VÄRMEFORSK

Flygaskans sammansättning och nedsmutsande tendens i sodapannan

Mikael Forssén, Rainer Backman, Jonas Wallén, Mikko Hupa

SKOGSINDUSTRIELLA PROGRAMMET 680

Flygaskans sammansättning och nedsmutsande tendens i sodapannan

Flue gas dust composition and fouling tendency in recovery boilers

Mikael Forssén, Rainer Backman, Jonas Wallén, Mikko Hupa

Åbo Akademi
Förbränningskemiska forskargruppen

S6-612/S9-804

VÄRMEFORSK Service AB
101 53 STOCKHOLM - TEL 08/677 25 80
Februari 2000
ISSN 0282-3772

Förord

Detta är slutrapport för projekten “Avancerad svartlutskaraktärisering för uppskattning av flygaskans sammansättning och nedsmutsande tendens i sodapannan, S6-612” och "Känslighetsanalys för stoftets beteende, S9-804". Arbetet har utförts i två etapper under åren 1998 och 1999 åt Värmeforsk.

Arbetet har utförts av Förbränningskemiska forskargruppen vid Åbo Akademi, där professor Mikko Hupa har varit ansvarig ledare och DI Mikael Forssén har verkat som projektchef. TkD Rainer Backman har stått för modelleringsberäkningarna och predikteringen samt känslighetsanalysen av stoftets beteende. Delar av detta arbete ingick i Jonas Walléns diplomarbete “Utveckling och tillämpning av laboratoriemetoder för karaktärisering av svartlutars förbränningsegenskaper“.

Piia Oinonen har utfört en stor del av det experimentella arbetet.

Projektet har rapporterats till Skogsindustriella gruppen vid Värmeforsk.

I arbetet har sex svenska massafabriker deltagit och försett projektet med åtta svartlutar och elfilteraskor. Fabrikernas kontaktpersoner har dessutom försett projektet med behövlig bakgrundsdata.

Vi tackar alla deltagare för ett gott samarbete och ett speciellt tack till deltagarna för de uppbyggande kommentarerna och den livliga diskussionen.

Åbo 1.12.1999

Mikael Forssén

Rainer Backman

Jonas Wallén

Mikko Hupa

Sammanfattning

I detta arbete har vi undersökt åtta svenska svartlutsprov och karaktäriserat dem med avseende på följande egenskaper:

- Brännbarhet och bäddens beteende

- Tendens att bilda stoft

- Stoftets nedsmutsningstendens

- SO_2 bildningstendens

- NO bildningstendens

Undersökningarna har grundat sig på;

(i) kemiska elementäranalyser av proven, (ii) speciella förbrännings- och pyrolystest i laboratoriet samt (iii) en avancerad datormodell (Recovery Boiler Chemistry Advisor)för beräkning av rökgasstoftets (flygaskans) kemiska sammansättning och smältegenskaper.

Samtliga test och analyser lyckades bra och resultaten var reproducerbara och pålitliga.

Resultaten sammanfattades med en poängtabell i vilken alla lutar klassades med avseende på de fem egenskaperna ovan.

Lutarna var normala eller goda med avseende på deras allmänna brännbarhet och bäddens beteende. Ingen av lutarna hade extrema värden på svällningstendens eller totala förbränningtstid.

Lutarna visade större olikheter i sin tendens att bilda stoft. De flesta lutarna bildade mindre stoft i testet än genomsnittsluten, alltså var de "goda" med avseende på stoftbildningstendens. En av lutarna, lut B var "dålig" och en annan lut, lut E "mycket bra", med andra ord hade lut B den högsta och lut E den lägsta tendensen att bilda stoft.

Modellkalkylerna gav sammansättningen och smältegenskaperna för de båda stoftkomponenterna, carry-over stoftet och det kondenserade stoftet. Med avseende på stoftets nedsmutsningstendens var alla lutar mycket goda. Det blev omöjligt att få fram skillnader mellan lutarna i detta sammanhang.

Oberoende av om luten antogs bli bränd i en "kall" eller "het" eldstad blev stoftets kladdningstemperatur T_{15} för de båda stoftkomponenterna mycket höga för alla åtta lutar i jämförelse med andra lutar i världen. Detta har sin förklaring i de förhållandevis låga klor- och kaliumhalterna i de studerade lutarna.

I arbetet undersöktes vidare, hur känsligt smältbeteendet hos de olika stoften är för ändringar i kalium och klorhalten i lutarna. Det visade sig att en ökning av kalium och klor i de olika lutarna förorsakade en jämn sänkning av smälttemperaturerna för carry-over stoftet. För det kondenserade stoftet var sänkningen av smälttemperaturerna icke-kontinuerlig: för de flesta fallen skedde en plötslig, drastisk sänkning av smälttemperaturerna vid överskridning av en viss kalium- resp klorhalt i luten. Dessa kritiska klor- och kaliumhalter var olika för de olika lutarna.

Lutarnas tendens att i sodapannan resultera i höga SO_2-emissioner var större än i medeltal. Luten E var den sämsta i detta förhållande den hade alltså den högsta tendensen att bilda SO_2 emission. Den lägsta SO_2-bildningstendensen hade lut B.

Lutarna D, E och F visade "dåliga" värden i deras tendens att bilda NO-emissioner. Lutarna C, G och H var däremot "goda".

I projetet jämfördes karaktäriseringsresultaten med erfarenheter i pannorna.

Modellkalkylernas resultat för det kondenserade stoftet kunde jämföras med elfilterstoftprov från pannorna som brände samma lutar. Överensstämmelsen var god för tre av lutarna, A, G och H. Avvikelserna för de resterande lutarna kan delvis hänföras till pannornas varierande driftsförhållanden jämfört med de i arbetet definierade.

Vidare kunde resultaten beträffande NO-bildningstendensen jämföras med NO-emissionsdata från pannorna. NO-emissionsvärden var dock ofta långtidsmedelvärden eller på andra sätt ospecificerade, vilket gjorde jämförelsen endast riktgivande. Det visade sig dock att NO-bildningstendensen (pyrolys-NO) i laboratoriet för alla utom en av lutarna gav lägre värden än de givna uppmätta emissionsvärdena. Detta implicerar att det kunde finnas goda möjligheter att minska på emissionsnivån i pannorna med lämplig optimering av operationen (lutinsprutning, luftfördelning).

Abstract

In this work eight swedish black liquors have been characterized for the following properties:

- Combustability and bed behavior
- Dust formation tendency
- Fouling tendency of dust
- SO_2 formation tendency
- NO formation tendency

The research was made using; (i) chemical analysis of the samples, (ii) special laboratory scale combustion and pyrolysis tests and (iii) an advanced computer model (Recovery Boiler Chemistry Advisor) for calculating the chemical composition and melting properties of the flue gas dust (fly ash).

All tests and analysis were succesfully performed and the results where reproducable and reliable. The results were classified for each of the five properties from one to five, and summarised into a table.

The liquors showed good or extremly good combustability, also the behavior of the bed was normal or extremly good. None of the liquors had extremly high or low values in their swelling tendency or in their total combustion times.

The liquors showed bigger differences in their tendency to form dust. Most of the liquors were "good" because of the lower than normal tendency to form dust during combustion. Only one of the liquors, liquor B, was rated as "bad", one of the liquors, liquor E, was rated "extremly good", in other words liquor B had the highest tendency to form dust wheras liquor E had the lowest tendency to form dust.

The advanced computer modelling work gave the composition, and the melting properties for the two dust components, carry-over and the condensed dust. The fouling tendency of the liquors were extremly good (low), the differences were so small that no distinction could be made between the liquors.

Compared to earlier studies, the sticky temperature, T_{15}, for the eight liquors were extremly high, for both modelling cases when the combustion was assumed to take place either in a "cold" or in a "hot" furnace. This is partly explained by the fact that the liquors had relativly low contents of chlorine and potassium.

The influence of changes in the chlorine and potassium content of the liquors was also studied. An increase in the chlorine and potassium content caused a steady decrease of the melting temperature for all carry-over dusts. For the condensed dust the decrease of the melting temperature was more irregular. For several liquors there was, at a certain chlorine and potassium level, a sudden dramatic decrease of the melting temperature. The chlorine and potassium content where this sudden decrease happened, were different for the different liquors.

The tendency to form recovery boiler SO_2 emissions was greater than the average. Liquor E had the highest SO_2 formation tendency and was in that sense the worst. Liquor B had the lowest SO_2 formation tendency.

Liquors D, E and F showed "bad" numbers in the tendency to form NO-emissions whereas the liquors C, G and H where "good".

The results from the liquor characterization where compared to experiences at the recovery boilers. The results from the model calculations of the condensed dust was compared to samples taken from the electrostatic precipitators at the boilers. The agreement was good for liquors A, G and H. The differences for the other liquors can partly be explained by the differing combustion strategies compared to the ones defined in this study.

The measured NO formation tendencies where compared to NO emission data for the boilers. Several of the NO emission values for the boilers where long term averages or in some other sense "unspecified" and made thereby the comparison only indicative. The NO formation tendency (pyrolysis-NO) was although for all but one liquors lower than the emission data measured at the mills. This implicates that there are good posibilities to reduce the emission level of NO by optimizing the operation (liquor spraying, air distribution).

Innehållsförteckning

Förord ... 1
Sammanfattning ... 2
Abstract ... 4
Innehållsförteckning ... 6
Lista över Tabeller ... 8
Lista över Figurer ... 9
List of Tabels ... 12
List of Figures ... 14
1. Bakgrund och plan ... 17
1.1 Bakgrund ... 17
1.2. Mål ... 17
1.3. Innehåll i korthet ... 17
2. Teori ... 19
2.1. Förbränning av svartlut ... 19
2.2. Sodapannan ... 20
2.2.1. Bildning av SO_2 ... 20
2.2.2. Bildning av stoft ... 21
2.2.3. Bildning av kväveoxider ... 22
3. Experimentellt arbete ... 24
3.1. Samling av lutar och stoft ... 24
3.2. Kemiska analyser ... 24
3.3. Laboratorietester ... 24
3.3.1. Förbränningstest ... 24
3.3.2. Förbränningstest med on-line gasanalysatorer ... 25
3.3.3. Pyrolystest ... 26
3.4. Modellberäkningar ... 27
3.5. Lutkaraktäriseringstabell ... 29
4. Resultat ... 30
4.1. Lutarnas ursprung ... 30
4.2. Sammansättning ... 30
4.2.1. Svartlutarna ... 30
4.2.2. Elektrofilterstoftet ... 32
4.3. Förbränningsegenskaperna ... 32
4.3.1. Pyrolystid ... 32

4.3.2. Koksförbränningstid 32
4.3.3. Totalförbränningstid 33
4.3.4. Svällning 33
4.3.5. NO-bildningstendens 34
4.3.6. Jämförelse mellan pyrolys-NO och rapporterade NO-emissioner 34
4.4. Pyrolys av svartlut 35
4.4.1. Viktförlust vid pyrolys 35
4.4.2. Avgång av natrium, kalium, svavel och kol 35
4.5. Modellberäkningar för stoftet 38
4.5.1. Sammansättning 38
4.5.2. Smältbeteende, T_{15} och T_{70} 38
4.5.3. Känslighetsstudie 40
4.6. Lutkaraktärisering med poängskala 47
5. Slutsatser 50
5.1 Diskussion 50
5.2. Användning av resultaten 50
6. Referenser 52
Tabeller 53
Appendix 1 Resultat från känslighetsberäkningarna

Lista över Tabeller

Tabell 3-1. Använda analysmetoder.

Tabell 4-1. Lutarnas kodbokstav, nummer i Åbo Akademis lutbank, fabrik och bolag

Tabell 4-2. Från frågeformulären sammanställd information om använt vedslag, kokens kappatal samt vitlutens sulfiditet.

Tabell 4-3. Övriga bakgrundsdata från frågeformulären.

Tabell 4-4. Lutarnas torrsubstans (ts) och elementärsammansättning.

Tabell 4-5. Lutarnas natrium- och svavelhalt samt sulfiditet

Tabell 4-6. Elektrofilterstoftets kemiska sammansättning enligt analys (Na, K, S, Cl), elementen beräknade som deras oxiderade salter (NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2CO_3) samt smältbeteende (T_0, T_{15}, T_{70}, T_{100}) beräknat med Advisorn.

Tabell 4-7. Förbränningsegenskaperna; pyrolystid, koksförbränningstid, total förbränningstid samt svällning i oxiderande miljö, 700°C, 21% O_2.

Tabell 4-8. Förbränningsegenskaperna; pyrolystid, koksförbränningstid, totala förbränningstiden samt svällning i oxiderande miljö, 800°C, 21% O_2.

Tabell 4-9. NO-bildningstendensen, total-NO, pyrolys-NO och koks-NO, 900°C, 10% O_2.

Tabell 4-10.a. Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, samt svällning i inert atmosfär, 700°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (mg X / g ts).

Tabell 4-10.b Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, samt svällning i inert atmosfär, 900°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (mg X / g ts).

Tabell 4-10.c. Pyrolysavgång av svavel, natrium och kalium beräknat som skillnad mellan experimenten vid 900 och 700°C ($S_{900-700C}$, $Na_{900-700C}$, $K_{900-700C}$). Värden givna som (mg X / g ts).

Tabell 4-11.a Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, 700°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (% av ursprungs X).

Tabell 4-11.b. Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, 900°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (% av ursprungs X).

Tabell 4-12.a. Carry-over stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "kall" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

Tabell 4-12.b. Carry-over stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "het" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

Tabell 4-13.a. Kondenserade stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "kall" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

Tabell 4-13.b. Kondenserade stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "het" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

Tabell 4-14. Jämförelse mellan rapporterade NO-emissioner från sodapanna och det experimentella resultatet för NO-bildningstendensen.

Tabell 4-15. Karaktäriseringsskala.

Tabell 4-16. Poängsättningsgränser för lutkaraktäriseringen.

Tabell 4-17. Förbränningskaraktäriseringstabell

Lista över Figurer

Figur 2-1. Svartlutens förbränningsskeden /2/.

Figur 2-2. Svavel- och natriumreaktioner i sodapanna (het bädd, låg sulfiditet, S/Na2 = 0.8) /7/.

Figur 2-3. Svavel- och natriumreaktioner i sodapanna (kall bädd, hög sulfiditet, $S/Na_2 = 1.5$) /7/.

Figur 2-4. Bidragande källor till stoftbildningen i sodapannan /4/.

Figur 2-5. Kemisk sammansättning av saltbeläggningar i olika ställen av sodapannan /4/.

Figur 2-6. Huvudsakliga reaktionsvägar till bildning av NO i sodapanna /3/.

Figur 3-1. Ugnen använd i förbränningsexperimenten (700 och 800°C, 21% O_2) /2/.

Figur 3-2. On-line-gasanalyssystemet använt i förbränningsexperimenten (900°C, 10% O_2) /2, 3/.

Figur 3-3. Reaktorn använd i pyrolysexperimenten, 700 och 900°C, 100% N_2 /2/.

Figur 4-1. Torrsubstans- och kolhalt för lutarna.

Figur 4-2. Väte- och kvävehalt för lutarna.

Figur 4-3. Natrium- och kaliumhalt för lutarna.

Figur 4-4. Svavel- och klorhalt för lutarna.

Figur 4-5. Pyrolystid vid 700 och 800°C, 21% O_2.

Figur 4-6. Koksförbränningstid vid 700 och 800°C, 21% O_2.

Figur 4-7. Totalförbränningstid, uppdelad i pyrolys- och koksförbränningstid, vid 700 och 800°C, 21% O_2.

Figur 4-8. Svällning i oxiderande miljö, 700 och 800°C, 21% O_2.

Figur 4-9.a. Beräknad NO-emission för sodapanna (NO-bildningstendens).

Figur 4-9.b. Jämförelse mellan pyrolys-NO (Experimentell) och rapporterad NO-emission från sodapanna (Rapporterad).

Figur 4-10. Viktförlust under pyrolys, 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

Figur 4-11. Avgång av natrium under pyrolys (pyrolysnatrium), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

Figur 4-12. Pyrolysavgång av natrium, skillnad mellan experimenten vid 900 och 700°C ($Na_{900\text{-}700°C}$), 100% N_2.

Figur 4-13. Avgång av kalium under pyrolys (pyrolyskalium), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

Figur 4-14. Avgång av svavel under pyrolys (pyrolyssvavel), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

Figur 4-15. Avgång av kol under pyrolys (pyrolyskol), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

Figur 4-16. Lut A (vänster) och lut B (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-17. Lut C (vänster) och lut D (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-18. Lut E (vänster) och lut F (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-19. Lut G (vänster) och lut H (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-20. Lut A (Förändring av lutens klorhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-21. Lut E (Förändring av lutens klorhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-22. Lut H (Förändring av lutens klorhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-23. Inverkan av kloridhalten (1, 2, 5, 10 och 20%) på smältningsbeteendet av systemet (Na, K)(CO_3, SO_4, Cl); Sticky = T_{15} och Flow = T_{70}.

Figur 4-24. Lut A (Förändring av lutens kaliumhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-25. Lut E (Förändring av lutens kaliumhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-26. Lut H (Förändring av lutens kaliumhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

Figur 4-27. Inverkan av kaliumhalten (1, 2, 5, 10 och 20%) på smältningsbeteendet av systemet (Na, K)(CO_3, SO_4, Cl); Sticky = T_{15} och Flow = T_{70}.

Figur 4-28. Lut A: Förändring av T_{15} och T70 då både klor- och kaliumhalter förändras samtidigt.

Figur 4-29. Lut E: Förändring av T_{15} och T70 då både klor- och kaliumhalter förändras samtidigt.

Figur 4-30. Lut H: Förändring av T_{15} och T_{70} då både klor- och kaliumhalter förändras samtidigt.

Figur 4-31. Lut E: Inverkan av eldstadtemperaturen på det kondenserade stoftets sammansättning.

Figur 4-32. Lut E: Inverkan av eldstadtemperaturen på det kondenserade stoftets T_{15} och T_{70}.

Figur 4-33. Lut E: Inverkan av lutens svavel/alkaliförhållandet på det kondenserade stoftets sammansättning

Figur 4-34. Lut E: Inverkan av lutens svavel/alkaliförhållandet på HCl och SO_2 halterna i rökgaserna

Figur 4-35. Karaktäriseringspoängen för carry over som framställning av lutens kalium- och kloridhalt (känslighetsberäkningarnas T_{15}).

Figur 4-36. Karaktäriseringspoängen för det kondenserade stoftet som framställning av lutens kalium- och kloridhalt (känslighetsberäkningarnas T_{15}).

List of Tabels

Table 3-1. Analysis methods

Table 4-1. Code letter for black liquors in this work, numbers in Åbo Akademi liquor bank, pulp mill and company.

Table 4-2. Raw material, kappa number and sulfidity of white liquors as given in the answers to the questionnaire to the mills.

Table 4-3. Other background data from the mill questionnaire.

Table 4-4. Liquor dry solids (DS / swe: ts) and elemental composition.

Table 4-5. Sodium- and sulfur content, black liquor sulfidity.

Table 4-6. Chemical composition of electrostatic precipitator dust; the analyzed compounds Na, K, S, Cl are given as their oxidized salts (NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2CO_3) and the melting beahvior (T_0, T_{15}, T_{70}, T_{100}) calculated by the Advisor.

Table 4-7. Combustion properties; pyrolysis, char combustion and total combustion times and swelling in oxidizing atmosphere, 700°C, 21% O_2.

Table 4-8. Combustion properties; pyrolysis, char combustion and total combustion times and swelling in oxidizing atmosphere, 800°C, 21% O_2.

Table 4-9. NO formation tendency; total-NO, pyrolysis-NO and char-NO, 900°C, 10% O_2.

Table 4-10.a. Mass release during pyrolysis; pyrolysis coal, sulfur, sodium and potassium and swelling in inert atmosphere, 700°C, 100%N_2, 15s. Values as (mg X / g DS).

Table 4-10.b Mass release during pyrolysis; pyrolysis coal, sulfur, sodium and potassium and swelling in inert atmosphere, 900°C, 100%N_2, 15s. Values as (mg X / g DS).

Table 4-10.c. Pyrolysis sulfur, sodium and potassium calculated by difference between results for 900 and 700°C ($S_{900-700C}$, $Na_{900-700C}$, $K_{900-700C}$). Values as (mg X / g DS).

Table 4-11.a Mass release during pyrolysis; pyrolysis coal, sulfur, sodium and potassium and swelling in inert atmosphere, 700°C, 100%N_2, 15s. Values as (% of initial X).

Table 4-11.b. Mass release during pyrolysis; pyrolysis coal, sulfur, sodium and potassium and swelling in inert atmosphere, 900°C, 100%N_2, 15s. Values as (% of initial X).

Table 4-12.a. Carry-over dust ; composition and melting behavior for the "cold furnace" case, the T_{15} och T_{70} from the melting curve.

Table 4-12.b. Carry-over dust ; composition and melting behavior for the "hot furnace" case, the T_{15} och T_{70} from the melting curve.

Table 4-13.a. Condensated dust; composition and melting behavior for the "cold furnace" case, the T_{15} och T_{70} from the melting curve.

Table 4-13.b. Condensated dust; composition and melting behavior for the "hot furnace" case, the T_{15} och T_{70} from the melting curve.

Table 4-14. Comparison betwee reported values of recovery boiler NO-emissions and the experimental NO formation tendency.

Table 4-15. Explanations of the characterisation classification.

Table 4-16. Limits for the characterisation classification.

Table 4-17. Classification of the combustion characteristics.

List of Figures

Figure 2-1. Black liquor combustion stages /2/.

Figure 2-2. Sulfur and sodium reactions in the recovery boiler (hot bed, low sulfidity, $S/Na_2 = 0.8$) /7/.

Figure 2-3. Sulfur and sodium reactions in the recovery boiler (cold bed, high sulfidity $S/Na_2 = 1.5$) /7/.

Figure 2-4. Sources for dust formation in the recoovery boiler /4/.

Figure 2-5. Chemical composition of deposits in different parts of the recovery boiler /4/.

Figure 2-6. Main reaction pathways for NO formation in the recovery boiler /3/.

Figure 3-1. Furnace used in the combustion experiments (700 and 800°C, 21% O_2) /2/.

Figure 3-2. On-line gas analysis system used in the combustion experiments (900°C, 10% O_2) /2, 3/.

Figure 3-3. Reactor used in the pyrolysis experiments, 700 and 900°C, 100% N_2 /2/.

Figure 4-1. Black liquor dry solids and carbon content.

Figure 4-2. Black liquor hydrogen and nitrogen content.

Figure 4-3. Black liquor sodium and potassium content.

Figure 4-4. Black liquor sulfur and chlorine content.

Figure 4-5. Pyrolysis time at 700 and 800°C, 21% O_2.

Figure 4-6. Char combustion time at 700 and 800°C, 21% O_2.

Figure 4-7. Total combustion time, divided into pyrolysis and char combustion time, at 700 and 800°C, 21% O_2.

Figure 4-8. Swelling in oxidizing environment, 700 and 800°C, 21% O_2.

Figure 4-9.a. Estimated NO-emission for the recovery boiler (NO formation tendency).

Figure 4-9.b. Comparison between pyrolysis-NO (Experimentell) and reported NO-emission for the recovery boilers (Rapporterad).

Figure 4-10. Mass release during pyrolysis, 700 (left) and 900°C (right), 15 seconds, 100% N_2.

Figure 4-11. Release of sodium during pyrolysis (pyrolysis sodium), 700 (left) and 900°C (right), 15 seconds, 100% N_2.

Figure 4-12. Release of sodium during pyrolysis, difference between the experiments at 900 and 700°C ($Na_{900-700°C}$), 100%N_2.

Figure 4-13. Release of potassium during pyrolysis (pyrolysis potassium), 700 (left) and 900°C (right), 15 seconds, 100%N_2.

Figure 4-14. Release of sulfur during pyrolysis (pyrolysis sulfur), 700 (left) and 900°C (right), 15 seconds, 100% N2.

Figure 4-15. Release of coal during pyrolysis (pyrolysis coal), 700 (left) and 900°C (right), 15 seconds, 100% N2.

Figure 4-16. Liquor A (left) and liquor B (right): calculated melting curves for the analyzed ESP dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-17. Liquor C (left) and liquor D (right): calculated melting curves for the analyzed ESP dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-18. Liquor E (left) and liquor F (right): calculated melting curves for the analyzed ESP dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-19. Liquor G (left) and liquor H (right): calculated melting curves for the analyzed ESP dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-20. Liquor A (change in liquor chloride content): calculated melting curves for the analyzed ESP dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-21. Liquor E (change in liquor chloride content): calculated melting curves for the analyzed ESP dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-22. Liquor H (change in liquor chloride content): calculated melting curves for the analyzed ESP dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-23. Influence of the black liquor chloride content (1, 2, 5, 10 och 20%) on the melting behavior for the system (Na, K)(CO_3, SO_4, Cl); Sticky = T_{15} and Flow = T_{70}.

Figure 4-24. Liquor A (change in liquor potassium content): calculated melting curves for the analyzed ESP (Analysis) dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-25. Liquor E (change in liquor potassium content): calculated melting curves for the analyzed ESP (Analysis) dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-26. Liquor H (change in liquor potassium content): calculated melting curves for the analyzed ESP (Analysis) dust and the condensated dust (from model calculations using the Advisor)

Figure 4-27. Influence of the black liquor potassium content (1, 2, 5, 10 och 20%) on the melting behavior for the system (Na, K)(CO_3, SO_4, Cl); Sticky = T_{15} and Flow = T_{70}.

Figure 4-28. Liquor A: Change in T_{15} and T_{70} when both chloride and potassium contents change in the liquor.

Figure 4-29. Liquor E: Change in T_{15} and T_{70} when both chloride and potassium contents change in the liquor.

Figure 4-30. Liquor H: Change in T_{15} and T_{70} when both chloride and potassium contents change in the liquor.

Figure 4-31. Liquor E: Influence of furnace temperature on the composition of the condensated dust.

Figure 4-32. Liquor E: Influence of furnace temperature on the T_{15} och T_{70} for the condensated dust.

Figure 4-33. Liquor E: Influence of the sulfur/alkali ratio on the composition of the condensated dust.

Figure 4-34. Liquor E: Influence of the sulfur/alkali ratio on the HCl and SO_2 concentration in the flue gases.

Figure 4-35. Characterization points for the carry-over dust as function of the potassium and chloride content of the liquor (T_{15} from the sensitivity calculations).

Figure 4-36. Characterization points for the condensated dust as function of the potassium and chloride content of the liquor (T_{15} from the sensitivity calculations).

1. Bakgrund och plan

1.1 Bakgrund

Många av sodapannans driftsproblem förorsakas av flygaskapartiklarna i rökgaserna det s.k. stoftet. Igensättningar av överhettare, kokrör och förvärmare är direkt relaterade till stoftets och flygaskans kemi och sintringsegenskaper. Också de flesta korrosionsfallen i sodapannor är på sätt eller annat förorsakade av stoftets egenskaper. Sammansättningen på stoftet varierar kraftigt i olika delar av rökgaskanalen, vilket leder till olika mekanismer för nedsmutsningen i olika delar av pannan. Slutning av fabrikernas lutbehandlingsystem och torrhaltsförhöjningar leder till stora förändringar i både stoftets mängd och sammansättning.

