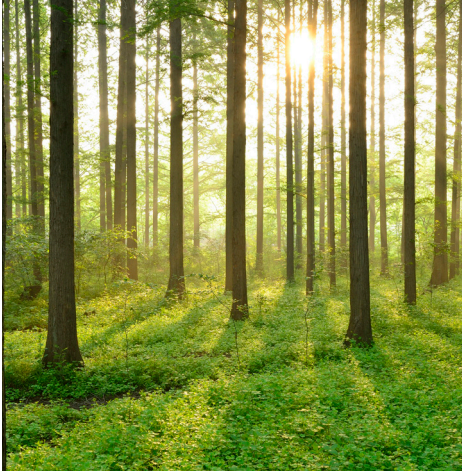
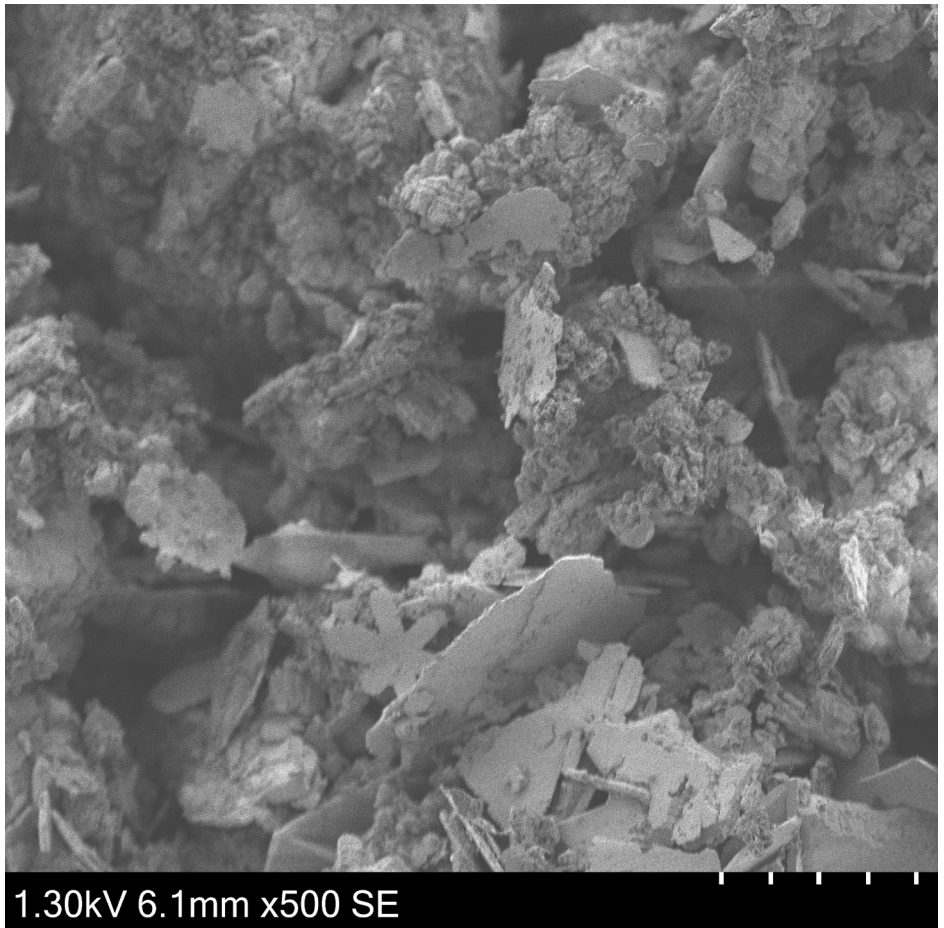


# TALLOLJANS PÅVERKAN PÅ INKRUSTERING VID SVARTLUTSINDUNSTNING

RAPPORT 2022:868



SKOGSINDUSTRIELLA  
PROGRAMMET





# TALLOLJANS PÅVERKAN PÅ INKRUSTERING VID SVARTLUTSINDUNSTNING

ERIK KARLSSON, ANNA JENSEN & PER TÖRNGREN

ISBN 978-91-7673-868-9 | © Energiforsk maj 2022

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se



## Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt KVU45121 *Effekt av tallolja på inkrustering vid svartlutsindunstning* inom Energiforsks skogsindustriella program.

Programmet handlar i första hand om energieffektivisering, att kunna nyttiggöra sidoströmmar och restvärme samt effektiv användning och återvinning av kemikalier. Projekt som genomförs inom programmet ska ge lösningar på upplevda problem på bruken och vara så generaliserbara så att flera har möjlighet att implementera forskningsresultaten inom en överskådlig tid.

Detta projekt har haft som syfte att undersöka om det är innehållet av tallolja i spjälkvätska som motverkar inkrusteringen i svartlutsindunstare.

Arbetet har genomförts av RISE med Erik Karlsson som huvudprojektledare. Projektets referensgrupp har bestått av Sten Valeur (Holmen), Mikael Forssén (BillerudKorsnäs), Mats Lundberg (BillerudKorsnäs) och Jonas Wetterling (Södra).

Forskningen har möjliggjorts ekonomiskt genom medel från ÅForsk, Valmet samt dessa bruk:

Ahlstrom-Munksjö Aspa  
 Billerud Korsnäs, Frövi  
 Billerud Korsnäs Gävle  
 Billerud Korsnäs Gruvön  
 Billerud Korsnäs Karlsborg  
 Billerud Korsnäs Skärblacka  
 Holmen Iggesund  
 Metsä Board, Husum  
 SCA Munksund  
 SCA Obbola  
 SCA Östrand  
 Södra Cell Mönsterås  
 Södra Cell Mörrum  
 Södra Cell Värö

Samtliga har representanter i programstyrelsen.

Helena Sellerholm  
 Programansvarig  
 Termisk energiomvandling, Energiforsk AB

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet.

## Sammanfattning

Vid indunstning av svartlut på ett sulfatmassabruk är det vanligt att inkruster, dvs. utfällningar på värmeytorna, försämrar kapaciteten och stör driften. Utfällningar av dubbelsalter av natrium, karbonat och sulfat är de vanligaste inkrusterna och de kan bildas snabbt och i stor omfattning på grund av att svartluten innehåller höga halter av dessa joner. Lösligheten för dessa salter passeras vid omkring 50% torrhalt så det är främst i effekt 1 man får problem. Dock har många bruk erfarit att inkrusteringen minskar när spjälkvätska, restsyra från talloljekokeriet, tillsätts i anslutning till effekt 1. Denna studie ville därför studera vad som orsakar minskningen genom att undersöka hypotesen att det är rester av tallolja i spjälkvätskan som har en inhiberande effekt.

Studien genomfördes i form av indunstningsexperiment i labbskala. Svartlut indunstades då vid atmosfärstryck (ca 110–120°C beroende på torrhalt och kokpunktsförhöjning) med och utan tillsats av tallolja och spjälkvätska för att undersöka om kristallisationen av Na-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-salterna påverkas av tillsatserna. I studien användes spjälkvätska från HDS-processen som genererar två fraktioner, en bottenfraktion som främst innehåller restsyra (löst Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> och mindre mängde utfälld CaSO<sub>4</sub>) samt en ligninfraktion som förutom restsyra innehåller utfällt lignin, där ligninet har förmågan att skapa en emulsion som gör talloljan svår att separera och därmed stannar kvar i spjälkvätskan. För försöken bereddes en representativ modellspjälkvätska av de två fraktionerna och för att jämförelsen skulle bli relevant renades den också från tallolja. Enbart bottenfraktion av spjälkvätska testades också. Kristallisationen studerades genom att mäta mängd och sammansättning på bulkkristaller och inkruster, det senare i form av utfällningar på reaktorkärlets värmda väggar.

Först genomfördes fem experiment med ren svartlut men då det bara bildades bulkkristaller men inte några inkruster alls togs beslutet att istället använda dopad svartlut där extra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> och Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tillsats för att accelerera kristallisationen. Då bildades både bulkkristaller och inkruster och totalt åtta indunstningsexperiment genomfördes. I alla experiment med tillsatser (tallolja, modellspjälkvätska och bottenfraktion) var det signifikant mer bulkkristaller jämfört med referensen, vilket tyder på att mindre salter fällt ut i form av inkruster. Resultaten visade också att tillsatserna verkade kunna försvåra nukleering (dvs spontant bildande av nya kristaller i en övermättad lösning som inte innehåller kristaller från början) på ytor, vilket observerades på provtagningsfiltrets yta och indikerar att initieringen av inkruster kan fördröjas. Detta stämmer med observationerna i industrin, men minskad inkruster gick inte att kvantitativt påvisa i försöken, men indikationer fanns på att det var mer utfällningar på omröraren i referensförsöket. Dessutom observerades fler större kristaller i botten av reaktorn vid inspektion efter referensförsöket så att sedimentation kan var en delförklaring till minskad mängd bulkkristaller i referensfallet.

Från svepelektronmikroskopbilder (SEM) gick det att konstatera att alla tillsatserna påverkade bulkkristallernas form då det fanns en betydande del flata kristaller vilka inte sågs i referensförsöken. Elektronmikroskopet gav också (med EDS detektor) atomsammansättningen och då konstaterades det att andelen  $\text{CO}_3$  i bulkkristaller och inkruster var lägre vid tillsats av spjälkvätska, vilket troligen berodde på dess höga halter av  $\text{SO}_4$ . Analys med pulverröntgendiffraktion (XRPD) visade att både bulkkristaller och inkruster innehöll kristaller av  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i samtliga prover, men att tillsats av tallolja troligen gav  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  mer rikt på  $\text{CO}_3$ . Försöken från tillsats med modellspjälkvätska och bottenfraktion gav i princip identiska kristaller i inkruster och bulk, och resultaten var mycket lika i allmänhet vilket tyder på att det utfällda ligninet i ligninfraktionen inte har någon effekt på kristallisationen. Slutligen konstaterades det också att inkruster från tillsats av tallolja var kletigare och därmed hade andra mekaniska egenskaper, vilket kan påverka hur de fastnar respektive lossnar från värmeytorna.

Slutsatsen från denna studie blev att alla de studerade tillsatserna påverkade kristallisationsförloppet på likartat sätt bland annat genom fler bulkkristaller med delvis annan struktur. Samtidigt gick det inte att direkt påvisa en förändrad mängd utfällningar på värmeytan (inkruster), men tillsatserna försvårade ändå kristallisationen på ytor. Det gick därför inte att direkt avslå eller fastslå den ursprungliga hypotesen att det är tallolja som orsakar den inkrusthämmande effekten, men det kan fortfarande vara möjligt om endast små mängder behövs. Lignin eller  $\text{SO}_4$  bör inte vara aktiva komponenter eftersom de inte finns i tallolja.

## Nyckelord

Svartlut, indunstning, inkruster, tallolja, spjälkvätska



## English summary

When evaporating black liquor in a kraft pulp mill, it is common that scaling, i.e. precipitation on the heating surfaces, decreases capacity and disturbs operation. Precipitates of double salts of sodium, carbonate and sulphate are the most common types of scaling, and they can rapidly form large amounts of scales due to the fact that the black liquor contains high levels of these ions. The solubility of these salts is passed at around 50% dry solids content (DS), so it is mainly effect 1 that is affected. However, many mills have experienced that the scaling reduced when tall oil brine, the residual acid from the tall oil plant, is added in connection to effect 1. This study therefore wanted to investigate what causes the reduction by experimentally investigating the hypothesis that it is residual tall oil in the brine that has an inhibiting effect.

### Technical background

Samples were taking from a kraft pulp mill with two lines, one processing softwood and the other one hardwood. The evaporation also had two lines, but since the intermediate liquor tank is common, it is the same black liquor in both lines after that (i.e. at higher DS). In the newer line, the scaling of  $\text{Na-CO}_3\text{-SO}_4$  salts in effect 1C, which has a TS of 55-60%, is high with washing frequencies up to 5-6 times per week when the tall oil brine is not mixed into the liquor between effect 1 and 2. It is interesting that the old line does not experience the same problem with scaling in effect 1 in the absence of brine, even though they are quite similar. The difference between the lines is that the new line has three stages in effect 1 (ABC) while the old one only has two (AB) to reach the final dry content of 75%, which gives a different DS profile in the effects.

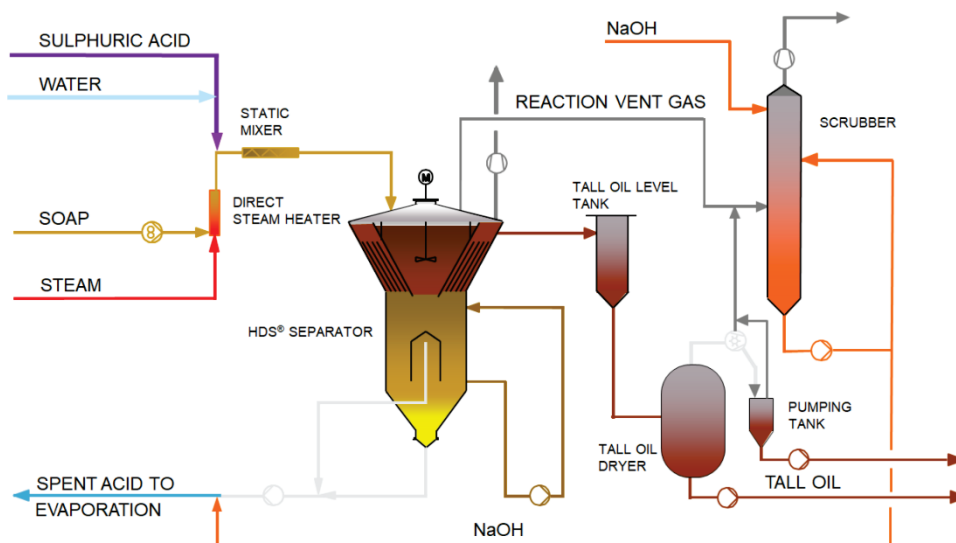


Figure 1. General process diagram of the HDS process used to produce tall oil (image from Afry).



The mill used the process called HDS (hydrodynamic separator) from Afry to process the tall oil. Here two streams of tall oil brine are produced: a bottom fraction which mainly contains residual acid (dissolved  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and a smaller amount of precipitated  $\text{CaSO}_4$ ) and a lignin fraction which in addition to residual acid contains precipitated lignin, where the lignin creates an emulsion which makes the remaining tall oil difficult to separate and thus remain in the brine.

## Experimental

The study was conducted in the form of evaporation experiments on a lab-scale. Black liquor was then evaporated in a 3.5 l reactor from Parr Instruments at atmospheric pressure (approx. 110-120°C depending on DS and boiling point rise) with and without the addition of tall oil and brine to examine whether the crystallization of the  $\text{Na-CO}_3\text{-SO}_4$  salts was affected by the additives. For the experiments, a representative model brine was prepared by the lignin and bottom fractions, and in order for the comparison to be relevant, it was also purified from tall oil using the following method. The bottom fraction contained less than 1% by weight of tall oil, while the lignin fraction consisted of as much as 32% by weight of tall oil. As a large proportion of the tall oil rose to the surface after the sampling, the first step was the removal of the top (black) tall oil with vacuum suction from both the bottom fraction and the lignin fraction (Figure 2). Thereafter, the lower acid phase of the lignin fraction could be removed in a separatory funnel, while the remaining emulsion of lignin, tall oil and acid phase could be broken (phase separated) and additional tall oil removed by heating to 60°C and centrifuging, which was repeated 3 times. This method allowed more than 95% of the tall oil in the original lignin fraction sample to be separated without the use of solvents or other additives.

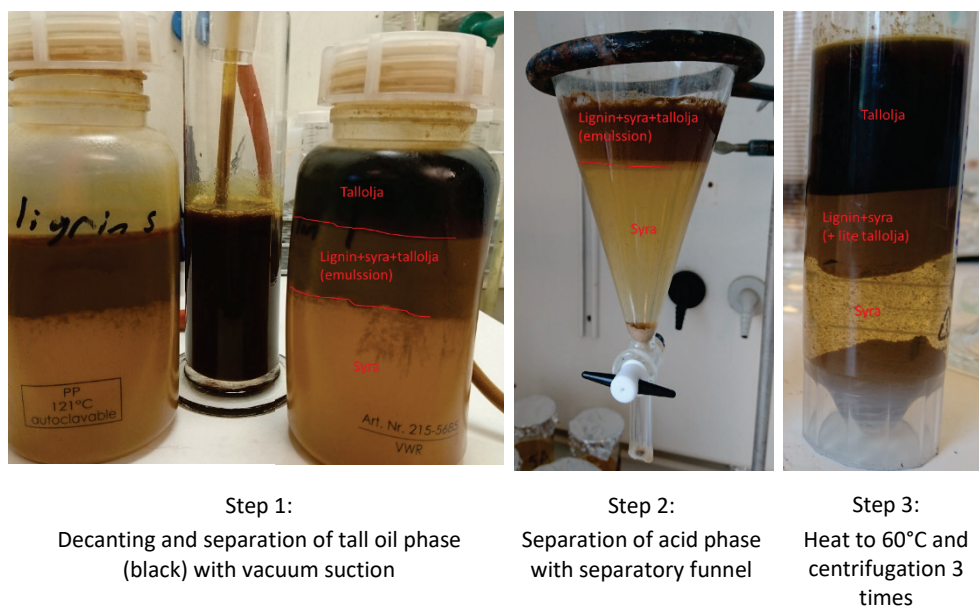


Figure 2. The method used to separate tall oil from brine, which resulted in over 95% of the tall oil being removed from the original sample.

