

CO₂-rensing Klemetsrud

Beregning av nitros- og nitraminer

Dag Tønnesen



NILU rapport 11/2018		TILGJENGELIGHET:
DAT O	ANSVARLIG SIGNATUR	ANTALL SIDER
06.06.2018	Ole-Anders Braathen, viseadm.dir. (sign.)	13
TITTEL CO2-rensing Klemetsrud Beregning av nitros- og nitraminer		PROSJEKTLEDER
		Dag Tønnesen
		NILU PROSJEKT NR. O-118034
FORFATTER(E) Dag Tønnesen		KVALITETSSIKRER Tore Flatlandsmo Berglen
OPPDRAKSGIVER Fortum Oslo Varme KEA AS (KEA)		OPPDRAKSGIVERS REF.
REFERAT Beregning av spredning og dannelse av nitros- og nitramin er gjennomført for et potensielt aminbasert CO ₂ -fangst-anlegg på Klemetsrud. Det er utført beregninger for tre ulike aminer. Beregningene viser makimal utslippskonsentrasjon for de ulike aminene for å sikre overholdelse av anbefalte grenseverdier for nitros- og nitraminer i luft og vann. Høyeste utslippskonsentrasjon som ikke gir overskridelser av grenseverdiene, er mellom 1,1 ppmV og 11 ppmV avhengig av hvilket amin som benyttes.		
TITLE CO ₂ -capture at Klemetsrud. Modelling of nitros- and nitramines.		
EMNEORD LuftkvalitetCO ₂ -fangst og lagringModellering		
ABSTRACT Modelling of dispersion and formation of nitros- and nitramines has been carried out for a planned CCS system at Klemetsrud in Oslo. Three different amines have been investigated. The calculations show the maximum concentration of amines in the emission that will not lead to exceedance of the recommended guidelines for nitros- and nitramines in air and fresh water. Maximum concentrations in the emissions that will not lead to exceedance of guidelines are between 1,1 ppmV and 11 ppmV depending on the basic amine used.		
PUBLISERINGSTYPE: Digitalt dokument (pdf)		FORSIDEBILDE: Kilde: NILU

© NILU – Norsk institutt for luftforskning
Publikasjonen kan siteres fritt med kildeangivelse

NILU er ISO-sertifisert i henhold til NS-EN ISO 9001/ISO 14001 og akkreditert i henhold til NS-EN ISO/IEC 17025.

Innhold

Sammendrag	3
Summary	4
1 Innledning.....	5
2 Metode	5
2.1 Spredningsmodeller	5
2.2 Aminkjemi	6
3 Spredning og avsetning	6
4 Tilførsel av nitros- og nitramin.....	10
5 Usikkerheter	12
6 Konklusjon	13

Sammendrag

NILU har, på oppdrag fra Fortum Oslo Varme KEA AS (KEA), gjennomført beregninger av spredning og omdannelse av aminer fra et prosjektert anlegg for karbonfangst ved forbrenningsanlegget på Klemetsrud. Spredningsberegninger er gjennomført med WRF-EMEP-modellen for et utslipp på 1 g/s. Spredning og avsetning er beregnet med svoveldioksid (SO₂) som sporgass. Konsentrasjoner og avsetning er deretter skalert med en foreløpig utslippsprofil for en mulig leverandør av aminrenseanlegg. Omdannelse av amin- og nitrosaminutslipp er beregnet basert på metodikk beskrevet i NILU OR 52/2011, «Update and improvement of Dispersion Calculations for Emissions to Air from TCM's Amine plant».

Beregningene viser at det er konsentrasjonsgrense for vann som er dimensjonerende for utslipp og ikke konsentrasjonsgrense for luft. Dette er i tråd med resultater fra tidligere undersøkelser der denne metoden er anvendt.

Beregningene viser en grense for utslipp fra 1,1 ppmV til 11 ppmV avhengig av aminblanding. Dersom konsentrasjon av amin i utslippet overstiger grensen, kan det føre til at anbefalt maksimal konsentrasjon i drikkevann blir overskredet.

Summary

Fortum Varme KEA AS have asked NILU to perform calculations of dispersion and transformation of amine emissions from a proposed CCS-system at Klemetsrud, Oslo. Dispersion modelling has been carried out using the WRF-EMEP model with a unitary emission of SO₂ at Klemetsrud. Concentrations and deposition have then been scaled by an emission profile for amines. Three different amine compositions have been the subject for calculations of nitros- and nitramines based on a method developed for the Mongstad test facility for amine-based CCS (TCM).

The calculations show that the limit value for fresh water is the determining limitation for the amine-emissions. This corresponds to previous results from similar investigations using the same approach.