Stoftets egenskaper bestäms av både brännlutens sammansättning, fysikaliska egenskaper och pannans driftsförhållanden. Tidigare undersökningar visar att variationerna mellan olika fabrikslutar är stora, både i avseende på lutarnas sammansättning och deras tendens att avge stoftbildande ämnen. Det finns sålunda ett stort behov av att kunna förutspå hur ändringar i svartlutens sammansättning påverkar nedsmutsningen av pannan. Karaktäriseringen av lutarna bör kunna utföras i laboratorium under standardförhållanden för att jämförelser och framtagande av generella modeller skall vara möjlig.

1.2. Mål

Vid Åbo Akademi har nyligen framtagits ett antal laboratoriemetoder för karaktärisering av svartlutars förbränningsegenskaper /1,2,3/. Metoderna innefattar förbrännings- och pyrolysexperiment av enskilda lutdroppar vid kontrollerad temperatur och gasatmosfär samt kemisk analys av koksresten. Målet med föreliggande projekt är att använda de vid ÅA framtagna metoderna för ett antal svenska fabrikslutar. Resultaten av karaktäriseringsexperimenten används i modellkalkyler som ger en uppskattning av den nedsmutsande tendensen för de olika lutarna under standardiserade driftsförhållanden i panna /4/. Resultaten jämförs med analyserade egenskaper för elfilterstoft från de studerade sodapannorna och en känslighetsanalys för modellberäkningarna utförs.

1.3. Innehåll i korthet

- Samling av 8 fabrikslutar + elfilteraska
- Kemisk analys av lutar och stoft
    - C,H,O,N
    - Na, S, K, Cl
- Bestämning av lutarnas förbränningskaraktäristik
    - förbränning i luft vid två temperaturer
        - pyrolystid,
        - koksförbränningstid,
        - total förbränningstid,
        - svällning i oxiderande miljö,
        - NO bildningstendens
        - SO_2 bildningstendens
    - pyrolys i inert gas vid två temperaturer
        - pyrolysutbyte,

    - svällning i reducerande miljö,
    - pyrolysavgång för C, Na, K, S
- Modellkalkyler för bestämning av stoftets sammansättning
    - carry-over stoft
    - kondenserat stoft

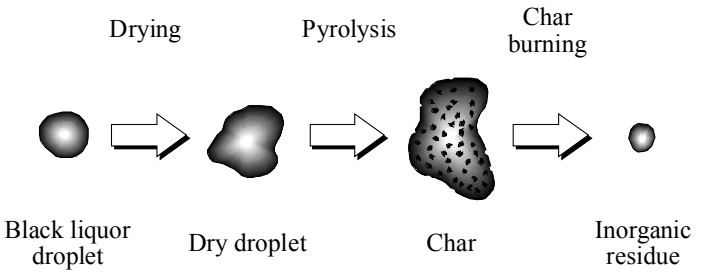
- Termodynamisk modellering av stoftets smältegenskaper
    - "kladdningstemperatur" (T_{15})
    - "rinningstemperatur" (T_{70})
    - Känslighetsberäkningar över stoftets smältegenskaper

- Uppskattning av den nedsmutsande tendensen för de olika lutarna

2. Teori

2.1. Förbränning av svartlut

Svartlut brinner vid introduktion i den heta eldstaden i flera, varandra överlappande, skeden Figur 2-1 /2/. Första skedet är torkning, då droppen upphettas och vattnet i luten avgår som ånga.



Figur 2-1. Svartlutens förbränningsskeden /2/.

När lutdroppens temperatur stigit till ca 200°C börjar det organiska materialet spjälkas och avgasas från droppen. Detta skede, pyrolysskedet, är viktigt i förbränningsförloppet. Under detta skede avgår de brännbara gaserna från luten och brinner med en klar låga runt droppen. Gaserna innnehåller en del av lutens kol, syre, väte, svavel och kväve. De flesta sulfatlutar sväller kraftigt under pyrolysskedet, medan svällningen för sulfitlutar normalt är mycket liten. Svällningen sker då de utträngande pyrolysgaserna tänjer droppens plastiska yta. När pyrolysen tar slut avstannar droppens svällning. Denna lutspecifika svällning kommer att inverka t.ex. förbränningshastigheten och dropparnas trajektorier i eldstaden.

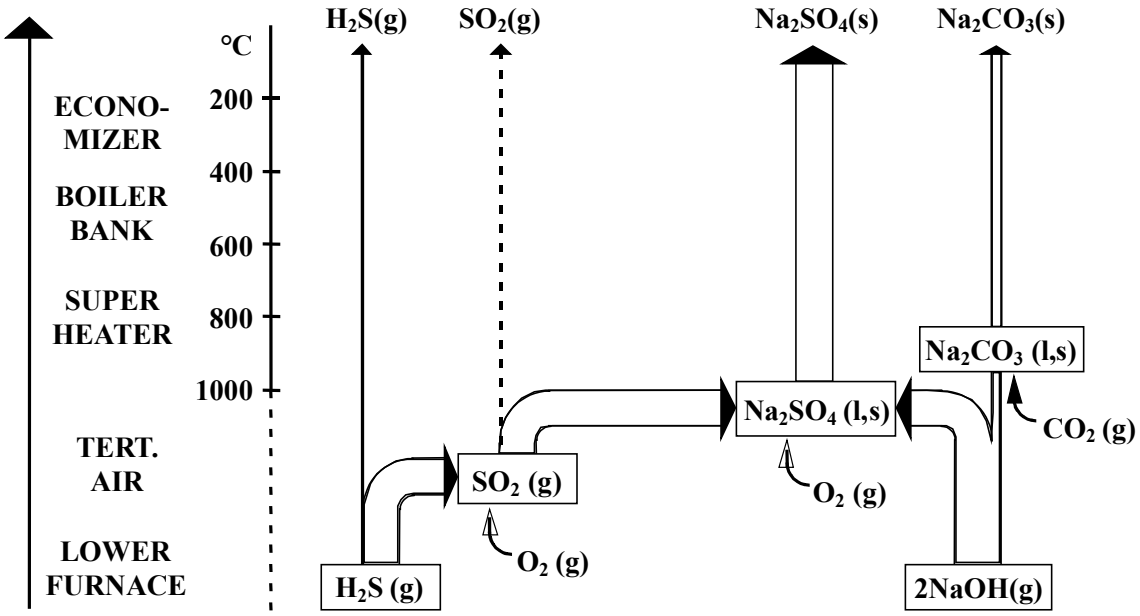
Efter pyrolysen kvarstår en porös koksrest vars volym är flerfaldig jämfört med den ursprungliga svartlutsdroppen. Koksförbränningen är ett distinkt steg där förbränningsreaktionerna sker mellan gas och fast fas. Luftens syre reagerar med koksrestens kol varvid kolmonoxid bildas. Kolmonoxiden brinner vidare till koldioxid i gasfasen. Även vattenånga och koldioxid kan reagera med koksens kol och bilda brännbara gaser (väte och kolmonoxid). Dessa s.k. förgasningsreaktioner är dock långsamma jämfört med oxidation med syre och är därför av betydelse endast i de delar av eldstaden där syre inte finns tillgängligt. Natriumet som finns i ursprungsluten finns s.g.s. kvantitativt kvar i koksresterna efter pyrolysen. Detta natrium hittas främst som natriumkarbonat och natriumsulfid. Vid temperaturer över ca 800°C reagerar natriumkarbonatet med kolet i koksen och som följd av detta bildas CO och CO_2 och natriumet reduceras till elementärt natrium som kan förångas vid dessa temperaturer.

Under koksförbränningen minskar droppens volym som en följd av att kolmatrisen bränns bort. Till slut kvarstår endast en oorganisk smältrest som huvudsakligen består av natriumkarbonat och natriumsulfid. Ifall syre finns närvarande vid slutskedet av koksförbränningen oxideras natriumsulfiden snabbt till natriumsulfat.

I sodapannan bör torknings- och pyrolysskedet ske i nedre delen av eldstaden före droppen nått smältbädden. Koksförbränningen sker huvudsakligen på smältbädden.

Svartlutens förbränningsegenskaper påverkar främst valet av eldningsstrategin. En väl svällande svartlut brinner snabbare än en mindre svällande, men den har samtidigt en större sannolikhet att ryckas med av uppåtströmmande rökgaser p.g.a. sin ringa densitet,

och därmed bilda överbäring. Om eldningen sker så att droppen lätt hittar ner till bädden leder en stor svällning till bra (snabb) förbränning av koksbädden p.g.a. att koksens stora externa yta är lättillgänglig för syret. Lutar med liten svällning kommer däremot att lättare hitta ner på koksbädden men kommer att brinna långsammare på koksbädden. Dessa faktorer måste tas i beaktande vid val av och riktandet av lutsprutorna och fördelningen av förbränningsluften.



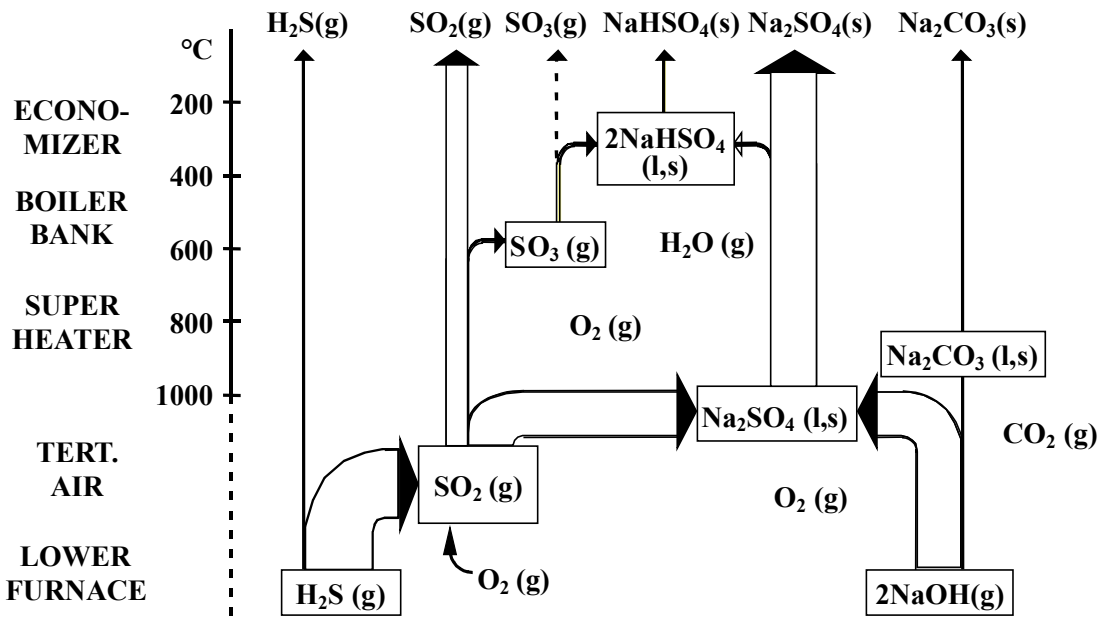
Figur 2-2. Svavel- och natriumreaktioner i sodapanna (het bädd, låg sulfiditet, S/Na2 = 0.8) /7/.

2.2. Sodapannan

2.2.1. Bildning av SO_2

SO_2-emissionerna härstammar från svartlutens svavel. Under pyrolysen frigjorda reducerade svavelgaser (H_2S, merkaptaner etc.) oxideras till svaveldioxid senast vid tertiärluftnivån. Svaveldioxiden kan reagera med natriumångor till Na_2SO_4 och bilda stoft, Figur 2-2. Natrium finns i överskott ifall förbränningstemperaturen är hög /4, 5,6/.

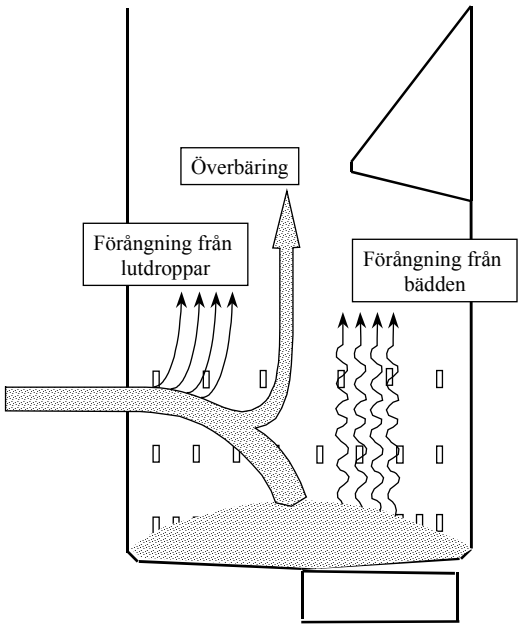
Ifall lutens sulfiditet är hög, leder det till att det finns natriumångor i underskott varvid SO_2 fortfarande finns i rökgaserna då temperaturerna sjunker (T~600°C). Härvid oxideras SO_2 vidare till SO_3 och bildar slutligen med vattenånga vid ca 300°C sura sulfat ($NaHSO_4$), Figur 2-3.



Figur 2-3. Svavel- och natriumreaktioner i sodapanna (kall bädd, hög sulfiditet, $S/Na_2 = 1.5$) /7/.

2.2.2. Bildning av stoft

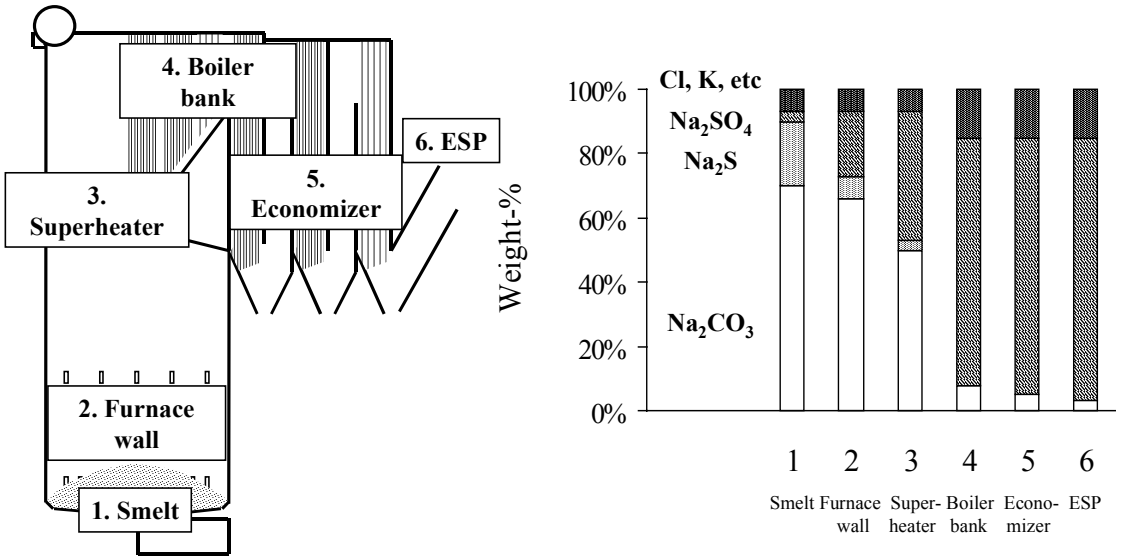
Tidigare arbeten /4,6,7, 8,9/ visar att stoftet i sodapannans rökgaskanaler härstammar från tre olika källor, Figur 2-4. En del av stoftet härstammar från delvis eller helt utbrunna droppar som ryckts med från nedre delen av eldstaden. Detta kallas för överbäring eller "carry-over"-partiklar. Dessa överburna lutpartiklar är smultna och 10-100 μm stora. En annan källa är från smältbädden förångat natrium som kondenserar vid sjunkande temperatur i eldstadens övre delar och rökgaskanalerna. De kondenserade partiklarna är typiskt mindre än 1 μm. Den tredje källan är förågning av alkalimetaller från brinnande svartlutspartiklar, dessa bidrar också till partikelfraktionen av storleksordningen 1 μm.



Figur 2-4. Bidragande källor till stoftbildningen i sodapannan /4/.

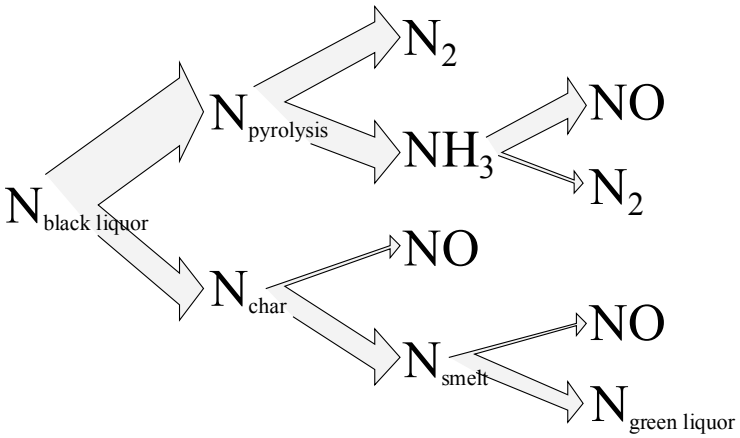
Överbäringens sammansättning liknar svartlutens oorganiska sammansättning. Detta leder till att överbäringen huvudsakligen består av Na_2CO_3 och Na_2S. Na_2S kan i

rökgaskanalerna oxidera till Na_2SO_4 och en del av Na_2CO_3 kan reagera med SO_2 till Na_2SO_4, Figur 2-5. Överbäringen innehåller förstås också i svartluten befintligt kalium och klor.



Figur 2-5. Kemisk sammansättning av saltbeläggningar i olika ställen av sodapannan /4/.

De förångade oorganiska kemikalierna genomgår en serie reaktioner när de flyttas från de heta delarna av sodapannan till den kallare rökgaskanalen, se ovan Figur 2-2 och Figur 2-3.



Figur 2-6. Huvudsakliga reaktionsvägar till bildning av NO i sodapanna /3/.

2.2.3. Bildning av kväveoxider

Emissionerna av kväveoxider från sodapannan härstammar huvudsakligen från svartlutens kväve. Figur 2-6 visar ett schema för kvävets viktigaste reaktionsvägar i sodapannan /10,11,12, 13/. Kväveoxiderna bildas till stor del genom oxidering av ammoniak som avgår från svartluten under pyrolysskedet. Denna ammoniak kan reagera snabbt till kvävemonoxid men kan också vid lämpliga förhållanden, förbränning vid 850-900°C med långsam lufttillförsel, reduceras till N_2. Detta kan uppnås i en sodapanna med noggrann lufttillförsel genom befintliga register och genom installering av nya luftregister i övre delen av pannan.

NO kan även bildas under koksförbränningen från kvävet som finns kvar efter pyrolysen. Laboratorietest visar att NO bildas ifall koksresterna får brinna till slut. Emellertid sker koksförbränningen normalt på koksbädden och endast en liten del av dropparna brinner till slut innan de når bäddytan och bidrar därmed till en ökad NO bildning. Bildningen av koks-NO kan motverkas genom att se till att en så stor del av dropparna som möjligt hamnar strax efter pyrolysen på koksbädden. I det fallet omvandlas kvävet i koksen till ett oorganisk kvävesalt som tappas ur sodapannan med smältan.

3. Experimentellt arbete

3.1. Samling av lutar och stoft

Proceduren att välja lutarna startades med att Värmeforsk skickade ett frågeformulär ("Intresseanmälan, deltagande med lut- och askprover") till de svenska massafabrikerna. I formuläret frågades efter kalium- och klorhalt av lut, använt vedslag, kokprocess och eventuella problem i sodapannan. Arbetet väckte stort intresse, ca 15 fabriker anmälde intresse att delta i karaktäriseringarbetet. Åtta lutar från sex fabriker kunde tas med i denna studie. Vid valet av lutarna eftersträvades en möjligast stor variation i den kemiska sammansättningen eller s.k. intressanta par, t.ex. paret ECF och TCF lutarna från ett bruk. Alla lutprov var s.k. brännlutar, m.a.o. de innehåller det från elfiltret återcirkulerade stoftet.

För att kunna jämföra de beräknade karaktäriseringsresultaten för stoftet, samlades även elektrofilteraska från pannorna.

3.2. Kemiska analyser

De kemiska analyserna i arbetet utfördes vid Oy Keskuslaboratorio-Centrallaboratorium Ab (KCL, Esbo, Finland). De använda metoderna finns uppräknade i Tabell 3-1. Vid Åbo Akademi utfördes analys av koksresterna från pyrolysexperimenten.

Svartlutarnas och elfilterstoftets analyser genomgås i kapitel 4.2. Pyrolysexperimentens resultat genomgås i kapitel 4.3.

3.3. Laboratorietester

3.3.1. Förbränningstest

Förbränningstestet har använts vid Åbo Akademi sedan början av 80-talet /1/ för att karaktärisera lutar med avseende på deras förbränningsegenskaper. I förbränningtestet videofilmas förbränningen av enskilda svartlutsdroppar. Experimenten utförs i en muffelugn med ca 10 mg droppar i 21% O_2, vid 700 och 800°C. I muffelugnen finns ett glastäckt hål för videofilmningen, Figur 2-7.

Ur experimenten kan följande viktiga lutkaraktäristiska parametrar avläsas:

- pyrolystiden (sekunder)
- koksförbränningstiden (sekunder)
- specifik svällning vid förbränning (cm^3 / g ts)

I experimenten avläses början av pyrolysen antingen som ögonblicket då svällningen börjar eller när pyrolysgaserna flammar, beroende på vilket som sker först. Denna tidpunkt definieras även som slut på torkningsstadiet. Normalt uppenbarar sig lågan strax efter det att svällningen börjat. Pyrolysen fortgår så länge som en tydlig låga syns runt droppen. Under detta skede sväller droppen kraftigt och som slut på pyrolysen avläses, den senare av tidpunkterna då flamman försvinner eller då svällningen upphör.

Vid slutet av pyrolysen har droppen sin största volym varvid droppens höjd och bredd avläses. Från dessa beräknas den specifika svällningen normaliserad till droppens ursprungliga torra vikt (cm^3 / g ts).

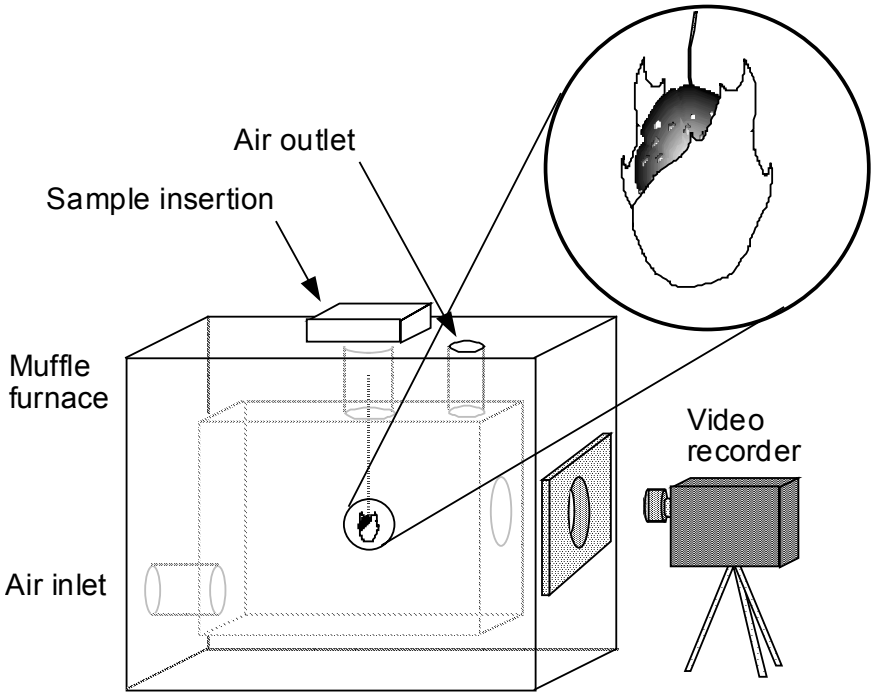
Koksförbränning definieras starta då pyrolysen har tagit slut. Under koksförbränningen krymper droppen långsamt tills allt kol oxiderats. Slutet av koksförbränningen

identifieras som den tidpunkt då den oorganiska smältans ytspänning drar återstoden till droppform. Detta syns som en tydlig rörelse på filmen.

Från videobandet kan ännu ett fjärde stege avläsas, oxidering av de oorganiska resterna. När smältan kollapsat till en droppe glöder den intensivare än bakgrundljuset från ugnen, vilket tyder på att droppen har högre temperatur än ugnen. Denna temperaturökning härstammar från den exotermiska reaktionen då natriumsulfid oxideras till natriumsulfat. Efter en stund blir smältrestens färg densamma som ugnens vilket tyder på att temperaturen sjunkit och all natriumsulfid har oxiderats.

Detta fjärde stege, oxidering av de oorganiska resterna, skall givetvis inte ske i en sodapanna.

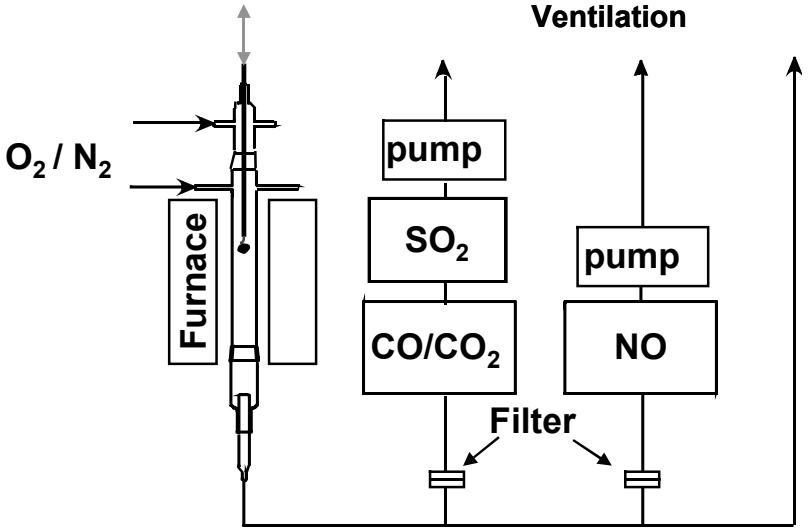
De ovannämnda definitionerna är förenklingar av verkligheten och används för att kunna skilja åt de olika skedena vid ett karaktäriseringsarbete som detta. I verkligheten överlappar de olika skedena varandra, t.ex. koksförbränningen kan starta från ett ställe där lågan inte mera täcker koksytan och syret fritt får tillgång till kolet på koksytan.



Figur 3-1. Ugnen använd i förbränningsexperimenten (700 och 800°C, 21% O_2) /2/.