In addition to the prepared model brine, solely bottom fraction of brine (where the tall oil had been removed) was also tested in the experiments. The crystallization was studied by measuring the amount and composition of bulk crystals and scales, the latter in the form of precipitates on the heated walls of the reactor vessel. As the pH of the brine were not adjusted at the mill, this was not done before the experiments.

## Results

First, five experiments were performed with pure black liquor, but as no precipitates were formed at all, the decision was made to use doped black liquor instead, with addition of extra  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  to accelerate the crystallization. Scales were then formed and a total of eight evaporation experiments were performed (Figure 3). In all experiments with additives (tall oil, model brine and bottom fraction) there were significantly more bulk crystals compared to the reference, which indicates that less salts precipitated in the form of scales.

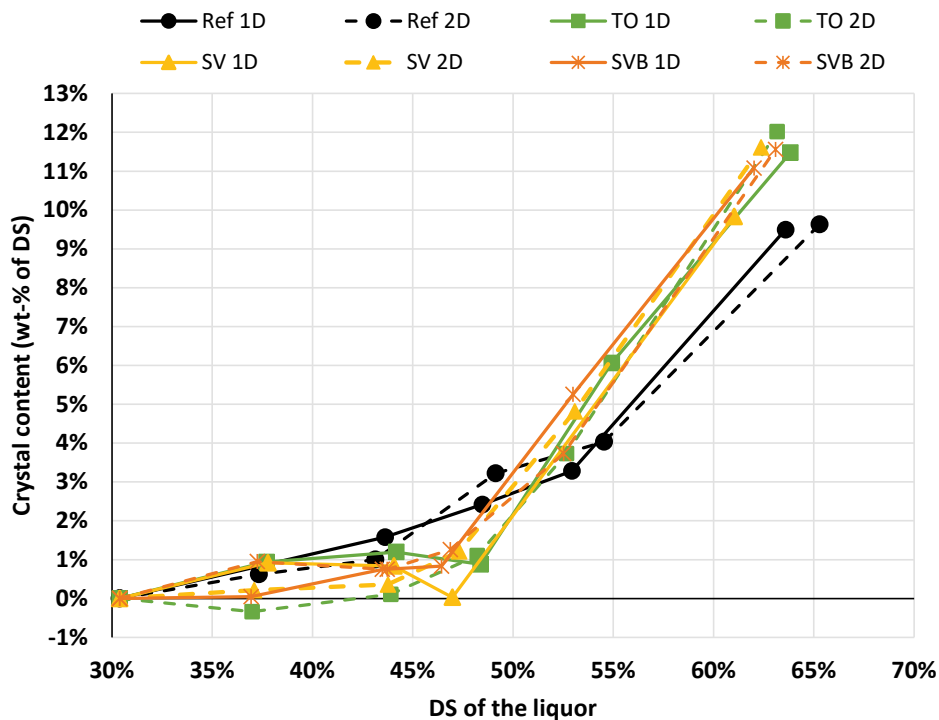
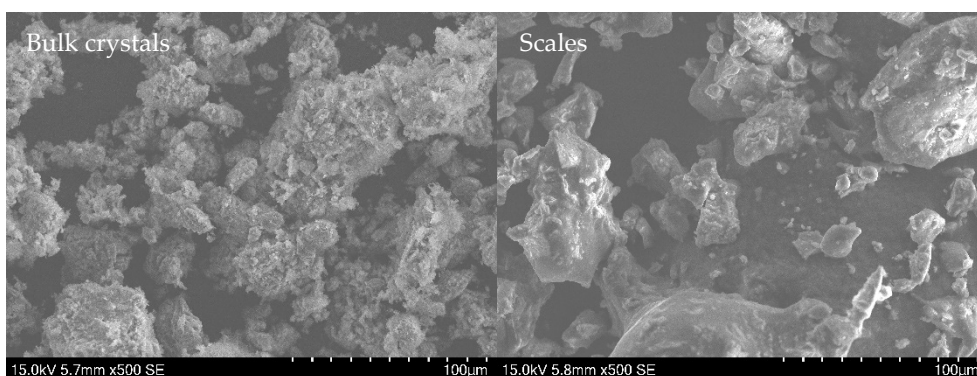


Figure 3. Crystal contents in the experiments with doped (D) black liquor for reference experiments (Ref) and with the addition of tall oil (TO), model brine (SV) and brine in the form of pure bottom fraction (SVB) from HDS.

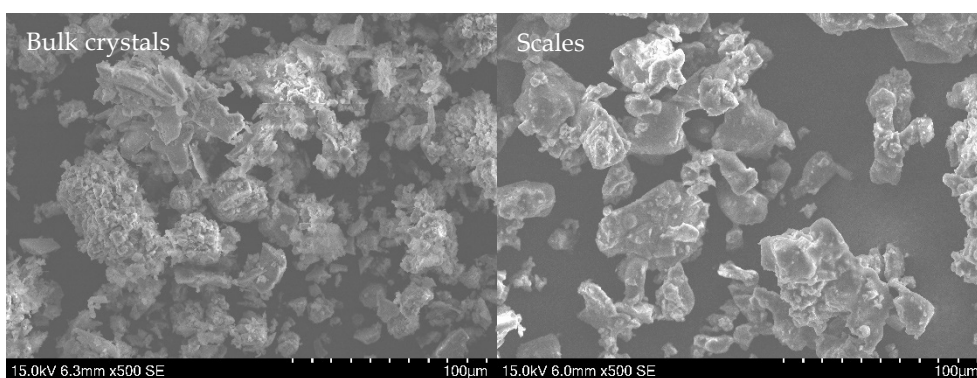
The results also showed that the additives seemed to be able to impede nucleation (i.e. spontaneous formation of new crystals in a supersaturated solution not containing crystals from the beginning) on surfaces, which was observed on the sampling filter at 45-50% DS: the higher content of crystals measured for the reference at this DS (Figure 3) is not bulk crystals but crystallization at the filter. This indicates that the initiation of scaling can be delayed by the additives, which is

in line with the observations in the industry, but reduced scaling could not be quantitatively proven by weighting of the reactor vessel after the experiments, however there were indications that there were more precipitates on the stirrer in the reference experiment. In addition, more larger crystals were observed at the bottom of the reactor during inspection after the reference experiment, indicating that sedimentation may be a partial explanation for the reduced amount of bulk crystals in the reference experiments.

With scanning electron microscopy (SEM) the structure of the crystals in the scales and bulk crystal samples could be studied (Figures 4-7). An important observation from the analysis was that in all experiments with additive, the samples of bulk crystals contained flat particles, "flakes", around 10 - 50  $\mu\text{m}$  wide and only around 1 - 5  $\mu\text{m}$  thick. This means either that the crystallization had taken place in only two dimensions due to inhibition or that the crystallization took place on a surface and pieces then detached. However, these particles were missing in the reference experiments, which indicates that the crystallization behaviour changes with the additives.

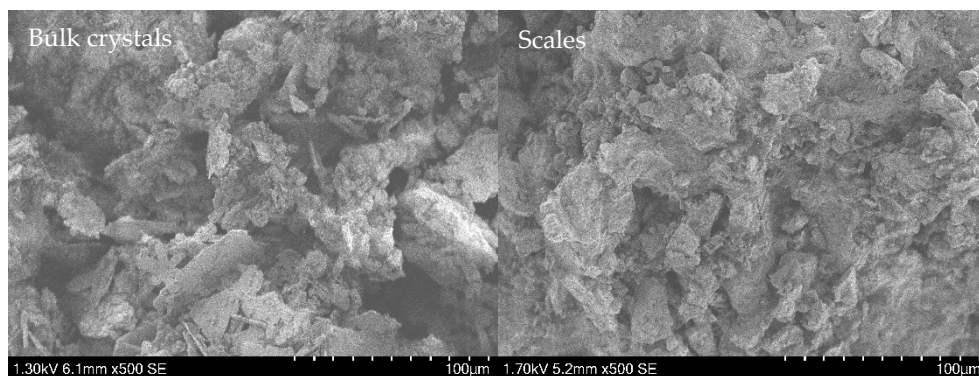


**Figure 4.** Images from electron microscope (SEM) in low vacuum without gold coating of free bulk crystals (from filter cake when filtering samples) and scales (from reactor wall) for reference experiments (Ref).

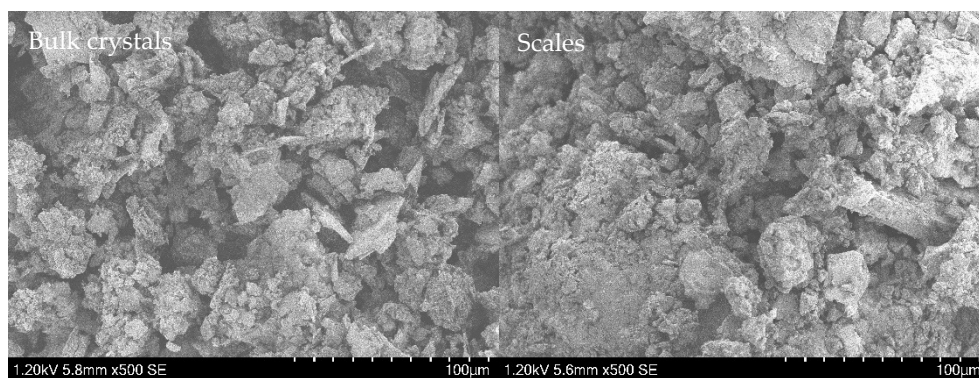


**Figure 5.** Images from electron microscope (SEM) in low vacuum without gold coating of free bulk crystals (from filter cake when filtering samples) and scales (from reactor wall) for experiments with addition of model brine (SV).





**Figure 6. Images from electron microscope (SEM) in high vacuum with gold coating of free bulk crystals (from filter cake when filtering samples) scales (from reactor wall) for experiments with addition of brine in the form of pure bottom fraction (SVB).**



**Figure 7. Images from electron microscope (SEM) in high vacuum with gold coating on of bulk crystals (from filter cake when filtering samples) and scales (from reactor wall) for experiments with the addition of tall oil (TO).**

The electron microscope also gave (with EDS detector) the atomic composition and then it was found that the proportion of  $\text{CO}_3$  in bulk crystals and scales was lower when adding brine, which was probably due to its high levels of  $\text{SO}_4$ . Analysis by powder X-ray diffraction (XRPD) showed that both bulk crystals and scales contained a mixture of  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in all samples, but that the addition of tall oil probably made the mixed crystal richer in  $\text{CO}_3$ . The experiments from addition with model brine and bottom fraction gave essentially identical crystals in scales and bulk, and the results were very similar in general. Finally, it was also found that scales from the addition of tall oil were stickier and thus had other mechanical properties, which can affect how they attach or detach from the heating surfaces.

## Conclusion

The conclusion from this study was that all the studied additives affected the crystallization process similarly through more bulk crystals with partly different structure. Even though it was not possible to directly detect a change of the scaling, the additives inhibited surface crystallisation. It was not possible to clearly reject or establish the original hypothesis that it is tall oil that causes the scaling inhibiting effect, but it can still be possible if only low levels are needed in the brine. Lignin or  $\text{SO}_4$  should not, however, be active components as they are not present in tall oil.



## Innehåll

<b>1</b>	<b>Inledning</b>	<b>13</b>
1.1	Syfte	13
1.2	Mål	14
<b>2</b>	<b>Teknisk bakgrund</b>	<b>15</b>
2.1	Deltagande massabruk	15
2.2	Inkrusterings i svartlutsindunstare	15
2.3	Beredning av tallolja	16
<b>3</b>	<b>Experimentellt genomförande</b>	<b>19</b>
3.1	Provuttag	19
3.2	Separation av tallolja från spjälkvätskan och beredning av ett representativt prov	20
3.3	Kemiska analyser av svartlut och tillsatser	21
3.4	Indunstningsexperiment	22
	3.4.1 Provberedning och analys av bulkkrystaller och inkruster	24
<b>4</b>	<b>Resultat och diskussion</b>	<b>25</b>
4.1	Försök med ren svartlut	25
4.2	Försök med dopad svartlut	25
4.3	Karaktärisering av bulkkrystaller och inkruster	29
	4.3.1 Svepelektronmikroskopi (SEM)	29
	4.3.2 Pulverröntgendiffraktion (XRPD)	33
4.4	Sammanfattande diskussion	33
<b>5</b>	<b>Slutsatser</b>	<b>38</b>
5.1	Fortsatt forskning	38
	5.1.1 Metodutveckling	38
	5.1.2 Kristallisationens inverkan av tillsatser	39
<b>6</b>	<b>Referenslista</b>	<b>40</b>
<b>Bilaga A:</b>	<b>Detaljerade resultat från Pulverröntgendiffraktion (XRPD)</b>	<b>42</b>

# 1 Inledning

Efter att veden har kokats och pappersmassan separerats återstår vad som kallas svartlut, en vattenlösning bestående av förbrukade kokkemikalier och utlösta vedämnen, exempelvis lignin. I brukets återvinningscykel regenereras kokkemikalierna i svartluten och energin tas till vara genom att generera el, processånga och värme. Första steget i återvinningscykeln är indunstningsanläggningen där svartluten koncentreras upp så mycket som möjligt så den kan förbrännas på ett effektivt sätt i sodapannan. Indunstning av svartlut är det mest energikrävande processteget på ett sulfatmassabruk, och för att spara ånga delar man upp indunstningen i flera steg eller effekter där energin i primärången då kan återanvändas i nästa steg genom att sänka tryck och temperatur.

Från indunstningen genereras flera sidoströmmar som kan omvandlas till värdefulla biprodukter, vilket är en stark trend idag. Exempelvis har man börjat producera biometanol och svavelsyra från kondensat respektive icke kondenserbara gaser. För bruk som processar barrved får man såpa som länge använts för att producera tallolja, vilken idag är mycket eftertraktad för produktion av biodiesel. Det finns därför både ekonomiska och miljömässiga drivkrafter att maximera produktionen av dessa biprodukter. För just tallolja är det viktigt med god såpavskiljning och högt utbyte i talloljekokeriet. Försämrat utbyte gör att restsyran från talloljekokeriet, ofta kallad spjälkvätska, som normalt återförs till indunstningen, kan innehålla betydande mängder tallolja. Då tallolja i alkalisk miljö återbildas till såpa är det viktigt hur spjälkvätskan återförs till indunstningen eftersom totala utbytet kan förbättras om den tillförs innan såpavskiljningen, dvs till blandluten (Isaksson 2017).

Svartlut innehåller olika salter som börjar fällas ut när koncentrationen ökas i indunstningen. Detta är en utmaning då det är vanligt att det blir utfällningar på indunstningseffekternas värmeytor, inkruster som de brukar kallas, vilket försämrar kapaciteten och stör driften. Den vanligaste typen av inkruster är dubbelsalter av natrium, karbonat och sulfat ( $\text{Na-CO}_3\text{-SO}_4$ -salter), vilket helt enkelt beror på att det är höga koncentrationer av dessa joner. Deras löslighet passeras vid ca 50% torrhalt (TS), och på grund av de höga koncentrationerna kan inkrusteringen vara mycket snabb och i värsta fall ge stora driftstörningar inom en timme (Karlsson 2020). Fördelen med de nämnda inkrusterna är att de är lösliga och moderna indunstningsystem är designade för att regelbundet tvätta bort dem med kondensat eller tunnlut. Många bruk har dock sett att restsyran från talloljekokeriet, ofta kallad spjälkvätska, kan minska inkrusteringen av de nämnda salterna om den tillförs till effekterna med högre koncentration nära där inkrusterna uppstår (i anslutning till effekt 1). Detta har även visats i pilotskala (Karlsson & Åkesjö 2021).

