

ÅBO AKADEMI
KEMISK-TEKNISKA FAKULTETEN

Avgång av bränslekväve vid förbränning av svartlutdroppar

Ralf Pettersson

Diplomarbete i fackämnet oorganisk kemi
utfört vid Förbränningskemiska forskargruppen
vid Åbo Akademi under ledning av professor
Mikko Hupa och under övervakning av Mikael
Forssén.

Referat

PETTERSSON, Ralf Mikael: Avgång av bränslekväve vid förbränning av svartlutdroppar.

Diplomarbete, Åbo Akademi, Kemisk-tekniska fakulteten, Åbo 1994, 41 sidor, 21 figurer, 3 bilagor.

Utfört under ledning av professor Mikko Hupa och under övervakning av Mikael Forssén, Förbränningskemiska forskargruppen.

UDK

Vid förbränning av svartlut i en sodapanna, uppkommer NO-emissioner. Vi önskar lära oss de kemiska mekanismer som leder till uppkomsten av NO-emissioner, för att kunna minimera emissionerna.

Majoriteten av kvävet som avgår som NO, härstammar från bränslet. Vid förbränning av svartlut, kan man skilja på det kväve som avgår under pyrolysen och det kväve som avgår ur koksresterna.

I detta arbete undersöks kväveavgången vid koksförbränning och koksörgasning.

I arbetet användes en apparatur där enskilda svartluts partiklar kan studeras vid olika förhållanden. Gasavgången vid förbränningen och örgasningen detekterades med en NO-analysator och en CO₂-analysator. Förbränningen utfördes med en O₂/N₂-blandning och örgasningen med en CO₂/N₂-blandning.

Vid koksörgasningen varierades temperaturen mellan 700°C och 1000°C samt syrehalten mellan 1% och 21%. Vid koksörgasningen varierades temperaturen mellan 800°C och 900°C samt CO₂-halten mellan 10% och 50%. 5 olika lutar studerades.

NO-avgången vid koksförbränningen varierar mycket vid olika förhållanden. Den totala NO-avgången är relativt konstant vid alla förhållanden och utgör nästan allt kväve i koksen.

Minimal eller ingen NO-avgång erhöles vid koksförgasningen.

Förord

Detta diplomarbete har utförts vid Förbränningskemiska forskargruppen vid Åbo Akademi under tiden juni-december 1994. Arbetet utgör en del av forskningsprojektet "Kvävekemin vid förbränning av svartlut". Projektet (501) tillhör förbrännings- och förgasningstekniska forskningsprogrammet, LIEKKI 2. Arbetet har utförts under ledning av professor Mikko Hupa och under övervakning av Mikael Forssén.

Föreliggande arbete har finansierats av Ahlström Machinery från A.Ahlström Osakeyhtiö, Suomen Soodakattilayhdistys ry, Tampella Power Oy och handels- och industriministeriet via det nationella förbränningsforskningsprogrammet LIEKKI.

Jag vill tacka min handledare, professor Mikko Hupa för möjligheten att delta i detta intressanta projekt samt för det stöd och de råd som jag erhållit under arbetets gång.

Dessutom vill jag tacka Mikael Forssén för alla goda ideér och all hjälp både i teoretiska och praktiska frågor som jag erhållit.

Alla de som jobbar inom Förbränningskemiska forskargruppen skall ha ett stort tack för den sporrande atmosfären som jag har haft möjlighet att jobba i.

Sist vill jag tacka Ann-Sofie för det stöd som hon gett mig under arbetets gång.

Åbo den 31.12.1994

Ralf Pettersson

Innehållsförteckning

Referat

Förord

Innehållsförteckning

1. Inledning	1
2. Teori och litteraturstudier	3
2.1. Kemikaliekretsloppet och sodapannan	3
2.2. Svartlut	5
2.2.1. Kväveföreningar i svartlut	6
2.2.2. Förbränning av svartlut	7
2.3. Litteraturstudie om kväveavgång	10
2.3.1. NO _x bildningsmekanismer	10
2.3.1.1. Termisk-NO	10
2.3.1.2. Prompt-NO	11
2.3.1.3. Bränsle-NO	11
2.3.1.4. Lustgas	12
2.3.2. Kväveavgång vid förbränning av svartlut	12
3. Experimentella delen	16
3.1. Beskrivning av apparaturen	16
3.1.1. Reaktorenhet	17
3.1.2. NO-analysatorn	17
3.1.3. CO ₂ -analysatorn	18
3.1.4. Signalbehandling	18
3.1.5. Kalibrering av systemet	19
3.1.6. Testning av apparaturen	19
3.2. Experimentens utförande	21
3.3. De undersökta lutarna	22
3.4. Koksförbränningsexperimenten	22
3.5. Koksforgasningsexperimenten	23
4. Resultat och diskussion	24
4.1. Koksförbränning	24
4.1.1. Reproducerbarheten av experimenten	24

4.1.2. Beskrivning av NO-avgången vid olika temperaturer och syrehalter	25
4.1.3. NO-avgången för olika lutar	30
4.1.4. Diskussion om NO-avgången vid koksförbränning	30
4.1.5. Kompletterande experiment	31
4.1.6. Den totala kväveavgången vid koksförbränning	32
4.2. Koksförgasning	36
4.2.1. Beskrivning av kväveavgången vid koksförgasning	36
4.2.2. Kompletterande experiment	37
4.2.2. Den totala kväveavgången vid koksförgasning	37
5. Slutsatser	38
6. Fortsatta studier	40
Litteraturförteckning	
Bilagor:	
1. Härledning av formel för beräkning av totala NO-avgången	
2. Experimentella kurvor	
3. Lista över alla resultat	

1. Inledning

Förbränning av svartlut i sodapanna, utgör en väsentlig del av kemikaliekretsloppet i framställningen av kemisk massa vid ett pappersbruk. Förutom att sodapannan producerar energi och återvinner kokkemikalier, minskar den samtidigt belastningen på omgivningen. Som energikälla är förbränning av svartlut av stor betydelse för flera länder. Årligen förbränns i hela världen ca 100 miljoner ton avlut /1/. I Finland utgjorde svartluten ca 13% av den totala energinmängden från alla bränslen som förbrändes 1987 /2/.

Den första sodapannan byggdes redan 1934. Sedan dess har utvecklingen av sodapannan gått framåt på flera delområden. En väsentlig del av dagens forskning kring förbränning av svartlut, siktar på att minska emissionerna från sodapannan. Kväveföreningarna som frigörs vid förbränning av svartlut har länge ansetts vara obetydliga, främst pga att svartluten innehåller mycket låga kvävehalter. Inställningen har dock förändrats kraftigt under de senaste åren. Kväveoxiderna har bevisats inverka på uppkomsten av fotokemiskt smog och öka på försurningen av skogarna. Typiska NO_x -emissioner från en sodapanna är i dag i storleksordningen 50-100 ppm. Det finns dock planer på emissionsbegränsningar som medför att dessa värden skall minskas ytterligare.

Då man eftersträvar att minimera utsläpp av rökgaser, krävs kännedom om kemin som leder till uppkomst av dessa emissioner. De detaljerade mekanismer som ligger bakom kväveföreningarnas avgång, har varit mål för få undersökningar. Av speciellt intresse är kännedom om vilka föreningar som leder till uppkomst av NO_x , under vilka förhållanden dessa föreningar uppkommer och föreningarnas betydelse i avseende på de totala emissionerna. Ytterligare är det av största intresse att känna till vilka åtgärder som kan göras för att inverka på reaktionsförloppet.

De första undersökningarna av kväveavgång vid förbränning av svartlut, utfördes nyligen av Aho /3,4/. Hon studerade kväveföreningarnas uppkomst under de två första skedena av förbränningen, under torkningen och pyrolysen. Inget arbete har ännu publicerats som koncentrerat sig på kväveföreningarnas uppkomst under koksförbränningen.

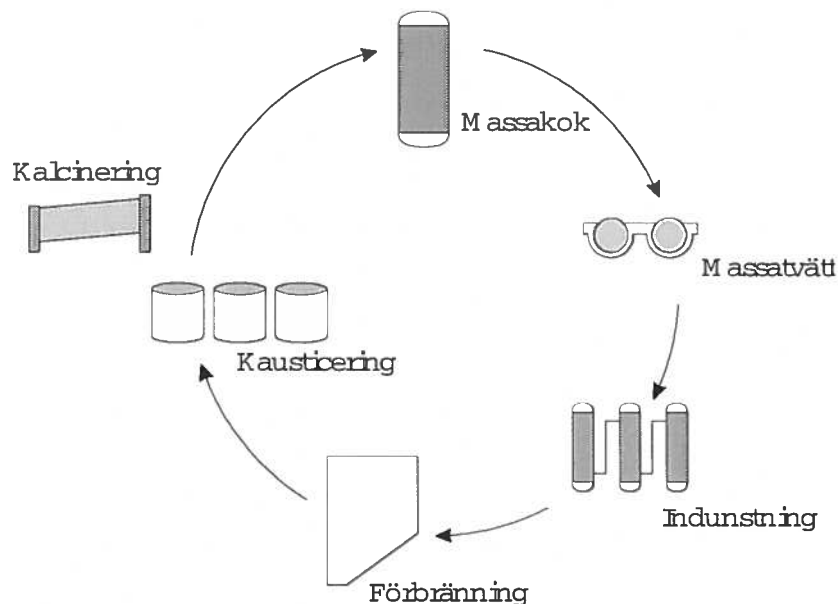
Målsättningen med detta arbete är att undersöka avgång av kväve vid koks-förbränning och -förgasning. I detta arbete undersöks NO-avgång vid förbränning och förgasning av enskilda svartlutpartiklar vid olika temperaturer och gasmiljöer.

2. Teori och litteraturstudier

I detta kapitel beskrivs kort kemikaliekretsloppet vid en sellulosafabrik, sodapannans funktionsprincip och dess bränsle svartlut. Till sist betraktas litteraturen om kväveavgång och tidigare forskning kring kväveavgång vid förbränning av svartlut. Litteraturstudien har koncentrerats till svartlut pga dess mycket speciella natur.

2.1 Kemikaliekretsloppet och sodapannan

En sellulosafabriks kemikaliekretslopp utgörs av ett flertal komplexa kemiska och fysikaliska processer. En schematisk skiss på kemikaliekretsloppet ges i figur 2.1. Kretsloppet består i huvuddrag av massakoket, massatvätten, indunstningen av avlut, förbränningen av avlut och kemikaliergenereringen.



Figur 2.1. Principschema för kemikaliekretsloppet.

För att frilägga de i veden sammanväxta träfibrerna kokas träfliset i en stark lutlösning (vitlut). Efter koket kallas kokvätskan avlut och innehåller fibrerna, den utlösta vedsubstansen och kokkemikalierna. För att separera fibrerna från avluten,

tvättas den. Den tvättade kokvätskan, tunnluten, har en torrhalt på ca 20% och kan ej brännas som sådan. Tunnluten måste därför indunstas. Torrhalten höjs i indunstningen till ca 70%, i vissa fall ända upp till 80-90% /5/. Luten benämns nu tjocklut och kan brännas i sodapannan.

Svartluten förbränns i sodapannan genom ett flertal olika förbränningsskeden. Slutligen bildas på botten av sodapannan en smälta som främst består av Na_2SO_4 , Na_2CO_3 och Na_2S , men även av en del NaOH och organiskt bundet Na och S. Smältan uttages kontinuerligt och blandas med svaglut från mixeriet. Den uppkomna lösningen kallas grönlut och består främst av natriumsulfid och natriumkarbonat. Grönluten genomgår till följande kaustisering, där den behandlas med bränd kalk. Natriumkarbonaten omvandlas till natriumhydroxid och kalken till kalciumkarbonat. Natriumsulfiden och natriumhydroxiden utgör de verksamma kemikalierna i kokvätskan (vitluten). Vitluten och kalciumkarbonaten (mesa) separeras från varandra och vitluten kan återanvändas vid koket. Mesan kalcineras i en roterugn, varvid bränd kalk och koldioxid bildas. Den brända kalken kan återanvändas vid kaustiseringen /6/.

Sodapannan är som känt den dyraste och den viktigaste delen i återvinningsprocessen. Målsättningen med förbränningen av svartluten är att /1/:

1. Återvinna och regenerera kokkemikalierna.
2. Förbränna de organiska beståndsdelarna som finns kvar av veden.
3. Producera elektricitet och vattenånga.

Denna mångsidiga målsättning medför att driftstrategin för förbränningen av svartlut, avviker väsentligt från strategin vid förbränning av konventionella bränslen.

Svartluten sprutas in i sodapannans heta omgivning som droppar med diametern 0.5-5 mm (dvs ca 0.1-90 mg) /7/. Insprutningen sker helt separat från luftintroduceringen. Luften introduceras vanligtvis i tre olika zoner (primär, sekundär och tertiär). Primär- och sekundärluften introduceras under svartlutsinloppet och förser bädden och nedre delen av pannan med luft. Tertiärluften introduceras ovanför svartlutsinloppet och bidrar till att förbränningen sker fullständigt.

Efter insprutningen faller svartlutdroppen ned mot bottnet av sodapannan. Svartluten genomgår under sin trajectorie olika förbränningsskeden som behandlas närmare i kapitel 2.2.1 I slutet av förbränningen samlas koksresterna och de oorganiska beståndsdelarna i smältbädden på bottnet av pannan. I bädden brinner återstoden av koksresterna, medan saltresterna avlägsnas genom smältrännor i bottnet.

Temperaturprofilen i sodapanna varierar mycket pga varierande konstruktion och styrsätt. De högsta temperaturerna, ca 1100-1250°C uppnås i nedre delen av eldstaden. Temperaturen vid koksbeddens yta är ca 900-1100°C och vid utloppet av eldstaden ca 940-980°C /8/.

2.2 Svartlut

Svartlut är en komplex blandning av organiska och oorganiska föreningar. De organiska komponenterna härstammar från veden, medan de oorganiska komponenterna härstammar från kokkemikalierna. Svartlutens organiska material utgör ca 35-55% och oorganiska material 20-35%, medan resten utgörs av vatten /7/. Elementärsammansättningen för en typisk lut och några andra konventionella bränslen ges i tabell 1.

Grundämne	Svartlut	Brännolja	Stybbkol	Torv	Träflis
C (%)	39.0	85.5	73.2	55.0	51.2
H (%)	3.8	11.2	4.7	5.5	6.0
O (%)	33.0		9.1	32.6	41.0
S (%)	3.6	2.4	1.0	0.2	
N (%)		0.8	1.0	1.7	0.5
Na (%)	18.6				
Inerta (%)	0.2				
Aska (%)		0.1	11.0	5.0	1.3

Tabell 1. Elementärsammansättningen för svartlut och övriga bränslen /7,9/.

2.2.1 Kväveföreningar i svartlut

Få undersökningar har gjorts om kvävet i svartluten. Detta är inte så överraskande emedan dess halt är mycket låg och intresset för kvävet relativt nytt. Kvävehalten i svartlut anges oftast vara i storleksordningen 0.1% /10/. En noggrann analys av kvävehalten har visat sig vara svår att utföra och olika metoder uppvisar olika resultat. Forssén et al. /11/ har använt tre olika metoder för att fastställa svartlutens kvävehalt. De tre olika metoderna är:

1. Kjeldahls analysmetod. Metod baserar sig på att man konverterar bränslekvävet till ammoniak och sedan titrerar den med svavelsyra.
2. LECO® metoden. Bränslekvävet oxideras till molekylärt kväve och NO. Dessa reduceras sedan på en katalyt vid 675°C. Slutligen mäts N₂ genom värmekonduktivitet.
3. ANTEK® metoden. Provet förbränns vid 1050°C i överskott O₂ och kvävet detekteras som NO med en kemiluminiscensanalysator.

Forssén et al. /11/ jämförde de 3 metoderna genom att betrakta 17 olika svartlutar. Metoderna uppvisade stora variationer i de mätta kvävehalterna. Kjeldahls metod gav kvävehalter mellan 0.06% och 0.75%. Motsvarande värden för LECO® metoden var 0.09% och 0.83%, dvs 10-120% större värden än Kjeldahls metod. ANTEK® metoden gav kvävehalter mellan 0.039% och 0.514%, dvs 10-40% mindre än Kjeldahls metod.