The calculations show limits for amine concentrations in the emitted flue gas from 1,1 ppmV to 11 ppmV dependent on which amine is used. If the amine concentration exceed these limits, it might lead to exceedance of limit values for nitros- and nitramines in fresh water bodies used for water supply in Oslo.

CO₂-rensing Klemetsrud

Beregning av nitros- og nitraminer

1 Innledning

NILU har, på oppdrag fra Fortum Oslo Varme KEA AS (KEA), gjennomført beregninger av spredning og omdannelse av aminer fra et prosjektert anlegg for karbonfangst ved forbrenningsanlegget på Klemetsrud. Spredningsberegninger er gjennomført med WRF-EMEP-modellen for et utslipp på 1 g/s. Spredning og avsetning er beregnet med svoveldioksid (SO₂) som sporgass. Konsentrasjoner og avsetning er deretter skalert med en foreløpig utslippsprofil for en mulig leverandør av aminrenseanlegg. Omdannelse av amin- og nitrosaminutslipp er beregnet basert på metodikk beskrevet i NILU OR 52/2011, «Update and improvement of Dispersion Calculations for Emissions to Air from TCM's Amine plant»¹. Reaksjonsrater for aminer er hentet fra notat av september 2014 av Claus Nielsen, «Modelling nitrosamine and nitramine formation in the atmospheric gas phase photo-oxidation of Cansolv DC103 amine». Dannelsesrate for nitraminer er modifisert i forhold til NO₂- og NO-konsentrasjoner i Oslo med årsmiddelverdier på 10 ppb NO₂ og 2 ppb NO. Verdiene er hentet fra modellberegninger utført i forbindelse med «Nasjonalt beregningsverktøy for luftkvalitet», <https://www.luftkvalitet-nbv.no/>. For OH er det anvendt samme konsentrasjon som i beregninger for TCM, 5x10⁵ molekyler/cm³.

2 Metode

Den forenklede metodikken ble utviklet i forbindelse med oppdatering av beregninger rundt testanlegget for aminer på Mongstad. Metoden bygger på modellering av konsentrasjoner i luft og dertil avsetning i vann / på bakken av en kjemisk inert eller lite reaktiv komponent. Deretter er en forenklet aminkjemi benyttet for omdannelse av amin til nitros- og nitraminer for områder der det er drikkevannskilder samt de områdene der spredningsmodellen gir høyest konsentrasjon av den inerte komponenten. I beregning av omdannelse er avstand i de opprinnelige modellberegningene erstattet med en tidsakse. Omregningen er basert på middelvindstyrke for ulike vindretninger.

2.1 Spredningsmodeller

Beregninger er utført med spredningsmodellen WRF-EMEP, med et enhetsutslipp (1 g/s) av svoveldioksid (SO₂) fra anlegget på Klemetsrud. Påvirkning av vanndamp og dråper i luft er dermed bestemt av prosessene for SO₂. M.a.o. det antas at aminer sluppet ut vil ha de samme egenskapene med hensyn til opptak i skydråper og avsetning på bakken som SO₂.

WRF-EMEP modellsystem består av to moduler, den meteorologiske modellen (WRF: Weather Research and Forecasting model) og sprednings- og luftkjemimodellen EMEP. EMEP-modellen inneholder beregninger for spredning, luftkjemieffekter og avsetning. Det er en eulersk modell, dvs den deler atmosfæren inn i bokser og beregner spredning, kjemi og avsetning for hver enkelt boks. Modellberegningene er utført i tre steg, med suksessiv økt geografisk oppløsning. Det

¹ Nedlastbar fra:

<https://www.nilu.no/Default.aspx?tabid=62&ctl=PublicationDetails&mid=764&publicationid=26340>

ytre modellområdet dekker Europa med en romlig oppløsning (boksstørrelse) på 50x50 km². Neste område har en oppløsning på 5x5 km² og dekker Østlandet rundt Oslo. Det innerste modellområdet har en oppløsning på 1x1 km², og dekker 50x50 km² med senter midt i Oslo. Modellen har en vertikal inndeling med 22 nivåer, de to nederste lagene har en vertikal utbredelse på 45 m. For å se på effekten av skorsteinshøyde på konsentrasjon i bakkenivå i nærområdet er det utført tilleggsberegninger med en gaussisk stasjonær spredningsmodell. Disse beregningene viser at maksimalkonsentrasjon i form av gridverdi nær utslippet er litt underestimert i WRF-EMEP-modellen, og bidraget til maksimal bakkekonsentrasjon i nærområdet er derfor erstattet med resultatene fra den gaussiske spredningsmodellen.