## 1.1 SYFTE

Detta projekt initierades för att studera vilken komponent i spjälkvätskan som har den inhiberande effekt på inkrusteringen som observerats i industrin. Hypotesen



är att det är kvarvarande tallolja som är den aktiva komponenten och därför har detta studerats experimentellt med resterande komponenter i spjälkvätskan som referens. Studien tar också avstamp i konflikten som kan uppstå med var spjälkvätskan ska återföras, dvs till blandluten för att maximera talloljeproduktionen eller till effekt 1 för att minimera inkrusteringen. Det blir då ännu viktigare att veta om det är just talloljan som är aktiv komponent för inhiberingen av inkrusterings så att så att hela systemet kan optimeras.

## 1.2 MÅL

Avgöra om det är rester av tallolja som gör att spjälkvätska kan motverka inkrusteringen.

## 2 Teknisk bakgrund

### 2.1 DELTAGANDE MASSABRUK

Holmen Iggesund har deltagit i studien och levererat prover, vilket är ett sulfatmassabruk med två linjer, en för löv och en för barr. Indunstningen har också två linjer men då cisternparken är gemensam är det samma svartlut i båda linjerna. I den nyare linjen märker man en markant ökning av inkrustering av Na-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-salter i effekt 1C, som har en TS på 55-60%, med tvättfrekvenser upp mot 5-6 gånger per vecka när spjälkvätskan inte blandas in i luten mellan effekt 1 och 2. Det är intressant att den gamla linjen inte upplever samma problem med inkrustering i effekt 1 vid avsaknad av spjälkvätska, trots att det är samma typ av indunstningsapparater (lameller). Skillnaden mellan linjerna är att den nya linjen har tre steg i effekt 1 (ABC) medan den gamla bara har två (AB) för att nå till den slutliga torrhalten på 75%, vilket ger en annan torrhaltsprofil i effekterna. Den gamla linjen har också en extra bufferttank (mellantjocklutcistern) mellan effekt 1 och 2 men detta är innan spjälkvätskan tillförs så borde inte spela någon roll.

Även om bruket ser en tydlig ökning av inkrusteringen när spjälkvätskan tillförs till blandluten (istället för innan effekt 1), väljer de ändå denna position då de får betydligt mindre förluster av tallolja eftersom den kvarvarande talloljan i spjälkvätskan då kan avskiljas igen i avsåpningen. Spjälkvätskans pH-justeras inte innan den återförs till svartluten, vilket ofta rekommenderas för att inte påverka svartluten (ex. fälla ut lignin), men de har inte sett några problem med detta.

### 2.2 INKRUSTERING I SVARTLUTSINDUNSTARE

Flera olika komponenter i svartluten (fibrer, lignin, Ca, Si, Na, K, S) har rapporterats i olika grad orsaka inkruster. Detta arbete fokuserar på den länge studerade inkrusteringen orsakad av Na-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> systemet och diskuterar inte de andra inkrusternas bildningsmekanismer. Mycket av den grundläggande förståelsen för systemet Na-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> under de förhållanden som råder vid svartlutsindunstning utvecklades vid tidigare Institute of Paper Science and Technology (IPST) i USA (Frederick et al 2004). Då upptäckte man till exempel att en ny typ av kristall, kallad dikarbonat, bildades vid hög andel karbonat och att denna hade en tendens att bilda mer inkruster jämfört med burkeit som annars bildas. Dock upptäcktes det också att svartlutar verkar vara mer komplicerade och avvika från rena saltlösningar som man i huvudsak studerat. Exempelvis har det pratats om att det finns ytterligare kristalltyper när kristallisationen sker från svartlut (DeMartini och Frederick 2008). Senare studie vid dåvarande RISE Innventia fastslog att den rådande teorin om vilka kristalltyper som bildas och att det styrs av förhållandet mellan karbonat och sulfat är otillräcklig och inte alltid stämmer (Bialik et al. 2017). Senaste forskningen vid Chalmers tekniska högskola visar också att den etablerade teorin inte alltid gäller och att det troligen finns ytterligare okända egenskaper i svartluten som påverkar hur Na-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-systemet beter sig (Karlsson & Åkesjö 2021). Exempelvis visade sig summan av halterna för CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> och SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i svartluten spela större roll för inkrusteringen än förhållandet dem emellan.

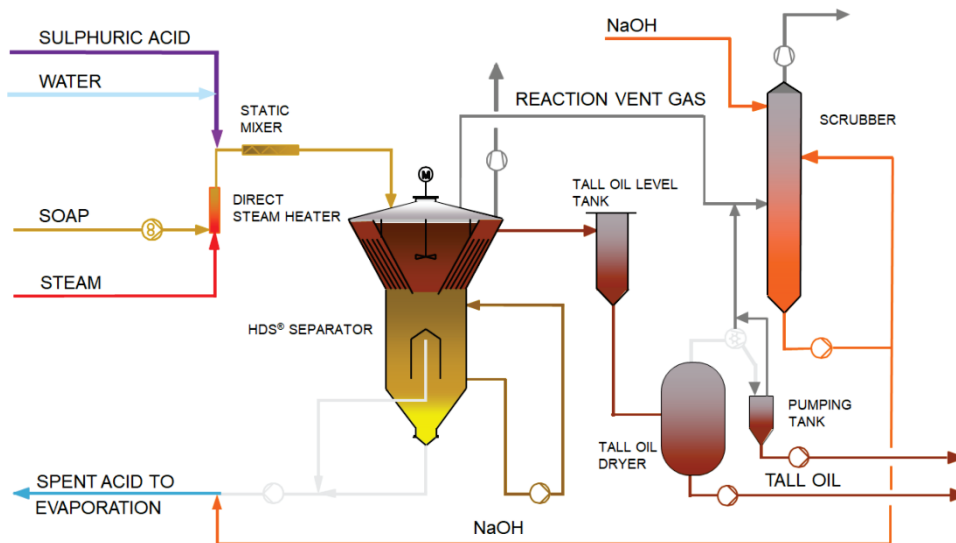
Traditionellt sett har den rådande föreställningen varit att såpa i svartluten ökar risken för inkrustering av de nämnda natriumsalterna. Det finns också ett par äldre studier som pekar på detta, framför allt några studier som fann såpa i inkrustprover (ex Lamy 1979) och då drog slutsatsen att såpa är negativt, men också en pilotstudie av Uloth & Wong (1986). Å andra sidan visade Grace (1977) att det kunde finnas positiva effekter av såpa (dvs att inkrusteringen minskar). Dock avser dessa studier stigfilmsindunstare medan man idag främst har fallfilmsindunstare.

I studien från Chalmers visades det i pilotskala att både såpa och alkaliserad spjälkvätska kan minska inkrusteringen under vissa förhållanden. Vidare jämfördes två olika alkaliserade fraktioner av spjälkvätska från ett centrifugbaserat talloljekokeri, syrafas och fastfas (skottfas från rengöring av centrifug), och då visade det sig att det var fastfasen som innehöll de aktiva komponenterna. Resultaten pekade åt att det är fett- eller hartssyror som är de aktiva komponenterna. Denna teori stöds också av labbförsök med saltlösningar vid University of Toronto, som fann att abietinsyra och oljesyra i låga koncentrationer kunde motverka inkrusteringen (Nwaeri & DeMartini 2021, baserat på Nwaeri 2021). Intressant nog visade dock pilotförsöken på Chalmers att inkrusteringen ökade vid tillsats av spjälkvätska till saltlösningar, och den möjliga förklaring som fanns var att det var för låga koncentrationer av aktiv substans. Resultaten är alltså motsägelsefulla och tyder på komplexa interaktioner mellan aktiva komponenter och kristallisationsprocessen, och frågan är då hur representativa saltlösningar är. Därför är det viktigt att vidare studera vad som händer i system med svartlut.

### 2.3 BEREDNING AV TALLOLJA

Extraktivämnena i råsåpan består av förtvålade fett- och hartssyror, främst i form av natriumtvålar men även en mindre del kalciumtvålar, samt oförtvålade neutralämnen. Tallolja tillverkas från såpa genom surgörning med svavelsyra. Då protoneras extraktivämnena och lösligheten sjunker så att en separat oljefas kan separeras från en vattenfas bestående av förbrukad svavelsyra vilken kallas spjälkvätska. Då råsåpan innehåller ungefär hälften svartlut innehåller spjälkvätskan en mängd olika komponenter förutom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , exempelvis faller lignin ut som en egen fraktion (Dogaris et al.2019).

Det finns flera olika processlösningar för att bereda talloljan, då det kan ske både satsvis och kontinuerligt (Aro & Fatehi 2017). För kontinuerliga talloljekokerier blandas såpa, ånga (för att värma) svavelsyra och eventuellt vatten i en enkel liten rörformad reaktor då själva reaktionen går relativt snabbt, och förs sedan direkt till en separator. De två vanligaste lösningarna är att antingen använda centrifug eller gravitation för att separera talloljan. Lösningen med centrifug (diskstackscentrifug) ger en hög separationsgrad men samtidigt högre underhållsbehov. Afry säljer en processlösning som kallas HDS (hydrodynamic separator), vilken har ett specialdesignat separationskärl som kan ses i Figur 1. Eftersom proverna som använts i denna studie kommer från en HDS beskrivs processen lite närmare.



Figur 1. Översiktligt processschema över HDS processen som användes för att bereda tallolja i denna studie (bild från Afry).

Följande beskrivning bygger på tidigare diskussioner med Afry och bruk som kör processen. I mitten av den övre delen av HDS-separatorn tillförs den surgjord såpan och här finns en mindre omrörare för att säkerställa god omblandning och att all såpa reagerat. Mängden vatten som tillförs justeras för att få en låg viskositet men samtidigt behålla en tillräckligt hög densitet på vattenfasen (spjälkvätskan). Längs med sidorna i den övre delen av HDS-separatorn finns lameller som hjälper till att avskilja tallolja. Längst ned i separatorn finns en kona där den tyngsta fasen separeras, bestående av utfälld  $\text{CaSO}_4$  (gips) suspenderad i restsyra. Ovanför restsyran bildas en ligninfas som består av en emulsion av utfällt lignin, spjälkvätska och tallolja. För att slå sönder emulsionen har man kraftig rundpumpning i mitten av reaktorn, vilken körs intermittent enligt ett fastlagt schema. Ligninfasen samlas sedan upp i en speciell upp och nedvänd ligninfälla i mitten av separatorn så att den kan pumpas ut. Spjälkvätskan består alltså av två fraktioner, en från ligninfällan och en från botten, vilka pumpas ut intermittent genom att växla mellan dem enligt ett fastlagt schema. Strömmen av spjälkvätska till indunstningen har alltså inte en konstant sammansättning med denna process, såvida man inte har en tank som utjämnar variationerna. För att kunna hålla en god drift behöver separatorn tömmas och rengöras med någon eller några veckors mellanrum beroende på hur smutsig såpan är. Enligt enkätundersökningen av Johansson (2007) är det vanligaste att tvätta en gång varannan vecka med svag alkalielösning.

Normalt är rekommendationen att alkalisera spjälkvätskan innan den återförs till indunstningen för att undvika att man sänker pH i svartluten och faller ut lignin. Efter diskussioner med olika bruk verkar det dock variera mycket i vilken utsträckning man gör detta. Vid bruket som deltar i denna studie alkaliseras spjälkvätskan inte alls.

Då tallolja är en värdefull biprodukt eftersträvar man naturligtvis så högt utbyte som möjligt. I litteraturen finns det dock lite motstridiga uppgifter om hur högt

utbyte man normalt har, vilket skulle kunna bero på att det inte är helt enkelt att mäta halten tallolja eller extraktivämnen. När man pratar med tillverkarna av utrustningen anger de generellt utbyten över 95 %, vilket stämmer bra med vad som rapporteras av Nordenö (2008) (dvs förluster på 4–7 %). I samma studie såg de en liten skillnad i utbyte mellan olika processer. I en studie av Johansson (2007) var förlusterna betydligt högre och varierade mellan processerna: 11% för satsvisa kokerier, 15% för centrifug och 26,5% för kontinuerlig dekantering (ex. HDS). I samma studie dras slutsatsen att det är viktigare att optimera såpavskiljningen för att nå ett högt talloljeutbyte, men då förlusten är lägre och anges till 6,5–14 % i detta steg är slutsatsen lite svår att förstå. I studien av Isaksson (2017) undersöktes förlusterna över en HDS och 70% utbyte konstateras, vilket alltså stämmer bra med Johansson (2007). Isaksson (2017) såg också indikationer på högre förlust av tallolja när spjälkvätskan återfördes till efter avsåpningen (normalt sett efter mellanlut enligt lutens flöde) eftersom man då förlorar möjligheten till återseparation. Slutsatsen här blir att det inte råder en enhetlig bild över vad som är normalt utbyte i talloljekokerierna, men att studien av Isaksson (2017) stämmer ganska väl med situationen för bruket som undersökts i denna studie (där båda har HDS).

### 3 Experimentellt genomförande

Två försökserier med indunstningsexperiment genomfördes i denna studie. Först en med ren svartlut och sedan ytterligare en med dopad svartlut där extra salt (dvs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  och  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) tillsattes för att få mer inkruster. I detta avsnitt beskrivs provtagning, kemiska analyser och experimentella metoder som användes i studien.

#### 3.1 PROVUTTAG

För att få en bild över hur spjälkvätskan såg ut togs ett antal förprov, Figur 2. Här kan man tydligt se hur sammansättningen ändras beroende på ifall pumpningen sker från ligninfällan eller botten av HDS. I denna rapport kommer strömmen från ligninfällan benämnas **ligninfraktion** medan strömmen från botten benämns **bottenfraktion**. Bottenfraktionen innehåller en ljus gulaktig saltlösning med oorganiska utfällningar i botten. Saltlösningen består huvudsakligen av  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , medan fastfasen i botten huvudsakligen består av  $\text{CaSO}_4$ . Ligninfraktionen består av samma saltlösning med en ligninfas ovanpå, där den senare är en emulsion mellan saltlösning och tallolja där det utfällda ligninet verkar fungera som dispergeringsmedel.



Figur 2. Förprov av spjälkvätska. Prover med svart ligninfas är uttagna vid pumpning från ligninfälla, övriga från botten av HDS.

De prover som användes i indunstningsexperimenten togs ut några veckor senare och bestod av svartlut från mellanlutsystemet ca 30% TS (vilken har såpavskiljning så luten bör innehålla låga mängder såpa), tallolja och en ny serie prover av spjälkvätska. Totalt togs 16 prover spjälkvätska, 8 ligninfraktion och 8 bottenfraktion, Figur 3. Vid denna provtagning varierade ligninfraktionen mer och det var inte ligninfas i alla proverna.



Figur 3. Huvudprov av spjälkvätska, där de översta 8 proverna är ligninfraktion (från ligninfällan) och de understa 8 proverna är bottenfraktion.

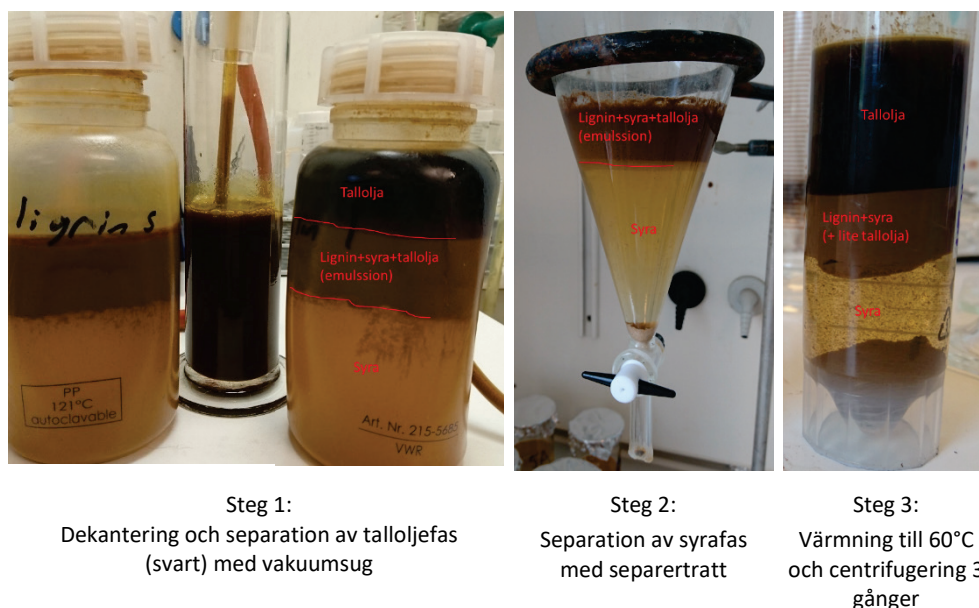
Då förekomsten av lignin kunde detekteras från den densitetsmätning som finns för strömmen från HDS gick det att få en uppfattning av hur mycket lignin varierade. Då konstaterades det att det fanns variationer, både med mindre mängd som vid huvudprov och med högre mängder där det till och med kom lignin från bottenfraktionen. Dock var det betydligt vanligare att det alltid fanns lignin i ligninfraktionen så prov 1, 2 och 5 i Figur 3 ansågs vara representativa. Lignin 1 och Botten 1 var de prover som användes i experimenten.

