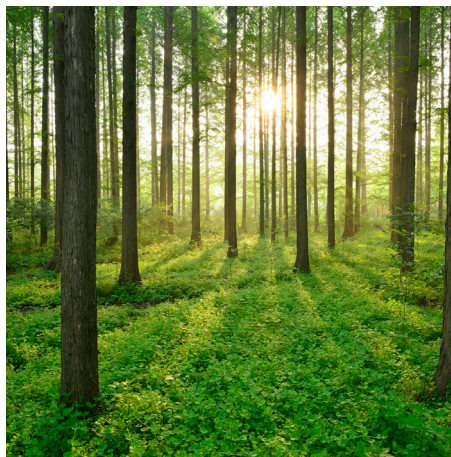
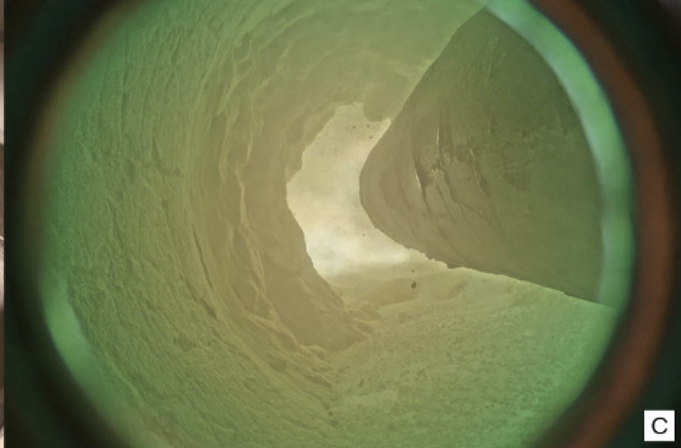
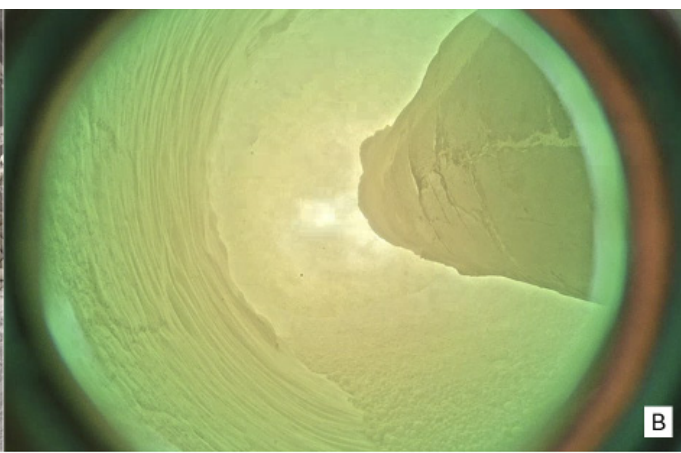


ENERGIEFFEKTIV OCH TILLGÄNGLIGHETSOPTIMERAD STYRNING AV MESAUGNAR GENOM BARLASTSTYRNING

RAPPORT 2025:1131



SKOGSINDUSTRIELLA
PROGRAMMET



Energieffektiv och tillgänglighetsoptimerad styrning av mesaugnar genom barlaststyrning

ANTON ANDERSSON, ERIK BERG, JAN LIDEN

PETER LINGMAN, PER WALLIN

ANDERS ÅKESJÖ

ISBN 978-91-89918-31-3 | © Energiforsk oktober 2025

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

Förord

Målet med det här projektet har varit att förbättra energieffektiviteten samt tillgängligheten i mesaugnar genom att styra halten av barlast med 3DPM partikelstorlesmätning. På så sätt förbättras även arbetsmiljön indirekt.

Resultatet av projektet är ett nytt angreppssätt för att optimera driften och energiåtgången i mesaugnar. Rätt fosfornivåer ger både miljömässiga och ekonomiska fördelar. Projektet visar att fosfor i kalkcykeln inte är enbart en energimässigt negativ barlast utan fungerar som bärare av natrium i form av föreningen CAP (carbonat-substituerad hydroxoapatit), vilket minskar damning och sänker energibehovet i ugnen. Rekommendationen är att inte blöda ut fosforhaltigt stoft efter ugnsstopp förrän partikelstorleksmätningar med 3DPM® visar att damningen upphört.

Stockholm oktober 2025

Marie Kofod-Hansen
Programansvarig för Skogsindustriella programmet

Sammanfattning

Via vedråvaran tillförs sulfatprocessens återvinningscykel fosfor i form av fosfatjoner. I det sista steget av återvinningscykeln för kokvätskan används bränd kalk (CaO) för att konvertera karbonatjoner till hydroxidjoner via reaktionen $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)} + 2\text{OH}^-\text{(s)}$. Bildad $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ (mesa) bränns om till CaO i en roterugn (mesaugn) där fosfor långsamt ackumuleras. Teknikens ståndpunkt är att fosfor i den brända kalken föreligger som hydroxoapatit (HAP) och enbart verkar som en inert barlast. Det är känt att fosforformen i mesan som förs in till ugnen inte är HAP utan en natrium- och karbonatsubstituerad form av apatit benämnd CAP med molkvoten $\text{Na/P} \approx 0,5$. Det är även känt att natrium i mesan gynnar sintringen av mesa och kalk i ugnen, vilket i sin tur minskar dammbildningen. Dammet skärmar överföringen av strålningsvärme från ugnens brännare och ökar energibehovet. Från en flerårig inline-mätning noterades att damningen minskade med ökande fosforhalt i kalken. Samtidigt ökade natriumhalten i mesan rätlinjigt med fosforhalten på ett sätt som stämde med närvaron av CAP i mesa. Hypotesen blev att fosfor och natrium i mesan tillsammans bildar CAP och att damningen minskar med ökande fosforhalt i mesa och kalk.

Vi följde ackumulationen av fosfor i mesa, kalk och elfilterstoft i två mesaugnar, den ena med inline-mätning av dammindex, den andra med inline-mätning av både dammindex och volymsandel finmaterial i produktkalken. Inline-mätningarna visade att dammindex, volymsandel finmaterial och specifika energibehovet samtliga minskade med fosforhalten i kalken. Kemisk analys av de tre provslagen bekräftade att natriumhalten ökade linjärt med fosforhalten och att linjens lutning motsvarade bildning av CAP i mesan. Pulverröntgen (XRD) stödde bildningen av CAP i både mesa och elfilterstoft. I kalken identifierades två fosforformer; hydroxoapatit (HAP) och trinatriumfosfat (TSP). Med mätning av relativ och specifik yta kombinerat med termogravimetri fann vi att graden av sintring ökade linjärt med natriumhalten. Sintringen inleddes under 700°C och nådde slutvärdet vid ca 900°C . Då proven kalcinerats fanns inga tydliga belägg för ytterligare sintring upp till 1200°C . Slutsatsen blev att fosfor i mesan enbart fungerade som en bärare av natrium.

Energi behovet sjönk tydligt då fosforhalten översteg 8 - 11 g P/kg CaO och minskningen uppgick då till omkring 10% eller 0,6 MJ/kg CaO . Efter ugnsstopp med intag av stora mängder fosforfattig köpkalk är rekommendationen att inte blöda ut fosfor med mesa eller elfilterstoft innan inline-partikelstorleksmätning visar att damningen i ugnen upphört.

Summary

Phosphorus is introduced into the sulfate process recovery cycle via the wood raw material in the form of phosphate ions. In the final step of the recovery cycle of the cooking liquor, burnt lime (CaO) is used to convert carbonate ions into hydroxide ions through the reaction: $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)} + 2\text{OH}^-\text{(s)}$. The formed $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ (lime mud) is reburned into CaO in a rotary kiln (lime kiln), where phosphorus gradually accumulates. According to the state of the art, phosphorus in the burnt lime exists as hydroxyapatite (HAP) and is considered merely as an inert ballast.

It is known, however, that the phosphorus form in the lime mud entering the kiln is not HAP, but a sodium- and carbonate-substituted form of apatite called CAP with a molar ratio of $\text{Na/P} \approx 0.5$. It is also known that sodium in the lime mud promotes sintering of the lime mud and lime in the kiln, which in turn reduces dust formation. Dust hinders the transfer of radiant heat from the kiln burners and increases energy consumption. From several years of inline measurements, it was noted that dusting decreased with increasing phosphorus content in the lime. At the same time, the sodium content in the lime mud increased linearly with the phosphorus content, in a manner consistent with the presence of CAP in the lime mud. The hypothesis became that phosphorus and sodium in the lime mud together form CAP, and that dusting decreases with increasing phosphorus content in lime mud and lime.

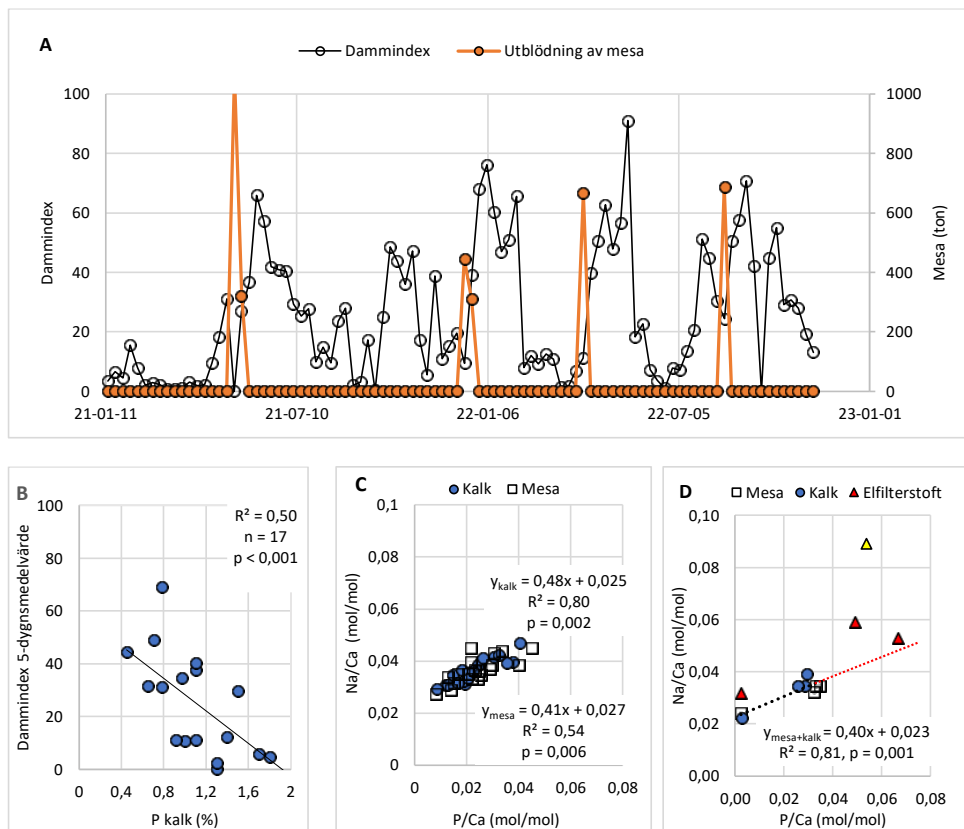
We tracked the accumulation of phosphorus in lime mud, lime, and Electro Static Precipitator (ESP) dust in two lime kilns, one with inline measurement of dust index, and the other with inline measurement of both dust index and volume fraction of fines in the product lime. The inline measurements showed that dust index, volume fraction of fines, and specific energy consumption all decreased with phosphorus content in the lime. Chemical analysis of the three sample types confirmed that sodium content increased linearly with phosphorus content, and the slope of the line corresponded to the formation of CAP in the lime mud. Powder X-ray diffraction (XRD) supported the formation of CAP in both lime mud and ESP dust. In the lime, two phosphorus forms were identified: hydroxyapatite (HAP) and trisodium phosphate (TSP). With measurement of relative and specific surface area combined with thermogravimetry, we found that the degree of sintering increased linearly with sodium content. Sintering began below 700°C and reached its final value at about 900°C. When the samples were calcined, no clear evidence of further sintering was found up to 1200°C. The conclusion was that phosphorus in the lime mud served only as a carrier of sodium.

Energy consumption decreased significantly when the phosphorus content exceeded 8 - 11g P/kg CaO, and the reduction amounted to about 10% or 0.6 MJ/kg CaO. After kiln shutdowns involving intake of large amounts of phosphorus-poor purchased lime, the recommendation is to not bleed off phosphorus with lime mud or ESP dust until inline measurements show that dusting in the kiln has ceased.

1	Introduktion	7
2	Försök i fullskala	10
3	Resultat	11
3.1	Analyser av grundämnen och kristallina fast faser i mesa, kalk och elfilterstoft	11
3.2	Observationer från MUNKSUND	12
3.2.1	Dammindex, nodulstorlek och specifikt energibehov	12
3.3	Observationer från mesaugnen i Mönsterås	13
3.4	Experimentell simulering av mesaugnsmiljö	15
3.4.1	Mikrostrukturer	18
3.4.2	Sintringsmekanism	20
4	Avslutande kommentarer	22
5	Metod	23
5.1	3DPM partikelstorleksmätare	23
5.2	Indirekt mätning av dammhalt, Dammindex	23
5.3	Analyser i LAB	24
5.3.1	Kemisk och mineralogisk sammansättning	24
5.3.2	Experimentell simulering av mesaugnsmiljö	24
5.4	Termodynamisk simulering	25
	Referenser	26
6	Bilaga	27
6.1	Pulverröntgendiffraktion	27
6.2	Experimentell simulering av mesaugnsmiljö	33
6.3	Termodynamiska jämviktsberäkningar	34

1 Introduktion

Idén till det här projektet kom från upptäckten av ett samband mellan damning i en mesaugn och intag av större mängder köpkalk. Dammbildningen mättes inline och kvantifierades med ett beräknat dammindex. Under en 37 månader lång mätperiod visade mätningarna att dammindex var som högst omedelbart efter ett ugnsstopp med intag av större mängder köpkalk, men därefter långsamt avtog. Efter nästkommande stopp med intag av köpkalk upprepades mönstret. Fenomenet liknade den långsamma uppgång i fosforhalt i kalken som sker när den vanligtvis fosforfria köpkalken långsamt anrikas med fosfatfosfor från grönluten Figur 1 A. Misstanken att dammindex korrelerade till fosforhalten i kalken styrktes med data från rutinmässiga multielementanalyser (ICP-OES) av mesa och kalk från samma mesaugn, se Figur 1 B.