2.2 Aminkjemi

Dannelse av nitrosaminer og nitraminer er beregnet på bakgrunn av typiske konsentrasjoner av OH i luft, reaksjonskonstanter for aminene, dannelsesrate av nitros- og nitramin i reaksjonen og adveksjonstiden fra utslipp fram til den aktuelle avstanden (hvor lang tid det tar for vinden å bringe utslippene av gårde). For avsetning er det forutsatt at alle reaksjoner foregår som i luft fram til det avsetningen skjer, og at nitrosamin og nitramin avsettes på samme måte som SO₂. Beregninger er utført for tre aminer, og reaksjonskonstant og dannelsesrater er vist i Tabell 1. Variasjon over året av innstråling er forenklet ved å benytte forhold ved jevndøgn og å dele reaksjonene i nattekjemi og dagkjemi. Metodikken er ytterligere beskrevet i NILU OR 52/2011, «Update and improvement of Dispersion Calculations for Emissions to Air from TCM's Amine plant»

Tabell 1 : Reaksjonskonstant (OH) og dannelsesrater for de tre aminene

Amin	K _{OH}	Nitramin dannelse (%)	Nitrosamin dannelse (%)
MEA	7,6 x 10 ⁻¹¹	1,9	0
DC103	2,5 x 10 ⁻¹⁰	7,8	1
(CH ₃) ₂ NH	6,5 x 10 ⁻¹¹	8,9	1,2

