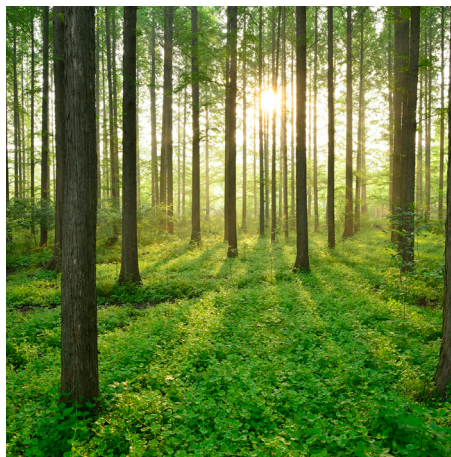
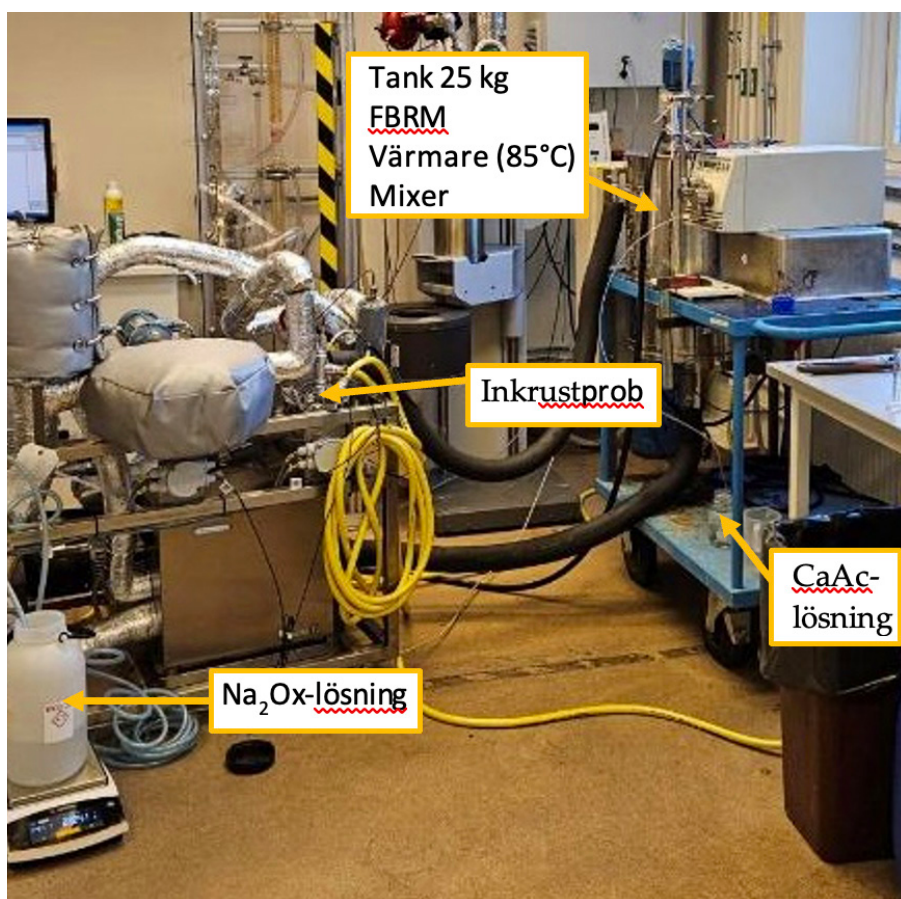


MINIMERING AV KALCIUMOXALATINKRUSTERING VID KYLNING AV BLEKERIAVLOPP, DEL 2

RAPPORT 2026:1155



SKOGSINDUSTRIELLA
PROGRAMMET



Minimering av kalciumoxalatinkrustering vid kylning av blekeriavlopp del Utvärdering av möjliga åtgärder

ERIK KARLSSON, NESTOR SALVADOR PALACIOS, MARTA BIALIK

ISBN 978-91-89917-02-6 | © Energiforsk januari 2026

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

Förord

Moderna sulfatmassabruk kan få in viktiga inkomster från el, fjärrvärme och olika bränslen. Kylning av blekeriavlopp är ett exempel där restvärme kan utvinnas, men processen försvåras av utfällningar av kalciumoxalat (CaOx) som bildar inkruster.

Inkruster leder både till betydande tryckfall samt försämrade värmeöverföring, det leder till ökade kostnader och försämrade energieffektivitet. I den här rapporten utvärderas åtgärder för att minimera CaOx-inkrustering under industrilika förhållanden.

Den här rapporten innehåller resultat från två projekt: Minimering av kalciumoxalatinkrustering vid kylning av blekeriavlopp – tillämpning av tidigare resultat och ett projekt med samma namn som innehåller kompletterande försök. En rapport i samma ämne kom också sommaren 2022, Minimering av kalciumoxalatinkrustering vid kylning av blekeriavlopp 2022:846.

Januari 2026

Marie Kofod-Hansen

Programansvarig Skogsindustriella programmet

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

Sammanfattning

Kylning av blekeriavlopp är en etablerad metod för att utvinna restvärme i moderna sulfatmassabruk, men processen försvåras ofta av utfällningar av kalciumoxalat (CaOx). Dessa inkruster leder både till betydande tryckfall och försämrade värmeöverföring, vilket orsakar ökade kostnader och försämrade energieffektivitet. Rapporten är en fortsättning på ett tidigare Energiforskprojekt och syftar till att utvärdera åtgärder för att minimera CaOx-inkrustering under industrilika förhållanden.

I studien användes två olika blekerifiltrat – ett surt från Q-steg och ett neutralt blandat – från separata bruk. Dessa karakteriserades noggrant avseende metallhalter, oxalat, sulfat, klorider, COD, TOC, pH och konduktivitet. Dessutom bestämdes filtratens löslighet för CaOx. En specialbyggd testrigg användes för att genomföra utfällningsexperiment, med fokus på att undersöka hur pH-kontroll, spädning, magnesiumtillsats och inkrustinhibitorer kunde användas för att minimera inkrusteringen. Riggen bestod av ett cirkulerande system där en kyld inkrustprob exponerades för blekerifiltrat vid 85°C, med kontinuerlig tillsats av Ca- och oxalatjoner under åtta timmar för att bygga upp inkruster.

Trots skillnader i ursprung och sammansättning visade **filtraten** liknande löslighet för CaOx och liknande temperaturberoende, även om ett av filtraten hade något högre tendens till inkruster. Resultaten visar att **pH-justering** främst påverkar lösligheten vid mycket låga värden (<4), men har begränsad effekt på själva inkrusteringen, även om olika organiska ämnen som interagerar med kristallisationen ofta påverkas av pH. **Spädning** av filtrat minskar koncentrationen av inkrustbildande joner, men påverkar även organiska ämnen som ökar CaOx-lösligheten. I experimenten observerades ingen skillnad i kristallisationsbeteende eller grad av inkruster, vilket leder till slutsatsen att spädning påverkar när men inte hur det faller ut.

Användning av **kelatbildande** och **kristallmodifierande inkrustinhibitorer** gav tydliga effekter på kristallstruktur och inkrusternas egenskaper. Särskilt inhibitorer med hög andel kristallmodifierare resulterade i vitare kristaller och förändrat kristallisationsbeteende för båda filtraten men på olika sätt. Med det sura Q-filtratet blev inkrusterna skörare och porösare vilket ökar sannolikheten att det lossar i en industriell process med högre flödeshastigheter. Med det neutrala blandfiltratet blev inkrusterna tunnare och kristallstrukturen var tydligt förvrängd. **Magnesiumtillsats** ökade lösligheten av CaOx betydande, men ledde inte till minskad inkruster, snarare ökade mängden inkruster. Slutsatsen blir därför att utifrån de testade tillsatserna är Mg bästa för att fördröja när utfällning sker medan kristallmodifierande inkrustinhibitor är bäst i situationen där utfällning inte kan undvikas.

Nyckelord

Kalciumoxalat, CaOx, CaC₂O₄, kalcium, inkruster, utfällning, blekerifiltrat, sulfatmassabruk, avlopp, löslighet, kylning, experiment

Summary

Cooling of bleach plant filtrate is an established method for recovering waste heat in modern kraft pulp mills; however, its performance is often limited by the precipitation of calcium oxalate (CaOx). This scaling leads to significant pressure drops and reduced heat transfer, resulting in increased costs and decreased energy efficiency. This report is a continuation of a previous Energiforsk project and aims to evaluate measures to minimize CaOx scaling under industrial-like conditions.

In the study, two different bleach plant filtrates from two separate mills were used – one acidic from the Q-stage and one neutral mixed. These were thoroughly characterized regarding metal content, oxalate, sulfate, chlorides, COD, TOC, pH, and conductivity. The solubility of CaOx in the filtrates was also determined. A specially built test rig was used to conduct precipitation experiments, focusing on how pH control, dilution, magnesium addition, and scaling inhibitors could be used to minimize scaling. The rig consisted of a circulating system where a cooled scaling probe was exposed to bleach plant filtrate at 85°C, with continuous addition of Ca and oxalate ions over eight hours to build up the scales.

Despite differences in origin and composition, the filtrates showed similar solubility for CaOx and similar temperature dependence, although one filtrate had a somewhat higher tendency for scaling. The results show that pH adjustment mainly affects solubility at very low values (<4), but has a limited effect on the scaling itself, even though various organic substances interacting with crystallization are often affected by pH. Dilution of the filtrate reduces the concentration of scaling-forming ions but also affects organic substances that increase CaOx solubility. In the experiments, however, no difference in crystallization behavior or degree of scaling was observed, leading to the conclusion that dilution affects when, but not how, precipitation occurs.

The use of chelating and crystal-modifying scaling inhibitors had clear effects on crystal structure and scaling properties. Especially inhibitors with a high proportion of crystal modifiers resulted in whiter crystals and altered crystallization behavior for both filtrates, but in different ways. With the acidic Q-filtrate, the scales became more brittle and porous, increasing the likelihood that they detach in an industrial process with higher flow rates. With the neutral mixed filtrate, the scales became thinner and the crystal structure was clearly distorted. Magnesium addition significantly increased the solubility of CaOx but did not reduce scaling; rather, the amount of scaling increased. The conclusion is therefore that, among the tested additives, Mg is best for delaying the precipitation event, while a crystal-modifying scaling inhibitor is best in situations where precipitation cannot be avoided.

Innehåll

1	Introduktion	7
1.1	Syfte och mål	8
2	Bakgrund och teori	9
2.1	Kalcium och oxalat i massabruket	9
2.2	Metoder för att minska inkrustering av kalciumoxalat	10
2.3	Inkrustinhibitorer	12
2.3.1	Inhibitionsmekanism	12
2.3.2	Faktorer som påverkar inhibitorernas effektivitet	14
2.3.3	Inkrustinhibitorer för CaOx-system	15
3	Experimentellt genomförande	16
3.1	Filtratprover	16
3.2	Förfiltrering	17
3.3	Karaktärisering av blekerifiltrat	17
3.4	Löslighetsförsök	18
3.5	Utfällningsförsök	19
3.5.1	Utrustning	19
3.5.2	Genomförande	20
3.6	Analys av inkruster och kristaller	22
4	Resultat	23
4.1	Lösligheter och halter under försök	23
4.2	Inkrusternas utseende och tjocklek	25
4.3	Kristallmassor	27
4.4	Partikel- och värmeöverföringsmätning	29
4.5	Kristallstrukturer	30
4.5.1	Förfiltrering	30
4.5.2	Utfällningsförsök	31
4.5.3	Bruksprov	32
5	Diskussion och slutsats	34
5.1	Åtgärdernas effekter	34
5.2	Inkrustbildning och industriell relevans	35
5.3	Generella slutsatser	37
5.4	Rekommendationer	38
5.5	Fortsatt arbete	39
6	Referenslista	41

1 Introduktion

Grön energi i form av bland annat el, fjärrvärme och olika bränslen har blivit en viktig inkomst för moderna sulfatmassabruk och en viktig del i svenska energisystemet. Likaså är det viktigt för bruken att minska miljöpåverkan och bidra till slutprodukten hållbarhetsprofil. Energieffektivisering är därmed nödvändig, inte minst i form av att ta vara på restvärme. I blekeriet finns det stora avloppsflöden som behöver kylas för att kunna behandlas i avloppsreningsverket, och det finns goda möjligheter att genom värmeväxling då producera exempelvis fjärrvärme. Tyvärr störs god värmeåtervinning av stora problem med utfällningar i värmeväxlarna, främst i form av kalciumoxalat. Denna rapport presenterar en fortsättning, benämnt som Del 2, av ett tidigare projekt (Del 1) där målet varit att minska problemen med utfällningarna.

Utfällningar eller beläggningar i värmeväxlare är ett vanligt problem i industrin och hindrar eller fördyrar ofta god värmeåtervinning. Hårda mineraliska utfällningar kallas ofta inkruster, och uppstår då temperaturen ändras så att kemiska föreningar bli övermättade och bildar kristaller på värmeväxlarytan. Inkrusterna fungerar sedan som ett isolerande skikt som försämrar värmeöverföringen, samt sätter igen utrustningen så att tryckfallet ökar. Regelbunden rengöring är då ett måste, vilket innebär extra kostnader och driftstopp. I fallet med kylare för blekerifiltrat installerar man normalt dubbel uppsättning av värmeväxlare, vilket även ökar investeringskostnaden, men det kan fortfarande vara svårt att få en effektiv värmeåtervinning.

Kalciumoxalat (CaC_2O_4 eller CaOx) är ett vanligt mineral i inkruster från kylning av blekeriavlopp. Dess löslighet minskar markant inom det aktuella temperaturintervallet från ca 90 till 35°C, vilket leder till kristallbildning på kalla ytor. Både kalcium och oxalatjoner förekommer normalt i varierande mängder i vätskeströmmar från blekeriet då Ca är en väsentlig komponent i inkommande ved medan oxalat kan både finnas i ved och genereras i delignifieringsreaktioner. Utfällningar av kalciumoxalat kan orsaka stora problem även inom själva blekeriet, särskilt i sura bleksteg (A, D, Q) och i efterföljande tvätt.

Även om de mest grundläggande teoretiska förutsättningarna för bildning av CaOx -utfällningar i massabrukets strömmar är relativt väletablerade (Ulmgren och Rådeström 2000) finns det fortfarande stora kunskapsbrister inom området, inte minst när det kommer till praktiska tillämpningar. Ett vanligt fenomen är att två till synes väldigt lika massabruk, med stora processliknelser och synbarligen samma förutsättningar för inkrustbildning upplever väldigt olika grader av problem, det ena helt fritt från problem medan det andra drabbas till en utsträckning som innebär påtaglig kapacitetsminskning. Att kunna förstå orsaker till sådana skillnader och identifiera potentiella inkrusthämmande åtgärder med minimal påverkan på processens allmänna prestanda skulle kunna minska teoretiska kunskapsluckor såväl som hjälpa bruk i deras dagliga drift.

I det föregående projektet Bialik et al. (2022), Del 1, kartlades förutsättningar för CaOx-inkrustering i fyra sulfatmassabruk med syftet att förklara de upplevda skillnaderna i inkrusteringsgraden. Sex blekerifiltratprover från fyra bruk karaktäriserades grundligt med kemisk analys och för två utvalda filtrat genomfördes löslighetsförsök med varierande temperatur, pH och, i ett försök, magnesiumtillsats. Försökens utfall jämfördes med teoretiska förutsättningar och en kemisk modell. Resultaten visade att CaOx-löslighet minskade med ökande pH, och ökade med ökande utspädning och med magnesiumtillsats, vilket överensstämde med förväntningar. Effekten av de organiska komponenterna i filtratet (COD) var däremot inte lika tydlig som förväntat och berodde sannolikt på dess exakta kemiska sammansättning och karaktär. Bruken som ville undvika CaOx-inkrustering kunde rekommenderas försiktig neutralisering av sura filtrat, spädning vid känsliga positioner och Mg-tillsats, och möjligtvis test av kommersiella inkrustinhibitorer.