### 3.2 SEPARATION AV TALLOLJA FRÅN SPJÄLKVÄTSKAN OCH BEREDNING AV ETT REPRESENTATIVT PROV

För att kunna avlägsna så mycket som möjligt av den kvarvarande talloljan från spjälkvätskan utvecklades en metod som samtidigt strävade efter att påverka övriga komponenter i spjälkvätskan så lite som möjligt.

Bottenfraktionen innehöll under 1 vikts-% tallolja, samtidigt som ligninfraktionen bestod till hela 32 vikts-% av tallolja. Då en stor andel av talloljan steg till ytan efter att proven stått var första steget avlägsnande av den översta (svarta) talloljan med vakuumsug från både bottenfraktionen och ligninfraktionen. Därefter kunde den undre syrafasen i ligninfraktionen avlägsnas i separertratt, medan den återstående emulsionen av lignin, tallolja och syra kunde brytas (fassepareras) och ytterligare tallolja avlägsnas genom värmning till 60°C och centrifugering, vilket upprepades 3 gånger. Denna metod gjorde att över 95% av talloljan i det ursprungliga provet av ligninfraktion kunde avskiljas utan att lösningsmedel eller andra tillsatser användes.





Figur 4. Metoden som användes för att separera tallolja från spjälkvätskans ligninfraktionen, vilken resulterade i att över 95% av talloljan kunde avlägsnas från det ursprungliga provet.

Nästa steg bestod i att blanda ett prov som representerar spjälkvätska i medeltal och som kunde användas i indunstningsexperimenten. I den verkliga processen pumpade man 450 s från ligninfällan och 400 s från botten, men eftersom talloljan utgjorde ca 30% av ligninfasen resulterade det i att en blandning av 0,7 delar ligninfraktion (dvs det som återstod efter att talloljan separerats) med 1 del bottenfraktion blev ett representativt prov för modellspjälkvätskan. Eftersom spjälkvätskan inte pH-justerades på det deltagande bruket gjorde detta inte heller i experimenten.

### 3.3 KEMISKA ANALYSER AV SVARTLUT OCH TILLSATSER

De prover som erhöles från bruket analyserades för att få kemisk sammansättning för viktiga komponenter. Svartlut (Tabell 1) och den spjälkvätska som användes i försöken (Tabell 2) analyserades även ingående med avseenden på metallsammansättning (Då allt S i **Error! Not a valid bookmark self-reference.** kan antas vara  $\text{SO}_4$  i spjälkvätskorna beräknades halten  $\text{SO}_4$  till 696 respektive 666 g/kg TS för modellspjälkvätska respektive bottenfraktion.

Tabell 3). Talloljan (Tabell 4) analyserades på bruket. Svartluten dopades även med extra tillsats av vad vi här kallar salt, dvs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  och  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , vilket beskrivs mer i kommande avsnitt.

Tabell 1. Analyser av svartlut. Dopad lut är samma men med extra tillsats av  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  och  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	TS	$\text{OH}^-$	$[\text{HS}^-]$	$\text{CO}_3$	$\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CO}_3/$ $(\text{CO}_3 + \text{SO}_4)$	$\text{CO}_3/$ $(\text{CO}_3 + \text{SO}_4)$	Extraktalt
	vikt-%	g/L	mol/L	g/kg TS	g/kg TS	vikt-%*	vikt	mol	g/kg TS
Lut	31,7%	14,2	0,2	42,3	21,5	10,6%	0,66	0,76	2,4
Lut dopad						23%	0,66	0,76	

\*Benämns som salthalt i denna rapport.

Tabell 2. Analyser av spjälkvätska.

	TS vikt-%	Extrakt g/kg TS	Syraolöslig rest g/kg TS	Syralöslig rest g/kg TS	Totalt lignin g/kg TS
Modellspjälk	16,1%	41	55	7,0	62
Bottenfraktion	15,5%	6,0	12	4,0	16

Då allt S i Tabell 3 kan antas vara SO<sub>4</sub> i spjälkvätskorna beräknades halten SO<sub>4</sub> till 696 respektive 666 g/kg TS för modellspjälkvätska respektive bottenfraktion.

Tabell 3. Analyser av metaller i svartlut och spjälkvätska (modell och bottenfraktion). Svartluten analyserades även efter filtrering med 0.2 µm sprutfilter.

(mg/kg TS)	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn
Lut	1,7	0,6	16	0,1	1,1	19 500	17	6	205 000	61	59 900	125	1,5
Lut filtrerat	1,3	0,5	14	0,1	1,0	19 700	10	5	200 000	52	59 300	118	0,4
Modellspjälk	31	56	6 110	4	27	16 000	770	738	279 000	1 080	232 000	2 530	663
Bottenfraktion	20	30	5 000	n.d.	14	16 700	775	419	280 000	102	222 000	165	39

Tabell 4. Analyser av talloljan genomförda på bruket.

	Syratal mg KOH/g	Vatten vikt-%	Fria fettsyror vikt-%	Hartssyror vikt-%
Tallolja	138	0,85	51,2	19,7

Tabell 5. Analysmetoder som använts i studien.

Analyser	Metod
Restalkali	SCAN-N 33:94
Torrhalt (TS)	SCAN-N 22:96
Analys av metaller	Våtuppslutning av prov och analys med ICP-OES
Totalt organiskt kol (TOC) och karbonathalt (TIC)	SS-EN 1484
Sulfathalt	SCAN-N 36:989 Jonkromatograf
Extrakt	Saltsman & Kuiken, Tappi 42:11
Vätesulfidjonhalt	SCAN-N 31:94
Syralösligt lignin	TAPPI UM 250
Syraolösligt lignin	TAPPI T222 om-11

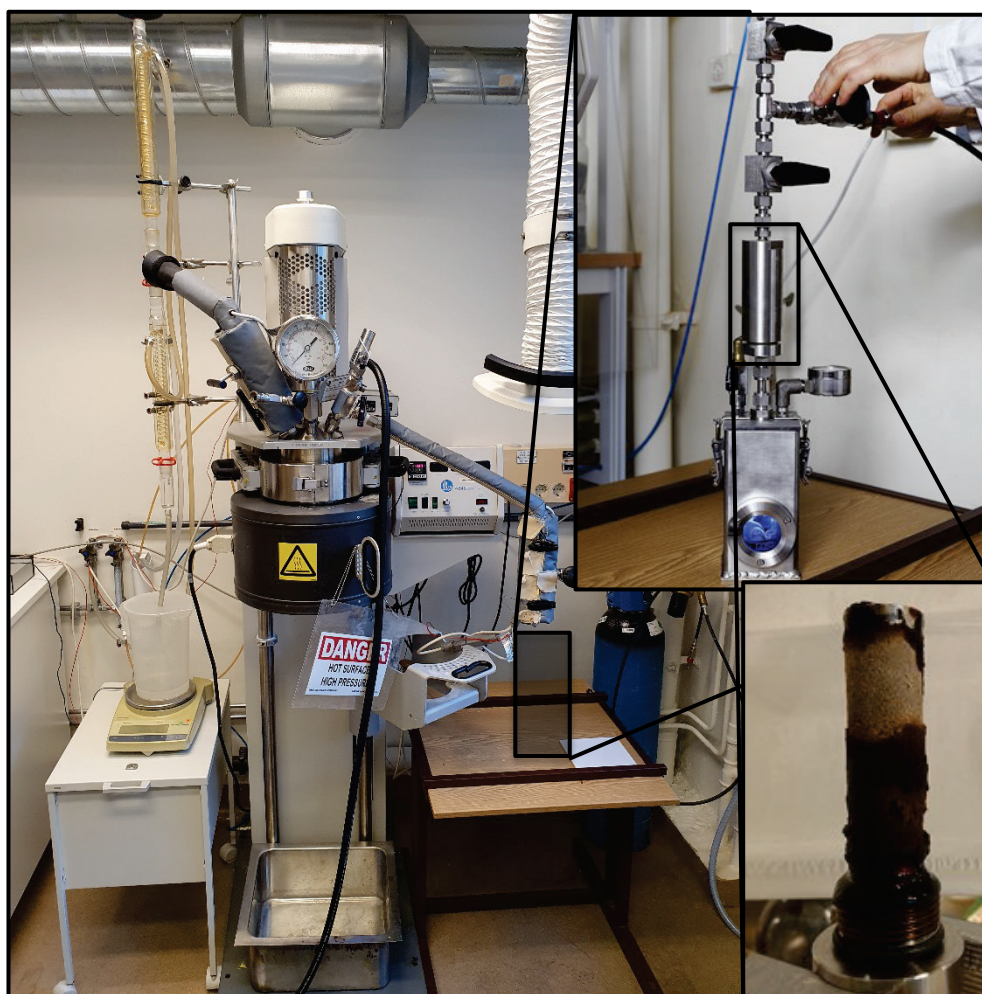
### 3.4 INDUNSTNINGSEXPERIMENT

För indunstningsexperimenten användes en reaktor på 3,5 liter från Parr Instruments med en tillbyggd glaskondensator (Figur 5). Den värmdes med en elektrisk värmare på reaktorns utsida. Omröraren kördes med 130 varv/min. Kondensatet vägdes för att genom massbalansen följa torrhalten under försöket. När prover togs ut kopplades en provtagningsenhet till reaktorn som var trycksatt (3 bar) och uppvärmd (105°C) för att påverka kristallerna så lite som möjligt. Provtagningsenheten kunde köras med och utan filter, och när filter användes trycksätts reaktorn med kvävgas till 5-7 bar övertryck. I själva provburken fanns

det från början en uppmätt mängd avjonat vatten som gav en direkt spädning och nedkylning av provet.

I indunstningsexperimenten koncentrerades svartluten från ursprungliga 32% TS till runt 65%. Den slutliga torrhalten begränsas av att det inte går att filtrera svartluten vid för hög viskositet och att nivån i reaktorn blir för låg. Experimenten genomfördes vid atmosfärstryck vilket betyder att temperaturen varierade på grund av kokpunktsförhöjningen från ca 106°C till 120–125°C beroende av slutlig TS.

I varje försök användes 2,5 kg svartlut. I de fall när extra salt, dvs vattenfri  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  och  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tillsattes löstes den först i avjonat vatten vid 50 grader och sedan blandades med svartluten när försöket startade. När tallolja eller spjälkvätska tillfördes skedde detta kring 45% TS genom att blåsa in den med kvävgas via en metallcylinder. Mängden tillsats var 14 g tallolja och 95 g spjälkvätska (utan tallolja) per kg TS svartlut, vilket baserades på det övre spannet av de flöden som fanns på bruket.



Figur 5. Bild av utrustningen som användes för indunstningsförsöken. I mitten själva reaktorn med värmare runt, på vänster sida glaskondensator med väg för kondensat och på höger sida inkoppling av provtagningsutrustning med tillhörande filter.

Kristallisationsprocess av  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -salterna följdes med hjälp av provtagningen, där skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov ger mängden suspenderade kristaller i svartluten. Dessutom följdes kristallbildningen kontinuerligt med hjälp av ett Lasentech D600L FBRM-instrument från Mettler-Toledo, vilken med hjälp av en laser räknar antalet kristaller och dess storlek (eller egentligen kordlängder). Slutligen inspekterades och dokumenterades reaktorns väggar efter försöket för att utvärdera eventuell inkruster. I de experiment då inkruster bildades vägdes också reaktorn efter att all svartlut avlägsnats för att mäta mängden inkruster.

#### 3.4.1 Provberedning och analys av bulkkrystaller och inkruster

Efter att det filtrerade provet har tagits ut tvättades filterkakan genom att suga 150 ml av följande lösningar, värmda till  $50^\circ\text{C}$ , genom filtret:

1. Blandning av etylenglykol och vatten (1:1 volym)
2. Etylenglykol
3. Etanol
4. Etanol

Mellan varje steg blåses också kvävgas. Därefter skrapades filterkakan av och torkades i ugn vid  $115^\circ\text{C}$  och lagrades i exsickator med kvävgasatmosfär. Denna metod är likvärdig med de som användes av Bialik et al. (2008) och Bayuadri et al. (2006).

I experiment där inkruster bildats togs prover genom att skrapa av dem från reaktorns insida. I detta fall var det inte möjligt att tvätta proverna utan de torkades direkt, mortlades och förvarade på samma sätt som de andra kristallproverna.

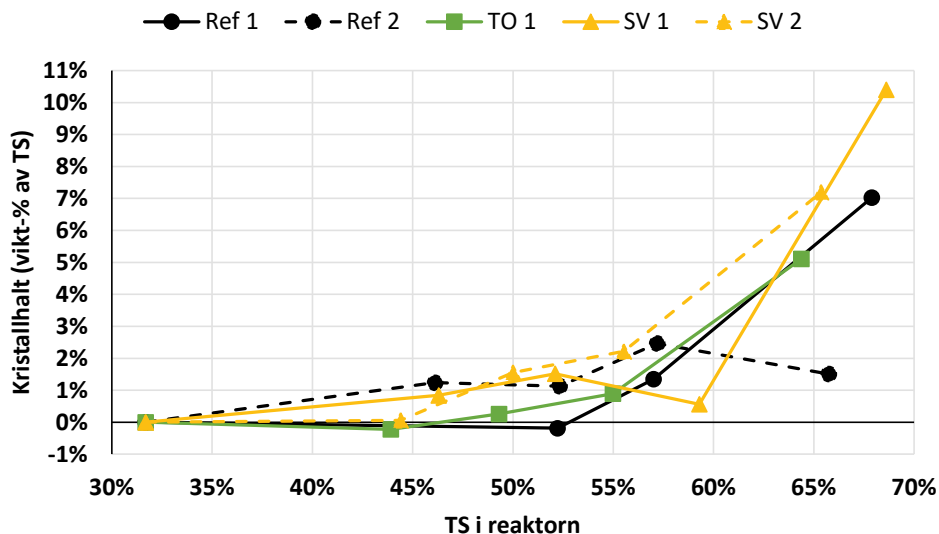
Både inkruster och bulkkrystaller analyserades dels med svepelektronmikroskopi (SEM) och med pulverröntgendiffraktion (XRPD). Bilder med SEM gav kristallernas struktur och utseende, och med hjälp av EDS-detektor även atomsammansättning och fördelning. Lågvakuum användes då proverna var känsliga och lätt laddades upp. Även guldbeläggning av proverna testades för att kunna köra högvakuum och få bättre bilder vid hög förstoring. XRPD gav information om vilken typ av kristaller som bildats och kunde användas för att se skillnader i kristallstruktur mellan de olika proverna.

## 4 Resultat och diskussion

Den första försöksserien med ren svartlut omfattade 5 experiment. Den andra försöksserien omfattade 8 experiment med dopad svartlut och mer omfattande analys av inkruster och kristaller.

### 4.1 FÖRSÖK MED REN SVARTLUT

Kristallisationsförloppet i form av mängden kristaller i svartluten under indunstningsförsöket för försöken med ren svartlut visas i Figur 6. Här kan man se att huvuddelen av kristallisationen sker över 55-60% TS. Tyvärr visade referensförsöken relativt stor spridning och en mätning vid 45% TS för Ref 1 togs bort då den var uppenbarligen fel. Punkten kring 65% TS för Ref 2 förefaller också orimligt låg, men förutom felmätning kan det i detta fall vara ett tecken på att kristallerna blivit ovanligt stora och sedimenterat och därmed inte är dispergerade i luten. Försöket med tallolja visar resultat likvärdiga med referensexperimenten, medan tillsatsen av spjälkvätska ser ut att generellt ge något mer kristaller, vilket är rimligt då den innehåller relativt höga halter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Figur 6. Kristallhalter i experimenten med ren svartlut för referensförsök (Ref) och med tillsats av tallolja (TO) eller spjälkvätska (SV).