Figur 1, Översiktliga samband mellan fosfor, damning i mesaugnen och halter av natrium i mesa, kalk och elfilterstoff. (A) Intag av fosforfattig kalk och utblödning av mesa i samband med ugnsstopp ledde till en topp i dammindex som sedan långsamt avtog över tid. Fenomenet återupprepades vid nästa ugnsstopp. (B) Dammindex i ugnen sjönk då fosforhalten i kalken ökade. Data täcker en 16 månaders tidsserie. (C) Med samma dataset som i B var de normerade halterna av natrium en linjär funktion av fosforhalten i både mesa och kalk. (D) Med data från tre andra ugnar korrelerade natrium till fosforhalt på ett liknande sätt som i C. Regressionslinjen för mesa och kalk extrapolerades (röd linje) för att illustrerar att natriumhalten i elfilterstoff också ökade med fosforhalten. Emellertid var natriumhalten proportionellt högre än i mesa och kalk. Datapunkterna (medel av två mätningar) från ugnarna med lägst respektive högst fosfor rapporterades typiskt vara utan dammproblem. Data från den tredje ugnen representerar medelvärdet av 5 prov som indelades i kategorierna dammande respektive klar ugn. Elfiltterstoffet därifrån hade de två högsta natriumhalterna och högst var halten och i proven från en dammande ugn (gul triangel).

Fosfor i kalk betraktas i branschlitteraturen som en inert och enbart oönskad barlast av hydroxapatit (HAP), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Halten P i HAP är 20 viktsprocent vilket stämmer väl med den beprövade erfarenheten att 1 viktsprocent P i kalken sänker halten fri kalk [1] med 5 procentenheter. En barlast av fosfor ökar energibehovet i mesaugnen [2], [3] och kan, med flera viktsprocent P, bli

produktionsbegränsande. Dammbildning i mesaugnens heta ände är också energimässigt ogynnsamt. Dammet skärmar av strålningvärme från brännarens flamma till kalk-/mesabädden. Under flykten från brännzonen mot elfiltret återkarbonatiseras dammet och den återcirkulerade finfraktionen kräver värmeenergi för att återkalcineras. Korrelationen mellan damning och fosforhalt i kalken var därför överraskande, då det antyder att det kan finnas en optimal fosforhalt i kalken där de processmässiga fördelarna är större än nackdelarna.

Det är sedan tidigare visat att då grönluten reagerar med kalk bildas en natrium- och karbonatinnehållande hydroxoapatit, förkortat CAP, i mesan [4]. Det kommer sig av att den höga koncentrationen CO_3^{2-} -joner stör inbindningen av fosfatjoner och leder till att Ca^{2+} samtidigt ersätts av Na^+ -joner. Baserat på kemisk analys motsvarar sammansättningen formeln $\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$ med molkvoten $\text{Na/P} = 0,5$. Beroende på kvoten $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ i lösningen kan bildad CAP få en något varierande molkvot Na/P [5]. Av intresse för sammanhanget är observationen att då fabrikskalk kausticerades i en fosfatfri grönlut ökade initialt fosfatkoncentrationen i lösningen för att sedan sjunka allteftersom karbonatkoncentrationen sjönk till följd av bildning av CaCO_3 se figur 9 i [4]. Det indikerar att fosfatformen i bränd kalk inte är inert utan ombildas till CAP under kausticeringsreaktionen.

Samma dataset av multielementanalyser som i Figur 1 AB användes för att testa om natriumhalten i fabriksmesa var en funktion av fosforhalten. Med data i enheten mol ska natriumhalten vara en linjär funktion av fosforhalten i linjens lutning ska ligga nära 0,5 ifall CAP bildas i mesan. Fosfor och natriumhalter normerades mot kalciumhalten för att kunna jämföra prov med varierande karbonathalter och uttrycktes som molkvoten P/Ca respektive Na/Ca . Datapunkterna för mesa bildade en rät linje med lutningen ca 0,41 Figur 1 C. Det talade för att CAP är fosforformen i mesa och att natriumhalten ökar med fosforhalten. Motsvarande data för kalk användes som test av provtagnings- och analysmetoder. Massflödet av fosfor och natrium in till och ut ur mesaugnen ska vara lika och därför även gälla molkvoten Na/Ca . Linjens lutning på 0,48 validerade därmed kvalitén på provtagning och kemisk analys, se Figur 1 C. Korrelationen mellan natrium och fosfor i kalk säger däremot ingenting om fosforformen.

De preliminära resultaten breddades med data från tre andra ugnar. Exempler valdes för att täcka ett stort spann i fosforhalt. Valet baserades också på att ugnarna i två av fabrikerna hade ringa dammbildning, medan ugnen i den tredje fabriken [6] hade höga fosforhalter och var tidvis klar, tidvis dammande. I samtliga fall var graden av damning baserad på visuella bedömningar. Även i dessa tre ugnar korrelerade natriumhalten i mesa och kalk till och fosforhalten Figur 1 D, på samma sätt som tidigare Figur 1 C. Natriumhalterna i elfilterstoft ökade även här med fosforhalten men i de flesta av proven var natriumhalten högre än vad som kunde motsvaras av CAP i elfilterstoftet. Det är sedan tidigare känt att elfilterstoftet är anrikt på fosfor jämfört med kalk [6] men vi har inte funnit rapporter om att natriumhalten i elfilterstoftet korrelerar till fosforhalten. Med ledning av dessa preliminära resultat tycks bildningen av CAP med en förutsägbar molkvot Na/P i mesa, och möjligen även elfilterstoft, vara ett allmängiltigt fenomen i mesaugnar.

Natrium kan ge flera olika effekter i mesaugnen. Önskade effekter är sintring via smältafas eller fastfasdiffusion [7], [8] samt nodulbildning [9], [10]. Oönskade effekter är förångning av natriumföreningar med efterföljande återkondensation av stoft vilket kan medföra betydande lokal anrikning av natrium i ugnen och ringbildning [9]. Natriuminnehållet i mesa har schematiskt delats in i tre kategorier; vattenlösligt natrium, skyddat natrium och natriumformer olösliga i vatten [9]. Ifall mesan löses i syra fås den totala natriumhalten vilket är summan av de tre kategorierna. Halten vattenlösligt natrium är i moderna anläggningar låg och var i de mesaprover vi undersökte klart

under 1 g/kg torr mesa. De totala natriumhalter vi observerade låg i intervallet 7–12 g/kg vilket innebar att andelen vattenlösligt natrium var näst intill försumbar.

Skyddat natrium bildas genom att ett mindre antal Ca^{2+} -joner ersätts av de likstora Na^+ -jonerna i kalcitstrukturen. Då bildas kalcit substituerad med natrium enligt formeln $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)\text{CO}_3$ där x är $<0,01$. Laboratoriestudier visar att natriumformen sönderfaller till CaCO_3 och Na_2CO_3 i temperaturintervallet 300 – 600°C. Den processmässiga effekten kan därför antas vara densamma som för vattenlösligt natrium och halten i mesa uppges ligga i intervallet 3–5 g Na/kg mesa. Avskärningen av y-axeln, dvs då fosforhalten var noll, motsvarade i Figur 1 CD omkring 0,025 mol Na per mol Ca. Om kalcium antas föreligga som CaCO_3 motsvarar det $x = 0,0125$ i formeln för skyddat natrium. Det betyder drygt 5g Na/ kg torr mesa. Värdet ligger strax över det intervall som rapporterats för kategorin skyddat natrium och kan bero på en viss osäkerhet i det statistiska sambandet.

CAP innehåller de basiska anjonerna OH^- , PO_4^{3-} och CO_3^{2-} och är en syralöslig natriumform. Typiska molkvoter P/Ca i Figur 1 CD var ca 0,025 och som högst ca 0,04. Med kalcium bundet som CaCO_3 motsvarar det intervallet 8 – 12 g Na/kg. I de ugnar vi studerade, med mycket låg halt vattenlösligt natrium i mesan, var natriumtillskottet från CAP därmed 25 till 100% högre än summan av andra syralösliga natriumformer. Natrium i CAP kan därför ge ett betydande natriumtillskott till ugnen. Vår hypotes blev att natriuminnehållet i CAP förklarar korrelationen mellan fosfor och damning i mesaugnen.

Vi genomförde en provtagningsserie av mesa, kalk och elfilterstoft i två mesaugnar utrustade med inline-mätning av dammindex, respektive inline-mätning av dammindex och volymsandelen finmaterial i produktkalken. Provtagningarna inleddes i att läge med låg fosforhalt i kalken och den långsamma uppbyggnaden av fosfor- och natriumhalter följdes under en period om ca 2 månader. Målen var att kvantifiera effekten av fosfor på det specifika energibehovet i ugnen, kvantifiera vilken fosforhalt i kalken som krävs för att minimera dammbildningen samt att fastställa mekanismen bakom korrelationen mellan fosforhalt i kalken, damning och andel finfraktion i produktkalken.

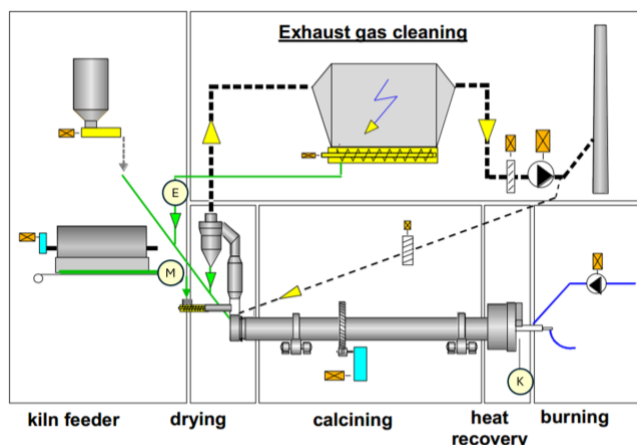
2 Försök i fullskala

Mesaugnarna i Mönsterås och Munksund är av traditionell typ och utrustade med flashtork. Bränslet i Munksunds mesaugn är i huvudsak träpulver och metanol, för Mönsterås i huvudsak barkpulver och bioolja.

Tabell 1 Designdata mesaugn SCA Munksund och mesaugn 2 Södra Mönsterås

	SCA Munksund	Mönsterås MU2
Längd (m)	80	80
Diameter (m)	3,6	3,3
Lutning (%)	2,5	2,5
Kalkproduktion (t/d)	300	225

Alla prover på mesa, elfilterstoft och kalk togs ut i ordinarie provpunkter, Figur 2, under normal drift. Tidpunkter och plats för provtagning visas i Tabell 2.



Figur 2 Schematisk bild mesaugn. Provpunkter för mesa (M), elfilterstoft (E) och kalk (K) markerade i bilden. Bild från Valmet.

Tabell 2. Provbeteckningar för båda provserierna.

	SCA Munksund				Södra Mönsterås			
Uttag	Datum	Mesa	Kalk	Elfilterstoft	Datum	Mesa	Kalk	Elfilterstoft
1	240304	Mu_M1	Mu_K1	Mu_E1	240424	Mö_M1	Mö_K1	Mö_E1
2	240318	Mu_M2	Mu_K2	Mu_E2	240501	Mö_M2	Mö_K2	Mö_E2
3	240401	Mu_M3	Mu_K3	Mu_E3	240508	Mö_M3	Mö_K3	Mö_E3
4	240415	Mu_M4	Mu_K4	Mu_E4	240515	Mö_M4	Mö_K4	Mö_E4
5	240429	Mu_M5	Mu_K5	Mu_E5	240521	Mö_M5	Mö_K5	Mö_E5
6	/	/	/	/	240529	Mö_M6	Mö_K6	Mö_E6
7	/	/	/	/	240605	Mö_M7	Mö_K7	Mö_E7
8	/	/	/	/	240612	Mö_M8	Mö_K8	Mö_E8

3 Resultat

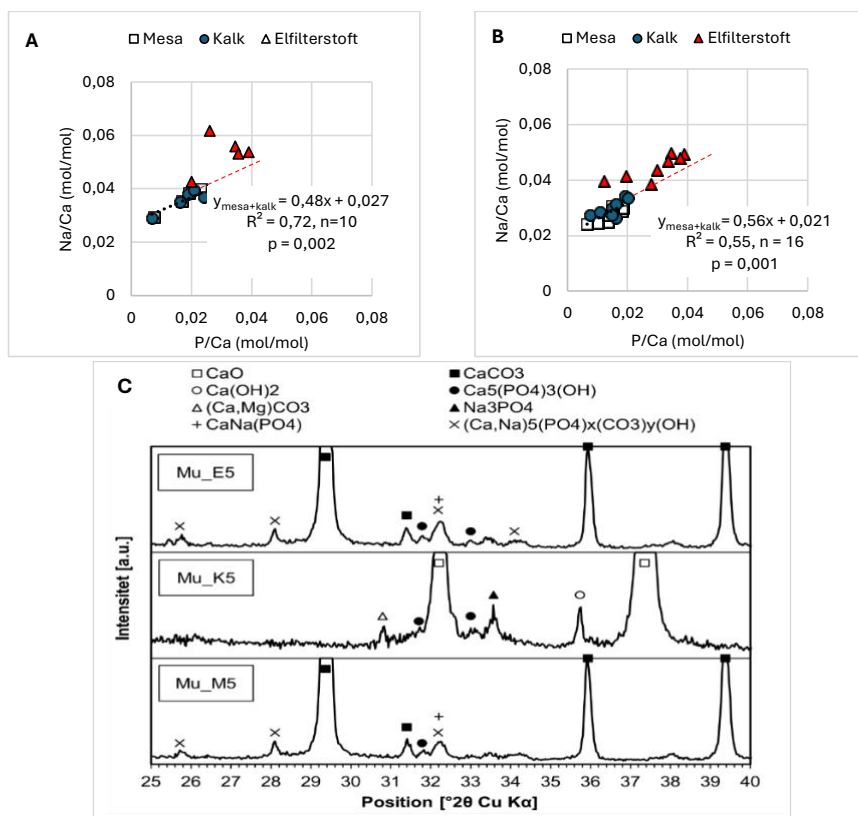
3.1 ANALYSER AV GRUNDÄMNINGEN OCH KRISTALLINA FAST FASER I MESA, KALK OCH ELFILTERSTOFT

I de båda fabrikerna inleddes en provtagningsserie av mesa, kalk och elfilterstoft efter mesaugnsstopp där fosforfattig köpkalk ersatt den ordinarie kalken. Under respektive stopp på 3 respektive 5 dygn fördes all bildad mesa från kausticeringen ut från processen för att sänka fosformängden i hela kalkcykeln. Uppbyggnaden av fosfor i prover av kalk, mesa och elfilterstoft följdes sedan under en period av 49 respektive 54 dygn.