3.3.2. Förbränningstest med on-line gasanalysatorer

Förbränningstestet med användande av on-line gasanalysatorer utförs i en reaktor av kvartsglas insatt i en rörugn, Figur 2-8. Experimentet sker vid 900°C och i 10% O_2. Själva förbränningsförloppet registreras med tre (SO_2, NO och CO/CO_2) on-line gasanalysatorer. De olika förbränningsskedena kan bättre särskiljas genom att använda en s.k. avfaltningsrutin. I avfaltningen elimineras inverkan av den utspridning av signalen som sker i reaktorn och gasledningarna /14,15/



Figur 3-2. On-line-gasanalyssystemet använt i förbränningsexperimenten (900°C, 10% O_2) /2, 3/.

I on-line experimenten mäts hur mycket SO_2, NO, CO och CO_2 som bildas vid förbränning av en enskild svartlutsdroppe. I detta arbete rapporteras;

- NO-bildningstendensen och
- SO_2-bildningstendensen.

NO bildningstendensen berättar hur mycket NO som bildas under både pyrolysskedet och koksförbränningssteget. Dessa siffror kan omräknas - med beaktande av hur mycket rökgaser bildas vid förbränning av luten - till NO emissionstendens för sodapanna, se kapitel 2.2.3. NO bidningstendensen uppdelas från de avfaltade resultaten i två delar, pyrolys-NO och koks-NO.

SO_2 bildningstendensen berättar hur mycket SO_2 som bildas i de utförda experimenten. Denna siffra motsvarar inte direkt SO_2 emissionerna från en sodapanna, eftersom en del av SO_2 bildar stoft enligt kapitel 2.2.2.

3.3.3. Pyrolystest

Pyrolystester utfördes vid 700 och 900°C i 100% N_2. Reaktorn består av ett kvartsrör inuti en rörugn, Figur 2-9. Till kvartsreaktorn kan man leda önskad gasblandning.

En svartlutsdroppe, ca 10mg (~2.3 mm), appliceras på en krok som upphängs i ändan på en kvartsstav. Svartlutsdroppen sänks ner i den heta reaktorn och får pyrolyseras i 15 sekunder. Den bildade koksen kyls därefter ner ca 1 minut i övre delen av reaktorn (~50°C). Koksen tas till vara och analyseras på natrum, kalium, svavel och kol. Experimenten utförs med 6-8 droppar, av vilka fyra droppar analyseras.

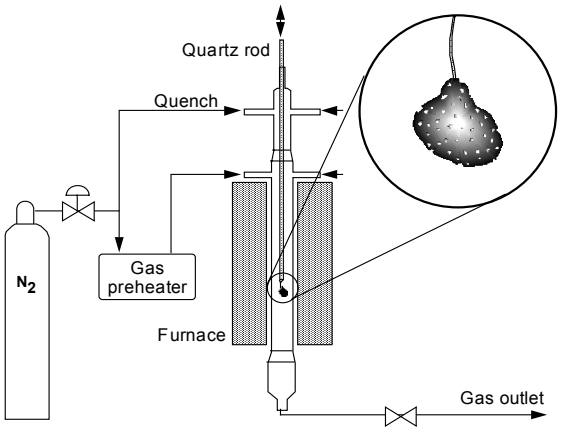
Från experimenten fås;

- viktförlust under pyrolys genom att väga droppen före och efter experimentet;
- natrium-, kalium-, svavel-, och kolavgången genom analys av koksresten samt jämförelse till ursprungshalterna av ämnena i svartluten.

Koksresten kan också videofilmas efter experimentet varefter;

- svällning i inert atmosfär kan avläsas från videofilmen.

Resultatet för avgången av natrium (Na_{900}- $Na_{700°C}$) används i modellberäkningarna som förklaras i följande kapitel.



Figur 3-3. Reaktorn använd i pyrolysexperimenten, 700 och 900°C, 100% N_2 /2/.

3.4. Modellberäkningar

Beräkningarna är utförda med en modell för sodapannans oorganiska reaktioner som utvecklats vid Åbo Akademi under en längre tidsperiod. I dag föreligger en datorversion av modellen kallad ”Recovery Boiler Chemistry Advisor”, kort Advisor. Modellen har jämförts med data uppmätta i pannor under drift. Den undergår fortlöpande utveckling och kalibrering. Syftet med modellen är att studera hur förändringar i svartlutens oorganiska sammansättning påverkar stoftets sammansättning och nedsmutsning av värmeytor (överhettare, kokrör och ekonomaiser). På basen av ett fåtal nyckelparametrar beräknas sammansättningen skilt på överburna partiklar (carry-over stoft) och kondenserat stoft. Beläggningar på värmeytorna i sodapannan består, beroende av ställe i rökgaskanalen, av blandningar av dessa två stoftfraktioner. Beläggningar på de heta överhettare har sammansättningar nära carry-over stoftet, medan de på baksidan av överhettarrör, kallare överhettare och kokrör har sammansättningar nära det kondenserade stoftets.

Modellen fungerar i enlighet med strömmarna i Figur 2-4. Det oorganiska materialet i inkommande svartlut delas upp i överburna partiklar, avgång under transport ner till bädden samt förångning från smältbäddens yta. Avgången av natrium, svavel, kalium och kol är lutspecifik och kan bestämmas på basen av laboratorietesterna, se Kapitel 3.3.3.

När sammansättningen på de två fraktionerna är känd uppskattas deras smältbeteende med hjälp av en termodynamiskt modell som beräknar andelen smälta som funktion av temperaturen för saltblandningar av karbonat, sulfat, klorid och sulfid av natrium och kalium. Speciellt två temperaturer från denna beräkning är viktiga för nedsmutsningen. Vid ”kladdningstemperaturen” (sticky temperature) är andelen smälta i blandningen 15% och partiklarna är i ett sådant tillstånd att de fastnar på värmeytor. Vid ”rinningstemperaturen” (flow temperature) är andelen smälta 70% och blandningen av sig själv rinner ner för en vertikal yta. Temperaturerna kallas T_{15} resp. T_{70}. T_{15} är kritisk

för nedsmutsningen i rökgasdragets kallare del, T_{70} bestämmer hur tjock en beläggning blir på de heta överhettarna.

Advisorn behöver följande invärden:

- lutens kemiska sammansättning (C, H, O, Na, S, K, Cl, H_2O)
- laboratoriebestämning på pyrolysavgång (C, Na, S, K)
- mängd primär- resp. sekundär+tertiärluft
- bäddtemperatur
- mängd överburna lutdroppar.

Följande värden beräknas:

- kemisk sammansättning på carry-over och kondenserat stoft
- mängd kondenserat stoft
- smältkurvor för carry-over och kondenserat stoft (T_{15} och T_{70})
- rökgasens sammansättning (SO_2, HCl)

På basen av inlästa metalltemperaturer kan tjockleken på beläggningar på heta överhettare i fortfarighetstillstånd uppskattas. Det bör noteras att egenskaper som härrör sig direkt från sodapannas design och drift inte finns med i modellen, utan att syftet är att uppskatta inverkan av lutkvaliteten på nedsmutsningen av värmeytor. Modellen är därför väl lämpad för jämförelsestudier.

I föreliggande arbete uppskattades nedsmutsningstendensen för de åtta undersökta lutarna på följande sätt: Två hypotetiska driftsfall beaktades, det första motsvarande en kall eldstad med hög emission av svavel i jämförelse med natrium, det andra motsvarande en hetare eldstad med en lägre emission av svavel än natrium. Fallet ”kall eldstad” är ett extremfall, där det kondenserade stoftet består av endast sulfat och kloret finns som HCl i rökgasen. ”Het eldstad” är mer realistisk för högtorrhaltlutar. Ingen fri SO_2 finns i rökgasen och också klor binds som klorid i flygaskan, som också får en viss karbonathalt. För samtliga åtta lutar beräknades natriumavgången under pyrolysskedet på basen av laboratorieförsöken, enligt kapitel 3.3.3.

En känslighetsstudie av hur ändringar i lutens klor- och kaliumhalt inverkar på smältbeteendet hos askfraktionerna (stoft och carry-over) utfördes för de åtta lutarna i detta arbete. Studien utfördes så att klor- och kaliumhalten i lutarna halverades, fördubblades och tredubblades skilt för sig (Tabell 1-1 i Appendix 1). Dessutom varierades halterna tillsammans så att kombinationer av hög klor och låg kalium samt låg klor och hög kalium erhölls. Med dessa nya sammansättningar på luten beräknades T_{15} och T_{70} för carry-over- och stoftfraktionerna. Beräkningarna gjordes på fallet med "het eldstad" som sålunda utgör refererensfallet för känslighetsberäkningarna. Sammanlagt beräknades nio fall per lut i enlighet med tabellen nedan. Dessutom utfördes beräkningar, där inverkan av eldstadstemperaturen och lutens sulfiditet på stoftets smältbeteende studerades. Dessa gjordes med en lutsammansättning motsvarande lut E.

Utförandet och resultaten av dessa känslighetsstudier diskuteras i kapitel 4.5.3.

3.5. Lutkaraktäriseringstabell

De erhållna resultaten har sammanställts till en karaktäriseringstabell innehållande fem faktorer.

- Brännbarhet och bäddens beteende
- Tendens att bilda stoft
- Stoftets nedsmutsningstendens
- SO_2 bildningstendens
- NO bildningstendens

Karaktäriseringstabellen har poängsatts med en skala mellan 1 och 5 för att belysa inverkan av de fem faktorerna. Skalan baserar sig på tidigare erfarenheter från ett 20-tal lutar som undersökts vid Åbo Akademi. För att få ett visst poängtal skall det experimentella resultatet röra sig inom vissa definierade gränser som plockats ur resultaten för alla karaktäriserade lutar. Skalans poängtal har följande betydelse; 1 = mycket dålig; 2 = dålig; 3 = genomsnittlig; 4 = god och 5 = mycket god, se även Tabell 4-15.

T.ex om det numeriska värdet för natriumavgången är stort kommer det att resultera i en positiv inverkan (4 poäng) på SO_2 bildningen (SO_2 minskar) men en negativ inverkan (2 poäng) på tendensen att bilda stoft (mängden stoft ökar), dvs mycket natrium i övre delen av sodapannan kan binda mycket SO_2 men kommer samtidigt att leda till en större mängd stoft.

NO-bildningstendensen jämförs också med insamlade NO-emissionsdata från de olika sodapannorna i kapitel 4.2.5.

4. Resultat

4.1. Lutarnas ursprung

Bakgrundsdata på de studerade lutarna anges i Tabell 4-1. Lutarna är namngivna med bokstäverna A till H. Lutarna identifierades också med numrorna 221-229 i den lutbank som Åbo Akademi har byggt upp sedan 1994.

Alla lutar var brännlutar från sulfatprocessen och var antingen blandlutar (löv/barr) eller barrlutar, Tabell 4-2. Kokens kappatal varierade runt 20. Lut B bestod av lut från barr- och lövkok med kappatal 55, respektive 17 (blandningsförhållandet inte känt), lut F bestod till ca 90% av lut från barrkok med kappatalet 90. I frågeformuläret om lutarnas bakgrund frågades också efter vitlutens sulfiditet vilken visade sig variera mellan 33.0 och 40.8%.

I Tabell 4-3 finns övrig bakgrundsinformation för lutarna.

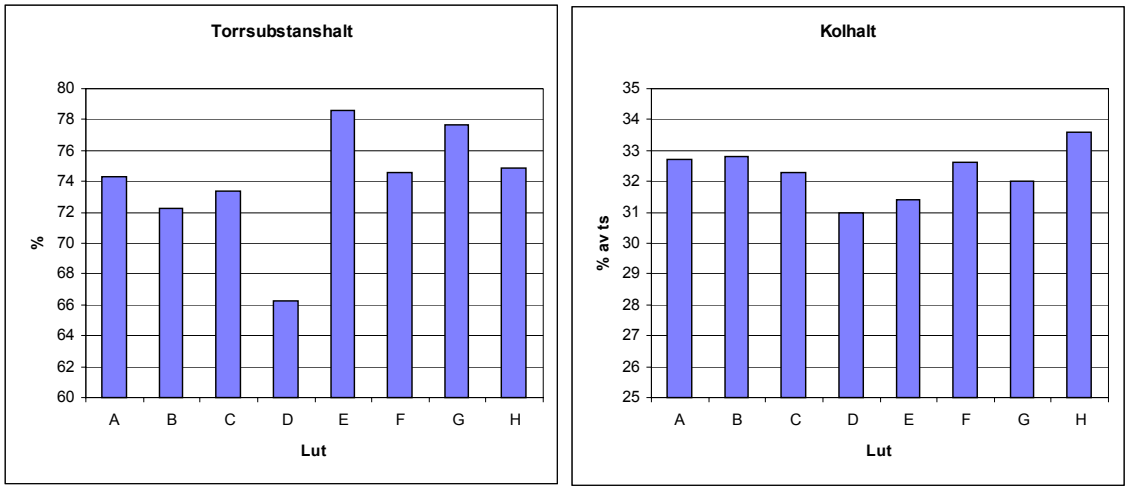
4.2. Sammansättning

4.2.1. Svartlutarna

Svartlutarna analyserades för natrium, kalium, klor, svavel, kol, väte och kväve (Kjeldahl), Tabell 4-4. Analysvärdena visas även i Figurerna 4-1 till 4-4.

I Tabell 4-4 finns torrsubstanserna enligt ÅA och KCL. Här kommenteras torrsubstanden enligt ÅA:s bestämningar. Medelvärdet på torrhalten var 74.0% och varierade mellan 66.3 och 78.6%. Lut D och E hade torrhalter på 66.3 och 78.6% vilket visar att torrhalten i fabriksluten höjts med ca 10%. Lut G hade en torrhalt på 77.7% medan de de resterande fem lutarnas torrhalt varierade mellan 72.2 och 74.9%.

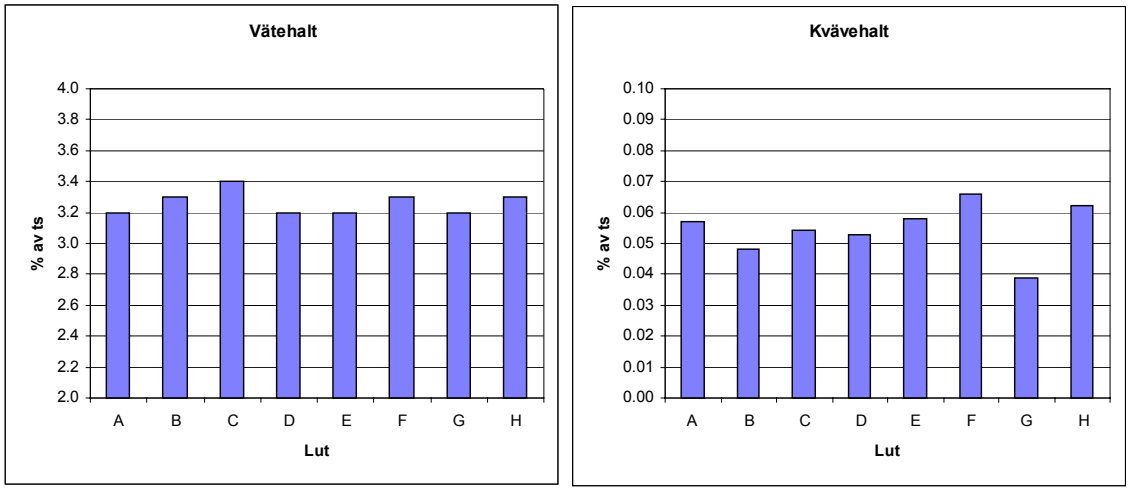
Skillanden mellan resultaten för ÅA:s och KCL:s torrsubstansbestämningar torde bero på skillnader i analysrutinerna. Erfarenhet har visat att torrsubstansbestämningar vid olika laboratorier överensstämmer sällan fullständigt med varandra.



Figur 4-1. Torrsubstans- och kolhalt för lutarna.

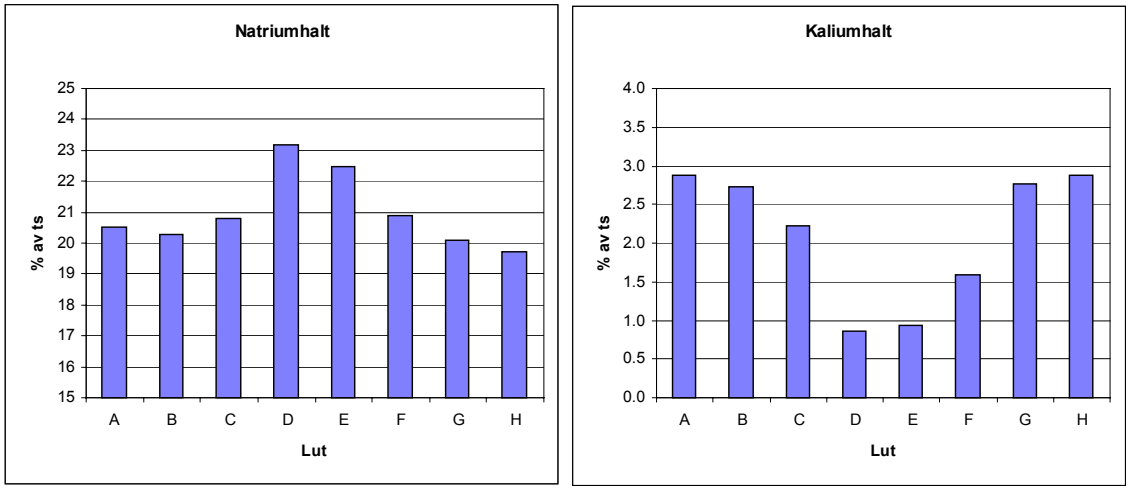
Variationerna i kol- (31.0-33.6%), väte- (3.2-3.4%) och syrehalten (34.4-35.6%) var liten för de olika lutarna. Medelvärdena för kol-, väte- och syrehalten var, 32.3%; 3.3% samt 34.8%, respektivt.

Medelvärdet för kvävehalten var 0.055% och varierade mellan 0.039 och 0.066%, Lut G hade den lägsta och lut F den högsta kvävehalten.



Figur 4-2. Väte- och kvävehalt för lutarna.

Medelvärdet för natriumhalten var 21.0% och varierade mellan 19.7 och 23.2%. Lut H hade den lägsta halten, 19.7% medan lutarna D och E hade de högsta natriumhalterna, 23.2 och 22.5%.



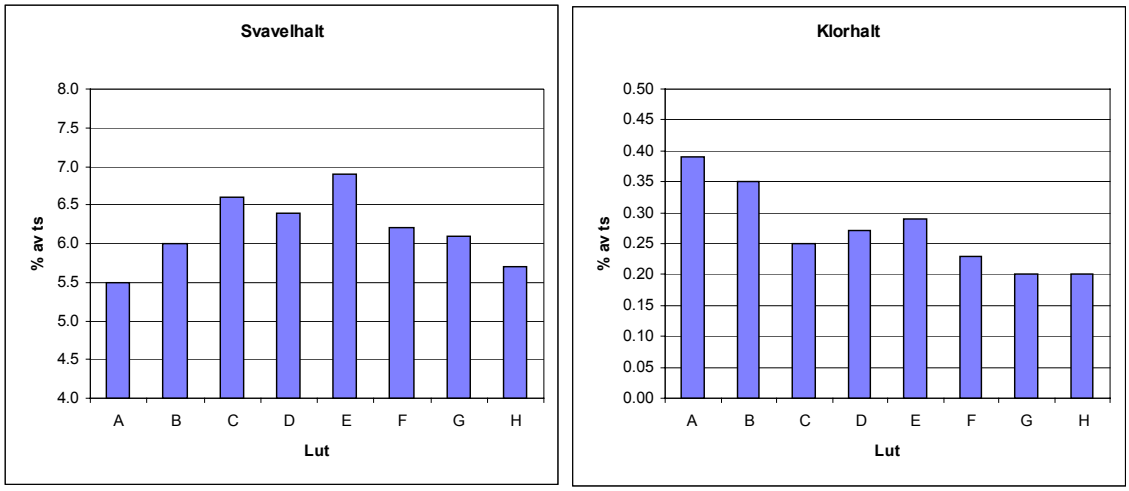
Figur 4-3. Natrium- och kaliumhalt för lutarna.

Medelvärdet för kalium var 2.11% och varierade mellan 0.86 och 2.88%. Lutarna D och E hade de lägsta kaliumhalterna, 0.86 och 0.94%, medan lutarna A och H hade de högsta värdena, 2.87 och 2.88%.

Medelvärdet för svavel var 6.2% och varierade mellan 5.5 och 6.9%. Lut A hade lägsta svavelhalten, 5.5%, medan lut E hade högsta värdet, 6.9%.

Klorhaltens medelvärde var 0.27% och varierade mellan 0.20 och 0.39%. Lutarna G och H hade lägsta halterna, båda 0.20%, och lutarna A och B hade de högsta halterna, 0.39 och 0.35%. Nämnas kan att kloridinnehållet i lutstocken vid fabrik B hade halverats några månader före provtagningen.

Brännlutarnas sulfiditet (S/Na_2) har beräknats i Tabell 4-5. Medelvärdet var 0.42, det lägsta och högsta värdet var 0.39 och 0.46.



Figur 4-4. Svavel- och klorhalt för lutarna.

4.2.2. Elektrofilterstoftet

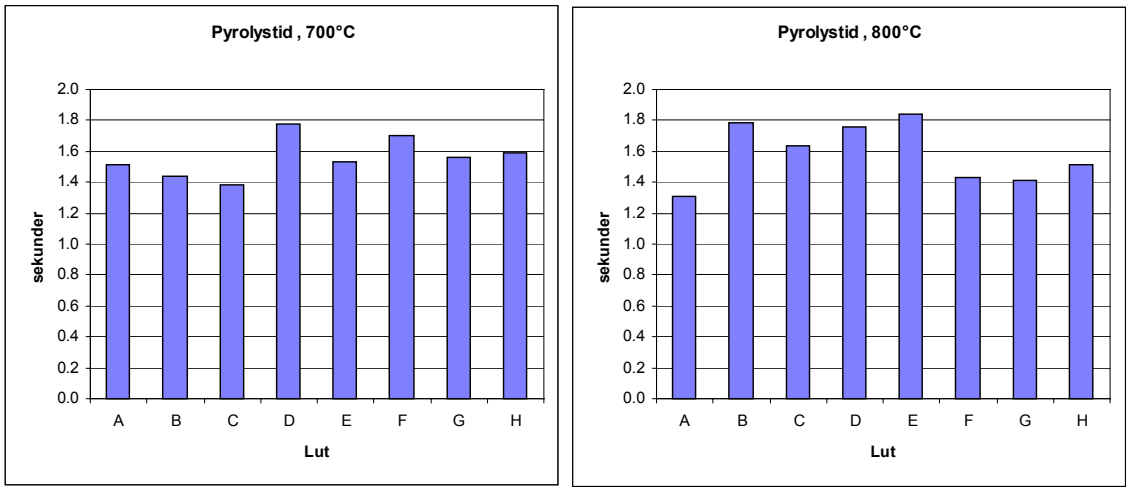
Elektrofilterstoftena analyserades för natrium, kalium, klor och svavel, Tabell 4-6. Stoftets sammansättning beräknades med antagandet att elementen var i sin oxiderade tillstånd; Na_2SO_4, NaCl, KCl samt Na_2CO_3, i denna ordningsföljd.

4.3. Förbränningsegenskaperna

Förbränningsegenskaperna visas i Tabell 4-7 till 4-9 och Figurerna 4-5 till 4-9.b.

4.3.1. Pyrolystid

Resultaten är normaliserade att gälla en droppstorlek på 10 mg, med en torrhalt på 70%. Medelvärdet för svartlutarnas pyrolystider vid 700°C var 1.6 sekunder och varierade mellan 1.4 och 1.8 sekunder. Lut D hade längsta och lutarna B och C kortaste pyrolystiden. Vid 800°C var medelvärdet för pyrolystiden 1.6 sekunder och varierade mellan 1.3 och 1.8 sekunder. Lutarna D och E hade den längsta pyrolystiden medan lut A hade i denna temperatur den kortaste pyrolystiden.

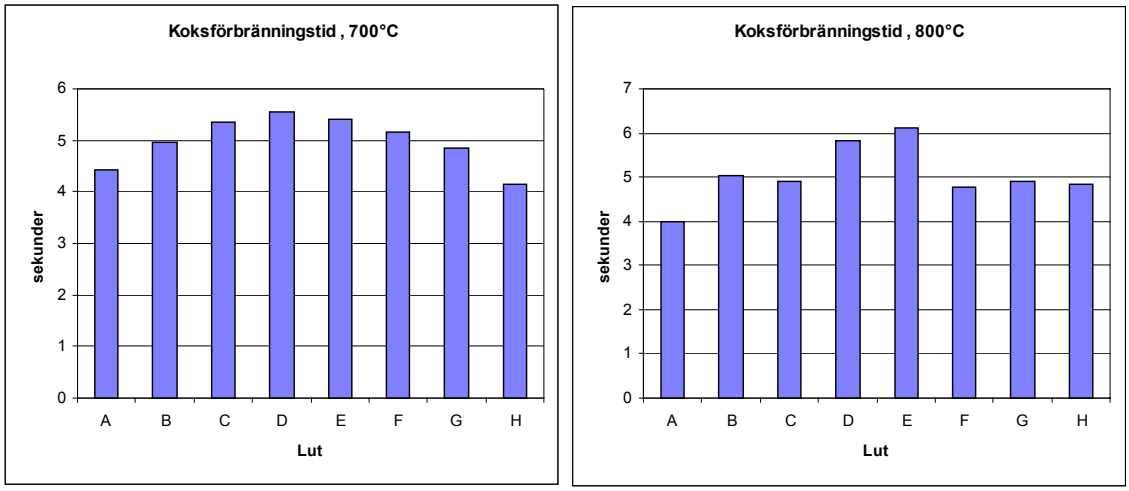


Figur 4-5. Pyrolystid vid 700 och 800°C, 21% O_2.

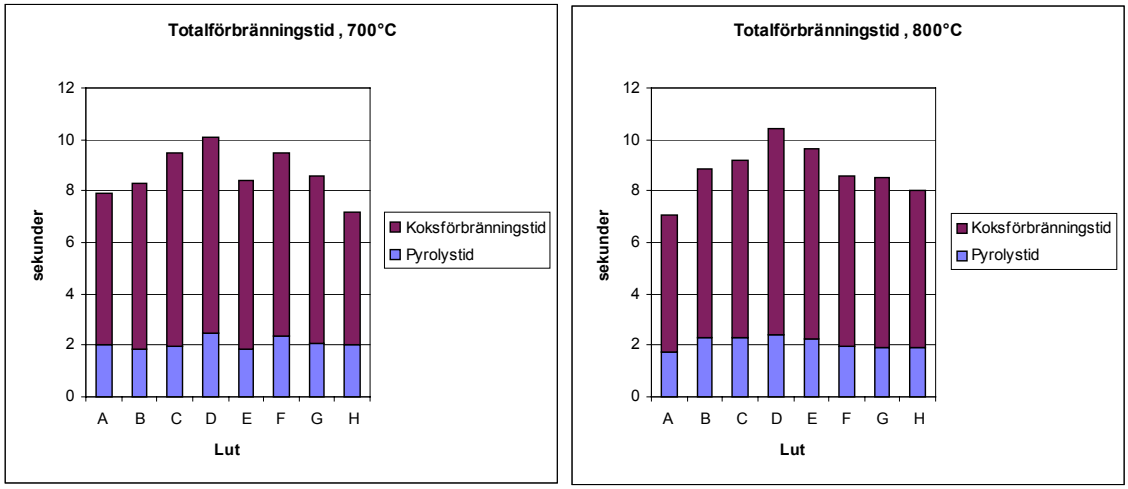
4.3.2. Koksförbränningstid

Dessa resultat är också normaliserade att gälla en ursprunglig droppstorlek på 10 mg med en torrhalt på 70%. Därmed tas inte i beaktande skillnader i pyrolysavgången.