Det är således viktigt att ange vilken metod som används vid analys och känna till dess begränsningar. I detta arbete hänvisas till analyser utförda enligt Kjeldahls metod.

Endast några undersökningar har gjorts för att bestämma i vilken form kvävet är bundet i svartluten. Niemelä /12/ påvisade förekomsten av tre olika kvävekomponenter i en björklut:

- 1-Metylpyrrol
- 1,3-Dimetylpyrrol
- 2-Metylpyridin

Niemelä undersökte endast kvalitativt den organiska delen, dvs inga halter av föreningarna bestämdes.

Martin et al. /13/ undersökte en svartlut av tall och fann att ca 2/3 av kvävet var bundet i organiska föreningar, medan resten antogs vara bundet i oorganiska föreningar. De organiska föreningarna bestod främst av proteiner (bla heterocykliska ringföreningar) och aminosyror. I de oorganiska föreningarna detekterades främst olika nitratföreningar. Även övriga oorganiska föreningar förekom, men deras halt var för låg för att en närmare identifikation skulle kunna utföras.

Man anser att allt kväve i svartluten ursprungligen härstammar från veden. Den dominerande formen av kväve i trädet, utgörs likaså av proteiner och aminosyror. Kvävehalten i trädet är högst i det yttersta växande lagret och således även högre i unga träd, då barken utgör en större andel av totala massan. Kvävehalten i träd har uppmätts vara i storleksordningen 0.05-0.25% /14/.

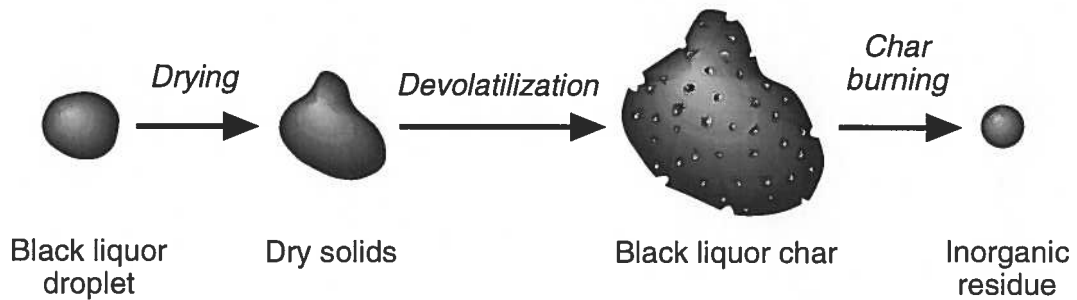
Ungefär 10% av vedens ursprungliga kväve, har uppmätts stanna kvar i pappersmassan, medan man kan förvänta sig finna återstoden i svartluten. De uppmätta halterna av kväve i veden är således stora nog för att förklara kvävehalten i svartlut /14/.

2.2.2 Förbränning av svartlut

Förbränning av svartlut har likheter med de övriga fasta bränslena, tex kol och ved. Under förbränningen genomgår dessa bränslen tre skeden, nämligen torkning, pyrolys och koksförbränning. De olika skedena överlappar varandra och kan inte direkt separeras.

I tre hänssenden betar sig dock svartluten helt olika än de övriga bränslena. Under pyrolysen sväller svartluten mycket, i vissa fall upp till 100 gånger dess ursprungliga volym. Den andra väsentliga skillnaden är att svartlut innehåller en stor del oorganiska föreningar som oxideras i ett fjärde steg, kallat oorganiska reaktioner. Den tredje skillnaden är att svartlut koks innehåller mycket höga halter av organiskt natrium, som starkt katalyserar koksens oxidering. De ovannämnda egenskaper påverkar i hög grad förbränningen av svartlut. I figur 2.2 har de olika

förbränningsskedena schematiskt uppskisserats. I figuren avses med begreppet “devolatilization” det samma som pyrolys.



Figur 2.2. Svartlutens olika förbränningsskeden.

Under det första skedet, dvs torkningen, förångas vattnet från svartlutsdroppen. Temperaturen i droppen stiger snabbt till ca 150°C och droppen sväller lite för att sedan stabilisera sig på en konstant droppdiameter. I slutskedet av torkningen verkar droppen bli mycket viskös och i vissa fall en fast partikel /15/.

Efter torkningen börjar pyrolysskedet. Det organiska materialet undergår termisk spjälkning och de bildade lätta föreningarna avgår. De föreningar som avgår under pyrolysen består främst av CO₂, CO, H₂, H₂O, lätta kolväten, tjära, H₂S och merkaptaner /7/.

Under pyrolysen kan droppens volym öka 20-100 gånger dess ursprungsvolym. Om temperaturen i ugnen överstiger 600°C, uppstår en klar låga runt droppen. Temperaturen i droppen stiger ungefär till ugnstemperaturen /15/.

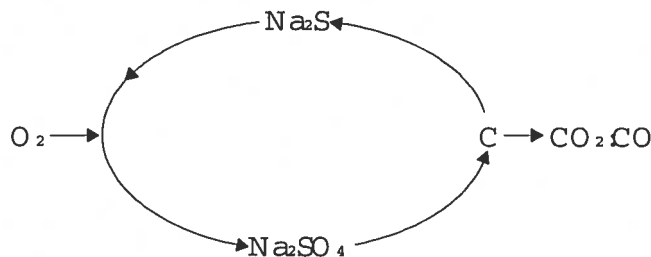
Efter pyrolysen återstår en uppsvullen porös kokrest. Koksresten består av ett brännbart material och salter. Det brännbara materialet består av kol, syre och små mängder väte. Kolet utgör ca 19-27% och syret ca 5-7% av koksresterna.

Efter pyrolysskedet, när syret kan nå koksen, börjar de heterogena koksreaktionerna. En svagt glödande zon uppkommer runt droppen på ett avstånd av 2-3 mm. Storleken på droppen minskar i takt med förbränningens framskridande.

Droppens temperatur stiger i slutskedet till 300-400°C över omgivningens temperatur. Till slut kollapsar resterna och bildar en smulten partikel, som till sin storlek är ungefär lika stor som den ursprungliga partikeln /7/. Reaktionerna under koksförbränningen är starkt exoterma reaktioner.

Koksförbränningen i verkliga förhållanden involverar både oxidering och förgasning av koksen. Skillnaden i definitionen mellan förbränning och förgasning varierar. I detta arbete avser man dock att förbränningen (oxideringen) sker med syre och förgasningen med CO_2 eller H_2O i en syrefri miljö.

Koksen från svartluten brinner delvis direkt med syre som diffunderar på koksytan och delvis genom en sk sulfat/sulfid-cykel. I sulfat/sulfid-cykeln reagerar kolet i koksen med sulfat. Sulfatet reduceras till sulfid och kolet reagerar till CO och CO_2 . Sulfidet reagerar vidare med syre från förbränningsluften och sulfat återbildas. Så länge kol finns i koksen kan denna cykel fortgå. I figur 2.3 ges sulfat/sulfid-cykeln schematiskt /16/.



Figur 2.3. Principschema på sulfat/sulfid-cykeln.

Sulfat/sulfid-cykeln påverkar koksförbränningen genom att transportera syre till kolet, för att kolet skall kunna brinna bort. Betydelsen av cykeln är att den möjliggör att två i princip motsatta processer sker samtidigt, nämligen att kolet brinner bort och att sulfatet reduceras /16/.

2.3 Litteraturstudie om kväveavgång

En väsentlig del av de kväveoxider finns i atmosfären, härstammar från förbränning av olika bränslen. I Finland härstammar ca 40% av NO_x-emissionerna från förbränningen av fossila bränslen i olika kraftverk och från olika industri-processer /17/.

De vanligaste kväveoxiderna utgörs av kvävemonoxid (NO) och kvävedioxid (NO₂). Gemensamt benämns dessa NO_x. I konventionella anläggningar är andelen NO av totala NO_x-emissioner långt över 90%, medan andelen NO₂ förblir under 10% /10/. Slutligen konverterar solljuset i atmosfären NO vidare till NO₂.

Under de senaste åren har uppmärksamheten också riktat sig mot dikväveoxid eller lustgas (N₂O), främst pga dess inverkan på ozonskiktets förstörelse. Lustgasen har funnits utgöra en betydande del av kväveoxidemissionerna, speciellt i fluidiserade bäddar där temperaturen är lägre än i konventionella anläggningar /17/.

2.3.1 NO_x bildningsmekanismer

Kvävet i NO_x-emissionerna härstammar antingen från luften eller från bränslet. Om det är luftens kväve som oxideras, kan det vara fråga om termisk-NO eller prompt-NO. Härstammar kvävet från bränslet, talar man om bränsle-NO. Dessa olika mekanismer diskuteras kort som följande. Även lustgasen berörs i korthet.

2.3.1.1 Termisk-NO

Vid uppkomst av termisk-NO måste det bildas atomärt kväve ur luftens N₂. En dylik spjälkning av den mycket starka bindningen mellan kväveatomerna, kräver höga temperaturer. Uppkomsten av termisk-NO stipulerades först av Zeldovich (1947) och ges av följande reaktioner:



Under sådana förhållanden då det förekommer rikligt med OH-radikaler, avtar betydelsen av reaktion (2) och utgörs istället av:



Aktiveringsenergin för reaktion (1) är den högsta och detta steg är därför det hastighetsbestämmande.

Man kan påvisats att vid temperaturer under 1400°C är denna mekanismen betydelselös. Uppkomsten av termisk-NO kan således undvikas genom en kontrollerad temperaturfördelning. Detta uppnås i praktiken genom att minska på förvärmningen av förbränningsluften, minska på recirkulationen av rökgaserna samt genom att noga kontrollera luftfördelningen /17/.

2.3.1.2 Prompt-NO

Kväveoxider kan även uppstå ur luften genom att kolväteradikaler i oförbränt bränsle reagerar med luftens kväve. Reaktionsmekanismen ges av:



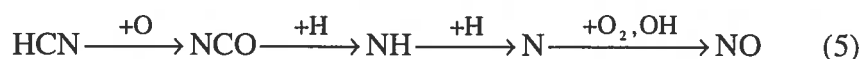
Vid närvaro av syre kan cyanvätet oxideras vidare till NO. Reaktionen sker genom ett flertal steg och betraktas inte här.

Uppkomsten av prompt-NO sker i allmänhet snabbt, men dess betydelse anses vara liten. I praktiska förhållanden är dess andel av totala NO uppkomsten under 5% /17/.

2.3.1.3 Bränsle-NO

Olika bränslen innehåller olika mycket kväve. I de flesta bränslen utgör kvävet maximalt några procent av totala massan /10/. I tung olja, kol och torv är kvävet organiskt bundet, medan det i naturgas förekommer som molekyllärt kväve. Detta medför att kvävet i naturgasen reagerar som luftens kväve. I de övriga bränslen är kvävebindningarna mycket svagare och bränslekvävet därmed också reaktivare.

Bränslekvävet kan antingen vara bundet i de flyktiga delarna eller i koksresterna. De flyktiga kväveföreningarna kommer snabbt att reagera till enkla kväveföreningar, tex HCN och NH₃. I närvaro av syre oxideras de lätt vidare till NO, medan de under reducerande förhållanden bildar N₂. Den dominerande reaktionsmekanismen utgörs av /18/:



Den viktigaste faktorn vid minskning av NO-emissioner från bränslet, är inverkan av luftöverskottstalet. Temperaturen inverkan anses däremot vara ringa /17/.

Även det kväve som är bundet vid kokresterna frigörs under koksförbränningen och bildar NO. Ungefär 30-40% /18/ av detta kväve frigörs som NO, resten som molekylärt kväve. Det har även bevisats att NO reduceras på svarlutens koksytor /19/.

2.3.1.4 Lustgas

Lustgasens andel av kväve-emissionerna är liten för de flesta förbränningsmetoderna. Vid förbränning av kol i en cirkulerande fluidicerad bädd bildas det dock 50-200 ppm N₂O /17/. De förhållanden och mekanismer som leder till lustgasens uppkomst är inte helt kända. Ett flertal förslag till uppkomstmekanismer har dock lagts fram. Man har visat att N₂O kan uppstå bli genom homogena gasfasreaktioner och heterogena ytreaktioner. Den verkliga betydelsen av dessa mekanismer är dock ej ännu helt kartlagd /17/.

2.3.2 Kväveavgång vid förbränning av svartlut

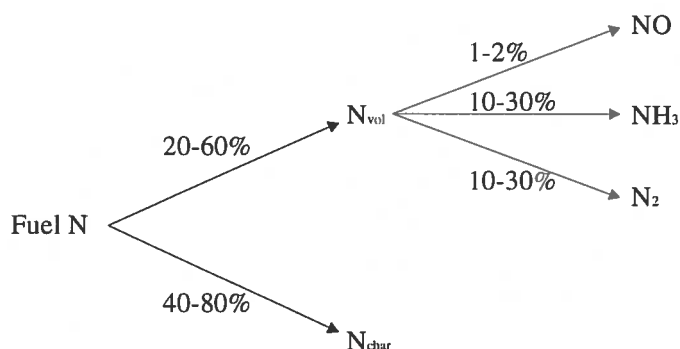
Få undersökningar har berört avgången av kväveföreningar vid förbränning av svartlut. Uppmätta kväveoxidemissioner från sodapannor varierar i allmänhet i

intervallet 50-100 ppm (vid 8% O₂). För att dylika emissioner skall uppnås behövs endast ca 20% av kvävet i svartluten /14/.

Kvävet i NO_x-emissionerna kan härstamma antingen från luften eller från bränslet, dvs svartluten. Det har dock nyligen påvisats att termisk-NO utgör en ringa andel i NO_x-emissionerna /14/. Den dominerande andelen av kvävet i emissionerna kan således anses härstamma från kväveföreningarna i bränslet.

Det finns endast lite information tillgängligt om olika kväveföreningars förekomst vid förbränning av svartlut. Kväveavgången vid pyrolysen har nyligen undersökts av Aho /3,4/ och Sricharoenchaikul et al. /20/.

Aho betraktade både torkning och pyrolys av enskilda droppar i en inärt gas-atmosfär. Hon fann att nästan inget kväve avgick under torkningen av partikeln. Hon konstaterade vidare att ungefär 20-60% av lutens kväve avgick under pyrolysen. Ungefär 10-30% av det ursprungliga kvävet avgick som NO och NH₃, medan inget HCN kunde detekteras under försöken. I temperaturintervallet 600-900°C uppvisade det fixerade-N (summan av NO och NH₃) relativt konstanta värden, medan den största delen utgjordes av NH₃. Aho sammanfattar sina experiment med att kvävet i svartluten frigörs enligt den schematiska figuren 2.4.



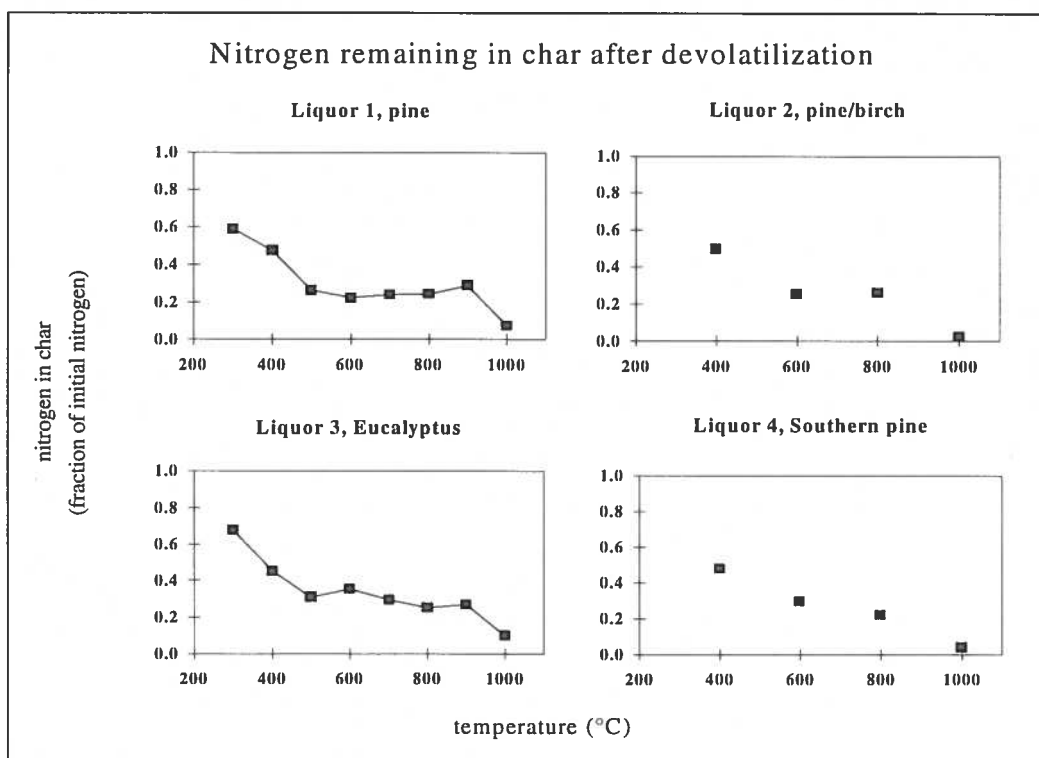
Figur 2.4. Kväveavgången vid pyrolys enligt Aho et al. /3,4/.