1.1 SYFTE OCH MÅL

Syftet med detta fortsättningsprojekt, Del 2, är att testa metoder att minimera CaOx-inkrustering vid kylning av blekeriavlopp i utfällningsförsök under industrilika förhållanden. Fokus är på de metoder som rekommenderades i Del 1, dvs pH-kontroll, spädning, Mg-tillsats och inkrustinhibitorer.

Målet är att verifiera huruvida, och till vilken utsträckning, de teoretiskt framtagna metoderna för att förebygga CaOx-inkrustering vid kylning av blekeriavlopp faktiskt kan fungera i praktiken.

2 Bakgrund och teori

En omfattande bakgrund- och teoriinformation angående kalcium och oxalat i massabruket, löslighetsprinciper, tidigare studier mm har presenterats i förra rapport från första delprojektet (Bialik et al. 2022). Bakgrund- och teorisektionen i denna rapport innehåller följaktligen endast en sammanfattning av tidigare information angående ovannämnda ämne, där även mer detaljerad källhänvisning finns. Fokus läggs istället på kunskap av särskild vikt för denna studie, dvs inkrustinhibitorer samt kristallisation i kemiska system som innehåller ämne med inhibitoregenskaper.

2.1 KALCIUM OCH OXALAT I MASSABRUKET

Kalcium (Ca) är ett grundämne som spelar en viktig roll i växtcellernas biokemiska processer. Det stabiliserar cellväggsstrukturen och aktiverar specifika växtenzymmer. Ved är den största källan till kalcium i sulfatmassabrukets fiberlinje. Mängden kalcium i ved varierar kraftigt mellan olika vedtyper, där barrved generellt innehåller mindre kalcium än lövved. En typisk massafabrik som producerar cirka 2100 ADt/dag får ungefär 2500 kg kalcium per dag från granved. Om veden innehåller 1% bark, vilket är en rimlig uppskattning, ökar kalciumintaget till cirka 2700 kg/dag. Förutom vedråvara kan små mängder kalcium också komma från färskvatten, särskilt i regioner med hårt vatten, och från mesapartiklar i vitlut.

En del av det inkommande kalciumet löses snabbt ur flisen under den första delen av kokprocessen. Kalciumhalten i impregneringslut eller tidig koklut kan nå relativt höga värden. Under barrvedskoket återfaller dock det mesta av det utlösta kalciumet, troligen på fiberytan, och följer med massan till bruna sidan och blekeriet. Kalciumutfällningar på fiberytan är relativt stabila under alkaliska förhållanden, vilket gör att kalciumprofilen på massan inte förändras nämnvärt längs hela bruna sidan. Först i det första sura bleksteget löses utfällningarna upp och kalciumhalterna i massans carryover och filtrat stiger markant. Detta är en av huvudanledningarna till att kalciumoxalat (CaOx)-inkruster förekommer i en så problematisk grad just i sura blekerifiltrat.

Oxalsyra ($C_2H_2O_4$) är en dikarboxylsyra som dissocierar i två steg med pKa-värden på 1.0-1.27 och 3.7-4.28 vid rumstemperatur. Den är relativt löslig i vatten och dess fullt dissocierade anjon har en viss tendens att bilda lösliga komplex med diverse metallkationer. Oxalsyra förekommer naturligt i många växter och varierande mängder kan finnas i vedråvaran. Kalciumoxalatkrystaller har identifierats i olika trävävnader och fyller sannolikt flera viktiga biologiska funktioner, såsom reglering av kalciumtillgång och försvar mot växtätande djur och skadeinsekter. Särskilt vissa eukalyptussorter kan vara oxalatrika, men även svenska vedsorter kan innehålla betydande mängder oxalat. Under blekning bildas oxalsyra från uronsyror i xylan, vilket bidrar till oxalat i blekerifiltrat. Dålig avbarkning kan öka oxalatmängden markant eftersom oxalathalter i bark kan vara över tio gånger högre än i ved.

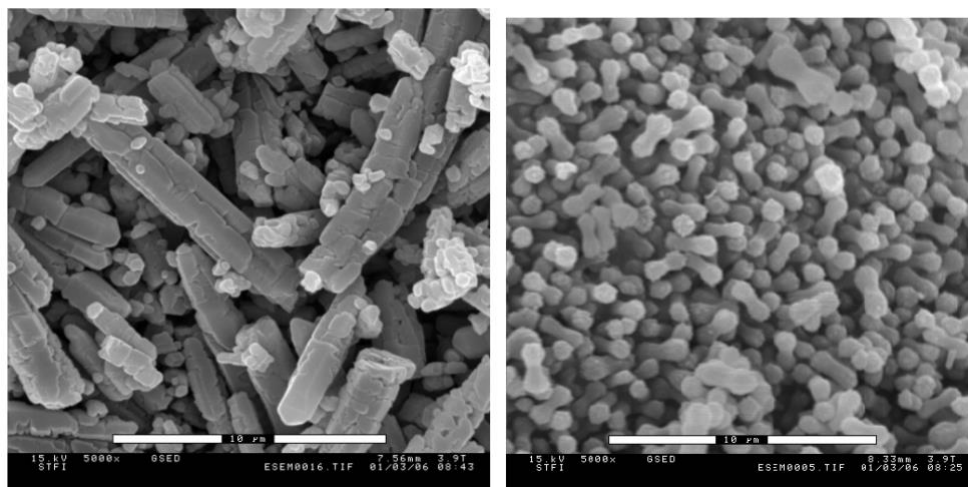
Kalciumoxalat (CaOx) kan fälla ut som monohydrat, dihydrat eller trihydrat, där monohydrat är mest stabilt under kemiska betingelser i sulfatmassabrukets blekeri. Lösligheten av CaOx påverkas av flera faktorer, inklusive temperatur, jonstyrka och pH. Organiska föreningar i filtrat kan öka lösligheten genom komplexbindning och inhibering av kristalltillväxt. Magnesiumjoner kan minska CaOx -utfällning genom att bilda lösliga komplex med oxalat. Kommersiella inkrustinhibitorer används också för att minska CaOx -problem. Dessa produkter är oftast av polyelektrolyttyp och fungerar genom att påverka kristallbildning och -tillväxt samt genom dispersion, se även kapitel 2.3.3.

Forskning har visat att CaOx -rika filtratlösningar kräver relativt liten övermättnad för att initiera fällning, och utfällningen sker snabbt. Närvaron av stora mängder organiska föreningar kan dock sakta ner utfällningen avsevärt. Lösligheten av CaOx är starkt temperaturberoende, och de flesta studier har observerat en minskning av lösligheten med sjunkande temperatur. Detta stämmer också med industriell erfarenhet, där problematiska CaOx -inkrusteringar ofta påträffas vid kylning av blekerifiltrat. Lösningens jonstyrka har också en positiv effekt på kalciumoxalatets löslighet, och högre jonstyrka leder till högre löslighet. pH påverkar också lösligheten, med ett utfällningsområde mellan pH 2-11 och ett minimum runt pH 5-6. När pH ökar över 5-6 kan CaCO_3 -utfällningar börja konkurrera med CaOx .

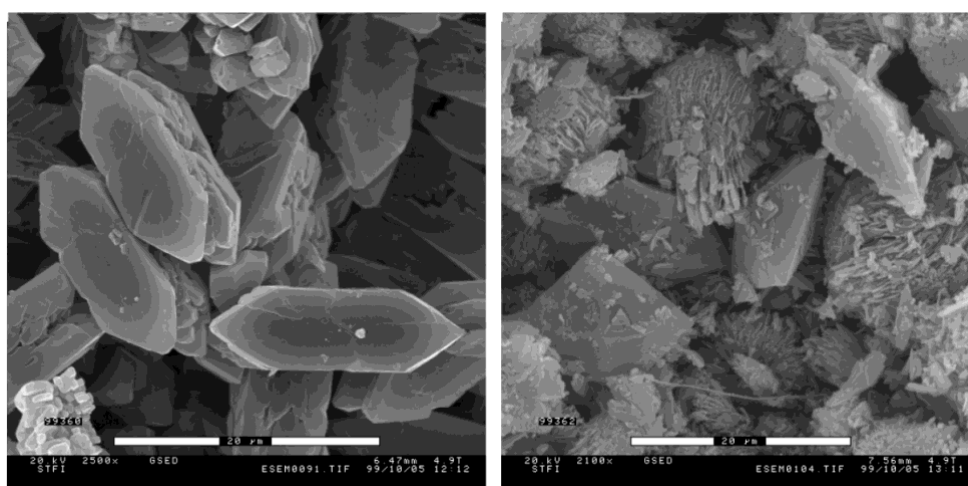
2.2 METODER FÖR ATT MINSKA INKRUSTERING AV KALCIUMOXALAT

Det är känt sedan länge att **närvaro av organiska föreningar** från ved, uppmätt som COD eller TOC, ökar lösligheten hos kalciumoxalat. Detta fenomen är inte begränsat till CaOx ; lösligheten av många problematiska inkrustföreningar i massabruksfiltrat: BaSO_4 , CaCO_3 , MnS osv ökar markant jämfört med rent oorganiska lösningar. Det är inte helt klart varför detta sker, och den mest uppenbara hypotesen är att vissa organiska föreningar komplexbinder metalljoner och på detta sätt inaktiverar dem. Denna hypotes stärks av det faktum att nanofiltrering av neutrala-till alkaliska filtrat från massabruket tar bort en stor del metalljoner såsom Ca, Mg, eller Mn, även om i deras nativa jontillstånd borde de vara för små för att fastna på nanofiltreringsmembranen.

Många studier visar dessutom att den fysiska, eller t o m kristallografiska, formen på utfällningar ändras i närvaro av organiska föreningar (Ulmgren och Rådeström 2005), se Figur 1 och Figur 2, vilket skulle tyda på att dessa föreningar fungerar som naturliga kristallmodifierande inkrustinhibitorer. Effekten är dock icke linjär och avtar med ökande COD-halt. Dessutom har förra delen av detta projekt visat att bara COD/TOC-halten är inte ett tillräckligt mått på lösningens inkrusteringsbenägenhet och den kan hända att bruk med högre COD-halt har större inkrustproblem. Sannolikt spelar inte bara mängden, utan även karaktär av de COD-orsakande organiska föreningarnas roll i CaOx -fällning.



Figur 1. Bilder tagna med ESEM (Environmental scanning electron microscope) visar CaCO_3 -utfällningar från ett löslighetsförsök med alkaliska blekerifiltrat. Experimentella förhållanden: pH $\sim 11-12$, temperatur 70°C och jämviktstid 3 dygn. Längden på den vita linjen är 20 μm . Vänster: filtratfri lösning, höger: EO-filtrat. Från Ulmgren och Rådeström (2005).



Figur 2. Bilder tagna med ESEM (Environmental scanning electron microscope) visar CaOx -utfällningar från ett löslighetsförsök med sura blekerifiltrat. Experimentella förhållanden: temperatur 70°C , jämviktstid 3 dygn. Längden på den vita linjen är 20 μm . Vänster: filtratfri lösning, pH 2.5-5, höger: D-filtrat. pH ~ 3.5 . Från Ulmgren och Rådeström (2005).

Eftersom lösligheten hos CaOx påverkas både av **temperaturen och pH** är det möjligt att undvika CaOx -inkruster genom att kontrollera dessa två variabler på nivåer där lösligheten hos CaOx inte överskrider. I många sammanhang är dock detta opraktiskt: ett massabruk kommer sannolikt inte att ändra pH-inställningar på ett bleksteg bara för att undvika inkrustrer, och temperaturen kan inte hållas hög där själva syftet med ett processteg är att kyla (t ex blekeriavlopp). Ibland kan man dock välja att genomföra pH- eller temperaturförändringar i positioner där inkrustringen är mindre sannolik eller i alla fall mindre problematisk (t ex genom att separera kylning och neutralisering).

Magnesiumjoner har identifierats som en faktor med stor påverkan på kalciumoxalatets löslighet, och magnesiumtillsats har använts i massabruk för att

minska CaOx-inkrustbildning. Vilken magnesiumförening (MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, organiska Mg-salter) som är mest effektiv samt var i processen är det bäst att tillsätta Mg har dock inte fastställts och kommer sannolikt variera mellan bruken. Denna metod kan säkert rekommenderas som en potentiell lösning till CaOx-inkrustproblem, men borde vägas noga mot ökande kemikaliekostnader samt ökad oorganisk last till avloppsrening.

Kommersiella inkrustinhibitorer används också för att minska problem med CaOx, och dessa produkter är oftast av polyelektrolyttyp och fungerar genom att påverka kristallbildning och -tillväxt samt genom dispersion, se nedan.

2.3 INKRUSTINHIBITORER

En *inkrust* definieras som ett lager fatstafsmaterial som bildas, eller fastnar på, ytan på processutrustning inom en industriell process. Materialet kommer från vätskan eller gas i processen och är helt löst till början men avsätts på ytan under gynnsamma fysiska och/eller kemiska förhållanden.

En inkrustinhibitor definieras följaktligen som en processtillsats som har för syftet att förhindra inkrustbildning. För att åstadkomma detta kan inkrustinhibitorn applicera en, eller fler, följande mekanismer (Hoang 2015):

- Kemisk reaktion med inkrustkomponent för att förändra dess inkrustbildningstendens,
- Modifiering av den fysiska interaktionen mellan inkrustkomponenten och ytan,
- Modifiera inkrustens egenskaper så att den blir enklare att avlägsna,
- Förstöra inkrustkomponentens aktivitet.

2.3.1 Inhibitionsmekanism

Inkrustinhibitorer kan verka olika effektivt och på olika nivåer. Den enklaste mekanismen är den så kallade **främmande joneffekten** ("foreign ion effect") där lösligheten hos Salt 1 ökar något när man tillsätter Salt 2 som inte delar gemensamma joner med Salt 1 (t ex lösligheten hos CaCO_3 ökar när man tillsätter NaCl). Detta beror på att den totala jonstyrkan ökar och att laddningar från lösta joner från Salt 2 avskärmar de elektrostatiska interaktionerna mellan jonerna från Salt 1. Jonerna från Salt 1 kan befinna sig närmare varandra (dvs nå högre koncentration i vätskan) utan att rekombinera och bilda en kristall. Främmande joneffekten är som regel ganska svag och används mycket sällan för att förhindra inkrustbildning, men bör tas i beaktan när man studerar lösligheter i komplexa system då lösligheten i en saltblandning kan vara avsevärt högre än i rena system.

En annan mekanism genom vilken inkrustbildning kan förhindras är **komplexbildning**. Detta sker när en tillsatskomponent binder inkrustkomponenten i en stabil, löslig kemisk förening och på detta sätt minskar dess tillgänglighet för inkrustering. Exempel på inkrustinhibition genom komplexbildning i ett Ca-oxalatsystem kan vara tillsats av EDTA som

komplexbinder kalcium eller Mg som bildar lösliga komplexer med oxalatjonen. Komplexbildning kan vara ett mycket effektivt sätt att förhindra inkruster men kräver som regel ganska stora mängder tillsatsen (då den binder stökiometriskt till inkrustkomponenten) och dess effekt minskar med ökande koncentrationer.