Medelvärdet för svartlutarnas koksförbränningstider var 5.0 sekunder vid 700°C och varierade mellan 4.1 och 5.5 sekunder. Lut D hade längsta och lut H den kortaste pyrolystiden. Vid 800°C var medelvärdet 5.1 sekunder och koksförbränningstiden varierade mellan 4.0 och 6.1 sekunder. Lut E hade den längsta koksförbränningstiden medan lut A hade den kortaste koksförbränningstiden.



Figur 4-6. Koksförbränningstid vid 700 och 800°C, 21% O_2.



Figur 4-7. Totalförbränningstid, uppdelad i pyrolys- och koksförbränningstid, vid 700 och 800°C, 21% O_2.

4.3.3. Totalförbränningstid

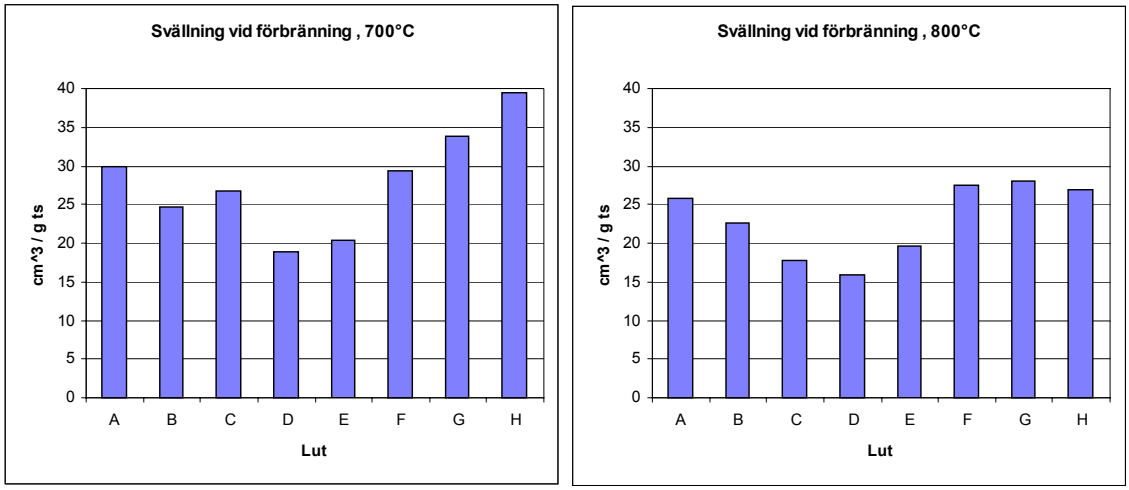
Den totala förbränningstiden, som är summan av pyrolys och koksförbränningstiden varierar mellan 5.8 och 7.3 sekunder vid 700°C. Medelvärdet var 6.6 sekunder. Lut D har längsta totala förbränningstiden medan lut H har den kortaste förbränningstiden. Vid 800°C var medelvärdet också 6.6 sekunder och förbränningstiden varierade mellan 5.3 och 8.0 sekunder. Lut E har den längsta, och lut A den kortaste totala förbränningstiden.

4.3.4. Svällning

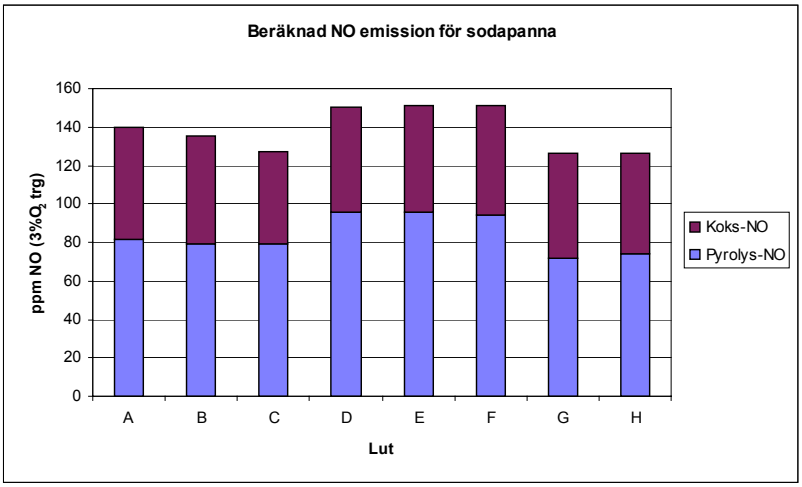
Värdena för svällning under pyrolys är normaliserade till ett gram torrsubstans (cm^3/g ts).

Vid 700°C var medelvärdet 28 cm^3/g ts och varierar mellan 19 och 39 cm^3/g ts. Lut D hade den minsta svällningen och lut H den största svällningen. Vid 800°C var

medelvärdet 23 och varierade mellan 16 och 28 cm^3/g ts. Lut D hade också vid 800°C den minsta svällningen medan lutarna F och G hade den största svällningen.



Figur 4-8. Svällning i oxiderande miljö, 700 och 800°C, 21% O_2.



Figur 4-9.a. Beräknad NO-emission för sodapanna (NO-bildningstendens).

4.3.5. NO-bildningstendens

Lutarnas NO bildning under experimentet varierade mellan 21.5 och 26.8 mg N / 100 g ts. Dessa siffror omräknades till sodapannans NO-emissionsvärden, den s.k. NO-bildningstendensen (ppm NO i torra rökgaser med 3%O_2). Denna NO bildningstendens är uppdelad i pyrolys-NO samt koks-NO.

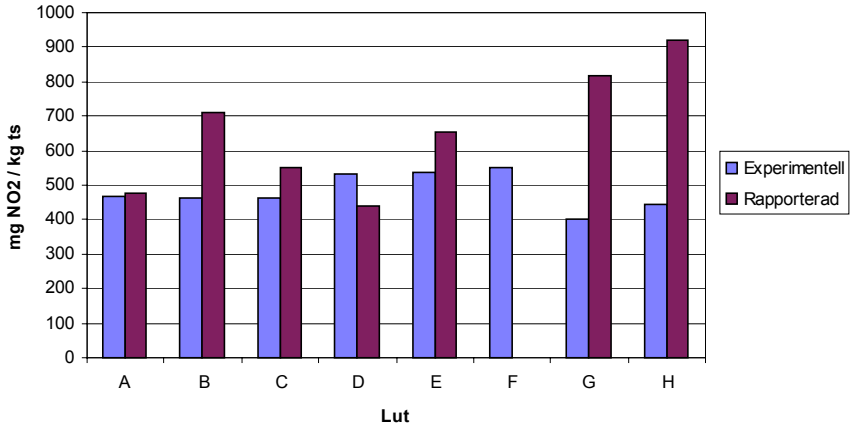
Medelvärdet för pyrolys-NO var 84 och varierade mellan 72 och 96 ppm NO. Lut G hade det lägsta värdet och lut D hade det högsta värdet. Medelvärdet för koks-NO var 54 och varierade mellan 47 och 59 ppm NO. Lut C hade det lägsta värdet och lut A hade det högsta värdet. Medelvärdet för total-NO var 138 och varierade mellan 126 och 151 ppm NO. Lut G hade det lägsta och lutarna E och F det högsta värdet.

4.3.6. Jämförelse mellan pyrolys-NO och rapporterade NO-emissioner

Fabrikerna rapporterade representativa värden för sodapannornas NO-emissioner. I Tabell 4-14. och Figur 4-9.b. jämföres de rapporterade emissionsvärdena med de experimentella värdena för NO-bildningstendensen, Kapitel 4.2.5.

Figuren visar att endast för lut D är det experimentella laboratorievärdet högre än det rapporterade. Detta betyder att det vid de övriga sodapannorna torde vara möjligt att

genom modifierad lutinsprutning och luftinmatning väsentligt minska på NO emissionen.



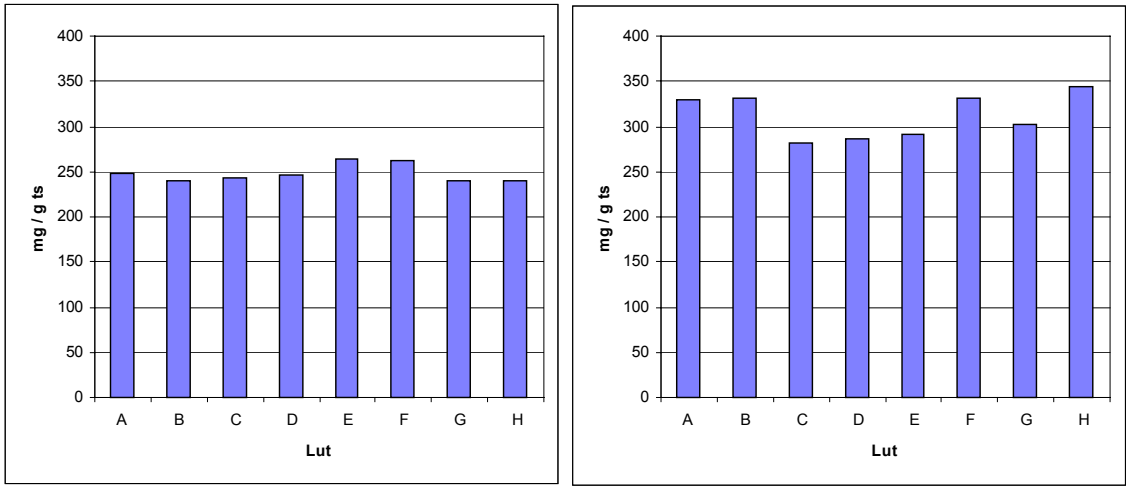
Figur 4-9.b. Jämförelse mellan pyrolys-NO (Experimentell) och rapporterad NO-emission från sodapanna (Rapporterad).

4.4. Pyrolys av svartlut

Resultaten sammanfattas i tabellerna 4-10 och 4-11 samt Figurerna 4-10 till 4-15.

4.4.1. Viktförlust vid pyrolys

Vid 700°C var medelvärdet för viktförlusten vid pyrolys (pyrolysavgången) 248 mg/g ts och varierade mellan 240 och 265 mg/g ts. Lutarna B och H hade den lägsta förlusten medan lut E hade den största viktförlusten under pyrolys. Vid 900°C var medelvärdet 312 och varierade mellan 281 och 344 mg/g ts. Lut C hade den lägsta viktförlusten medan lut H hade den största förlusten.



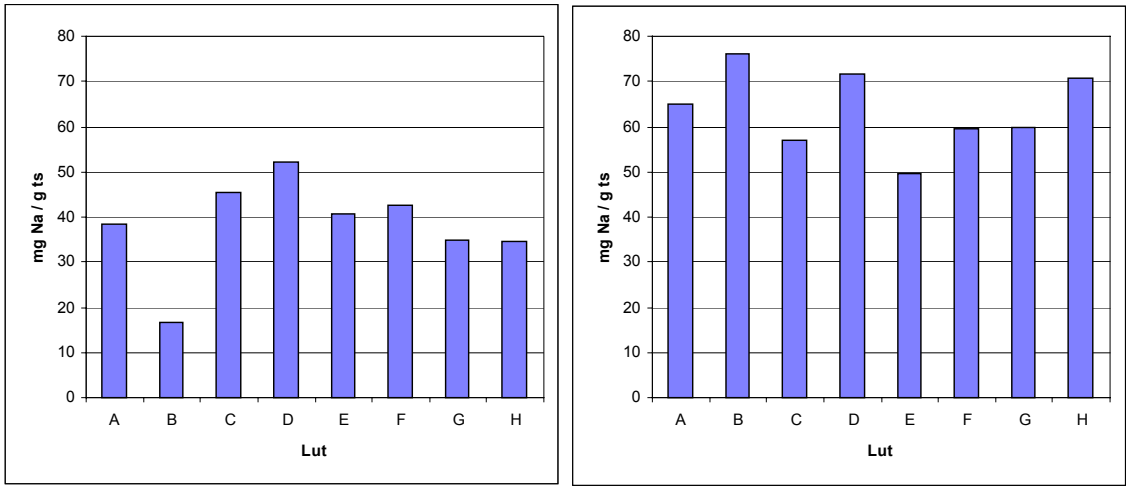
Figur 4-10. Viktförlust under pyrolys, 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

4.4.2. Avgång av natrium, kalium, svavel och kol

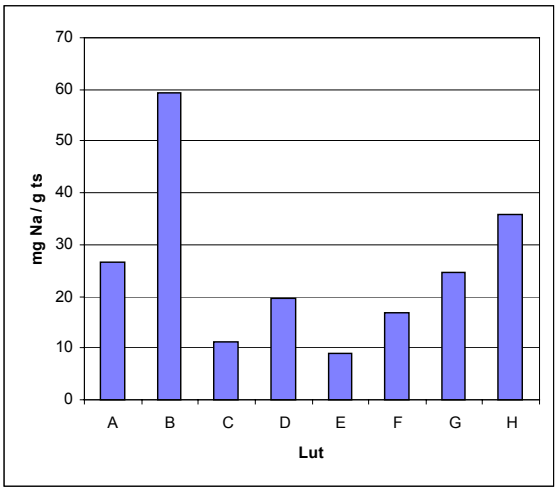
Medelvärdet för natriumavgången var, vid 700°C, 38 mg Na/g ts och varierade mellan 17 och 52 mg Na/g ts. Lut B hade den lägsta avgången och lut D hade den högsta avgången. Vid 900 var medelvärdet för natriumavgången 64 mg Na/g ts och varierade

mellan 50 och 76 mg Na/g ts. Lut E hade den lägsta avgången medan lut B hade den högsta avgången.

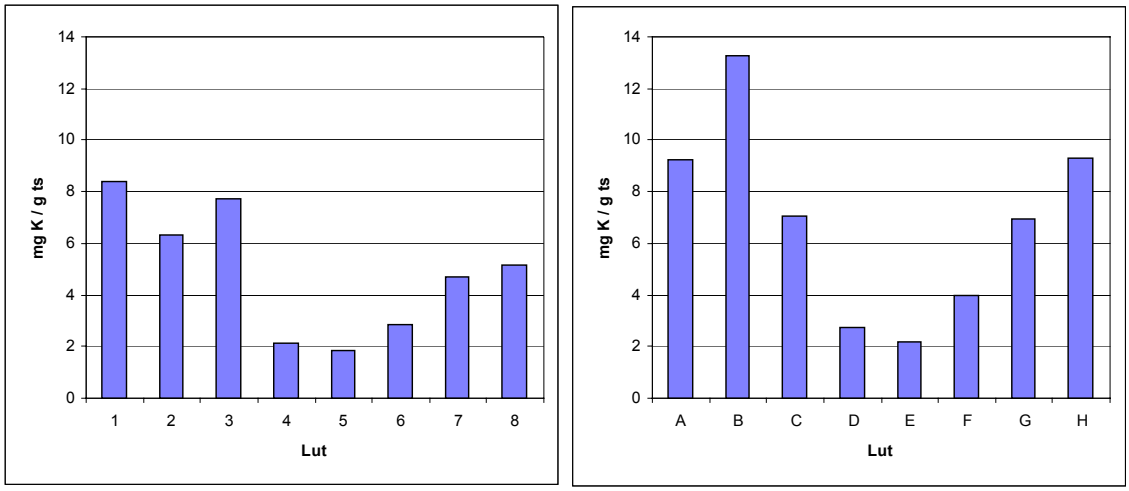
Medelvärdet för kaliumavgången var, vid 700°C, 4.9 mg K/g ts och varierade mellan 1.9 och 8.4 mg K/g ts. Lut E hade den lägsta avgången och lut A hade den högsta avgången. Vid 900 var medelvärdet för kaliumavgången 6.8 mg K/g ts och varierade mellan 2.2 och 13.3 mg K/g ts. Lut E hade den lägsta avgången medan lut B hade den högsta avgången.



Figur 4-11. Avgång av natrium under pyrolys (pyrolysnatrium), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.



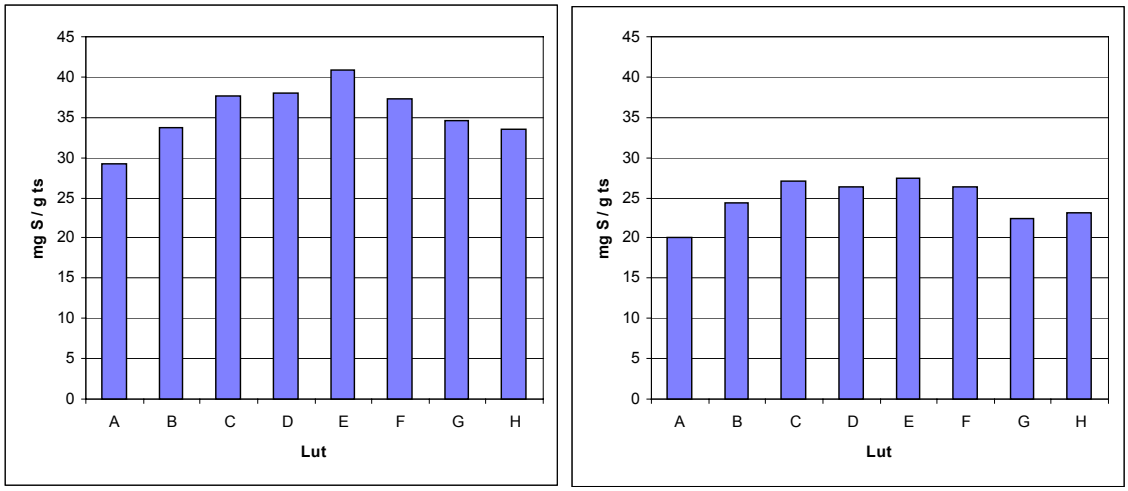
Figur 4-12. Pyrolysavgång av natrium, skillnad mellan experimenten vid 900 och 700°C ($Na_{900-700°C}$), 100% N_2.



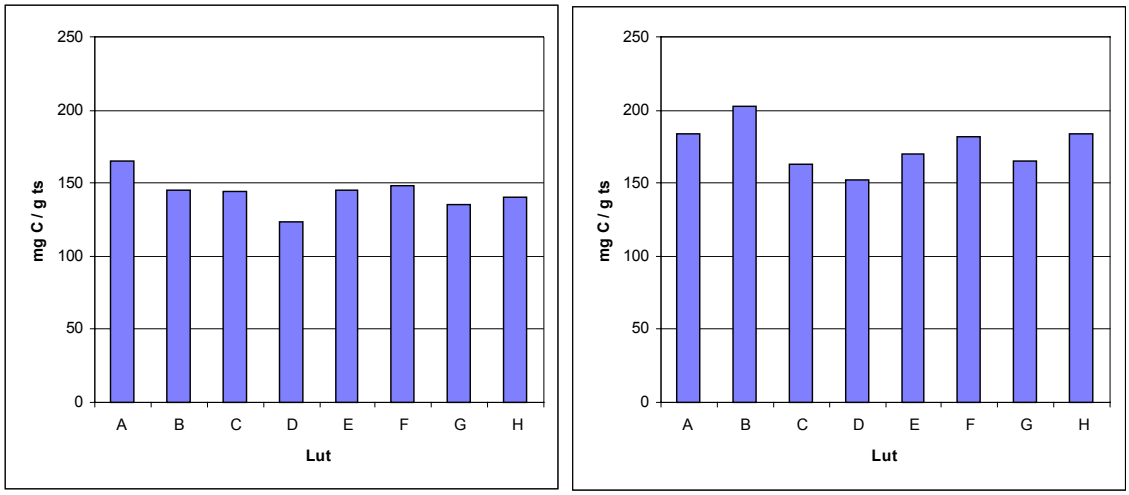
Figur 4-13. Avgång av kalium under pyrolys (pyrolyskalium), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

Medelvärdet för svavelavgången var, vid 700°C, 36 mg S/g ts och varierade mellan 29 och 41 mg S/g ts. Lut A hade den lägsta avgången och lut E hade den högsta avgången. Vid 900 var medelvärdet för svavelavgången 25 mg S/g ts och varierade mellan 20 och 27 mg S/g ts. Lut A hade den lägsta avgången medan lutarna C och E hade den högsta avgången.

Medelvärdet för kolavgången var, vid 700°C, 143 mg C/g ts och varierade mellan 124 och 165 mg C/g ts. Lut D hade den lägsta avgången och lut A hade den högsta avgången. Vid 900 var medelvärdet för kolavgången 175 mg C/g ts och varierade mellan 152 och 202 mg C/g ts. Lut D hade den lägsta avgången medan lut B hade den högsta avgången.



Figur 4-14. Avgång av svavel under pyrolys (pyrolyssvavel), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.



Figur 4-15. Avgång av kol under pyrolys (pyrolyskol), 700 (vänster) och 900°C (höger), 15 sekunder, 100% N_2.

4.5. Modellberäkningar för stoftet

4.5.1. Sammansättning

De med Advisor-modellen beräknade sammansättningarna på carry-over stoftet för de åtta lutarna ges i Tabell 4-12.a. och 4-12.b. Sammansättningen anges som saltkomponenterna NaCl, K_2SO_4, Na_2S, Na_2SO_4 och Na_2CO_3. Sulfidhalten är beräknad utgående från antagandet att 2% av svavlet finns i form av sulfid, medan resten finns som sulfat. För denna typ av saltblandningar förekommer fast lösning mellan natrium och kalium, dvs. både Na och K finns i respektive salt. Detta har inte beaktats i tabellen och påverkar inte fraktionernas smältbeteende.

Huvudkomponenterna för samtliga fall är sulfat och karbonat. Förhållandet karbonat till sulfat bestäms av ursprungslutens sulfiditet. Karbonathalterna varierar mellan 52.5 och 64.5 %, kloridhalterna mellan 0.6 och 1.2 % samt kaliumhalterna mellan 2.7 och 10.6 %. Skillnaden mellan ”kall eldstad” och ”het eldstad” är negligerbar, vilket visar att sammansättningen på carry-over främst är beroende av lutens ursprungssammansättning och inte av driftsförhållanden.

Den beräknade sammansättningen för de åtta lutarna på det kondenserande stoftet (elfilterstoftets huvudkomponent) återges i Tabell 4-13.a. och 4-13.b. Samma saltkomponenter som i Tabell 4-12 har använts. Stoftet har inte antagits innehålla sulfid. I fallet med ”kall eldstad” innehåller stoftet enbart sulfat av natrium och kalium. Det från bädden förångade kloret återfinns i rökgaserna som HCl (se Kapitel 3.4). I fallet ”het eldstad” innehåller stoftet 1.0 – 2.3 % NaCl samt små mängder karbonat.

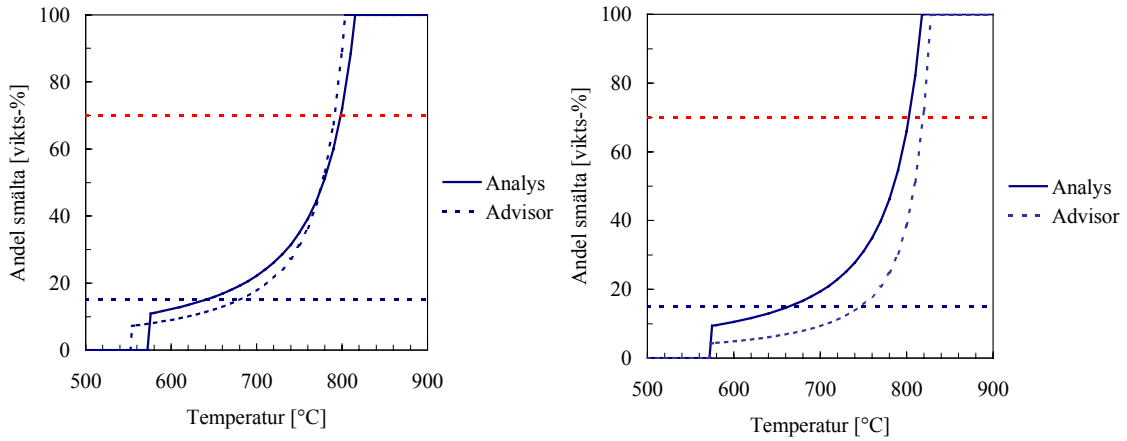
4.5.2. Smältbeteende, T_{15} och T_{70}

De beräknade värdena på de karaktäristiska temperaturerna T_{15} och T_{70} för de två stoftfraktionerna återges i Tabell 4-12 och Tabell 4-13. För carry-over varierar T_{15}-värdet mellan 710 och 765°C medan T_{70}-värdena varierar mellan 780 och 810°C. Variationerna mellan de olika lutarna är ganska små och båda temperaturintervallen relativt höga.

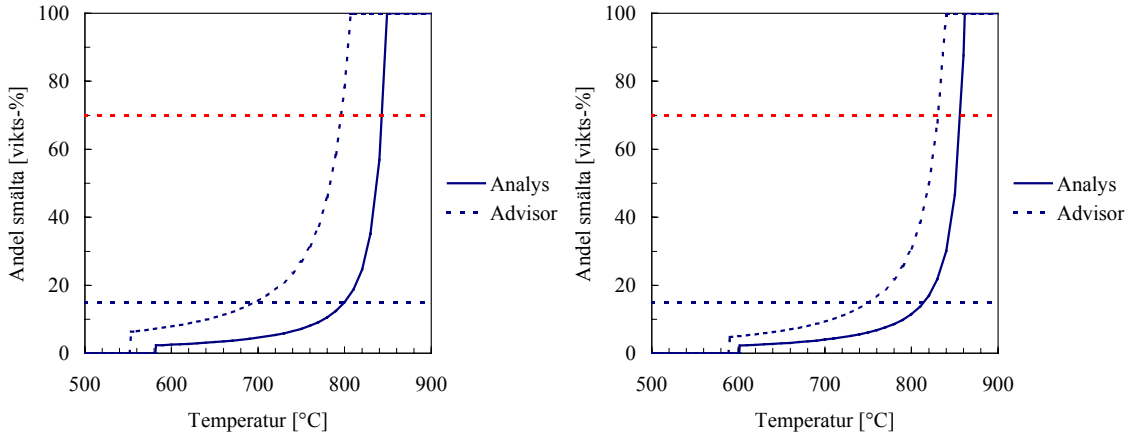
Det kondenserande stoftet vid ”kall eldstad” har mycket höga smältpunkter beroende på avsaknaden av klorid. Vid ”het eldstad” sjunker T_{15}-värdena till mellan 680 och 760°C.

