viss mängd energi för att påskynda processen.



**Figur 2.** Schematisk uppbyggnad av bio-CCS-anläggningen. Rökgaser leds in i botten på absorptionskolonnen (*absorbern*), samtidigt som 25 % (vikt/vikt) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-lösning/vatten pumpas in i toppen på absorptionskolonnen (*lean solvent*). Kolonnen är fylld med ett packningsmaterial och är sektionerad med ett stort antal perforerade metallplåtar. CO<sub>2</sub> från rökgaserna absorberas i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-lösningen och leds ut ur absorptionskolonnens botten (*rich solvent*). Denna CO<sub>2</sub>-anrikade vätska leds upp till regenereringskolonnen (*desorbern, strippern*). Då trycket är lägre i regenereringskolonnen kommer CO<sub>2</sub> desorberas från vätskan när den strömmar ner i desorptionskolonnen. Den frigjorda CO<sub>2</sub>-gasen leds från toppen av regenereringskolonnen till en kompressor där den uppfångade och uppkoncentrerade CO<sub>2</sub>-gasen kondenseras till vätska.

För att man skall nå en tillräckligt hög avskiljning av CO<sub>2</sub> i denna typ av bioCCS-anläggning (> 90 % avskiljningsgrad) måste katalysatorer tillsättas i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-lösningen (solventen). Dessa katalysatorer utgörs av borsyra (3-5 % (vikt/vikt)) och vanadinpentoxid (1,5-3 % (vikt/vikt)). Enbart tillsats av borsyra ökar avskiljningsgraden av CO<sub>2</sub> med upp 30 %, jämfört med HPC-metoden helt utan katalysatorer/promotors (se t

ex Shen et al., 2011 och Ahmadi et al., 2008). Vanadinpentoxiden har, som tidigare beskrivits, även en påvisad korrosionsinhiberande effekt i anläggningen. De bägge ämnena katalyserar följande reaktioner;



Att inte nyttja katalysatorerna i processen medför att avskiljningsgraden av CO<sub>2</sub> reduceras till som högst 70-80 %. För att aggregerat erhålla samma avskiljningsgrad (>90%) i en anläggning utan katalysatorer som med katalysatorer, medför att man tvingas arbeta med en dubbelt så stor absorber (eller nyttja två absorbers parallellt), vilket medför en högre energiförbrukning per kg avskild CO<sub>2</sub> samt givetvis en kraftig kostnadsökning per kg infångad CO<sub>2</sub>. I den projekterade anläggningen kommer energibudgeten uppgå till ca 1 MJ/kg avskild CO<sub>2</sub>. Utan katalysatorerna beräknas energibudgeten komma att uppgå till ca 1,5 MJ/kg avskild CO<sub>2</sub>. Att fördubbla absorberkapaciteten medför också att anläggningen kommer att ta en större yta i anspråk på en plats där andelen tillgänglig yta redan är starkt begränsad., vilket således inte är tekniskt möjligt.

Utän vanadinpentoxid i solventen kommer dessutom anläggningen i sin helhet behöva byggas i syrafast rostfritt stål istället för kolstål för att inte drabbas av korrosionsangrepp. Detta skulle innebära att kostnaderna för rör, ventiler, "claddnings" mm. fördyras med kraftigt. > 2 000 ton stålkomponenter i rör, absorbers, lagringstankar och ventiler skulle således behöva vara av en högre, dyrare stålqualität som med dagens prisbild skulle fördyra kapitalkostnaden för dessa komponenter med ca 70 %.

I sammanhanget bör nämnas att Stockholm Exergi har lång erfarenhet av HPC-tekniken med just borsyra och vanadinpentoxid som katalysatorer, från gasverket i Hjorthagen där fyra parallella reningssteg avskilde CO<sub>2</sub> från stadsgasen. Produktionen av stadsgas baserades på nafta och anläggningen var i drift under ca 40 år innan den slutligen stängdes ner år 2010.

## 2. Identifiering av oönskade ämnen

De ämnen i bio-CCS processen som identifierats som oönskade är borsyra (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CAS nr 10043-35-3) och vanadinpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CAS nr. 1314-62-1).

### Klassificering i enlighet med CLP-förordningen (EG nr 1272/2008)

**Borsyra** är upptaget på CLP bilaga VI och har således en tvingande ('harmoniserad') klassificering såsom

**H360 FD** Repr. 1b (reproduktionstoxiskt, 'May damage the fertility', 'may damage the unborn child').

Detta föranleder Stockholm Exergi AB att vidtaga ett antal åtgärder för att säkerställa att hantering av borsyra, ur ett arbetsmiljöperspektiv uppfyller Arbetsmiljöverkets föreskrifter.