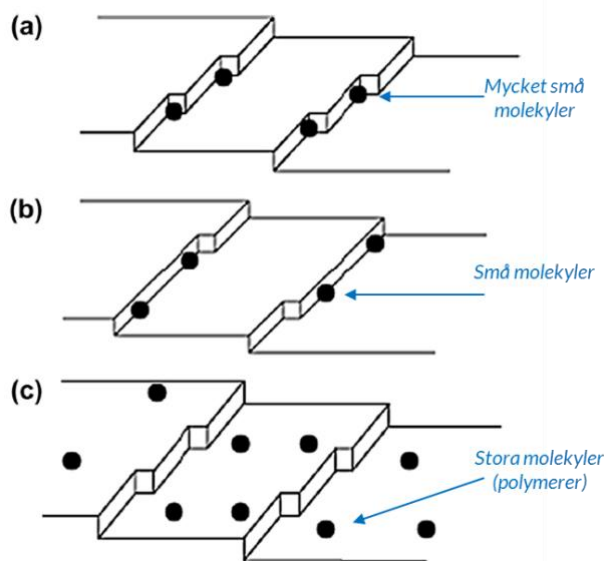
När det gäller substökiometrisk verkan finns det många olika förklaringar hur inkrustinhibitorer fungerar. De exakta molekylära mekanismerna beskrivs lite olika av olika forskare (e.g. Severtson et al. 1999, Tung 2015, Sorbie och Laing 2004). Dock verkar de vara överens att en inhiberande substans kan verka enligt flera mekanismer samtidigt och att dess funktion kan ändras beroende på den fysikaliskt-kemiska miljön.

Nukleationsinhibering anser vara effektivare än enkel komplexbildning på att förhindra inkruster och många större, polymeriska inhibitorer fungerar på detta sätt. När små, ostabila protokrystaller börjar formas kan deras vidare tillväxt störas av inkrustinhibitor vilket leder till att de löses upp igen. Liknande mekanism kan verka även på större kristaller där inhibitorn adsorberas till de aktiva tillväxtplatserna och hämmar ytterligare kristallbildning. **Kristallväxtinhiberingen** genomförs oftast med hjälp av mindre inhibitorsmolekyler, såsom fosfater.

Inkrustinhibitorer kan även verka genom **dispersion** där agglomering och tillväxt av små kristaller förhindras genom att adsorberade inhibitorer håller dem isär. Denna mekanism förklaras oftast genom att de adsorberade inhibitormolekylerna främjar bildandet av elektriska dubbellager och deras repulsion förhindrar att kristallgroddar kommer i kontakt med varandra eller med ytan.

En alternativ beskrivning för inkrustinhibitorernas verkningsmekanism lägger mycket fokus på två fenomen: **tröskelinhibering** ("threshold inhibition") och **kristallmodifiering** ("crystal modification"). Vid tröskelinhiberingen adsorberas den aktiva inkrusthämmande substansen på de aktiva positionerna för kristalltillväxt och således förhindrar dess tillväxt. När den adsorberade substansen däremot förändrar den växande kristallens morfologi och leder till oregelbundna, potentiellt ostabila kristaller med lägre inkrusteringstendens pratar vi om kristallmodifiering. Det finns även andra, mer exotiska förklaringar till inkrustinhibitorernas verkningsmekanism, så som specifik bindning och deaktivering av små, heterogena föroreningar eller ojämnheter som skulle annars fungera som nukleationspunkter för inkruster (Oshchepkov et al. 2019).

Hoang (2015) utarbetade en äldre teori som på ett mekanistiskt sätt förklarar hur olika inhibitorer förhindrar inkrusttillväxt beroende på deras struktur och affinitet till olika strukturer, se Figur 3. Det är inte nödvändigt för en inhibitor att täcka hela, eller ens en större del, av den växande kristallens yta; det räcker med att blockera de aktiva tillväxtpunkterna. Mycket små inhibitormolekyler adsorberas företrädesvis på knutar eller steg vilka är de mest aktiva tillväxtpunkter, medan större molekyler såsom polymerer lägger sig snarast på större ytor, hyllor eller terrasser. Där behövs en mycket större yttäckning med inhibitormolekyler för att förhindra kristalltillväxt.



Figur 3. Olika positioner på den växande kristalls yta där inkrustinhibitor kan adsorberas: a: knut (kink), b: steg (step), c: hylla (ledge). Bilden från Hoang (2015).

2.3.2 Faktorer som påverkar inhibitorernas effektivitet

Hoang (2015) beskriver i detalj olika faktorer som kan påverka inkrustinhibitorers effektivitet i olika kemiska miljöer. Här diskuteras i korthet de faktorerna med sannolikt störst påverkan på kalciumoxalatsystem.

Temperaturen anser vara en viktig faktor: först och främst ändras lösligheten hos många salter med temperaturer, och även vilken specifik mineralart som faller ut. Kinetiken och mobiliteten påverkas också mycket av temperaturen, där det sistnämnda är speciellt viktigt för stora polymolekyler. Det är svårt att urskilja en generell trend och temperaturtrenden beror mest ofta på den specifika inkrustinhibitorn samt temperaturområde, men det är absolut rimligt att förvänta sig att en kombination av ett kemiskt system och en inkrustinhibitor kommer att ha ett optimalt användningsområde med avseende på temperaturen.

Tiden anses vara en viktig faktor när en inkrustinhibitor skall appliceras och för de flesta brukar aktiviteten avta med tiden. Detta förklaras genom att med tiden formas fler protokristaller och inkrustgroddar som adsorberar och således deaktiverar inhibitorn, vilket gör att mer måste tillsättas kontinuerligt för att uppnå samma effekt.

Inhibitorns effektivitet som funktion av **koncentration** är ofta svår att beskriva och varierar mycket i olika system. För många inhibitorer verkar det finnas en tröskelkoncentration som måste uppnås innan de börjar verka. Effektiviteten ökar ofta med ökande koncentration vid början, men sen planar ut och kan även börja minska med ännu större tillsats. Man kan därför förvänta sig att även för denna variabel finns det ett optimum som måste hittas för varje kombination av ett kemiskt system och inhibitorn.

Effektiviteten hos inhibitorer varierar tydligt med **pH** och många är så gott som verkningslösa utanför deras rekommenderade pH-område. Detta kan förklaras

genom att de flesta inhibitorerna har specifika funktionella grupper av syrabaskaraktär (t ex fosfater, organiska syror) som måste deprotoneras i rätt ordning och till rätt grad för att först binda till inkrustgroddans yta och sen bidra till elektrostatisk repulsion som håller isär protokrystaller och hindrar ytterligare joner från att nå fram. De flesta inhibitorerna visar därför ett tydligt pH-optimum som måste observeras vid användning.

Den **kemiska strukturen** på inhibitorn är att ytterst stor vikt när man bedömer effektiviteten i olika kemiska system. På en mekanistisk nivå fungerar många inhibitorer på ett liknande sätt som vanliga komplexbindare med skillnaden att de binder till specifika platser på ytan av den växande inkrustgroddan istället för en fri jon i lösning. De funktionella grupperna i inhibitorn måste därför följa en viss geometri så att de fysiskt passar till de aktiva tillväxtpositionerna på kristallen. Detta förklarar varför inhibitorerna kan vara väldigt saltspecifika och prestera bra för en typ inkrust samtidigt som de är verkningslösa för en annan. Det är således praktiskt taget omöjligt att hitta en universell inhibitor och därför viktigt med att testa specifika ämne i de avsedda kemiska systemen.

Slutligen kan effektiviteten påverkas även av **närvaro av andra kemiska ämne** i systemet, och både riktningen och storleken av denna påverkan är svåra att förutsäga. Vissa ämnen kan påverka effektiviteten negativt genom att selektivt binda till inhibitorn och deaktivera den. Andra kan förstärka inhibitorns verkan genom att bidra till distorsioner i inkrustens kristallstruktur. Det är därför alltid viktigt att testa den potentiella inhibitorsubstansen i en relevant kemisk miljö som innehåller alla nödvändiga komponenter.

2.3.3 Inkrustinhibitorer för CaOx-system

Olika inkrustinhibitorer har testats för Ca-oxalatsystem med mycket varierande framgång. Fosfatbaserade inhibitorer, t ex natriumhexametafosfat (SHMP) har visat sig mycket effektiva mot kalciumbaserade inkruster redan vid 1930-talet och har därför använts flitigt i olika Ca-system, inklusive gips, kalciumkarbonat och kalciumoxalat (Hoang 2015) där bl a pyrofosfat rapporterats prestera mycket bra mot CaOx. Deras användning har dock blivit begränsat på det senaste på grund av risken till övergödning i vattendrag.

Det vanligaste nutida valet som rapporteras i litteraturen är polyakrylsyra med molmassan 8-12 K. Även fosfin- eller fosfonkarboxylsyror har nämnts, likväl polymerer av maleinsyra. Det största problemet verkar dock vara att dessa inhibitorers deprotoneringsområde sammanfaller inte exakt med pH-intervallet där utfällningsrisken för CaOx är som störst, vilket gör att mycket höga dosering krävs för att uppnå tillfredsställande effekt.

3 Experimentellt genomförande

Det huvudsakliga arbetet i projektet bestod av elva utfällningsförsök där blekerifiltrat från två olika bruk ingick. Den experimentella planen beskrivs i Tabell 1 där de testade parametrarna framgår. Filtrat från Bruk A användes som referens och jämfördes sedan med Bruk B. I sista försöket (Exp. 11) upprepades Exp. 7 med skillnaden att experimentet gjorde ett kort stopp efter 3 h 15 min för att inspektera inkrustproben för att få en bättre uppfattning över hur inkrusterna växer till. Som standard förfiltrerades proverna innan försöket för att få bort utfälld CaOx och andra partiklar som kunde störa försöket, men ett test utan filtrering gjordes också.

Tabell 1. Försöksplan för de elva utfällningsexperimenten.

Exp. #	Exp. namn	Filtrat	Förbehandling	Parameter
1	A-Ref	Bruk A	Filtrering	Referens
2	A-Ref-OF	Bruk A	-	Referens ofiltrerat
3	B-Ref	Bruk B	Filtrering	Referens
4	A-Inh1	Bruk A	Filtrering	Inkrustinhibitor 1 (500 ppm)
5	A-Inh2	Bruk A	Filtrering	Inkrustinhibitor 2 (500 ppm)
6	A-pH	Bruk A	Filtrering	Ändring pH (4,6 → 7,8)
7	A-Mg	Bruk A	Filtrering	Magnesiumtillsats (MgSO ₄) motsvarande 10 ggr ökning
8	A-Konc	Bruk A	Filtrering	Spädning, filtrat och vatten 1:1
9	B-Inh2	Bruk B	Filtrering	Inkrustinhibitor 2 (500 ppm)
10	B-Mg	Bruk B	Filtrering	Magnesiumtillsats (MgSO ₄) motsvarande 10 ggr ökning
11	A-Mg-Ö	Bruk A	Filtrering	Upprepning av Exp 7 (Mg) men med inspektion av proven efter 3,25 h

De tillsatser som testades var Mg, där filtratets naturliga koncentration ökades 10 gånger genom tillsats av MgSO₄, och två sorters inkrustinhibitorer. Inhibitor 1 bestod främst av kelatbildande ämnen (70%) med en liten del ämnen för kristallmodifiering (30%). Inhibitor 2 bestod av samma ämnen men med omvänd fördelning: 70% kristallmodifierare och 30% kelatbildare. Detaljer kring provtagning och experimentellt genomförande följer nedan.

3.1 FILTRATPROVER

Från Bruk A (benämnt Bruk D i Del 1) togs Q filtrat med pH rund 5 från ECF körning, vilket innebär att det innehöll relativt höga halter komplexbildare. Det togs ut efter fiberfilter före avloppskylarna och under provuttaget stoppades dosering av inkrusterinhibitor som normalt användes för att hantera ingesättning av kylarna.

Från Bruk B (benämnt Bruk C i Del 1) togs ett blandat filtrat ut från en avloppsbassäng. De alkaliska och sura filtraten kylades först var för sig i plattvärmeväxlare, där de fått begränsad kylning för att undvika igensättningar.

Efter avloppsbasängen finns kyltorn för att komma ned till 37°C innan biorening, där det också är problem med utfällningar.

3.2 FÖRFILTRERING

Inför majoriteten av experimenten förbehandlades filtraten genom filtrering för att ta bort fiberrester och andra partiklar samt CaOx som fällt ut under transport och lagring. Filtreringen av de 25 l som behövdes för ett experiment genomfördes genom att dagen innan först värma filtratet till 60°C och sedan filtrera med ett antal parallella Büchnertrattar. Filterpapper MukteLL Filtrak 00H- användes med en partikelretention på 1-2 μm .

Filtrat från Bruk B var betydligt svårare att filtrera då det innehöll mer partiklar.

3.3 KARAKTÄRISERING AV BLEKERIFILTRAT

I både ursprungliga och förfiltrerade blekerifiltratsprover analyserades halterna av metaller, oxalat, sulfat, klorider, COD och TOC. Dessutom bestämdes även pH och konduktivitet, där alla metoder är listade i Tabell 2. Inför sulfat- och kloridanalyserna förbereddes proverna genom spädning och filtrering genom 0,2 μm PTFE filter. Vid oxalat-analyserna tillsattes det en sur anjonsbytare och saltsyra för att lösa upp allt kalciumoxalat innan det filtrerades genom ett 0,2 μm PTFE filter. Därmed kunde den totala oxalathalten bestämmas. Denna provupparbetning upprepades också utan anjonbytare för att kunna bestämma enbart den lösta oxalathalten i proverna.

TOC-halterna bestämdes med hjälp av att mäta halten av det totala och oorganiska kolet i ett TOC-V_{CPH} instrument från Shimadzu Corporation. Därmed blir differensen av det totala och det oorganiska kolet, det organiska kolet (TOC). I analysen reduceras det oorganiska kolet till koldioxid genom en surgörning. Det totala kolet oxideras i stället till koldioxid genom en förbränning. Den koldioxid som har bildats detekteras sedan genom infraröd spektroskopi.

Resultaten från metallanalyserna presenteras i Tabell 3. Filtratet från Bruk B har signifikant högre halt Na och K, troligen på grund av höge tillsats av alkali. Dock är det lite konstigt att halten Na är klart högre i filtrerat filtrat från Bruk B då det är lösligt, det borde vara analysfel. Att halten P är rejält högre i Bruk B kan möjligtvis bero på att färskvattnet som bruket använder har högre P-halt. Annars har Bruk A högre halter av flera andra processfrämmande grundämnen, dvs. Ca, Mn och Zn, vilket borde bero på att detta filtrat kommer från ett Q-steg.

Resultaten från övriga analyser presenteras i Tabell 4. Resultaten visar signifikanta skillnader mellan blekerifiltraten från de olika bruken. Det som särskilt sticker ut är skillnaden mellan klorid- och sulfathalterna i blekerifiltraten, där Bruk A har höga halter sulfat, vilket är konsistent med hög halt S som troligen kommer från svavelsyratillsats, och Bruk A har lägre halter klorid då provet är taget innan D-steg. Bruk B har högre pH då det är en blandning av sura och alkaliska filtrat.

Tabell 2. Analysmetoder som användes för att karakterisera blekerifiltraten.

Analyser	Metod
pH	Metrohm pH-meter 827, med elektrod LL primatrode NTC
COD	Hach Lange kyvettest LCK 114 (fotometrisk och mätning för 1–10 g COD/l)
Analys av metaller	Våtuppslutning av prov i mikrovågsugn med HNO ₃ /H ₂ O ₂ och analys med ICP-OES
Totalt organiskt kol (TOC) och karbonathalt (TIC)	SS-EN 1484, TOC-VCPH från Shimadzu
Klorid och oxalat	Jonkromatograf med konduktivetsdetektor
Sulfathalt	SCAN-N 36:989 Jonkromatograf med konduktivetsdetektor

Tabell 3. Resultat från metallanalyser på filtrerat och ej filtrerat blekerifiltrat från bruk A och B.