Ahos undersökning indikerar också att det finns ett klart samband mellan de uppmätta NH₃-emissionerna under pyrolysen och svartlutens ursprungliga kvävehalt. Arbetet visar vidare att de uppmätta mängderna av fixerat-N, motsvarar NO-emissioner i storleksordningen 31-95 ppm. Detta skulle betyda att största

delen av de uppmätta NO_x -emissionerna i en sodapanna, kan härstamma från pyrolysskedet.

Sricharoenchaikul et al. /20/ hittade också NO och NH_3 vid pyrolys av svartlut vid temperaturer mellan 700 och 1100°C. Ungefär hälften av det ursprungliga kvävet avgick under pyrolysen. Typiska värden för NO- och NH_3 -avgången är 2-10% resp 5-30% av kvävet i svartluten.

Forssén et al. /11/ har undersökt kvävehalterna i koksrester efter pyrolys av enskilda partiklar. De undersökte 4 olika lutar och fann liknande trender för alla lutar. I figur 2.5 ges resultaten för de 4 lutarna. Kvävehalten i koksen minskar då temperaturen ökas till 500°C. Vid temperaturer mellan 500°C och 900°C är kvävehalten relativt konstant, för att ytterligare minska mellan 900°C och 1000°C.



Figur 2.5. Kvävehalten i svartlutskok efter pyrolys /11/.

Ingen data finns tillgänglig som berör kväveavgången vid koksförbränningen eller koksfgasningen av svartlut. Det är dock uppenbart att en del av kvävet stannar i koksen efter pyrolysen samt att det avgår vid oxidering /4,21/. Detta faktum gäller

även för tex kol. Detta arbete är således det första som presenterar dylika resultat för svartluten.

3. Experimentella delen

Målsättningen med det experimentella arbetet var att undersöka kväveavgången vid förbränning och förgasning av svartlutskoks. Av intresse var främst att kartlägga i vilket skede kväveföreningarna avgår, vilka föreningar och hur stora mängder av de olika föreningarna är det fråga om. Dessutom är det av högsta vikt att betrakta betydelsen av dem för hela svartlutsförbränningen.

I detta kapitel beskrivs den använda experimentella apparaturen, testningen av apparaturen och experimentens utförande. I kapitlet redogörs också för de undersökta lutarna samt de experimentella förhållandena.

3.1 Beskrivning av apparaturen

Apparaturen som användes i detta arbete ges schematiskt i figur 3.1. I apparaturen kan enskilda svartlutsdroppars beteende i olika förhållanden studeras. Apparaturen består av en reaktorenhet samt av en NO- och en CO₂-analysator. För datauppsamling användes en persondator.

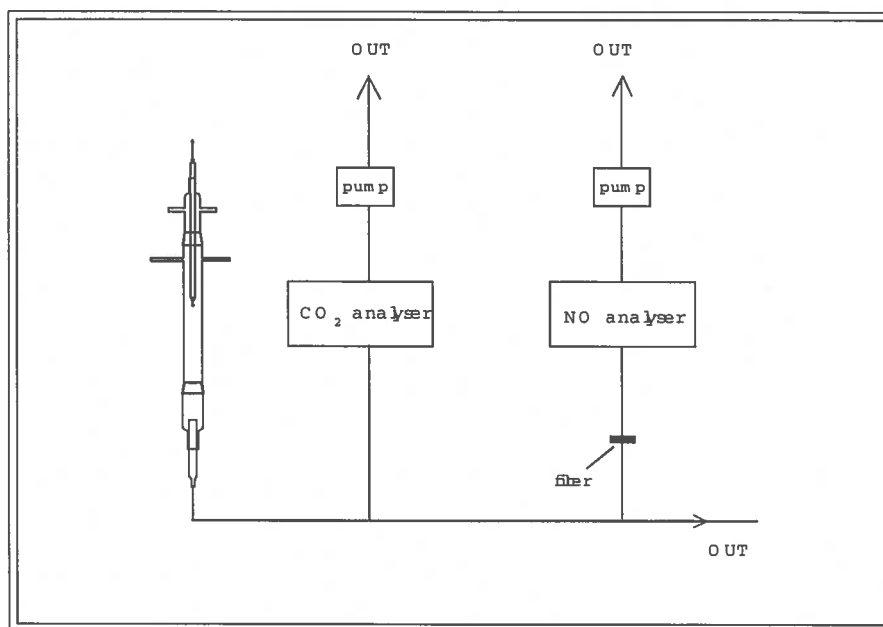


Fig 3.1. Schema på reaktorsystemet.

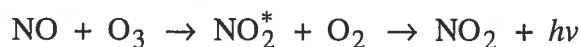
3.1.1 Reaktorenheten

Reaktordelen består av en kvartsreaktor som är inneslutet i en rörugn. Rörugnen kan uppvärmas till en önskad temperatur med en noggrannhet på $\pm 1^\circ\text{C}$. Kvartsreaktorn har en inre diameter 28 mm och en total längd ca 80 cm. I övre delen av kvartsreaktorn finns en stav, som används för att sänka ner svartlutsprovet i den uppvärmda zonen. Den metod som tidigare har använts i flera arbeten /3,22/, dvs att svartluten appliceras direkt på en krok av platinatråd, lämpar sig inte som sådan i detta arbete. Vid koksförbränningen hålls koksen inte på kroken, utan den faller ner i reaktorn. Metoden modifierades genom att placera kroken med droppen på en sintrad platta av kvartsglas. Plattan består av en cirkulär skiva med diametern ca 25 mm och en båge där plattan kan upphängas. Denna platta sänkes sedan ned i reaktorn med den ovannämnda glasstaven.

Till reaktorns övre del kan behövliga gaser ledas från gasflaskor. Storleken på gasströmmarna regleras med rotametrar. Från botten av reaktorn leds en del av gasströmmen till analysatorerna, medan resten leds till ventilationen. Före NO-analysatorn finns ett filter av teflon med nominell storlek 5 μm .

3.1.2 NO-analysatorn

I arbetet användes en NO-analysator av Advanced Pollution Instrumentation Inc, modell 252. Analysatorn fungerar enligt kemiluminiscens principen, dvs i detta fall enligt:



Intensiteten av det uppkomna ljuset är proportionellt med NO-halten. Analysatorn kan mäta NO-halter mellan 0-60 ppm. Tre olika mätområden kan väljas, i detta fall 0-3, 0-15 och 0-60 ppm. Analysatorn är försedd med en extern pump som kontinuerligt tillför analysatorn den erforderliga volymströmmen. Volymströmmen till NO-analysatorn var ca 18 l/h.

3.1.3 CO₂-analysatorn

Kolavgången i experimenten detekterades medelst en CO₂-analysator. Målsättningen var inte att erhålla noggranna kvantitativa uppgifter om kolavgången, endast att följa med koksförbränningens framskridande.

Den använda CO₂-analysatorn är av modell Uras 10 E av Hartmann & Braun och fungerar enligt fotometri-principen. Metoden baserar sig på absorption av infraröd strålning i mätgasen. Analysatorn kan mäta CO₂-emissioner i området 0-2000 ppm. Liksom NO-analysatorn är även denna analysator försedd med en extern pump. Volymströmmen till CO₂-analysatorn var ca 23 l/h.

3.1.4 Signalbehandling

Signalerna från NO- och CO₂-analysatorn avläses kontinuerligt via en analog-digital omvandlare till en persondator. Tiden samt de uppmätta signalerna registreras en gång per sekund. NO analysatorn ger en utsignal 0-5 volt och CO₂-analysatorn en utsignal 0-10 volt. Signalerna är proportionella mot de detekterade NO- och CO₂-halterna i gasen. NO-analysatorn har detektionsgränsen 0.04% av full skala. Motsvarande värde för CO₂-analysatorn är 0.08%.

NO-analysatorn har en inbyggd integrator som integrerar utsignalen från reaktionscellen över en tidsperiod på 10 s. Detta medför att snabba förändringar i signalerna inte kan detekteras. För att möjliggöra en bättre emissionsdetektering, gjordes en förbikoppling över integratorn. På detta sätt kan analysatorns utsignal mätas utan kraftig dämpning. I detta arbete kommer endast denna "snabbare" signal att användas och alla resultat baserar sig på mätningar av denna signal.

Alla emissionskurvor i detta arbete har normaliserats till en droppstorlek på 40 mg torrsubstans, för att en jämförelse mellan olika experiment skall kunna utföras lättare. Formeln för normaliseringen ges i bilaga 1.

Genom att integrera emissionskurvorna räknades den totala mängden NO som avgick under försöket. Totalmängden NO omräknades sedan till mg kväve per

100g torrrsubstans svartlut (mg N/100g TSL). De för omräkningen använda formlerna ges likaså i bilaga 1.

3.1.5 Kalibrering av systemet

Under arbetets gång kalibrerades analysatorerna dagligen. NO-analysatorn kalibrerades med en gasflaska bestående av 9.8 ppm NO i kvävgas. Gasens analysnoggrannhet är ± 3 %. Kalibreringen av CO₂-analysatorn utfördes med 1224 ppm CO₂-gas. Nollpunkten justerades med kvävegase.

Inställningen av kalibreringspunkten för NO-analysatorn måste justeras dagligen. De utförda justeringarna av kalibreringspunkten var rätt konstanta och nästan alltid i samma riktning. Förändringarna var maximalt ca 1-2 %/dygn av full skala. Nollpunkten däremot hölls ungefär konstant under hela arbetets gång.

Olika blandningar av kalibreringsgas och kvävgas tillfördes reaktorsystemet, och de uppmätta koncentrationerna registrerades. Analysatorerna uppvisade ett linjärt samband mellan inmatad koncentration och den av analysatorn detekterade koncentrationen. Avvikelserna betraktades således som försumbara. Den totala gasströmmen genom reaktorn vid alla kalibreringar var ca 100 l/h.

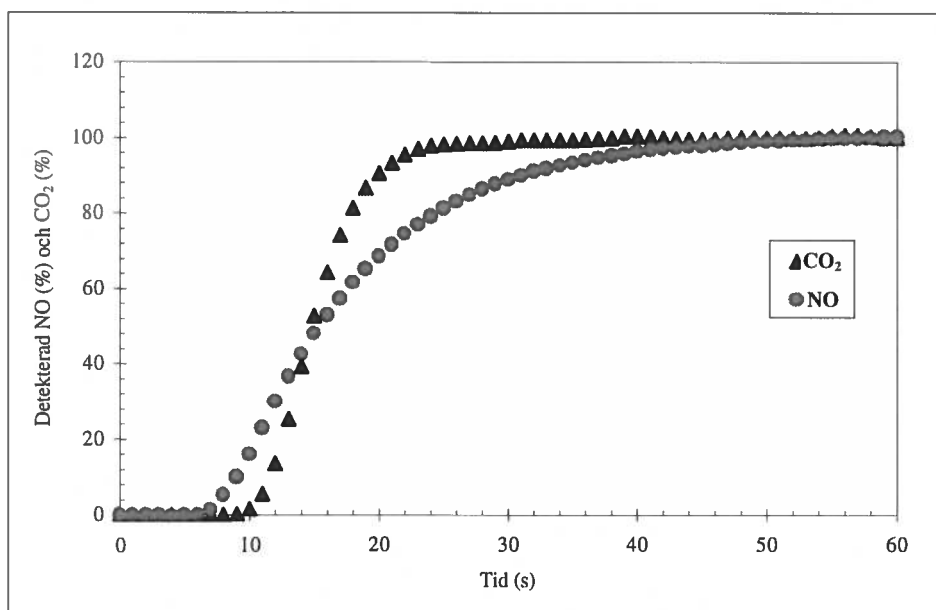
3.1.6 Testning av apparatur

Apparaturen testades noggrannt före den experimentella delen påbörjades.

Reaktorns temperaturprofil har undersökts i ett tidigare arbete /23/. I den zon som svartlutsdroppen befinner sig i under experimentets gång, avviker inte den uppmätta temperaturen mycket från termoelementets inställning. I temperaturintervallet 300-800°C, erhålles maximalt en avvikelse på ca ± 5 % från börvärdet.

Analysatorernas mät noggrannhet undersöktes genom att applicera en puls med NO och CO₂. De uppmätta emissionskurvorna integrerades och jämfördes med de applicerade totalkoncentrationerna. Analysatorerna konstaterades bra uppfylla de krav om mät noggrannhet som ställdes.

För att få en bild av hela apparaturens dynamik, applicerades en stegstörning med kalibreringsgaserna. De uppmätta normaliserade svaren ges i figur 3.3. Ur figuren kan dödtiden för apparaturen enkelt avläsas. Experimentet ger att dödtiden från reaktorn till NO-analysatorn är 6 s och dödtiden från reaktorn till CO₂-analysatorn 9 s. Noterbart är att skillnaden mellan dessa två endast är 3 s.



Figur 3.2. Detekterade NO- och CO₂-halter vid en stegstörning.

Ett ofta använt mått på hur snabbt en apparatur reagerar på en förändring, ges av tidskonstanten för systemet. I detta fall betraktades tidskonstanten $T_{63\%}$ dvs tiden som gått då 63% av svaret uppnåtts. Ovannämnda experiment ger att tidskonstanten för NO-analysatorn är 8 s och tidskonstanten för CO₂-analysatorn är 7 s.

Ett experiment utfördes för att undersöka platinatrådens och sinterplattans inverkan på emissionerna. De konstaterades inte inverka på emissionerna.

Apparaturen uppfyller således alla de krav som ställs på snabbhet och detektionsnoggrannhet. Reproducerbarheten undersöktes genom att utföra samma experiment 6 gånger. Resultatet av dessa experiment redogörs för i kapitel 4.1.1.

3.2 Experimentens utförande

För experimenten framställdes enskilda svartlutsdroppar. Kärnen som svartluten förvarades i värmen först upp till ca 80°C. Den varma luten applicerades sedan med en spatel på en platinakrok och droppen vägdes. Vid experimenten eftersträvades att droppens storlek skulle vara 40 mg. I praktiken varierade storleken dock inom intervallet 30-50.0 mg. Efter uppvägningen hölls droppen i rumstemperatur under minst 15 minuter för att inga större skillnader i förbehandlingen skulle ske. Under denna tid torkade partikelns yta.

Kroken med svartluten placerades på sinterplattan och sinterplattan fästes vid glasstaven. Locket med glasstaven slöts och en N₂-ström applicerades. Gasströmmarna tilläts stabilisera sig under minst 2 minuter. Under denna tid antogs det att allt syre hade avlägsnats ur reaktorn. Efter stabiliseringen sänktes glasstaven ner i den varma reaktorzonen, varvid droppen först torkar och sedan pyrolyseras. Gaserna som uppstod, passerades förbi analysatorerna utan att analyseras. Efter 90 s öppnades ventilen till analysatorerna och datauppsamlingen startades. Vid 100 s växladess N₂-strömmen till en blandning av O₂/N₂ eller CO₂/N₂, vid koks-förbränning respektive koks-förgasning. Koks-förbränningen eller koks-förgasningen antas således börja vid denna tidpunkt. Datauppsamlingen pågick så länge som detekterbara emissioner uppstod. De experimentella förhållandena ges i kapitel 3.4 och 3.5.