**Vanadinpentoxid** är liksom borsyra sedan länge upptaget på CLP bilaga VI och har således en tvingande ('harmoniserad') klassificering som from. juli 2022 skärptes ytterligare (ECHA RAC 2020);

**H301** Acute Tox. 3 ('toxic if swallowed')

**H330** Acute Tox. 2 ('fatal if inhaled')

<b>H335</b>	STOT SE 3 <sup>2</sup>	( <i>'May cause respiratory irritation'</i> )
<b>H350</b>	Carc. 1B	( <i>'May cause cancer'</i> )
<b>H341</b>	Muta. 2	( <i>'Suspected of causing genetic defects'</i> )
<b>H372</b>	STOT RE 1 <sup>3</sup> , STOT SE 3	( <i>'Cause damage to organs, respiratory organs'</i> )
<b>H361 fd</b>	Repr.2	( <i>'Suspected of damaging the fertility, suspected of damaging the unborn child'</i> )
<b>H411</b>	Aquatic Chronic 2	( <i>'Toxic to aquatic life with long lasting effects'</i> )

Att ämnet sedan juli 2022 har en harmoniserad klassificering såsom **H350** föranleder Stockholm Exergi AB att vidtaga ett antal åtgärder för att säkerställa att hantering av vanadinpentoxid, ur ett arbetsmiljöperspektiv uppfyller Arbetsmiljöverkets föreskrifter.

### 3. Inventering av alternativ

Vad gäller identifieringen av alternativ baseras denna genomgång på redovisning av alternativa katalysatorer/promotorer till HPC-tekniken applicerbara för bio-CCS.

#### 3.1 Begränsning av alternativ i substitutionsutredningen

Substitutionsutredningen har ej innefattat andra tekniker för absorption av koldioxid såsom nyttjandet av kyld ammoniak (*Chilled Ammonia Process*, CAP) som solvent eller solventer enbart baserade på organiska aminer. Dessa alternativ har utretts inom ramen för anläggningens förprojektering och befunnits inadekvata för just denna applikation.

Avseende HPC-tekniken och den planerade bio-CCS anläggningen föreligger ett antal randvillkor för anläggningen som sådan;

- Anläggningen skall kapacitetsmässigt kunna avskilja 800 000 ton CO<sub>2</sub>/år. Avskiljningsgraden skall vara minst 90 %.
- Anläggningen skall kunna hantera rökgaser från förbränning av fasta biobränslen (påverkar rökgasernas temperatur, stoftinnehåll, sammansättningen av rökgaserna, bl a förekommer högre halter NO<sub>x</sub> och SO<sub>2</sub> jmf. rökgaser från andra bränslen).
- Anläggningen skall kunna etableras inom ramen för den tillgängliga spatiala ytan.
- Anläggningen skall baseras på en mogen och välbeprövad teknik. Mognadsgraden, bestämd som TRL (se nedan), skall ej understiga 8.

Bio-CCS anläggningen projekterades initialt för placering i Värtaverket i anslutning till kraftvärmeverk 8 (KVV8). KVV8 producerar ca 750 GWh elektricitet och 1700 GWh värme per år genom förbränning av fast biobränsle i en cirkulerande fluidiserad bäddpanna med ångturbin.

Placeringen av bio-CCS anläggningen i anslutning till KVV8 medförde att den tillgängliga markytan som skulle kunnat tas i anspråk för bio-CCS anläggningen begränsats till ca 2 000 m<sup>2</sup>. Detaljprojekteringen visade sedan att anläggningens spatiala utsträckning ej skulle kunna understiga ca 4 500 m<sup>2</sup> varför en ny lokalisering i

<sup>2</sup> STOT SE 3; Specific organ toxicity, Respiratory tract

<sup>3</sup> STOT RE 1; Specific organ toxicity, definitely toxic to humans, respiratory tract, lungs

Energihamnen nu fastslagits. Tillgänglig yta i Energihamnen för bio-CCS anläggningen bedöms nu som maxutnyttjad.

Även beräknade kostnader per ton infångat CO<sub>2</sub> liksom energiförbrukningen per ton CO<sub>2</sub> är villkorade förutsättningar för bio-CCS anläggningen även om dessa parametrar ligger utanför denna utredning.

### Technical Readiness Level (TRL)

'Technical Readiness Level' (ung. teknisk mognadsgrad och nivå på systemverifikation) är ett begrepp som ofta nyttjas i utvärderingen av olika teknologier och industriella processer. Ett högt TRL-tal kännetecknar en teknologi eller process som testats med goda resultat inte bara på ett laboratorium eller i pilotskala utan även i nära-nog fullskala och helst i den miljö där teknologin/processen är tänkt att implementeras.

Teknologier/processer med höga TRL-tal korresponderar således till en låg teknisk risk vid uppskalning eller implementering i en miljö som inte fundamentalt skiljer sig från de miljöer för vilken testdata föreligger. TRL-begreppet utvecklades av NASA i början av 1990-talet (se Mankin J C, 1995) och är idag i NASAs version en 9-gradig skala där TRL 9 innebär att systemet/teknologin testats "genom framgångsrik användning i verkligt uppdrag". EU-kommissionen har implementerat en snarlik metodik för att utvärdera en teknologis TRL-tal. I EU-kommissionens version representerar ett TRL-tal = 4 att teknologin validerats i ett laboratorium, TRL = 7 att en "systemprototyp" av teknologin utvärderats i avsedd miljö, och TRL = 9 innebär att teknologin i ett system använts i verkliga förhållanden och befundet adekvat.