Dessa värden är för samtliga lutar relativt höga. Lutar med höga klor och kaliumhalter kan uppvisa värden långt under 600°C /4/.

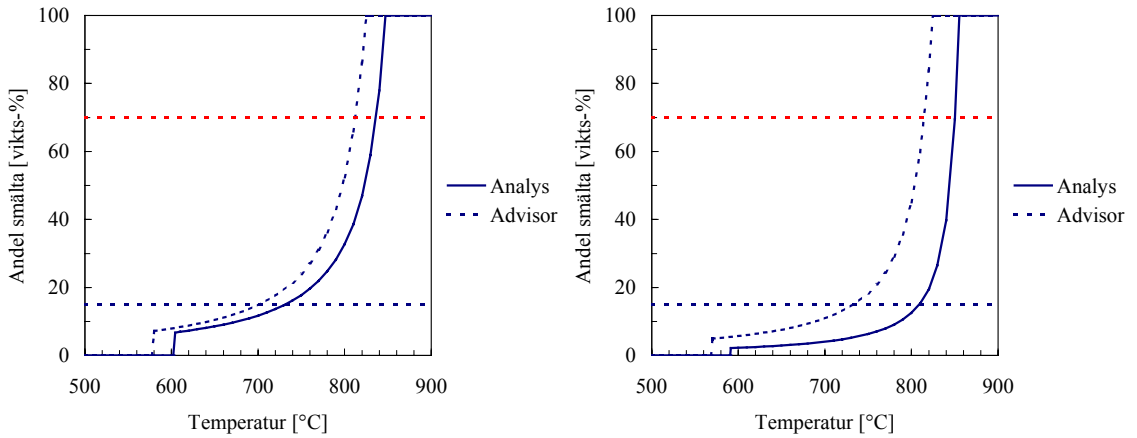
Modellen har använts till att beräkna smältbeteendet för den analyserade sammansättningen av elfilterstoftprovena tagna under drift (Tabell 4-6). Smältkurvan (andelen smälta vs. temperaturen) för samtliga åtta prov har beräknats och återges i Figurerna 4-16 till 4-19. I figurerna finns också inritade smältkurvorna för de sammansättningar på det kondenserande stoftet som uppskattats med hjälp av Advisorn. En jämförelse visar att för flera fall att överenstämmelsen är mycket god mellan analyserad och beräknad sammansättning, medan i andra fall är avvikelserna större. Orsaken till skillnaderna kan utredas med bl.a. känslighetsanalys, men detta ligger utanför ramen för det föreliggande arbetet.



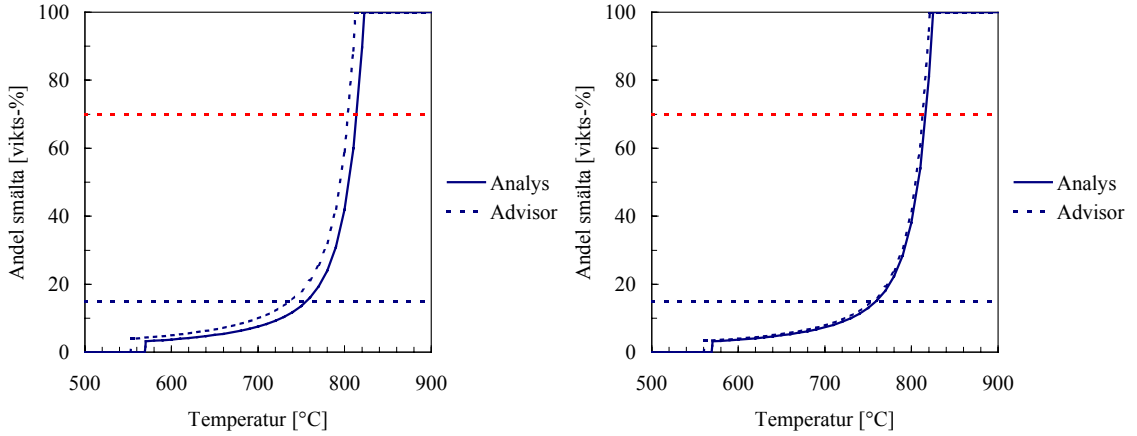
Figur 4-16. Lut A (vänster) och lut B (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)



Figur 4-17. Lut C (vänster) och lut D (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)



Figur 4-18. Lut E (vänster) och lut F (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)



Figur 4-19. Lut G (vänster) och lut H (höger): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

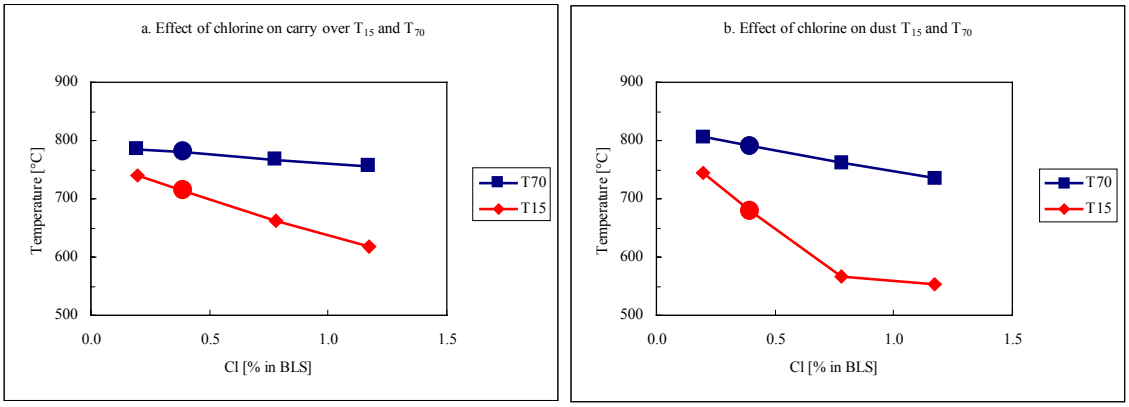
4.5.3. Känslighetsstudie

Resultaten för tre av de studerade lutarna, A, E och H är sammafattade i Figurerna 4-24 till 4-34, som visar för lutarna T_{15} och T_{70} som funktion av Cl- resp. K-halten i luten för de 10 olika beräkningsfallen. För de kombinerade variationerna ges resultaten i form av stapeldiagram.

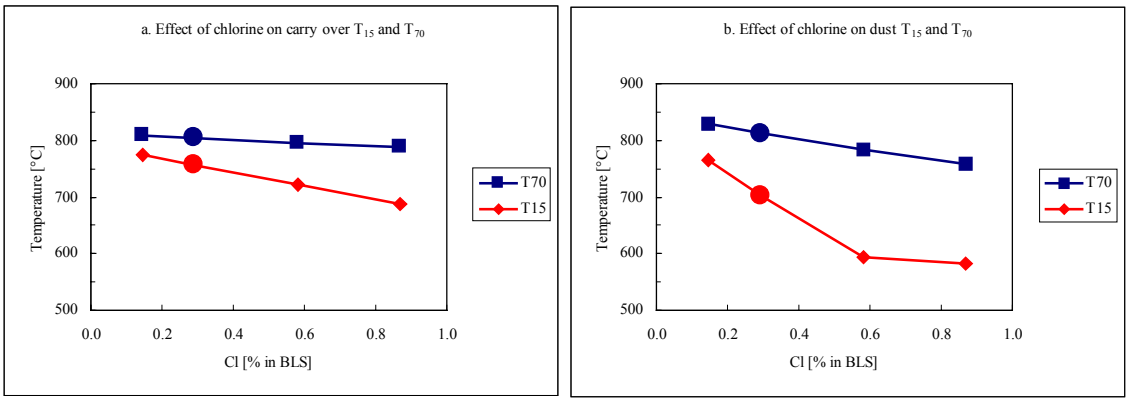
Beräkningsfallen och resultaten för samtliga lutar är återgivna i Appendix 1.

Inverkan av lutens klorhalt

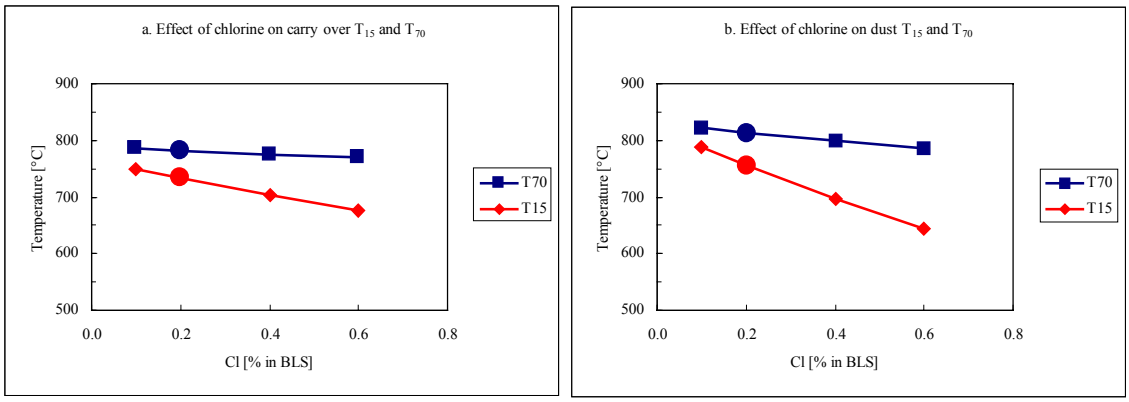
Inverkan av en ändring i lutens klorhalt visas för lutarna A, E och H i Figurerna 4-20 till 4-22 och för samtliga lutar i Appendix 1.



Figur 4-20. Lut A (Förändring av lutens klorhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor).



Figur 4-21. Lut E (Förändring av lutens klorhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)



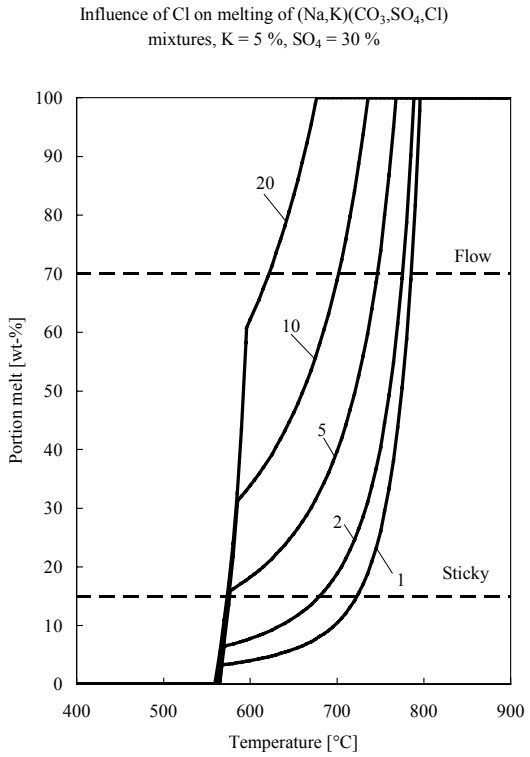
Figur 4-22. Lut H (Förändring av lutens klorhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

En ändring i lutens klorhalt återspeglas som en lineär förändring i både T_{15} och T_{70}. Sålunda blir linjerna för T_{15} och T_{70} för samtliga lutars carry-over, vänster figur i Figurerna 4-20 till 4-22 samt Appendix 1, räta linjer. Lutningen är ca 130 ± 10°C, och ca 30°C per vikt-%-enhet klor för T_{15} respektive T_{70}.

För det kondenserade stoftet är lutningen för T_{70} ca 80 ± 20°C, medan lutningen på T_{15} varierar stort mellan 200 och 390°C för området nära lutarnas ursprungliga klorhalt,

höger figur i Figurerna 4-20 till 4-22 samt Appendix 1. För lutarna A och E uppstår en brytpunkt, där ökad Cl-halt inte länge sänker T_{15} från 560 respektive 590°C.

Denna situation åskådliggörs i Figur 4-23, där smältkurvor för salt med olika kloridhalt har ritats. Man ser att då kloridhalten stigit till ett kritiskt värde är andelen smälta vid initialsmältpunkten redan 15%. En ytterligare höjning av kloridhalten höjer alltså inte mer på T_{15}. Var denna brytningspunkt infaller i diagrammen i Figurerna 4-24 till 4-26 bestäms såväl av lutens kaliumhalt som av dess svavel/alkali-förhållande.

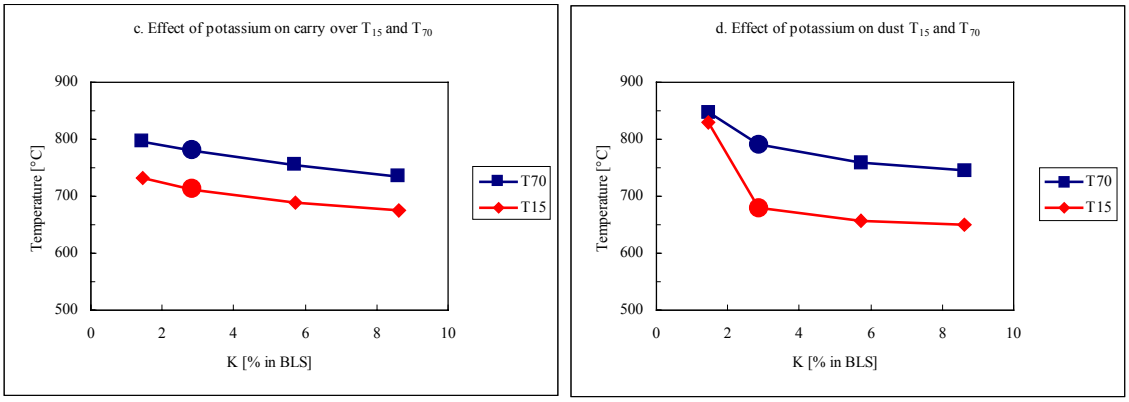


Figur 4-23. Inverkan av kloridhalten (1, 2, 5, 10 och 20%) på smältningsbeteendet av systemet (Na, K)(CO_3, SO_4, Cl); Sticky = T_{15} och Flow = T_{70}.

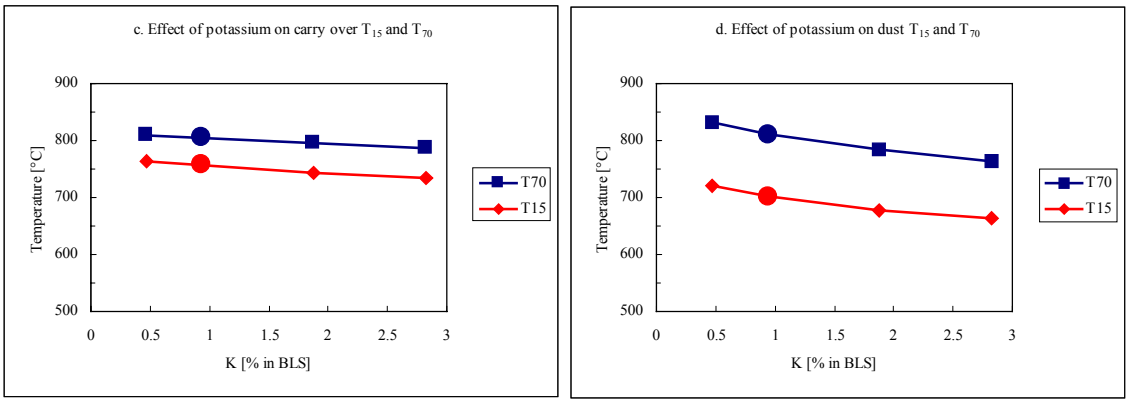
Inverkan av lutens kaliumhalt

Inverkan av en ändring i lutens kaliumhalt visas för lutarna A, E och H i Figurerna 4-24 till 4-26 och för samtliga lutar i Appendix 1.

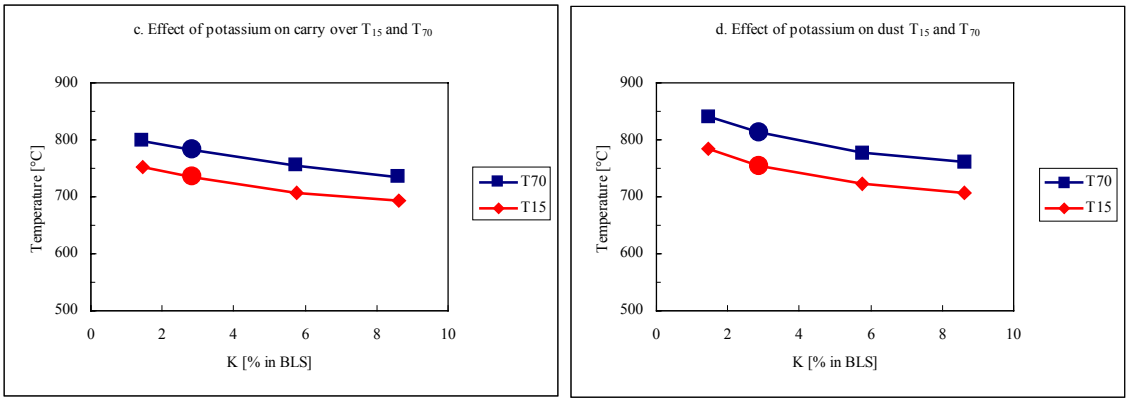
Lutens kaliumhalt inverkar också i det närmaste lineärt på T_{70}-värdet hos carry-over och stoft. En ökning av lutens kaliumhalt med 1 vikts-% sänker T_{70}-värdet med c. 10°C. Lutens Cl-halt inverkar obetydligt på detta förlopp. I T_{15}-kurvan för det kondenserade stoftet uppkommer i vissa fall en brytpunkt vid en kritisk kaliumhalt över vilken T_{15} inte mera sjunker. Kaliumhaltens inverkan på smältegenskaperna åskådliggörs i Figur 4-27, som visar smältkurvor för salt med olika kaliumhalter. Man ser att kaliumhalten främst påverkar initialsmältpunkten, dvs. högre kalium ger en förskjutning av hela kurvan mot lägre temperaturer. Detta i kontrast till inverkan av klorid (Figur 4-23) som främst påverkar andelen smälta.



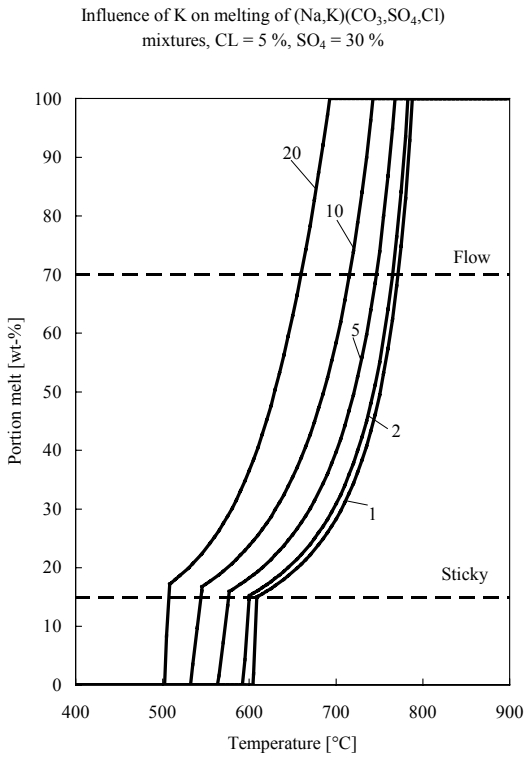
Figur 4-24. Lut A (Förändring av lutens kaliumhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)



Figur 4-25. Lut E (Förändring av lutens kaliumhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)



Figur 4-26. Lut H (Förändring av lutens kaliumhalt): Beräknade smältkurvor för analyserat ESP-stoft (Analys) och för kondenserat stoft enligt beräkning med modell (Advisor)

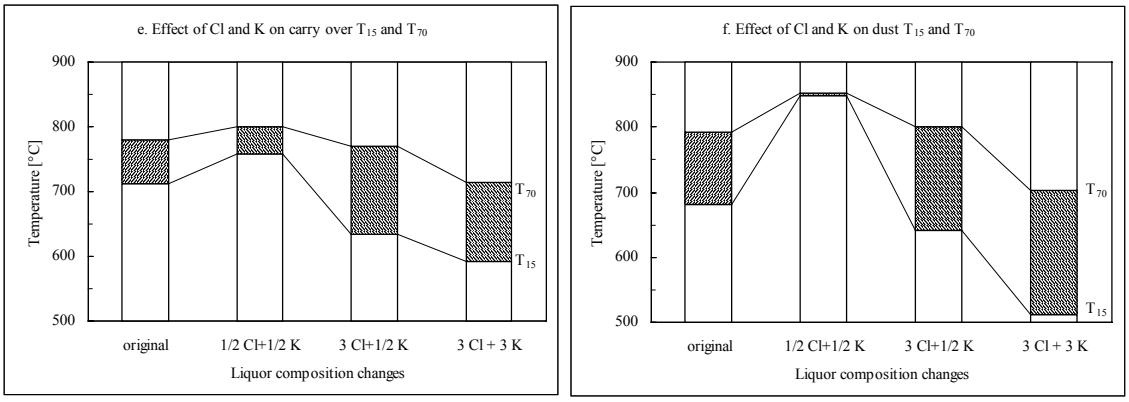


Figur 4-27. Inverkan av kaliumhalten (1, 2, 5, 10 och 20%) på smältningsbeteendet av systemet (Na, K)(CO_3, SO_4, Cl); Sticky = T_{15} och Flow = T_{70}.

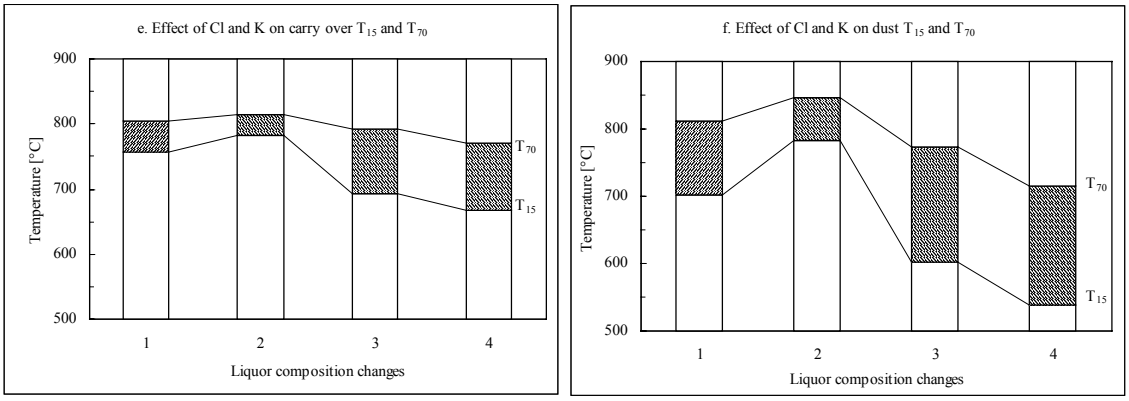
Kombinerad inverkan av klor och kalium

Figurerna 4-28 till 4-30 visar för lutarna A, E och H i stapeldiagram resultaten för beräkningsfallen 0, 7, 8 och 9 där både klor- och kaliumhalten ändras samtidigt. Appendix 1 innehåller de samtliga undersökta lutarnas resultat.

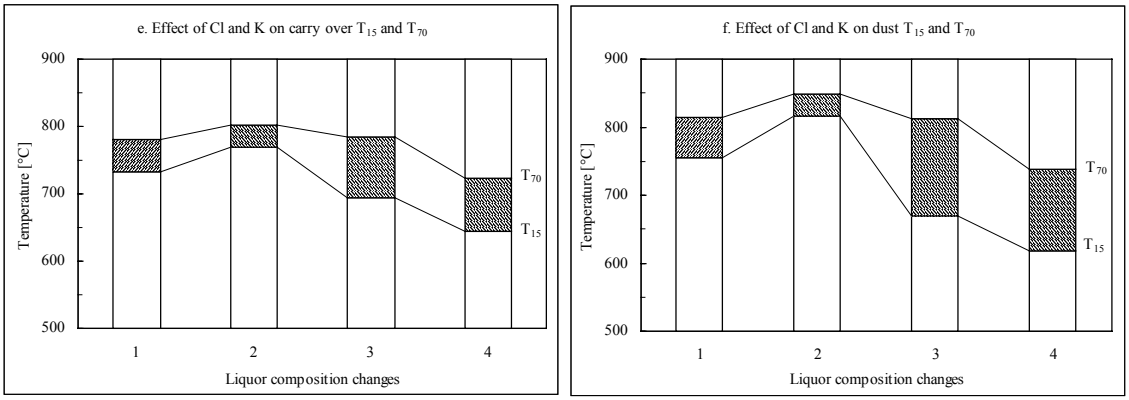
De undersökta lutarna har alla relativt låga klorhalter (0.2 - 0.4 %) jämfört med lutar från fabriker med mer slutna system. För samtliga lutar är stoftets T_{15} mellan 680 och 760°C, vilket ur nedsmutsningssynvinkel kan betraktas som högt. En halvering av lutarnas klor- och kaliumhalt ger för alla lutar ett mycket godartat stoft och carry-over-material. T_{15}-värdena stiger till över 750°C, för vissa lutar över 800°C. En fördubbling av klorhalten gör att några av lutarna närmar sig kritiskt låga värden, men först en tredubbling av både klor- och kaliumhalt ger kritiskt låga värden för de flesta av lutarna.



Figur 4-28. Lut A: Förändring av T_{15} och T70 då både klor- och kaliumhalter förändras samtidigt.



Figur 4-29. Lut E: Förändring av T_{15} och T70 då både klor- och kaliumhalter förändras samtidigt.



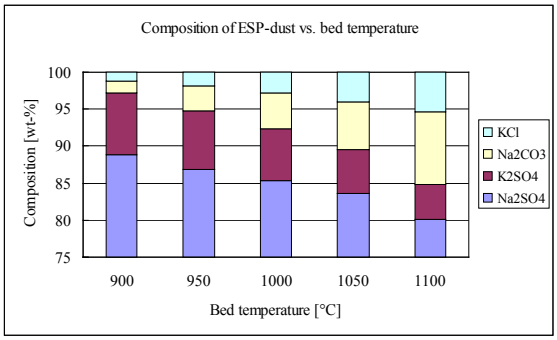
Figur 4-30. Lut H: Förändring av T_{15} och T_{70} då både klor- och kaliumhalter förändras samtidigt.

Diskussion och jämförelse med uppmätta data

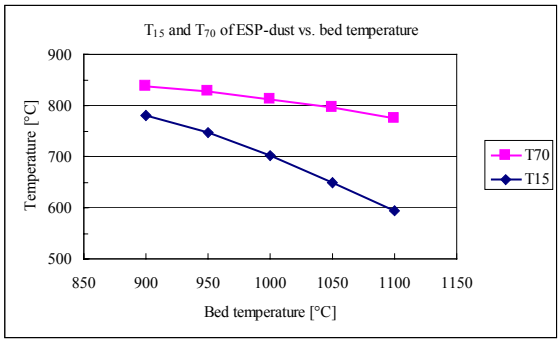
En fördubbling av klorhalten gör att några av lutarna närmar sig kritiskt låga värden, men först en tredubbling av både klor- och kaliumhalt ger kritiskt låga värden för de flesta av lutarna.

