ENERGIFORSK SKOGSINDUSTRIELLA PROGRAMMET 2021

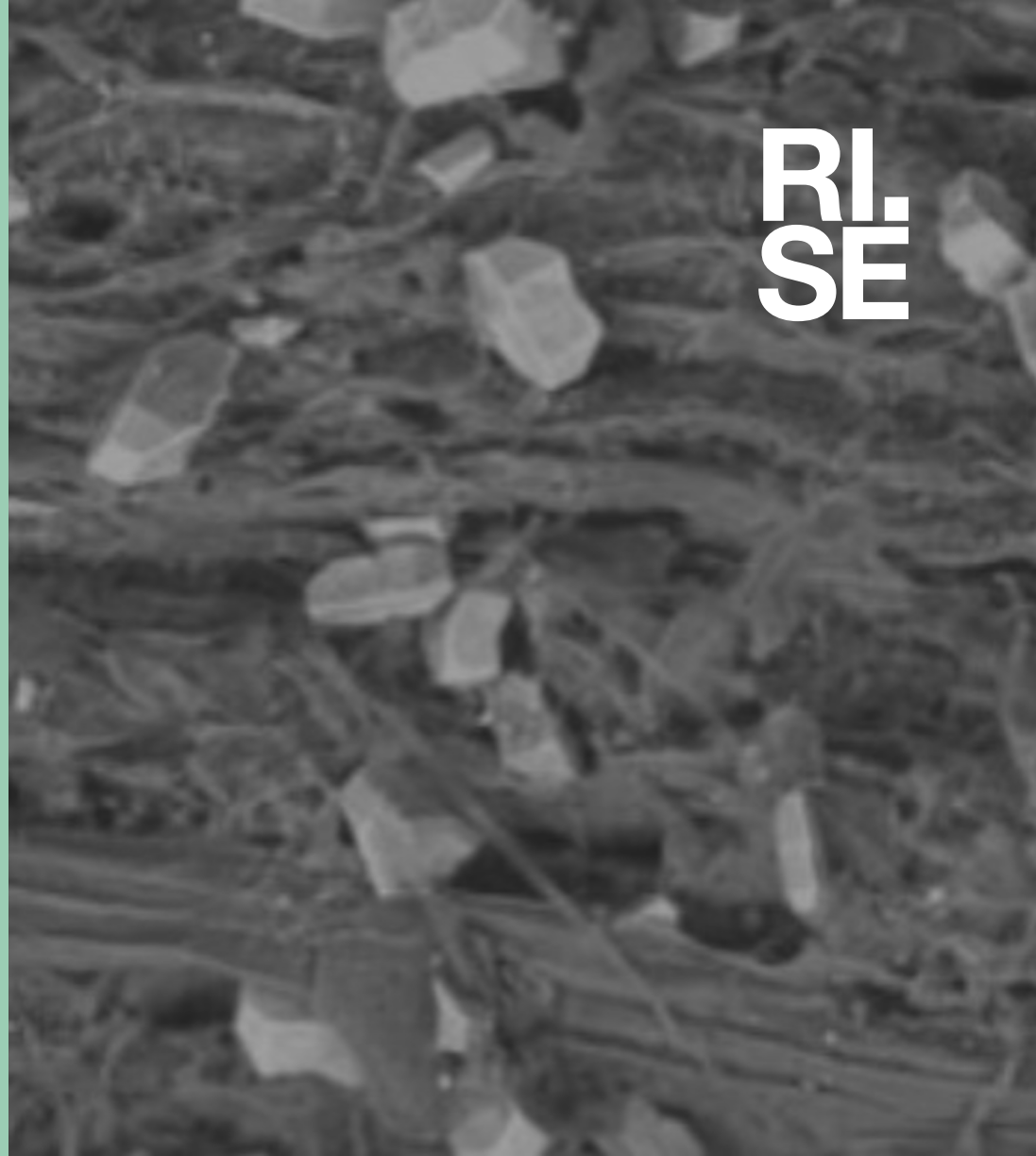
Inkrustbildning vid kylning av blekeriavlopp – exemplet kalciumoxalat