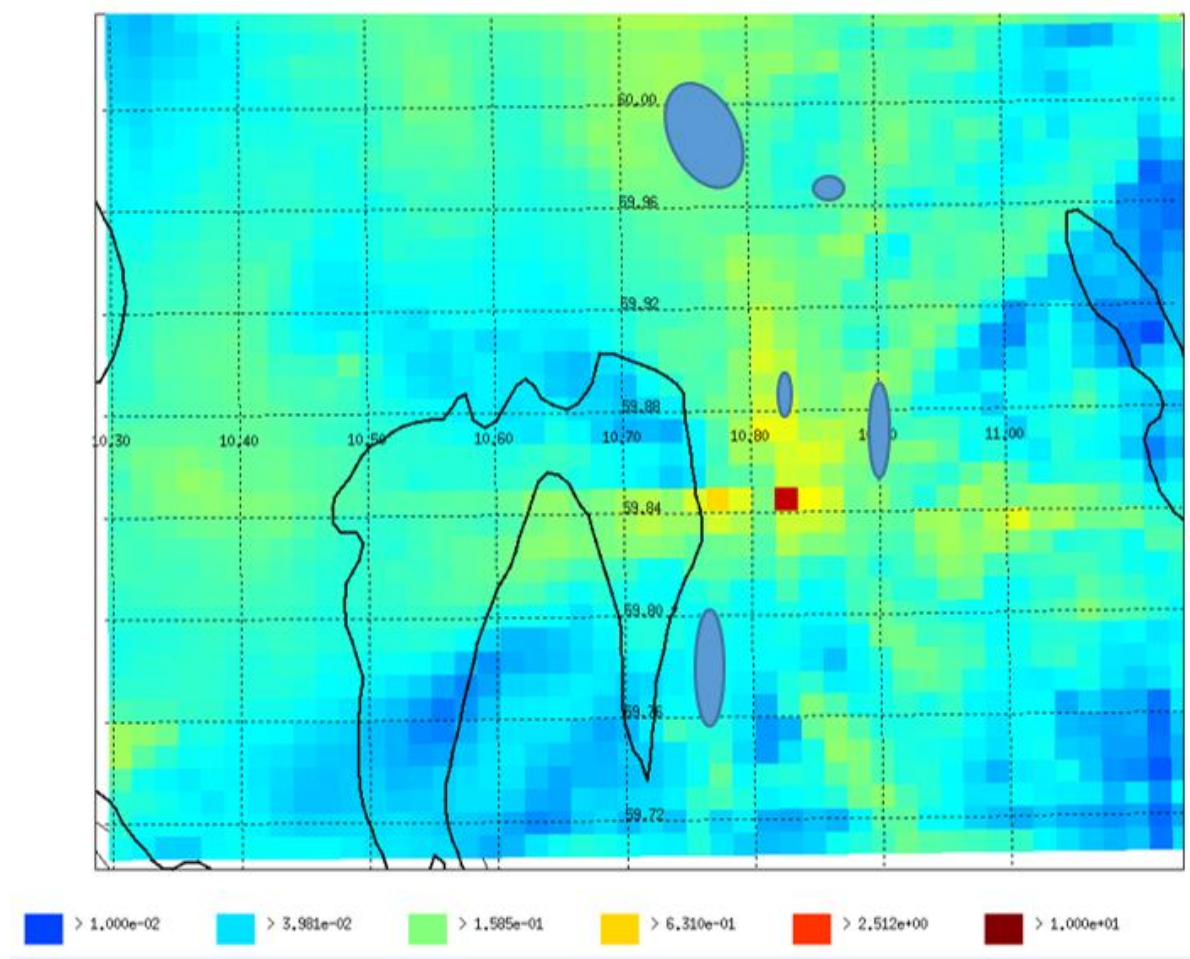
3 Spredning og avsetning

Bidrag til avsetning i fem drikkevannskilder samt Østensjøvann er beregnet for et utslipp på 1 g/s. Maksimalt konsentrasjonsbidrag i bakkenivå som funksjon av avstand fra utslippet er tatt ut på bakgrunn av beregningsresultater for konsentrasjonsfelt. Spredning og avsetning i WRF-EMEP-modellen er beregnet med en utslippshøyde på 40 m (dvs i nederste modellag) og med en geografisk oppløsning på 1x1 km². Resultatene for maksimal årsmiddelkonsentrasjon i bakkenivå fra den gaussiske spredningsmodellen er vist i Tabell 2 for tre ulike utslippshøyder. Når avstanden fra utslippet øker, reduseres forskjell i konsentrasjon vesentlig for ulike utslippshøyder, og forskjellige skorsteinshøyder har liten betydning for beregningene av avsetning til overflaten.

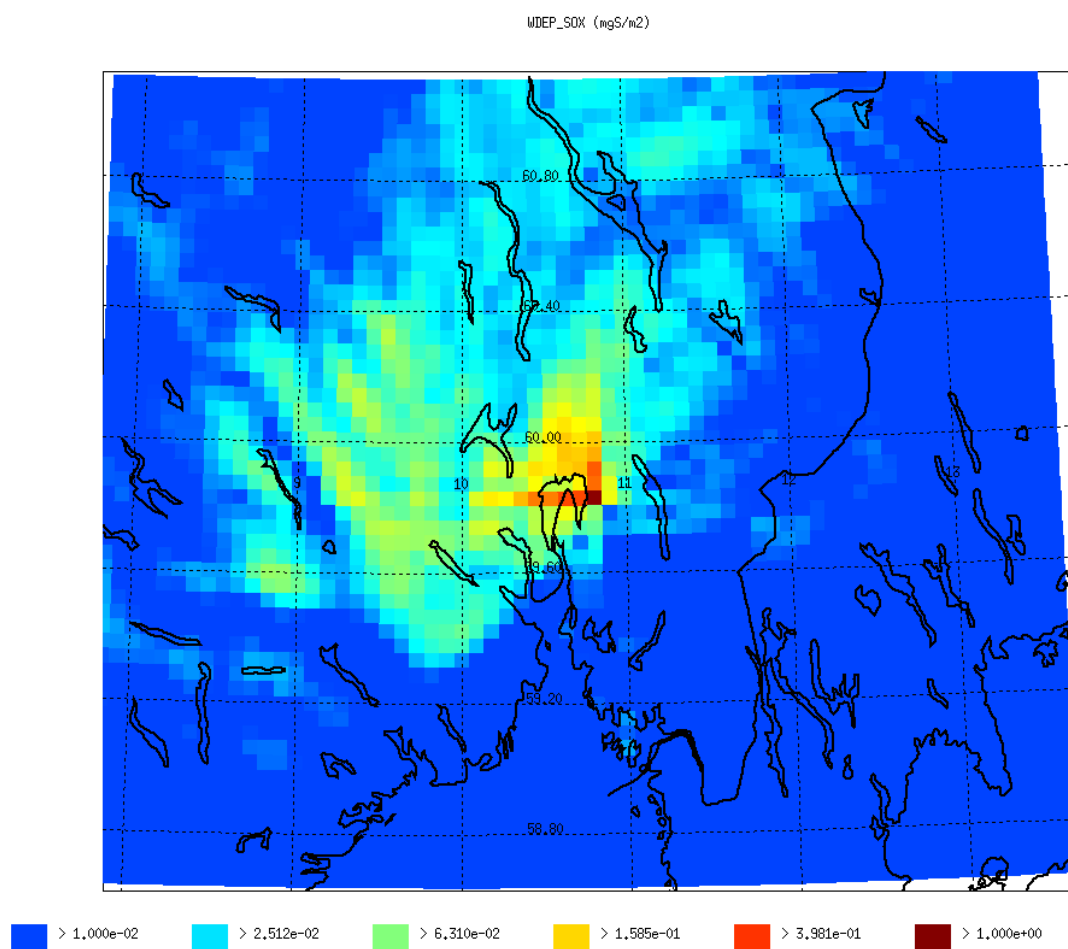
Tabell 2: Maksimal årsmiddelkonsentrasjon i bakkenivå nær anlegget for ulike utslippshøyder (for utslipp lik 1 g/s)