Precis som i de preliminära resultaten i Figur 1 CD ökade natriumhalten linjärt med fosforhalten i mesaproven från bägge fabrikerna Figur 4 A, Figur 7 A. Linjernas lutning var omkring 0,5 och ett ytterligare belägg för bildning av CAP under farbfabrikförhållanden. Diffraktogrammet i Figur 3 för mesaprovet från den sista provtagningen, dvs högsta fosforhalten, i serien från Munksund visar som förväntat en mindre och tre dominerande toppar för kalcit (CaCO_3). Tre mindre toppar som passar in på CAP återfanns också och vilket stämmer med resultaten från grundämnesanalyserna. I provet på elfilterstoft var diffraktogrammet likartat som det för mesa, dvs dominerande toppar för kalcit och mindre för CAP. Resultaten från grundämnesanalyserna i elfilterstoftet var däremot något annorlunda. Natriumhalten ökar även här med fosforhalten men några prov har tydligt avvikande hög natriumhalt. Det tolkades som att natrium till viss del förångats i mesaugnens brännzon [9] och därefter reagerat med CO_2 eller SO_2 i rökgaserna och bildat Na_2CO_3 eller Na_2SO_4 . Halten fosfor och därmed natrium var typiskt dubbelt högre i elfilterstoftet än prov på mesa och kalk tagna vid samma tidpunkt. Massflödet av fosfor och natrium i elfilterstoftet bedömdes däremot minska med stigande fosforhalt eftersom damningen i båda ugnarna sjönk kraftigt med fosforhalten Figur 4, Figur 7.

I kalkproven dominerades diffraktogrammen av två stora toppar för CaO och en mindre men tydlig topp för $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Den senare är troligen resultatet av ett visst upptag av vatten under provlagringen. De fosforföreningar som indikerades som förväntat hydroxoapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{HAP}$) samt något oväntat trinatriumfosfat ($\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{TSP}$). Bägge föreningarna har mycket hög smältpunkt ($>1500^\circ\text{C}$) men skulle tillsammans kunna bilda en smältnas, se 3.4.2. TSP hydratiseras däremot lätt av vattenånga vid lägre temperaturer och bildar flera olika hydrater. Upptag av vattenånga, som i fallet med CaO, kan ha skett under provlagringen och stört identifieringen. Trots detta var toppen för TSP den tydligaste av alla fosforföreningar i diffraktogrammen. Den möjliga effekten av TSP behandlas vidare i 3.4.2 och 4.

En tredje fosforform i kalk från mesaugnar, CaNaPO_4 (rhenanit), finns rapporterad [11] men den framställdes efter upprepade behandlingar i en grönlut med fosfatkoncentrationen 0,18 mol/L. Det är omkring 100 ggr högre än i fabriksgrönlut [4] och förekomsten i fabrikskalk bedöms som osannolik. I diffraktogrammet hamnar rhenanit på samma ställe som en av topparna för CAP ($32,2^\circ 2\theta$).



Figur 3 Pulverröntgen bekräftar förekomsten av CAP i mesa och elfilterstoft och HAP i kalk. (A – B). Natriumhalten i mesa och kalk ökade med fosforhalten på samma sätt som i Figur 1 CD och linjernas lutning motsvarade bildning av CAP i mesa. Regressionslinjen har extrapolerats (röd linje) för att illustrera att natriumhalten i flera proven på elfilterstoft var högre än vad som motsvaras av den linjära modellen (C). Diffraktogrammen indikerade förekomst av CAP. De förhöjda natriumhalterna i elfilterstoftet antas därför indikera stoft från förångade natriumföreningar. Närvaron av HAP i kalken stämmer med litteraturuppgifter men Na_3PO_4 är vad vi vet inte rapporterad tidigare.

Provperioderna påbörjas för båda ugnarna strax efter ett produktionsstopp där egen kalk ersatts med extern kalk. I extern kalk är halterna av processfrämmande ämnen låg, det gäller speciellt för natrium och fosfor.

Efter uppstart dammar båda ugnarna kraftigt för att sedan sakta minska damningen. Efter 30 dygn har en tydlig förbättring skett. I provperiodernas slut, 60 dygn efter uppstart är ugnarna i princip dammfria.

För båda ugnarna minskar det specifika energibehovet med minskad damning. En minskning med 7–10 % noteras under provperioderna.

3.2 OBSERVATIONER FRÅN MUNKSUND

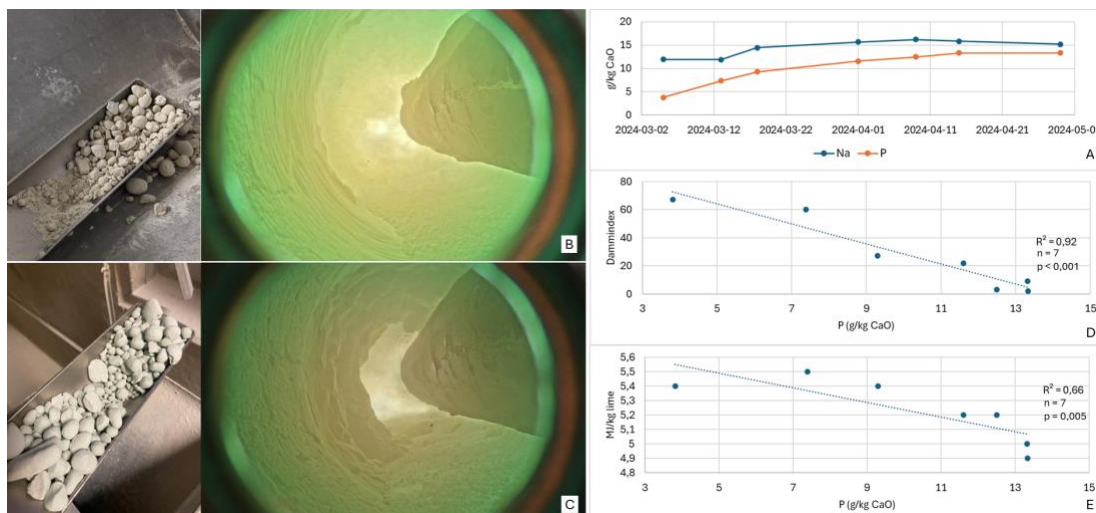
Mesaugnen stoppades i tre dygn, 2024-02-25 till 2024-02-28. Kalklagret på 180 ton motsvarar ungefär ett dygns kalkbehov. Efter stoppet är all kalk och mesa utbytt.

Efter uppstart dammade ugnen kraftigt. Vid första provtillfället, sex dygn efter uppstart, visar dammindex, kalkprov och kamerabild samtliga på hög dammhalt, Figur 4 B.

3.2.1 Dammindex, nodulstorlek och specifikt energibehov

Proven togs ut med 14 dygns mellanrum, Tabell 2. Redan vid provtillfälle två kunde man i brännarkamera och kalkprov se en liten men tydlig minskning i damningen. Under den följande tiden

är trenden lika tydlig. Damningen i ugnen minskar stadigt med tiden. 35 dygn efter uppstart är dammindex medelvärde 22 för att minska till under 10 då ugnen varit i drift 50 dygn. Visuellt är skillnaden tydlig, vid sista provtillfället har kalkprovet obefintlig dammhalt och brännarkamerans bild är klar, se Figur 4 C.



Figur 4. Effekten av stigande fosforhalter i mesaugnen Munksund. (A) Fosforhalten i proverna steg kontinuerligt med tiden under försöksperioden. Det samma gäller även natriumhalterna. **(B-C).** Visuellt är skillnaden i både dammhalt och nodulstorlek tydlig mellan det första och det sista kalkprovet. Skillnaden var lika tydlig i motsvarande bilder från brännarkameran. **(D)** Damminde uttryckt som veckomedelvärden korrelerar signifikant negativt fosforhalten. Statistiken gäller en linjär modell men i realiteten går damminde mest troligt asymptotiskt mot noll då fosforhalten ökar. **(E)** Specifika energibehovet minskar signifikant med knappa 10 procentenheter då fosforhalten under försöksperioden steg från omkring 4 till 13 g P/kg CaO. I efterhand visade det sig att mätningen av massflödet av mesan under hela försöksperioden systematiskt underskattade det verkliga flödet. Det verkliga specifika energibehovet låg 0,5–1,0 MJ/kg kalk högre.

Analysen av kalkprover visar på en stadigt ökande halt av fosfor och natrium i kalken. Ökningen är snabbast de första fyra veckorna för att efter ca åtta veckor avta, se Figur 4 A

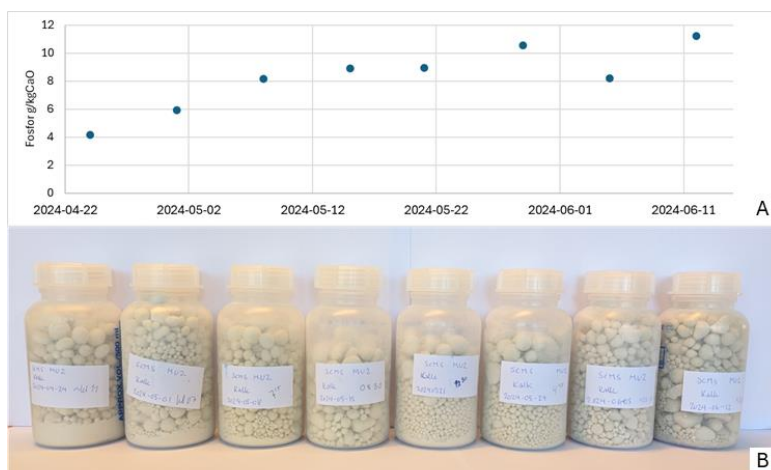
3.3 OBSERVATIONER FRÅN MESAUGNEN I MÖNSTERÅS

Mesaugn 1 (MU1) stoppades i knappt fem dygn 2024-04-15 till 2024-04-20. Kalklagret på omkring 3000 ton motsvarade normalt sju dygns produktion på MU1. Efter stoppet var i princip all kalk och mesa utbytt.

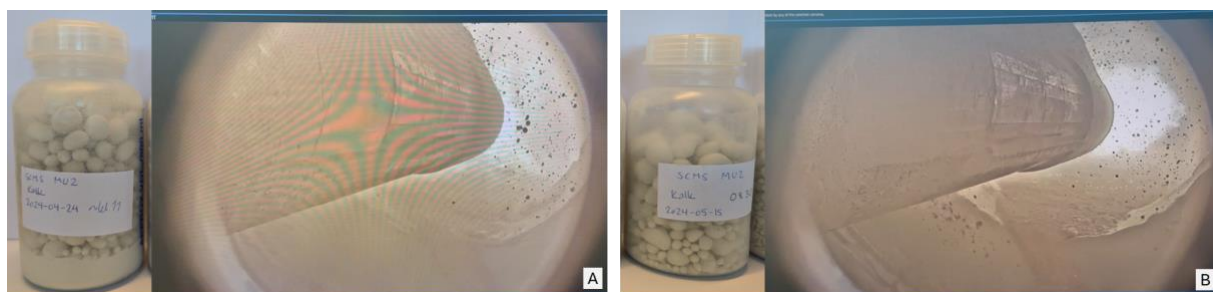
Under stoppet för MU1 fortsatte MU2 att gå. Här får vi en unik chans att se förändringen i dammhalt och storleksfördelning hos kalken via 3DPM-mätare då egen kalk succesivt ersätts med extern kalk. Före stoppet 2024-04-15 var ugnen dammfri. Efter att MU1 stoppats och extern kalk tillförs är effekten tydlig med minskad nodulstorlek och ökad halt av finmaterial. Inline mätning av partikelstorlek på utgående kalktransportör mäts med 3D partikelstorleksmätare (3DPM). Mätvärdet D20, se 5.1, minskar från 6 mm till 4 mm, se Figur 7 B.

Efter uppstart dammar ugnen kraftigt. 3DPM partikelstorleksmätning, kalkprov och kamerabild visar samtliga på hög dammhalt. Dammhalt och nodulstorlek i kalkprovet visualiseras tydlig i en genomskinlig provburk, Figur 5 B.

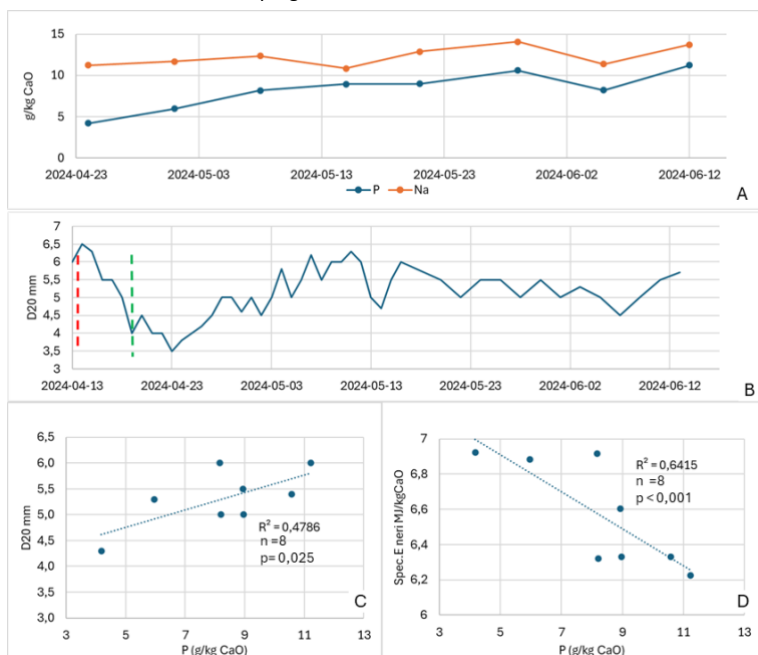
De fyra första veckorna efter uppstart av MU1 går dammhalten i MU2 kraftigt nedåt, se Figur 6. Vid prov 4, 25 dygn efter start MU1, har dammhalten minskat avsevärt. Ugnen har gått från dammande till relativt klar.