Eldstadstemperaturen och svavel/alkali-förhållandet i inkommande lut är två parametrar som kraftigt påverkar de kemiska reaktionerna mellan askkomponenterna i sodapannan. Inverkan av dessa parametrar har undersökts för lut E. Resultaten är sammanfattade i Figur 4-31 till Figur 4-34.

Figur 4-31 visar visar inverkan av eldstadtemperaturen på stoftets sammansättning samt dess T_{15} och T_{70} inom temperaturintervallet 900-1100°C. Övriga parametrar i modellen hölls konstanta. En ökning i kaliumkloridhalten ses tydligt vid ökande temperatur. Motsvarande sänkning i T_{15} är från 780°C till 600°C. T_{70} sänks från 840°C till 780°C, Figur 4-32.



Figur 4-31. Lut E: Inverkan av eldstadtemperaturen på det kondenserade stoftets sammansättning.

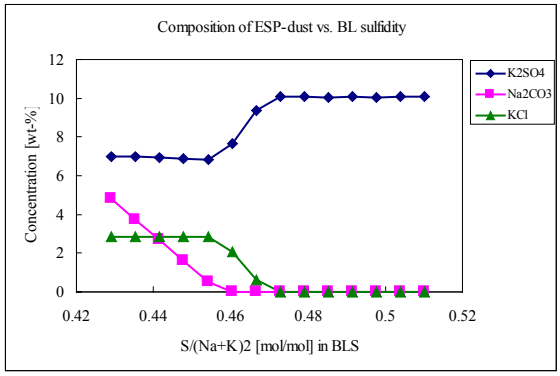


Figur 4-32. Lut E: Inverkan av eldstadtemperaturen på det kondenserade stoftets T_{15} och T_{70}.

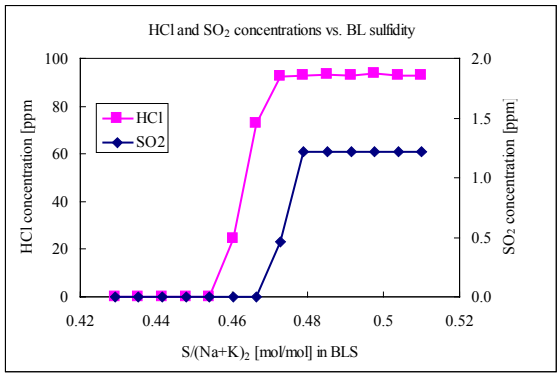
I Figur 4-33 visas hur lutens svavel/alkaliförhållandet påverkar kemin i rökgaserna vid konstant eldstadstemperatur. Också övriga parametrar hölls konstanta. Då svavel/alkaliförhållandet höjs kommer vid ett visst förhållande reaktionen

$$2MCl(s,l) + SO_2(g) + O_2(g) + H_2O(g) = M_2SO_4(s,l) + 2HCl(g)$$

att börja verka (M = alkalimetall). Detta leder till sänkt kloridhalt i stoftet, Figur 4-33, och motsvarande ökad HCl-halt i rökgasen, Figur 4-38. Ökad svavelhalt gör också att ev. karbonat i stoftet omvandlas till sulfat. I detta fall har svavelhalten ökats genom en ökning av svavlet i luten. En motsvarande effekt uppnås vid konstant svavelhalt i luten, men ökande svavelavgång under pyrolysen.



Figur 4-33. Lut E: Inverkan av lutens svavel/alkaliförhållandet på det kondenserade stoftets sammansättning



Figur 4-34. Lut E: Inverkan av lutens svavel/alkaliförhållandet på HCl och SO_2 halterna i rökgasern

4.6. Lutkaraktärisering med poängskala

För att kunna använda en praktisk karaktäriseringskala för lutarna skapades en poängskala förklarad i kapitlet 3.5. Tabell 4-15 visar motsvarigheten mellan poängen och den praktiska betydelsen på den betraktade egenskapen. I Tabell 4-16 finns utsatta poängsättningsgränserna som använts. Ett visst experimentellt resultat ger enligt tabellen ett visst poäng för den egenskapen; t.ex. för lut C ger en svällning på 17.7 cm^3/g ts poängtalet 2 och har den praktiska betydelsen att luten är något sämre med avseende på brännbarhet och bäddens beteende jämfört med andra sulfatlutar.

Tabell 4-17 visar karaktärisäringspoängena för de åtta studerade lutarna.

Lutarna var normala eller goda med avseende på deras allmänna brännbarhet och bäddens beteende. Ingen av lutarna hade extrema värden på svällningstendens eller totala förbränningtstid.

Lutarna visade större olikheter i sin tendens att bilda stoft. De flesta lutarna bildade mindre stoft i testet än genomsnittsluten, alltså var de "goda" med avseende på stoftbildningstendens. Luten B var "dålig" och luten E "mycket bra", med andra ord hade luten B den högsta och luten E den lägsta tendensen att bilda stoft.

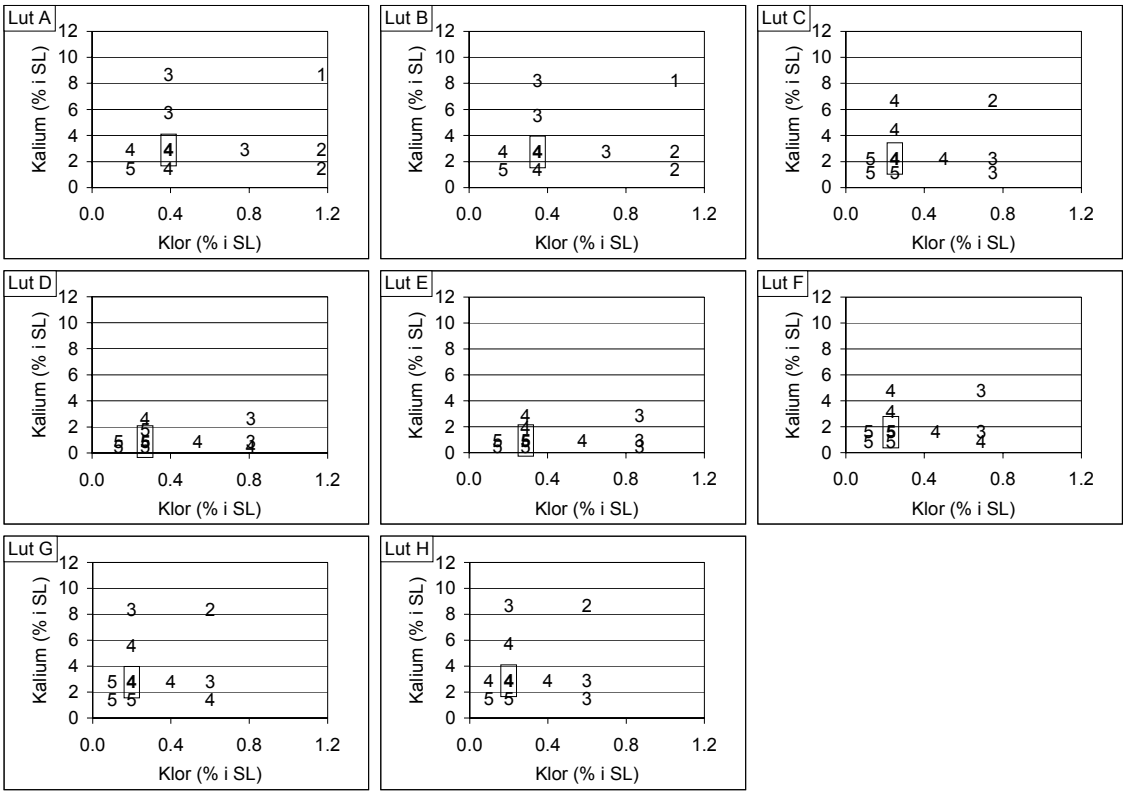
Med avseende på stoftets nedsmutsningstendens var alla lutar mycket goda. Det blev omöjligt att få fram skillnader mellan lutarna i detta hänseende. Oberoende av om luten antogs bli bränd i en "kall" eller "het" eldstad blev stoftets kladdningstemperatur T_{15} mycket höga för alla åtta lutar i jämförelse med andra lutar i världen. Detta har sin förklaring i de förhållandevis låga klor- och kaliumhalterna i de studerade lutarna.

Lutarnas tendens att i sodapannan resultera i höga SO_2-emissioner var större än i medeltal. Luten E var den sämsta i detta förhållande, alltså hade den den högsta tendensen att bilda SO_2 emission. Lut B hade den lägsta SO_2-bildningstendensen.

Lutarna D, E och F visade "dåliga" värden i deras tendens att bilda NO-emissioner. Lutarna C, G och H var däremot "goda".

Känslighetsberäkningarna

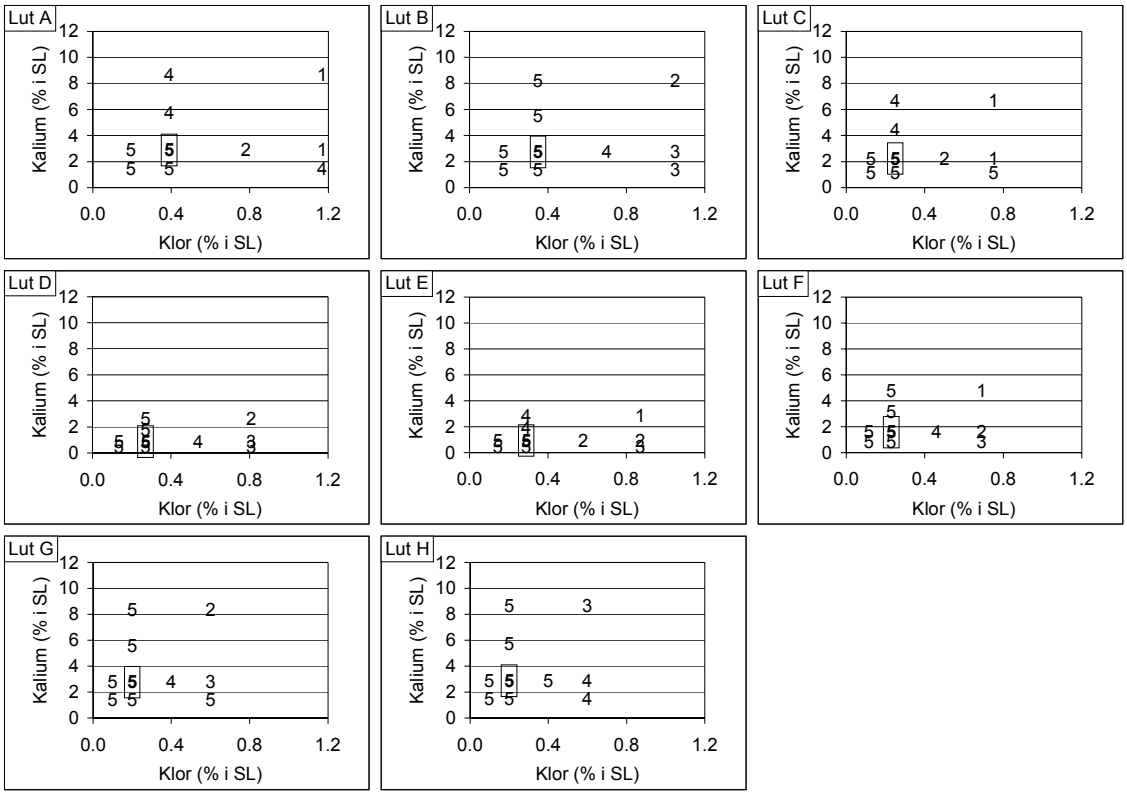
Figurerna 4-35 och 4-36 visar i en grafisk sammanställning de 10 olika beräkningsfallenas karaktäriseringspoäng (Se tabell 4-16) för carry-over (Figur 4-35) och för det kondenserade stoftet (Figur 4-36). Korresponderande data för T_{15} och T_{70} är också angivna i Appendix 1. Karaktäriseringspoängen är insatta i figurena som funktion av beräkningarnas klor- och kaliumhalter. Den ursprungliga lutens poäng (beräkningsfall 0) är utmärkt med en ram.



Figur 4-35. Karaktäriseringspoängen för carry over som framställning av lutens kalium- och kloridhalt (känslighetsberäkningarnas T_{15}).

I områden med femmor och fyror, Figur 4-35, är carry-over stoftets "kladdningstemperatur" tillräcklig hög för att ej orsaka problem. I figuren ses att karaktäriseringsvärden (sjunkande siffror) försämras jämnt med både stigande klor-, såsom med stigande kaliumhalter. Med en klorhalt på ca 1% och kalium på ca 8% fås det sämsta beteendet.

I Figur 4-36 visas det kondenserade stoftets karaktäriseringspoäng. I dessa syns en skillnad till resultaten för carry-over. Övergången till sämre karaktäriseringsvärden (lägre kladdningstemperatur) är i flera fall kritisk. T.ex lut A har vid en klorhalt på ca 1.2% en snabb försämring i karaktäriseringspoängen (från 4 till 1), medan den för lägre klorhalt beter sig lugnare och det sker ingen snabb försämring trots en ökning i kaliumhalten. Stoftet för lut C har ett liknande beteende, vid en klorhalt på ca 0.8 ändras karaktäriseringspoängen snabbt från 5 till 1 med en liten stegring i kaliumhalten. De flesta av lutarna har karaktäriseringskartor som visar snabb försämring av kladdningstemperaturen vid klorhalter över 0.4%. Endast lutarna B, G och H har en mindre drastisk förändring i karaktäriseringspoängen.



Figur 4-36. Karaktäriseringspoängen för det kondenserade stoftet som framställning av lutens kalium- och kloridhalt (känslighetsberäkningarnas T_{15}).

5. Slutsatser

5.1 Diskussion

I detta arbete har vi undersökt åtta svenska svartlutsprov med avseende på följande egenskaper:

- Brännbarhet och bäddens beteende
- Tendens att bilda stoft
- Stoftets nedsmutsningstendens
- SO_2 bildningstendens
- NO bildningstendens

Undersökningarna har grundat sig på kemiska analyser av proven, på speciella förbrännings- och pyrolystest i laboratoriet samt på användningen av en avancerad datormodell för beräkning av rökgasstoftets (flygaskans) kemiska sammansättning och smältegenskaper.

Resultaten kunde sammanfattas med en poängtabell i vilken alla lutar blev klassade med avseende på de fem egenskaperna.

Samtliga test och analyser lyckades bra och resultaten var reproducerbara och pålitliga. Modellkalkylerna gav sammansättningen och smältegenskaperna för de båda stoftkomponenterna, carry-over stoftet och det kondenserade stoftet. Inverkan av en förändring i lutarnas klor- och kaliumhalter på smältegenskaperna beräknades för alla lutar.

Modellkalkylernas resultat för det kondenserade stoftet kunde jämföras med elfilterstoftprov från pannorna som brände samma lutar. Överensstämmelsen var god för tre av lutarna, A, G och H. Avvikelserna för de resterande lutarna kan delvis hänföras till pannornas varierande driftsförhållanden jämfört med de i arbetet definierade.

Känslighetsberäkningarna visade att en förändring av lutarnas klor respektive kaliumhalter har en tydlig inverkan på smältegenskaperna. För carry-over stoftet sker en jämn försämring av smältegenskaperna med stigande klor- och kaliumhalter, medan för det kondenserade stoftet kan smälttemperaturerna sjunka drastiskt vid en överskridning av vissa kritiska klor- eller kaliumhalter. Dessa kritiska halter var olika för de olika lutarna.

Vidare kunde resultaten beträffande NO-bildningstendensen jämföras med NO-emissionsdata från pannorna. NO-emissionsvärden var dock ofta långtidsmedelvärden, eller på andra sätt ospecificerade, vilket gjorde jämförelsen endast riktgivande. Det visade sig dock att NO-bildningstendensen (pyrolys-NO) i laboratoriet gav för alla utom en av lutarna lägre värden än de givna uppmätta emissionsvärden. Detta implicerar att det skulle kunna finnas goda möjligheter att minska på emissionsnivån i pannorna endast med lämplig optimering av operationen (lutinsprutning, luftfördelning).

5.2. Användning av resultaten

De karaktäriserade förbränningsegenskaperna av lutarna är en bra grund till att förstå förändringar som kan ske vid processförändringar vid fabrikerna. Processförändringar kan leda till överraskande förändringar i sodapannan. Förutom att stoftets egenskaper kan förändras kan t.ex. en förändring i svällningen eller totalförbränningstiden orsaka

förskjutningar av förbränningen i vertikalled i sodapannan. I ett sådant fall kan man karaktärisera det aktuella lutprovet och efter jämförande av resultaten till detta arbete begränsa antalet möjliga orsaker som leder till den oönskade effekten i sodapannan.

6. Referenser

1. HUPA, M.. SOLIN. P. AND HYÖTY. R, "Combustion Behaviour of Black Liquor Droplets', J. Pulp Paper Sci. 13(2) :J67-J72 (1987).
2. WHITTY, K., BACKMAN, R., HUPA, M., FORSSÉN, M, SORVARI, V., RAINIO. J., "Liquor-to-Liquor Differences in Pyrolysis, Combustion and Gasification. Behavior. Part 1: Test Data from Laboratory Scale Devices", *Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 23(3)*, March 1997.
3. FORSSÉN, M., HUPA, M., HELLSTRÖM, P., "Liquor-to-liquor differences in combustion and gasification processes: Nitrogen oxide formation tendency", Tappi Jl Vol 82: No. 3 221-227, 1999
4. HUPA, M., BACKMAN, R., SKRIFVARS, B-J., FORSSÉN, M., "Liquor-to-Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Dust Composition and Melting Properties.", Proc. 1998 Intl. Chem. Recov. Conf., 615-628, (1998).
5. MCKEOUGH, P, ARPIAINEN, V., VENELAMPI, E., ALEN, R.: The release of carbon, sodium, and sulfur during rapid pyrolysis of black liquor, *Proc.* 1995 TAPPI-CPPA International Chemical Recovery Conference, TAPPI PRESS, Atlanta, 1995.
6. HUPA, M., "Recovery Boiler Chemistry - The Picture Becomes Sharper." Paperi ja Puu - Paper and Timber Vol. 75, No 5, 1993.
7. HUPA, M., Recovery Boiler Chemistry, in Kraft Recovery Boilers (Ed: T. Adams), TAPPI PRESS, Atlanta, 1997, p. 41.
8. BACKMAN, R., HUPA, M., UPPSTU, E., Tappi J., Vol. 70, No 6., 1987.
9. TRAN, H. N., REEVE, D., BARHAM, D., Pulp Paper Can., Vol. 84, No 1, 1983.
10. FORSSÉN. M. . HUPA. M. . PETTERSSON, R.,MARTIN. D., "Nitrogen Oxide Release During Black Liquor Char Combustion and Gasification", *J. Pulp Paper Sci,* 23 (9): J439-J446 (1997).
11. AHO, K., NIKKANEN, S., HUPA, M., "Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 2: Comparisons between different liquors. *TAPPI Jl* 77(8): 182-188 (1994).
12. AHO, K., VAKKILAINEN, E., HUPA, M., "Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 1: Laboratory measurements at different conditions.", *TAPPI Jl 77(5): 121-127 (1994)*
13. FORSSÉN, M., KILPINEN, P., HUPA, M.: "NOx reduction in black liquor combustion - understanding reaction mechanisms reveal novel operation strategy options", *Proc.* 1998 TAPPI-CPPA International Chemical Recovery Conference, June 1-4, 1998, Tampa, FL, TAPPI PRESS, Atlanta, 1998.
14. LILIENDAHL, T, SJÖSTRÖM, K., WIKTORSSON, L-P., "Analysis Method of Pyrolysis Kinetics Using Modern Signal Processing Techniques", *AIChE Jl.* 37(9): 1415-1419 (1991).
15. WALLÉN, J., "Utveckling och tillämpning av laboratoriemetoder för karaktärisering av svartlutars förbränningsegenskaper", *diplomarbete, Åbo Akademi, 1998.*

Tabeller

Tabell 3-1. Använda analysmetoder.

	Analysmetod eller apparat
torrsubstans	SCAN-N 22:77
C, H	LECO CHN-600
N	Kjeldahl, KCL 64:92
Na	Utspädning samt analys med AAS eller *)upplösning i H_2SO_4 samt analys med AAS
K	Utspädning samt analys med AAS eller *)upplösning i H_2SO_4 samt analys med AAS
S	SCAN-N 35:96 eller *) oxidering med H_2O_2 varefter titrimetrisk analys
Cl	KCL 72a:84 eller *) jonkromatografiskt ur lösning

*) Analys av stoftet

Tabell 4-1. Lutarnas kodbokstav, nummer i Åbo Akademis lutbank, fabrik och bolag

Kod	**ÅA-lutnummer**	**Fabrik**	**Bolag**
A	221-VF-MB-BA	Mörrum	Södra Cell
B	222-VF-KO-MIX	Korsnäs, SP5	Korsnäs
C	223-VF-NO-BA	Norrsundet	Stora Cell Industri
D	224-VF-HU-LDS	Husum-LDS	MoDo Paper
E	226-VF-HU-HDS	Husum-HDS	MoDo Paper
F	227-VF-MU-BA	Munksund	SCA Packaging
G	228-VF-VA-ECF	Vallvik	Vallviks Bruk Ab
H	229-VF-VA-TCF	Vallvik	Vallviks Bruk Ab

Tabell 4-2. Från frågeformulären sammanställd information om använt vedslag, kokens kappatal samt vitlutens sulfiditet.

	Vedslag (%)						**Kappatal**	**Vitlutens sulfiditet (%)**
	barr	tall	gran	löv	björk	asp		
A	40%					60%	barr 17,asp12	33.0
B							barr 55 björk 17	38.9
C		50%	50%				23	38.6
D							björk 12.17, fura 22.70	38.5
E							björk 13.9, fura 22.75	40.6
F	90%					10%	barr 90, löv 15	37.0
G		75%	25%				27	40.8
H		55%	45%				23	40.6

Tabell 4-3. Övriga bakgrundsdata från frågeformulären.

Kod	
A	RDH-kokning (forcerad förträngningslutflöde + gasning under koket + O_2 blekeri); kappa-O2 barr 7, asp 7; barr 4 kokare (450t/dygn) Asp 6-kokare (700t/dygn). Pannans design 2260 t ts/dygn, använd 1470 t ts/dygn)
B	3 kokare, Kontinuerlig kokare 1 (KK1) barr, KK2 barr och svingkokare för björk- och barrkampanjer. Luten före inblandning av restsyra, Pannans design 1550 t ts/dygn, använd 1900 t ts/dygn
C	Två kontinuerliga kokare, svartlutarna blandas. Pannans design SP70=560 tts/d SP65 460 tts/d, Använd SP70 850tts/d, SP65 780tts/d
D	Björk i batchkokare, fura i kontinuerlig kokare, Pannans design 1850tts/d, använd ~1500 tts/d Provet 10.7.1997, "låg torrhalt"
E	Björk i batchkokare, fura i kontinuerlig kokare, Pannans design 1850tts/d, använd ~1900 tts/d Provet 19.5.1998, "hög torrhalt"
F	Barr 28t/h, löv 4 t/h, kontinuerliga kokare. Provet taget efter sulfatblandartank
G	Kontinuerlig Kamyr, konventinell kokning, provet 5.6.1998.Pannans design 1050 tts/d (760 tts/d), använd 1100 tts/d
H	Kontinuerlig Kamyr, LO-solids kokning, provet 18.6.1998. Pannans design 1050 tts/d (760 tts/d), använd 1100 tts/d

Tabell 4-4. Lutarnas torrsubstans (ts) och elementärsammansättning.

		A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
ts (ÅA)	%	74.3	72.2	73.4	66.3	78.6	74.6	77.7	74.9
ts (KCL)	%	74.7	68.7	70.0	72.2	75.8	72.1	74.3	72.0
C	% av ts	32.7	32.8	32.3	31.0	31.4	32.6	32.0	33.6
H	% av ts	3.2	3.3	3.4	3.2	3.2	3.3	3.2	3.3
N	% av ts	0.057	0.048	0.054	0.053	0.058	0.066	0.039	0.062
Na	% av ts	20.5	20.3	20.8	23.2	22.5	20.9	20.1	19.7
K	% av ts	2.87	2.73	2.22	0.86	0.94	1.58	2.77	2.88
S	% av ts	5.5	6.0	6.6	6.4	6.9	6.2	6.1	5.7
Cl	% av ts	0.39	0.35	0.25	0.27	0.29	0.23	0.20	0.20
O*)	% av ts	34.8	34.5	34.4	35.0	34.7	35.1	35.6	34.6

*) beräknat som balans

Tabell 4-5. Lutarnas natrium- och svavelhalt samt sulfiditet

		A	B	C	D	E	F	G	H
S	mol / kg ts	0.17	0.19	0.21	0.20	0.22	0.19	0.19	0.18
Na	mol / kg ts	0.90	0.88	0.90	1.00	0.98	0.90	0.88	0.86
S/Na_2		0.39	0.43	0.46	0.40	0.44	0.43	0.44	0.42

Tabell 4-6. Elektrofilterstoftets kemiska sammansättning enligt analys (Na, K, S, Cl), elementen beräknade som deras oxiderade salter (NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2CO_3) samt smältbeteende (T_0, T_{15}, T_{70}, T_{100}) beräknat med Advisorn.

		A	B	C	D	E	F	G	H
Komponent									
Na	v-%	27.9	27.9	28.5	30.1	30.6	29.4	29.0	28.8
K	v-%	5.70	5.62	4.40	2.08	1.97	3.18	5.26	5.43
S	v-%	20.92	20.53	21.46	21.51	21.39	21.42	18.74	19.22
Cl	v-%	2.021	1.717	0.428	0.416	1.242	0.397	0.587	0.583
NaCl*	v-%	3.4	2.9	0.7	0.7	2.1	0.7	1.0	1.0
K_2SO_4*	v-%	12.92	12.83	10.04	4.76	4.47	7.27	12.05	12.39
Na_2SO_4*	v-%	83.7	82.7	89.1	94.0	92.8	91.4	75.5	77.1
Na_2CO_3*	v-%	0.00	1.54	0.09	0.50	0.66	0.70	11.47	9.57
T_0*	°C	572	572	581	601	602	591	570	570
T_{15}*	°C	640	660	800	815	730	810	755	760
T_{70}*	°C	800	805	845	855	835	850	815	815
T_{100}*	°C	815	818	849	862	847	855	823	825

* beräknade värden

Tabell 4-7. Förbränningsegenskaperna; pyrolystid, koksförbränningstid, total förbränningstid samt svällning i oxiderande miljö, 700°C, 21% O_2.

		A	B	C	D	E	F	G	H
pyrolystid	s	1.5	1.4	1.4	1.8	1.5	1.7	1.6	1.6
koksförbränningstid	s	4.4	5.0	5.4	5.5	5.4	5.2	4.8	4.1
total förbränningstid	s	5.9	6.4	6.8	7.3	6.9	6.9	6.4	5.8
svällning vid pyrolys	cm^3 / g ts	29.8	24.6	26.7	18.8	20.4	29.3	33.9	39.4

Tabell 4-8. Förbränningsegenskaperna; pyrolystid, koksförbränningstid, totala förbränningstiden samt svällning i oxiderande miljö, 800°C, 21% O_2.