Marta Bialik, RISE

CaOx-inkruster vid kylning av blekeriavlopp

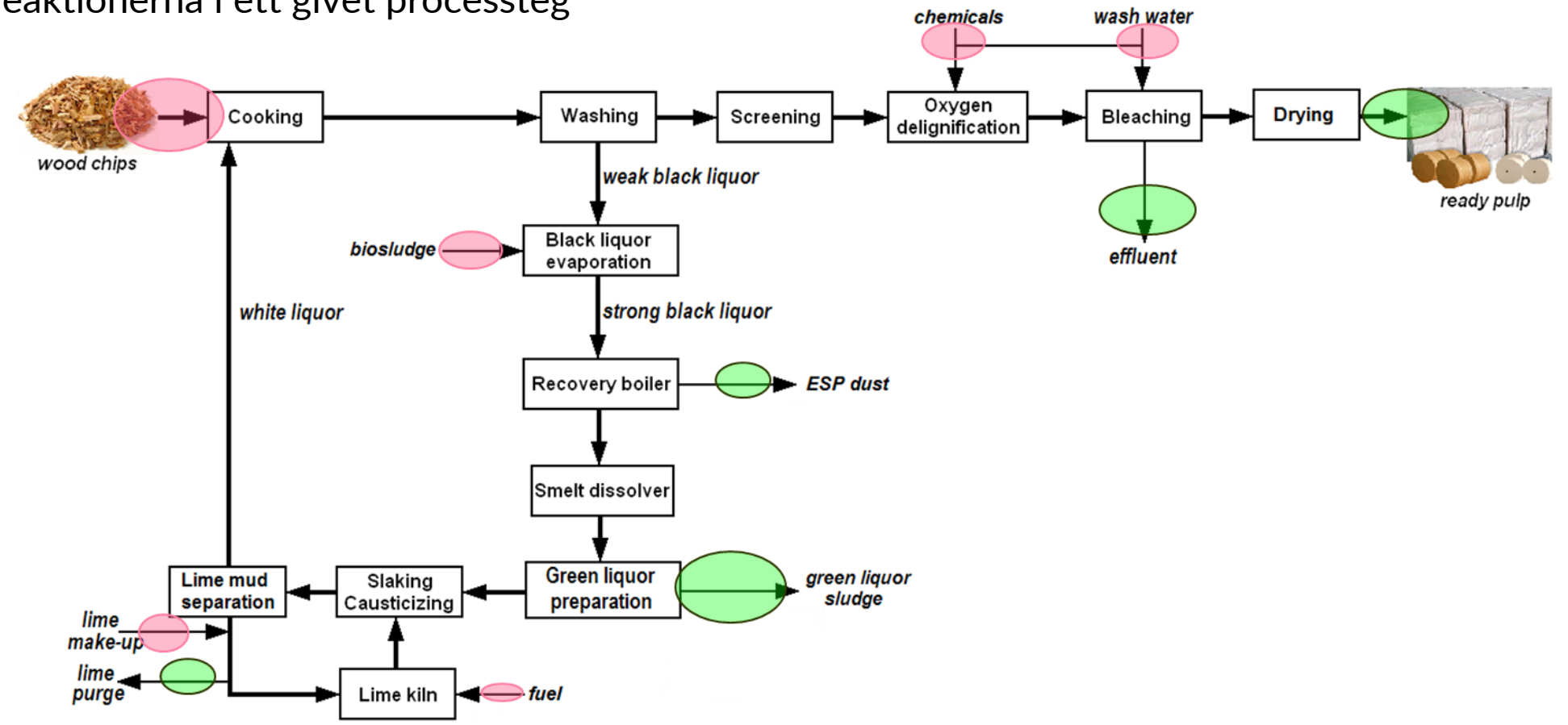
Marta Bialik, Anna Jensen,
Johan Wallinder, RISE