Figur 5 Fosforhalt och kalkprover under provperioden. (A) Fosforhalten i proverna stiger kontinuerligt med tiden under försöksperioden. **(B)** Kalkprover i kronologisk ordning tagna med en veckas mellanrum. Prov 1 till vänster, prov 8 till höger. Dammhalten i botten på provburkar och nodulstorlek visualiserar förändringen över tid.



Figur 6 Visualisering av damning MU2. Bild från brännarkameran som visar insidan av mesaugnen med brännare, brännarflamma samt damm som yr inne i ugnen och kalkprover från i provburkar. **(A)** Kalkprov och bild från brännarkamera prov 1. **(B)** Kalkprov och bild från brännarkamera prov 4. Mellan det första och det fjärde kalkprovet syns skillnaden i dammhalt tydligt i de genomskinliga provburkarna. Skillnaden är lika tydlig i motsvarande bilder från brännarkameran. Med blotta ögat är skillnaden mellan provburkarna vad gäller både dammhalt och nodulstorlek tydlig.



Figur 7 Effekten av stigande fosforhalter i MU2. (A) Fosforhalten i proverna stiger kontinuerligt med tiden under försöksperioden. Det samma gäller även natriumhalterna. **(B)** 3DPM mätning före och under provperioden. Minskningen i nodulstorlek under stopptid MU1 är markerad mellan röd och grön streckad linje. Minskad nodulstorlek under dessa fem dygn har många veckors återhämtningstid. **(C)** D20 uttryckt som veckomedelvärden korrelerar signifikant positivt fosforhalten. **(F)** Specifika energibehovet minskar signifikant och linjärt med knappa 10 procentenheter då fosforhalten under försöksperioden steg från omkring 4 till 10 g/kg CaO.

Analysen av kalkprover visar på en ökande halt av fosfor i kalken under de första fyra veckorna men fosforhalten går sedan mot ett gränsvärde, se Figur 7 A. Under hela provperioden sker en kontinuerlig utblödning av elfilterstoft från MU1. En beräkning av fosforbalansen indikerar att jämnvikt mellan utblödning och ackumulering av fosfor nås vid en fosforhalt av 10–15 g fosfor/kg CaO.

Mesaugnens specifika energibehov räknas som MJ/kg producerad kalk. Under provperioden har inga kända fel påverkat beräkningen av specifik energi. Energibehovet följer i stort observerad dammhalt. De första tre veckorna i provperioden har ett energibehov som är 9 % högre än de fyra sista veckorna, Figur 7 D.

3.4 EXPERIMENTELL SIMULERING AV MESAUGNSMILJÖ

Med en optisk dilatometer kunde den relativa areaförändringen hos pressade briketter av mesa och elfilterstoft följas som funktion av temperaturen. I Figur 8 visas areaförändringen mätt med den optiska dilatometern för det första och sista mesaprovet samt det sista elfilterstoftprovet från Munksunds provserie. Areaförändringen kan härröra från två fenomen, nämligen kalcinering och sintring. Experimenten visar en initial långsam areaminskning med start under 700°C följt av en kraftig minskning när temperaturen överstiger 800°C och slutligen en avtagande areaminskning mot slutvärdet som nås över 900°C. Experimentet fortgick till 1500°C men, bortsett från termisk expansion, kan ingen ytterligare signifikant förändring ses inom processrelevanta temperaturer. Därmed kan slutvärdet för den relativa arean antas vid strax över 900°C och detta värde är lägre för det senare provuttaget i serien samt avsevärt lägre för elfilterstoftprovet.

Då areaförändringen kan tillskrivas de två ovan nämnda fenomenen genomfördes termogravimetriska analyser för att undersöka om skillnaden i hur mycket kalcit som kalcineras utgör förklaringen till skillnaderna i Figur 8 A. Resultaten från dessa analyser presenteras i Figur 8 B och experimenten visar att en lägre relativ area nås för prov med en lägre massförlust. Detta indikerar att det sista provuttaget av mesa sintrar till större grad än det första. Vidare indikerar jämförelsen av de båda experimenten i Figur 8 att det sista elfilterstoftprovet, med den i sammanhanget högsta koncentrationen av både Na och P, sintrar till större grad. Slutligen kan jämförelsen av experimenten nyttjas för att påvisa en diskrepans mellan kalcineringsförloppet och areaminskningen. Den absoluta temperaturjämförelsen mellan experimenten i Figur 8 bör genomföras med försiktighet på grund av skillnader i provstorlek, temperaturkänslighet vid uppvärmning (avstånd mellan termoelement och prov) samt skillnaden i gasflöden i de båda utrustningarna. Däremot kan temperaturintervallen för förloppen jämföras och dessa visar att sintringen sker under ett betydligt större temperaturintervall än kalcineringen med indikationen att sintringen påbörjas innan kalcineringen. Observationerna som beskrivs i denna och föregående paragraf verifierades genom provserien från Mönsterås och mätdata återfinns i rapportens bilaga i kapitel 6.2.

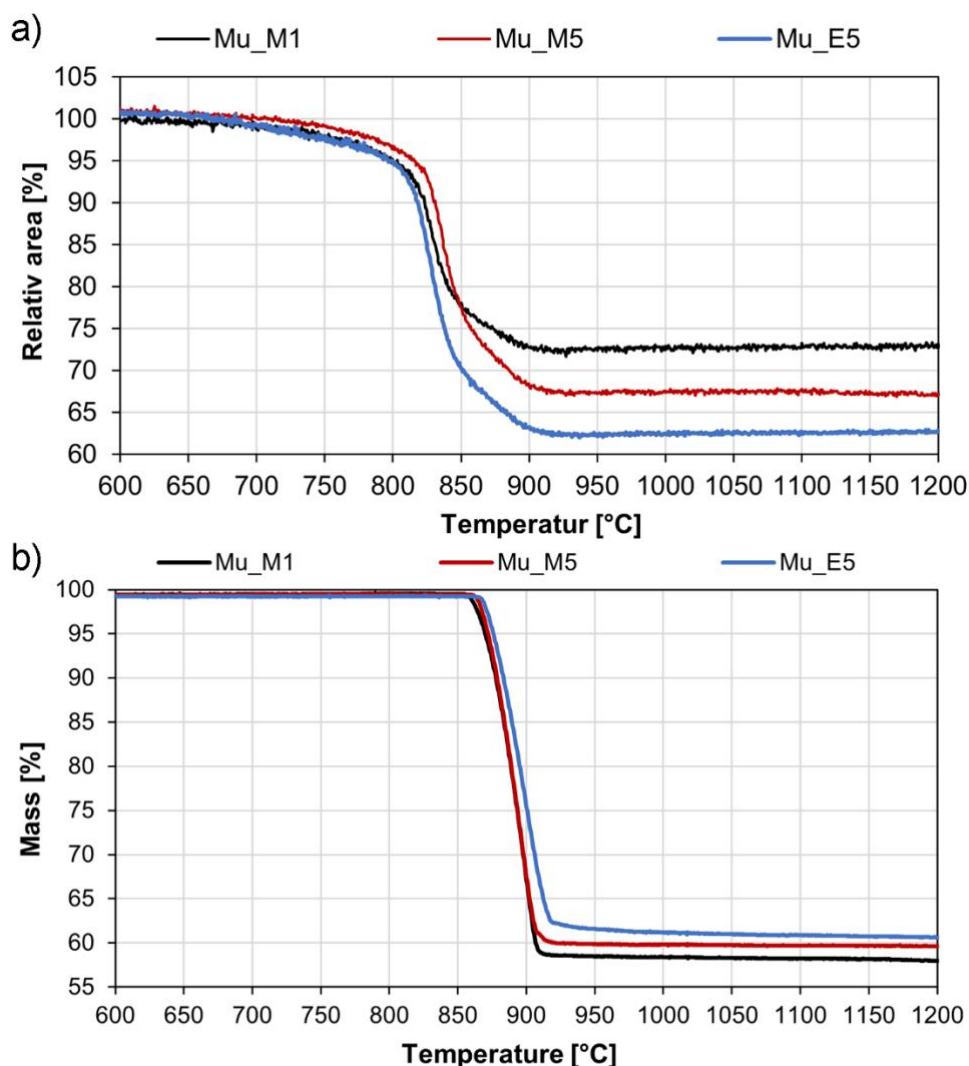
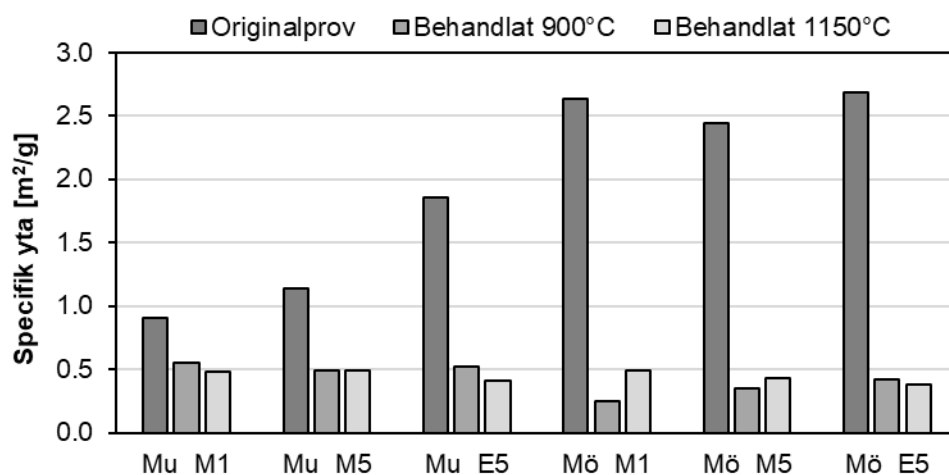


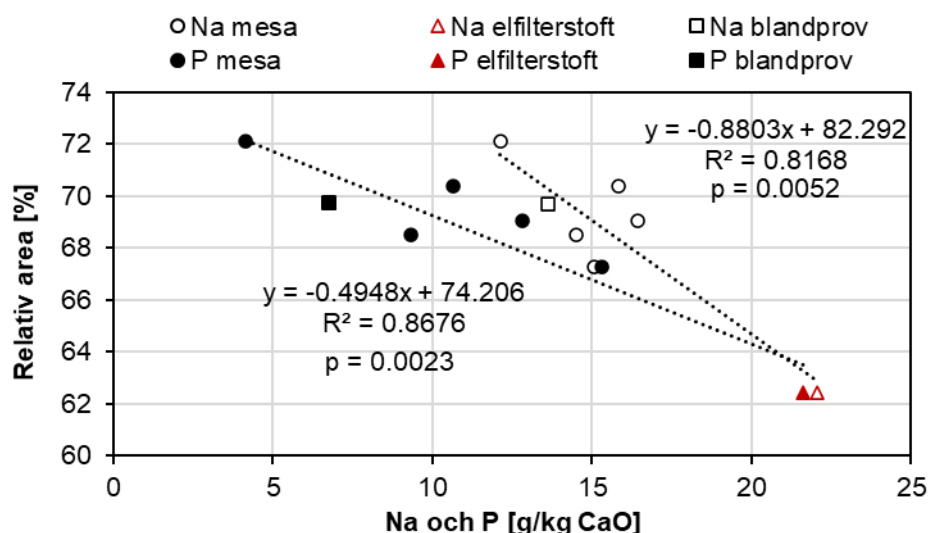
Figure 8 Resultat från (A) den optiska dilatometern och (B) termogravimetriska analysen för ytterligheterna i provserien från Munksund. Experimenten utfördes i en gasmiljö av 50% CO₂ och 50% N₂.

Baserat på ovanstående bör skillnaderna i areaförändringen utgöras av ett sintringsfenomen. För att vidare studera härkomsten av skillnaderna i relativ area genomfördes mätningar av specifik yta efter värmecykler avbrutna vid 900 respektive 1150°C. Resultaten, som presenteras i Figur 9, antyder att jämförelsen av ytareorna ej är trivial inom samma provserie. Däremot visar resultaten konsekvent för båda provserierna att det rör sig om en sintringsmekanism som skapar en sammanhållande kalknodul. Skillnaderna i absolutvärdena beror troligtvis på utgångspunkten i specifik yta för originalprovet då detta bestämmer antal kontaktpunkter för antingen fastfassintring eller partiell smältning. Tydligt är att sintringen till största del redan tagit plats innan 900°C, vilket stämmer överens med areaförändringen som observerades i den optiska dilatometern, Figur 8 A.

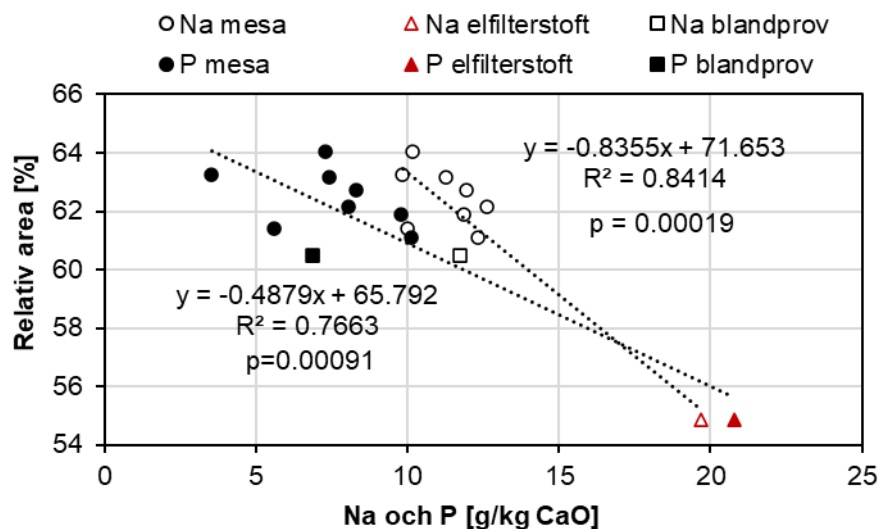


Figur 9 Specifik yta för originalproven av mesa samt motsvarande prov efter värmecykeln avslutad vid 900 respektive 1150°C.