Prov [mg/kg]	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn
Filtrat A	1,6	1,0	187	0,1	0,3	34	35	8,6	1181	6,2	881	12	1,1
Filtrat A (filtrerat)	1,6	0,3	171	0,1	0,3	35	36	8,7	1223	6,4	897	12	1,2
Filtrat B	0,7	0,6	78	<0,3	<0,1	63	35	3,2	1803	23	726	10	0,4
Filtrat B (filtrerat)	1,5	0,3	59	<0,3	<0,1	64	37	3,1	2062	22	799	11	0,5

Bruk B har högre konduktivitet i sitt filtrat, vilket kan förklaras av höga halter Na, och innehåller mer organiskt material (TOC och COD). Dessutom är halten oxalat högre i Bruk B, både totalt och löst. Effekter av förfiltreringen kan främst ses genom lägre oxalathalt vilket tyder på att partiklar med oxalat har filtrerats bort. Dock verkar de utfällda CaOx-kristallerna i filtratet från Bruk B vara mindre än i Bruk A, då bara delar av dem försvann vid förfiltreringen (totalt oxalat fortfarande signifikant högre än löst för filtrerat filtrat från Bruk B). Enkel massbalans ger att det försvann ungefär lika mycket Ca som oxalat på molbasis vid förfiltreringen (Ca 0.40 och Ox 0.44 mol/kg), vilket indikerar att analyserna är korrekta.

Tabell 4. Resultat från övriga analyser på filtrerat och ej filtrerat blekerifiltrat från bruk A och B.

Prov	pH	Konduktiv. [mS/cm]	Tot. oxalat [mg/kg]	Löst oxalat [mg/kg]	Sulfat [mg/kg]	Klorid [mg/kg]	TOC [mg/l]	COD [mg/l]
Filtrat A	4,64	5,86	46	6	4800	37	810	2323
Filtrat A (filtrerat)	4,64	5,51	7	6,5	4800	41	790	2192
Filtrat B	7,44	7,27	71	14,4	1600	612	1110	2764
Filtrat A (filtrerat)	7,84	7,53	26	16,4	1700	645	1140	2761

3.4 LÖSLIGHETSFÖRSÖK

För att bättre förstå och utvärdera utfällningsförsöken analyserades lösligheten av de båda filtraten (förfiltrerade) på samma sätt som i Del 1. Även effekten av inkrustinhibitor 2 och Mg undersöktes. Experimenten utfördes i e-kolvar av teflon i skakvattenbad under samma betingelser som utfällningsförsöken, dvs. 85°C och

tillsats av motsvarande mängd Na_2Ox och CaAc . Efter att fått jämvikta i 2 h togs ett filtrerat prov (0,22 μm sprutfilter) och halten Ca och oxalat bestämdes.

3.5 UTFÄLLNINGSFÖRSÖK

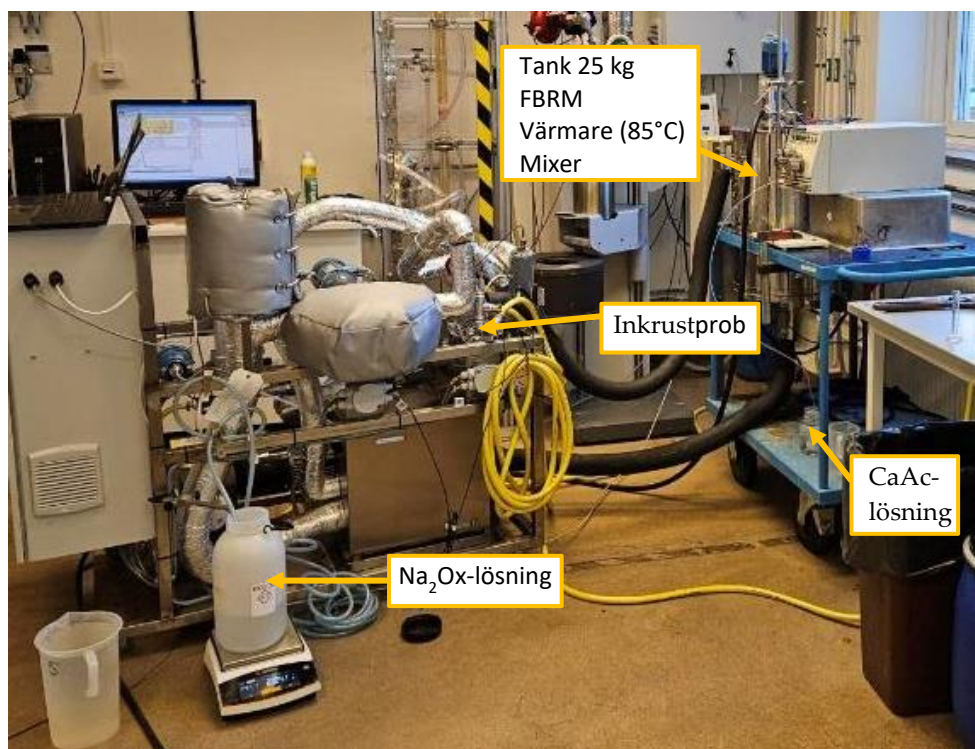
Utfällning av kalciumoxalat från blekerifiltrat studerades i en utfällningspilot på labb. Lösligheten av CaOx är relativt låg vilket innebär att stora mängder filtrat krävs för att fälla ut signifikanta mängder fastfas. För att göra försöken praktiskt genomförbara på labb användes därför en mindre mängd blekerifiltrat och sedan doserades kalcium, i form av kalciumacetatlösning, och oxalat, i form av natriumoxalatlösning, kontinuerligt in för att kunna fälla ut mätbara mängder. Eftersom lösligheten av CaOx sjunker med temperaturen användes en kyld värmeöverföringsyta i försöken.

3.5.1 Utrustning

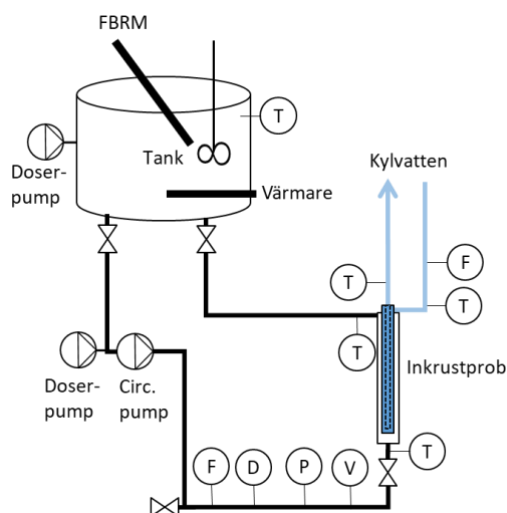
Den experimentella uppställningen bestod av en recirkulationsloop med en dedikerad inkrustprob som fungerade som en liten värmeväxlare kopplad till en tank. Inkrustproben var instucken i en mantel där blekerifiltratet flödade och kylningen var arrangerad så att motströmsvärmväxling uppstod genom att låta utgående kylvatten gå ut genom ett inre isolerat rör i proben. Recirkulationsloopen (dock ej anslutningsslangar) var klädd i temperaturstyrda värmejackor för att minimera värmeförluster i systemet.

Figur 4 visar hur uppställningen såg ut i labbet och Figur 5 visar schematiskt uppbyggnad och instrumentering. Förutom de vanliga försöksparametrarna som temperatur och flöde mättes även partiklar (kristalltillväxt) med ett Focus Beam Reflectance Measurement (FBRM) instrument, vilket mäter kordlängsfördelning på partiklar i vätskan med en roterande laser. Kordlängderna ger ett mått på partiklarnas antal och storlek.

Två doserpumpar användes för att dosera in kalciumacetat till tanken och natriumoxalat innan cirkulationspumpen enligt Figur 5. Utflödet från tanken till recirkulationskretsen fanns på undersidan för att minimera problem med sedimentation. Temperaturen mättes i alla in- och utflöden till värmeväxlaren för att med hjälp av flödet kunna beräkna värmeöverföringen.



Figur 4. Experimentell uppställning i labbet, där RISE mobila testrigg är kopplad till en tank med mixer och värmepatron. FBRM-instrument (partikelräknare) är inkopplat för att följa tillväxten av kristaller i tanken. Två olika doserpumpar används för att dosera in lösningar med Ca respektive oxalat.



Figur 5. Schematisk bild över testriggen. F = flöde, D = densitet, P = tryck, T = temperatur och V = viskositet.

3.5.2 Genomförande

Lösningar av kalciumacetat och natriumoxalat blandades till en koncentration av 10 respektive 2 mass-% för att med säkerhet vara under löslighetsgränsen så att jonerna tillsattes i löst form.

Utfällningsförsöken började med att fylla tanken med 25 kg blekerifiltrat varefter elpatron, cirkulationspumpen och värmejackor startades för att värma upp systemet till ca 85°C. Därefter startade kylvattnet till inkrustproben, vilket höll en temperatur mellan 5 och 10°C, och de båda doserpumparna för CaAc respektive Na₂Ox lösning, vilket definierade starten på försöket. I Tabell 5 redovisas flödeshastigheterna för varje ström i systemet.

Efter de första 10, 30 och 60 minuterna in i försöken togs det ut två prov, ett som filtrerades genom ett 0,2 µm filter (för att kunna mäta lösta halter), medan det andra provet inte filtrerades. Dessa prover togs från provtagningsventilen vid cirkulationspumpen. Vidare togs det ut två liknade prover varje timme ända tills den planerade körningstiden var slut, vilket var åtta timmar.

Tabell 5. Flöde av de fyra strömmarna i försöken.

Cirkulation [l/min]	Kylvattenflöde [l/min]	Na ₂ Ox-flöde [l/h]	CaAc-flöde [ml/min]
0,8	8	0,14	0,39

Tabell 6. Tillsatt kalcium och oxalat samt hur mycket som fanns från början i den filtratblandning (25 kg) som användes för varje försök. Målet var att tillsätta 0,16 mol Ca respektive oxalat.

Exp. #	Exp. namn	Ca start [mol (g)]	Ca tillsatt [mol (g)]	Ox start [mol (g)]	Ox tillsatt [mol (g)]
1	A-Ref	0,11 (4,4)	0,16 (6,5)	0,002 (0,2)	0,17 (15)
2	A-Ref-OF	0,12 (4,7)	0,14 (5,5)	0,013 (1,2)	0,17(15)
3	B-Ref	0,037 (1,5)	0,16 (6,3)	0,007 (0,7)	0,18 (15)
4	A-Inh1	0,11 (4,4)	0,16 (6,6)	0,002 (0,2)	0,16 (14)
5	A-Inh2	0,11 (4,4)	0,16 (6,5)	0,002 (0,2)	0,17 (15)
6	A-pH	0,11 (4,4)	0,19 (7,8)	0,002 (0,2)	0,16 (15)
7	A-Mg	0,11 (4,4)	0,18 (7,4)	0,002 (0,2)	0,17 (15)
8	A-Konc	0,11 (4,4)	0,19 (7,5)	0,002 (0,2)	0,17 (15)
9	B-Inh2	0,037 (1,5)	0,17 (6,9)	0,007 (0,7)	0,14 (12)
10	B-Mg	0,037 (1,5)	0,13 (5,3)	0,007 (0,7)	0,18 (16)
11	A-Mg-Ö	0,11 (4,4)	0,18 (7,0)	0,002 (0,2)	0,16 (14)

När försöket avslutades kopplades tank och cirkulationsloop isär för rengöring, men innan tanken tömdes togs ett prov på 2 l direkt från reaktortankens utlopp i botten (omrörare fortfarande på). Provet filtrerades sedan med en Büchnertratt och filterpapper av typen MukteLL Filtrak 00H, med en partikelretention på 1-2 µm, för att samla de bildade bulkkrystallerna. Därefter tömdes hela systemet på filtrat och fotograferades. Systemet fick sedan stå tömt och öppet under natten för att torka. Alla bildade utfällningar samlades in så gott det gick genom att skrapa med en spatel: inkrustproben, manteln runt proben (in till ca 15 cm var möjligt) samt väggen och botten i tanken om utfällningar hittades där.

Även tjockleken på inkrusterna mättes med skjutmått på över- och undersida (då det tenderade att vara mer på översidan) längs fyra olika positioner på proben.

Slutligen tvättades utrustningen grundligt genom att först spola av tanken invändigt med ungefär 5 liter varmt vatten. Därefter tömdes tanken och för att sedan torka av den med papper. Detsamma gjordes med FBRM-proben, omröraren och temperaturgivare. Recirkulationsloopen kopplades ihop med en annan mindre tank som fylldes med ca 3 liter varmt vatten som cirkulerades runt med hjälp av cirkulationspumpen. Sedan tömdes systemet helt för att fylla den på nytt. Det här steget upprepades två till tre gånger beroende på hur färgen på det tömda vattnet såg ut. När vattnet började se någorlunda rent ut användes slutligen rengöringsmedel med komplexbildare (speciellt avsett för CaOx) vid 70 °C och sedan sköljdes på nytt.

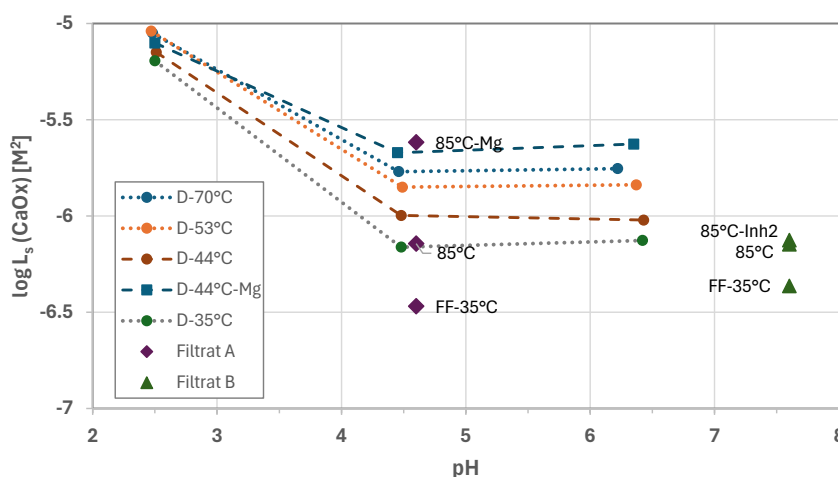
3.6 ANALYS AV INKRUSTER OCH KRISTALLER

Alla kristallprover (utom tankvägg som redan var torr) torkades i ugn vid 105°C över natt, vägdes och sparades för vidare analys. De mest intressanta proverna analyserades också i elektronmikroskop (SEM) för att bestämma kristallstruktur. Även filterkaka från förfiltreringen av blekerifiltraten torkades och strukturen analyserades med SEM. Elektronmikroskopet hade också en detektor (EDS) för att bestämma atomsammansättning, och med hjälp av den informationen var det möjligt att bestämma vad utfällningarna bestod av.