Den totala gasströmmen under båda skedena var 100 l/h. De i arbetet använda O₂ och CO₂ koncentrationerna erhöles genom att blanda respektive ström med N₂.

Den ovannämnda proceduren valdes för att alla svartlutar skulle pyrolyseras vid samma förhållanden. Den största delen av gasavgången under pyrolysen sker under de första 5-10 sekunderna och förändringarna efter 30-40 sekunder är ringa /24/. För att pyrolysgaserna skall hinna avlägsna sig ur reaktorsystemet, öppnas ventilen till analysatorerna 100 s, utökades pyrolystiden till ovannämnda 100 s.

3.3 De undersökta lutarna

För att få en bild av variationerna i NO avgången mellan olika lutar, ingick i detta arbete 5 olika lutar. Alla 5 lutarna undersöktes i koksförbränningsexperimenten, medan endast 2 lutar betraktades vid koksörgasningsexperimenten. De 5 lutarna härstammar från olika pappersbruk och representerar olika trädslag eller blandningar av dessa. De betraktade lutarna utgörs av:

- | | |
|----|----------------------------|
| 1 | Tall |
| 2 | Tall (45%) och björk (55%) |
| 10 | Björk |
| 11 | Eukalyptus |
| 12 | Tall (USA) |

Den använda numreringen baserar sig på koder i lutbanken vid Åbo Akademi. Lutarna har undersökts närmare i ett annat arbete /25/. Lutarnas elementärsammansättningen och torrhalterna ges i tabell 2. De angivna torrhalterna baserar sig på mätningar av de provsatser som experimenten gjorts med.

Lut nr	th (%)	C (%)	H (%)	Na (%)	K (%)	S (%)	Cl (%)	N (%)
1	78.8	35.8	3.6	21.0	1.8	4.6	0.5	0.06
2	75.1	33.1	3.4	25.9	1.8	5.0	0.6	0.06
10	71.4	33.2	3.3	21.1	2.6	5.2	0.3	0.08
11	72.8	37.3	3.6	19.0	1.8	3.4	1.6	0.09
12	73.1	34.3	3.4	19.7	3.0	5.2	0.9	0.06

Tabell 2. Elementärsammansättning /25/ och torrhalt (th) för de 5 lutarna.

3.4 Koksförbränningsexperimenten

En svartlut (lut 1) undersöktes vid 7 temperaturer och 5 olika O₂/N₂-förhållanden. De fyra övriga lutarna jämfördes vid två temperaturer och två syrehalter. I tabell 3 ges de undersökta tillstånden. 2-6 experiment utfördes vid varje förhållande.

<u>Lut nr</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>O₂-halter (%)</u>				
1	700	1.0	2.5	5.0	10.0	21.0
	750	1.0				
	800	1.0	2.5	5.0	10.0	21.0
	850	1.0				
	900	1.0	2.5	5.0	10.0	21.0
	950	1.0				
	1000	1.0				
2	700	1.0			10.0	
	900	1.0			10.0	
10	700	1.0			10.0	
	900	1.0			10.0	
11	700	1.0			10.0	
	900	1.0			10.0	
12	700	1.0			10.0	
	900	1.0			10.0	

Tabell 3. Förhållandena i koksförbränningsexperimenten.

3.5 Koksförgasningsexperimenten

NO avgång vid koksförgasning undersöktes endast med två lutar. Lut 1 betraktades vid ett flertal CO₂-halter och temperaturer. Lut 11 betraktades endast vid en temperatur och en CO₂-halt. De utförda experimenten ges i tabell 4.

<u>Lut nr</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>CO₂-halter (%)</u>		
1	800	10	30	50
	900	10	30	50
11	800		30	

Tabell 4. Förhållandena i koksförgasningsexperimenten.

Vid förgasningsexperimenten kan man inte följa med kolavgången med CO₂-analysatorn, emedan CO₂-gas används för förgasningen. Koksförgasningens slutskede bestämdes visuellt genom att avbryta experimentet vid olika tidpunkter.

4. Resultat och diskussion

I föreliggande kapitel presenteras resultaten från det experimentella arbetet. Först betraktas reproducerbarheten av koksförbränningsexperimenten. Till följande redogörs för resultaten från koksförbrännings- och koksörgasningsexperimenten. I kapitlet presenteras NO-emissionerna vid olika förhållanden samt de erforderliga tiderna för NO-avgången. Till sist sammanställs resultaten av den NO mängd som emitteras under de olika försöken.

4.1 Koksförbränning

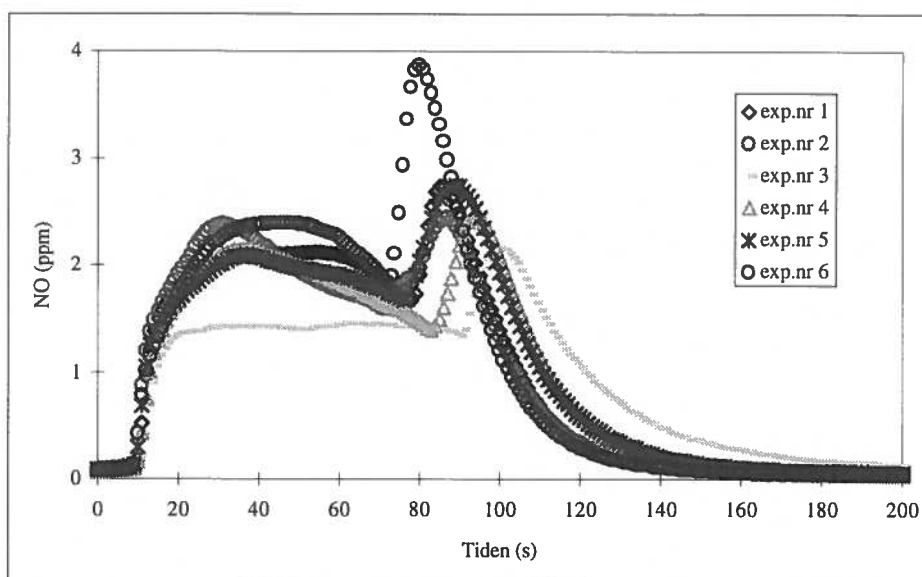
4.1.1 Reproducerbarheten av experimenten

Reproducerbarheten av koksförbränningsexperimenten betraktades genom att utföra 6 experiment under identiska förhållanden. Experimenten utfördes med lut nummer ett vid 900°C och en syrehalt på ca 2.5%.

De uppkomna NO-emissionerna har uppritats i figur 4.1. Fyra av experimenten uppvisade nästan identiska resultat, medan skillnaderna till de två övriga är större. Beräknar man den totala mängden NO som avgått, enligt formeln i bilaga 1, fås följande värden:

Exp. nr	Total mängd NO (mg N/100g TSL)
1	11,6
2	11,6
3	10,9
4	11,8
5	11,8
6	12,5

I ovanstående experiment var medeltalet av kväveavgången 11.70 mg N/100g TSL och standardavvikelsen (med 5 frihetsgrader) 0.51. Den experimentella metoden kan således anses ge reproducerbara data.

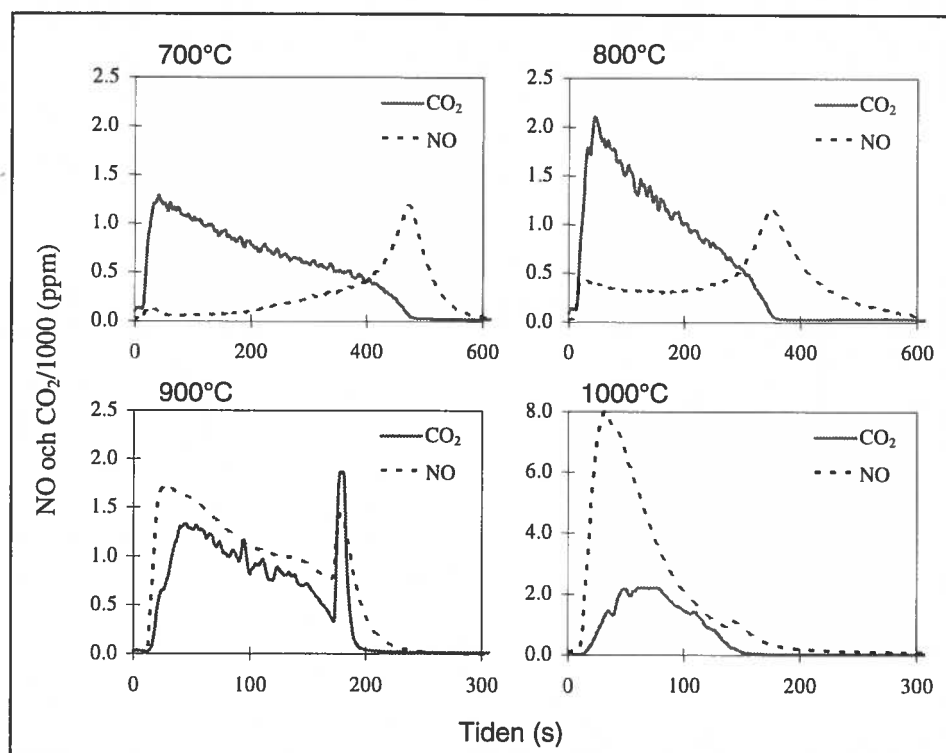


Figur 4.1. NO-avgången vid reproducerbarhetsexperimenten.

4.1.2 Beskrivning av NO-avgången vid olika temperaturer och syrehalter

Figur 4.2 visar typiska resultat för NO-avgången vid förbränning av koksrester från enskilda svartlutsdroppar. Den undersökta svartluten var lut nummer 1. Temperaturen i experimenten var 700, 800, 900 och 1000°C, medan syrehalten hölls konstant vid 1%. En avbildning av NO-avgången vid samtliga experiment i detta arbete, ges i bilaga 2.

De uppritade kurvorna är de av analysatorerna detekterade koncentrationerna och innehåller den dynamik (bla dödtid) som apparaturen uppvisar. Detta faktum påverkar emissionskurvornas utseende, men dock inte mätningen av den totala NO-avgången. Dynamiken för NO-analysatorn och CO₂-analysatorn är mycket lika och de båda kurvorna är därför sinsemellan jämförbara. Som tidigare nämndes, påbörjades tidtagningen vid den tid som O₂/N₂-blandningen introducerades.

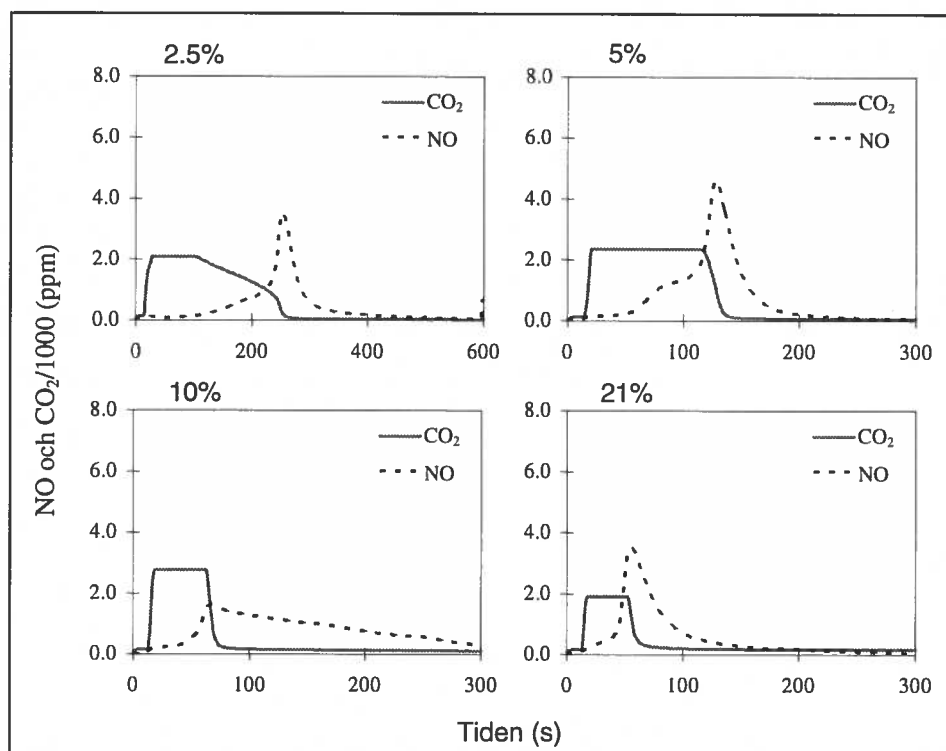
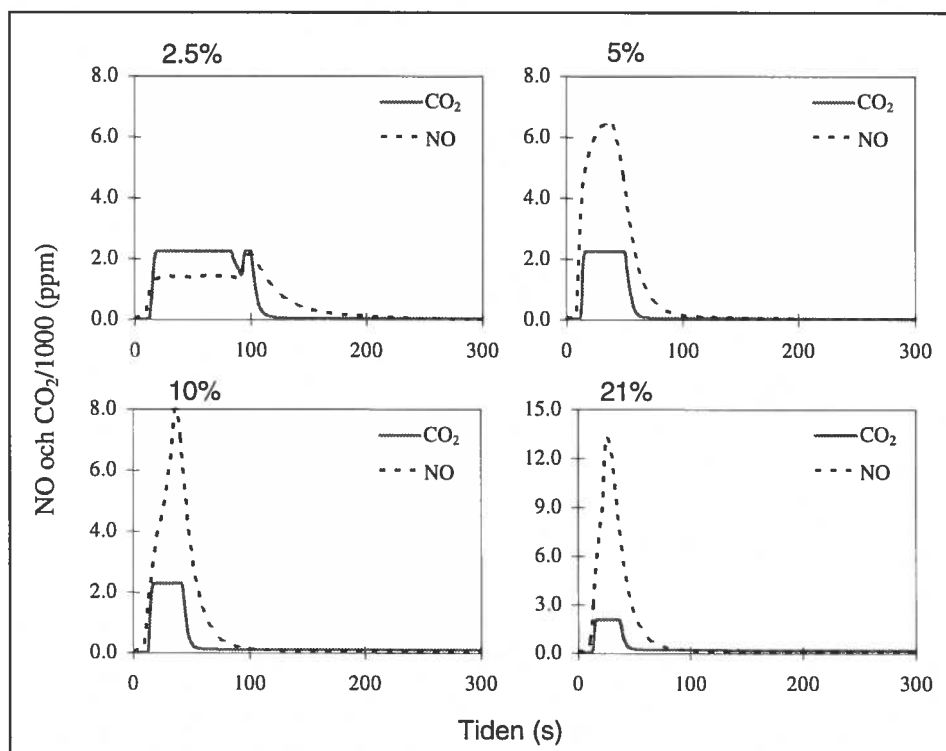


Figur 4.2. NO-avgången för lut1 vid 1% O₂ och temperaturen 700-1000°C.

I figur 4.2 hölls syrehalten hela tiden konstant vid värdet 1%. Om man i stället håller temperaturen konstant och ökar syrehalten, fås resultaten som ges i figur 4.3 och 4.4. I de experiment som skisserats i figur 4.3 och 4.4, har temperaturen varit 700°C resp 900°C och syrehalten 2.5, 5, 10 och 21% O₂.

CO₂-mätaren har som tidigare nämndes en övre detektionsgräns på 2000 ppm. I vissa av experimenten överskreds denna gräns. I kurvan syns då endast en konstant nivå kring ca 2000 ppm. Eftersom det endast var meningen att följa med framskridande av koksförbränningen med CO₂-analysatorn, användes CO₂-datan inte i numeriska kalkyler.