Bakgrund

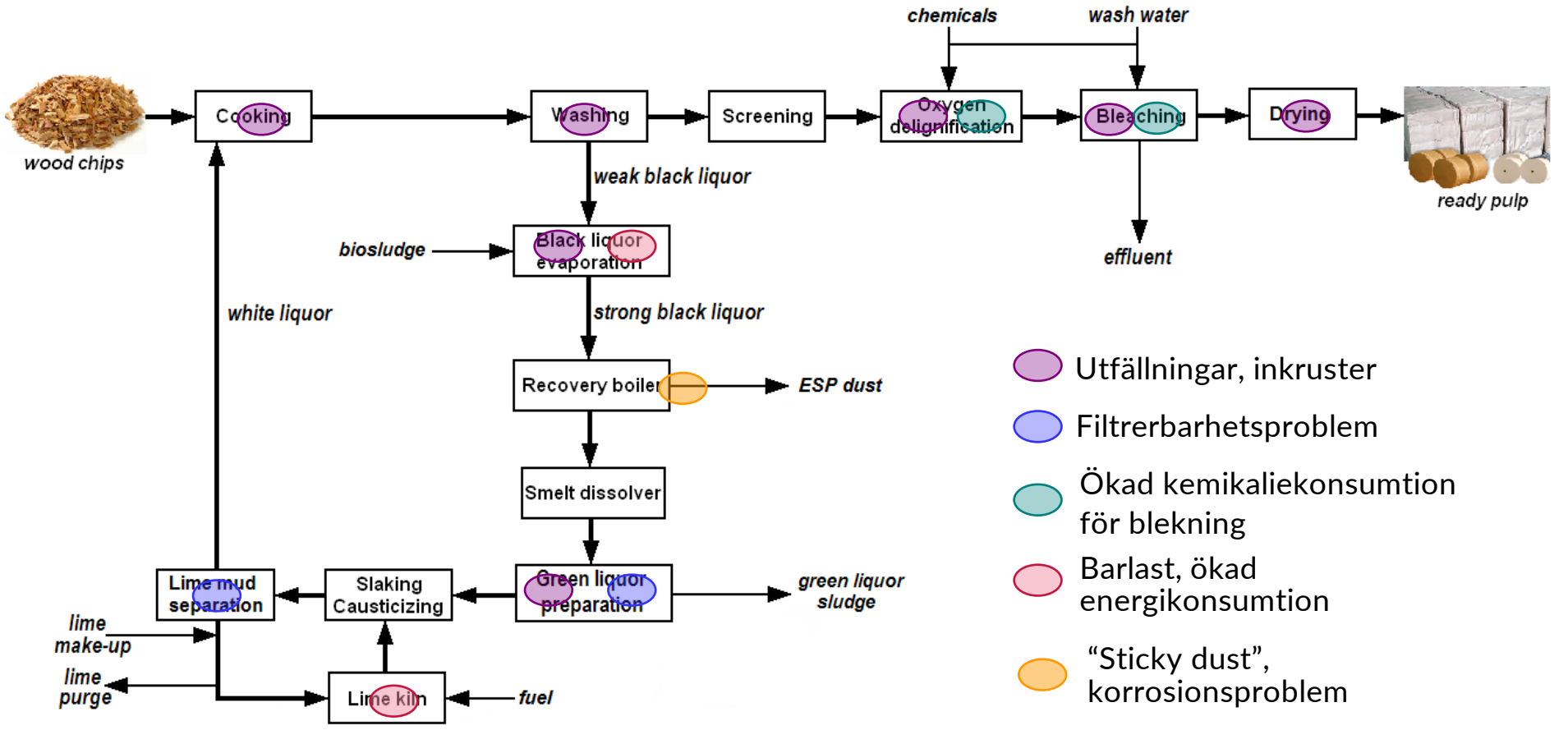


Processfrämmande grundämne i ett massabruk

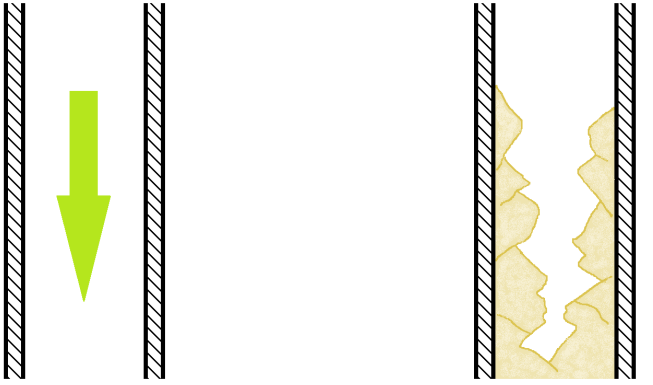
Processfrämmande grundämne (PFG): et grundämne som inte deltar i de önskade kemiska reaktionerna i ett givet processteg



Problem relaterade till PFG-ackumulering



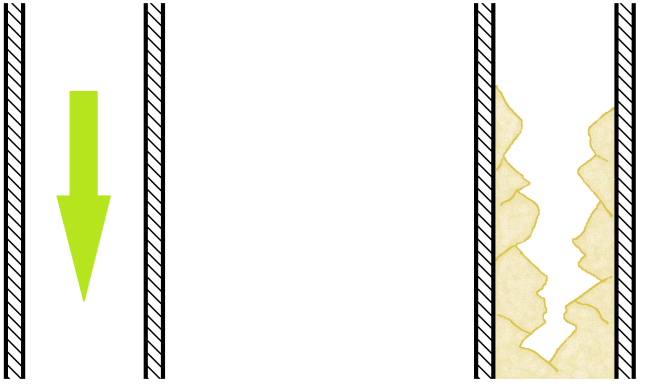
Utfällningar och inkruster



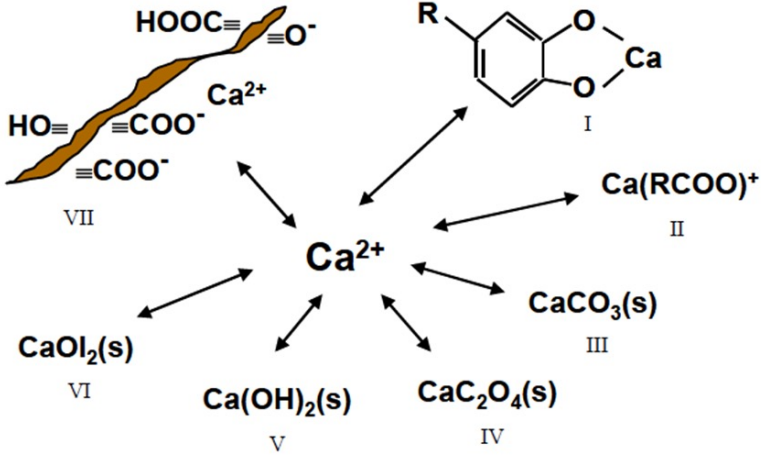
- Ett lager fastfas som byggs upp på ytan av processutrustning
  - Reducerat flöde, försämrad värmeöverföring mm.
  - Mekanism: deposition av partiklar från bulk eller direkt fällning
- Fastfasbildning styrs av termodynamisk löslighetsprodukt

$$M \Leftrightarrow \nu_c C + \nu_a A \ \left(+ h\mathrm{H_2O}\right) \qquad K_{sp} \approx [C]^{\nu_c} \cdot [A]^{\nu_a} \cdot a_w^{\ h}$$

Utfällningar och inkruster



- Lösligheten är mycket högre i organiska system såsom massabrukets blekerifiltrat
  - Utfällningsrisken beskrivs ofta med skenbar löslighetsprodukt



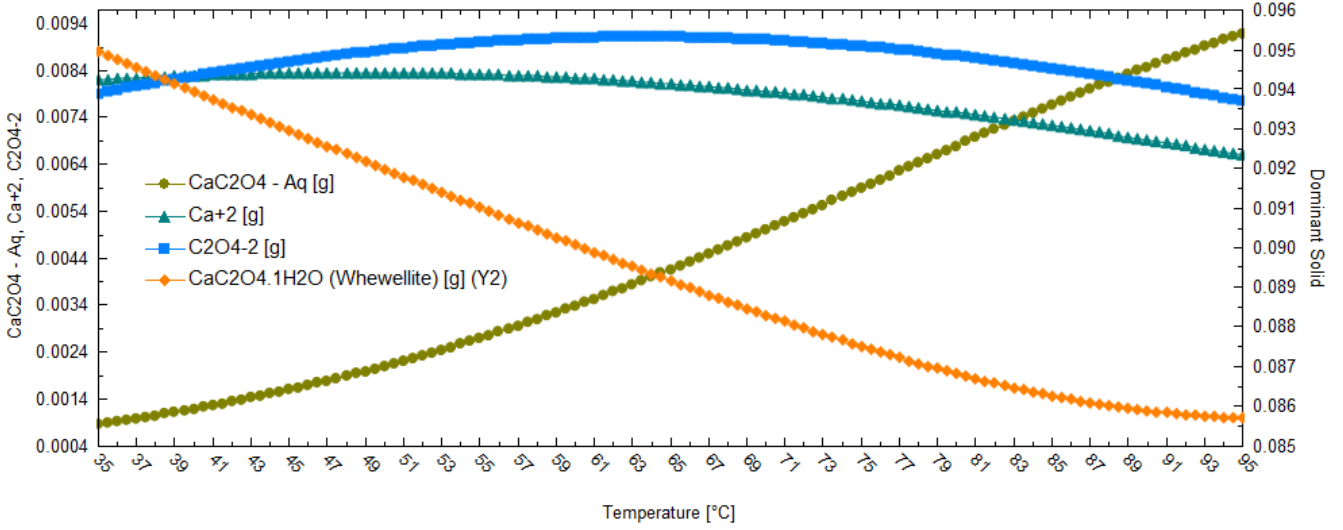
$$L_{sp} \approx [C]_{tot}^{\nu_c} \cdot [A]_{tot}^{\nu_a} \cdot a_w^{h}$$