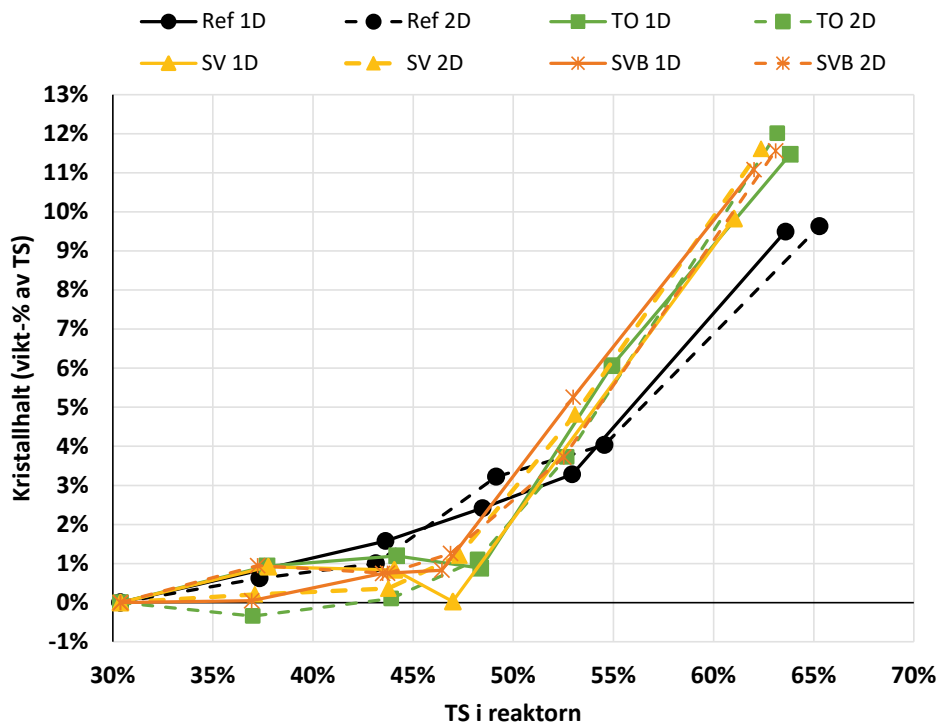
Tyvärr bildades inga inkruster eller utfällningar på reaktorns väggar vilket gjorde det svårt att jämföra tillsatsernas påverkan på inkruster. Därför togs beslutet att fokusera på dopade svartlutlut istället. Data från FBRM visade sig inte pålitlig under försöken med ren svartlut och därför presenteras de inte här.

### 4.2 FÖRSÖK MED DOPAD SVARTLUT

Försökserien med dopad svartlut gav betydligt mer intressanta resultat än för ren svartlut då inkruster bildades i form av utfällningar på reaktorns insida. Dessutom



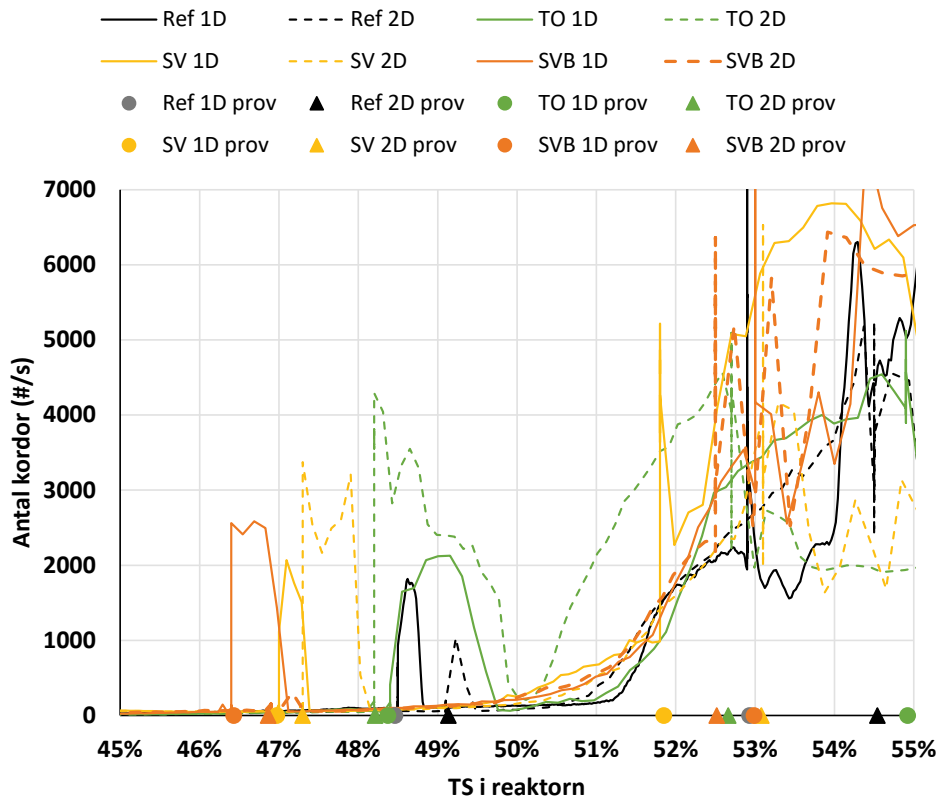
hade kristallhalterna bättre repeterbarhet och visade en tydlig skillnad mellan med och utan tillsats; under 50% TS var kristallhalten lägre vid tillsatser än referensen, medan det var motsatt förhållande över ca 50%. Det skedde alltså någon slags förskjutning eller förändring av kristallisationsprocessen vid tillsats, och intressant nog var denna effekt oberoende av vilken tillsats.



Figur 7. Kristallhalter i experimenten med dopad (D) svartlut för referensförsök (Ref) och med tillsats av tallolja (TO), modellspjälkvätska (SV) samt spjälkvätska i form av ren bottenfraktion (SVB) från HDS.

För försöken med dopad lut var signalen från FBRM-instrumentet också bättre jämfört med för ren svartlut, vilket i alla fall delvis berodde på bättre inställningar som gav mindre brus. Dock var problemet att nivån i reaktorn blev för låg så proben kom över vätskeytan redan mellan 52 och 55% TS, och en större total mängd svartlut i systemet tyvärr inte var möjlig då det skulle ge mer skumning och förluster av lut till kondensorn (särskilt vid tillsats av tallolja). Trots detta gick det att identifiera när kristaller började bildas i bulkfasen (nukleering), vilket kan ses som ett ökat antal detekterade kordor (chord counts) mellan 50 och 52% TS i Figur 8. Huvuddelen av kristallbildningen sker kring 51,5% TS, där tillsatsen av spjälkvätska (både modell och bottenfraktion) ger ett något mer utdraget förlopp som startar tidigare än referensen. Tillsatsen av tallolja är svår att tolka då experiment TO 2D avviker mycket, vilket skulle kunna förklaras av störningar från föregående provtagning. I Figur 8 är provtagningen markerad, och då reaktorn tillfälligt trycksätts med kvävgas via provtagningsledningen kommer det in bubblor som stör mätningarna då de räknas på samma sätt som kristallerna. Dessa går sedan ur systemet (syns tydligt under 50% TS), men eftersom TO 2D inte hinner få en stabil avläsning nära noll innan den går upp igen är det svårt att lita på mätningen. Situationen är lite annorlunda över 51% TS, där ser man istället att

antalet kordor börjar fluktuera efter provtagningen, vilket beror på att vätskenivån då blir för låg och avläsningen därför blir felaktig. Inga direkta störningar uppstod vid tillsats av tallolja eller spjälkvätska som skedde kring 43-45% TS.



Figur 8. Antalet detekterade kordor (chord counts) i experimenten med dopad (D) svartlut för referensförsök (Ref) och med tillsats av tallolja (TO), modellspjälkvätska (SV) samt spjälkvätska i form av ren bottenfraktion (SVB) från HDS. Kordorna är ett direkt mått på hur många kristaller det finns i luten. Provtagningen för att mäta kristallhalten är också markerad för att man ska kunna se hur det stör mätningen.

I alla experiment med dopad lut bildades inkrustrer eller utfällningar på reaktorns insida vilka presenteras i bild i Tabell 6. Där redovisas också dess uppskattade massor utifrån vägning av reaktorn efter tömning och avtorkning av svartluten. Skillnaden i massa bedömdes dock inte tillräckligt stor i förhållande till mätfelet för att kunna säga om det var någon signifikant skillnad med och utan tillsatserna. När reaktorn examinerades och prover på inkrustrerna togs gjordes också ett antal intressanta observationer:

- Vid tillsats av tallolja var inkrustrerna mer kladdiga, medan de i övriga experiment var hårdare.
- Det var inga inkrustrer under vätskeytan, så utfällningen verkar ske i gränsskiktet mellan vätska och gas, där skvätt och turbulens från omröraren troligen påverkar.
- I referensexperimenten fanns det större kristaller som sedimenterat, vilka observerades när den kvarvarande luten rörde runt (det går dock inte att







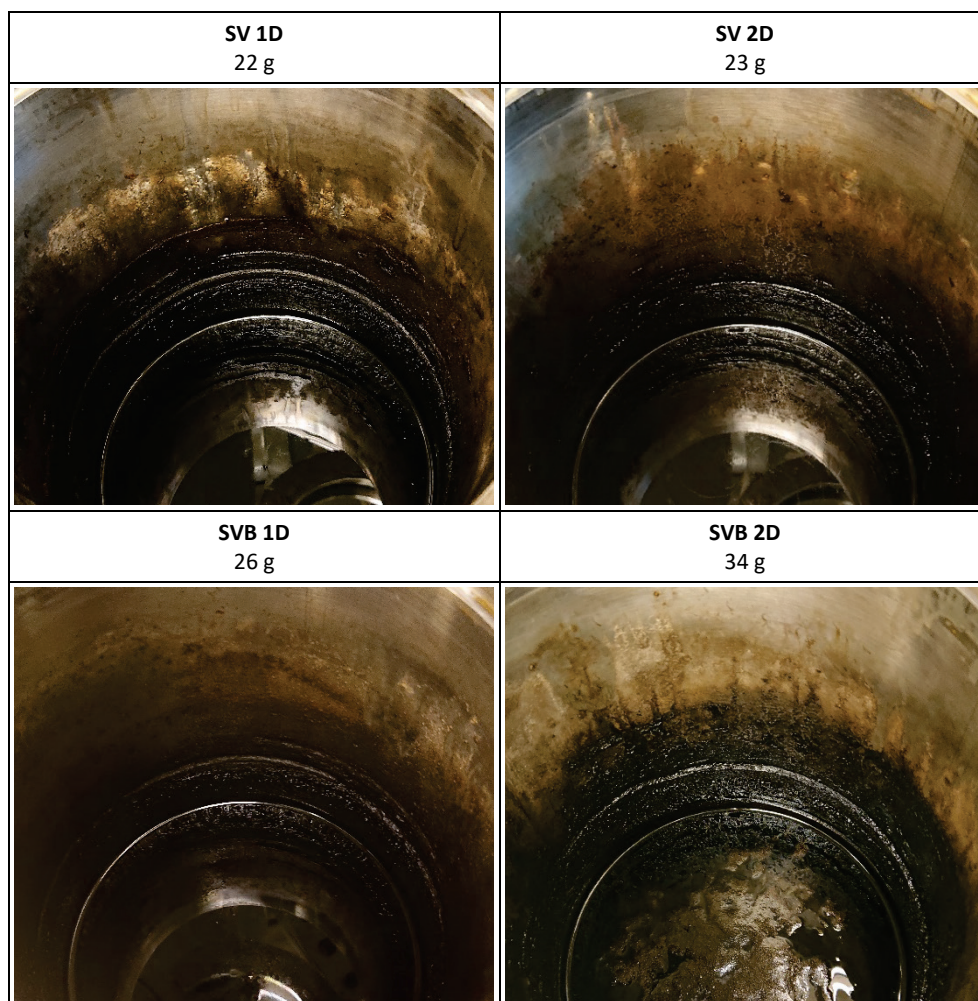
säga om dessa kristaller var dispergerade eller inte när reaktorn var i drift med omrörning).

Vid experimenten gjordes också några ytterligare observationer som kan vara betydelsefulla:

- Det skummade betydligt mer vid tillsats av tallolja.
- I alla referensexperiment (både ren och dopad lut, dvs Ref 1,2, 1D och 2D) var det betydligt trögare att filtrera proverna mellan 40 och 60% TS jämfört med experimenten med tillsatser.

Tabell 6. Bilder på de inkruster eller utfällningar som bildades på reaktorns insida från dopad (D) svartlut vid referensförsök (Ref) och med tillsats av tallolja (TO), modellspjälkvätska (SV) samt spjälkvätska i form av ren bottenfraktion (SVB) från HDS. Efter tömning och avtorkning i botten vägdes reaktorn för att kvantifiera mängden inkruster, vilket anges vid respektive bild.

Ref 1D -	Ref 2D 33 g
	
TO 1D 27 g	TO 2D 23 g
	



### 4.3 KARAKTÄRISERING AV BULKKRISTALLER OCH INKRUSTER

Karakteriseringen av bulkkristaller från filterkakan och inkruster med hjälp av SEM och XRPD gav en djupare insikt om dess struktur och sammansättning samt möjliggjorde jämförelse mellan de olika tillsatserna.

#### 4.3.1 Svepelektronmikroskopi (SEM)

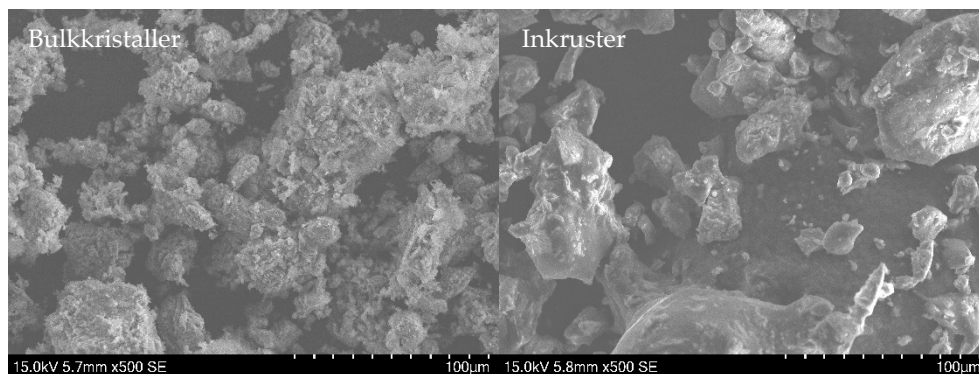
Vid jämförelse av bilderna från SEM för de olika försöken (Figur 9, Figur 10, Figur 11 och Figur 12) ser man att proverna från bulkkristaller innehöll större aggregat av kristaller i olika storlekar (uppskattningsvis 1 – 10  $\mu\text{m}$ ). Storleken på aggregaten beror nog till stor del på provberedningen, exempelvis mortlingen. Proverna av inkruster bestod också av aggregat i samma storlekar, men de var mer runda och bestod inte av kristaller i samma utsträckning, vilket var förväntat då de inte var tvättade och till en större del bestod av intorkad svartlut.

En viktig observation från analysen med SEM är att vid alla experiment med tillsats innehöll provet av bulkkristaller platta partiklar, "flak", runt 10 – 50  $\mu\text{m}$  breda och bara runt 1 – 5  $\mu\text{m}$  tjocka. Det betyder alltså antingen att kristallisationen bara skett i två dimensioner pga. inhibering eller att kristallisationen skett på en

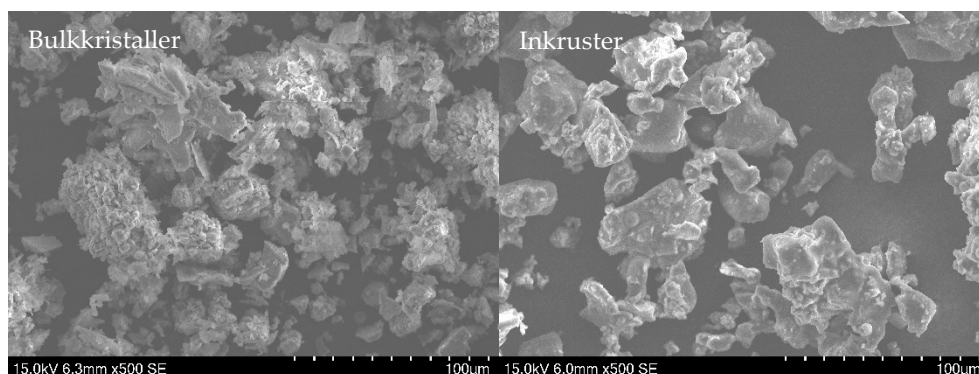


yta och bitar sedan lossat. Dessa partiklar saknades dock i referensförsöken vilket tyder på att kristallisationen ändrats med tillsatserna.