De utvalda resultaten i Figur 8 och Figur 9 visar på data som tyder på en sintring som huvudsakligen sker innan 900°C samt till större grad för prov med högre koncentrationer av Na och P. För att styrka att detta gäller för samtliga mesaprover från båda serierna sammanställdes data för den relativa arean efter kalcinering och innan termisk expansion som funktion av koncentrationerna av Na och P. Denna sammanställning ger linjära samband enligt Figur 10 och Figur 11. Mätdata visar att ökande koncentrationer av Na och P ger konsekvent mindre relativa areor. Skillnaderna i absolutvärden mellan de båda provserierna tillskrivs de högre ytareorna för mesan från Mönsterås, se Figur 9. Det figurerna ej visar är om minskningen beror av Na, P eller en kombination av båda. Elementen är enligt kapitel 3.1 inte oberoende parametrar i sammanhanget. Figurerna visar även att ett blandprov av det sista elfilterstoftprovet och första mesaprovet inom respektive serie uppnår en relativ area som representerar ett tidsmässigt senare taget mesaprover i respektive serie.



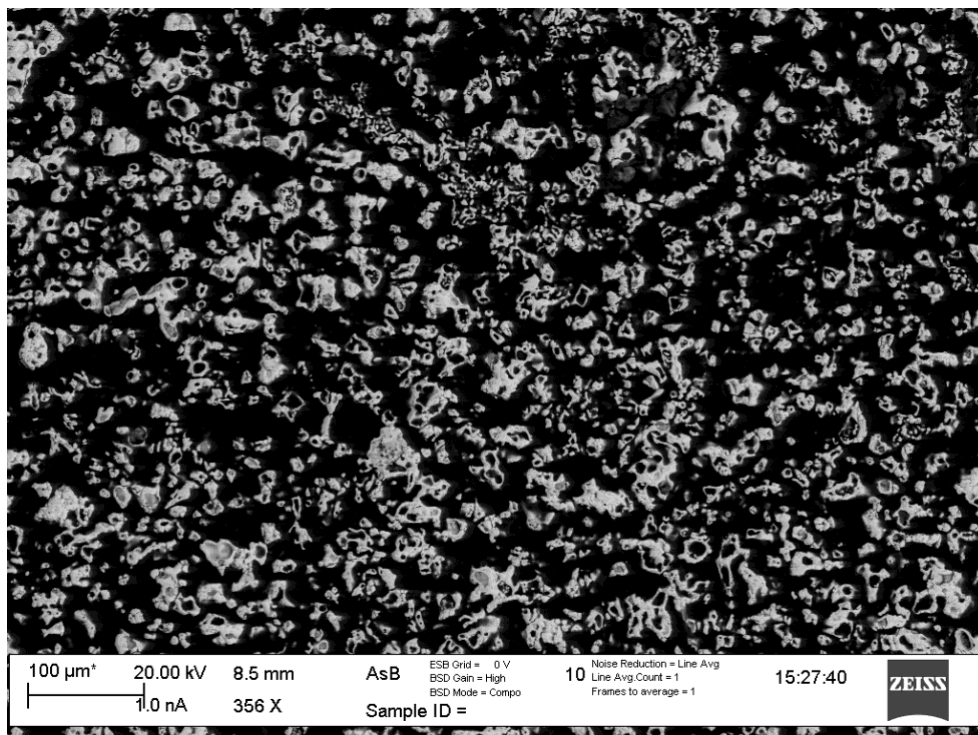
Figur 10. Relativ area efter kalcinering och eventuell sintring men innan termisk expansion plottad mot koncentrationen för Na och P i proven från Munksund.



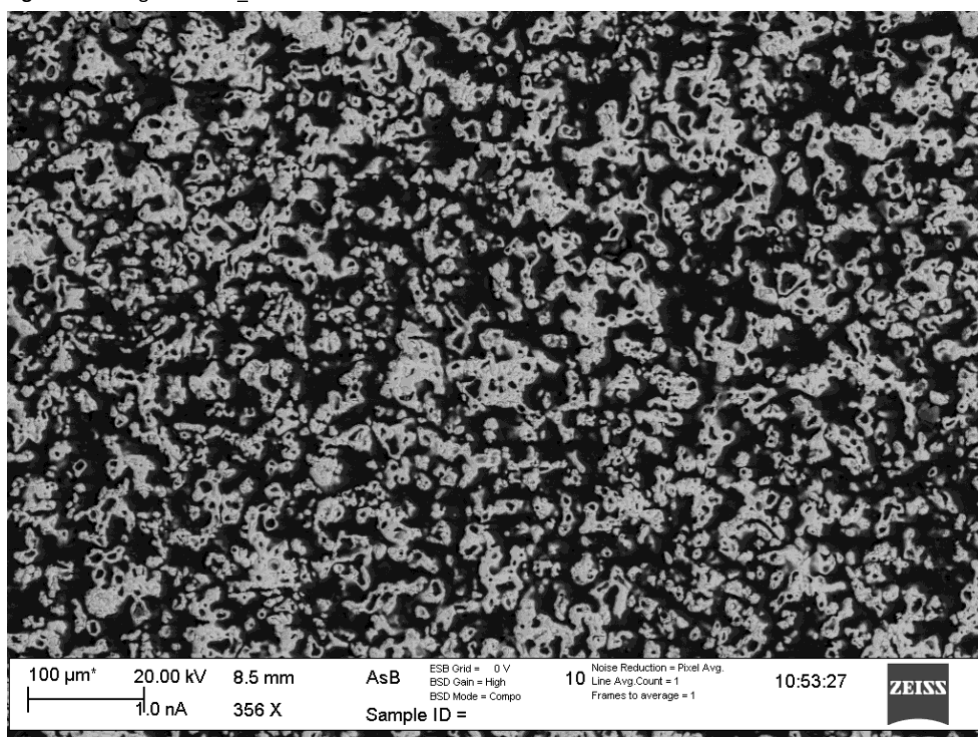
Figur 11. Relativ area efter kalcinering och eventuell sintring men innan termisk expansion plottad mot koncentrationen för Na och P i proven från Mönsterås.

3.4.1 Mikrostrukturer

Trots att den mineralogiska karaktäriseringen i kapitel 3.1 visar att mesans Na- och P-innehållande fas ej är inert kan utvärderingen ej nyttjas för att uttröna sintringsmekanismen. Därmed genomfördes även studier med svepelektronmikroskopi då dessa ger möjlighet att direkt identifiera sintring via partiell smältning eftersom en partiell smälta kan urskiljas baserat på både morfologi och sammansättning. Kalknoder från det första och sista provuttaget i Munksunds serie analyserades med låg och hög förstoring för deras morfologier. Mikrograferna i Figur 12 och Figur 13 presenterar ytan inom en planpolerad kalknodul sedd vid låg förstoring från det första respektive femte kalkuttaget i provserien. Den svarta bakgrunden representerar epoxi medan det dominerande gråa representerar kalciumoxid. Med den energidispersiva röntgenanalysen kunde lokala sammansättningar med analyserat Na:P-förhållande av 1:1 identifieras, vilket tillsammans med analysen för Ca indikerade närvaro av CaNaPO_4 . Däremot kunde ingen tydlig komposition ses sammanlänka materialet, vilket tillsammans med mikrostrukturen i Figur 12 och Figur 13 föreslår att den sammanbindande mekanismen inte utgörs av partiell smältning. Vid en kvalitativ jämförelse indikerar mikrograferna dock en något tätare struktur för det sista provuttaget jämfört med det första vilket är konsekvent med observationerna från den optiska dilatometern.



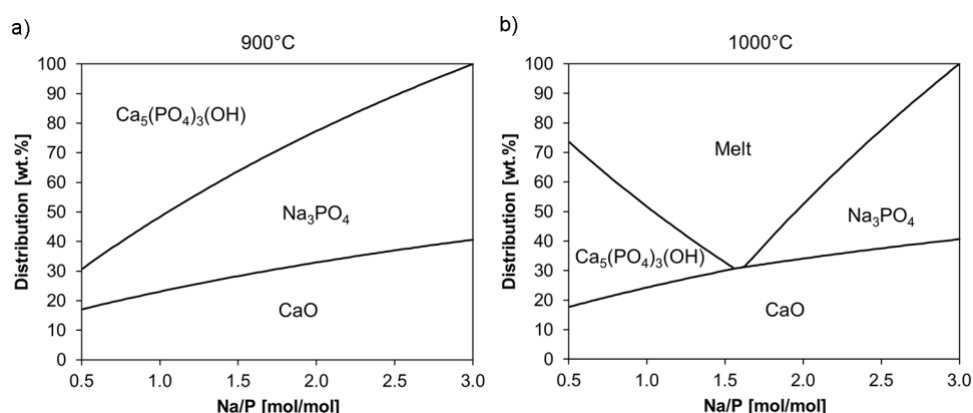
Figur 12. Mikrograf för Mu_K1.



Figur 13. Mikrograf för Mu_K5.

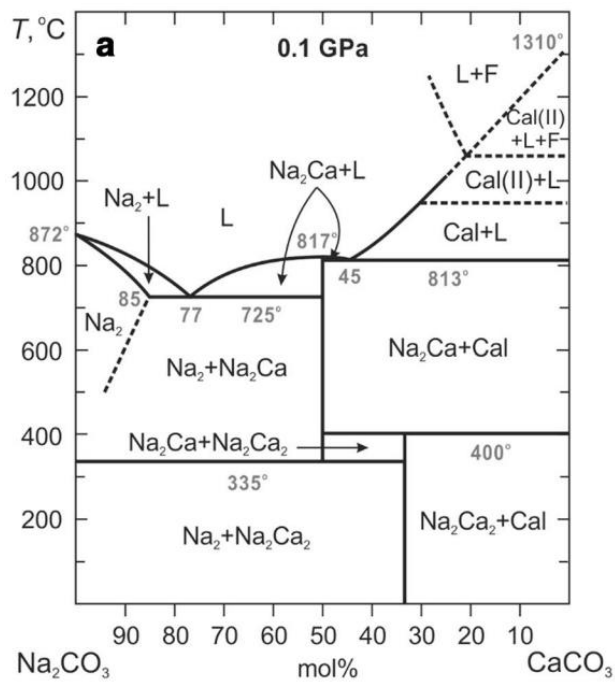
3.4.2 Sintringsmekanism

Baserat på svepelektronmikroskopistudien fanns inga tydliga tecken på att partiell smältning figurerar som sammanbindande mekanism. Då den mineralogiska karaktäriseringen föreslog att den ökande koncentrationen av Na och P härrör till CAP genomfördes termokemiska beräkningar för att avgöra om en lokal jämvikt runt denna förening kan smälta och på detta vis sammanbinda kalknodulerna. Figur 14 presenterar fasdistributionen vid 900 och 1000°C som funktion av kvoten Na/P baserat på indatat i Tabell 3. Enligt beräkningarna inom oxidsystemet finns inga tecken på att en flytande fas är stabil i ugnsförhållandena vid 900°C. Därmed är en oxidisk smälta termodynamiskt omöjlig, d.v.s. ej trolig som sammanbindande mekanism för den tidiga sintringen som presenterades i Figur 8 A och Figur 9. Däremot kan potentiell smälta existera lokalt vid högre temperaturer. Det senare förutsätter dock att en lokal sammansättning likt de ingående beräkningarna är i kontakt och att masstransport ej begränsar systemets väg mot jämvikt.



Figur 14. Lokal jämviktssammansättning kring modellföreningen $\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_4$ med ökande kvot Na/P representerat av Na_2CO_3 vid (A) 900°C, (B) 1000°C.

Om partiell smältning i oxidisk smälta utesluts som sammanbindande mekanism under 900°C finns två troliga alternativ: fastfassintring samt karbonatsmälta. Den första förklaringen skulle utgöras av att natrium som ersätter kalcium i karbonatgittret skulle öka diffusionshastigheter i fast fas varefter sintring kan premieras. Alternativet karbonatsmälta kan beaktas utifrån Figur 15 som visar fasdiagrammet för Na_2CO_3 och CaCO_3 . Diagrammet, som visserligen ej representerar atmosfäriskt tryck, visar tydligt att närvaron av natrium skapar smältpunktsänkning som kan medföra sintring vid temperaturer under 900°C. Båda dessa fenomen, d.v.s. fastfassintring och karbonatsmälta, skulle innebära att rollen för fosfor sett till damning är att lyfta in mer natrium till systemet, samt binda natrium i en form som ej medför andra kända processutmaningar.



Figur 15. Binära fasdiagrammet för Na_2CO_3 - CaCO_3 från [12].

4 Avslutande kommentarer

Resultaten stärkte hypotesen att bildning av CAP i mesan på ett förutsägbart sätt ökar mängden natrium i ugnen. Fosforburet natrium gynnar sintringen och förklarar varför minskad damning och att specifik energibehovet sjunker med ökad fosforhalt i kalken. Emellertid återstår några frågeställningar.

Förångning av natriumföreningar i ugnens heta ände betraktas allmänt vara inblandat i de ringbildningar som har negativ effekt på ugnens tillgänglighet [9]. Mer natrium i ugnen skulle alltså kunna vara en nackdel. I fallet med natrium bundet som CAP har vi inga belägg vare sig för eller emot risken för ökad ringbildning. XRD-data indikerade förekomsten av högsmltande Na_3PO_4 (TSP) i kalken och jämviktsberäkningarna sade att TSP-bildning var möjligt vid 900°C Figur 15. TSP skulle alltså kunna binda en avsevärd del av natriumet från CAP i en form som inte kan förångas i ugnen. Vid 800°C visade samma jämviktsmodell (7.3 i bilaga) att natrium i stället förelåg som Na_2CO_3 , men bristen i jämviktsmodellen var att termodynamiska data på CAP saknas. XRD-data indikerade förekomsten av CAP i mesa och observationen att sintringen hos mesan påbörjades strax under 700°C indikerar att natrium då börjar byta form från CAP till en form innesluten i CaCO_3 . För att avgöra om sådant natrium eller natrium i form av TSP minskar benägenheten för natrium att förångas krävs mer laboratoriestudier.

I Figur 1 D visades ett exempel på en ugn som tidvis dammade och tidvis var klar trots en fosforhalt i kalken på omkring 16 g P/kg CaO. Enbart hög fosforhalt är alltså ingen garanti för en dammfri ugn. I några andra projekt har vi observerat kraftigt dammande ugnar. Dessa ugnar var försedda med flash tork samt att rökgastemperaturen var över 750°C , vilket utifrån våra laboratorieexperiment säger att sintringen startat före eller direkt i ugnens inloppsände. Efter åtgärder som sänkte rökgastemperaturen till under 680°C minskade damning och energibehov tydligt. Vår hypotes blev att alltför hög rökgastemperatur flyttar nodulbildningen ut ur ugnen. Mätning av rökgastemperatur och styrning av mesaugnens temperaturer är därför av yttersta vikt.