		A	B	C	D	E	F	G	H
pyrolystid	s	1.3	1.8	1.6	1.8	1.8	1.4	1.4	1.5
koksförbränningstid	s	4.0	5.0	4.9	5.8	6.1	4.8	4.9	4.9
total förbränningstid	s	5.3	6.8	6.6	7.6	8.0	6.2	6.3	6.4
svällning vid pyrolys	cm^3 / g ts	25.8	22.5	17.7	15.9	19.7	27.5	28.1	26.9

Tabell 4-9. NO-bildningstendensen, total-NO, pyrolys-NO och koks-NO, 900°C, 10% O_2.

		A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
NO-bildningstendens	mg N / 100 g ts	24.5	24.0	22.5	25.4	26.0	26.8	21.5	23.0
total-NO	ppm NO (3% O_2)	140	135	127	150	151	151	126	127
pyrolys-NO	ppm NO (3% O_2)	81	80	80	96	95	94	72	74
koks-NO	ppm NO (3% O_2)	59	56	47	54	56	56	55	52

Tabell 4-10.a. Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, samt svällning i inert atmosfär, 700°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (mg X / g ts).

		A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
viktförlust	mg / g ts	248.5	240.2	243.5	246.4	264.8	262.2	240.7	239.9
pyrolyskol	mg C / g ts	164.8	144.9	144.1	124.0	145.2	147.8	135.0	140.5
pyrolyssvavel	mg S / g ts	29.2	33.7	37.6	38.1	40.9	37.2	34.6	33.6
pyrolysnatrium	mg Na / g ts	38.3	16.8	45.6	52.1	40.7	42.6	34.9	34.7
pyrolyskalium	mg K / g ts	8.4	6.3	7.7	2.2	1.9	2.9	4.7	5.2
svällning i inert	cm^3/ g ts	11.5	15.2	14.4	8.1	4.7	4.8	4.8	5.1

Tabell 4-10.b Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, samt svällning i inert atmosfär, 900°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (mg X / g ts).

		A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
Viktförlust	mg / g ts	330.1	330.9	280.9	286.0	291.3	331.9	303.1	344.3
Pyrolyskol	mg C / g ts	184.3	202.1	162.6	152.2	169.7	182.0	165.1	184.2
Pyrolyssvavel	mg S / g ts	20.2	24.3	27.1	26.3	27.5	26.4	22.5	23.2
Pyrolysnatrium	mg Na / g ts	64.8	76.0	56.9	71.7	49.6	59.4	59.7	70.6
Pyrolyskalium	mg K / g ts	9.2	13.3	7.1	2.7	2.2	4.0	7.0	9.3
Svällning i inert	cm^3/ g ts	25.8	36.6	29.2	14.7	10.7	9.6	10.7	10.7

Tabell 4-10.c. Pyrolysavgång av svavel, natrium och kalium beräknat som skillnad mellan experimenten vid 900 och 700°C ($S_{900-700C}$, $Na_{900-700C}$, $K_{900-700C}$). Värden givna som (mg X / g ts).

$S_{(900-700C)}$	mg S / g ts	-9.0	-9.4	-10.6	-11.8	-13.4	-10.8	-12.1	-10.4
$Na_{(900-700C)}$	mg Na / g ts	26.6	59.2	11.3	19.7	8.9	16.8	24.8	35.9
$K_{(900-700C)}$	mg K / g ts	0.8	7.0	-0.6	0.6	0.3	1.1	2.3	4.2

Tabell 4-11.a Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, 700°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (% av ursprungs X).

		A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
viktförlust	% av ts	25%	24%	24%	25%	26%	26%	24%	24%
pyrolyskol	% av C	50%	44%	45%	40%	46%	45%	42%	42%
pyrolyssvavel	% av S	53%	56%	57%	59%	59%	60%	57%	59%
pyrolysnatrium	% av Na	19%	8%	22%	22%	18%	20%	17%	18%
pyrolyskalium	% av K	29%	23%	35%	25%	20%	18%	17%	18%

Tabell 4-11.b. Viktförlust samt pyrolyskol, -svavel, -natrium och -kalium, 900°C, 100%N_2, 15s. Värden givna som (% av ursprungs X).

		A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
viktförlust	% av ts	33%	33%	28%	29%	29%	33%	30%	34%
pyrolyskol	% av C	56%	62%	50%	49%	54%	56%	52%	55%
pyrolyssvavel	% av S	37%	41%	41%	41%	40%	43%	37%	41%
pyrolysnatrium	% av Na	32%	37%	27%	31%	22%	28%	30%	36%
pyrolyskalium	% av K	32%	49%	32%	32%	23%	25%	25%	32%

Tabell 4-12.a. Carry-over stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "kall" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

		A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
NaCl	v-%	1.2	1.2	0.7	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6
K_2SO_4	v-%	9.9	10.4	7.3	2.7	3.0	5.4	9.6	10.6
Na_2S	v-%	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4
Na_2SO_4	v-%	25.7	23.6	38.4	37.3	43.2	36.9	31.8	25.9
Na_2CO_3	v-%	62.9	64.5	53.1	58.8	52.5	56.5	57.6	62.5
T_{15}	°C	713	713	740	763	756	752	737	734
T_{70}	°C	780	779	791	807	805	798	784	782

Tabell 4-12.b. Carry-over stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "het" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

		A	B	C	D	E	F	G	H
NaCl	v-%	1.2	1.2	0.7	0.8	0.8	0.7	0.6	0.7
K_2SO_4	v-%	9.9	10.3	7.3	2.7	3.0	5.4	9.6	10.6
Na_2S	v-%	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
Na_2SO_4	v-%	26.8	25.8	39.2	38.1	43.8	37.9	32.9	27.4
Na_2CO_3	v-%	61.8	62.3	52.3	57.9	51.9	55.6	56.5	61.0
T_{15}	°C	713	712	740	763	756	751	737	733
T_{70}	°C	780	778	791	807	805	798	784	782

Tabell 4-13.a. Kondenserade stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "kall" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

		A	B	C	D	E	F	G	H
NaCl	v-%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K_2SO_4	v-%	20.5	11.8	21.2	7.1	10.1	13.3	20.0	16.4
Na_2S	v-%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na_2SO_4	v-%	79.5	88.2	78.8	93.0	89.9	86.7	80.0	83.6
Na_2CO_3	v-%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
T_{15}	°C	835	847	834	859	851	845	835	840
T_{70}	°C	836	851	836	862	855	847	837	842

Tabell 4-13.b. Kondenserade stoftets sammansättning och smältbeteende beräknat för "het" eldstad, smältakurvans T_{15} och T_{70}.

		A	B	C	D	E	F	G	H
NaCl	v-%	2.3	1.3	2.0	1.5	2.2	1.5	1.2	1.0
K_2SO_4	v-%	20.9	12.1	21.6	7.2	10.3	13.6	20.4	16.7
Na2S	v-%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na_2SO_4	v-%	72.1	80.8	72.5	86.4	82.7	80.2	72.6	76.4
Na_2CO_3	v-%	4.8	5.8	3.9	4.9	4.8	4.7	5.8	5.9
T_{15}	°C	680	747	698	752	702	734	737	755
T_{70}	°C	792	819	797	831	812	815	804	814

Tabell 4-14. Jämförelse mellan rapporterade NO-emissioner från sodapanna och det experimentella resultatet för NO-bildningstendensen.

		A	B	C	D	E	F	G	H
rapporterad NO emission	mg NO_2 / MJ		56.0	43.0	36[1)]	53.0		67.3	71.5
rapporterad NO emission	ppm NOx	65.0							
rapporterat årsmedelv.	mg NO_2 / MJ				45	66			
HHV*)	MJ / kg ts	12.4	12.7	12.8	12.1	12.3	12.6	12.2	12.9
Omräknad NO-emission	mg NO_2 /kg ts	478	712	552	438	655		819	921
total-NO)**	mg N / 100 g ts	24.5	24.0	22.5	25.4	26.0	26.8	21.5	23.0
total-NO	mg NO_2/ kg ts	806	790	739	835	853	880	705	757
pyrolys-NO	mg NO_2/ kg ts	469	464	464	533	538	550	401	444
Förhållandet raporterad-NO/pyrolys-NO	-	1.02	1.53	1.19	0.82	1.22		2.04	2.07

*) beräknat från kemiska sammansättningen

**) Experimentella resultat, Tabell 4-9

1) estimerat från Lut D:s rapporterade NO emission och lut D och E:s årsmedelvärde..

Tabell 4-15. Karaktäriseringsskala.

Poängtal	Inverkan på faktorn
1	mycket dålig
2	dålig
3	genomsnittlig
4	god
5	mycket god

Tabell 4-16. Poängsättningsgränser för lutkaraktäriseringen.

		1	2	3	4	5
Brännbarhet och bäddens beteende						
Pyrolys svällning, 800°C	cm3/g	< 5	5 - 20	20 - 35	35 - 50	> 50
Total förbränningstid, 800°C	s	> 9	9 - 8	8 - 6.5	6.5 - 5	< 5
Tendens att bilda stoft						
narium avgång, 900-700°C	g/kg ts	> 70	70 - 50	50 - 30	30 - 10	< 10
Stoftets nedsmutsningstendens						
T_{15} för carry-over stoft	°C	< 600	600 - 650	650 - 700	700 - 750	> 750
T_{15} för kondenserade stoftet	°C	< 560	560 - 600	600 - 640	640 - 680	> 680
SO_2-bildningstendens						
svavel avgång, 900°C	g/kg ts	> 30	30 - 25	25 - 20	20 - 15	< 15
natrium avgång, 900-700°C	g/kg ts	< 10	10 - 30	30 - 50	50 - 70	> 70
NO-bildnings tendens						
NO-testet (NO tot)	ppm	> 200	200 - 150	150 - 130	130 - 110	< 110

Tabell 4-17. Förbränningskaraktäriseringstabell

	A	B	C	D	E	F	G	H
Brännbarhet och bäddens beteende	**4.0**	**3.0**	**3.0**	**2.5**	**3.0**	**3.5**	**3.5**	**4.0**
Pyrolys svällning, 800°C	3	3	3	2	3	3	3	4
Total förbränningstid, 800°C	4	3	3	3	3	4	4	4
Tendens att bilda stoft								
narium avgång, $Na_{900\text{-}700°C}$	**4**	**2**	**4**	**4**	**5**	**4**	**4**	**3**
Stoftets kletighet-"kall" eldstad	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**
T_{15} för carry-over stoftet	5	5	5	5	5	5	5	5
T_{15} för kondenserade stoftet	5	5	5	5	5	5	5	5
Stoftets kletighet-"het" eldstad	**4.5**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**	**5.0**
T_{15} för carry-over stoftet	5	5	5	5	5	5	5	5
T_{15} för kondenserade stoftet	4	5	5	5	5	5	5	5
SO_2-bildningstendens	**2.5**	**3.5**	**2.0**	**2.0**	**1.5**	**2.0**	**2.5**	**3.0**
svavel avgång, $S_{900°C}$	3	3	2	2	2	2	3	3
natrium avgång, $Na_{900\text{-}700°C}$	2	4	2	2	1	2	2	3
NO-bildningstendens								
NO-testet (total-NO)	**3**	**3**	**4**	**2**	**2**	**2**	**4**	**4**

APPENDIX 1

The influence of chlorine och and potassium content of black liquor on T_{15} and T_{70} of carry-over and dust.

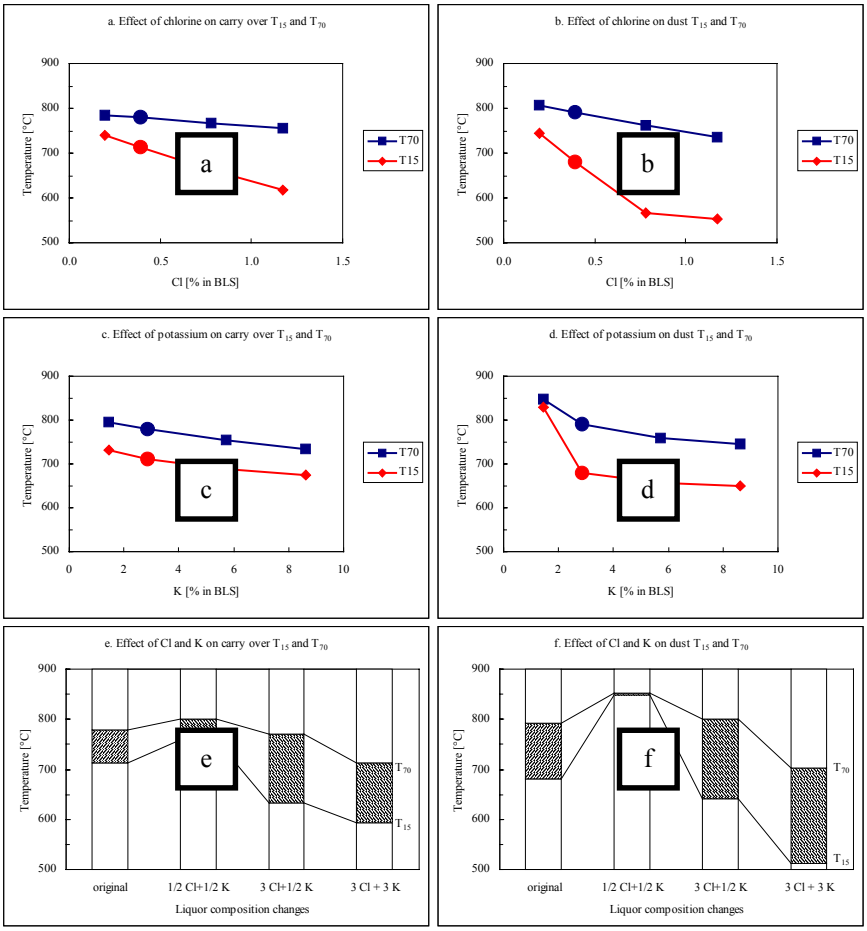
The influence of chlorine och and potassium content of black liquor on T_{15} and T_{70} of carry-over and dust.

The following variations of the Cl vs K content of BLS have been made (figures a, b, c and d):

- half of the original content
- twice the original content
- three times the original content

The concentration of all other components have been kept constant. Balance with oxygen.
When potassium content was varied, total alkali was kept constant, i.e. K replaces Na.
In figures e and f Cl and K content of the black liquor was varied simultaneously:
1.) original composition, 2.) half Cl and half K, 3.) three times Cl and half K and 4.) three times Cl and three times K

Exmple figure
Liquor A



Tabell A-1. Beräkningsfallen i känslighetsberäkningarna.

Beräknade fall i känslighetsanalysen			
		Cl-halt	K-halt
0	Referensfall	ursprunglig	ursprunglig
1	Halverad Cl-halt	halverad	-"-
2	Dubbel Cl-halt	dubbel	-"-
3	Tredubbel Cl-halt	tredubbel	-"-
4	Halverad K-halt	ursprunglig	halverad
5	Dubbel K-halt	-"-	dubbel
6	Tredubbel K-halt	-"-	tredubbel
7	Låg Cl, låg K	halverad	halverad
8	Hög Cl, låg K	tredubbel	-"-
9	Hög Cl, hög K	-"-	tredubbel

Tabell A-2. Känslighetsberäkningarnas T_{15} samt karakteriseringspoäng.

Lut A klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.20	2.87	739	745	4	5
0.39	2.87	713	680	4	5
0.78	2.87	663	568	3	2
1.17	2.87	618	553	2	1
0.39	1.44	731	829	4	5
0.39	5.74	689	656	3	4
0.39	8.61	675	650	3	4
0.20	1.44	758	849	5	5
1.17	1.44	633	642	2	4
1.17	8.61	593	512	1	1

Lut B klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.18	2.73	738	787	4	5
0.35	2.73	712	747	4	5
0.70	2.73	663	676	3	4
1.05	2.73	618	612	2	3
0.35	1.37	731	771	4	5
0.35	5.46	687	717	3	5
0.35	8.19	674	702	3	5
0.18	1.37	758	811	5	5
1.05	1.37	634	638	2	3
1.05	8.19	594	580	1	2

Lut C klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.13	2.22	757	755	5	5
0.25	2.22	740	698	4	5
0.50	2.22	707	595	4	2
0.75	2.22	677	553	3	1
0.25	1.11	755	847	5	5
0.25	4.44	717	671	4	4
0.25	6.66	702	663	4	4
0.13	1.11	773	847	5	5
0.75	1.11	690	775	3	5
0.75	6.66	646	515	2	1

Lut D klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.14	0.86	780	797	5	5
0.27	0.86	763	752	5	5
0.54	0.86	729	674	4	4
0.81	0.86	698	605	3	3
0.27	0.43	769	767	5	5
0.27	1.72	750	728	5	5
0.27	2.58	740	711	4	5
0.14	0.43	787	812	5	5
0.81	0.43	704	621	4	3
0.81	2.58	678	568	3	2

Lut E klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.15	0.94	775	765	5	5
0.29	0.94	756	702	5	5
0.58	0.94	721	594	4	2
0.87	0.94	687	581	3	2
0.29	0.47	763	719	5	5
0.29	1.88	744	678	4	4
0.29	2.82	733	663	4	4
0.15	0.47	783	784	5	5
0.87	0.47	693	601	3	3
0.87	2.82	667	538	3	1

Lut F klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.12	1.58	767	780	5	5
0.23	1.58	751	734	5	5
0.46	1.58	720	652	4	4
0.69	1.58	691	579	3	2
0.23	0.79	763	756	5	5
0.23	3.16	732	704	4	5
0.23	4.74	717	688	4	5
0.12	0.79	780	804	5	5
0.69	0.79	702	629	4	3
0.69	4.74	661	553	3	1

Lut G klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.10	2.77	752	775	5	5
0.20	2.77	737	737	4	5
0.40	2.77	709	669	4	4
0.60	2.77	683	607	3	3
0.20	1.39	756	834	5	5
0.20	5.54	712	706	4	5
0.20	8.31	697	694	3	5
0.10	1.39	771	849	5	5
0.60	1.39	700	723	4	5
0.60	8.31	650	595	2	2

Lut H klor	kalium	c-o T15	dust T15	poäng c-o	poäng dust
0.10	2.88	748	787	4	5
0.20	2.88	733	755	4	5
0.40	2.88	704	697	4	5
0.60	2.88	677	644	3	4
0.20	1.44	753	783	5	5
0.20	5.76	707	724	4	5
0.20	8.64	693	708	3	5
0.10	1.44	769	816	5	5
0.60	1.44	695	670	3	4
0.60	8.64	645	618	2	3

Tabell A-3. Känslighetsberäkningarnas T_{70} samt karakteriseringspoäng.

Lut A klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.20	2.87	785	808	5	5
0.39	2.87	780	792	5	5
0.78	2.87	767	763	5	5
1.17	2.87	756	736	5	5
0.39	1.44	795	848	5	5
0.39	5.74	754	758	5	5
0.39	8.61	734	745	4	5
0.20	1.44	801	852	5	5
1.17	1.44	770	800	5	5
1.17	8.61	714	702	4	5

Lut B klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.18	2.73	784	829	5	5
0.35	2.73	778	819	5	5
0.70	2.73	767	801	5	5
1.05	2.73	755	784	5	5
0.35	1.37	794	841	5	5
0.35	5.46	752	788	5	5
0.35	8.19	732	768	4	5
0.18	1.37	801	851	5	5
1.05	1.37	770	805	5	5
1.05	8.19	712	737	4	5

Lut C klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.13	2.22	795	810	5	5
0.25	2.22	791	797	5	5
0.50	2.22	783	771	5	5
0.75	2.22	775	747	5	5
0.25	1.11	802	851	5	5
0.25	4.44	769	763	5	5
0.25	6.66	752	748	5	5
0.13	1.11	806	851	5	5
0.75	1.11	786	834	5	5
0.75	6.66	739	711	4	5

Lut D klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.14	0.86	811	842	5	5
0.27	0.86	807	831	5	5
0.54	0.86	799	810	5	5
0.81	0.86	791	791	5	5
0.27	0.43	811	845	5	5
0.27	1.72	798	808	5	5
0.27	2.58	790	789	5	5
0.14	0.43	815	855	5	5
0.81	0.43	795	804	5	5
0.81	2.58	775	752	5	5

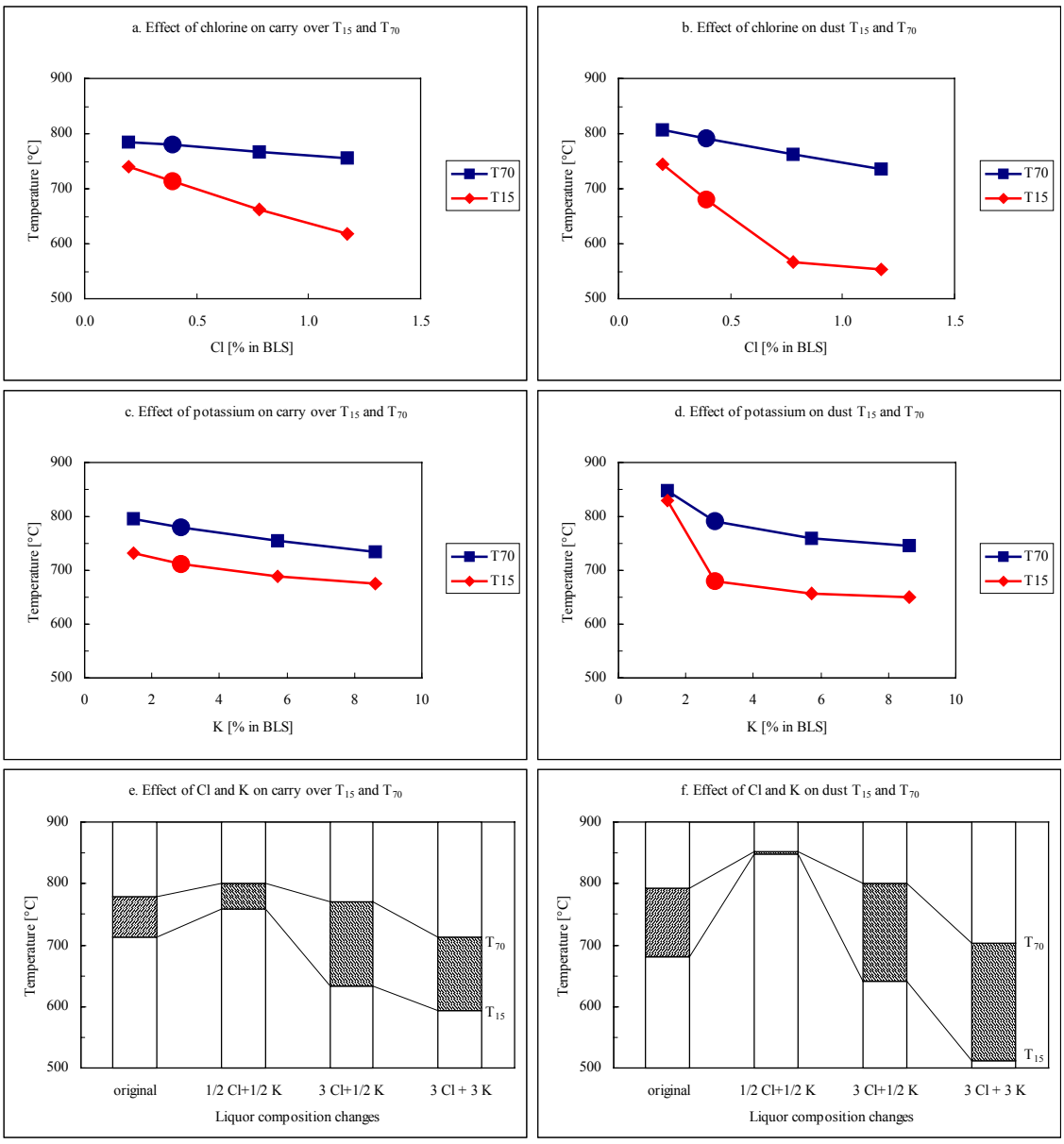
Lut E klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.15	0.94	809	828	5	5
0.29	0.94	805	812	5	5
0.58	0.94	796	784	5	5
0.87	0.94	788	758	5	5
0.29	0.47	810	831	5	5
0.29	1.88	795	784	5	5
0.29	2.82	786	763	5	5
0.15	0.47	814	847	5	5
0.87	0.47	792	773	5	5
0.87	2.82	770	715	5	5

Lut F klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.12	1.58	801	826	5	5
0.23	1.58	798	815	5	5
0.46	1.58	791	794	5	5
0.69	1.58	783	775	5	5
0.23	0.79	807	838	5	5
0.23	3.16	782	782	5	5
0.23	4.74	767	761	5	5
0.12	0.79	810	849	5	5
0.69	0.79	792	804	5	5
0.69	4.74	754	727	5	5