Utslippshøyde (m)	40 m	60 m	80 m
Maksimalkonsentrasjon (ng/m ³)	42	34	24

Beregningsresultatene fra WRF-EMEP-modellen viser at avsetning med nedbør (våtavsetning) og avsetning direkte fra gassfase (tørravsetning) ikke har samme innbyrdes fordeling for områdene der de fire undersøkte drikkevannskildene befinner seg. Figur 1 nedenfor viser årlig våtavsetning med gridoppløsning 1x1 km², samt plassering av fem ferskvann. Langlivann i Nordmarka/Krogskogen befinner seg utenfor det indre gridområdet og resultatene for avsetning er hentet fra det mellomste gridområdet med oppløsning 5x5 km², vist i figur 2.

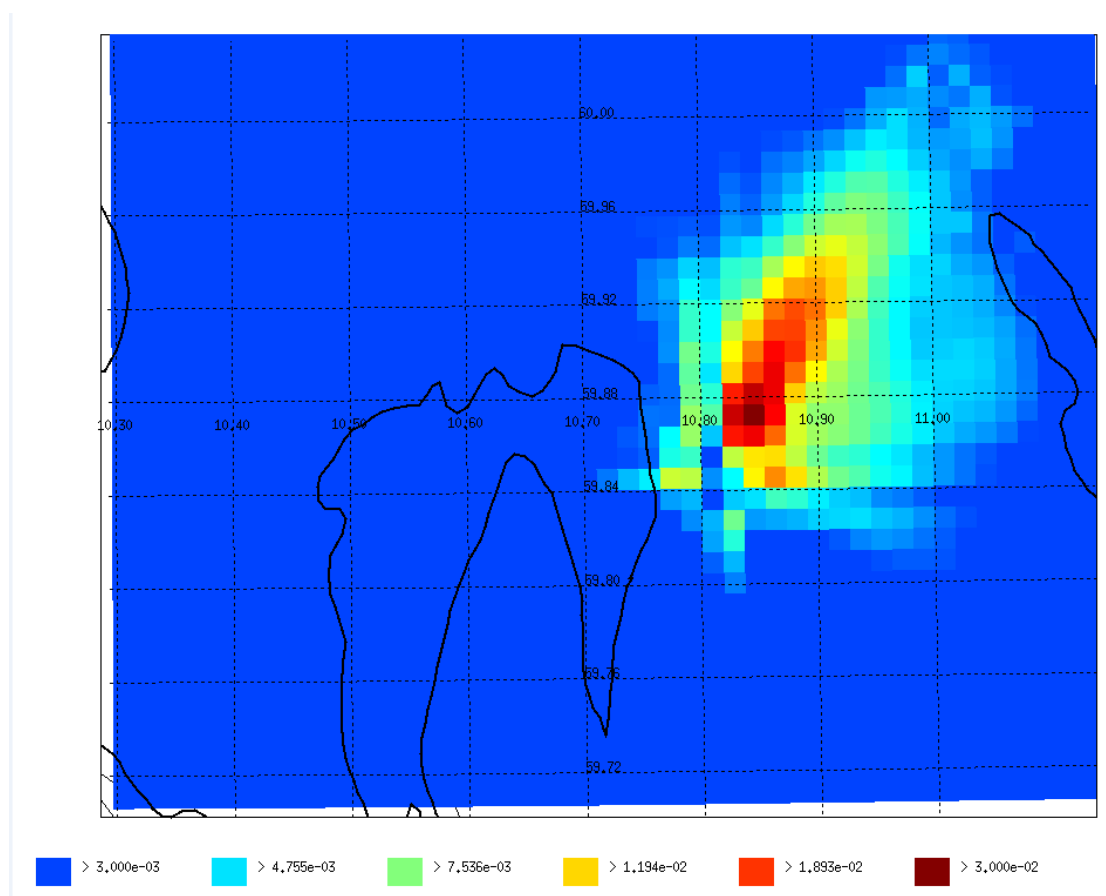


Figur 1: Årlig gjennomsnitt av SO₂ våtavsetning (mg S / m² / år) beregnet med WRF-EMEP-modellen, og plassering av fem ferskvann. Beregningen er basert på et utslipp av 1 g SO₂ per sekund.



Figur 2: Årlig gjennomsnitt av SO₂ våtavsetning (mg S/m²/år) beregnet med WRF-EMEP-modellen. Beregningene er basert på et utslipp av 1 g SO₂ per sekund.

De høyeste konsentrasjonene i luft i bakkenivå befinner seg nord-nordøst for Klemetsrud. Konsentrasjon fra et utslipp på 1 g/s av en nær inert gass er vist i figur 3. Fremherskende vindretning fra sør-sørvest vises tydelig.