Beräkningar av TRL-nivå för olika teknologier/processer görs enligt de principer som NASA fastslagit och det föreligger TRL-beräkningsverktyg för ändamålet (se t ex

<https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2003/systems/nolte2.pdf>).

I detta sammanhang, där olika CCS-teknologier utvärderats mot varandra förekommer i rapporter och sammanställningar en rad olika TRL-tal för en given teknologi. Det förefaller inte alltid helt klart om TRL-talet ansatts efter att man populerat ett beräkningsverktyg med data eller om experter samstämigt ansatt ett TRL-tal baserat på expertkunskap och beprövad erfarenhet. TRL-talet har med nödvändighet ett ganska kort bäst-före datum och avspeglar den tekniska mognaden där och då.

## 3.2 Alternativa katalysatorer för HPC—tekniken för CCS

Alternativa katalysatorer som utvärderats för HPC tekniken omfattar;

- Oxo arsenit (AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>, se t ex K. H. Smith et al., 2016)
- organiska aminföreningar
- Salter av aminosyror
- Enzymatiska promotorer
- Enzymantiska mimickers

### 3.2.1 Arsenit som katalysator

Att nyttja natrium och/eller kalium arsenit som promotor i HPC-tekniken har testats (se Roughton et al., 1938, Sharma et al., 1963, McNeil et al., 1967 och Astarita et al., 1981) men fin avfärdats på grund att dessa föreningar är mycket giftiga (akuttoxiska). Dessutom ger arsenit katalysatorerna upphov till accelererad korrosion i anläggningarna.

**NaAsO<sub>2</sub> (natrium meta arsenit) & K<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (kalium oxo arsenat)**

Natrium meta arsenit förefaller vara den mest frekvent förekommande promotorn. Saltet är klassificerat som mycket giftigt (H300 – Dödligt vid förtäring, H301 – Giftigt vid förtäring, H310 – Dödligt vid hudkontakt, H331 – Giftigt vid inandning, H350 – Kan orsaka cancer, H410 – Mycket giftigt för vattenlevande organismer med långtidseffekter). Kalium oxo arsenat (K<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) samt 'arseniksyrlighet' ('arsenous acid', H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) har också nyttjats i t ex Giammarco-Vetrocoke processen (se t ex Jenett, 1962).

Såsom de flesta arsenitsalter, tas natriumarsenit och kalium oxo arsenat upp mycket lätt genom huden. Kalium oxo arsenat och arseniksyrlighet verkar vara så pass akuttoxiska att dom praktiskt blir mycket svårhanterliga. Exempelvis finns såvitt känt är inga leverantörer av dessa ämnen inom EU.

Fullskaleanläggningar baserade på teknologin finns men det är osäkert om den utvärderats för rökgaser från förbränning av fasta biobränslen.

### 3.2.2 Organiska aminföreningar

Ett stort antal organiska aminföreningar har testats som katalysatorer för HPC-anläggningar såsom;

- Dietanolamin (DEA)
- Aminometyl propanol (AMP)
- Piperazin (PZ, PIPA)
- Hexametylen diamin (HDA)
- Hexylamin (HA)

Litteraturen avseende "amine-promoted HPC" spretar en hel del men konsensus förefaller vara att piperazin (PZ, PIPA) är den amin som bäst katalyserar reaktionerna i HPC-processen (Cullinane et al., 2004 & 2005). Problemet med tillsatser av organiska aminer, är att de bidrar till ökad korrosion och att de tillsatta aminerna bryts ner till toxiska ämnen som, genom sina förhållandevis höga ångtryck, dessutom når den omgivande miljön då de i många fall är flyktiga och avgår till rökgaserna från anläggningen. I förekommande fall är det också komplicerat att utreda vilka transformationsprodukter som bildas samt var i anläggningen de bildas. Den mest frekvent förekommande organiska aminen som promotor i HPC-anläggningar hitintills har varit MEA. MEA genomgår oxidativ nedbrytning i absorberna där 2-iminoetanol, väteperoxid, hydroxyacetaldehyd, formaldehyd och ammoniak bildas. Formaldehyd är ett carcinogent ämne (harmoniserad klassificering H350) (Chi & Rochelle, 2002, Strazisar et al., 2003).

MEA genomgår vidare omfattande termisk nedbrytning i strippern där framförallt N-(2-hydroxyetyl)-etylendiamin (HEEDA, CAS 99-111-41) samt 1-(2-hydroxyetyl)-2-imidazolidon (HEIA, CAS 3699-54-5) bildas (Davisa & Rochelle, 2009). HEEDA är klassificerat som reproduktionstoxiskt (H360 FD).

När sedan aminföreningarna läcker ut i atmosfären från absorberna bildas mycket carcinogena nitrosoaminer (Bråten et al., 2008, Knudsen et al., 2009). Från anläggningar där MEA nyttjas som katalysator kan man detektera N-nitrosodimetylamin (NDMA, CAS 62-75-9). När AMP nyttjas i som katalysator förefaller det resultera bl a i bildande av N-nitrosoetylmetylamin (CAS 10595-95-6), och PIPA bildar bl a N-nitrosopiperidin (CAS 100-75-4).