4 Resultat

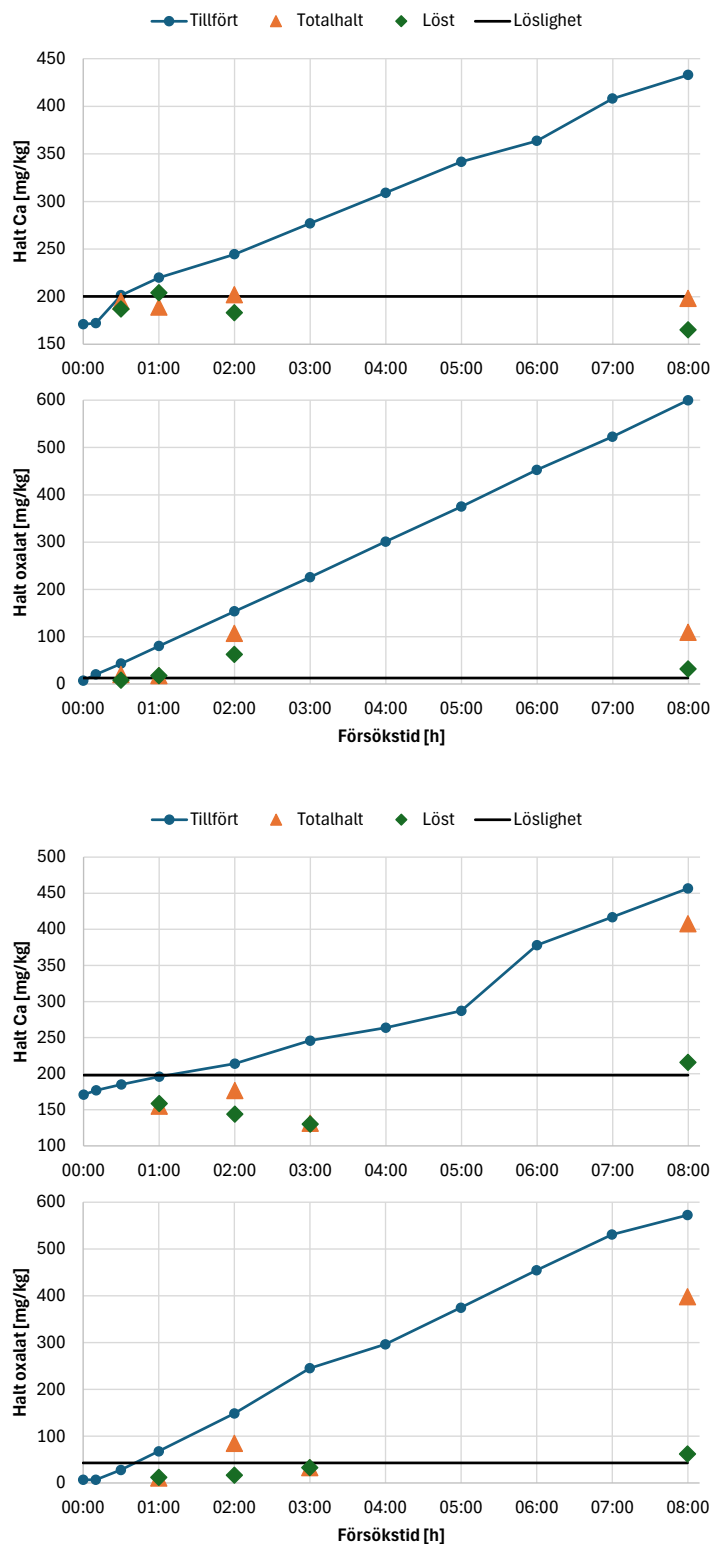
4.1 LÖSLIGHETER OCH HALTER UNDER FÖRSÖK

Den skenbara löslighetsprodukten, $L_s(\text{CaOx}) \approx [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Ox}^{2-}]$ beräknades från analyser av lösta halter (i mol/l) från löslighetsförsöken och efter förfiltrering av de två filtraten. I Figur 6 är dessa värden inritade tillsammans med data från Bruk A i föregående rapport (Del 1, där D motsvarar samma provpunkt som i denna studie men taget vid annan tidpunkt). Generellt ligger den skenbara lösligheten för både Filtrat A och B lägre än D från föregående studie med hänsyn tagen till temperaturen. Dock är inte skillnaderna orimliga och trenderna är samma, dvs. inget starkt beroende av pH över 4,5, relativt starkt positivt beroende av temperaturen och signifikant ökning av lösligheten med tillsats av Mg. Inhibitor 2 påverkade dock inte lösligheten alls, utan dess funktion bygger på att påverka själva kristallisationen. Punkterna beräknade från förfiltreringen (FF) ska bara ses som indikativa då temperaturen inte var konstant, grövre filter användes och det bygger på antagandet att det fanns utfällt oxalat efter kylning och transport.



Figur 6. Skenbar löslighetsprodukt för Filtrat A och B, inritade i samma figur (streckade linjer) som presenterades i föregående rapport (Del 1), där D är benämningen på samma bruk och provpunkt som A i denna rapport men proven är tagna vid olika tillfällen. Punkterna FF avser löslighet beräknad på halter efter förfiltrering (inget extra Ca eller oxalat tillsatt).

I Figur 7 visas hur halterna av Ca och oxalat ändrades under försökets gång för Filtrat A i referensfallet och vid tillsats av Mg (Exp. 1 och 11). Även om målet var att tillsätta lika mycket Ca och oxalat i alla experiment med konstant flödes hastighet fanns ändå vissa variationer pga. doserpumparnas noggrannhet. Den uppmätta lösligheten ritades in som ett rakt streck, vilket är korrekt om jonstyrkan och förhållandet mellan löst Ca och oxalat inte ändras under försöket (det är ju egentligen löslighetsprodukten som är konstant). Lösta halter ligger relativt nära löslighetsgränsen vilket tyder på låg övermättnad, men viss spridning finns vilket man kan man vänta sig. Att totalhalten ligger nära löst indikerar att det inte fanns några bulk kristaller i de tagna vätskeproverna, men i slutet av Exp. 11 fanns dock betydande mängder.



Figur 7. Halt Ca och oxalat under Exp. 1, referensmätning med Filtrat A (övre figur) och Exp. 11, Filtrat A med tillsats av Mg (nedre figur) där proven inspekterades efter 3,25 h. Tillförd mängd visar hur mycket som pumpats in, medan totalhalt och löst halt är uppmätta från analyser av filtrerade och ofiltrerade vätskeprover.

4.2 INKRUSTERNAS UTSEENDE OCH TJOCKLEK

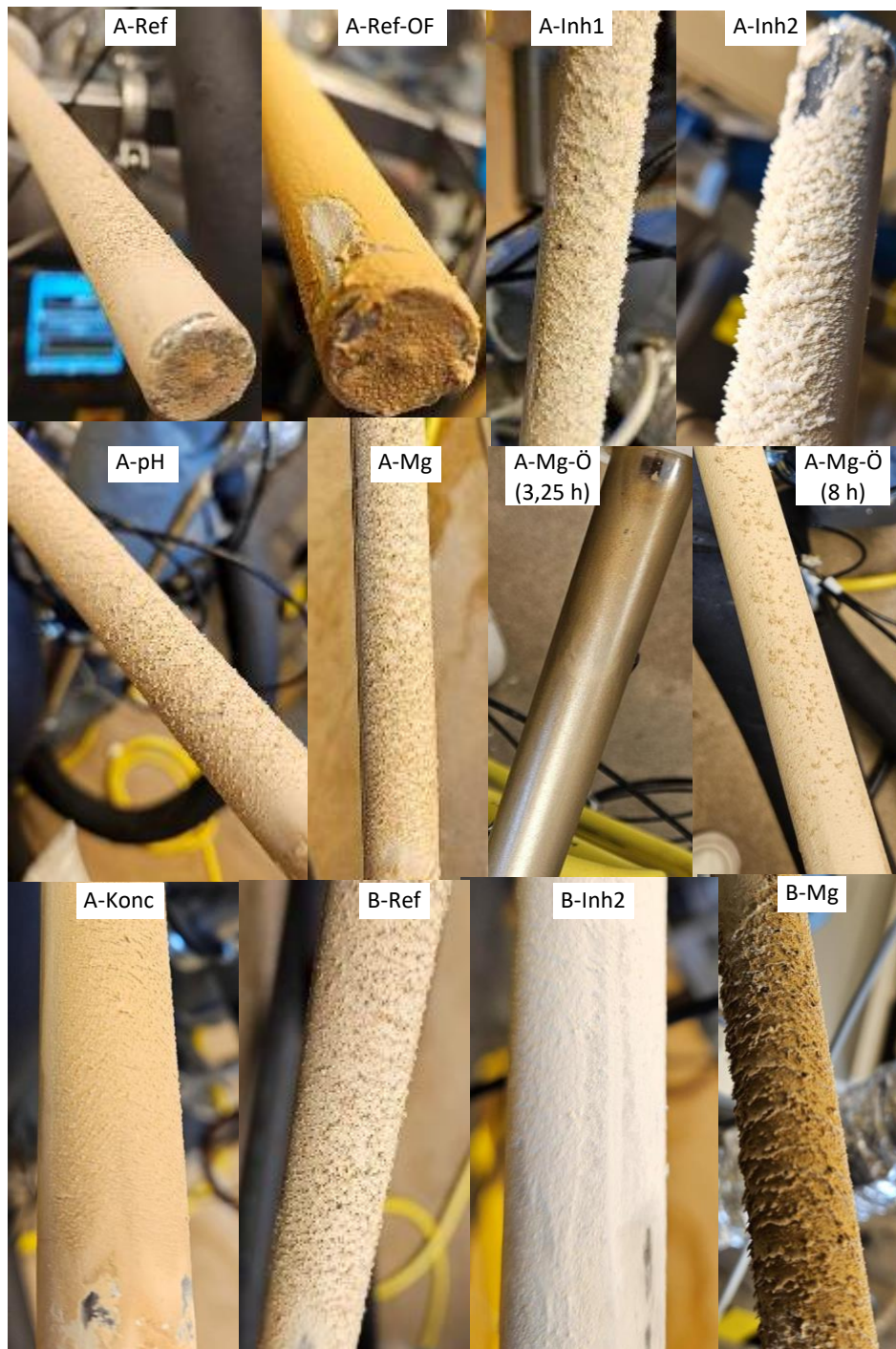
I alla elva experiment bildades tydliga inkruster av CaOx längst med hela inkrustproben, se Figur 9. Det fanns ingen stor skillnad i längsriktning, men något mer inkruster i yttre delarna av proben (i början sett från flödet). Däremot var det stor skillnad på över och undersida (sett från gravitationen), med ytterst lite inkruster på undersidan. På översidan bestod inkrusterna ofta av två lager, ett inre tunnare och finare samt ett grövre, porösare och lösare yttre lager. Det fanns även inkruster på manteln runt proben, och även här var det en tendens till mer inkruster på undersidan. Det var inga tydliga skillnader i djupled längs manteln, men det var svårt att se.

De olika parametrarna som testades i experimenten gav tydliga skillnader på inkrusternas utseende, främst i struktur (grad av skrovlighet) och färg, se Figur 9. Från vad vi kan se från experiment A-Mg-Ö då proben inspekterades efter 3,25 h körning börjar inkrusteringen relativt tidigt i försöket som en jämn skir slöja. A-Ref och B-Ref var relativt lika i färgen men den senare var mer skrovlig. A-Ref-OF var betydligt mörkare (gulare) i färgen och hade en liten annan jämn struktur, vilket troligen berodde på partiklar som var med från början.

Inhibitor 2 gav ett distinkt annorlunda utseende med nästan vita inkruster, som med Filtrat A (A-Inh2) var mycket skrovliga och inte hade något underliggande fint lager, medan med Filtrat B (B-Inh2) bildades bara ett jämnt fint lager. Inhibitor 1 hade samma tendenser med Filtrat A men inte lika uttalat (A-Inh1). Mg gav ingen uppenbar skillnad med Filtrat A, men med Filtrat B var inkrusterna betydligt skrovligare och mörkare. Slutligen hade utspätt filtrat jämnare yta (A-Konc), medan att öka pH på Filtrat A inte gav någon tydlig effekt.



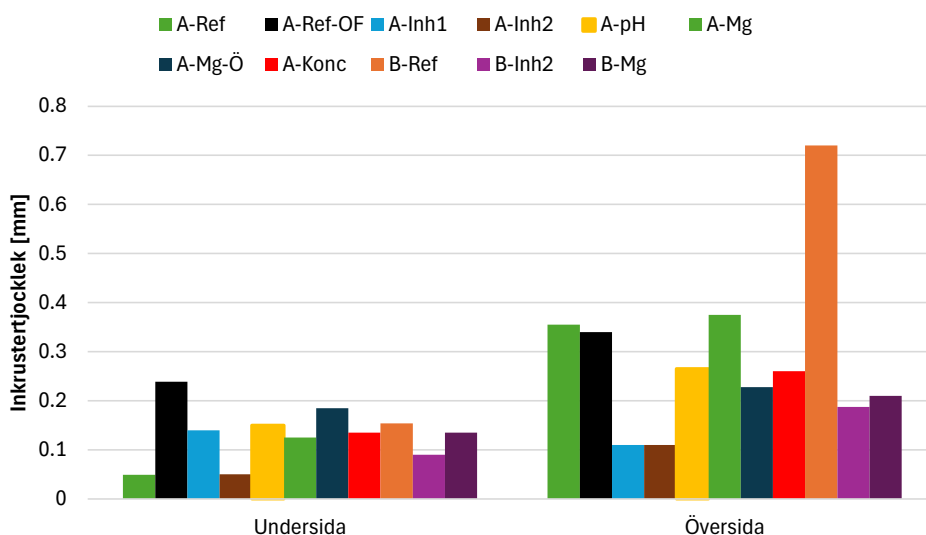
Figur 8. Typiskt utseende på inkruster från experimenten, i detta fall B-Ref. Huvuddelen av inkrusterna var på översidan av proben (övre bild), medan undersidan bara innehåll tunna fragment (mellersta bild). Typiskt bestod inkrusterna av två lager, ett inre tunnare och finare samt ett grövre, porösare och lösare yttre lager (nedre bild till vänster). Det fanns också betydande mängder inkruster på manteln runt proben (nedre bild till höger).



Figur 9. Inkrusternas utseende på proben. Alla bilder är tagna efter avslutat försök (8 h) utom för Experiment A-Mg-Ö där proben även inspekterades efter 3,25 h.

Tjockleken på inkrusterna mättes på fyra olika ställen längs proben på över och undersida, där medeltjockleken redovisas i Figur 10. Som tidigare nämnt var tjockleken betydligt lägre på undersidan. Vid mätningarna blev det tydligt att (det yttre) skrovliga lagret var relativt mjukt, deformerades och smulades sönder vid tjockleksmätningen. Detta var extra tydligt i experimenten A-Inh1 och A-Inh2, där man kan se att de förefaller väldigt tunna på översidan men egentligen var de bara spröda. Det är lite oklart varför B-Ref sticker ut med en signifikant högre tjocklek

än alla andra, men det verkar som inkrusterna var relativt skrovliga och samtidigt hårdare så de inte deformerades.

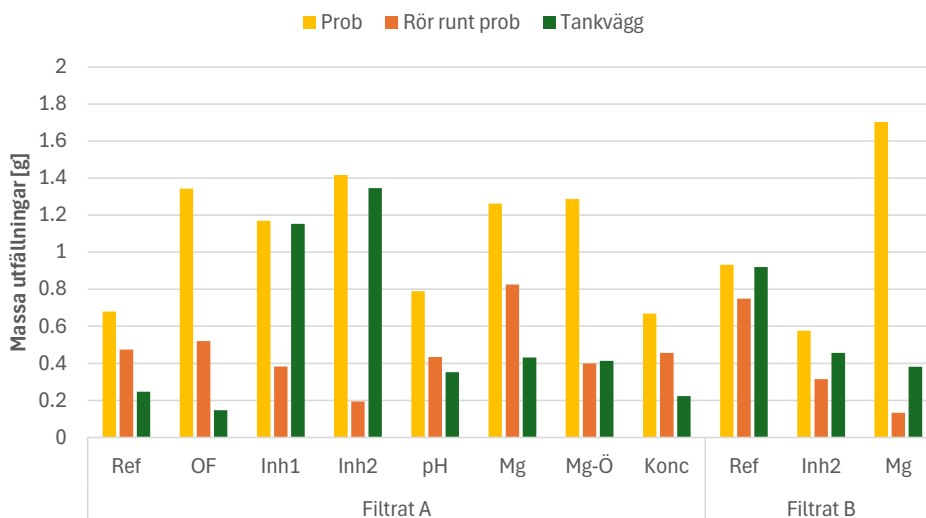


Figur 10. Uppmätt inkrusttjocklek på över och undersida av proben i alla experiment. Då inkrusterna normalt var mjuka och deformerades kan mätningen delvis ses som en indikation av hårdhet.