Efter ett ugnsstopp med intag av fosforfattig köpkalk krävs många veckor för att nå den nivå av fosfor i kalken som krävs, Figur 4 och Figur 7, för att undvika damning. Mer precist hur många veckor är fabrikksspecifikt. Att upphöra med utblödning av elfilterstoftet kan förkorta tiden något men är ingen omedelbar lösning på problemet. Att blanda fosforrikt elfilterstoft med mesa ger en förutsägbart effekt på sintringen, Figur 11, men kan innebära krånglig hantering. Ett nytt grepp vore att lagra fosforrik mesa eller köpa ombränd mesa med tillräcklig fosforhalt. Då önskad fosforhalt i kalken uppnåtts ska den i första hand styras med utblödning av elfilterstoft. De minimerar då materialförlusterna från kalkstocken då fosforhalten typiskt är dubbelt högre i stoftet än i mesan.

5 Metod

5.1 3DPM PARTIKELSTORLEKSMÄTARE

Mätaren kan detektera partiklar ner till 2 mm i storlek. I DCS-systemet anges denna andel finpartiklar understigande 2 mm i storlek som "Andel klass 1".

D20 i rapporten är definierat som den storlek på maskorna i ett såll som släpper igenom 20 mass% av ett kalkprov.

Mätaren finns utförligt beskriven i [13].

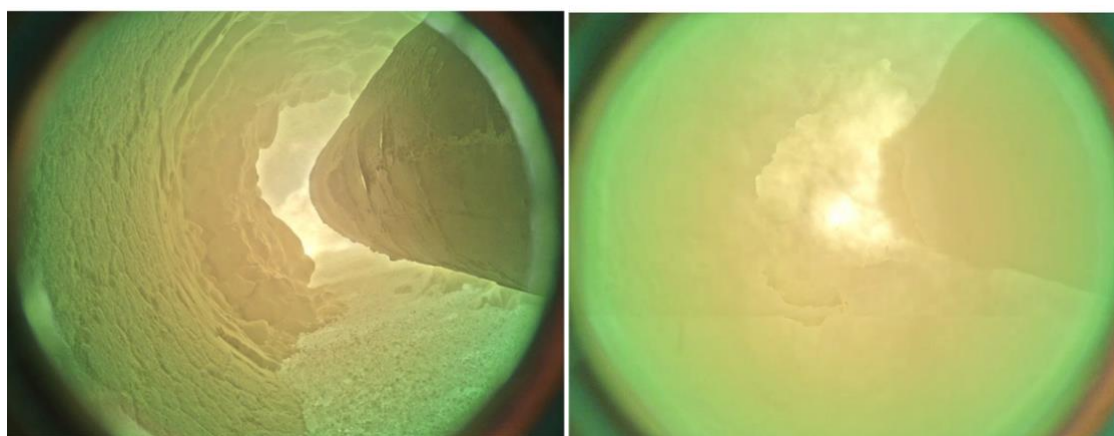
5.2 INDIREKT MÄTNING AV DAMMHALT, DAMMINDEX

Optimations båda 3DPM partikelstorleksmätare i Mönsterås är unika. Det finns i Sverige inga andra mesaugnar som mäter partikelstorlek eller dammhalt inline. Då 3DPM-mätning saknas kan damminde ge en indirekt mätning av dammhalt. För beräkning av damminde används pyrometermätningen av kalktemperatur i mesaugnens brännzon.

I en dammande mesaugn kommer en del av dammet att yra tillbaka från kalkkylarna och lägga sig på brännaren. När tillräckligt mycket damm har samlats kommer dammet att rasa likt en lavin från brännaren. En kraftig dammpuff påverkar pyrometermätningen då pyrometern ser damm i stället för den varmare kalken. Pyrometermätvärdet faller sekundsnabbt och kraftigt. Typiskt faller temperaturen 50–150°C. Antalet "tempdippar" räknas och presenteras som antal per timme.

Munksunds mesaugn är kraftigt dammande om Damminde är > 50 och i stort sett dammfri om damminde < 10 .

Om damningen är mycket kraftig finns risken att pyrometrarna temperaturmätning inte påverkas i samma grad av en dammpuff. Damminde kan då visa ett lågt värde även om damningen är kraftig.



Figur 16 Kamerabilder från brännzon mesaugn Munksund, t.h har en dammansamling rasat och yr omkring. Pyrometern mäter temperaturen på stoftmolnet i stället för på kalkbädd.

5.3 ANALYSER I LAB

5.3.1 Kemisk och mineralogisk sammansättning

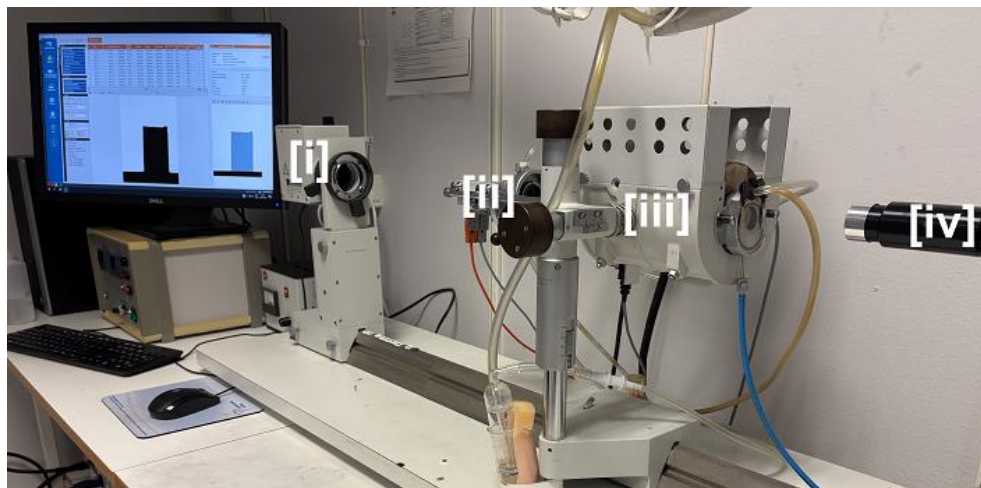
Samtliga prov av mesa, kalk och elfilterstoft analyserades för deras kemiska sammansättningar av ALS Global. Analyserna genomfördes med induktiv kopplad plasma och masspektrometri (ICP-MS) efter smältning med litiummetaborat och upplösning i utspädd salpetersyra.

Vidare torkades proven och karaktäriserades för deras mineralogiska sammansättningar med pulverröntgendiffraktion. Kalkproven maldes i en skivsvängskvarn innan analyserna medan prov av mesa och elfilterstoft analyserades utan förbehandling. För ändamålet nyttjades en diffraktometer av modell Malvern Panalytical Empyrean och analyserna utfördes med Cu K α röntgen genererad med 45 kV och 40 mA.

Svepelektronmikroskopi med energidispersiv röntgenanalys genomfördes på första och sista kalkprovet från Munksunds provserie med avsikt att undersöka eventuell morfologi och lokala kemiska sammansättningar som antyder sintring av kalk via partiell smältning. Kalknoder från dessa provuttag gjöts in i epoxi och provbereddes med vattenfri slipning och polering. Proven kolbelagdes innan analyserna i högvakuummikroskopet. Utrustningen som nyttjades var ett Zeiss Merlin svepelektronmikroskop utrustad med en Oxford XMax energidispersiv röntgendetektor.

5.3.2 Experimentell simulering av mesaugnsmiljö

Samtliga mesaprov från båda provuttagen samt de sista elfilterstoftproven från respektive försöksserie genomgick försök i en optisk dilatometer, illustrerad i Figur 17, med avsikt att kartlägga eventuella skillnader i volymförändring till följd av kalcinering och sintring. Även ett blandprov utgjort av det första mesaprovet och det sista elfilterstoftprovet från respektive serie analyserades i utrustningen. Utrustningen som nyttjades var en optisk dilatometer utvecklad av Hesse Instruments GmbH.



Figur 17. Optisk dilatometer med [i] lamp, [ii] provhållare och termoelement, [iii] ugn och [iv] kamera.

En cylindrisk brikett av provet, 2 mm i diameter och 3 mm hög, placerades på ett Al₂O₃-substrat beklätt med Pt-folie. Substratet med provet placerades på termoelementet i ugnen och utsattes för en värmecykel från rumstemperatur till 1500°C i uppvärmningshastigheten 10°C/min. Experimenten genomfördes i en gasatmosfär av N₂ och CO₂, 250 mL/min vardera. Under värmecykeln registrerades areaförändringen av provet genom kameran som registrerade brikettens silhuett skapad av lampan.

För att särskilja effekten av kalcinering och sintring kompletterades ovanstående experiment för utvalda prov med termogravimetrisk analys med simultan differentiell svepkalorimetri. Proven som

analyserades med denna metod utgjordes av det första och sista mesaprovvuttaget samt det sista elfilterstoffuttaget från båda försöksserierna. Analyserna genomfördes i en Netzsch STA409 på provmängder i storleksordningen 25 mg i en Pt80/Rh-degel. Proven genomgick en värmecykel från rumstemperatur till 1200°C och tillbaka till rumstemperatur, båda i 10°C/min, i en gasatmosfär skapad av 100 mL/min CO₂ och 100 mL/min N₂.

För ytterligare information om sintring under uppvärmning och kalcinering genomfördes experiment i den termogravimetriska utrustningen på provmängder i storleksordningen 1.5 g. Syftet med dessa experiment var att generera prov för jämförelsen av utvecklingen av specifik yta, d.v.s. kartlägga när sintringen sker. Det första och sista mesaprovet samt det sista elfilterstoffprovet från respektive provserie genomgick dessa försök. Varje prov utsattes för två olika värmecykler: i) rumstemperatur till 900°C i uppvärmningshastigheten 10°C/min följt av en 60 minuters lång isothermisk period innan avsvälning till rumstemperatur i 10°C/min och ii) rumstemperatur till 1150°C i uppvärmningshastigheten 10°C/min följt av en 60 minuters lång isothermisk period innan avsvälning till rumstemperatur i 10°C/min. I båda fallen nyttjades CO₂ och N₂, 100 mL/min vardera, under uppvärmningen följt av 0 mL/min CO₂ och 200 mL/min N₂ för den isothermiska delen och avsvälningen. Den specifika ytan mättes för ingående material samt proven efter experimenten. Dessa mätningar genomfördes med kvävgasadsorption med Brunauer, Emmett och Teller-metoden efter avgasning under N₂ vid 300°C i 60 minuter. För ändamålet nyttjades en Micromeritics Gemini VII 2390a.

5.4 TERMODYNAMISK SIMULERING

Termokemiska jämviktsberäkningar genomfördes med mjukvaran FactSage 8.3 med databaserna FactPS och FToxid. Beräkningarna genomfördes schablonmässigt i ett överskott av gas antaget konstant 1 m³ per 100 g fast ingående material. Gasens ingående sammansättning sattes som 50 vol.% N₂ och 50 vol.% CO₂ med avsikt att förenklat representera mesaugnens gaskomposition.

Utgångspunkten för det fasta materialet var CAP. Beräkningar genomfördes med ökande halt Na utgjort av Na₂CO₃ med avsikt att representera cirkulerande laster Na. Ingående fast material till beräkningarna summeras i Tabell 3, notera att termodynamiska jämviktsberäkningar ej beaktar fasen av ingående material, varefter modellföreningen representerades uppdelad i komponenter.

Fassammansättningen vid jämvikt för kompositionsvariationerna i Tabell 3 beräknades för 900, 1000, 1100 och 1200°C.

Tabell 3. Ingående fast material till de termokemiska beräkningarna. För varje temperatur stegades α från 0 till 5 i steg av 0,05.

Ingående	CaCO ₃ [mol]	Na ₂ CO ₃ [mol]	Ca ₃ (PO ₄) ₂ [mol]	Ca(OH) ₂ [mol]
Blandförening	1	1	2	1
Na ₂ CO ₃	0	α	0	0

Referenser

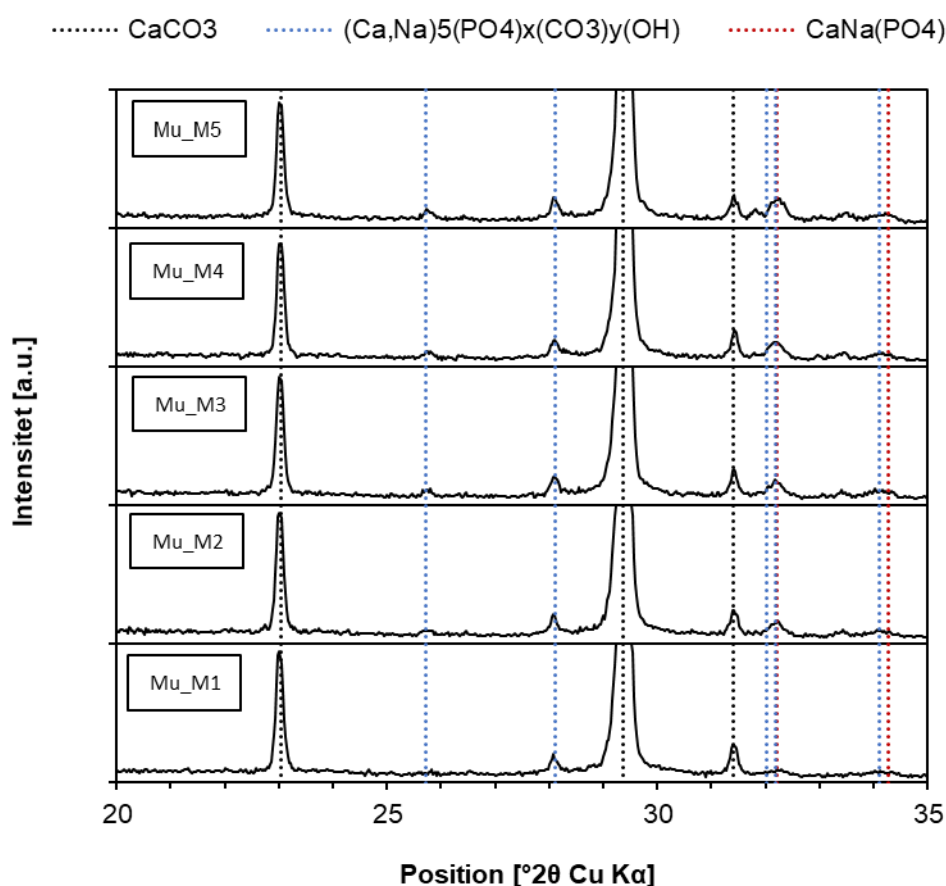
- [1] Fri kalk, SCAN-N 25:81, 1981.
- [2] "Markarydskompennie X-720 fig 9B".
- [3] "Markarydskompennie X-721 fig 30.2".
- [4] P. Ulmgren och R. Rådeström, "The Build-up in Phosphorus in a Kraft Pulp Mill and the Precipitation of Calcium Phosphate from Green and White Liquors," *Journal of Pulp and Paper Science*, 23(2). J52., 1997.
- [5] P. Ulmgren och R. Rådeström, "The composition of calcium phosphates precipitated from green and white liquors," *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, pp. 25-32, 1997.
- [6] H. Dernegård, H. Brelid och H. Theliander, "Characterization of a dusting lime kiln - A mill study," *Nordic Pulp and Paper Research Journal Vol 32 (1)*, pp. 25-34, 2017.
- [7] R. Borgwardt, "Sintering of Nascent Calcium Oxide," *Chem. Eng. Sci.* 44(1), pp. 53-60, 1988.
- [8] J. Lindblom, J. Wildt och H. Theliander, "Sintering of calcined lime mud-the influence of the sodium and sulphate content in the lime," *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 13:11, vol. 13:11, pp. 23-30, 1998.
- [9] H. Tran, "Lime Kiln Chemistry and Effects on Kiln Operations," i *TAPPI Kraft Recovery Course*, Atlanta GA, 2007.
- [10] R. Green och G. Hough, "Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process," TAPPI, ISBN 0-89852-255-2, 1992, p. 156.
- [11] M. Mousavi och N. DeMartini, "Fate of phosphorus in the recovery cycle of the kraft pulping process," *Tappi Journal* 19(3), pp. 139-184, 2020.
- [12] I. V. Podborodnikov, A. Shatskiy, V. A. Arefiev, S. V. Rashchenko, A. D. Chanyshv och K. D. Litasov, "The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ at 3 GPa," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 45, pp. 773-787, 2018.
- [13] E. Berg, J. Wetterling, P. Lingman och R. Nordenskjöld, "Energieffektiv mesaugnsstyrning genom partikelstorleksmätning," Energiforsk rapport 2022:869.