### 3.2.3 Salter av aminosyror

Salter av aminosyror har testats som katalysatorer för HPC-processen och dessa har uppenbara fördelar då de;

- ökar absorptionshastigheten för CO<sub>2</sub> i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-solventen,
- är ej hälsofarliga, men transformationsprodukter som bildas i processen från katalysatorerna kan vara hälsofarliga.
- ökar solventens ytspänning
- ökar CO<sub>2</sub>'s löslighet i solventen,
- erfar låga förluster då de har låga ångtryck.

Exempel på testade aminosyrasalter som promotorer för HPC-processen är bl a kalium glycinat, samt kombinationen av glycinat, lysinat och arginat (se Li et al. 2019). Siemens har utvecklat en CCS-process enligt HPC-modellen där salter av aminosyror nyttjas i höga koncentrationer som katalysatorer (PostCap™-processen). Nackdelen förefaller vara att man till strippern måste koppla ett kristallisationssteg för att inte erhålla saltutfällning i strippern, vilket inte är tekniskt möjligt givet den tillgängliga ytan vid platsen för anläggningens lokalisering (Energihamnen). Siemens anger i sin marknadsföring för PostCap™-processen en energibudget om 2,7 MJ/kg CO<sub>2</sub> när processen optimerats, vilket är avsevärt sämre jämfört med den nu projekterade bio-CCS anläggningen.

Även när aminosyrasalter nyttjas för att promota HPC-processen kan farliga (carcinogena) nitrosaminer bildas (se t ex Yu et al., 2018). Studier visar att nyttjandet av vissa aminosyrasalter medför att flyktiga nitrosaminer bildas (t ex om salter av aminosyran sarcosine nyttjas, som i stor omfattning transformeras till NDMA), vilka kommer att nå den omkringliggande miljön via rökgaserna. Salter av tertiära aminosyror förefaller i lägre utsträckning ombildas till flyktiga nitrosaminer (se t ex Alvis et al., 2013). Siemens hävdar att endast lågflyktiga nitrosaminer bildas i PostCap™-processen.

Lösningen med att nyttja aminosyrasalter som katalysatorer för bio-CCS bedöms inte ha nått den tekniska mognad som krävs (TRL 8-9).

### 3.2.4 Enzymatiska promotorer (Carbonic anhydrase-promoted HPC)

Metodiken bygger på att enzymet carbonic anhydrase tillsätts solventen i relativt låga koncentrationer (ett par mikromolar, µM) tillsammans med ett zinksalt, och katalyserar sedan den kemiska absorptionen av CO<sub>2(l)</sub> till HCO<sub>3<sup>-</sup>(aq)</sub>.

Eftersom carbonic anhydrase ej kan interagera med koldioxid i gasfas är koldioxidens löslighet i solventen viktig för att den kemiska absorptionshastigheten skall vara hög.

Fördelar med tekniken är att den är miljövänlig och innefattar inga hälsofarliga kemikalier

Nackdelen med att nyttja carbonic anhydrase-tekniken är att enzymet ej har tillräckligt lång halveringstid i de temperaturer som föreligger i strippern (> 85 °C) utan att den katalytiska aktiviteten minskar eller helt upphör när enzymet denatureras. För att kunna driva strippern i Stockholm Exergi ABs anläggning vid en lägre processtemperatur (och därigenom förlänga enzymets livslängd) skulle man behöva sänka trycket i strippern från 0,15 bar(ö) till 0,3 bars undertryck.

De kommersiella varianter av carbonic anhydrase som nu utvecklas bygger på rekombinant tillverkning från mesofila mikroorganismer såsom *Serratia sp*) och *Citrobacter freundli* (Sharma et al., 2009), samt från termofila bakterier såsom *Persephonella marina* (Kanth et al., 2014, Seung et al. 2014, Borchert et al., 2012) och *Thermovibrio ammonificans* (Jo et al., 2014, Hyung et al., 2015) i syfte att få fram mer värmetåliga varianter av enzymet.

Det finns således anledning för Stockholm Exergi AB att bevaka tekniken med carbonic anhydrase-katalyserad HPC framöver även om tekniken av utrymmesskal och teknisk mognad inte är möjlig att implementera för bio-CCS anläggningen vid KVV8.

### 3.2.5 Enzymatiska mimickers

Enzymatiska mimickers är små molekyler (relativt sett) som molekylärt efterliknar ('*mimicking*') det aktiva sitet i enzymet carbonic anhydrase<sup>4</sup>. Genom tillsats av zink aktiveras mimickern. Zinkcyklen är ett exempel på en mimicker som testats vid höga pH (upp till pH 12), vid förhöjda temperaturer (upp till 100-130 °C) och vid extremt höga salthalter (m a p K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Floyd et al., har exempelvis visat att zinkcyklen har en katalytisk effektivitet som ökar med ökande temperatur och pH (inom den experimentella domänen) och att den katalytiska aktiviteten bibehålls i labbskala under sex dagar vid 130 °C, 45 % (vikt/vikt) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> och höga pH-värden (Floyd et al., 2013). Att erhålla den höga katalytiska effekten från tillsatts av carbonic anhydrase till HPC-solventen men samtidigt undvika temperaturinstabiliteten över tid som erfars när carbonic anhydrase nyttjas, gör mimicking-teknologin attraktiv. Att mimickern är en liten, organisk molekyl medför dessutom att den kan produceras i stor skala med konventionell syntesteknik och att dyrare rekombinat DNA-teknik (såsom i fallet med carbonic anhydrase) ej behöver nyttjas.