CaOx i blekerialopp

- **Ca** kommer huvudsakligen från ved (växternas mikronäringsämne)
- Oxalsyra, $\mathbf{C_2H_2O_4}$ förekommer naturligt i vedråvaran men formas även i delignifieringsreaktioner
- **CaOx-inkruster**: surt till neutralt pH, i och runt A, D, Q-steg och efterföljande tvätt
  - Blektorn (särskilt D0)
  - Avvattning, screening, filtrering, pumpar, rörledningar, värmeväxlare
  - Avloppsvatten från blekeriet
  - Fläckar och prickar på massan

CaOx i blekerialopp

- Kylning av blekeriavlopp (ett viktigt processteg i massabruket
  - Energiåtervinning och varmvattenproduktion
  - Avloppsreningen tål inte höga temperaturer
  - Blandade blekerifiltrat kyls ner från 70-90° till 35-55°
- CaOx: löslighet minskar med temperaturen – inkruster på kalla ytor

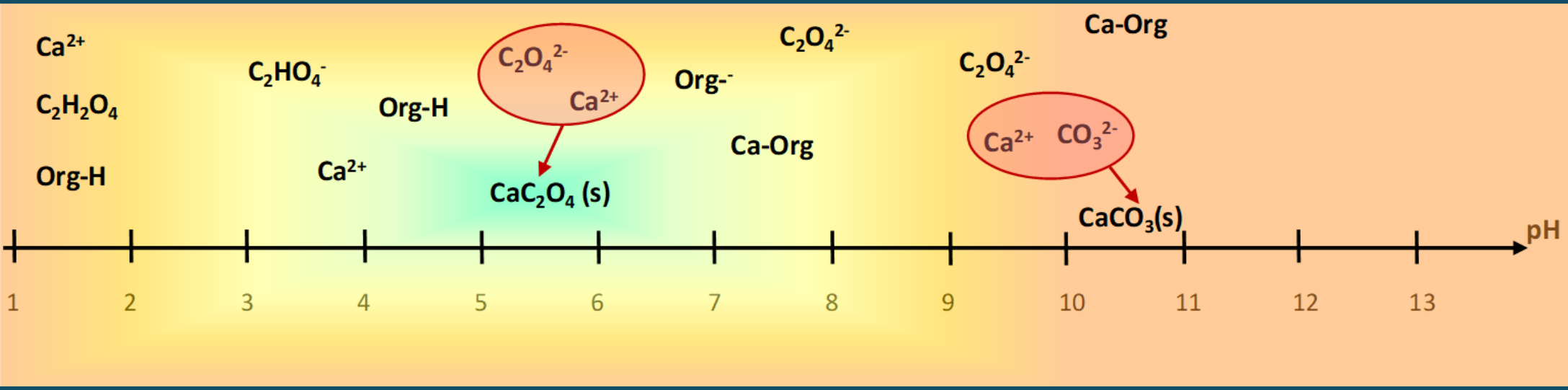


Projektsyfte

Att kartlägga kemin och fysikaliska förutsättningar i ett antal fabriker för att förstå och beskriva varför det är olika stora problem med CaOx-inkruster vid kylning av blekeriavlopp

- Kartläggning av processbetingelser i utvalda bruken (problem+referens utan problem)
- Uttömmande analys av utvalda prover
- Löslighetsförsök i utvalda prover
- Jämförelse av resultaten från ovan med kända teorier, tolkning
- Rekommendationer för att minska problemet