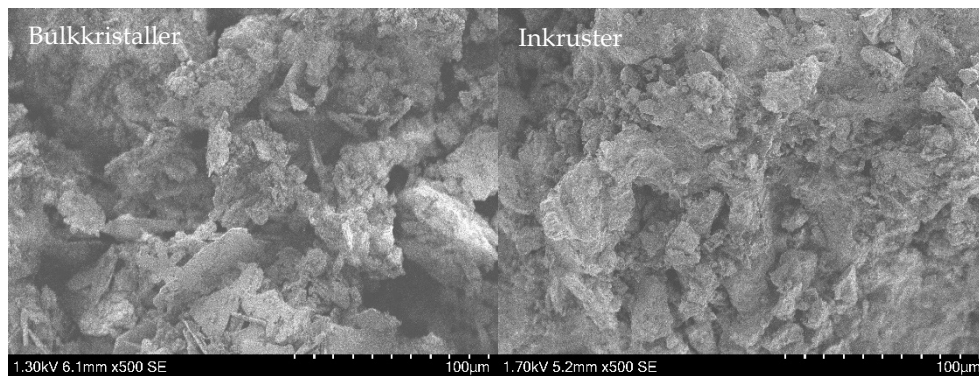
Analys med SEM gjordes först i lågvakuum utan guldbeläggning, men detta fungerade främst för proverna från referensförsök och vid tillsats av modellspjälkvätska (problem med att proverna laddades upp). Därför testades också guldbeläggning för att kunna köra högvakuum vilket gav bättre bilder även om ytstrukturen på proverna verkade se lite annorlunda ut. Tyvärr kunde guldbeläggningen göras först en månad senare och prov togs från samma provburkar som användes vid första analysen. Även om provburkarna stått stängde hade de inte på nytt fyllts med kvävgas för att undvika omkristallisering, och här kunde man se att proverna från referensförsök och vid tillsats av modellspjälkvätska hade förändrats och strukturen hade fallit sönder. För dessa två experiment visas därför bilderna från första analysen utan guldbeläggning (Figur 9 och ). Proverna från experimentet med tallolja visade inte samma strukturförändring och det gick inte att ta bra bilder utan guldbeläggning. Från experimenten med tillsats av spjälkvätska i form av bottenfraktion fanns färskt prov att tillgå för guldbeläggning. Dessa faktorer gör att bilder med guldbeläggning visas för de två sistnämnda tillsatserna (Figur 11 och Figur 12).



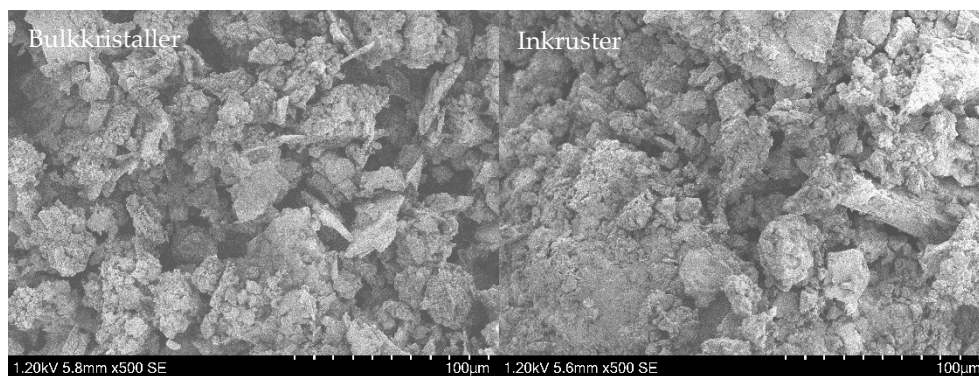
Figur 9. Bilder från elektronmikroskop (SEM) i lågvakuum utan guldbeläggning av fria bulkkrystaller (från filterkaka vid filtrering av prov) och inkruster från värmeytan (reaktorväggens insida) för referensexperiment (Ref).



Figur 10. Bilder från elektronmikroskop (SEM) i lågvakuum utan guldbeläggning av fria bulkkrystaller (från filterkaka vid filtrering av prov) och inkruster från värmeytan (reaktorväggens insida) för experiment med tillsats av modellspjälkvätska (SV).

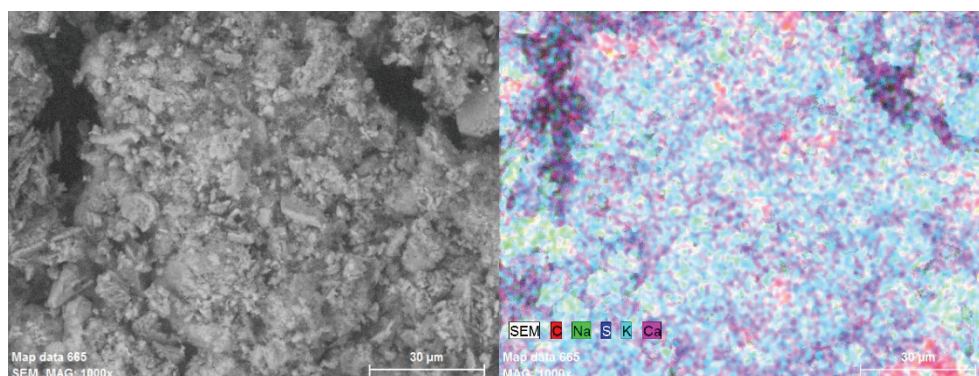


Figur 11. Bilder från elektronmikroskop (SEM) i högvakuum med guldbeläggning av fria bulkkrystaller (från filterkaka vid filtrering av prov) och inkruster från värmeytan (reaktorväggens insida) för experiment med tillsats av spjälkvätska i form av ren bottenfraktion (SVB).



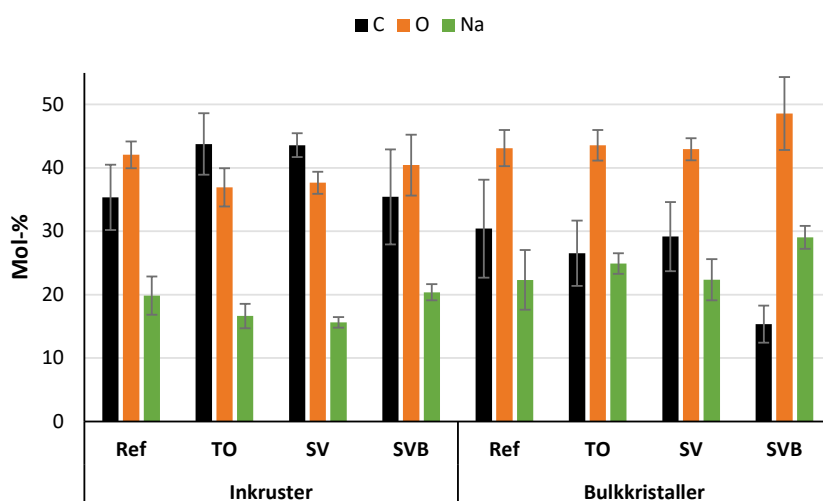
Figur 12. Bilder från elektronmikroskop (SEM) i högvakuum med guldbeläggning på av bulkkrystaller (från filterkaka vid filtrering av prov) och inkruster från värmeytan (reaktorväggens insida) för experiment med tillsats av tallolja (TO).

Analysen av provernas atomsammansättning med hjälp av elektronmikroskopets EDS-detektor visade att elementen var relativt jämnt fördelade i proven. K och Ca var mer eller mindre helt slumpmässigt fördelat, medan C, Na och S var mer fördelat till de områden där det fanns partiklar (troligen kristaller). Dock fanns det områden där C var mer koncentrerat vilket inte kunde förklaras av skillnader i provets struktur vilket exemplifieras i Figur 13. Möjliga förklaringar är istället utfällt lignin eller kristaller med högre halt  $\text{CO}_3$ .

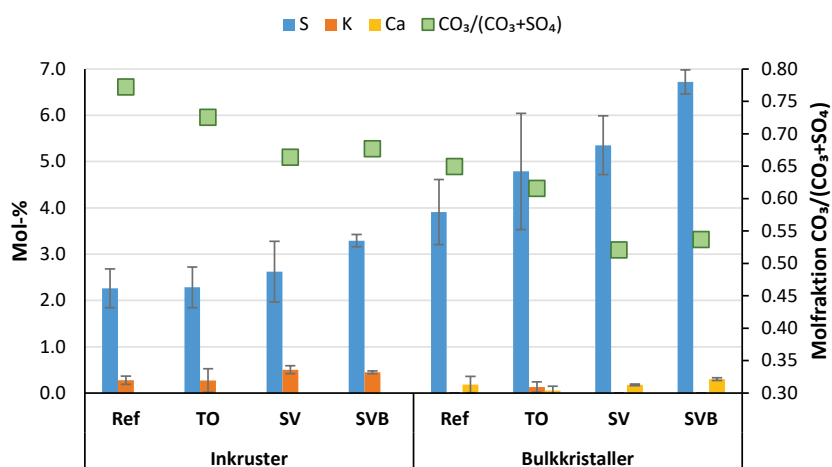


Figur 13. Analys med SEM-EDS för att visa typisk fördelningen av de olika elementen i proverna, här exemplifierat av bulkkrystaller från referensexperiment som visade tydligaste skillnader.

Atomfördelningen i de olika proverna, Figur 14 och Figur 15, bestämdes genom att fokusera på tre olika områden eller aggregat av kristaller och sedan beräkna medelvärdet och standardavvikelse från dessa (förutom för SVB där ett tjockare lager prov användes så att medelvärdet för en större del av provet beräknades direkt vid mätningen). Här ser vi att inkrustproverna innehöll mer C och K än bulkkrystallerna, vilket berodde på att de innehöll mer rester av svartlut. Av samma anledning innehöll bulkkrystallerna mer Na och S, men intressant nog detekterades även mer Ca även om halterna bara var 0,1 – 0,3 mol-%. De olika experimenten visade inga tydliga skillnader mellan sig när man tittar direkt på halterna, förutom bulkkrystallerna från experiment med spjälkvätska i form av bottenfraktion som ser ut att ha varit signifikant mer rena kristaller (högre halter av Na, O och S). Eventuellt kan avvikelserna bero på att analysen för SVB gjordes på lite annat sätt, men då inkrustprovet inte avviker är det mer troligt att tvättningen av kristallerna av någon anledning blev mer effektiv i detta fall.



Figur 14. Analys med SEM-EDS för medelsammansättning av de vanligaste elementen kol (C), syre (O) och natrium (Na) i inkruster och bulkkrystaller (från filterkaka) bildade i experimenten med dopad svartlut för referensförsök (Ref) och med tillsats av tallolja (TO), modellspjälkvätska (SV) samt spjälkvätska i form av ren bottenfraktion (SVB) från HDS.



Figur 15. Analys med SEM-EDS (vänster y-axel) för medelsammansättning av elementen svavel (S), kalium (K) och kalcium (Ca) i inkruster och bulkkrystaller (från filterkaka) bildade i experimenten med dopad svartlut för referensförsök (Ref) och med tillsats av tallolja (TO), modellspjälkvätska (SV) samt spjälkvätska i form av ren



bottenfraktion (SVB) från HDS. Fraktionen  $\text{CO}_3/(\text{CO}_3+\text{SO}_4)$  (höger y-axel) är beräknad utifrån antagandet att kristallerna är rena, dvs att allt Na är allokerat antingen till  $\text{CO}_3$  eller  $\text{SO}_4$ .

Allt S i provet kan antas komma från  $\text{SO}_4$ . Om man dessutom antar att allt Na är allokerat antingen till  $\text{SO}_4$  eller  $\text{CO}_3$  kan halten  $\text{CO}_3$  beräknas. Detta gör att det går att uppskatta molfraktionen  $\text{CO}_3/(\text{CO}_3+\text{SO}_4)$  i kristallerna vilken redovisas i Figur 15. Man kan då se att inkrusterna hade en högre andel  $\text{CO}_3$  än bulkkrystallerna, men detta beror nog i alla fall delvis på att det fanns svartlutsrester och därmed Na i överskott vilket gav en överskattad halt  $\text{CO}_3$ . När man jämför de olika experimenten ser man dock intressant nog samma trend för både inkrustprover och bulkkrystaller, där spjälkvätskorna hade en tydligt lägre fraktion  $\text{CO}_3$ . Referensproverna hade högst fraktion  $\text{CO}_3$  med proverna med tallolja bara något lägre. Troligen är det spjälkvätskans innehåll av  $\text{SO}_4$  som har påverkat sammansättningen på kristallerna. Genom massbalans beräknades halten  $\text{SO}_4$  ändras från 6,9 till 8,1% av TS och molfraktionen  $\text{CO}_3/(\text{CO}_3+\text{SO}_4)$  i svartluten från 0,76 till 0,72 vid tillsats av spjälkvätska så ändringen var signifikant.

#### 4.3.2 Pulverröntgendiffraktion (XRPD)

Det gick att identifiera kristallfaser i proverna både från inkruster och bulkkrystaller med XRPD med följande resultat:

- Prov från referensexperiment bedömdes huvudsakligen bestå av en blandning av  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Bulkkrystallerna har relativt sett en högre andel av  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  (dessa toppar är relativt sätt starkare än i inkrustprovet). Annars var skillnaden mellan inkruster och bulkkrystaller mindre än för övriga prover.
- Prov från experiment med spjälkvätska bedömdes huvudsakligen också bestå av en blandning av  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Intressant nog var resultaten för modellspjälkvätska och bottenfraktion nästan identiska.
- Prov från experiment med tallolja bedömdes huvudsakligen bestå av en blandning av  $\text{Na}_6(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4$  och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Blandkrystallen innehöll alltså troligen mer  $\text{CO}_3$  i detta fall.

Från det arbete som tidigare gjordes på Institute of Paper Science and Technology (IPST) för att identifiera kristallfaser fann man huvudsakligen burkeit och två nya som identifierades som (natriumsulfat)dikarbonat och natriumkarbonatsulfat (DeMartini & Frederick 2008). Vid jämförelse verkar det dock inte vara samma (natriumsulfat)dikarbonat-kristaller här, medan natriumkarbonatsulfaten verkar mer lika. Bialik et al. (2017) konstaterade att systemet verkar mer komplext än vad man tidigare trott med många snarlika kristallfaser och det kan vi även se här. Mer detaljer återfinns i Bilaga A.

#### 4.4 SAMMANFATTANDE DISKUSSION

Det finns en tydlig motsättning mellan resultaten för referensexperimenten (Ref 1D och 2D) vad gäller kristallhalt och antalet kordor från FBRM kring 50% TS. Detta då mätningen av kristallhalt visar en betydande mängd kristaller redan kring 49% TS, medan FBRM detekterar en signifikant mängd kristaller först vid 51,5% TS. Detta hänger troligen ihop med att det var ovanligt trögt att filtrera proverna vid

dessa tillfällen – förklaringen blir då att nukleering och kristallisation skedde på/i själva filtret (vilket då blir igensatt) från den övermättade svartluten utan kristaller. På något sätt verkar tillsatserna förhindra denna process och luten förblev då istället övermättad under provtagningen. Skillnaden i kristallhalt kring 49% TS är troligen därför inte så stor som den ser ut i Figur 7, men resultaten indikerar ändå en reell skillnad i kristallisationsbeteendet.

Det är även en tydlig skillnad i kristallhalt mellan referensförsök och försök med tillsatser kring 65% TS, där den ca 2 procentenheter högre halten motsvarar ungefär 14 g (ungefär 700 g torrs substans kvar i reaktorn i slutet), där följande alternativa förklaringar har identifierats:

1. Luten i referensförsöken var fortfarande övermättad, men detta borde vara mycket osannolikt och i så fall borde ju utfällnings skett på filtret som vid lägre TS.
2. Det bildades så stora kristaller i referensförsöket att de inte kunde hållas dispergerade trots omrörning och därmed försvann från provtagningen. Detta styrks av observationen av större kristaller i botten vid tömning av reaktorn, men oklart hur de betedde sig vid omrörning.
3. Det bildades mer inkruster på reaktorns väggar, vilket då ger mindre massa bulk kristaller. Detta är en rimlig förklaring men kunde inte styrkas vid examineringen av reaktorn då ingen tydlig skillnad kunde ses i total massa inkruster, och 14 g borde kunnat detekteras. Från analysen av inkruster ser det dock ut att vara högre andel salt i inkrusterna i referensförsöket men skillnaden är relativt marginell så kan nog inte förklara avvikelserna.
4. Från SEM-bilder konstaterades att alla tillsatserna påverkade bulk kristallernas form då det fanns en betydande del flata kristaller vilka inte sågs i referensförsöken, med de två alternativa förklaringarna att kristallerna bara växte i två dimensioner pga. inhibering eller att kristallisationen skett på en yta och bitar sedan lossat. Om det senare stämmer tyder det på att tillsatserna kan motverka inkruster, men då mängden inkruster på reaktorns väggar inte skiljde skulle det i så fall komma från andra ytor som till exempel omröraren. Från bilder kunde det konstateras att det var synligt mindre beläggningar på omröraren i experiment TO 2D jämfört med referensen, för övriga experiment med tillsats skulle det kunna varit på samma sätt men i mindre utsträckning.