Nackdelen med enzymatiska mimickers är att TRL-nivån fortfarande är för låg, ca 3-4, och tekniken behöver utvärderas i pilotskala för att den skall kunna bli aktuell.

## 4. Bedömning och val av alternativ

När de olika alternativen som redovisas i tidigare kapitel skall jämföras bör man ha i åtanke den tillgängliga ytan för att installera processen i Värtan är begränsad, att Stockholm Exergi AB har lovande prestanda för HPC-anläggning i pilotskala, och att de alternativ som redovisas i kapitel 3 har sinsemellan väldigt skiftande teknisk mognadsgrad. Här skall också betänkas att den restvärme som återvinns i strippern helst skall vara så högvärdig som möjligt för att kunna tas ut till fjärrvärmeproduktionen (som ju är syftet med kraftvärmeverket). I tabellen nedan (se tabell 1) har de olika alternativen ställts mot varandra.

Att jämföra energibudgeten för olika alternativ är svårt då ett stort antal antaganden avseende gasens sammansättning och temperatur påverkar, liksom massflödet och temperaturen i desorbern. Pilotanläggningen avseende vald teknik (HPC katalyserad med borsyra och vanadinpentoxid har en energiförbrukning om ca 1 MJ/kg CO<sub>2</sub> som avskilts. Rimligen bör ett flertal av de övriga teknikerna kunna nå liknande tal (1-3 MJ/kg CO<sub>2</sub>). Behr et al., har föreslagit att olika varianter av HPC-tekniken borde benchmarkas mot varandra i en standardkonfiguration vid 90 % avskiljningsgrad avseende CO<sub>2</sub> (gasflöde, absorbers längd, ratio mellan gas : solvent mm.) där monoetanolamin (MEA) som solvent (30 % (vikt/vikt) med en 25 m lång absorber, ger en energikostnad om 3,9 MJ/kg CO<sub>2</sub>, och motsvarande konfiguration med en solvent bestående av 2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> och 64 mol% Piperazin, ger en energikostnad om ca 3,2 MJ/kg CO<sub>2</sub> (Behr et al. 2013).

---

<sup>4</sup> Mimickern efterliknar det aktiva sitet i carbonic anhydrase avseende storlek, elektrostatik och hydrofobicitet.



Tabell 1. Jämförelse mellan olika tekniska alternativ för CCS-anläggningen i Värtan.

HPC katalyserad av;	Spillvärme	TRL-tal	Problem
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Borsyra/Vanadinpentoxid)	Högvärdig, T > 70 °C	8 <sup>5</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> och V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> är CMR-ämnen. Bägge ämnena kommer att föreligga företrädevis i vätskefasen för vilken humanexponering kan minimeras. Ingen spridning via rökgaser till närområdet.
arsenit/arsenat	Antagligen högvärdig	6-7 <sup>6</sup>	Arsenit- och arsenatsalterna är vanligen mycket akuttoxiska (dödliga vid förtäring, dödliga vid hudkontakt), ger en hel del anläggningskorrosion varför vanadat ofta tillsatts som korrosionsinhibitor. De anläggningar som byggts med denna promotor är främst för rening av naturgas och inte bio-CCS.
organiska aminer	Antagligen högvärdig	7-8 <sup>7</sup>	Nedbrytningsprodukter från aminerna är problematiska både ur ett miljö- och hälsoperspektiv då ett stort antal olika nedbrytningsprodukter bildas i olika delar av anläggningen där ett flertal kan förväntas vara lättflyktiga och giftiga. De lättflyktiga ämnena riskerar att spridas till närmiljön via rökgasavgången. Det är heller inte möjligt att styra bildningen av transformationsprodukter.
aminosyrasalter	Antagligen högvärdig	7	Kräver vanligen en kristallisationsanläggning kopplad till strippern för att aminosyrasalter som faller ut skall kunna re-cirkuleras. Flyktiga, giftiga nedbrytningsprodukter kan bildas på samma sätt som när organiska aminer nyttjas för katalys.
enzymer	Antagligen lågvärdig	6-7	Lovande men fortfarande relativt omogen teknik. Problem med att hitta ett tillräckligt temperaturstabil enzym (carbonic anhydrase) som överlever 100-500 temperaturcykler upp till 85 °C.
Enzymatiska mimickers	Skulle kunna innefatta högvärdig spillvärme	3-4	Lovande teknik men endast testad och verifierad i laboratorieskala. Tekniken som sådan skulle kunna undanröja problemen med temperaturstabilitet avseende carbonic anhydrase.