4.3 KRISTALLMASSOR

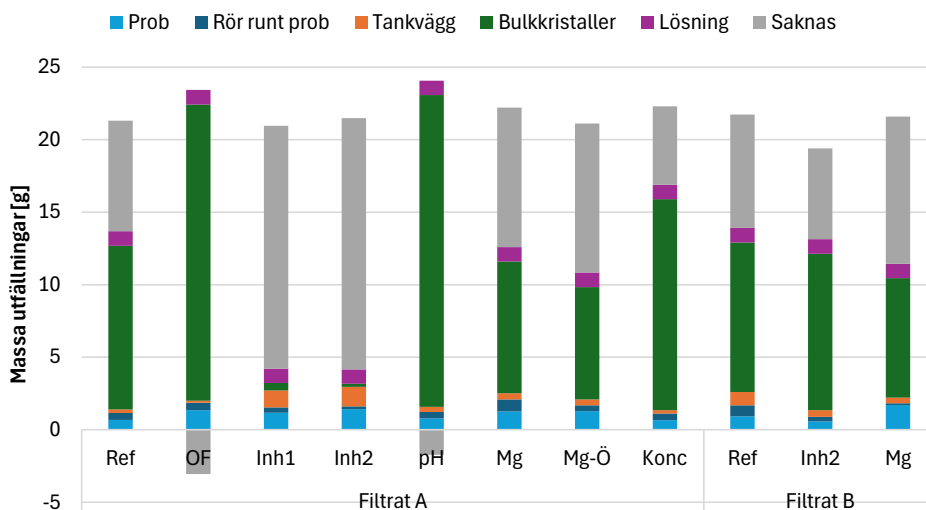
Kalciumoxalat fällde ut både på ytor och som fria bulkkrystaller under försöken. De ytorna som kunde inspekteras var prob, mantelrör runt prob och tankvägg. Dessa tre ytor skrapades med spatel för att samla in så mycket av utfällningarna som möjligt, och resultatet redovisas i Figur 11. Det är möjligt att det även fanns utfällningar i pump, rör mm, men dessa kunde inte inspekteras. Först och främst är det intressant att jämföra experimenten A-Mg och A-Mg-Ö då de hade samma betingelser (förutom att experimentet stoppades några minuter efter 3,25 h för att inspektera proben) vilket ger ett mått på repeterbarheten. Generellt var repeterbarheten god då massorna för prob och tankvägg var relativt lika, endast rör runt prob var lägre i A-Mg-Ö.

Det mest intressanta resultatet att jämföra är givetvis massan på proben, men även rör runt prob har viss koppling till inkrustering. För filtrat A hade ökat pH och spädning (Konc) i princip samma resultat som referensen, medan ofiltrerat samt tillsats av inhibitorer och Mg gav ökad inkrustering. Filtrat B gav marginellt mer inkruster i referensfallet än Filtrat A, och även här resulterade tillsats av Mg i ökad inkrustering. Dock gav Inhibitor 2 en minskad inkrustering, vilket är mer i linje av vad man kan förvänta sig. På det stora hela var det annars förvånande att åtgärderna gav ingen eller till synes negativ effekt. En intressant observation var att torrhalten (efter att ha torkat i rumstemperatur över natten) på inkrusterna från A-Inh2 bara var 49%, medan övriga experiment låg runt 90%. Detta tyder på att de hade betydligt högre porositet och, igen, att Inhibitor 2 gav en lösare struktur.



Figur 11. Massa utfällna kristaller från de tre olika ytor som kunde nås i experimenten, vilka samlades in genom att skrapa av så mycket det gick med spatel.

För att få en bättre koll på vad som händer i experimenten gjordes försök att sluta den totala massbalansen av CaOx i varje körning, se Figur 12. I endast två experiment gick balansen ihop någorlunda (A-OF och A-pH), medan det i övriga försök saknades utfällt material. Detta kan delvis bero på att det fastnat utfällningar i pump och cirkulationsledningar. Dock är det tydligt att mängden utfällt material på ytor är relativt liten, medan majoriteten av CaOx utgörs av bulkkrystaller. Därmed är det troligt att den stora källan till osäkerhet är mätning av mängden bulkkrystaller.



Figur 12. Massbalans av CaOx i de genomförda försöken, där uppmätta utfällna mängder och löst relateras till hur mycket som tillsats under experimenten.

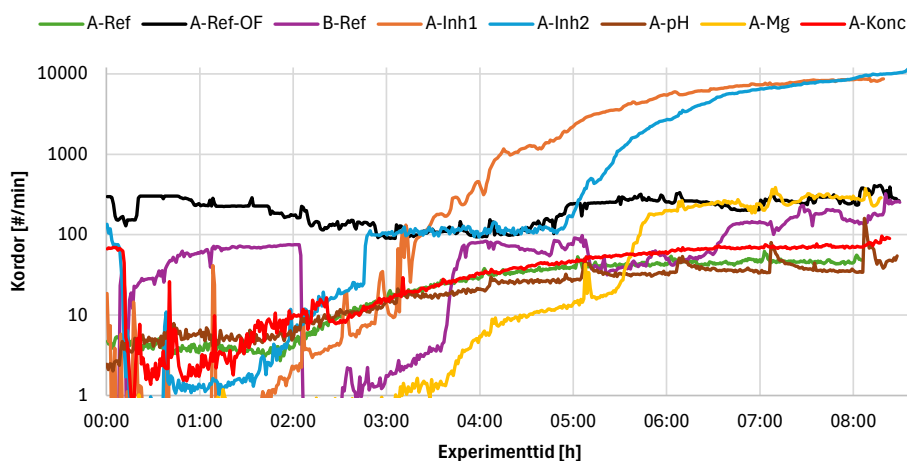
Anmärkningsvärt är att det vid filtrering av prover var väldigt lite bulkkrystaller funna vid experiment med Filtrat A och tillsats av inhibitorer. Observationen från labb var dessutom att det såg ut att vara mycket bulkkrystaller. Efter lite efterforskning kom vi fram till att förklaring är att tanken fungerade som en hydrocyklon som avskilde stora kristaller. Tanken saknade bafflar vilket gjorde att

omröraren skapade en virvel, samtidigt som utflödet från tanken (som gick till recirkulationsloopen där proverna togs) var i mitten på den plana botten. Denna effekt kunde observeras och förklarar osäkerheten. Förutom att vara en brist i den experimentella uppställningen ger det dock en viktig information – kristallerna verkade vara signifikant större vid tillsats av inhibitor till Filtrat A.

4.4 PARTIKEL- OCH VÄRMEÖVERFÖRINGSMÄTNING

Onlinemätning av partikeltillväxt (mätt som kordor av FBRM-instrumentet) och värmeöverföring gav en god bild av kristallisationsförloppet. Tyvärr fungerande inte FBRM-instrumentet i de tre sista försöken som tänkt, vilket berodde på att utrustningen hade monterats ned innan och när den monterades upp igen för de sista försöken fick inte proven exakt samma position. Lärdomen blir att instrumentet behöver ett mer permanent stativ än det som användes. När utrustningen var nedmonterad gjordes dock en uppgradering av styrsystemet vilket möjliggjorde stabilare reglering av flödet och därmed tillförlitlig mätning av värmeöverföringen i de tre sista experimenten.

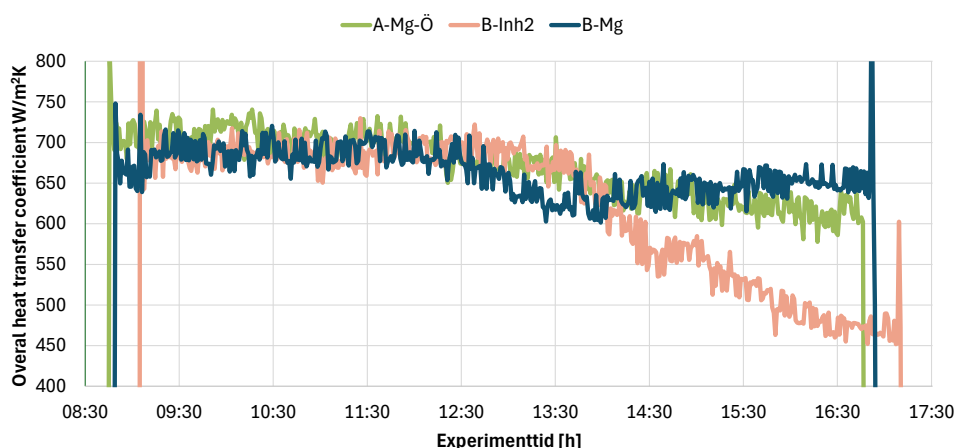
Det vi kan säga från mätningarna av partikeltillväxt var att tillsats av inhibitorerna gav signifikant mer bulkkrystaller, ungefär 100 gånger fler kordor detekterades per minut, vilket framgår i Figur 13. Detta kan delvis också bero på att kristallerna var ljusare/vitare, vilket gör dem lättare att detektera. Det framgår också att A-Ref-OF hade signifikanta mängder kristaller från försökets start, vilket berodde på att det inte hade filtrerats. Förutom antalet kordor ger instrumentet även information om kordlängder, där det visade att kristallerna i nämnda försök med inhibitorer först hade ungefär samma storlek som övriga försök, men efter ca 5,5 h växte de kraftigt och i slutet hade de ungefär dubbla medelkordlängden. Det finns också en del andra detaljer att utläsa, men med tanke på instrumentets känslighet för hur det är installerat och kristallernas färg, är det svårt att säga om noggrannheten är tillräcklig för att ta beakta dessa.



Figur 13. Antal kordor, vilket är ett mått på antalet partiklar, uppmätta med FBRM-instrument under försöken. I de försök som inte redovisas erhöles inga tillförlitliga mätningar.

Eftersom värmeöverföringen bara mättes i tre försök går det inte att göra någon riktig jämförelse, och som framgår i Figur 14 är det endast i experiment, B-Inh2,

där det är en stark trend nedåt. Detta kan först tyckas väldigt motsägelsefullt med tanke på att de uppvisade samma tjocklek och dessutom en mindre mängd inkruster, men förklaringen är ytans struktur. En slät yta ger inte upphov till turbulens som en skrovlig yta och då mätningarna skedde vid låga Re-tal har ökad turbulens en stor inverkan på värmeöverföringen. Dock ska man komma ihåg att det motsatta förhållandet råder för tryckfall, så om tryckfallet är det mest begränsade för värmeväxlarnas drift är det bättre med en jämn yta.

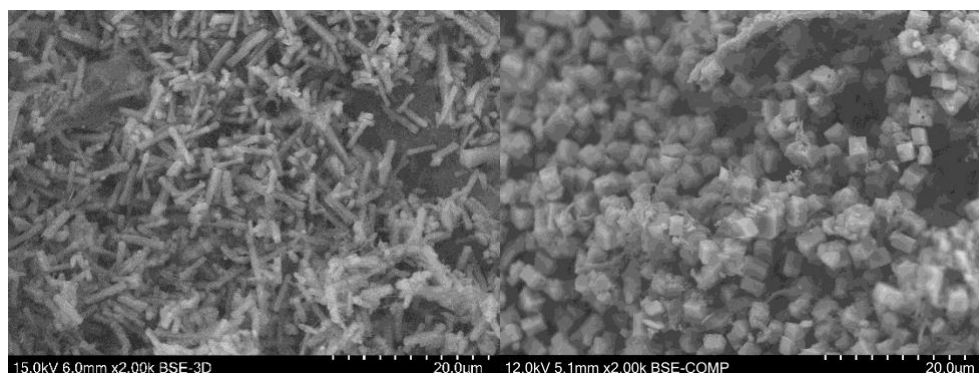


Figur 14. Inkrusterings påverkan på värmeöverföringen, där denna mätning endast var tillgänglig i de tre sista försöken.

4.5 KRISTALLSTRUKTURER

4.5.1 Förfiltrering

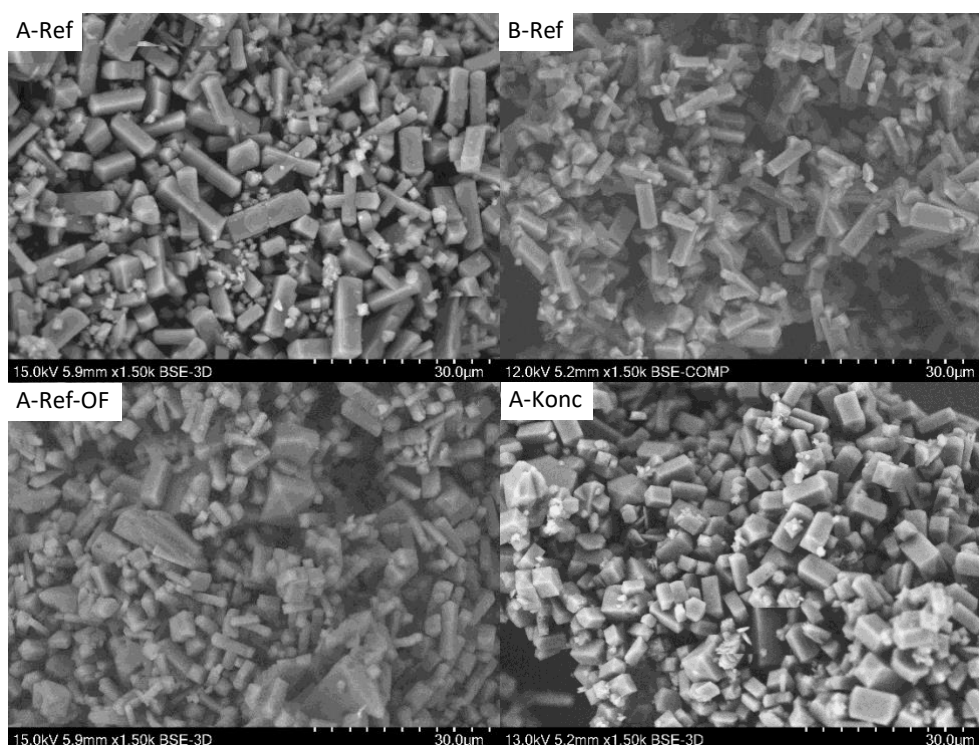
Filterkakan från förfiltreringen av de två filtraten analyserades med SEM, och som framgår i Figur 15 innehåller de båda till största delen utfällda kristaller. För Filtrat A var de dock avlånga medan de var mer kubiska från Filtrat B. Filtrat A analyserades även med EDS och visade sig huvudsakligen bestå av CaOx (CaC_2O_4) men även CaCO_3 .



Figur 15. Filterkaka från förfiltrering av blekerifiltrat från bruk A (vänster) och Bruk B (höger).