Figur 3: Årlig gjennomsnitt av SO₂ bakkekonsentrasjon (µg SO₂/m³) beregnet med WRF-EMEP-modellen med oppløsning 1 km for et utslipp på 1 g/s.

Konsentrasjon som funksjon av adveksjonstid i nordøstlig retning er gjengitt i Tabell 3. I denne tabellen er årsmiddelkonsentrasjon nær utslippet beregnet fra timemiddel fra den gaussiske stasjonære modellen (80 m utslippshøyde) og frekvens av vindretning og vindstyrke fra målinger på Valle Hovin. Data fra Valle Hovin vurderes som representative for de meteorologiske forholdene for Oslo. Adveksjonstiden har vesentlig betydning for hvor mye av aminutslippet som har reagert til nitros- og nitramin. En adveksjonstid på 65 minutter mot nordøst tilsvarer en horisontal avstand fra Klemetsrud på 22 km (ved vindhastighet 20 km/t).

Tabell 3: Maksimalbelastning i bakkenivå i retning med høyest årsmiddelkonsentrasjon for økende adveksjonstid etter utslipp. Beregnet med et utslipp på 1 g SO₂/s.

Tid (min)	1	6	20	30	45	50	65
Konsentrasjon (ng/m ³)	24	19	12	7,5	5	4	3

Årlig nedbørmengde ved de seks ferskvannene er basert på data fra e-Klima database (MetNO). Årlig nedbørmengde og beregnet våtavsetning, tørravsetning og samlet avsetning fra et enhetsutslipp er vist i Tabell 4. Samlet avsetning og bidrag til konsentrasjon i vann er

beregnet ut fra forutsetning om at hele tørravsetningen vaskes ut med nedbør og ender i ferskvannet.

Tabell 4: Ferskvann, nedbørmengde, våtavsetning og adveksjonstid for et utslipp på 1 g SO₂/s på Klemetsrud.

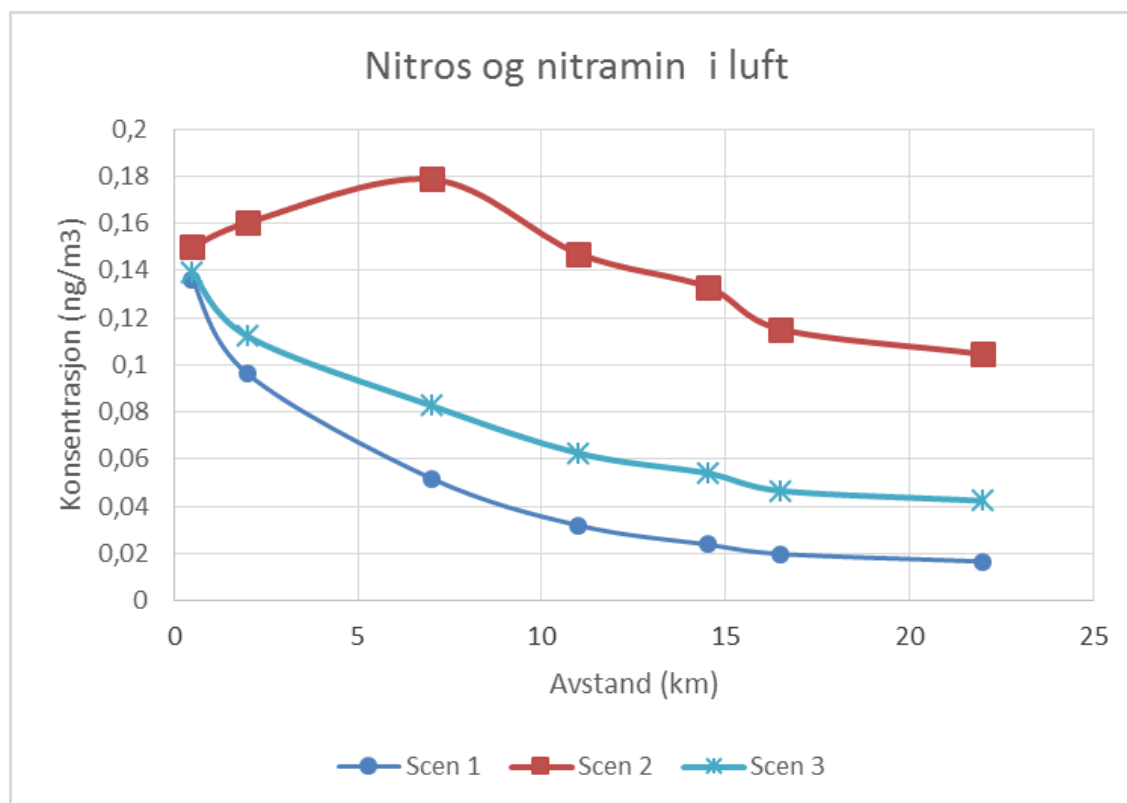
Vann	Nedbør (mm)	Våtavsetning mg/km ² /år	Tørravsetning mg/km ² /år	Sum avsetning	Konsentrasjon (ng/l)	Tid (min)
Elvåga	760	0,24	0,95	1,19	1566	17
Gjersjøen	770	0,08	0,1	0,18	234	23
Alnsjøen	840	0,2	0,45	0,65	774	55
Maridalsvann	840	0,28	0,25	0,53	631	65
Langlivann	1070	0,32	0,08	0,40	369	150
Østensjø	840	0,3	1,9	2,2	2619	20