Utifrån faktasammanställningen och inventering av alternativ bedöms i dagsläget HPC-tekniken, katalyserad med borsyra och vanadinpentoxid som det enda tekniskt tänkbara alternativet, baserat på arbetsmiljön i anläggningen, den tekniska mognadsgraden för tekniken (TRL-tal), anläggningens spatiala krav visavi den tillgängliga arean, kompatibiliteten med det spillvärme som planeras att tas ut, samt baserat på energiekonomin för anläggningen.

<sup>5</sup> TRL-tal ansatt efter diskussion m M. Jones och J. Wolf (Blue Carbon Solutions) där ett avdrag om en enhet från TRL 9 gjorts då få anläggningar av detta slag byggts för bio-CCS där rökgaser från förbränning av fasta biobränslen används.

<sup>6</sup> TRL-tal satts utifrån att tekniken ej nyttjats industriellt för att rena rökgaser utan mer för framställning av syngas.

<sup>7</sup> Nyttjandet av MEA (monoetanolamin) som promotor för HPC är en beprövad teknik med hög teknisk mognad medan de övriga organiska aminerna är mindre beprövade.

## 5. Konsekvenser

Anläggningen är projekterad för att avskilja ca 3 600 ton CO<sub>2</sub>/dygn där ca 80 kg utfällda salter och förbrukad solvent/dag generas som ett fast avfall. Utfällda salter (HSS, Heat Stable Salts) utgörs företrädesvis av kaliumnitrat (KNO<sub>3</sub>) samt kaliumsulfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dessa härrör ifrån NO<sub>x</sub> och svaveldioxiderna som också renas bort ifrån rökgaserna när koldioxiden avskiljs. Detta betyder att ca 2,45 kg borsyra omsätts per dygn och ca 810 gram vanadinpentoxid omsätts per dygn i anläggningen, som avfall.

Stockholm Exergi AB bedömer det som sannolikt att solventen (70,5 % (vikt/vikt) vatten, 25 % (vikt/vikt) kaliumkarbonat, 3-5 % (vikt/vikt) borsyra och 1,5-3 % (vikt/vikt) vanadinpentoxid) kan produceras/formuleras i ett nära nog slutet system (PROC 1-2, se ECHA 2015) där kemikalierna laddas på ett säkert sätt med mycket låg grad av humanexponering.

Kondensatet ifrån bio-CCS anläggningen kommer att re-cirkuleras för att i så stor grad som möjligt där de dyrbara insatskemikalierna innehållandes borsyra och vanadinpentoxid återvinns.

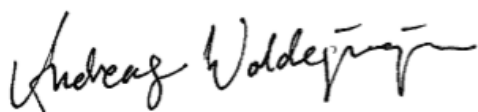
I anläggningen bedöms den huvudsakliga humanexponeringen härröra ifrån service- och underhållsarbete i själva bio-CCS anläggningen och i reningsanläggningen för kondensatet, där riskminskande åtgärder planeras.

Kondensatvattnet kommer efter att merparten av processkemikalierna återcirkulerats, renas med förfilter och i en RO-anläggning med hög avskiljningsgrad (omvänd osmos). Det renade kondensatet bedöms kunna uppnå en vattenkvalitet så att det inte kommer inte att påverka recipienten. Koncentratet från RO-anläggningen kommer att efterbehandlas och tungmetaller kommer att fastläggas i tungmetallfilter. Förbrukad solvent, förbrukningsutensilier från RO-anläggningen och förbrukad filtermassa från tungmetallavskiljare kommer att omhändertas av godkänd avfallsmottagare.

## 6. Giltighet för substitutionsutredning

Denna substitutionsutredning föreslås gälla från det att fullskalanläggningen drifttagits och fem år framåt. Därefter bör en ny substitutionsutredning företas då det kan förväntas att teknikutvecklingen på området medfört att analys av alternativ kan utfalla på ett annat sätt.

Stockholm 2023-03-27



Andreas Woldegiorgis (Tekn. Dr.), på uppdrag av Stockholm Exergi AB

## Referenser

Mumford, K A., Smith K H, Anderson C J, Shen S, Tao W, Suryaputradinata Y A, Qader A (2011), "Post-combustion capture of CO<sub>2</sub>: results from the solvent absorption capture plant at Hazelwood power station using potassium carbonate solvent." *Energy & fuels* 26, no. 1 (2011): 138-146.

Guoping H, Nicholas N J, Smith K H, Mumford K A, Kentish S E, Stevens G W.(2016) , "Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 53 (2016): 28-40.

Ahmadi, M., V. G. Gomes, K. Ngian. (2008), "Advanced modelling in performance optimization for reactive separation in industrial CO<sub>2</sub> removal." *Separation and Purification Technology* 63, no. 1 (2008): 107-115.