4.5.2 Utfällningsförsök

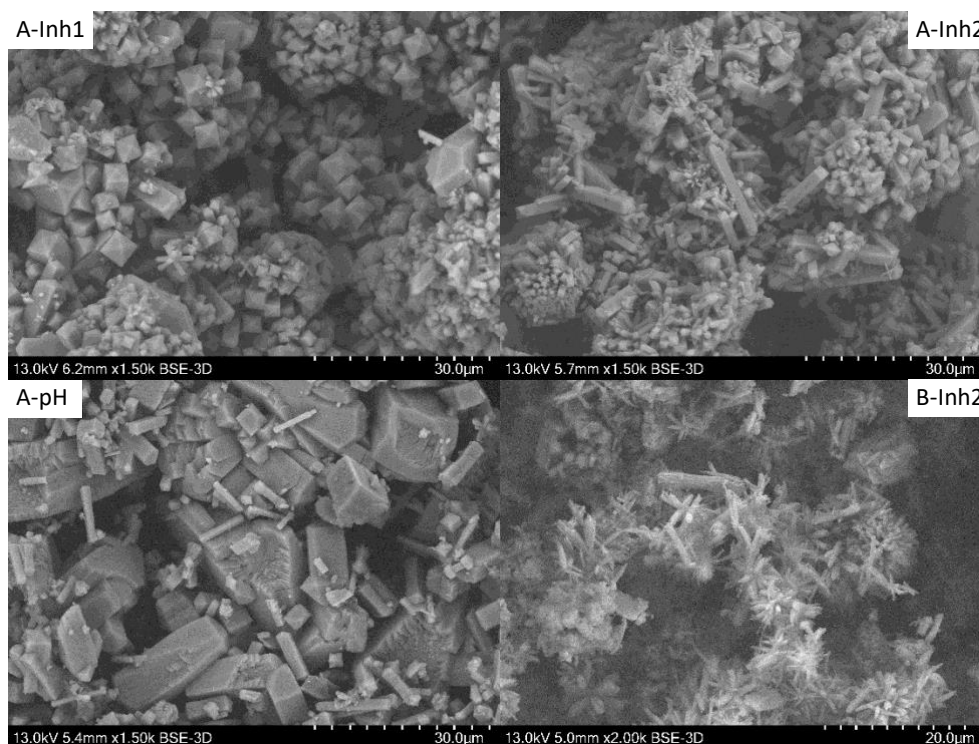
Med hjälp av SEM-bilder kunde kristallstrukturen analyseras för att se om den påverkades av de studerade parametrarna. I Figur 16 kan man se att kristallstrukturen var snarlik för Filtrat A och B i rena referensförsök. Ofiltrerat filtrat resulterade i lite mer oregelbunden storlek och form. Utspädning av Filtrat A (A-Konc) gav också likartade kristaller även om de såg ut att ha ett lite lägre längd/bredd-förhållande (mindre avlånga). EDS-analys av A-Ref visade CaOx (CaC_2O_4) med små mängder CaCO_3 .



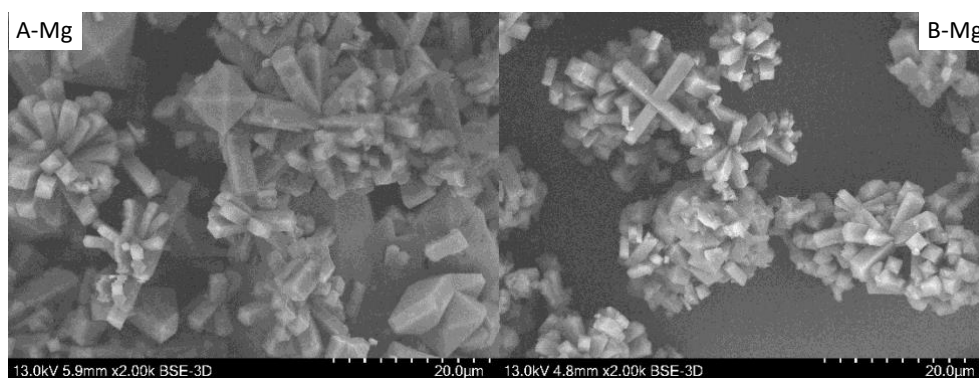
Figur 16. Kristallstruktur på prover från proven i referensförsöken samt vid spädning.

I Figur 17 kan vi se vad som händer vid tillsats av inhibitorer samt förändrat pH. För Filtrat A resulterade tillsats av både Inhibitor 1 och 2 i likartade kristaller som i A-Ref men att de till stor del var hopväxta i blomkåls- eller bollika aggregat. Samtidigt tenderade Inhibitor 2 att ge kristaller med högre längd/bredd-förhållande (mer avlånga). Inhibitor 2 i Filtrat B gav dock helt andra kristallstrukturer som tyder på en kraftigt störd kristalltillväxt: små, tunna, nållika och oregelbundna kristaller. Filtrat A med ökat pH å andra sida gav signifikant större kristaller med stor variation i form.

Slutligen redovisas resultaten från tillsats av Mg i Figur 18, som för Filtrat A gav liknande struktur som inhibitor med stor del hopväxta blomkåls- eller bollika aggregat. Med Mg blev det dock ingen skillnad mellan filtraten, även Filtrat B fick likartade aggregat. Det verkar alltså som inhibitorernas påverkan på kristallisationen är beroende av filtratets sammansättning och/eller pH medan detta inte är fallet för Mg.



Figur 17. Kristallstruktur på prover från proben vid tillsats av inhibitor och ändrat pH. Observera annan skala för B-Inh2.

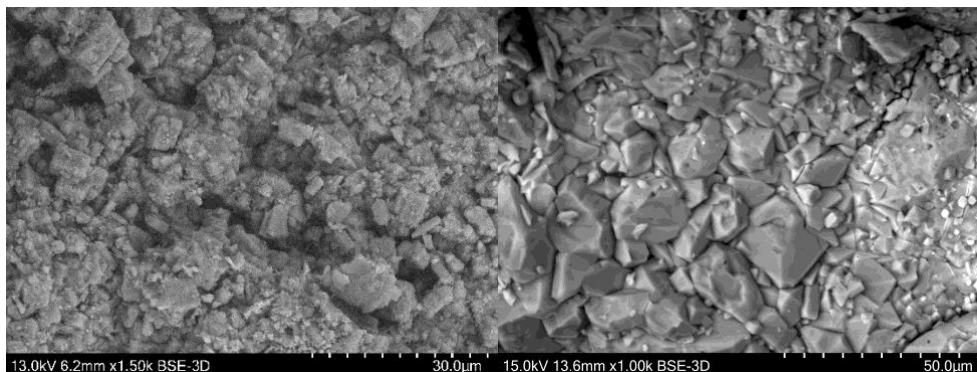


Figur 18. Kristallstruktur på prover från proben vid tillsats av Mg.

4.5.3 Bruksprov

För att jämföra med industriell drift skickades två prover från Bruk A. Den ena togs i slutet av avloppskylaren där de har problem med utfällningar (första kylsteget för att producera fjärrvärme) och det andra var från efterföljande ledning. Strukturen på kristallerna från värmeväxlaren är gryniga och små, mindre än i våra experiment, medan det var mycket större och renare kristaller i efterföljande ledning (Figur 19). Detta beror troligen på att kristallisationsförloppet var betydligt snabbare med högre övermättnad i värmeväxlaren, vilket gör att kristallerna inte hinner bli så välordnade. Dessutom tillsattes inkrustinhibitor innan kylaren när provet därifrån togs, vilka ofta leder till en förändrad (förstörd) kristallstruktur. I efterföljande ledning är det troligen bara lite övermättnad kvar och det möjliggör långsam tillväxt av stora kristaller (och det var oklart om inhibitor användes vid denna provtagning). Erfarenheten från bruket är också att värmeväxlaren behöver

rengöras betydligt oftare än rörledningen. Slutligen analyserades provet från rörledningen med EDS och mycket riktigt bestod den av CaOx .



Figur 19. Utfällningar från Bruk A tagna i slutet av första kylaren (vänster) och i efterföljande rörledning (höger). När provet från kylaren togs användes inhibitor (tillfördes innan kylaren för att minska inkrusteringen) vilket troligen påverkat strukturen, men det är oklart om det användes vid provtagning från röret. Notera att skalan är olika i de två bilderna.

5 Diskussion och slutsats

5.1 ÅTGÄRDERNAS EFFEKTER

I studien har två olika filtrat jämförts för att få en bild av hur generella resultaten är. Redan i det föregående projektet (Del 1) blev det klart att filtraten kan ha relativt olika sammansättning men att det utifrån vanlig kemisk karakterisering är svårt att förklara skillnader i graden av inkrustering som bruken upplevde. De två filtrat som testades här visade sig ha liknande löslighet för CaOx och liknande temperaturberoende trots att de hade relativt olika ursprung, pH och sammansättning. Även kristallstruktur på utfälld CaOx var lika men Filtrat A hade något högre tendens till inkrustering (mer och tjockare). Filtraten förfiltrerades för att inte ha någon utfälld CaOx vid start (vilket är mer industriellt relevant), men försöket med ofiltrerat filtrat visade inga dramatiska skillnader även om färg och kristallstruktur var något annorlunda samt mängden inkruster dubbelt så högre. Det föreföll alltså inte vara någon fördel att ha med bulkkrystaller vid start i detta fall, vilket troligen berodde på hög grad av partikeldeposition (se 5.2 nedan).

För att studera hur pH påverkar inkrusteringen ökades pH på det sura Filtrat A till samma värde som det neutrala Filtrat B. Detta påverkade dock inte inkrusteringen men kristallernas struktur var signifikant annorlunda med mycket större kristaller. Detta skulle kunna bero på att laddningen på organiska ämnen i filtratet (Filtrat A innehöll exempelvis troligen mycket EDTA) ändrades (ökade) med högre pH vilket ändrar dess interaktion med kristallerna.

Spädning av filtrat kan förefalla som en enkel och säker lösning för att minska inkrusteringen med motiveringen att man då minskar koncentrationen av Ca- och oxalationer så att de hamnar under lösligheten. Dock måste man vara medveten att spädningen minskar koncentrationen av alla lösta ämnen, inklusive laddade specier som bidrar till jonstyrkan samt organiska ämnen vars positiv påverkan på lösligheten visades redan i tidigare studier (Ulmgren och Råseström 2005, Bialik *et al.* 2022). I denna studie körde vi ett utfällningsförsök med utspätt filtrat där halterna Ca och Ox hölls höga genom tillsats av Na₂Ox och CaAc men halterna av alla andra ämnen halverades. Vi såg då ingen tydlig påverkan av kristallisationsbeteendet, vilket kan betyda att de organiska komponenternas påverkan på kristallisationen börjar redan vid låga halter och inte skalas linjärt med ökad koncentration. I förförsök med rent vatten föreföll inkrusteringen dock var betydligt lägre, men utrustningen var då inte intrimmad så resultaten anses inte hålla tillräcklig kvalitet för att publiceras och beaktas i större utsträckning.

Vad gäller inhibitorer var det ingen effekt på lösligheten (i alla fall inte för Inhibitor 2) men en tydlig effekt på kristallisationen då struktur och färg på inkrusterna ändrades. Inhibitor 2, som hade högre andel kristallmodifierande komponenter (och lägre andel kelatbildande), gav störst effekt så det verkar vara dessa komponenter som var aktiva (Filtrat A innehöll redan betydande halter kelatbildande EDTA). Den mest slående förändringen var att kristallerna blev vita för båda filtraten, särskilt med Inhibitor 2, vilket tyder på att de kristallmodifierande komponenterna blockerar brunfärgade organiska ämnen (ligninrester) i filtratet att binda in till kristallytorna. En förklaring kan vara att

kristallmodiferarna täcker kristallytan och därmed finns det ingen plats för de brunfärgade ämnena. Med Filtrat A blev inkrusterna skörare och porösare medan bulkkrystallerna blev större, men med Filtrat B blev kristallstrukturen tydligt mer förvrängd och mängden inkruster lägre och tunnare. Normalt fungerar inkrustinhibitorer inte så bra vid lågt pH för funktionella grupper på polymerer blir då gradvis protonerade. Polymerbindning till joner eller aktiva sajter på kristallytor förändras, vilket i sin tur ändrar deras inkrustinhiberande verkan, både när det gäller styrkan och karaktär. Detta förklarar varför resultaten med Filtrat B (som hade neutralt pH) gav den förväntade effekt i form av en tydlig inkrustinhibering, men det är intressant att en tydlig effekt på kristallisationen kunde fortfarande observeras även vid lågt pH i Filtrat A.

Magnesium gav en tydlig ökning av lösligheten av CaOx, vilket även visades i föregående studie (Del 1). Dock var påverkadan på kristallisationen mindre framgångsrikt då det blev mer inkruster för båda Filtraten. Kristallernas struktur påverkades på samma sätt för båda filtraten, då det bildades samma blomkålslika aggregat som med inhibitorer och Filtrat A (lågt pH). Intressant nog blev inkruster från Filtrat B med Mg mörkare än alla andra försök, vilket tyder på att Mg på något sätt ökade inbindningen av organiskt material (ligninfragment) till kristallerna.

Temperaturen är också en viktig aspekt då lösligheten tydligt minskar när blekerifiltrat kyls. Tyvärr hade vi inte möjlighet att göra utfällningsförsök vid olika temperaturer så vi vet inte om det påverkar själva kristallisationsbeteendet.

5.2 INKRUSTBILDNING OCH INDUSTRIELL RELEVANS

När man studerar inkrusterna från försöken kan man göra några generella konstateranden: För det första täcker inkrusterna hela översidan på proben och fördelningen är relativt jämn i probens längdriktning, eller till och med tjockare i början. Inkrusteringen verkar därmed inte drivas av lokal övermättnad på grund av att filtratet kyls längsmed proben, för då borde inkrusterna varit betydligt tjockare i slutet och obefintliga längst fram (vilket vi observerat med andra salter). En annan förklaring skulle kunna vara att det är låg ytemperatur som driver inkrusteringen, men eftersom det även finns betydande mängder inkruster på manteln verkar den effekten inte vara så stark. Troligen är det främst den globala övermättnaden som uppstår på grund av att Ca och oxalat doseras in som är den huvudsakliga drivande kraften. Slutligen kan man också konstatera att inkrusterna främst växte på översidan av proben (bara mycket tunt och fint lager på undersidan). Det borde inte finnas några hydrodynamiska (proben är centrerad) eller kemiska skillnader mellan över och undersida, så den enda skillnaden borde vara gravitationen. Bulkkrystallerna har betydligt högre densitet än filtratet och har då betydligt lättare att lägga sig på över- än undersida. Således är den troligaste mekanismen för inkrustbildningen i försöken partikeldeposition som bara till viss del växer fast och ihop. Detta förklarar också varför inkrusterna satt relativt löst. I början av försöket var bulkkrystallerna generellt mindre och därför blev det en finare struktur närmast ytan (syns också i experimentet som öppnades efter 3,25 h).

En viktig fråga att ställa sig är naturligtvis om de utfällningsförsök som gjorts här är relevanta för industrin. Att simulera utfällning i industriell drift på labb är inte så enkelt och innebär alltid förenklingar och vissa skillnader. I detta fall rör sig skillnaderna främst om:

1. Industriella avloppskylare är ofta plattvärmeväxlare anpassade för svårare fluider som skapar igensättningar, genom att de konstrueras med bredare spalt för att undvika pluggning och höga tryckfall. Detta gör att avloppskylarna har lägre flödes hastigheter och mindre turbulens än motsvarande utrustning i andra positioner. Trots detta hade experimenten ännu lägre flödes hastighet, 0,03 mot 1-2 m/s i avloppskylare. Detta innebär högre skjuvkrafter i industrin vilket leder till att inkrusterna får svårare att växa till och i högre utsträckning dras bort och bryts sönder av flödet, särskilt om det rör sig om partikeldeposition. Strömningsbilden skiljer sig troligen mindre då experimenten hade ett Reynoldstalet runt 800 medan det i en bredspaltig plattvärmeväxlare skulle kunna vara drygt 2000. Det gör att båda fallen är nära laminärt, men den senare eventuellt i övergångszonen med viss turbulens. Inloppsfenomen i experimenten gör att det även där troligen var en viss turbulens.
2. Eftersom värmeväxlarytan här var relativt liten för att lättare kunna möjliggöra enkel provtagning av inkrusterna var det bara möjligt att kyla filtratet 12-14°C, men i industrin kyla det 2-3 gånger mer. Detta gör att den lokala övermättningen är lägre här och inte driver inkrustering i form av direkt kristallisation lika hårt.
3. För att kunna använda en hanterbar mängd filtrat cirkulerades det och Ca- och oxalatjoner doserades kontinuerligt vilket skapade en övermättning i systemet. I industrin skapas övermättningen främst på grund av kylning i själva värmeväxlaren. I industrin finns det dessutom normalt inga bulk kristaller in till värmeväxlaren (inte första kylaren i alla fall) men här cirkulerades bulk kristallerna som bildades. Troligen främjades därför bildning av bulk kristaller framför inkruster till större del här än i industrin.
4. För att kunna genomföra ett försök på en dag byggdes inkrusterna upp snabbare och de fick inte åldras i processen som i industrin. Det är troligen (en) orsak till att de var ganska mjuka och enkelt kunde skrapas av här, medan man normalt behöver högtryckstvättning för att få bort dem i industrin.