RI.
SE



Resultat

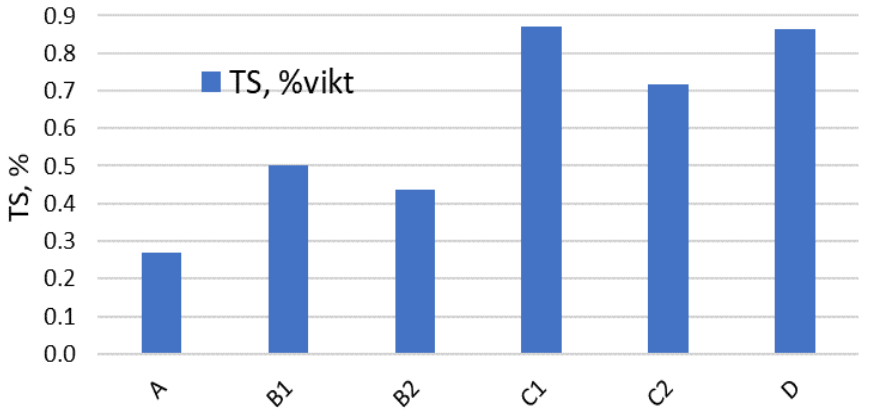
RI.
SE

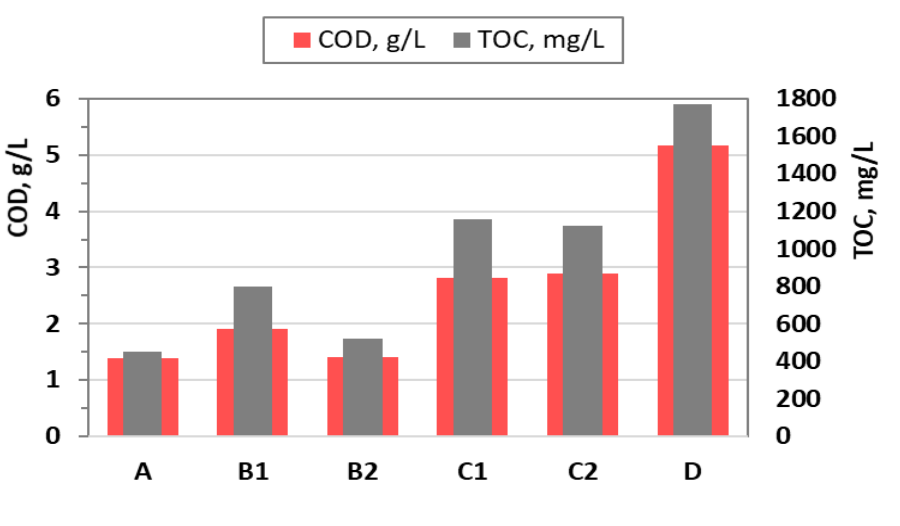
Karaktärisering av blekerifiltrat från olika bruk
Kan skillnaderna förklara olika inkrusteringsbeteende?

- Kartering i 4 massabruk med liknande processbetingelser
  - Liknande vedråvara och kokprocess, ECF-blekeri
  - Skillnader i de exakta blekförhållande, tvättutrustning, typ och pH hos filtrat samt förekomst av CaOx-problemet
  - Bruk A: inga problem (ett prov), Bruk B: inga problem (2 prover), Bruk C: CaOx-inkruster i flera positioner (2 prover), Bruk D: CaOx-inkruster i värmeväxlare (ett prov)

RI.
SE

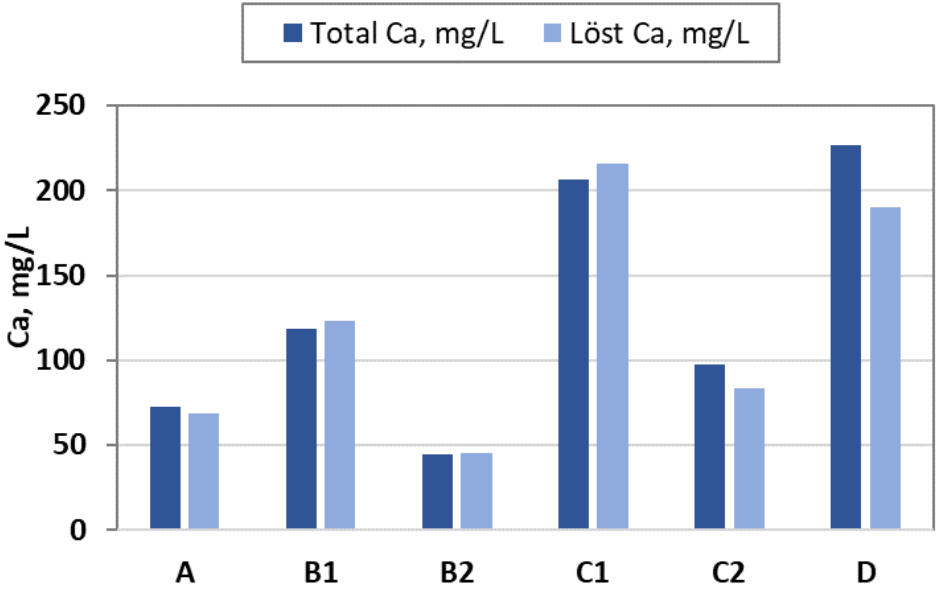
Karaktärisering av blekerifiltrat från olika bruk
Kan skillnaderna förklara olika inkrusteringsbeteende?

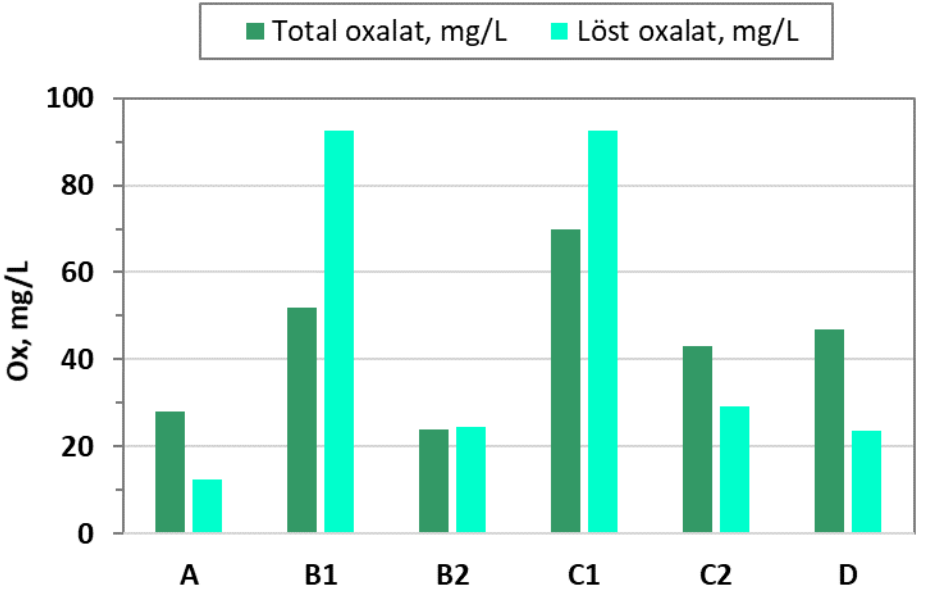




- Proverna från bruken med problem är klart mer koncentrerade….