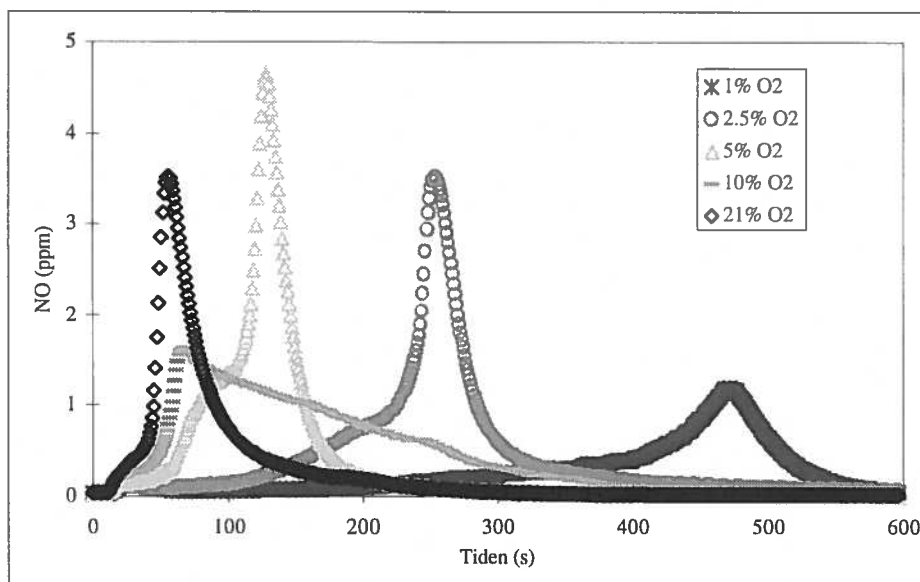
Gasflaskan med luft som användes som O₂-källa vid koksförbränning, innehåller ca 350-400 ppm CO₂-gas. I de experiment där syrehalten är 10-21%, utgör CO₂-halten en så stor andel att detta syns i de uppmätta emissionerna. Halten av CO₂ sjunker då inte till noll, trots att kolavgången har tagit slut.

Figur 4.3. NO-avgången för lut 1 vid 700°C och O₂-halten 2.5, 5, 10 och 21%.Figur 4.4. NO-avgången för lut 1 vid 900°C och O₂-halten 2.5, 5, 10 och 21%.

Avgången av NO under koksförbränningen, varierar betydligt för de olika undersökta förhållandena. Vid temperaturer över ca 850°C, sker NO-avgången nästan samtidigt som kolavgången. Vid temperaturer under ca 850°C, sker däremot NO-avgången betydligt senare än kolavgången.

Om temperaturen hålls under 850°C med ökande syrehalt, minskar tidsskillanden mellan de båda emissionskurvornas maximi. Vid höga temperaturer och höga syrehalter detekteras endast en brant topp för både NO- och CO₂-emissionerna. CO₂-emissionskurvans maximipunkt förekommer dock i alla experiment tidigare än maximipunkten för NO-kurvan.

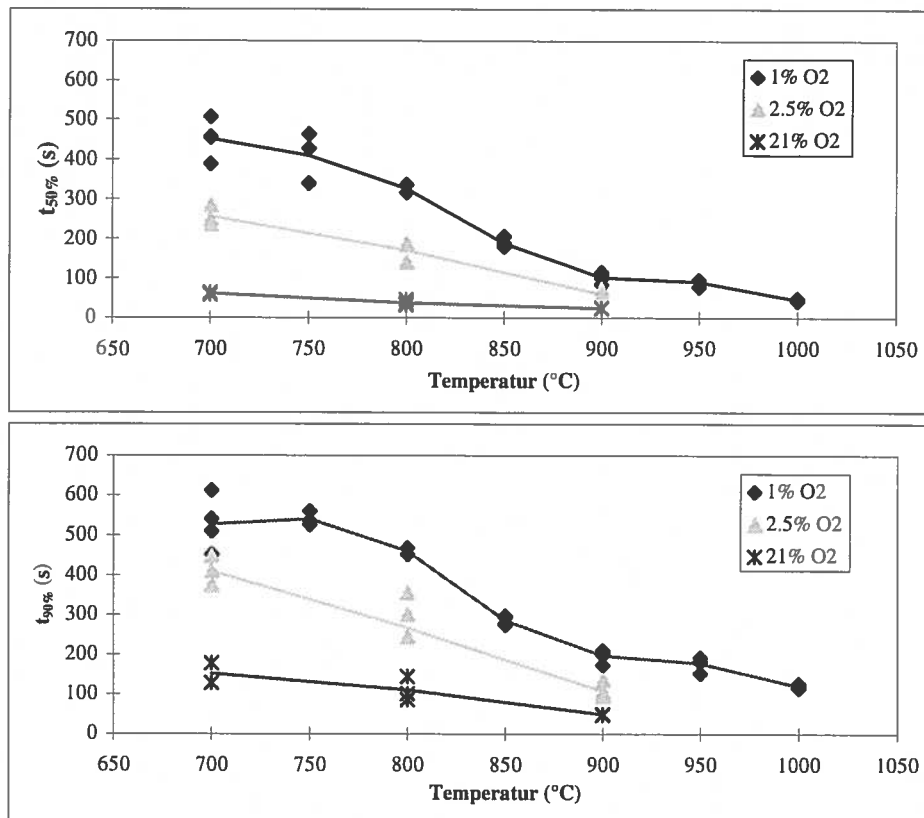
Om man sammanställer NO-avgången vid experimenten med de olika syrehalterna och vid 700°C till en gemensam figur, fås figur 4.5. I figuren kan inverkan av syrehalten på NO-avgången tydligt urskiljas. Emissionskurvorna får olika utseende vid olika syrehalter. Speciellt tiden som krävs för att uppnå en viss NO-avgång varierar mycket.



Figur 4.5. NO-avgången för lut 1 vid O₂-halterna 1, 2.5, 5, 10 och 21%.

Tiderna som krävs för att 50% och 90% av NO avgången skett (betecknas $t_{50\%}$ och $t_{90\%}$), har uppritats i figur 4.6. Tiden har bestämts genom att integrera

emissionskurvorna från noll till tiden för 50% resp 90% NO-avgång. I figuren har denna kurva avbildats som funktion av temperaturen och med syrehalten som parameter. Syrehalterna 1%, 2.5% och 21% har uppritats. I figuren har dödtiden för systemet subtraherats bort.



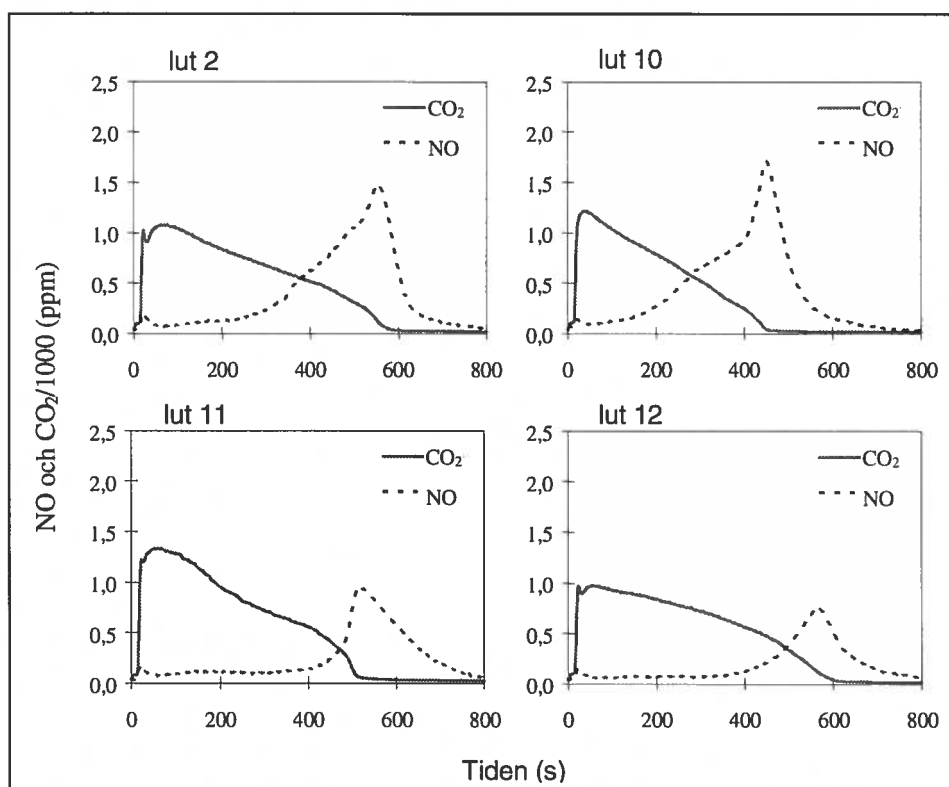
Figur 4.6. Tiden för 50% och 90% NO-avgång vid olika syrehalter.

Tiden som erfordras för att uppnå en viss kväveavgång, minskar kraftigt med stigande temperatur ända upp till 850°C. Vid temperaturer över ca 900°C avtar denna minskning. Vid högre syrehalter är inverkan av temperaturen på tiden för NO-avgången betydligt mindre. För tex 21% O₂ är $t_{50\%}$ nästan konstant över hela temperaturintervallet.

4.1.3 NO-avgången för olika lutar

För att betrakta skillnader mellan olika lutar, utfördes experiment med de övriga svartlutarna. I figur 4.7 har NO- och CO₂-avgången vid 700°C och 1% O₂ uppritats för de övriga svartlutarna som betraktades i detta arbete.

Vid de undersökta förhållandena uppvisade alla 4 lutar ungefär samma trend, trots olika bakgrund och sammansättning (tabell 2). Inga andra skillnader än i den totala NO-avgången, kunde urskiljas mellan de olika lutarna. Den totala NO-avgången för de olika lutarna redogörs i kapitel 4.1.6.



Figur 4.7. NO-avgången för lutar nummer 2,10,11 och 12 vid 700°C och 1% O₂.

4.1.4 Diskussion om NO-avgången vid koksförbränning

Det är svårt att ge någon klar orsak till utseendet för NO-avgången vid de olika förhållandena. De erforderliga tiderna för NO-avgången, kan förklaras som beroende av kolavgången. Reaktionsförloppet och därmed samtidigt kolavgången,

sker snabbare då man ökar på temperaturen. Högre syrehalt kan också tänkas inverka på samma sätt, emedan partikelns temperatur ökar med stigande syrehalt /24/ vid förbränningen.

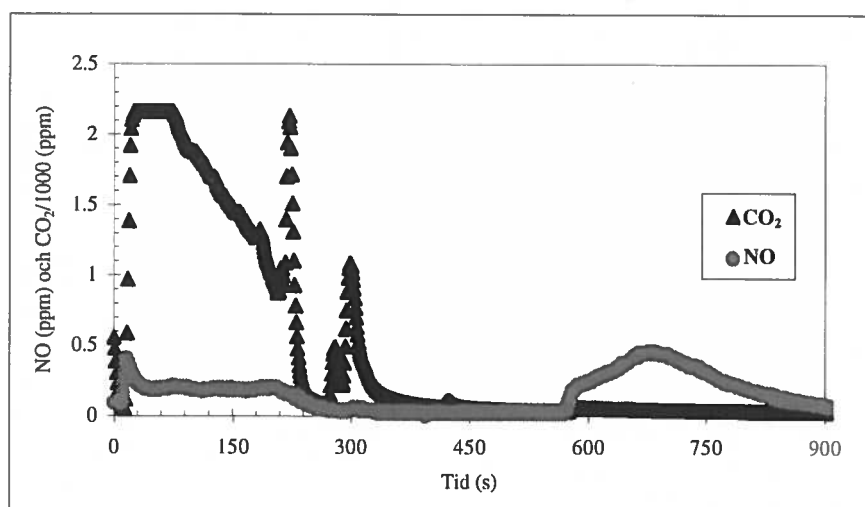
Betraktar man det långsammaste reaktionsförloppet av de utförda experimenten, dvs vid 700°C och 1% O₂, kan man inte låta bli att notera några intressanta detaljer.

Den första NO-toppen, som förekommer genast efter introduceringen av syre, är sannolikt en följd av fortsatt pyrolys. Pyrolysutbudet ökar, emedan temperaturen i partikeln stiger vid introduceringen av en O₂/N₂-blandningen. Denna fortsatta pyrolys är kortvarig och utgör endast en liten del av den totala NO-emissionen (maximalt ca 2-3%).

Den största delen av NO-avgången sker egentligen först vid slutet av koksförbränningen. Det intressanta är att de största värdena av NO uppstår först när CO₂-avgången sjunker mot noll och därmed indikerar slutet på koks-förbränningen. Detta föranledde en teori om att kvävet i svartlutskoksen vid koks-förbränningen frigörs först vid oxidering av saltresterna. För att undersöka om detta är möjligt, utfördes ytterligare ett experiment.

4.1.5 Kompletterande experiment

Ett experiment enligt tidigare med syrehalten 1% O₂, avbröts vid den tidpunkt som CO₂-avgången närma sig noll. I figur 4.8 har ett dylikt experiment uppritats. Vid tiden 200 s har koks-förbränningen avstannats genom att O₂/N₂-blandningen ersatts med en N₂-ström. NO- och CO₂-avgången sjönk då nästan genast till noll. Vid tiden 300 s uppstod ännu en CO₂-avgång som pågick ända fram till 450 s. De kvarvarande resterna granskades då visuellt genom att lyfta upp sinterplattan med resterna till övre delen av reaktorn. Inga spår av svarta kolrester, utan endast smultna saltrester, kunde då noteras. Staven med provet sköts åter ner i reaktorn och en O₂/N₂-blandning applicerades vid 560 s. Inga större CO₂-emissioner kunde detekteras efter detta. Emellertid kunde den största delen av NO-emissionerna detekteras nu då syret åter introducerades.



Figur 4.8. Kompletterande förbränningsexperiment vid 1% O₂.

Största delen av kvävemoxiden avgår helt tydligt först vid oxidering av de organiska resterna, men hur och varför detta sker är dock oklart.

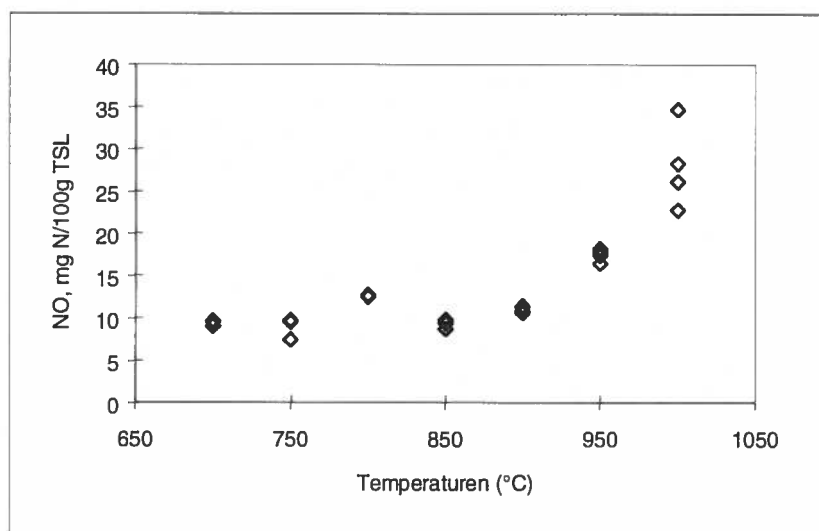
En möjlighet är att kvävet påverkas av sulfat/sulfid-cykeln som tidigare beskrivs i kapitel 2.2.2. Sulfat/sulfid-cykeln kan medföra att det bildas reducerande förhållanden i koksen och kvävet inte kan avgå. Då skulle kvävet frigöras först när kolet i cykeln tar slut. När kolet är slut reagerar kvävet snabbt med syre och bildar NO. I litteraturen hittades dock inte hänvisningar till varken reducerade eller oxiderade kväveföreningar i sodapannans smältor.

En ytterligare verifiering av dessa experiment och de förelagda teorierna bör utföras. Inom detta arbete har det inte varit möjligt att utföra dessa experiment.