4 Tilførsel av nitros- og nitramin

Det er kjørt simuleringer med 3 ulike absorbenter (amin); MEA (monoetanolamin), DC103 (Cansolv proprietært amin) og dimethylamin (CH₃)₂NH. Nitrosaminer dannet i prosessen er ventet å utgjøre 0,58 % av utslippet. Det er beregnet tre scenarier for forekomst av nitros- og nitraminer i vann og luft, scenario 1 forutsetter at utslippet består av 99,42 % MEA, Scenario 2 forutsetter at det slipper ut 99,42 % DC103, scenario 3 forutsetter at det slipper ut 99,42% (CH₃)₂NH. I alle scenariene er utslippet av nitrosamin 0,58 %.

Nitros- og nitraminer i luft

Maksimalt konsentrasjonsbidrag til luft er dominert av direkte utslipp av nitrosamin for MEA og (CH₃)₂NH. For disse har nitraminene hatt liten tid til å dannes i konsentrasjonsnivå som svarer til nitrosaminkonsentrasjonen. For DC103 skjer dannelse av nitramin mye raskere ($k_{OH} = 2,5 \times 10^{-10}$), og konsentrasjonsnivået synker ikke før effekten av spredningen blir større enn dannelsen av nitraminer.



Figur 3: Maksimal belastning av sum nitrosamin og nitramin som funksjon av avstand fra utslippspunkt for tre scenarier. Scenario 1 MEA, scenario 2 DC103, scenario 3 (CH₃) NH

For å overholde grenseverdien på 0,3 ng/m³ er maksimal utslippsrate av aminer totalt 1,68 g/s ^{footnote 2}eller 6,0 kg/time i scenariet med høyest maksimalkonsentrasjon (scenario 2), forutsatt skorsteinshøyde på 80 m.

Nitros- og nitraminer i vann

Konsentrasjon i ferskvann er beregnet ved å benytte tiden det tar for utslippet å nå vannet som inngangsdata til å beregne hvor mye nitros- og nitramin, som er dannet, før det deponeres. Videre er nedbryting av direkteutslipp av nitrosamin før deponisjon beregnet. Nedbryting av nitrosamin etter deponering i vann er beregnet etter metodikk beskrevet i NILU OR 52/2011 (steady state konsentrasjon på 4,1 % av tilført konsentrasjon). Deponert nitramin er ikke redusert fra nedbryting i vannfase i beregningene. Tabell 5 oppsummerer resultater for seks ferskvann og 3 utslippsscenarioer. Scenario 2 har strengest krav til utslippsrate av aminer for ikke å overskride grenseverdi for drikkevann på 4 ng/l. ³

² Utslipp lik 1 g/s gir maksimalkonsentrasjon 0,18 ng/m³. Da vil utslipp lik 1,68 g/s gi maksimalkonsentrasjon lik 0,3 ng/m³.

³ FHI (2011), nedlastbar fra <https://fhi.no/publ/2011/health-effects-of-amines-and-deriva/>

Tabell 5: Bidrag fra aminutslipp til konsentrasjon av nitramin og nitrosamin i seks vann i Oslo regionen. Enhet for konsentrasjon: ng/l SO₂ ekvivalent. Akseptabelt angir utslippsrate av amin som ikke medfører overskridelse av 4 ng/l.