Karaktärisering av blekerifiltrat från olika bruk
Kan skillnaderna förklara olika inkrusteringsbeteende?





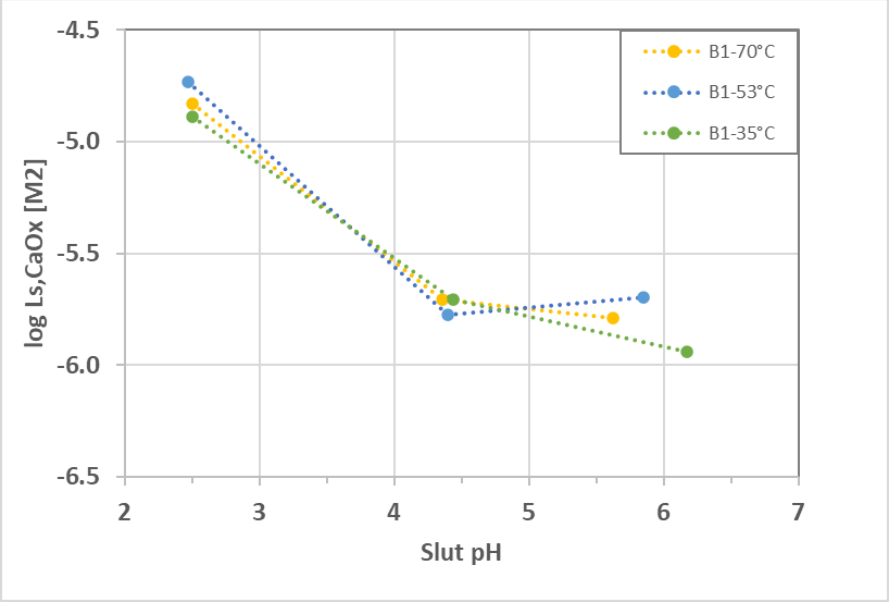
- ...men, skillnader i Ca- och oxalatkoncentrationer kan inte riktigt förklara olika nivåer på inkrustproblem

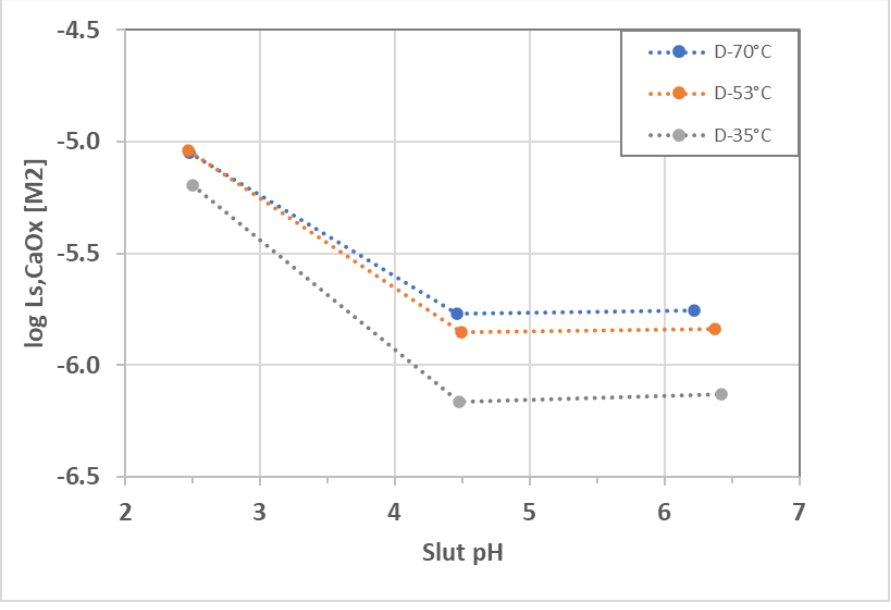
Löslighetsförsök
Skiljer sig CaOx-lösligheten i prover från olika bruk?

- 2 st primära filtrat från surt/neutralt bleksteg: D (CaOx-problem) och B1 (inga problem)
- Förutsättningar:
  - Filtrat D: lägre halt Ox men högre Ca, **högre jonstyrka, mycket högre halt COD**, **högre pH**
    - Organiska ämne borde skydda från inkruster
  - Filtrat B1: högre halt Ox men lägre Ca, **lägre jonstyrka och COD**, **högre halt Mg**, **lägre pH**
    - Mg borde skydda från inkruster