4.1.6 Den totala NO-avgången vid koksforbränning

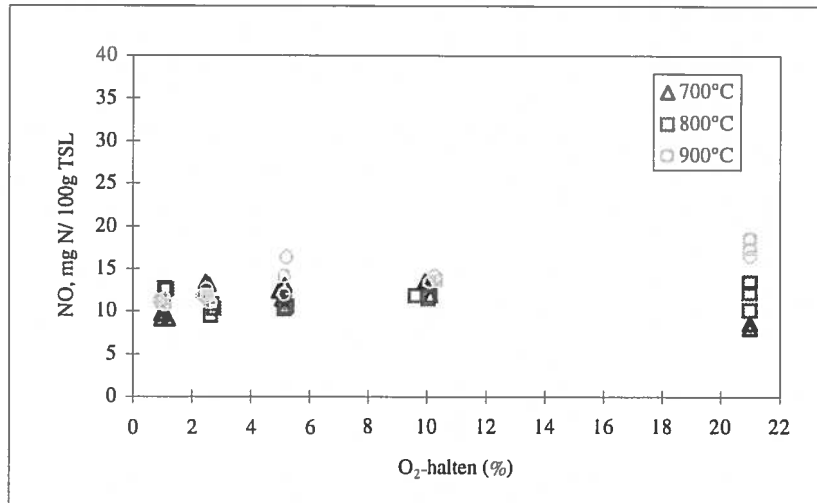
Genom att integrera de uppkomna NO-kurvorna (bilaga 1) kan man beräkna den totala kvävemängden som avgått som NO. Den totala NO-avgången omberäknas så att den ges som massan elementärt kväve per massan torrsbstans svartlut, dvs mg N/100g TSL. En fullständig lista på alla experiment och beräknade resultat ges i bilaga 3.

Uppritar man den totala NO-avgången för lut 1 vid konstant syrehalt (1%) och varierande temperatur, fås figur 4.9. Upp till temperaturer under 900°C är mängden av det avgångna NO ungefär konstant, ca 10 mg N/100g TSL. Vid högre temperaturer än 900°C, växer NO-emissionerna kraftigt.



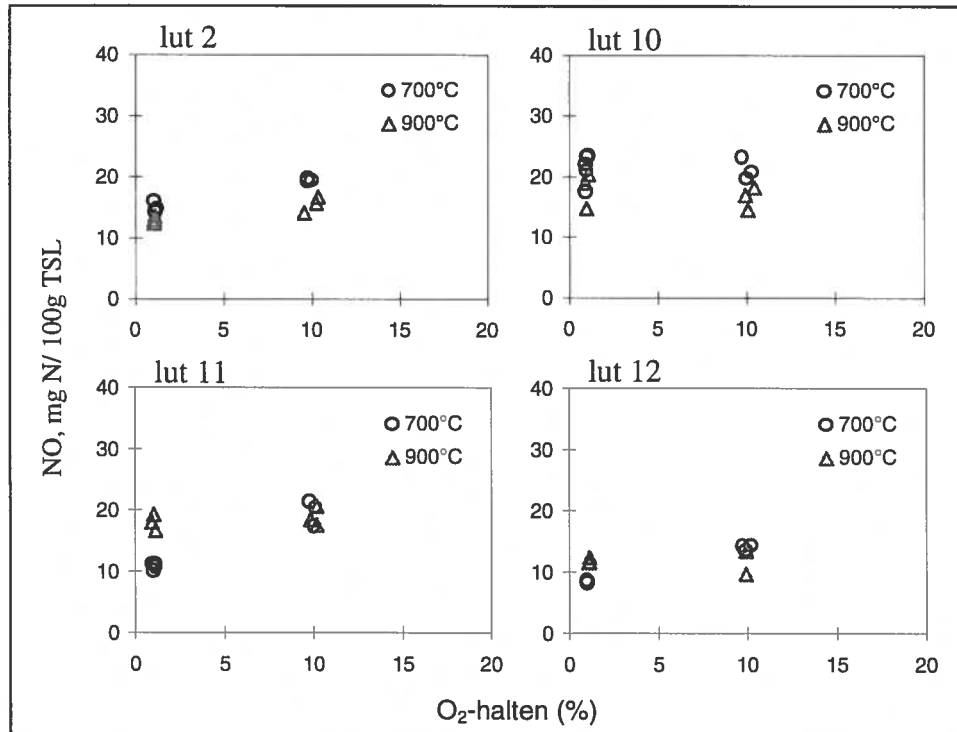
Figur 4.9. Totala NO-avgången vid 1% O₂ och temperaturen 700-1000°C.

Inverkan av syrehalten på de totala emissionerna betraktas i figur 4.10. I figuren har den totala NO-avgången uppritats som funktion av syrehalten med temperaturen som parameter. De totala emissionerna uppvisar ungefär konstanta värden över hela intervallet. Ingen enhetlig trend kan urskiljas som skulle tyda på kraftig inverkan av syrehalt eller temperatur, på emissionerna i det undersökta intervallet. Endast en konstant eller mycket svagt stigande trend kan noteras med stigande syrehalt. Även i detta fall de totala emissionerna ca 10 mg N/100g TSL.



Figur 4.10. Totala NO-avgången vid olika syrehalter och temperaturer.

Motsvarande kurva för de övriga svartlutarna ges i figur 4.11. Utgående från de tillgängliga data som här finns, kan inte heller här någon annan än ovannämnda trend urskiljas.



Figur 4.11. Totala NO-avgången för de övriga lutarna.

Den beräknade totala NO-avgången uppvisar överraskande konstanta värden vid temperaturer under 900°C. Detta gäller för alla de undersökta lutarna och alla syrehalter utom 21%. Detta skulle tyda på att lika mycket kväve avgår som NO vid alla använda förhållanden. Endast vid temperaturer över 900°C ökar denna mängd radikalt.

Forssén et al. /11/ har som tidigare nämndes analyserat kväve för svartlutkoksar efter pyrolys. De pyrolyserade enskilda svartlutdroppar i en N₂-ström under 300 s, varefter koksens kvävehalt analyserades med Kjeldahls metod. De undersökte samma lutar som betraktades i detta arbete. Trots att Forssén et al. använde en längre pyrolystid, är deras resultat (figur 2.5) riktgivande för resultaten i detta arbete.

Om man jämför resultaten i figurena 4.9-4.11 och de resultat som Forssén et al. erhöll, kan man konstatera vissa gemensamma trender. Vid temperaturer under 900°C, får man ungefär samma NO-avgång (omräknat till mg N/100g TSL) som kväveanalysen ger i koksresten. Detta skulle medföra att nästan allt kväve skulle avgå som NO under koksförbränningen.

Vid temperaturer över 900°C visade Forssén et al. att koksens kvävehalt minskar radikalt, för att vara nästan helt kvävefritt vid 1000°C. Vid experiment i detta arbete, ökade dock NO-emissionerna radikalt mellan 900°C och 1000°C. Detta skulle tyda på att termisk-NO uppstår, trots att man anser att termisk-NO inte uppstår i temperaturer under 1400°C. Förekomsten av termisk-NO i experimenten kan eventuellt förklaras med inverkan av syrehalten.

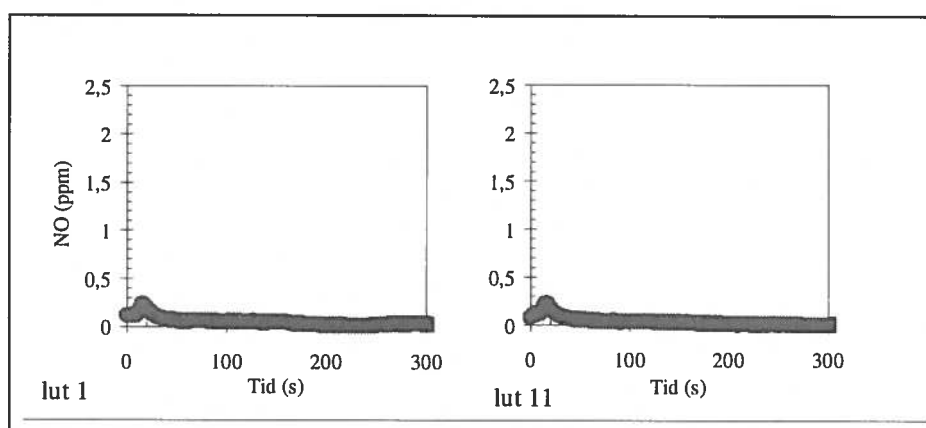
Som tidigare konstaterades, innebär förekomsten av syre vid koksförbränningen att droppens temperatur stiger. Fredrick och Hupa /24/ mätte droppens temperatur vid koksförbränning i olika syrehalter. Vid 800°C och 21% O₂ uppmättes droppytans temperatur till mellan ca 1000°C och 1300°C. Detta medför att vi vid temperaturer över 800°C närmar oss temperaturområdet för uppkomst av termisk-NO. Uppkomsten av termisk-NO kan förklara den kraftigt ökande trenden och de stora variationerna i figur 4.9 vid temperaturer över 900°C.

Man kan således dra den slutsatsen att största delen av kvävet i koksen avgår vid koksförbränning. Det förefaller även som om nästan allt kväve avgår som NO. Vid höga temperaturer och syrehalter verkar det dessutom sannolikt att termisk-NO uppstår.

4.2 Koxsförgasning

4.2.1 Beskrivning av NO-avgången vid koxsförgasning

Figur 4.11 visar typiska resultat vid koxsförgasning med CO_2 . Experimenten är utförda vid 800°C och 30% CO_2 . I figur 4.12 ges NO-avgången för både lutarna 1 och 11.



Figur 4.12. NO-avgången för lut 1 och 11 vid koxsförgasning med 30% CO_2 .

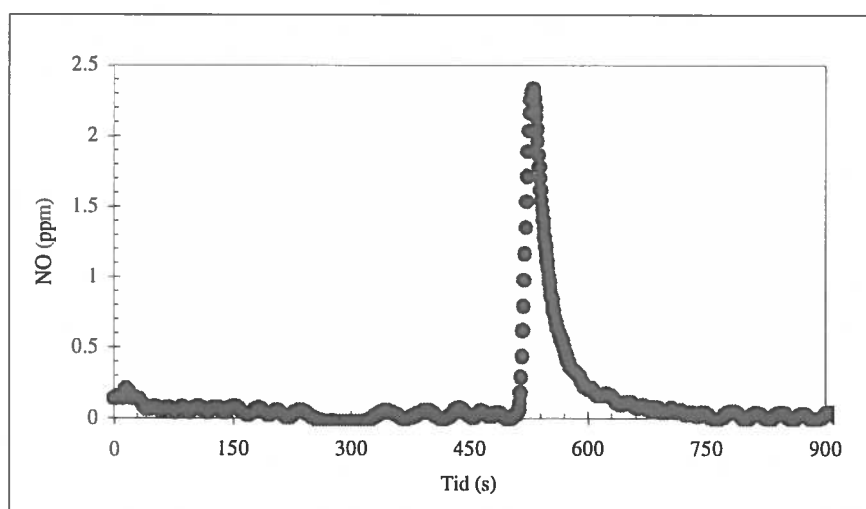
De betraktade lutarna och de undersökta förhållandena, visade att endast negligerbara mängder NO detekteras. Genast i början av förgasningen uppstod en liten NO-avgång. Denna avgång hästammar sannolikt från pyrolysskedet och uppkommer inte från koksen.

Efter slutet av förgasningen (vid ca 300 s), betraktades de kvarblivna resterna visuellt. Inga spår av svarta kolrester kunde detekteras, endast smultna saltrester. Detta tyder på att förgasningen var fullständig.

För att undersöka om kvävet hade avgått under koxsförgasningen eller om det fanns kvar i de oorganiska resterna, utfördes ytterligare ett experiment.

4.2.2 Kompletterande experiment

En koksförgasning vid 800°C och 30% CO₂ utfördes och resterna betraktades vid tidpunkten 400 s. Inga synliga kolrester kunde då detekteras. Vid tidpunkten 500 s byttes CO₂-strömmen mot en 21% O₂-ström för att oxidera bort allt kväve som är kvar. I figur 4.13 ges resultatet av detta experiment.



Figur 4.13. Kompletterande förgasningsexperiment.

Största delen av allt kväve i koksen, avgick genast efter introduceringen av syret. Detta förstärker teorierna som lades fram om att kvävet skulle stanna kvar i de oorganiska resterna. Från de oorganiska resterna avgår kvävet endast vid närvaro av syre och bildar då snabbt NO.

4.2.3 Den totala NO-avgången vid koksförgasning

Små totala mängder NO kunde detekteras under koksförgasningen. De detekterade kvävemängderna härstammar sannolikt från en fortsatt pyrolys och inte från koksresterna. Vid de utförda koksförgasningsexperimenten utgjorde den totala NO-avgången maximalt några mg N/100g TSL.

5. Slutsatser

Målsättningen med detta arbete var att undersöka avgången av kväve vid förbränning och förgasning av svartlutskok. Denna målsättning kan anses vara uppfylld. I arbetet presenteras ny information om NO-avgången för 5 olika lutar vid ett flertal olika förhållanden. Arbetet medförde även att ett flertal nya intressanta frågor uppstod. Dessa frågor diskuteras närmare i kapitel 6.

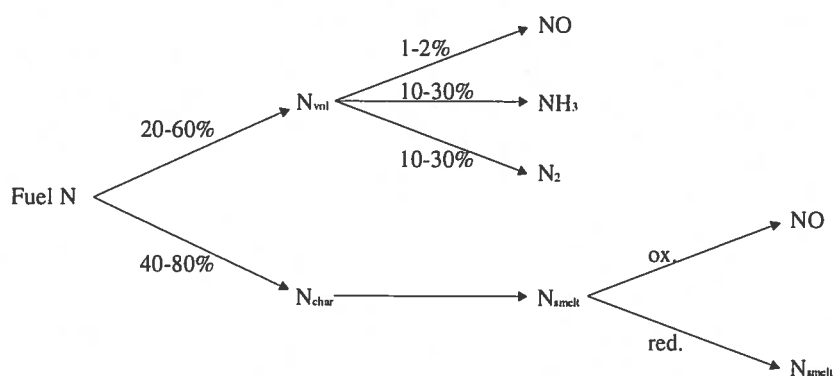
Kvävet i svartlutskoksen avgår under koksförbränning. Den i arbetet studerade NO-avgången under koksförbränning, varierar mycket vid olika temperaturer och syrehalter. Vid högre temperaturer sker NO-avgången samtidigt som CO₂-avgången, medan vid lägre temperaturer sker NO-avgången betydligt senare än CO₂-avgången. Den totala mängden kväve som avgår som NO, är relativt konstant under nästan alla de undersökta förhållandena. Det är dessutom sannolikt att allt kväve i koksen avgår som NO, då syre finns närvarande. Någon större skillnad mellan de olika lutarna kunde inte urskiljas i detta arbete.

Minimalt eller inget NO uppkommer vid förgasning av svartlutskok. Största delen av kvävet finns kvar i de oorganiska resterna efter förgasningen, dvs de har inte avgått under förgasningsförloppet. Kvävet kan oxideras från saltresterna med O₂ till NO.

I föreliggande arbete finns det bevis på att kvävet i svartlutskoksen inte avgår samtidigt som kolföreningarna vid koksförbränning. Det verkar sannolikt att sulfat/sulfid-cykeln påverkar koksförbränningen genom att bilda reducerade områden, så att syre inte kan oxidera kvävet. Kvävet avgår från de oorganiska resterna först efter slutförd kolavgång, då sulfat/sulfid-cykeln inte längre är verksam. Det är dock oklart om kvävet ursprungligen finns i de oorganiska resterna eller om de binds till dem vid koksförbränningen.

Om man utgående från detta arbete ställer upp en helhetsbild för kväveavgången vid förbränning av svartlut, fås figur 5.1. I figuren har kväveavgången vid pyrolys uppställts enligt de experiment som Aho et al. /3,4/ utförde. De konstaterade att 20-60% av kvävet avgår vid pyrolys och resterande 40-80% förblir kvar i

koksresterna. Efter slutförd kolavgång vid koksförbränningen, återfinnes kvävet i smältan. Kvävet kan då avgå ur smältan, men endast vid närvaro av syre. Om syre inte är närvarande, hålls kvävet kvar i smältan.