Scenario	Nitramin (ng/l)	Nitrosamin (ng/l)	Sum (ng/l) begge	Akseptabelt (g/s)	Akseptabelt (kg/h)
Scenario 1					
Elvåga	1,13	0,257	1,39	2,88	10,37
Gjersjøen	0,247	0,026	0,28	14,5	52,1
Alnsjøen	1,74	0,092	1,83	2,18	7,86
Maridalsvann	1,66	0,075	1,73	2,31	8,31
Langlia	2,04	0,043	2,08	1,92	6,91
Østensjø	2,22	0,41	2,63	1,52	5,48
Scenario 2					
Elvåga	14,6	0,28	14,86	0,27	0,97
Gjersjøen	3,12	0,04	3,16	1,26	4,55
Alnsjøen	20,51	0,14	20,64	0,194	0,70
Maridalsvann	19,09	0,12	19,21	0,208	0,75
Langlia	19,50	0,08	19,58	0,204	0,735
Østensjø	28,39	0,467	28,86	0,139	0,5
Scenario 3					
Elvåga	4,52	0,267	4,79	0,835	3,01
Gjersjøen	0,987	0,03	1,02	3,93	14,1
Alnsjøen	6,99	0,11	7,09	0,563	2,03
Maridalsvann	6,67	0,09	6,76	0,591	2,13
Langlia	8,31	0,06	8,37	0,478	1,72
Østensjø	8,87	0,426	9,30	0,43	1,55

Konsentrasjon i drikkevann gir lavere krav til maksimal utslippsmengde enn konsentrasjon i luft. Av de fem undersøkte drikkevannene er det Alnsjøen som vil få høyest konsentrasjon i utslippsscenarioet som gir høyest belastning. Beregnet konsentrasjonen i Østensjøvannet er høyere enn i Alnsjøen, men Østensjøvann er ikke drikkevannskilde.

5 Usikkerheter

Anslått usikkerhet i de individuelle trinnene i beregningsmetoden er:

Dannelsesrater av nitramin og nitrosamin $\pm 25\%$

Nattkjemi $\pm 25\%$

Avsetning $\pm 25\%$

Representasjon av fotokjemisk årsvariasjon $\pm 25\%$

Spredningsmodell $\pm 50\%$

De individuelle trinnene i beregningsmetoden er uavhengig av hverandre og samlet usikkerhet er derfor anslått til summen av de individuelle usikkerhetene, altså $\pm 150\%$. I forhold til beregningsresultatene utgjør dette en faktor på 3. Dette betyr at grense for akseptabelt utslipp er mellom 3 ganger og 1/3 av de oppgitte tallene.

6 Konklusjon

Beregningene viser at det er konsentrasjonsgrense for vann som er dimensjonerende for utslipp og ikke konsentrasjonsgrense for luft. Dette er i tråd med resultater fra tidligere undersøkelser der denne metoden er anvendt.

Tabell 6 nedenfor viser maksimale utslippskonsentrasjoner (mg/Nm^3) av amin i utslippet fra anlegget. Dersom de angitte konsentrasjonsgrensene overholdes, vil utslipp av amin ikke føre til at anbefalte grenseverdier for nitrosaminer og nitraminer overskrides i omgivelsene. Usikkerhet er angitt i tabellen som et konsentrasjonsintervall. Tabellen benytter maksimal belastning i drikkevann som grunnlag.

Tabell 6: Utslippskonsentrasjoner i mg/Nm^3 (sum aminer angitt som SO_2 ekvivalenter) som ikke vil gi overskridelse av grenseverdi for drikkevann. Usikkerhet er angitt som et intervall (laveste – høyeste, basert på en usikkerhetsfaktor 3 i beregningene).

	Konsentrasjon (mg/Nm^3)	Laveste		Høyeste	
		mg/Nm^3	ppmV	mg/Nm^3	ppmV
Scenario 1 (MEA)	27,8 ^a	9,27	3,6	83,5	32,6
Scenario 2 (DC103)	2,81 ^a	0,935	0,4	8,42	3,3
Scenario 3 ((CH_3) ₂ NH)	6,92 ^a	2,31	0,9	20,78	8,1

^a 27,8 mg/Nm^3 SO_2 ekvivalenter tilsvarer et blandingsforhold på 10,9 ppmV ved STP; 2,81 mg/Nm^3 tilsvarer 1,1 ppmV; 6,92 mg/Nm^3 tilsvarer 2,7 ppmV.

NILU – Norsk institutt for luftforskning

NILU – Norsk institutt for luftforskning er en uavhengig stiftelse etablert i 1969. NILUs forskning har som formål å øke forståelsen for prosesser og effekter knyttet til klimaendringer, atmosfærens sammensetning, luftkvalitet og miljøgifter. På bakgrunn av forskningen leverer NILU integrerte tjenester og produkter innenfor analyse, overvåkning og rådgivning. NILU er opptatt av å opplyse og gi råd til samfunnet om klimaendringer og forurensning og konsekvensene av dette.

NILUs verdier: Integritet – Kompetanse – Samfunnsnytte

NILUs visjon: Forskning for en ren atmosfære

NILU – Norsk institutt for luftforskning
Postboks 100, 2027 KJELLER

E-post: nilu@nilu.no
<http://www.nilu.no>