RI.
SE

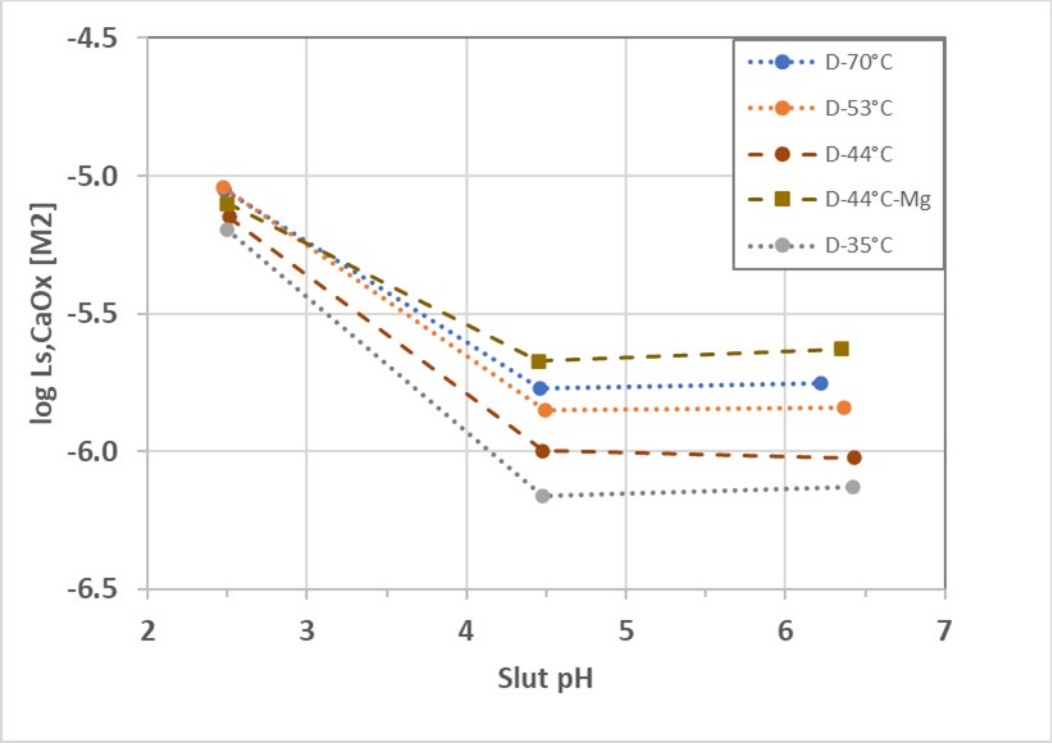
Löslighetsförsök
Skiljer sig CaOx-lösligheten i prover från olika bruk?





- pH-trender är rimliga
- Lösligheten klart högre i filtrat från Bruk B
  - …men varför verkar filtrat B vara okänsligt mot temperatur?

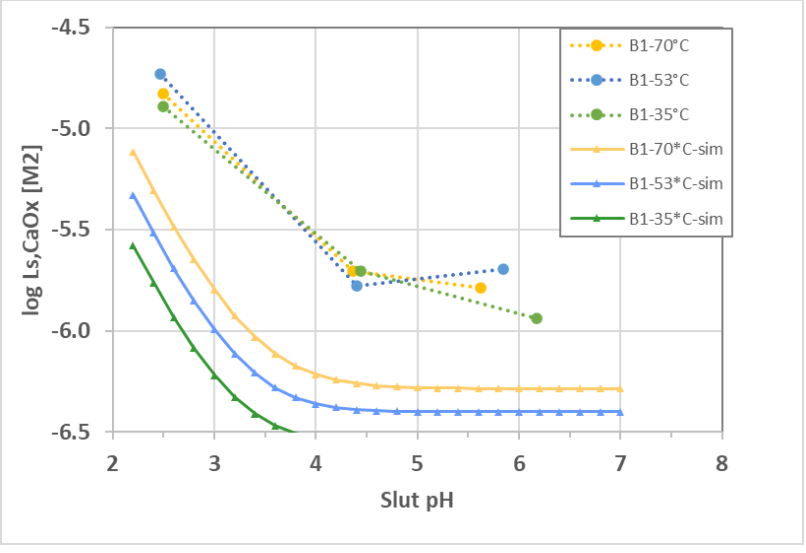
Löslighetsförsök
Kan Mg-tillsats skydda mot inkruster?

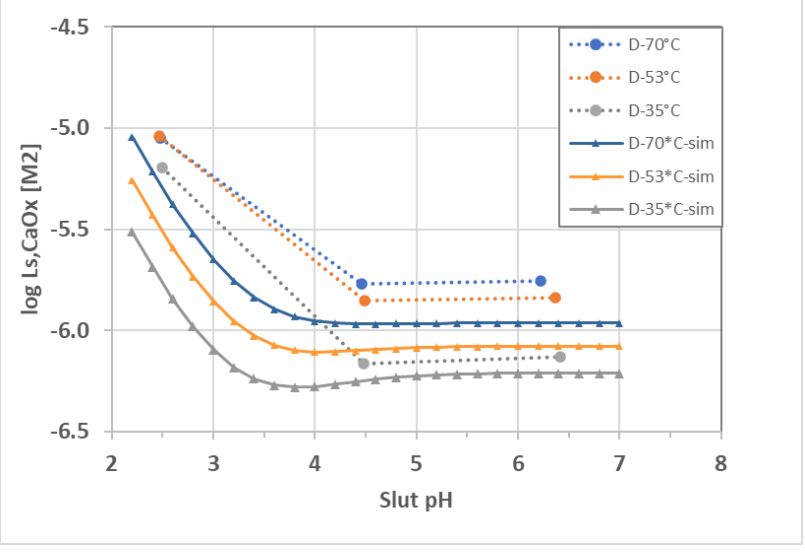


- Tillsats av Mg kan öka CaOx-lösligheten avsevärt och kan rekommenderas som en möjlig åtgärd i bruk med CaOx-problem

RI.
SE

Kemisk modellering
Stämmer våra resultat med kemiska modeller för CaOx?

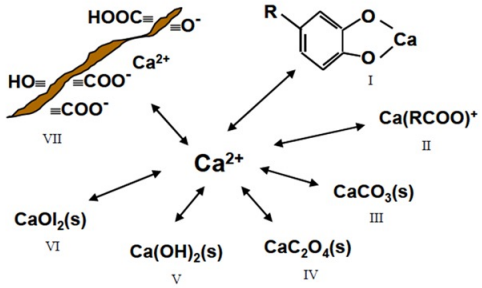




- Modellen underskattar lösligheten kraftigt, speciellt i filtrat B, även om pH-trender är korrekta
  - För framtida applikationer bör modellen uppdateras

Slutsatser och rekommendationer

Har vi lyckats med projektets mål?