Mankin J C, (1995), "Technology Readiness Levels", White paper, April 6, Advanced Concepts Office, Office of Space Access and Technology, NASA

Shufeng S, Yang Y, Ren Sh. (2014), "CO<sub>2</sub> absorption by borate-promoted carbonate solution: Promotion mechanism and vapor liquid equilibrium." *Fluid Phase Equilibria* 367 (2014): 38-44

Roughton F, Booth V, (1938) "The Catalytic Effect of Buffers on the Reaction CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>", *Biochemistry Journal*, 1938, No. 32, pp. 2049-2069.

Sharma M, Danckwerts P,(1963) "Catalysis by Brønsted bases of the reaction between CO<sub>2</sub> and water", *Transactions of the Faraday Society* 1963, 59, 386-395.

Jenett, E., (1962), *Oil Gas J.*, Vol. 60, April 30, pp. 60-72.

McNeil K.M, Danckwerts P.V, (1967) "The Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions and the Effects of Catalysis", *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, 1967, Vol. 45, pp.

Astarita G, Savage D, Longo J, (1981) "Promotion of CO<sub>2</sub> Mass Transfer in Carbonate Solutions", *Chemical Engineering Science*, 1981, No. 36, pp. 581-588.

Cullinane J.T, Oyekan B.A, Lu J, Rochelle G.T, (2004) "Aqueous Piperazine / Potassium Carbonate for Enhanced CO<sub>2</sub> Capture", *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, Canada, September 5-9, 2004.

Cullinane J.T, (2005), "Thermodynamics and Kinetics of Aqueous Piperazine with Potassium Carbonate for Carbon Dioxide Absorption", Ph.D. Thesis, University of Austin Texas, U.S., 2005.

Sharma, A.; Bhattacharya, A.; Singh S, (2009), "Purification and characterization of an extracellular carbonic anhydrase from *Pseudomonas fragi*.", *Process Biochem.* 2009, 44, 1293–1297.

Jo B.H, Seo J.H, Cha H.J, (2014), "Bacterial extremophilic carbonic anhydrases from deep-sea hydrothermal vents as potential biocatalysts for CO<sub>2</sub> sequestration.", *J. Mol. Catal. B Enzym.* 2014, 109, 31–39.

Kanth B.K, Jun S.Y, Kumari S, Pack S.P, (2014), "Highly thermostable carbonic anhydrase from *Persephonella marina EX-H1: Its expression and characterization for CO2 sequestration applications.*" *Process Biochem.* 2014, 49, 2114–2121.

Borchert M.S, (2012), "Heat Stable *Persephonella Carbonic Anhydrases and Their Use.*" Patent WO 2012025577, 1 March 2012.

Hyung Joon C, Byung Hoon J, Jeong Hyun S, (2015), "Carbonic Anhydrase Having Thermal Stability and Carbon Dioxide Collection Using the Same." Patent WO 2015056858, 23 April 2015.

Seung Pil B, (2014), "Carbonic Anhydrase Isolated from *Persephonella Marina* and Use Thereof." Patent KR 2014139787, 22 May 2014.

Shao R & Stangeland A, (2009), "Amines Used in CO2 Capture - Health and Environmental Impacts", The Bellona Foundation, September 2009

Liang Z, Rongwong W, Liu H, Fu K, Gao H, Cao F, (2015), "Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine-based solvents." *International Journal of Greenhouse Gas Control.* 2015;40:26-54

Chi S & Rochelle G T, (2002), "Oxidative Degradation of Monoethanolamine", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (17), pp 4178–4186

Vega F, Sanna A, Navarrete B, Maroto-Valer MM, Cortes VJ, (2014), "Degradation of amine-based solvents in CO2 capture process by chemical absorption." *Greenhouse Gases: Science and Technology.* 2014;4(6):707-733

Strazisar B R, Anderson R R, White C M, (2003), "Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO2 Capture Facility", *Energy & Fuels*, 2003, 17, pp. 1034-1039

Davisa J & Rochelle G T, (2009), "Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions", *Energy Procedia* 1, 2009, pp.327-333.

Li B, Chen Y, Yang Z, Ji X, Lu X, (2019), "Experimental studies on carbon dioxide absorption using potassium carbonate solutions with amino acid salts", *Separation and Purification Technology*, Vol. 219, 15 July 2019, pp 47-54.

Yu K, Rajan V P, Dai N (2018), "Kinetics and pathways for nitrosamine formation in amino acid-based carbon dioxide capture systems", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 75, August 2018, Pages 52-62

Alvis, R.S., Hatcher, N.A., Weiland, R.H.(2012), "CO2 Removal from Syngas Using Piperazine Activated MDEA and Potassium Dimethyl Glycinate", *Proceedings of the Nitrogen + Syngas Conference in Athens, Greece*, February 20-23, 2012.

Knudsen S, Karl M, Randall S, (2009), "Summary Report: Amine Emissions to Air During Carbon Capture (Phase I: CO2 and Amines Screening Study for Effects to the Environment)", Report from the Norwegian Institute for Water Research, March 2009.

Bråten H B, Bunkan A J, Bache-Andreassen L, Solimannejad M, Nielsen C J, (2008), "Final report on a theoretical study on the atmospheric degradation of selected amines", report from the Norwegian Institute for Air Research (NILU), 2008.