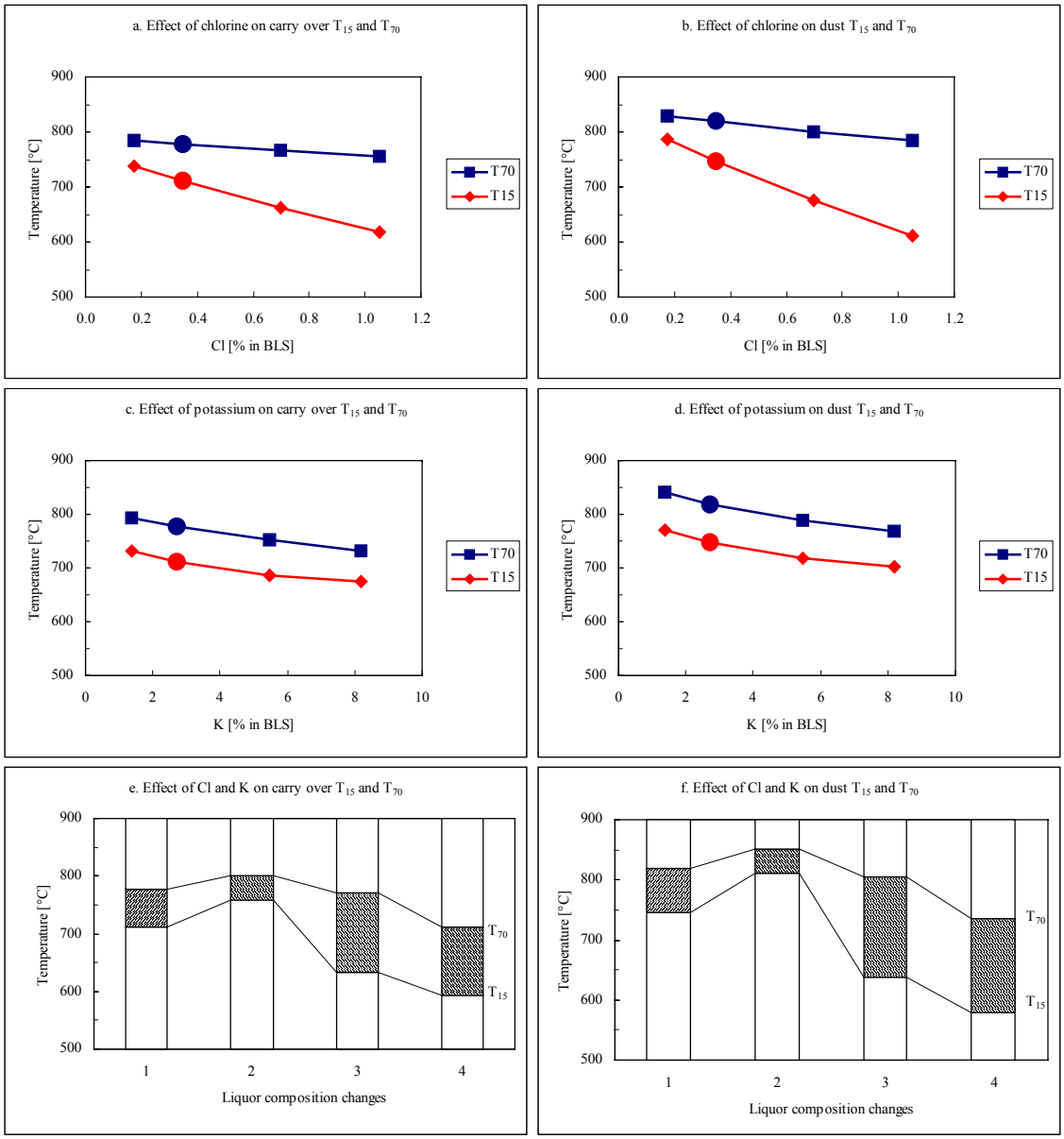
Lut G klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.10	2.77	788	813	5	5
0.20	2.77	784	804	5	5
0.40	2.77	778	788	5	5
0.60	2.77	772	772	5	5
0.20	1.39	799	849	5	5
0.20	5.54	758	769	5	5
0.20	8.31	739	754	4	5
0.10	1.39	803	853	5	5
0.60	1.39	786	822	5	5
0.60	8.31	726	728	4	5

Lut H klor	kalium	c-o T70	dust T70	poäng c-o	poäng dust
0.10	2.88	785	821	5	5
0.20	2.88	782	814	5	5
0.40	2.88	775	799	5	5
0.60	2.88	769	785	5	5
0.20	1.44	799	841	5	5
0.20	5.76	754	778	5	5
0.20	8.64	734	760	4	5
0.10	1.44	802	849	5	5
0.60	1.44	784	812	5	5
0.60	8.64	723	738	4	5

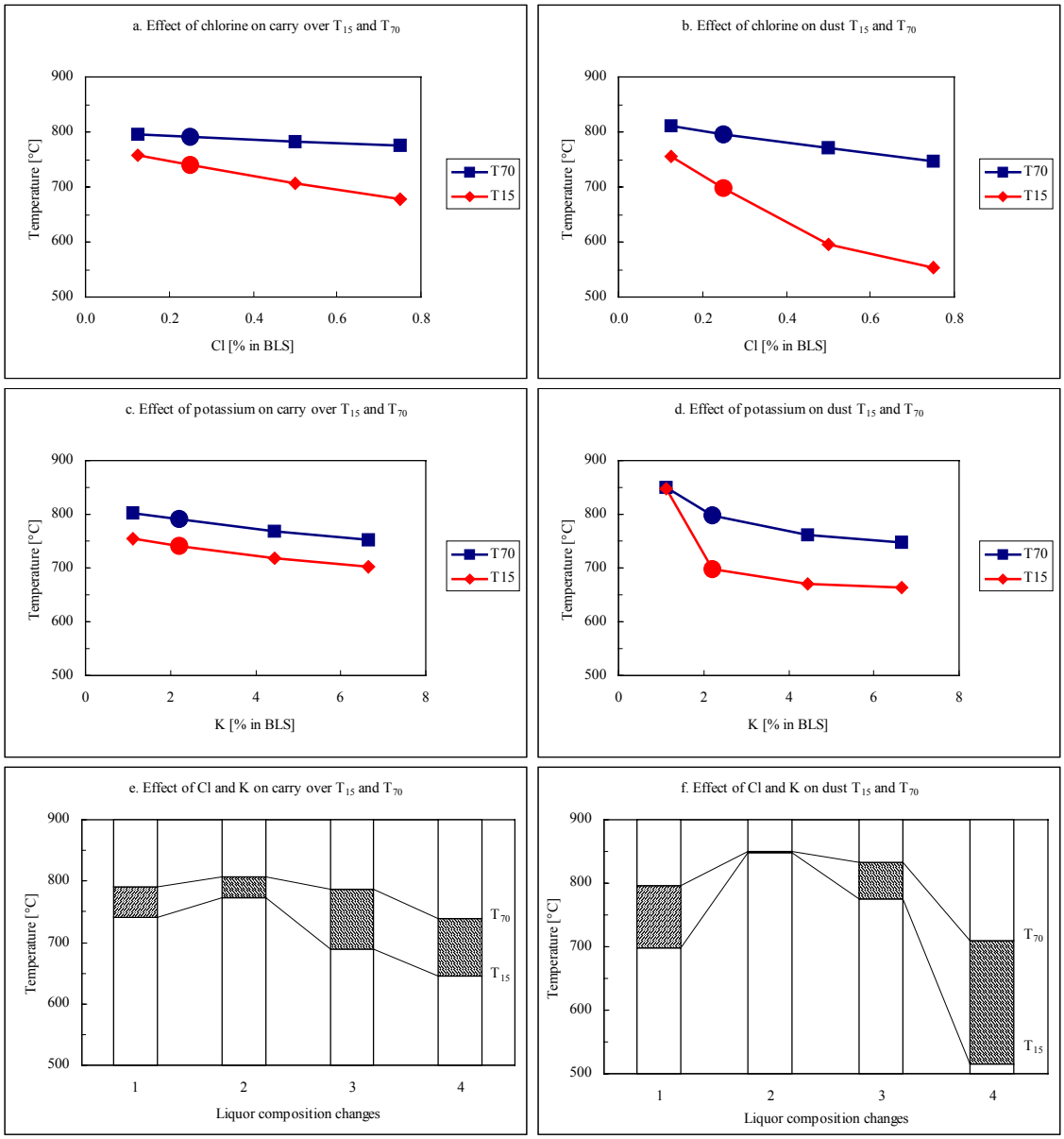
Liquor A


a. Effect of chlorine on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.5
1.0
1.5
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.5
1.0
1.5
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
T_{70}
T_{15}
original
1/2 Cl+1/2 K
3 Cl+1/2 K
3 Cl + 3 K
Liquor composition changes
f. Effect of Cl and K on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
T_{70}
T_{15}
original
1/2 Cl+1/2 K
3 Cl+1/2 K
3 Cl + 3 K
Liquor composition changes

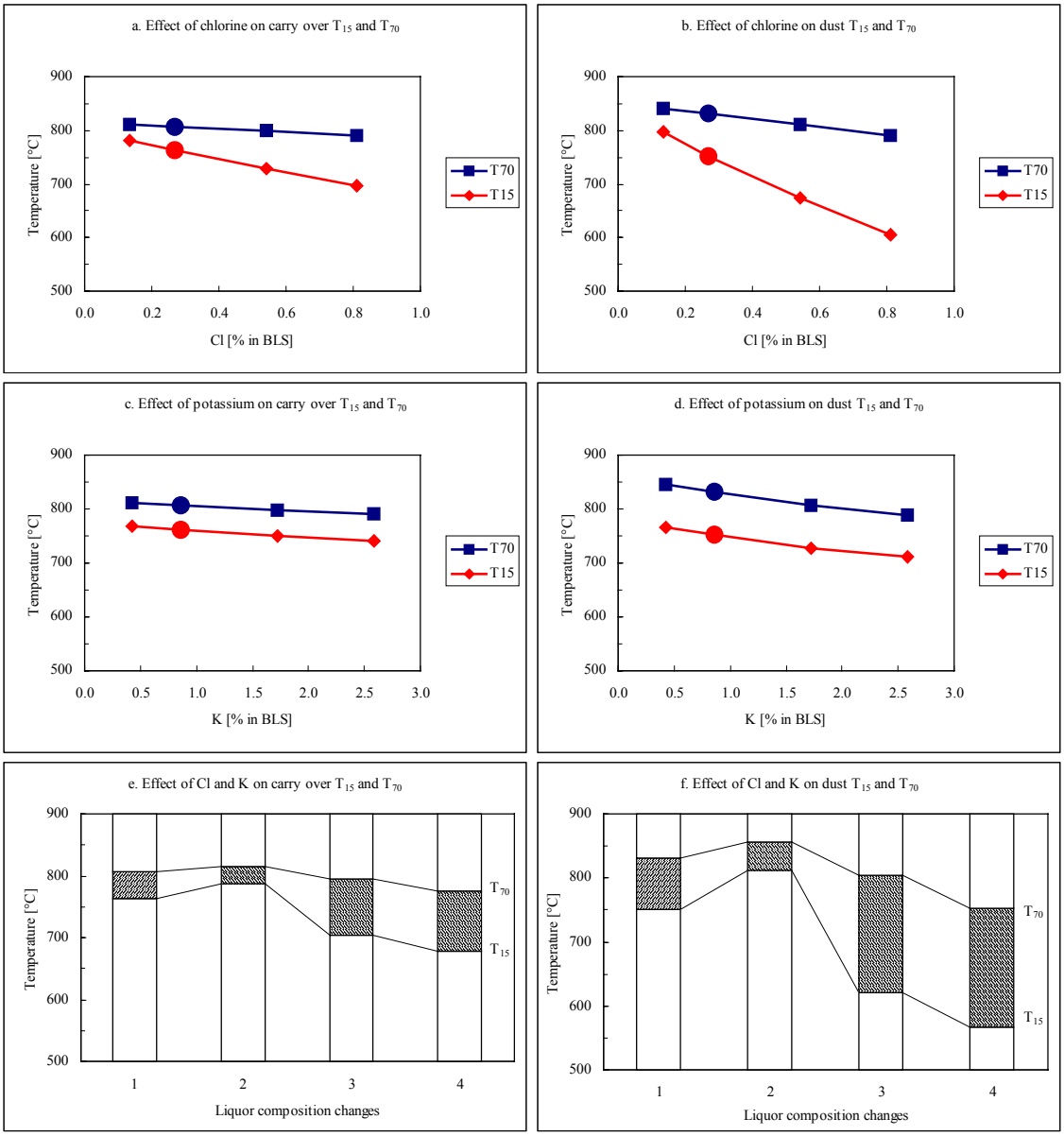
Liquor B


a. Effect of chlorine on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}
f. Effect of Cl and K on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}

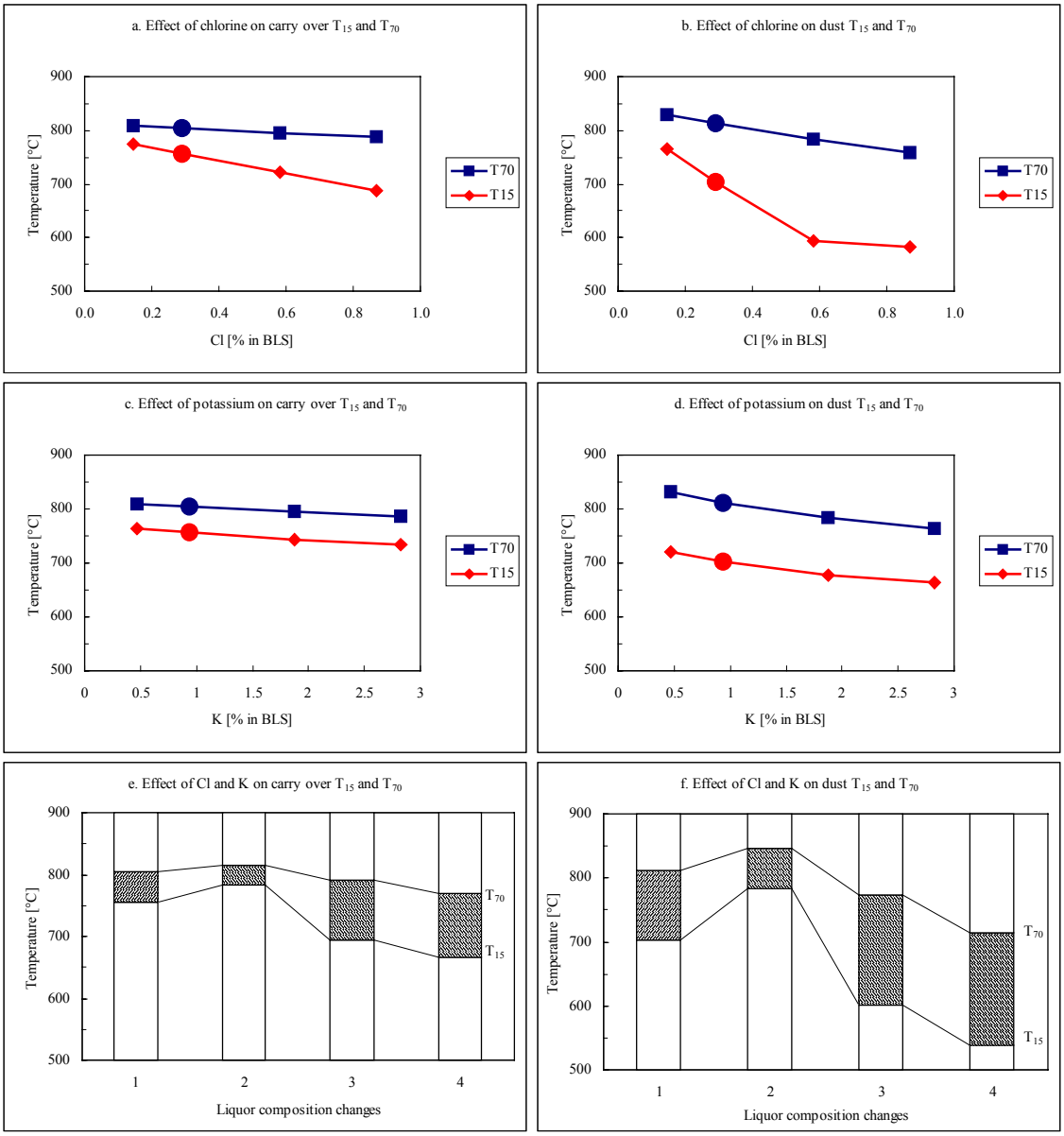
Liquor C


a. Effect of chlorine on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}
f. Effect of Cl and K on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}

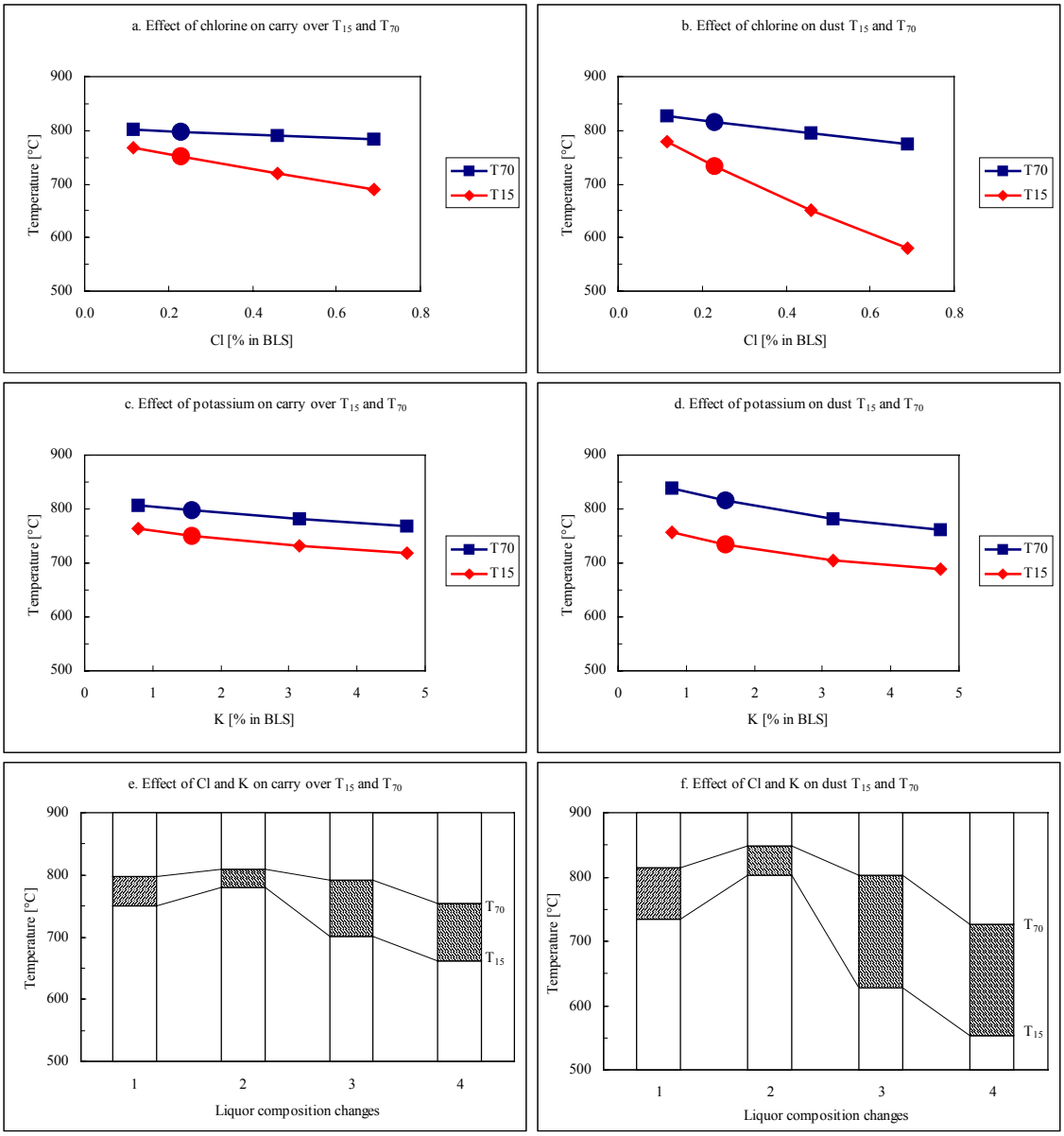
Liquor D


a. Effect of chlorine on carry over T15 and T70
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T15 and T70
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T15 and T70
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T15 and T70
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T15 and T70
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T70
T15
f. Effect of Cl and K on dust T15 and T70
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T70
T15

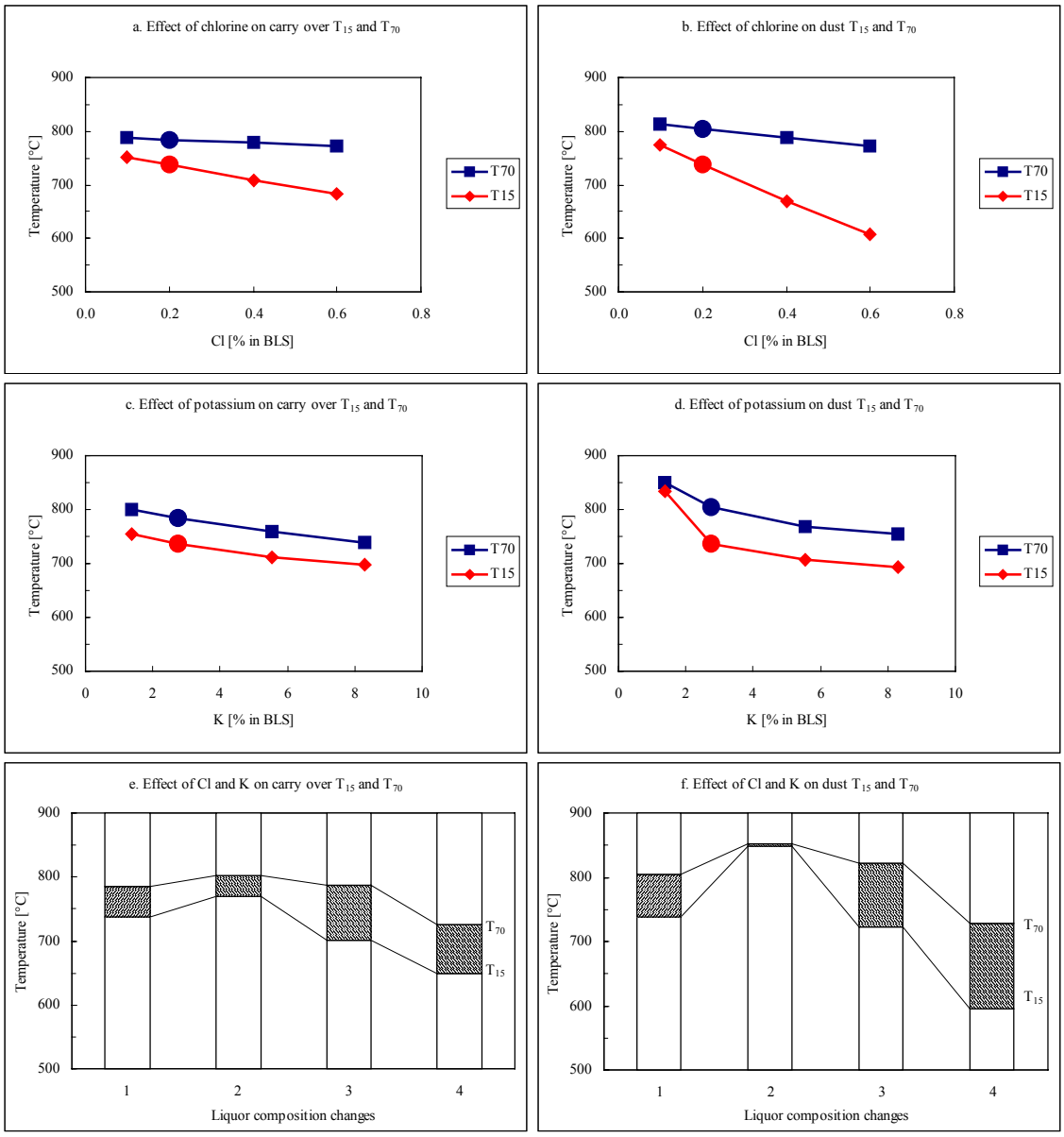
Liquor E


a. Effect of chlorine on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}
f. Effect of Cl and K on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}

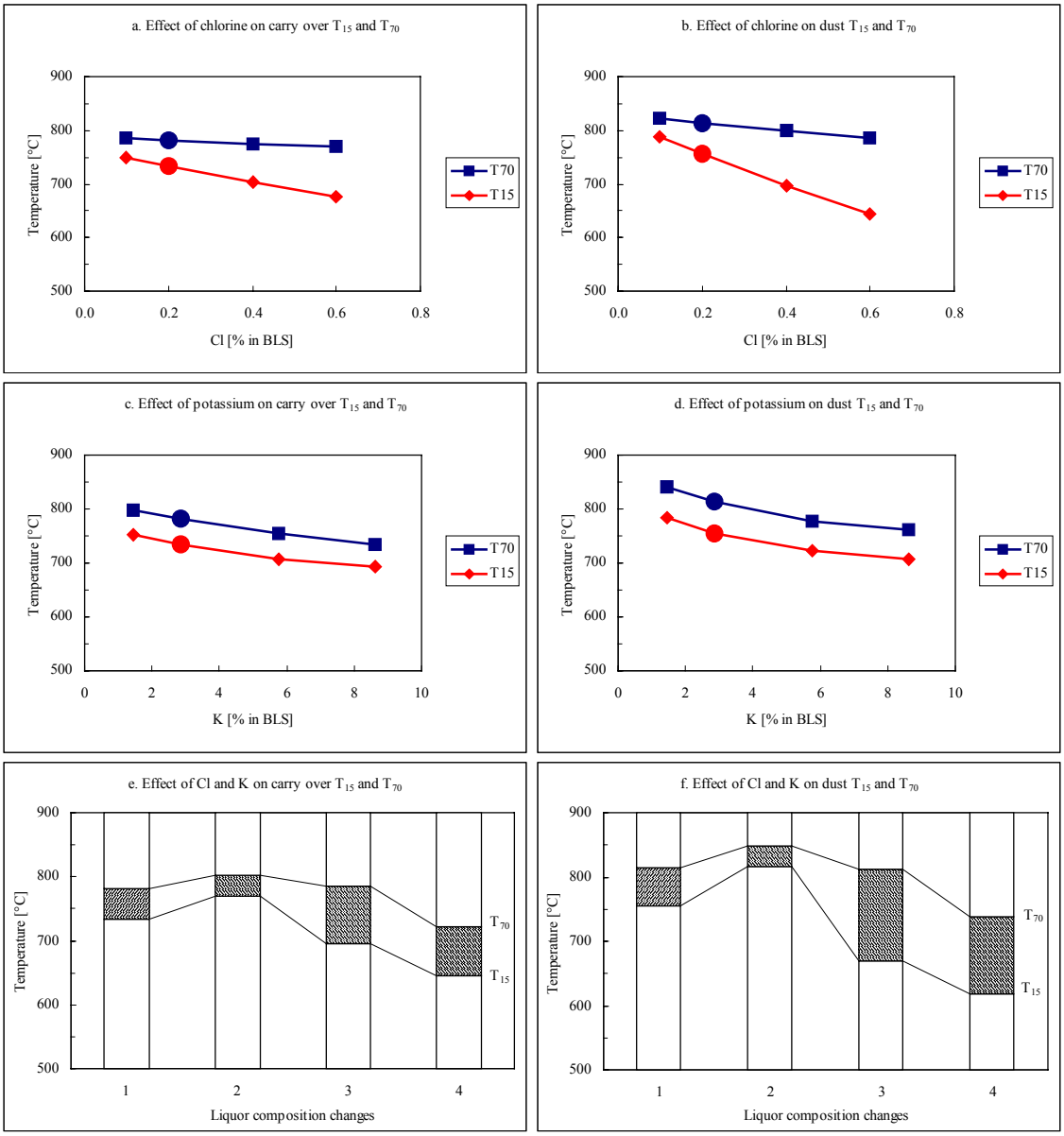
Liquor F


a. Effect of chlorine on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
1
2
3
4
5
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
1
2
3
4
5
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}
f. Effect of Cl and K on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}

Liquor G


a. Effect of chlorine on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}
f. Effect of Cl and K on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}

Liquor H


a. Effect of chlorine on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
b. Effect of chlorine on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Cl [% in BLS]
T70
T15
c. Effect of potassium on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
d. Effect of potassium on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
0
2
4
6
8
10
K [% in BLS]
T70
T15
e. Effect of Cl and K on carry over T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}
f. Effect of Cl and K on dust T_{15} and T_{70}
Temperature [°C]
900
800
700
600
500
1
2
3
4
Liquor composition changes
T_{70}
T_{15}

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrierna
- Övrig Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Energimyndighet.

VÄRMEFORSK Service AB

101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80 ● Fax 08-677 25 35
http://www.varmeforsk.se