När man summerar skillnaderna är inkrustering i form av partikeldeposition mindre trolig i industrin än i labb. Genom att studera kristallstruktur i de industriella inkrustproverna kan man få en uppfattning om skillnaden. Provet från efterföljande rör hade definitivt byggts upp av långsam direkt kristallisation, alltså raka motsatsen till labbförsöken. Provet från själva avloppskylaren är inte lika tydligt, men det ser ut att bestå av en stor del partiklar som i alla fall till viss del var mindre än i experimenten. Dock är provet kompaktare då partiklarna är mer sammanväxt och det finns en hel del mer odefinierad grymig massa, där det senare brukar bero på agglomerat av små kristaller som uppstår vid primärnukleering vid

hög övermättnad. Dock har även inkrustinhibitor används som troligen ändrat strukturen så man får vara försiktig med tolkning. Oavsett är provet mer kompakt vilket förklarar varför inkrusterna är betydligt hårdare i industrin. I industrin har man därför troligen en kombination av partikledeposition och direkt kristallisation som binder ihop dem, vilket beror på högre lokal övermättnad och att de får byggas upp under längre tid. De högre skjuvkrafterna i industrin gör också att lösare strukturer bryts sönder och partiklar får svårare att fastna, vilket förklarar att uppbyggnaden tar längre tid.

Utifrån de beskrivna skillnaderna förefaller det därför rimligast att inte bara fokusera på mängd inkruster på proven för att utvärdera de olika åtgärderna, utan snarare göra en helhetsbedömning av hur löslighet och kristallisationsbeteende påverkas för att sedan göra en värdering över hur det påverkar driften i industrin. Viktigt att tänka på är också att denna studie simulerade en verklig process i labb med antagandet att man kommer att få utfällning någonstans och hur man då kan påverka kristallisationsbeteendet. I föregående studie (Del 1) var fokus i stället på de situationer där det går att undvika utfällning genom att öka lösligheten.

5.3 GENERELLA SLUTSATSER

Denna studie bekräftar vad som även visades i föregående studie, dvs. att filtraten beter sig olika. Dessutom gör de organiska ämnenas komplexa sammansättning och interaktion att det är svårt att prediktera beteende från grundläggande kemisk karakterisering. Åtgärder behöver därför testas i den aktuella situationen på bruket innan man verkligen kan säga vad som funkar. Dock finns det några generella slutsatser angående de testade åtgärderna för att undvika problem med CaOx:

- Vad gäller löslighet har pH främst effekt om man kommer väldigt lågt, vilket kanske inte är relevant för många bruk. Kristallisationen verkar påverkas till viss del, men effekten på inkrusteringen verkar inte vara signifikant. Dock påverkas organiska ämnen och eventuella inkrustinhibitorer av pH så det är en viktig aspekt för att beakta när man analyserar systemet.
- Spädning kan vara effektiv genom att minska koncentrationen på de inkrustbildande jonerna (i vårt fall Ca^{2+} och Ox^{2-}) och hålla dem under löslighetsgränsen. Dock verkar spädningen inte ändra vare sig kristallisationsbeteende eller utfällningens struktur när lösligheten till slut överskrids. Med tanke på att denna åtgärd samtidigt ökar vattenförbrukning bör den vägas noga mot eventuella fördelar (såsom bättre värmeekonomi, bättre körbarhet, besparingar i kemikalieanvändning mm). Om möjligt borde man använda existerande vattenströmmar (t ex överskott kondensat) eller blanda olika filtratströmmar så att man får låg halt Ca och oxalat och hög halt organiska ämnen innan kylning.
- Kelatbildande inkrustinhibitorer är främst intressanta för filtrat som inte redan innehåller betydande mängder av liknande ämnen (exempelvis från Q-steg där EDTA tillsats).

- Kristallmodifierande inkrustinhibitorer förefaller som den bästa lösningen där signifikant utfällning inte går att undvika, och där olika förändringar i processen inte hjälper eller är möjlig.
- Magnesium ökar lösligheten signifikant och är intressant ifall det då går att undvika utfällning. Hur det påverkar själva kristallisation är mer oklart men det verkar inte vara särskilt positivt för att minska inkrusteringen.

5.4 REKOMMENDATIONER

När man vill minska problemen med utfällningar av CaOx (eller andra salter) mer generellt är det viktigt att tänka på att det finns två olika typer av åtgärder:

1. Minska koncentration av Ca och/eller oxalat och/eller öka dess löslighet, vilket gör att utfällning i vissa fall kan undvikas helt. Att sänka koncentrationen är ofta inte så lätt om man inte vill späda systemet eller ändra processen. Lösligheten kan ökas genom att sänka pH under 4.5, öka temperatur samt tillsats av Mg (som verkar på oxalat) eller kelatbildare (ex EDTA som verkar på Ca). Även den nativa organiska ämnena i filtraten ökar lösligheten så det kan spela stor roll hur man blandar de olika filtratströmmarna.
2. Om CaOx-bildning inte går att undvika helt på grund av oundviklig betydande övermättnad (exempelvis på grund av behov av kraftig kylning och/eller spädningen skulle innebära för hög vattenanvändning), sikta på åtgärder som ändrar kristallisationsbeteende. Om man ser till att det finns bulkkrystaller i lösning där kristallisationen kan ske (vilket man kan åstadkomma med hjälp av recirkulationsflöden) kan utfällningen ske i bulk istället för på ytor. Även kristallmodifierande inkrustinhibitorer har en tydlig effekt på kristallisationsbeteende och har därför stor potential att minska inkrustproblem, genom att styra kristallbildning mot mjuka, porösa utfällningar som lätt ramlar av från ytorna. En möjlighet är också att modifiera yta och flödesdynamik i värmeväxlare. Ytbeläggningar håller dock ofta inte så länge och flödesdynamiken är redan optimerad så i praktiken är det svårt att göra så mycket mer med värmeväxlarna.

Slutligen är det också viktigt att tänka på att en åtgärd i en position kan få konsekvenser nedströms. Därför är det också viktigt att fundera i termer av bredare systemperspektiv innan man sätter in åtgärder. Om man exempelvis ökar lösligheten så att man undviker utfällning i en position kan det i stället ge problem om det finns en känslig position nedströms. Utifrån dessa aspekter är rekommendationen att:

1. Undvika utfällningar helt i hela processen är bäst om det är möjligt. Då handlar det om att sänka koncentrationer genom spädning om det går samt åtgärder för att öka lösligheten. Eftersom många bruk ändå tillsätter Mg i syrgassteget kan det vara en lågt hängande frukt att först testa tillsats av det.
2. Undvika utfällning i känslig position är viktigast och sedan kanske man kan leva med utfällningar i mindre känsliga positioner nedströms. Då

handlar det om att undvika övermättnad i den positionen vilket kan vara lättare.

3. För avloppskylare verkar det ofta omöjligt att undvika utfällningar helt då filtratet kan vara övermättat redan när det kommer till kylaren och normalt rör det sig om relativt kraftig kylning som sänker lösligheten signifikant. Här gäller det att se till att det faller ut på rätt sätt, och då förefaller inkrustinhibitor med kristallmodifierare vara det mest effektiva. Dessutom bör man designa processen så att det finns överkapacitet eller redundans (exempelvis med två parallella värmeväxlare) och att rengöring är så enkel som möjligt för att bli mindre sårbar för utfällningar.

5.5 FORTSATT ARBETE

För att komma vidare i arbetet kring att förstå utfällningar av CaOx vid kylning av blekerifiltrat och hitta effektiva åtgärder finns det en hel del att jobba vidare med. Det som ligger närmast till hands vad gäller grundläggande förståelse är:

- Ökad förståelse för hur nativa organiska ämnen påverkar löslighet och kristallisation, exempelvis genom att jämföra filtrat med vatten och syntetiska blandningar.
- Temperaturens påverkan på lösligheten är relativt känd, men studie kring hur kristallisationsbeteende påverkas behövs för komplett förståelse av temperaturens inverkan.

Det vore också önskvärt med bättre förståelse för hur betingelserna under de genomförda experimenten påverkar resultaten och testa andra betingelser för att generera mer allmängiltiga resultat:

- Studera förhållanden när utfällning av CaOx kan undvikas helt. En begränsning i nuvarande studie är att joner av Ca och oxalat tillsattes i så stora mängder (för att få signifikanta mängder inkruster) i förhållande till mängden filtrat i systemet att det var helt omöjligt att undvika utfällningar helt. Försök med lägre doser möjliggör en mer komplett bild av vilken effekt åtgärderna mot inkrustering ger (men utvärderingen av dem får ha ett litet annat upplägg när bara små mängder faller ut).
- Studera förhållanden med hög flödes hastighet för att se om mindre mängd partiklar fastnar. I nuvarande studie prioriterades maximal kylning, men det kanske inte var nödvändigt då inkrusteringen inte verkade drivas av övermättnad genererade pga. kylningen. Då hade det varit intressant att jämföra med fallet att man kör maximalt flöde istället för att se hur det påverkar inkrustbildningen.

Att studera utfällningar i labb är kostnadseffektivt och har den stora fördelen att betingelserna kan hållas konstanta så att man säkert kan jämföra olika experiment och studera detaljer. Dock kommer det också behövas också bättre förståelse för kristallisationen vid industriell drift och skillnader mot labbexperiment för att bättre kunna översätta resultat från labb samt ge mer träffsäkra rekommendationer. Därför föreslås en studie där utfällningsriggen testas på bruk:

- Skillnader mellan att använda färskt filtrat utan recirkulation och jämföras med nuvarande studie.
- Inkrusteringen kan studeras i olika positioner och med olika filtrat för att bättre förstå skillnader i filtratsammansättning och driftsförhållanden.
- Olika åtgärder kan simuleras och testas på plats för att kunna utvärdera dem mer exakt.
- Jämförelse mellan plattvärmeväxlare och inkrustproben under samma betingelser är önskvärt för att förstå skillnader och kunna översätta resultat.

I denna studie har utvärdering av inkrustinhibitorer varit en viktig del. Här behöver kemikalieleverantörerna fortsätta utvecklingen för att få fram bättre produkter och då är möjligheten till testning och benchmarking ett viktigt verktyg. Framtida studier bör därför bidra till denna utveckling samt jämföra produkterna med andra åtgärder för att visa den verkliga potentialen. Slutligen är det också intressant att utvärdera helt nya tekniker för att minska inkrustering, exempelvis genom:

- Recirkulation av en liten ström filtrat som innehåller utfälld CaOx för att tillföra groddkristaller in till värmeväxlaren, så att kristallisation sker på dessa istället för värmeytan. Denna ström måste givetvis vara liten för att inte försämra energiprestanda. En hydrocyklon kan då användas för att generera en kristallrik (koncentrerad) ström. Det var ju faktiskt så att bulkkristaller cirkulerades i denna studie vilket resulterade i att i princip all kristallisation skedde på dessa kristaller. Om flödes hastigheten samtidigt hade varit högre (vilket den ju är i industrin) är det möjligt att partikeldepositionen hade varit mycket begränsad och därmed också inkrusteringen.
- Ultraljud har testats i olika sammanhang där man visat att det kan påverka kristallisationen och minska inkrustering. Det rör sig då både om ultraljud i själva värmeväxlaren för att lossa utfällningar och strömmen innan för att inducera tillväxt av bulkkristaller och påverka dess egenskaper.

6 Referenslista

Bialik, M.; Jensen, A.; Wallinder, J. (2022) *Minimering av kalciumoxalatinkrustering vid kylning av blekeriavlopp*. Energiforsk Skogsindustriella Programmet, Rapport 2022:856, <https://energiforsk.se/media/31340/minimering-av-kalciumoxalatinkrustering-vid-kylning-av-blekeriavlopp-energiforskrapport-2022-846.pdf>.

Hoang, Tung A. (2015) Chapter 3 Mechanisms of Scale Formation and Inhibition, Mineral Scales and Deposits, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63228-9.00003-6>, Elsevier B.V. 2015

Oshchepkov, M., Kamagurov, S., Tkachenko, S., Ryabova, A., Popov, K. (2019) Insight into the Mechanisms of Scale Inhibition: A Case Study of a Task-Specific Fluorescent-Tagged Scale Inhibitor Location on Gypsum Crystals, *ChemNanoMat* 2019, 5, 586–592, <https://doi.org/10.1002/cnma.201800660>

Severtson, S. J., Duggirala, P. Y., Carter, P. W., Reed, P. E. (1999) Mechanism and chemical control of CaCO_3 scaling in the kraft process, *TAPPI Journal* vol. 82 no. 6, June 1999

Sorbie, K. S., Laing, N (2004) How Scale Inhibitors Work: Mechanisms of Selected Barium Sulphate Scale Inhibitors Across a Wide Temperature Range, 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 26-27 May 2004, Society of Petroleum Engineers Inc.

Ulmgren, P; Rådeström, R (2000) *On the formation of oxalate in bleach plant filtrates on hot storage*. Nordic Pulp and Paper Research Journal. Vol 15 no. 2, 2000:128-132.

Ulmgren, P, Rådeström, R, (2005) Dissolution of Deposits from Kraft Bleach Plants, and Acid-Base Properties of Dissolved Organic Substance in Filtrates STFI-Packforsk report 1.

MINIMERING AV KALCIUMOXALATINKRUSTERING VID KYLNING AV BLEKERIAVLOPP, DEL 2

Kalciumoxalat utgör en vanlig utfällning i blekerier inom massaindustrin, och då lösligheten minskar med temperaturen är avloppskylare extra utsatta. Denna studie visar att det inte finns en universell lösning för att förhindra kalciumoxalatinkrustering i dessa värmeväxlare. De testade metoderna – pH-justering, spädning, magnesiumtillsats och användning av inkrustinhibitorer – har delvis olika effekt beroende på filtratets sammansättning och processförhållanden. Det är viktigt att skilja på situationer där inkrusteringen kan undvikas helt, genom sänkt halt av kritiska joner och ökad löslighet, samt situation där filtratet oundvikligen blir övermättat och utfällning sker. Spädning och magnesiumtillsats, samt i vissa fall även sänkt pH, har potential att fördröja eller förhindra utfällningar genom att sänka övermättningen. Dock finns alltid risken att man får utfällningar nedströms och i fallet där utfällning inte går att undvika är kristallmodifierande inkrustinhibitorer den bästa av de testade åtgärderna.

Ett nytt steg i energiforskningen

Forskningsföretaget Energiforsk initierar, samordnar och bedriver forskning och analys inom energiområdet samt sprider kunskap för att bidra till ett robust och hållbart energisystem. Energiforsk är ett politiskt neutralt och icke vinstutdelande aktiebolag som ägs av branschorganisationerna Energiföretagen Sverige och Energigas Sverige, det statliga affärsverket Svenska kraftnät, samt gas- och energiföretaget Nordion Energi. Läs mer på energiforsk.se.