Behr P, Maun A, Tunnat A, Görner K, (2013), "Optimization of CO<sub>2</sub> capture from flue gas with promoted potassium carbonate solutions", Energy Procedia, vol. 37, pp 1554-1565.

Floyd W C, Baker S E, Valdez C A, Stolaroff J K, Bearinger J P, Satcher J H, Aines R D, (2013), "Evaluation of a Carbonic Anhydrase Mimic for Industrial Carbon Capture", Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 17, pp 10049–10055.

"Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment, Chapter R.12: Use description", ECHA, 2015.

"Committee for Risk Assessment RAC Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of divanadium pentaoxide; vanadium pentoxide" EC Number: 215-239-8 CAS Number: 1314-62-1 CLH-O-0000006927-60-01/F Adopted 10 December 2020, ECHA

## Bilaga 1.

### Hantering av Vanadin pentoxid och Borsyra i enlighet med kraven i AFS 2011:19/2020:7, §38-40

Eftersom både vanadin pentoxid och borsyra är klassificerade såsom synnerligen hälsofarlig (H350 respektive H360FD), föreligger strikta hanterings- och förvaringskrav utifrån svensk arbetsmiljölagstiftning när de rena ämnena och även koncentrerade blandningar hanteras.

#### Borsyra (rent ämne eller blandning med en koncentration > 0,3 % (vikt/vikt))

All hantering och förvaring, från det att ämnet eller blandning av ämnet ankommer Stockholm Exergi ABs lastkaj tills det att ämnet föreligger i en processvätska med en halt < 0,3 % (vikt/vikt), måste riskbedömas utifrån ett exponeringsperspektiv och riskbedömningen skall även dokumenteras, sparas och signeras.

Stockholm Exergi AB måste också genomföra en s k substitutionsutredning för att se om borsyran skulle kunna ersättas med en mindre hälsofarligt ämne/produkt. Substitutionsutredningen skall dokumenteras, dateras och sparas och bör genomföras med en viss periodicitet.

"En kemisk produkt enligt 38 § första stycket får endast hanteras om det finns en dokumenterad utredning som visar att det inte är tekniskt möjligt att ersätta produkten genom att använda andra kemiska produkter som utgör en mindre risk för ohälsa och olycksfall. Kravet gäller inte kemiska produkter som används för motordrift eller uppvärmning eller förvaras för sådan användning."

"När resultatet av undersökningen och riskbedömningen för hanteringen av sådana kemiska produkter och för sådan verksamhet som avses i 38 § dokumenteras enligt 10 § ska följande uppgifter anges med särskild tydlighet.

1. Inom vilka platser och utrymmen de cancerframkallande, mutagena eller reproduktionsstörande ämnena kan förekomma och vilka åtgärder som ska vidtas så att endast personer som behövs för arbetet vistas där.
2. Vilka skyddsåtgärder som är nödvändiga för att säkerställa att exponeringen är minimal.
3. I vilka situationer personlig skyddsutrustning krävs.
4. Hur hantering av och funktionen hos utrustning, processer eller ventilation ska övervakas så att man tidigt kan upptäcka avvikelser som kan innebära ökad risk."

### Vanadinpentoxid (rent ämne eller blandning med en koncentration >0,1% (vikt/vikt))

Samma krav på substitutionsutredning m a p vanadinpentoxid samt högupplöst riskbedömning av all hantering av ämnet hos Stockholm Exergi AB (tills ämnet föreligger i en blandning < 0,1 % (vikt/vikt), men dessutom krävs att Stockholm Exergi AB för ett arbetstagarregister över arbetstagare som utsatts för exponering som kan innebära risk för ohälsa i arbete med kemiska produkter som uppfyller kriterierna för att märkas med faroangivelse H350 (rent ämne eller blandning med en koncentration > 0,1 % (vikt/vikt). Registret ska innehålla uppgifter om

1. arbetstagarens namn,
2. arbetsuppgifter,
3. vilken kemisk riskkälla som arbetstagaren utsatts för samt
4. uppmätt eller uppskattad grad av exponering. (AFS 2018:2)

### Förvaringskrav

Vad gäller förvaringskraven för borsyra och kemiska produkter som innehåller borsyra > 0,3 % (vikt/vikt) samt vanadin pentoxid eller blandningar som innehåller vanadin pentoxid > 0,1 % (vikt/vikt), gäller för förvaring i skåp av kemiska produkter i förslutna burkar och flaskor, när den egna riskbedömningen inte anger annat, att anläggningen/förpackningen skall ha ett "yttre skydd" och förvaringen skall vara "oåtkomlig".

**Yttre skydd:** Förpackningen med den farliga kemikalien placeras i en lämplig ytterförpackning eller annat som även skyddar när förpackningen flyttas till den plats där den öppnas.

**Oåtkomligt:** Kemikalierna förvaras så att obehöriga inte kan komma åt dem. Detta uppnår man normalt genom att låsa skåpen, rummet eller området.

Torr borsyra och vanadin pentoxid i fast fas, bör således förvaras i ett låst, frånluftsventilerat kemikalieskåp eller utrymme.