När man summerar de olika förklaringarna är den mest troliga en kombination av 2,3 och 4, dvs att tillsatserna gjorde att kristallerna både fastnade mindre på ytor och lättare hölls dispergerade i svartluten.

Andelen  $\text{CO}_3$  i bulk kristaller och inkruster var lägre vid tillsats av spjälkvätskorna, vilket troligen berodde på dess höga halter av  $\text{SO}_4$ . Samtidigt visade XRPD att referens och spjälkvätska gav samma salter, medan tallolja troligen gav en blandkristall mer rikt på  $\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_6(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4$ ), vilket kan förefaller delvis motsägelsefullt men då analysen visade att det fanns både blandkristall och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i alla prover men inte kvantifierade vilket förhållande det var mellan



behöver det i praktiken inte vara någon motsättning för den totala halten  $\text{CO}_3$ . Mappningen med EDS tyder på att det fanns partiklar som hade högre halter C och då är det rimligt att ren  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  också kan ha fällt ut.

Resultaten från tillsats med spjälkvätska och tallolja påverkade kristallisationsförloppet på ett mycket likartat sätt vilket tyder på att det utfällda ligninet eller  $\text{SO}_4$  i spjälkvätskan inte har någon effekt på kristallisationen. Frågan är dock hur både tallolja och spjälkvätska kan ha liknande effekt på kristallisationen när de är så olika, och här finns följande alternativa förklaringar:

1. Även om huvuddelen av talloljan togs bort från modellspjälkvätskan och bottenfraktionen innehöll ännu lägre halter var det fortfarande tillräckligt med tallolja kvar för att ge en effekt (0,62 respektive 0,093 g/kg TS svartlut tillsattes, att jämföra med 14 g/kg TS svartlut i försöken med tallolja), vilket då betyder att mycket låga halter räcker för att orsaka inhibering. Detta stöds av Nwaeri & DeMartini (2021) som såg effekt vid tillsats av olje- och abietinsyra motsvarande ungefär 0,06 g/kg TS svartlut och där ingen ökning av inhiberingen sågs över omkring 0,1 g/kg TS svartlut, men halterna är lite svåra att jämföra då den studien använde rena saltlösningar. Likaså är halterna jämförbara med dosering av kommersiella inkrustinhibitorer som ofta ligger på ppm-nivå och uppåt. Å andra sidan såg Karlsson & Åkesjö (2021) att låga tillsatser av det organiska materialet i spjälkvätskan snarare kunde öka inkrusteringen och halter på motsvarande runt 2 g organiskt/kg TS svartlut krävdes för att få inhibering, helst mer, men i studien fanns det ingen tydlig definition av det organiska materialet (inkluderar lignin förutom tallolja) så siffran blir svår att jämföra.
2. Både tallolja och spjälkvätska påverkar kristallisationen på liknande sett men med olika aktiva komponenter och mekanismer.

Från den data som finns går det inte att vare sig avslå eller fastslå någon av förklaringarna, även om den första kanske ligger närmast till hands. Förutom vilken som är den aktiva komponenten finns det i huvudsak ytterligare två aspekter som ger ökad komplexitet:

1. Då spjälkvätskan (och talloljan) bara är syrabehandlad såpa har ju dess komponenter redan funnits i svartluten, förutom extra  $\text{SO}_4$  från svavelsyra samt spädvatten. Avsåpningen är långt ifrån perfekt och om endast låga mängder behövs borde komponenterna redan finnas i svartluten.
2. Karlsson & Åkesjö (2021) såg att spjälkvätskan främst var effektiv när den tillsattas direkt innan kristallisationen började, om den hade tillsatts till luten dagen innan gav den ofta ingen effekt. Detta påminner om observationer i industrin att spjälkvätskan främst har effekt när den tillsätts i anslutning till effekt 1 där man har inkrusteringen (även om detta även kan förklaras av att man får mer förluster och därmed högre halt av tallolja).

Båda dessa aspekter tyder på att det inte bara är komponenten i sig som är viktig utan även vilken form den har, vilket också konstaterades av Karlsson & Åkesjö (2021). Studien av Nwaeri & DeMartini (2021) ger dock inget stöd för denna slutsats. En intressant observation av Karlsson & Åkesjö (2021) var att tvålarna i den alkaliserade spjälkvätskan låg som sedimenterade utfällningar i botten och inte som ett flytande såpaskikt som man har i svartlut, vilket tyder på att tvålarna hade en annan form som kanske var mer aktiva. Då andra sidan såg studien effekt av tillsats av såpa också, vilket även rapporterats från olika bruk, men då blir det ännu svårare att hävda att den skulle ha någon annan form en vad som finns i svartlut (om den inte ombildats på grund av lagring vid annan temperatur).

Då det inte med säkerhet går att säga att det är talloljan som har den inhiberande effekten, utan även andra komponenter/förklaringar är aktuella men alla har argument både för och emot, sammanfattar vi här istället förklaringar som kan vara aktuella i Tabell 7 så de blir lättare att jämföra. Sammanställningen ska inte ses som någon komplett genomgång då det har varit utanför denna studies omfattning, utan Tabell 7 ska mer ses som ett sett att göra diskussionen i denna studie mer överskådlig genom att lista argument för och emot.

**Tabell 7. Enkel sammanställning av de olika möjliga förklaringar som finns till spjälkvätskans inhiberande effekt på Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-inkruster i svartlutsindunstare.**

Komponent	Mekanism	Tallar för	Talar mot	Trolighet
<b>Deprotoniserade fett- eller harts-syror från tallolja/såpa</b>	Binder in och stör kristallisationen och agglomeration	Flertalet resultat och observationer i olika sammanhang	Ämnena borde redan finnas i luten, borde inte spela roll hur de tillsätts	Hög
<b>Specifika utfällda tvålar bildade efter surgörning och/eller alkalisering</b>	Interagerar/stör kristallisationen och agglomeration	Finns inte redan i luten och ger därför effekt om den är färsk	Förklara inte varför tallolja/ såpa kan ha effekt	Hög
<b>Lignin</b>	Binder in och stör kristallisationen och agglomeration	Ytaktivt och kan inhibera CaCO <sub>3</sub>	De resultat som finns, svartluten innehåller redan mycket lignin	Låg
<b>Sulfat</b>	Skiftar kristalltyp	Äldre studier som pekar på att dikarbonat ger mest inkruster	Flertalet resultat och observationer i olika sammanhang	Låg
<b>Ca</b>	Ändrar kristallstruktur så att den inte fastnar på ytor lika lätt	Påverkan på kristallisationen visad, påträffas ofta i inkrustprover, höga halter i spjälkvätska	Förklarar inte varför tallolja skulle ge inhibering	Hög
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	Groddkristaller som minskar övermättnad	Finns i spjälkvätska	Finns inga belägg för detta	Låg
<b>Processfrämmande grundämnen</b>	Ändrar kristallstruktur eller liknande, bilda olika tvålar	Höga halter i spjälkvätska	Finns inga direkta bevis för detta, finns låga halter i tallolja	Låg

Fett- eller hartssyra i tallolja eller såpa är rimliga aktiva komponenter då de är ytaktiva ämnen som liknar kommersiella inkrustinhibitorer, där förklaringen är att de lägger sig på kristallytan och stör kristallisationen. Sedan kan det vara så att de ska vara i någon specifik form som föreslås av Karlsson & Åkesjö (2021), och här behöver man gå igenom de olika tvålarnas lösligheter när temperatur och pH

ändras för att utreda möjliga kandidater. Slutligen konstaterade detta experimentella arbete också att inkruster från tillsats av tallolja var kletigare och därmed hade andra mekaniska egenskaper, vilket kan påverka hur de fastnar respektive lossnar från värmeytorna.

För spjälkvätskans del är Ca som gått i lösning efter surgörning rimlig aktiv komponent eftersom halterna är relativt höga och Ca är känd för att kunna ersätta Na då de har liknande atomradie men olika laddning och därmed störa kristallisationen av de aktuella salterna. För lösligheten av Ca spelar det stor roll om man har alkaliserat spjälkvätskan och då Ca gärna faller ut som olika tvålar är det kopplad till fett- och hartssyra. Lignin, sulfat,  $\text{CaSO}_4$  och processfrämmande grundämnen bedöms som mindre troliga aktiva komponenter, även om de sistnämnda kan vara intressant för bildandet av olika tvålar (ex K och Mg).

## 5 Slutsatser

Slutsatsen från denna studie blev att alla de studerade tillsatserna, dvs tallolja, spjälkvätska renad från tallolja och spjälkvätska som främst bestod av restsyra, påverkade kristallisationsförloppet på likartat sätt genom fler bulkkrystaller med delvis annan struktur. Samtidigt gick det inte att direkt påvisa en förändrad mängd utfällningar på värmeytan (inkruster), men tillsatserna försvårade ändå kristallisationen på ytor. Det gick alltså vare sig att direkt avslå eller fastslå den ursprungliga hypotesen att det är tallolja som orsakar den inkrusthämmande effekten. Samtidigt visar resultaten att lignin eller  $\text{SO}_4$  inte är den aktiva komponenten då de inte finns i tallolja. Resultaten från detta arbete är en bra grund för fortsatta arbeten och då rekommenderas vidare analys av hur spjälkvätskans olika komponenter påverkar kristallisationen, där metoden att titta på kristallernas struktur verkar vara framgångsrik.

Att fett- eller hartssyror på något sätt påverkar inkrusteringen ses dock fortfarande som trolig, men i så fall räcker tämligen små mängder. En annan trolig förklaring är joner av Ca, vilka finns tillgängliga i spjälkvätskan och det redan är visat att de kan påverka kristallisationen av  $\text{Na-CO}_3\text{-SO}_4$ -salterna. En intressant ledtråd som framkom i denna studie var att platta kristaller ("flak") bildades vid tillsatserna och det är något man titta efter i framtida studier. Likaså att det kan betyda att kristallerna lättare släpper från ytor vilket då påverkar graden av inkrusterings.

### 5.1 FORTSATT FORSKNING

Det studerade systemet är komplext och har fortfarande många obesvarade frågor. Detta i kombination med att det är svårt att studera och mäta denna typ av kemiska system med hög noggrannhet gör att det finns behov av omfattande fortsatt arbete inom både metodutveckling och kristallisationens inverkan av tillsatser (dvs olika kemiska komponenter) för att bättre förstå hur inkrusteringen kan inhiberas.

#### 5.1.1 Metodutveckling

För att kunna studera industriell inkrusterings behövs både indunstningsexperiment som är så relevanta som möjligt för industriella förhållanden och noggranna mätmetoder för att kunna studera kristallisationsprocessen. Batchförsök med dopad svartlut visade sig vara en gångbar metod i denna studie för att få repeterbar inkrusterings/kristallisation och kunna studera skillnaden vid olika tillsatser. Även försök i Chalmers pilotindunstare (Karlsson & Åkesjö, 2021) drog slutsatsen att detta var den bästa metoden för att få repeterbar inkrusterings med rimlig arbetsinsats (kunna göra experimentet inom en dag). Metoden skulle dock behöva valideras med kontinuerliga experiment (dvs så som man kör i industrin) med rena lutar, och här skulle man kunna testa om ökat värmefflux (högre ytemperatur) kan vara ett sätt att accelerera inkrusterings utan att ändra svartlutens kemi. Vad gäller

bildningen av inkruster i utrustningen som använts i denna studie (reaktor från Parr Instruments) finns potential att åstadkomma detta under mer kontrollerade förhållanden med bättre övervakning om man inför en definierad värmeyta. Då blir det möjligt att göra studier som är mer relevanta för industriella förhållanden utan att behöva gå upp i skala. I framtida studier bör man också validera om inkrusteringen i labbskala motsvarar vad som sker i industrin. I skrivandes stund arbetar RISE med en tesbädd som ska klara dessa krav.

Att studera bulkkrystallernas struktur visade sig ge värdefull information i denna studie. Det finns dock potential att förfina metoder för provberedning för att minska dess inverkan på resultatet (ex mortling) och metoder för elektronmikroskopering (ex guldbeläggning), men även provtagningen i sig bör studeras. För inkruster kan man försöka studera brottytan respektive ytan mot väggen (vilket gjordes med varierad framgång av Karlsson & Åkesjö (2021)). För bulkkrystaller hade det varit intressant att jämföra ljus- och elektronmikroskop, eventuellt även av suspenderade kristaller för att komma runt de förändringar som uppstår i filterkakan när kristallerna filtreras. Bättre metoder för att fastställa inkrusterina/kristallernas sammansättning är också välkommet men kanske mer komplicerat. Dock borde kemiska analyser på upplösta prover kunna komplettera de analyser som användes i denna studie (SEM-EDS och XPRD).

### 5.1.2 Kristallisationens inverkan av tillsatser

Ett fortsatt arbete med att försöka förklara spjälkvätskans inhiberande effekt på inkrusteringen bedöms som ytterst intressant, inte minst då det har potential att ge ledtrådar till hur inkrusteringen kan minskas rent generellt. För att komplettera resultaten i denna studie är det intressant att studera spjälkvätska från olika talloljeprocesser och om det där kan finnas en skillnad. Likaså är det intressant att jämföra tallolja och spjälkvätska i pilotskala för att få svar på om de påverkar inkrusteringen på samma sätt, vilket skulle kunna vara troligt då såpa och spjälkvätska hade liknande effekt i tidigare studie (Karlsson & Åkesjö, 2021).

För att komma förklara vilken som är den aktiva komponenten i spjälkvätskan bör nästa steg vara att testa enskilda komponenter som är vanliga i tallolja och spjälkvätska, exempelvis enskild fett- eller hartssyror som Nwaeri & DeMartini (2021) studerade, men också syntetiska blandningar av spjälkvätska för att kunna utesluta vilka komponenter som inte har effekt. Likaså behöver effekten av Ca studeras då det kan ha en stark koppling till spjälkvätskans inhiberande effekt och det är viktigt att veta om det har en påverkan på inkrusteringen rent generellt. Här blir det viktigt att också beakta lösligheten av de studerade komponenterna, exempelvis Ca-tvålar, då det avgör vilken form de är i.

Det skulle också vara värdefullt att komplettera studier i labb- och pilotskala med bättre kartläggning av vad som verkligen händer i industrin när spjälkvätskan inhiberar inkrusteringen och vilka förhållanden som då råder. Likaså hur stora variationer man har av relevanta kemiska komponenter och där framför allt tillsatsen av aska kan påverka förhållandena och det är något som inte direkt studerats i labb eller pilot.