6 Bilaga

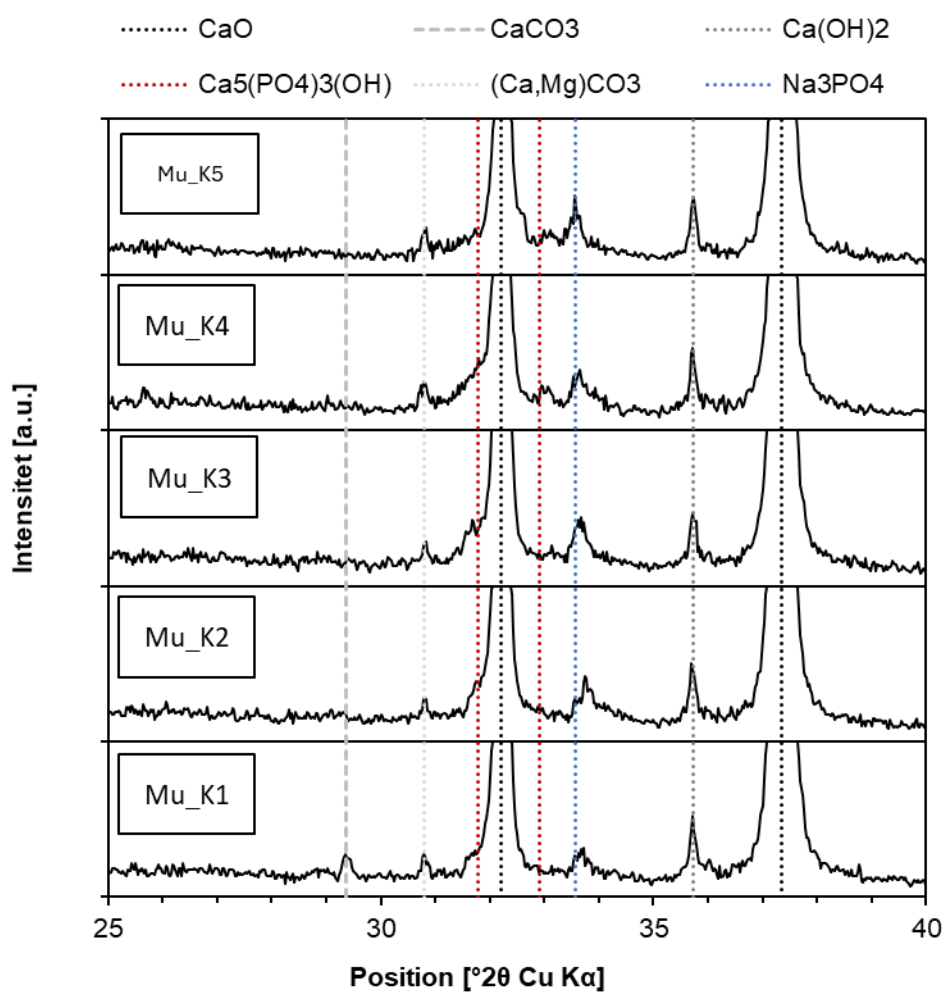
Rapportens innehåll har reducerats till den mängd data som krävs för att styrka de slutsatser som framkommit av projektet. Följande bilaga innehåller det fullständiga datasetet som genererats i projektet, vilket kan jämföras med motsvarande utvalda resultat i rapporten. Eftersom typen av data är likt den som redan presenteras finns inga ingående beskrivningar av figurernas innehåll.

6.1 PULVERRÖNTGENDIFFRAKTION

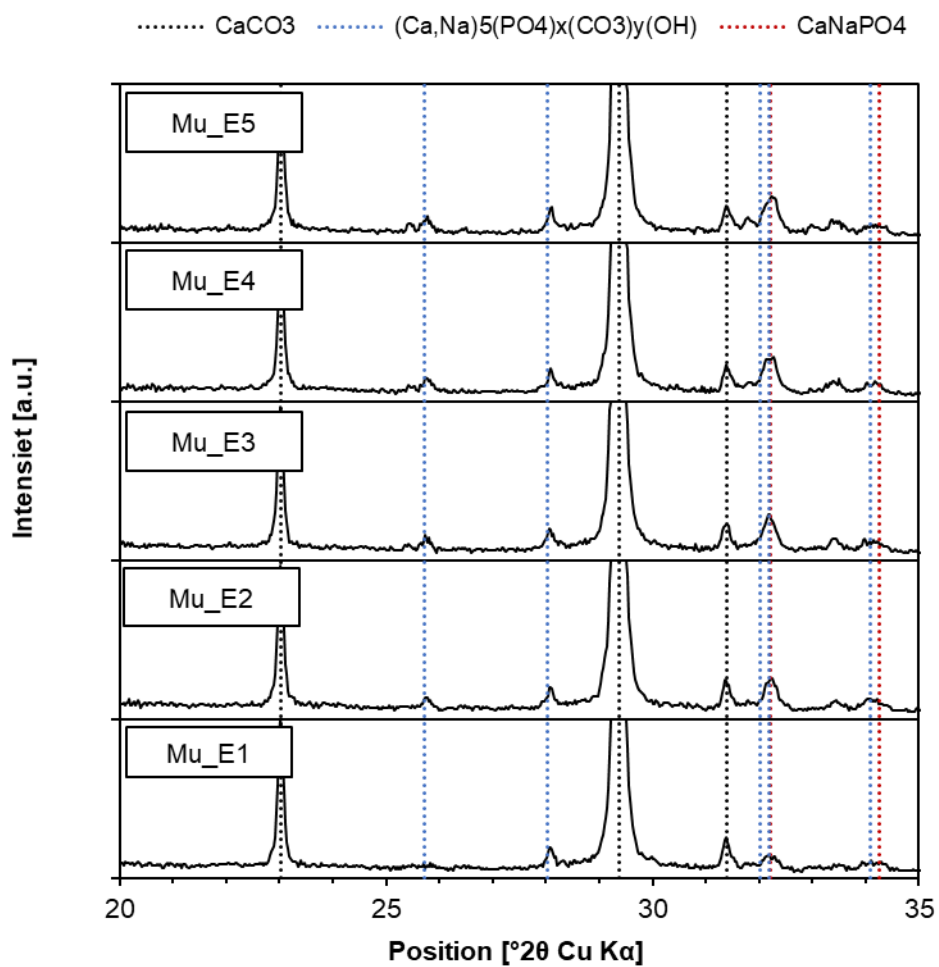
Följande avsnitt presenterar diffraktogrammen från samtliga prover från provserierna från Munksund (Figur 18 till Figur 20) och Mönsterås (Figur 21 till Figur 23).



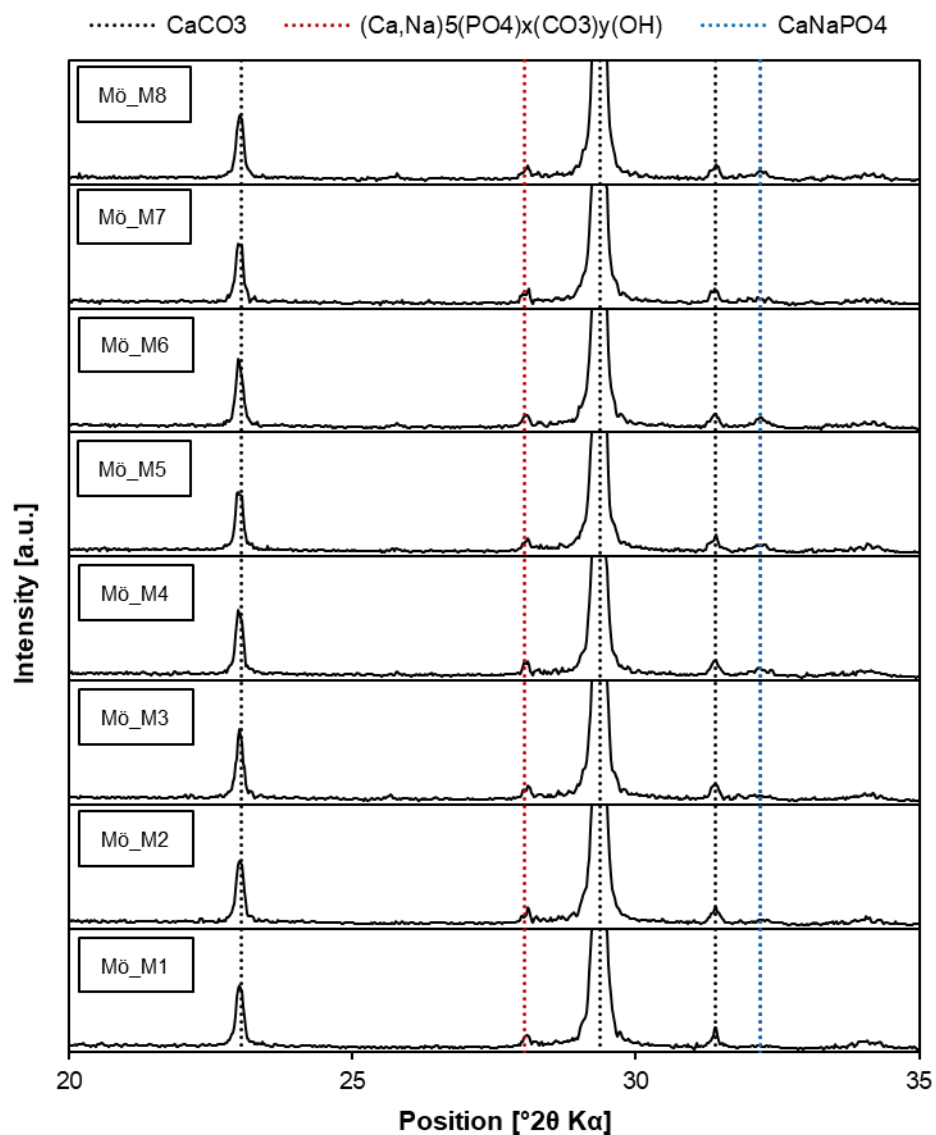
Figur 18. Diffraktogram för mesa från Munksund.



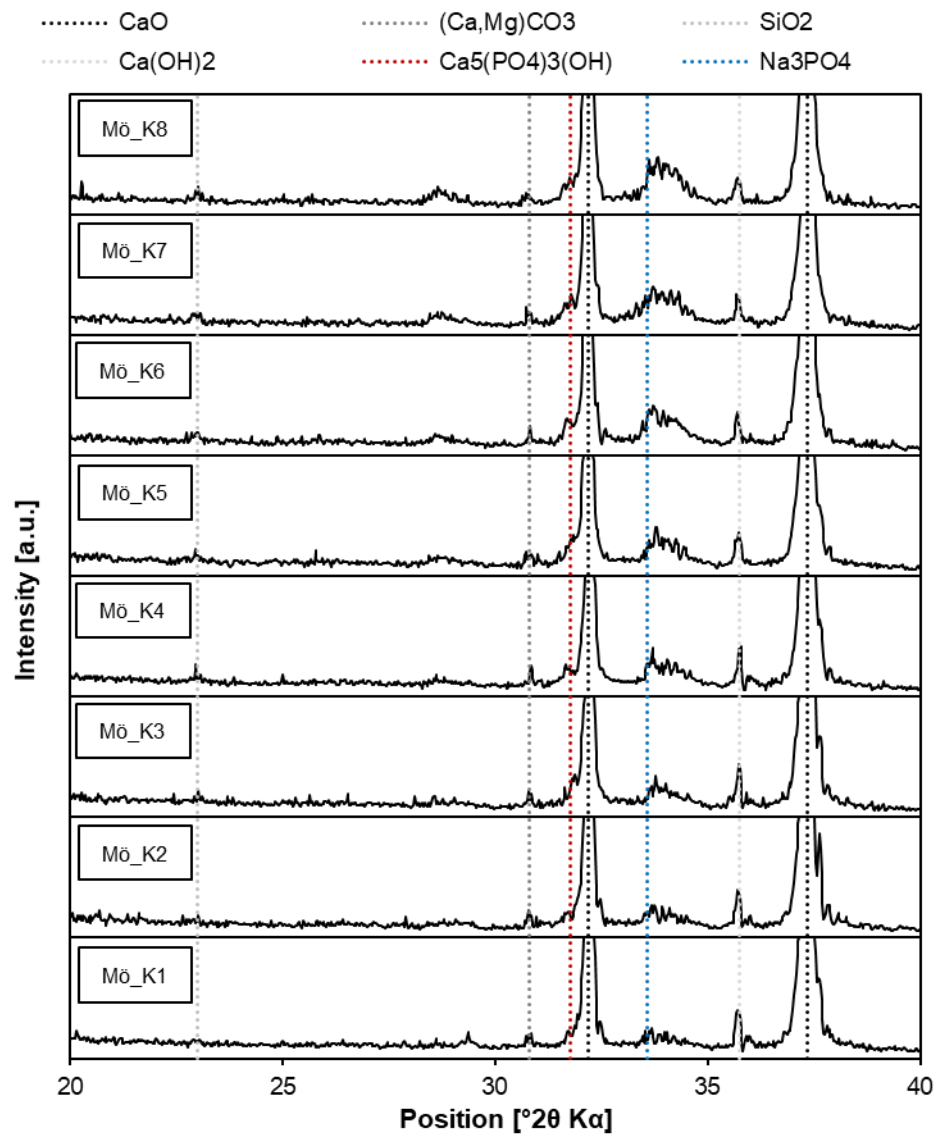
Figur 19. Diffraktogram för kalk från Munksund.