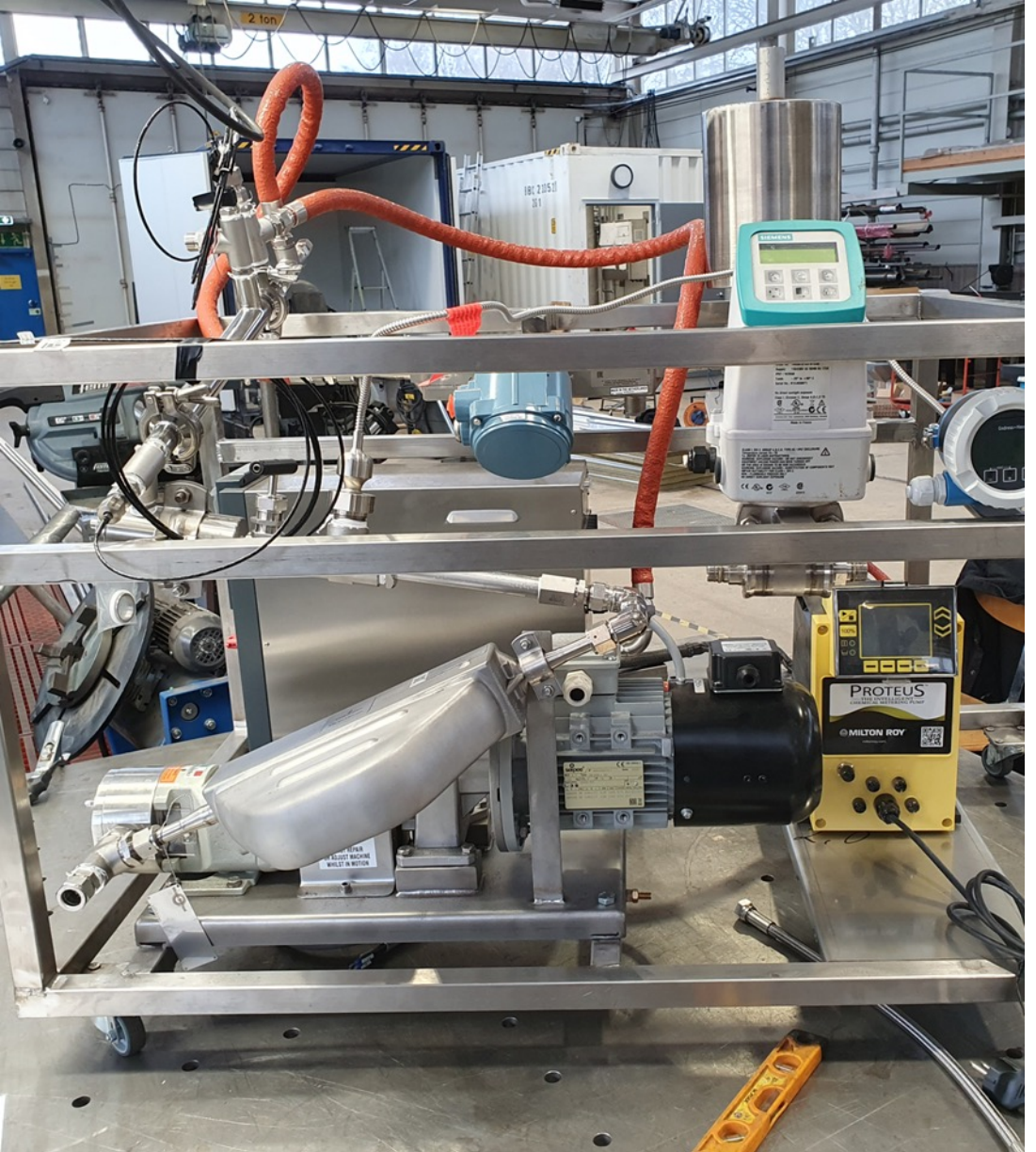
- Mål: ***Kartlägga kemin och fysikaliska förutsättningar*** *i ett antal fabriker (√) för att förstå och beskriva varför det är olika stora problem med CaOx-inkruster (√/?)*
  - **Mer öppen process**, med lägre koncentrationer problematiska ämne/spädning ger **mindre inkruster**
  - **Magnesium** skyddar mot CaOx-inkruster, men enbart olika Mg-halter kan inte förklara skillnader mellan filtrat
  - Skillnaderna beror sannolikt på olika karaktär av **organiska ämne**
    - Våra analyser kan tyvärr inte förklara dem
    - Det finns indikationer att organiska ämne kan förändras vilket påverkar lösligheten

Rekommendationer

- Uppenbara
  - Späd filtraten om ni kan
  - Tillsätt Mg
  - Var beredd på variationer, t ex när den organiska fasen påverkas av blekförhållande
- Mindre uppenbara
  - Testa inkrustinhibitorer
  - Håll pH låg vid känsliga ställe - neutralisering utanför värmeväxling?

RI.
SE

Fortsättning?



Framtida spår

- Löslighet ≠ inkrustbenägenhet
  - RISE nya testbädd - direkt mätning av utfällningar på värmeöverföringsytor
- Samarbete med kemiska leverantörer
  - Kan man skräddarsy **inkrustinhibitorer** till att förebygga CaOx-beläggningar?
- Indikationer att organiska ämne i filtrat påverkar CaOx-beläggningar
  - Kan vi påverka den organiska fasen?

RI.
SE