## 6 Referenslista

- Aro, T., & Fatehi, P. (2017). Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, 175, 469-480. doi:10.1016/j.seppur.2016.10.027
- Bialik, M., Jensen, A., Rahman, H., & Langer, V. (2017). Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-double salt scaling in black liquor evaporators: solubility experiments in model solutions. *International Chemical Recovery Conference*, May 24-26, 2017, Halifax, Canada.
- Bialik, M. A., Theliander, H., Sedin, P., Verrill, C. L., & DeMartini, N. (2008). Solubility and Solid-Phase Composition in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions at Boiling Temperature: A Modeling Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9), 3233-3238.
- Bayuadri, C., Verrill, C.L. & Rousseau, R.W. (2006). Stability of Sodium Sulfate Dicarboxylate (~2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Crystals Obtained from Evaporation of Aqueous Solutions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(21), 7144-7150.
- DeMartini, N. & Frederick, W.J. (2008). Review of sodium salt scaling in the liquid streams of the chemical recovery cycle of kraft pulp mills. *TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference*. TAPPI Press, Portland, USA. pp. 1824–1833.
- Dogaris, I., Henriksson, G. & Lindström, M. (2019). Tall oil solubility in industrial liquors. *Energiforsk*, Report 2019:582.
- Frederick, W.J., Shi, B., Euhus, D.D. & Rousseau, R.W. (2004). Crystallization and control of sodium salt scales in black liquor concentrators. *Tappi Journal*, 3(6).
- Grace, T.M. (1976). Solubility limits in black liquors. *AIChE Symposium Series*, 72:73–82.
- Isaksson, J. (2017). Förbättringsåtgärder för en ökad talloljeproduktion vid Smurfit Kappa Piteå. Examensarbete vid Luleå tekniska universitet. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:ltu:diva-61823>
- Johansson, U. (2007). Optimerad Talloljeproduktion. Rapport 1020 Skogsindustriella programmet, Värmeforsk, Stockholm.
- Karlsson, E. (2020). Evaluation of sodium salt scaling in black liquor evaporators using existing process data. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 35(4), 516-532. <https://doi.org/10.1515/npprj-2020-0038>
- Karlsson, E. & Åkesjö, A. (2021). Sodium salt scaling in black liquor evaporators and the effects of the addition of tall oil brine. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 36(1), 1-20. <https://doi.org/10.1515/npprj-2020-0081>



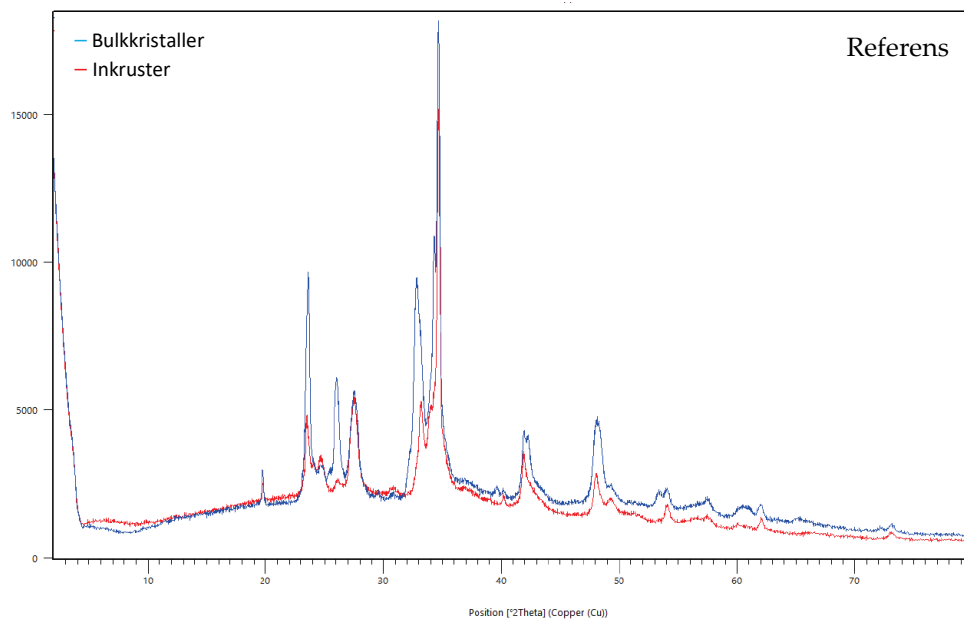
- Lamy, E.J. (1979). Concentrator fouling. CPPA Technical Section Pacific Coast and Western Branch Spring Conference, Harrison, USA, pp. 72–79.
- Nordenö, A. (2008). Optimerad Talloljeproduktion II. Rapport 1078 Skogsindustriella programmet, Värmeforsk, Stockholm.
- Nwaeri, M. & DeMartini, N. (2021). Effect of resin and fatty acids on sodium salt fouling. *Chemical Engineering Science*, 246 (2021) 116989, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116989>.
- Nwaeri, M. (2021). Effect of Resin and Fatty Acids on Sodium Salt Scaling. Examensarbete vid University of Toronto. <http://hdl.handle.net/1807/104930>
- Uloth, V.C., Wong, A. (1986) The effect of black liquor soap content on evaporator capacity: Part 1 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{SO}_4$  scaling. *Pulp Paper Canada*, 87:T267–T273.

## Bilaga A: Detaljerade resultat från Pulverröntgendiffraktion (XRPD)

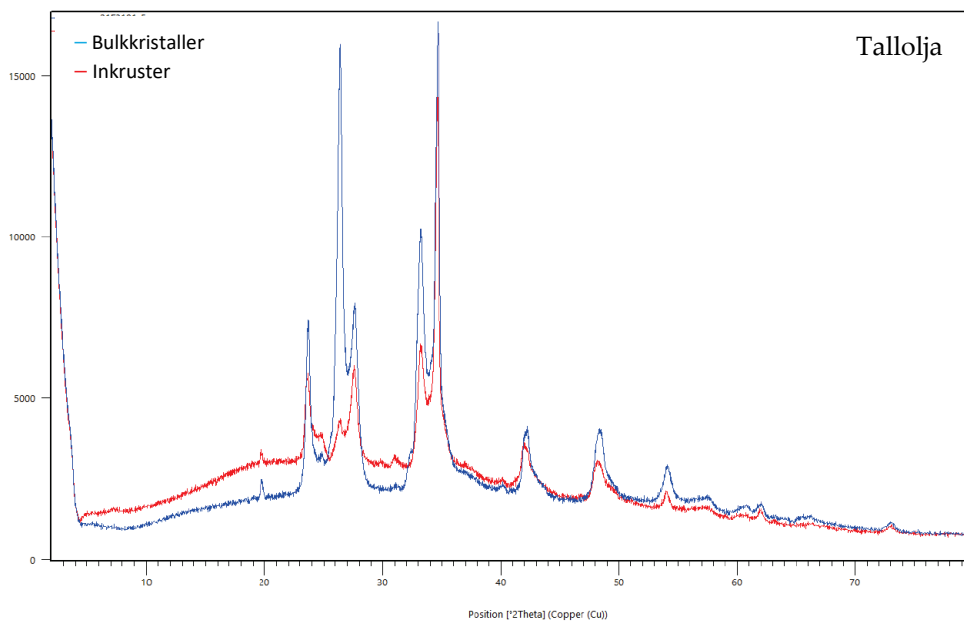
Analysen med pulverröntgendiffraktion ger ett diffraktogram som består av ett antal toppar som används för att identifiera kristalltyp. Om man har amorft material i provet, dvs material utan en ordnad kristallstruktur, blir detta som ett bakgrundsbrus över hela x-axeln vilket gör att topparna inte börjar på 0 vid y-axeln. Intorkad borde typiskt bli amorft, varför man kan förvänta sig att se mindre av detta i proverna av bulkkristaller då de är tvättade och består av mer rena kristaller. Detta stämmer för tallolja (Figur 17) och till viss del spjälkvätska (Figur 18).

Vissa toppar mellan  $25 - 34^{\circ}$  theta på x-axeln avvek mellan inkruster och bulkkristaller på likartat sätt för samtliga experiment, vilket är svårt att förklara men indikerar en skillnad i kristallstruktur. Topparna i de erhållna diffraktogrammen matchades mot ICDD:s (International Centre for Diffraction Data) PDF2-databas med följande resultat:

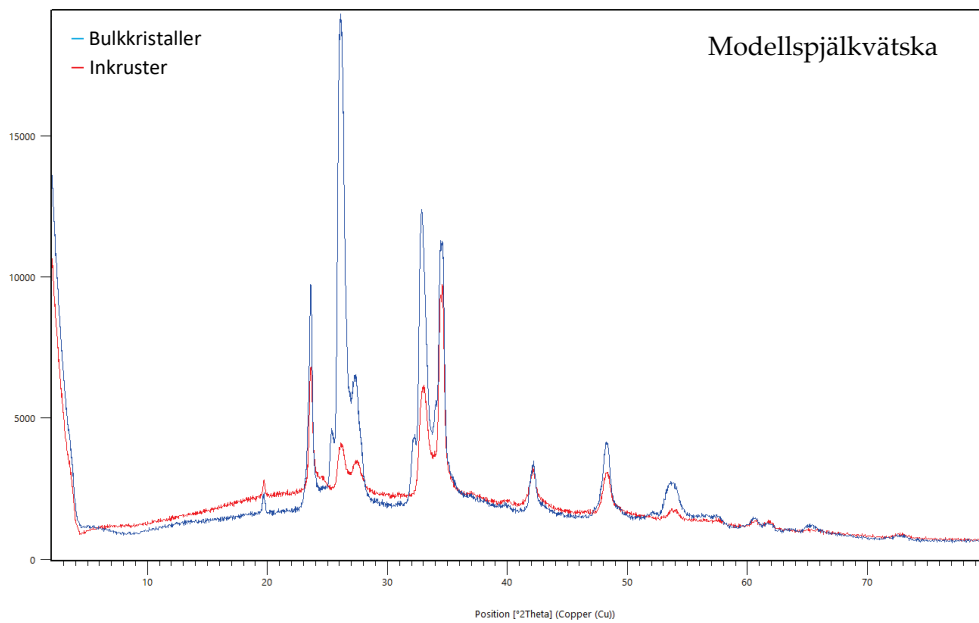
- Prov från referensexperiment bedömdes huvudsakligen bestå av en blandning av  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  (ICDD PDF-databas ref. 24-1138) och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ICDD PDF-databas ref. 86-305) (Figur 16). Bulk-kristallerna har relativt sett en högre andel av  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  (dessa toppar är relativt sett starkare än i inkrustprovet). Annars var skillnaden mellan inkruster och bulkkristaller mindre än för övriga prover både vad gäller amorft material och skillnader mellan topparna.
- Prov från experiment med tallolja bedömdes huvudsakligen bestå av en blandning av  $\text{Na}_6(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4$  (ICDD PDF-databas ref. 24-1148) och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ICDD PDF-databas ref. 86-305) (Figur 17). Blandkristallen innehöll alltså troligen mer  $\text{CO}_3$  i detta fall.
- Prov från experiment med spjälkvätska bedömdes huvudsakligen också bestå av en blandning av  $\text{Na}_4\text{CO}_3\text{SO}_4$  (ICDD PDF-databas ref. 24-1138) och  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ICDD PDF-databas ref. 86-305) (Figur 18). Som tidigare nämnts var det några toppar mellan  $25 - 34^{\circ}$  theta som skiljde tydligt mellan inkruster och bulkkristaller. Intressant nog var resultaten för modellspjälkvätska och bottenfraktion nästan identiska (Figur 19 och Figur 20).



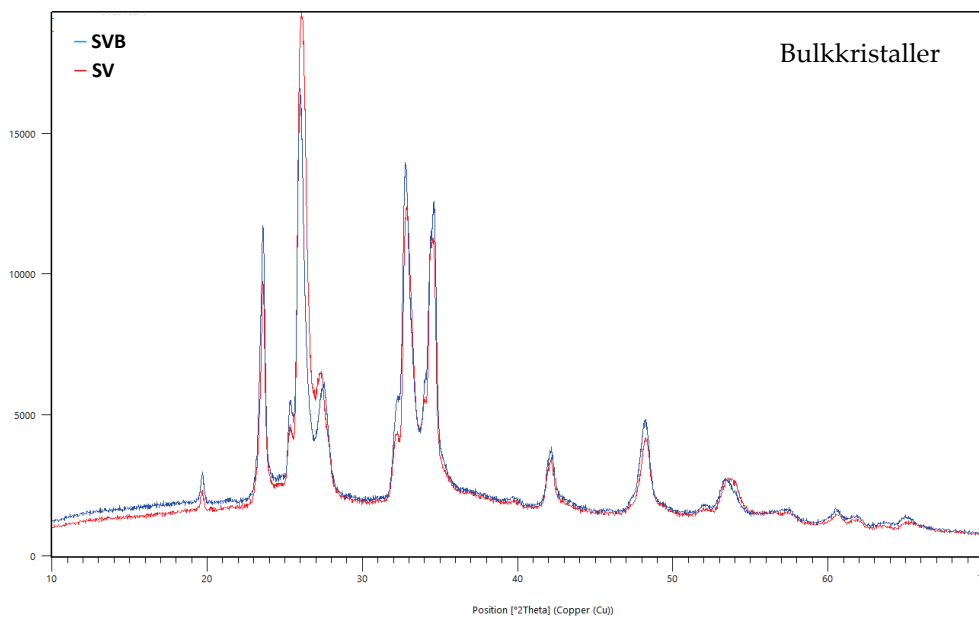
Figur 16. XPRD-diffraktogram för prover från referensförsök.



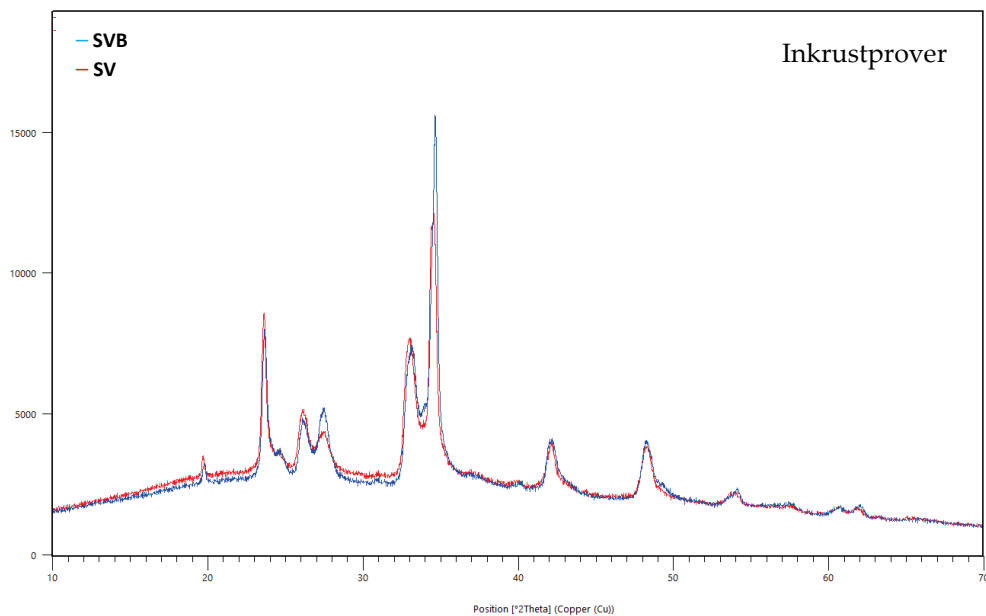
Figur 17. XPRD-diffraktogram för prover från försök med tillsats av tallolja (TO).



Figur 18. XPRD-diffraktogram för prover från försök med tillsats av modellspjälkvätska (SV).



Figur 19. Jämförelse av XPRD-diffraktogram för prover av bulkkrystaller från försök med tillsats av modellspjälkvätska (SV) och bottenfraktion (SVB).



**Figur 20. Jämförelse av XPRD-diffraktogram för inkrustprover från försök med tillsats av modellspjälkvätska (SV) och bottenfraktion (SVB).**

Positionen ( $^{\circ}2\theta$ ) för vissa toppar i diffraktogrammen avvek från de identifierade kristallfaserna, vilket gjorde identifieringen svårare, men kan i alla fall delvis förklaras av förekomsten av Ca som kan ersätta Na i kristallerna och då ändra strukturen (interaktionen med Ca har tidigare undersökts av bland andra Frederick et al (2004)). Från det arbete som tidigare gjordes på Institute of Paper Science and Technology (IPST) för att identifiera kristallfaser fann man huvudsakligen burkeit och två nya som identifierades som (natriumsulfat)dikarbonat och natriumkarbonatsulfat (DeMartini & Frederick 2008). Tyvärr finns inte dessa med i databaserna men vid manuell jämförelse konstaterades att dikarbonat inte stämde medan natriumkarbonatsulfat stämde bättre. Det är dock oklart vad och om det är någon egentligen skillnad mellan detta natriumkarbonatsulfat och den som finns i databasen (ref. 24-1138). Burkeit fanns med i databasen men stämde inte så bra.

# TALLOLJANS PÅVERKAN PÅ INKRUSTERING VID SVARTLUTSINDUNSTNING

Vid indunstning av svartlut på ett sulfatmassabruk är det vanligt att inkrustering, dvs. utfällningar på värmeytorna, försämrar kapaciteten och stör driften. Utfällningar av dubbelsalter av natrium, karbonat och sulfat är de vanligaste inkrusterna och de kan bildas snabbt och i stor omfattning på grund av att svartluten innehåller höga halter av dessa joner. Dock har många bruk erfart att inkrusteringen minskar när spjälkvätska, restsyran från talloljekokeriet, tillsätts i anslutning till effekt 1. I den här studien har vi studerat vad som orsakar minskningen genom att undersöka hypotesen att det är rester av tallolja i spjälkvätskan som har en inhiberande effekt.

Slutsatsen från studien blev att både tillsats av tallolja och spjälkvätska påverkade kristallisationsförloppet samt kristallernas struktur och sammansättning. För att förstå hur och med vilka mekanismer detta skedde behövs dock fortsatt arbete. Det gick alltså varken att avslå eller fastslå den ursprungliga hypotesen att det är tallolja som orsakar den inkrusthämmande effekten. Att fett- eller hartssyror på något sätt påverkar inkrusteringen ses dock fortfarande som troligt. En annan trolig förklaring är joner av Ca, vilka finns tillgängliga i spjälkvätskan. Det har tidigare visat sig att de kan påverka kristallisationen av Na-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-salterna. Rekommendationen till bruken blir därför att hålla koll på dessa komponenter när de utreder processproblem.

## Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. [www.energiforsk.se](http://www.energiforsk.se)