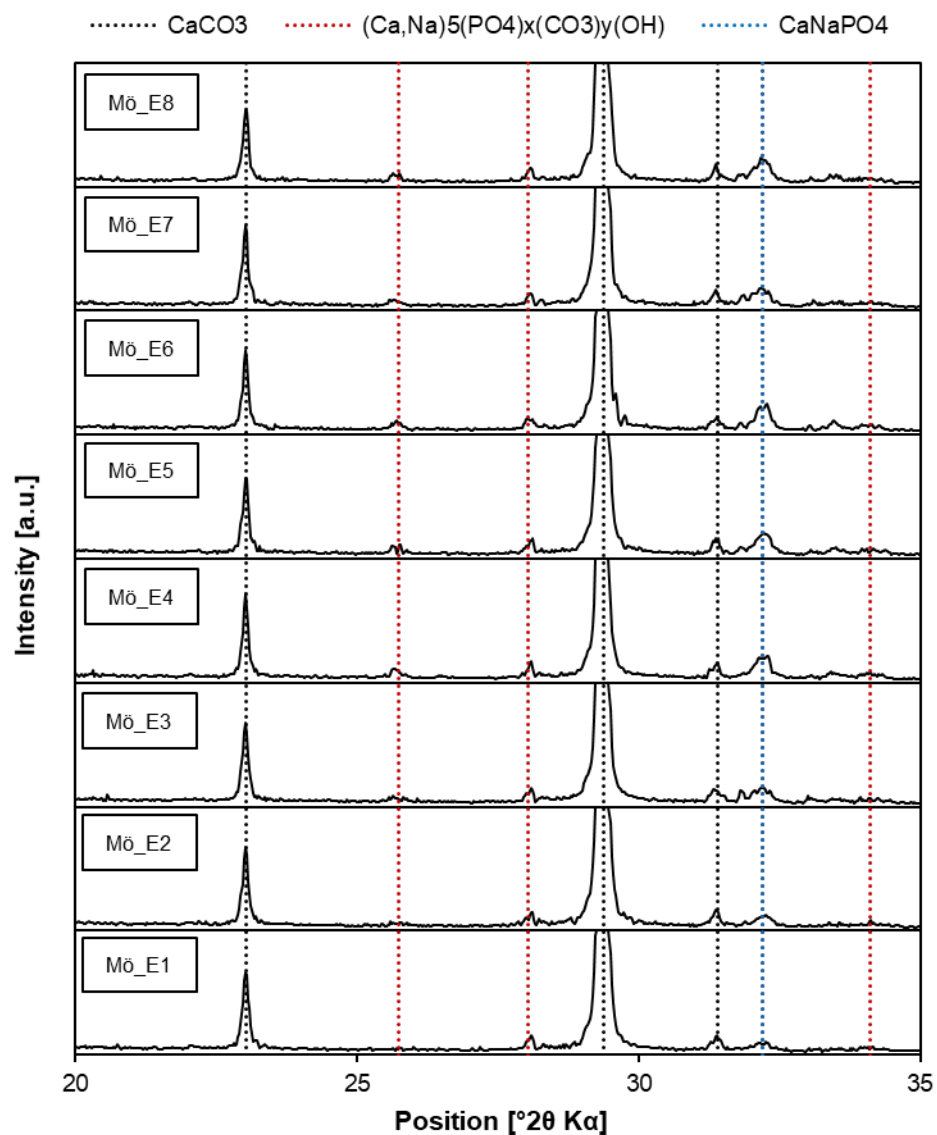
Figur 20. Diffraktogram för elfilterstoft från Munksund.



Figur 21. Diffraktogram för mesa från Mönsterås.



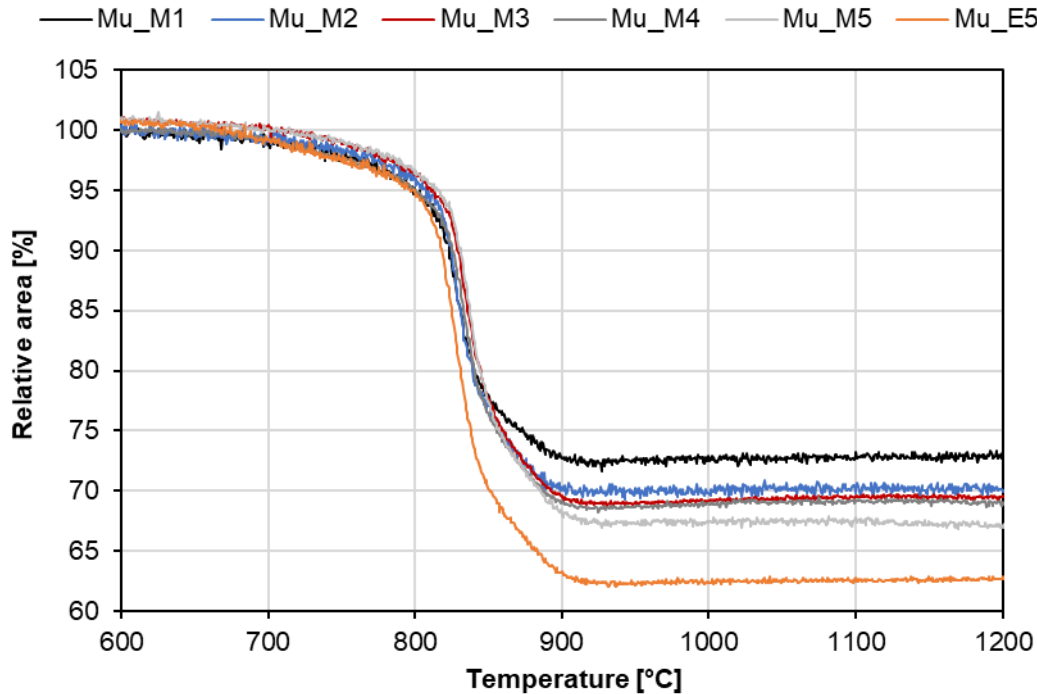
Figur 22. Diffraktogram för kalk från Mönsterås.



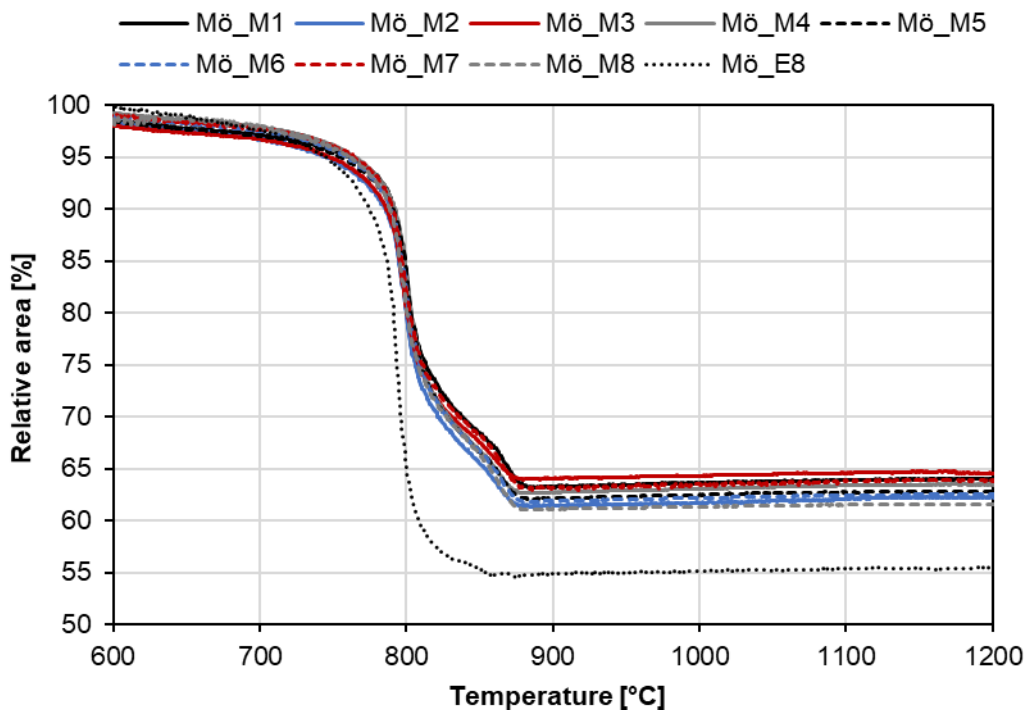
Figur 23. Diffraktogram för elfilteraska från Mönsterås.

6.2 EXPERIMENTELL SIMULERING AV MESAUGNSMILJÖ

Förändringen i den relativa arean med tid för samtliga prov från Munksund och Mönsterås presenteras i Figur 24 respektive Figur 25.



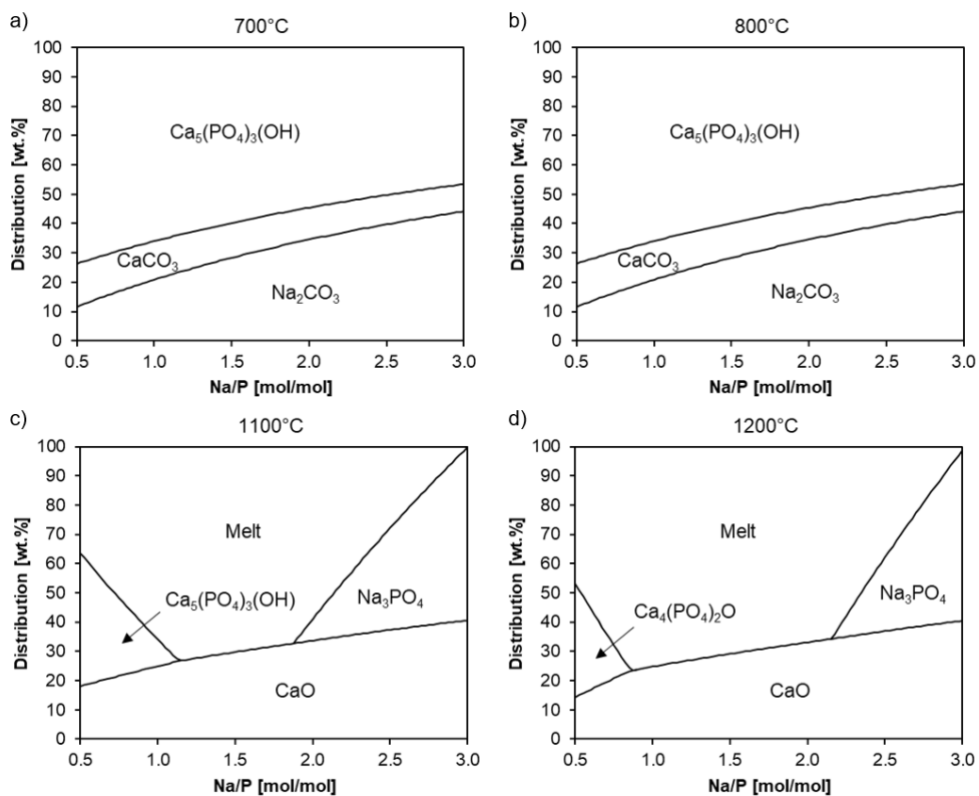
Figur 24. Relativ area som funktion av temperatur för mesa från Munksund.



Figur 25. Relativ area som funktion av temperatur för mesa från Mönsterås.

6.3 TERMODYNAMISKA JÄMVIKTSBERÄKNINGAR

Resultaten av de termodynamiska jämviktsberäkningarna vid samtliga beräknade temperaturer presenteras i Figur 26.



Figur 26. Lokal jämviktssammansättning kring modellföreningen $\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_4$ med ökande kvot Na/P representerat av Na_2CO_3 vid (A) 700°C, (B) 800°C, (C) 1100°C och (D) 1200°C.

ENERGIEFFEKTIV OCH TILLGÄNGLIGHETSOPTIMERAD STYRNING AV MESAUGNAR GENOM BARLASTSTYRNING

Projektet visar att fosfor i kalkcykeln inte är enbart en energimässigt negativ barlast utan fungerar som bärare av natrium i form av föreningen CAP (carbonat-substituerad hydroxoapatit), vilket minskar damning och sänker energibehovet i ugnen. När fosforhalten i kalken överstiger 8–11 g P/kg CaO minskar damningen tydligt och det specifika energibehovet sjunker med upp till 10 %. Partikelstorleksmätning i realtid bekräftar att damning, andel finmaterial och energibehov minskar i takt med ökande fosforhalter. Projektet visar att lagring av fosforrik mesa eller tillsats av elfilterstoft kan användas för att styra sintringseffekten efter uppstart med köpkalk. Resultaten ger ett nytt angreppssätt för att optimera drift och energiåtgång i mesaugnar, där rätt fosfornivåer ger både miljömässiga och ekonomiska fördelar. Rekommendationen är att inte blöda ut fosforhaltigt stoft efter ugnsstopp förrän partikelstorleksmätningar med 3DPM® visar att damningen upphört.

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.