Figur 5.1. Kväveavgången vid förbränning av svartlut.

6. Fortsatta studier

Under det senast årtiondet har man satsat mycket på forskning om svartlut och förbränning i sodapannan. Speciellt emissionerna som uppkommer vid förbränning av svartlut, har varit mål för flera nyligen producerade undersökningar. Detta arbete bidrar med ny information om NO-emissionerna vid förbränning och förgasning av svartlutskokar.

Detta arbete lämnar frågor som ytterligare bör klargöras. En viss utvidgning av arbetet bör även utföras och några intressanta frågor bör besvaras. Dessa diskuteras i kort till följande.

I föreliggande arbete var det endast möjligt att detektera NO- och CO₂-avgången. Det skulle vara önskvärt att även andra gasföreningar kunde analyseras. Främst borde man kontrollera om andra kväveföreningar (tex NO₂, N₂O, N₂, NH₃) uppstår vid förbränningen eller förgasningen. I detta arbete jämfördes den totala NO-avgången med de kväveanalyser som Forssén et al. /11/ utförde på svartlutskokar. Analyser av svartlutskokar med olika metoder har visat sig ge mycket varierande resultat. Man kan därmed inte med säkerhet säga att allt kväve detekterades i detta arbete. Vilka kväveföreningar utgör de övriga i såfall av?

Flera experiment med förgasning bör utföras. Antalet undersökta lutar och förgasningsförhållanden, bör ytterligare utökas. Det skulle dessutom vara önskvärt att kolavgången vid förgasning kunde följas med. Detta sker lämpligast genom att följa med CO-avgången med en CO-analysator.

I detta arbete betraktades endast 5 olika lutar. De var till sin bakgrund och sammansättning relativt liknande. Experiment med flera lutar kan ge ytterligare förståelse för kväveavgången ur svartlutskoksen. Speciellt någon svartlut med högre kvävehalt och någon lut med avvikande S/Na-förhållande skulle vara av intresse.

Den experimentella delen där avgången av kvävet ur de oorganiska resterna betraktades, bör verifieras. Flere experiment bör utföras och olika lutar bör

undersökas. Man kunde vidare utföra analyser av kvävehalten i saltresterna efter koksförbränning och -förgasning, för att undersöka om kvävet kan hittas bland de oorganiska salterna. Det skulle ytterligare vara av högsta intresse att veta om koks-kvävet finns i de oorganiska föreningarna eller om kvävet binds till de oorganiska föreningarna under koks-förbränningen.

En viktig del av fortsatta studier utgörs av att redogöra för betydelsen av de framlagda teorierna för verkliga förhållanden i en sodapanna. Avgår allt koks-kväve i sodapanna eller endast delvis? Om koks-kvävet är bundet i oorganiska föreningar, frigörs det i en sodapanna? Är reaktionsförloppet så långsamt att saltresterna med kvävet hinner avlägsna sig ur sodapanna med smältrennan, före kvävet oxideras? Avgår kvävet då tex i smältrennan eller i behållaren för smältlösningen? Hurdana kväveföreningar avgår kvävet då som? Dessa frågor skulle delvis besvaras genom att analysera saltresterna ur smältrenna i en verklig sodapanna.

1. Hupa, M. *The chemical recovery cycle in pulp mills today and in future*. Förbränningskemiska forskargruppen, rapport 90-3, Åbo Akademi, Åbo, Finland, **1990**.
2. Hupa, M.; Boström, S.; Nermes, M. *Energiatuotannon kokonaispäästöt Suomessa*. KTM D:162, **1988**.
3. Aho, K.; Hupa, M.; Vakkilainen, E. *Fuel nitrogen release during black liquor pyrolysis: Laboratory measurements at different conditions*. Tappi Journal 77 (5), **1994**.
4. Aho, K.; Hupa, M.; Nikkanen, S. *Fuel nitrogen release during black liquor pyrolysis: Comparisons between different liquors*. Tappi Journal 77 (8), **1994**.
5. Vaistomaa, J. *Increasing the black liquor dry solids content, 30 years recovery boiler co-operation in Finland*, Finnish recovery boiler committee, Finland, **1994**.
6. *Lutförbränning (sulfat- och sulfat)*, lärobok, Sveriges Skogindustriförbund, Markaryd, Sverige, **1979**.
7. Frederick, W.J.; Hupa, M. *Single droplet burning behavior of pulping spent liquor*. Förbränningskemiska forskargruppen, rapport 90-2, Åbo Akademi, Åbo, Finland, **1990**.
8. Adams, T.N.; Frederick, W.J. *Kraft recovery boiler physical and chemical processes*. New York, American Paper Institute, **1988**.
9. Westerlund, T. *Anläggnings- och apparatteknik*, kurskompendie, Åbo Akademi, Åbo, Finland, **1990**.
10. Hupa, M.; Backman, R.; Boström, S. *Kattiloiden typen oksidien päästöt Suomessa*. KTM D:140, **1987**.

11. Forssén, M.; Hupa, M.; Pettersson, R.; Martin, D. *NO release during black liquor char combustion and gasification*. Föredrag vid 1995 International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada. I tryck.
12. Niemelä, K. *Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor*. Doktorsarbete, Helsingfors universitet, Helsingfors, Finland, **1990**.
13. Martin, D.M.; Malcom, E.W.; Hupa, M. *The effect of fuel composition on nitrogen release during black liquor pyrolysis*. Föredrag vid Combustion Institute (Local meeting), Clearwater Beach, FL, USA, **1994**.
14. Nichols, K.M.; Thompson, L.M.; Veverka, P.J.; Empie, H.J.; Lien, S.J. *Relative importance of fuel-NO_x in black liquor combustion*. IPST report on projects 3670 and 3605-1, Atlanta, **1992**.
15. Hupa, M.; Solin, P.; Hyöty, P. *Combustion behaviour of black liquor droplets*. Journal of Pulp & Paper Science, 13 (2), **1987**.
16. Grace, T.M.; Cameron, J.H.; Clay, D.T.; *Role of the sulfate-sulfide cycle in char burning: experimental results and implications*. Tappi Journal, 69 (10), **1986**.
17. Iisa, K. *Rikki- ja typpiyhdisteiden muodostuminen poltossa*. Förbränningskemiska forskargruppen, rapport 91-3, Åbo Akademi, Åbo, Finland, **1991**.
18. Kilpinen, P. *Kinetic modelling of gas phase nitrogen chemistry in combustion*. Doktorsarbete, Förbränningskemiska forskargruppen, Åbo Akademi, Åbo, Finland, **1990**.
19. Wu, S.L. ; Iisa, K.; *Kinetics of NO reduction by black liquor char*. Poster vid 25th International Combustion Institute Meeting, Irvine, CA, USA, **1994**.

20. Sricharoenchaikul, V.; Jivakanun, N.; Reis, V.; Carangal, A.; Sinquefield, K.; Iisa, K.; Frederick, W.J. *Measurements of pyrolysis products from black liquor using the laminar entrained flow reactor*. Poster vid 25th International Combustion Institute Meeting, Irvine, CA, USA, **1994**.
21. Nichols, K.M.; Lien, S.J. *Formation of fuel NO_x during black liquor combustion*. Tappi Journal, 76 (3), **1993**.
22. Martin, D. *The evolution of fuel nitrogen during black liquor pyrolysis*. IPST progress report six on project A490, Atlanta, **1993**.
23. Martin, D. Personligt meddelande. Åbo, Finland, **1993**.
24. Frederick, W.J.; Hupa, M. *Combustion properties of black liquors*. Förbränningskemiska forskargruppen, report 93-3, Åbo Akademi, Åbo, Finland, **1993**.
25. Hupa, M.; Söderhjelm, L. Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet. Loppuraportti Suomen Soodakattilayhdistykselle, Finland, **1994**.

Bilaga 1

Härledning av formel för beräkning av totala NO-avgången

Normalisering av droppstorleken:

$$\text{Korrektionsfaktor} = \frac{40 \text{ mg}}{\text{droppens massa (mg)}}$$

$$\text{Korrigerat NO (ppm)} = \text{korrektionsfaktorn} \times \text{detekterat NO (ppm)}$$

Beräkning av totala NO-avgången:

$$\text{Totala NO (ppm)} = \int_0^t \text{NO (ppm)}$$

$$\text{Totala NO (ppm)} = \frac{n_{\text{NO,TOT}}}{n_{\text{TOT}}} \times 10^6$$

$$n_{\text{NO,TOT}} = \frac{\text{totala NO (ppm)}}{10^6} \times n_{\text{TOT}}$$

$$n_{\text{NO,TOT}} = \frac{\int_0^t \text{NO (ppm)}}{10^6} \times n_{\text{TOT}}$$

Idealgas lagen ger vidare:

$$n_{\text{TOT}} = \frac{P \times V}{R \times T}$$

$$n_{\text{NO,TOT}} = \frac{\int_0^t \text{NO (ppm)} \times P \times V}{10^6 \times R \times T}$$

$$n_{\text{NO}} = \frac{m_{\text{N}}}{M_{\text{N}}}$$

$$m_N = n_{NO} \times M_N$$

$$m_{N,TOT} = \frac{\int_0^t NO \text{ (ppm)} \times P \times V}{10^6 \times R \times T} \times M_N$$

Svaret i mg N/100g TSL ges då av:

$$\text{mg N / 100g TSL} = \frac{m_{N,TOT}}{40 \times \text{torrhalt}}$$

där

P = trycket

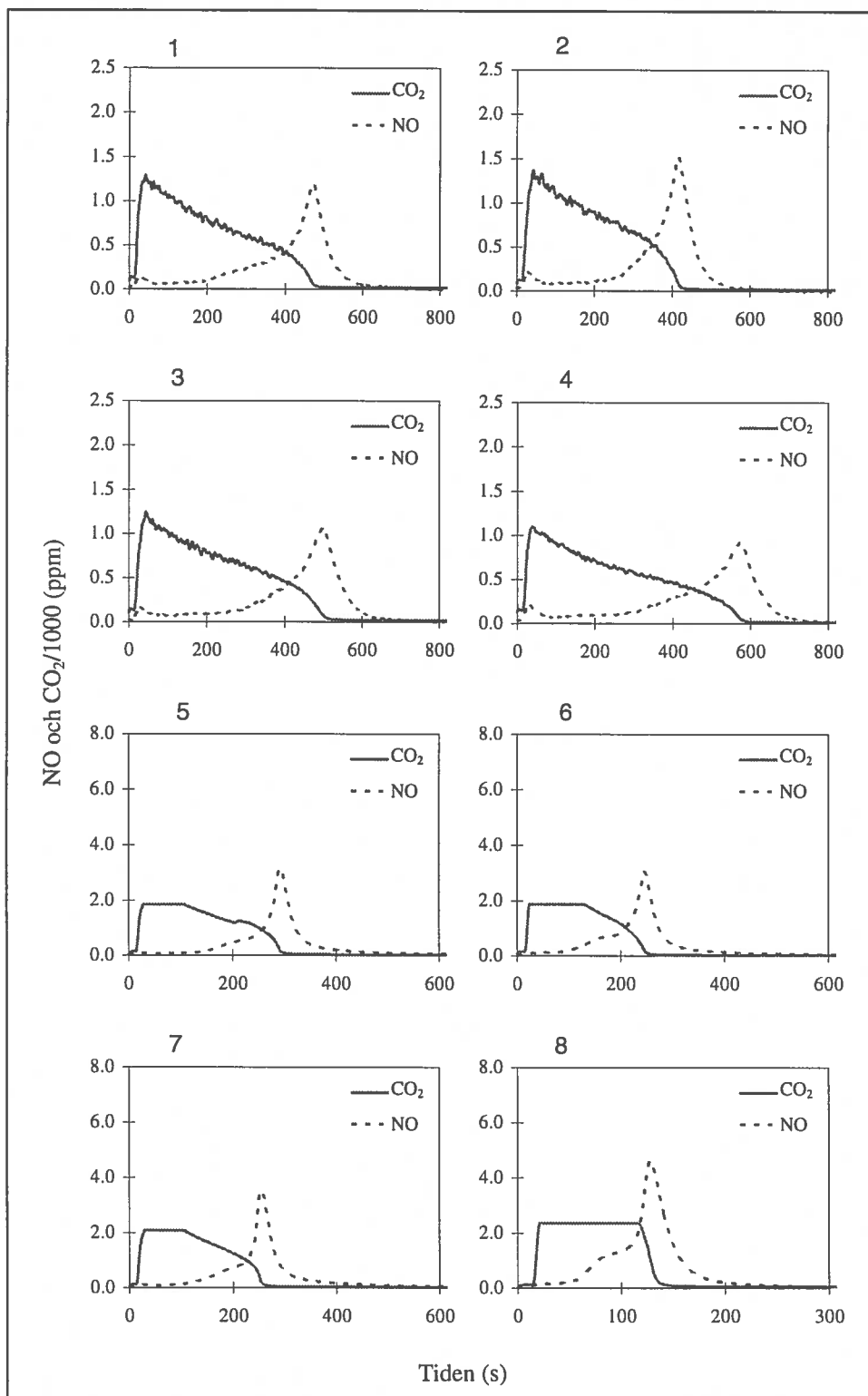
V = volymströmmen

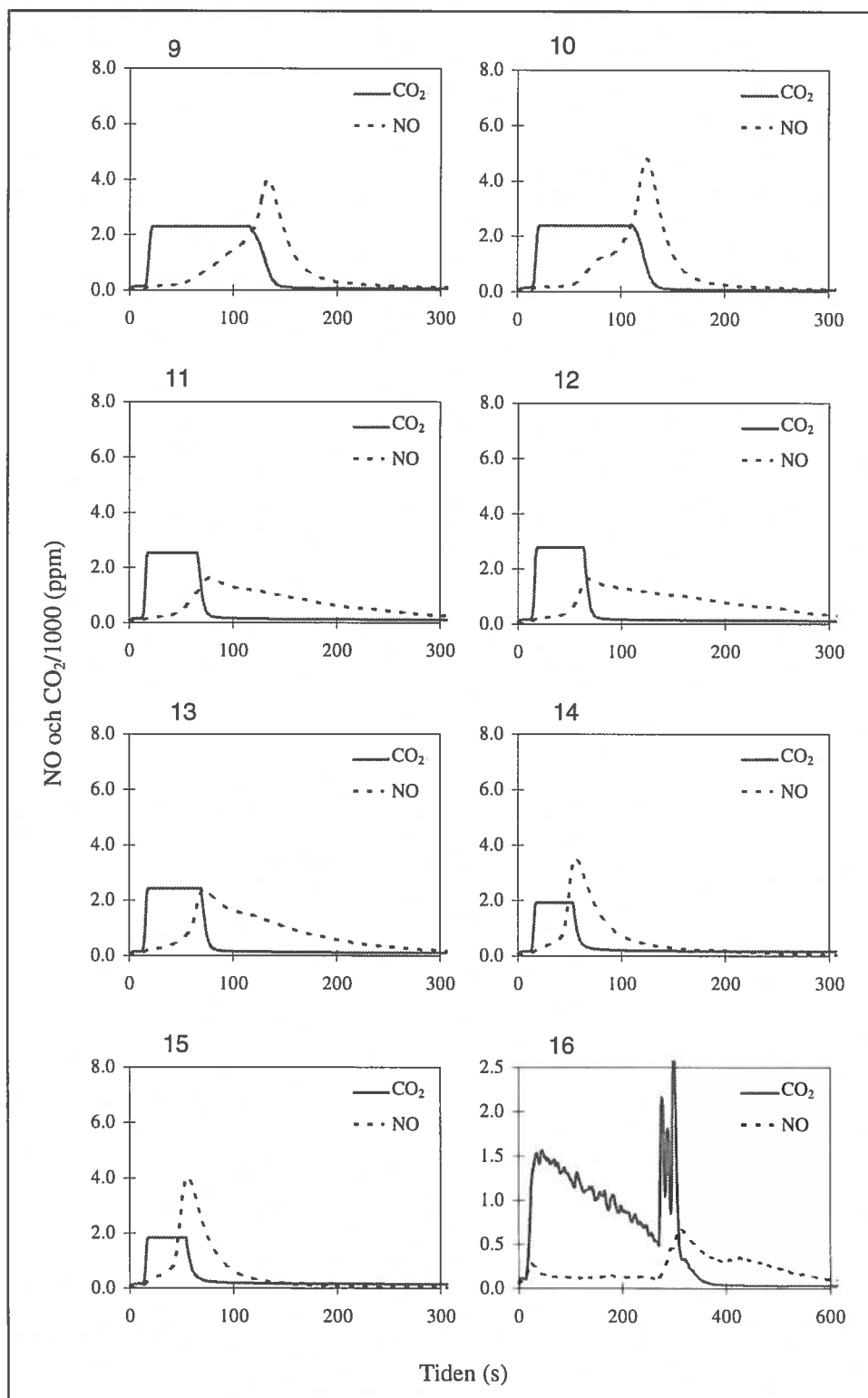
R = gaskonstanten

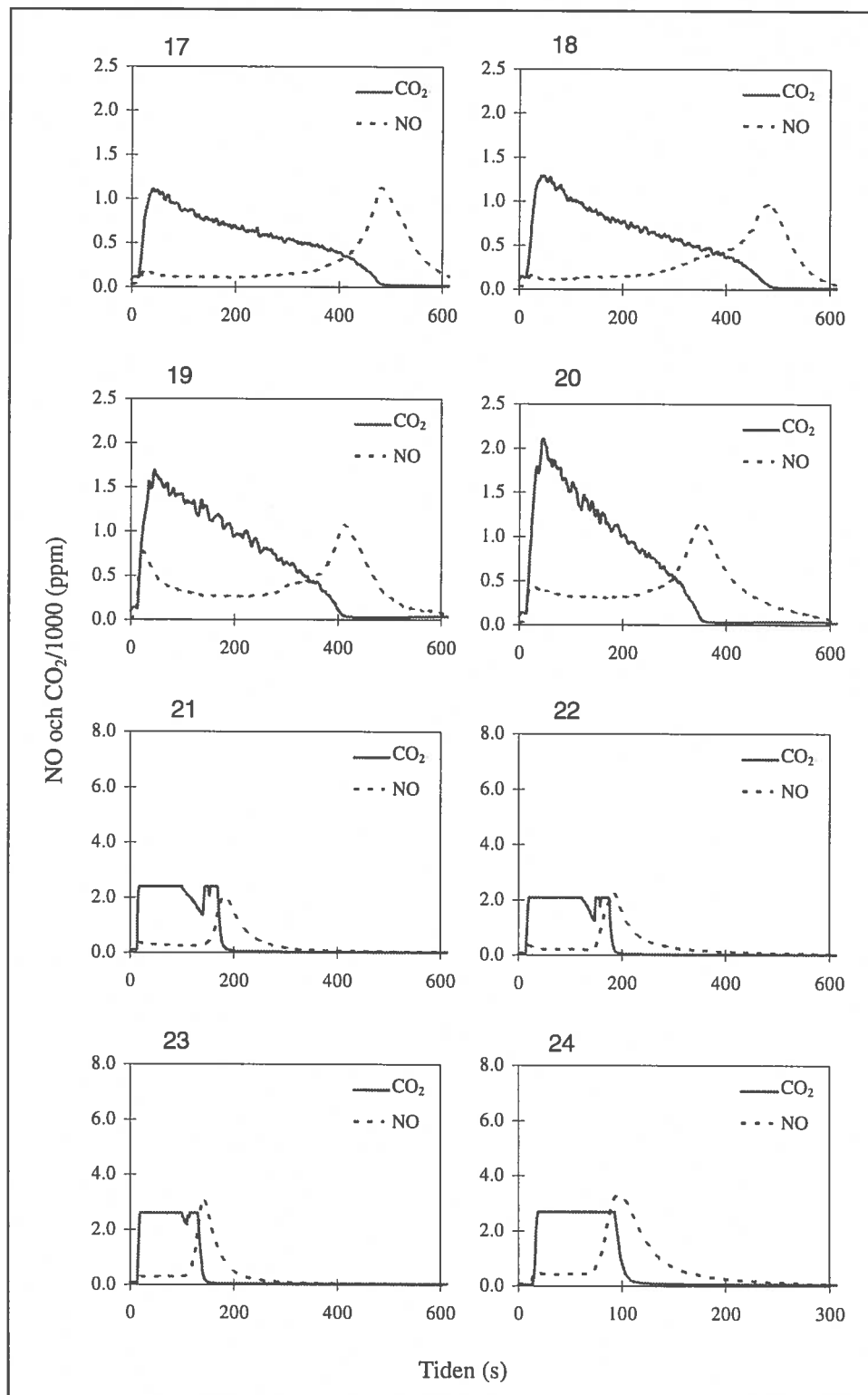
T = temperaturen

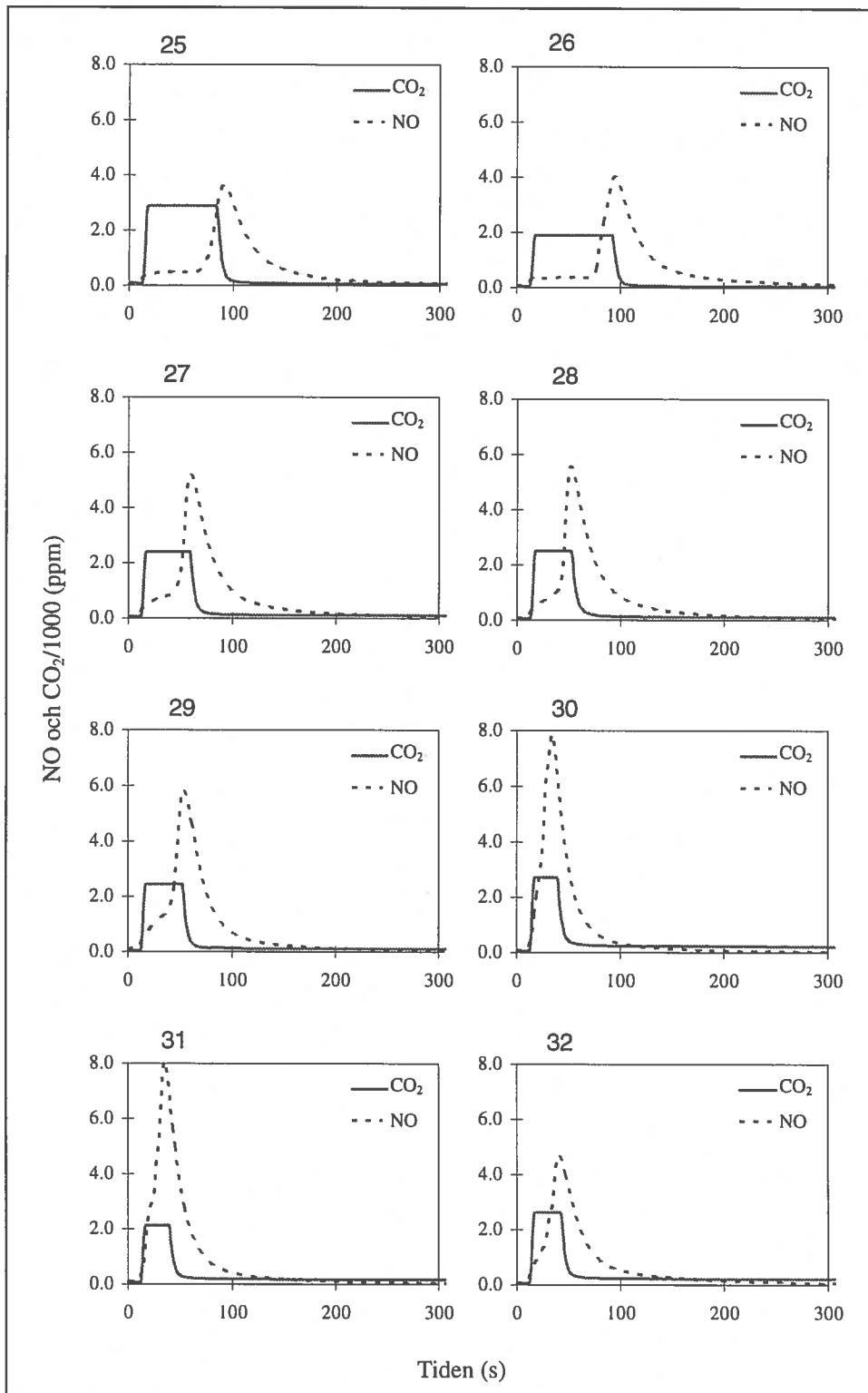
M = molära massan

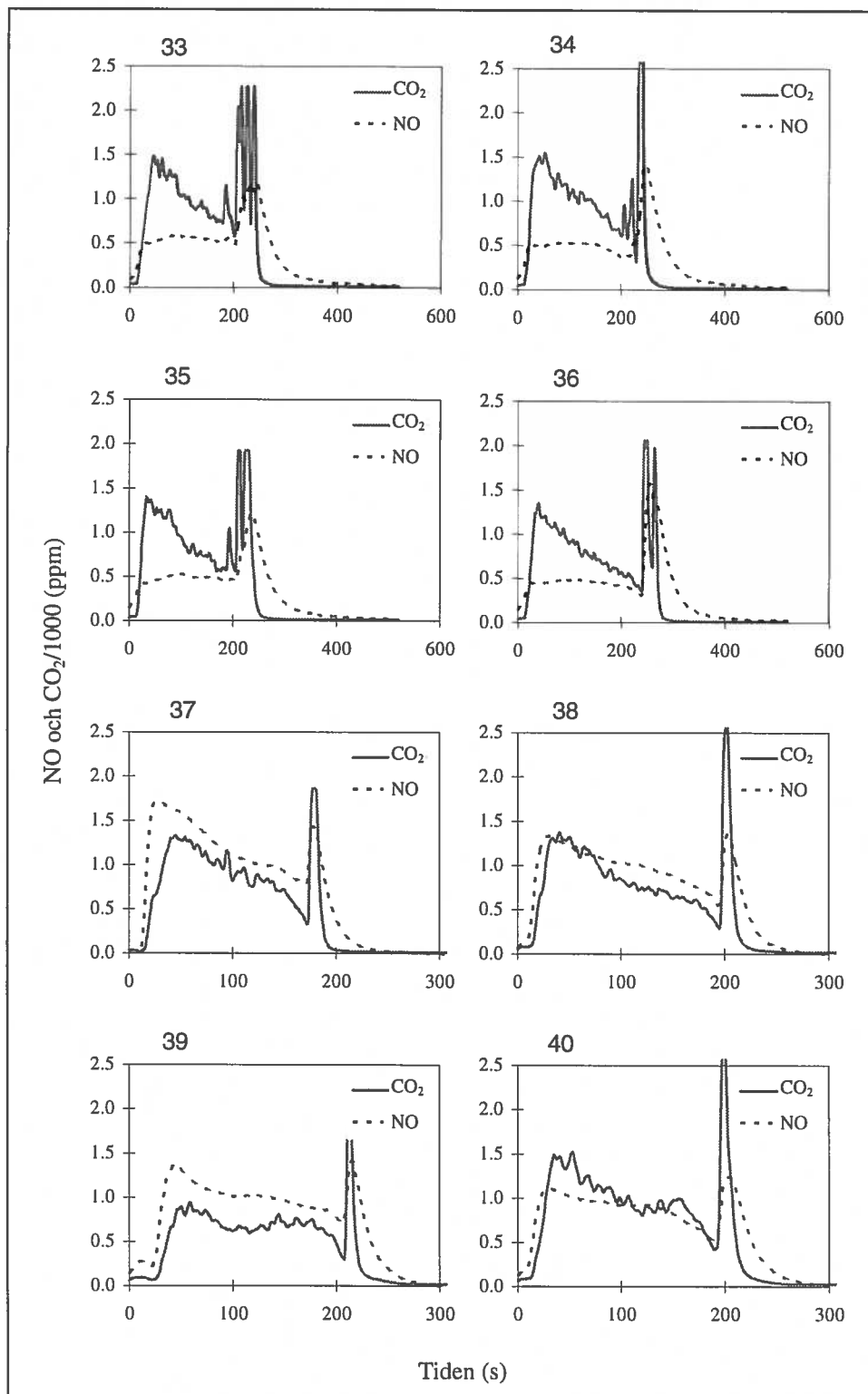
Bilaga 2

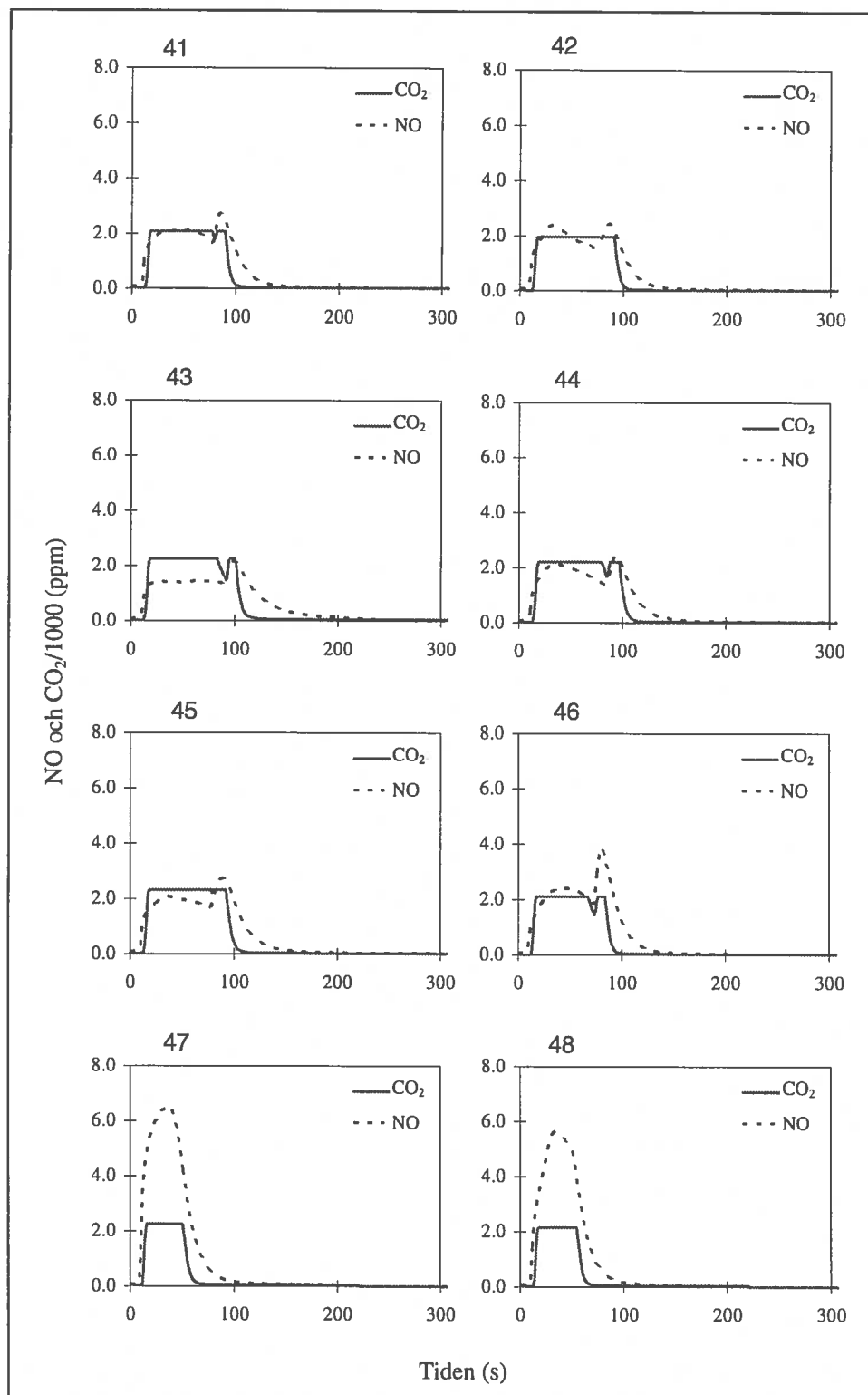


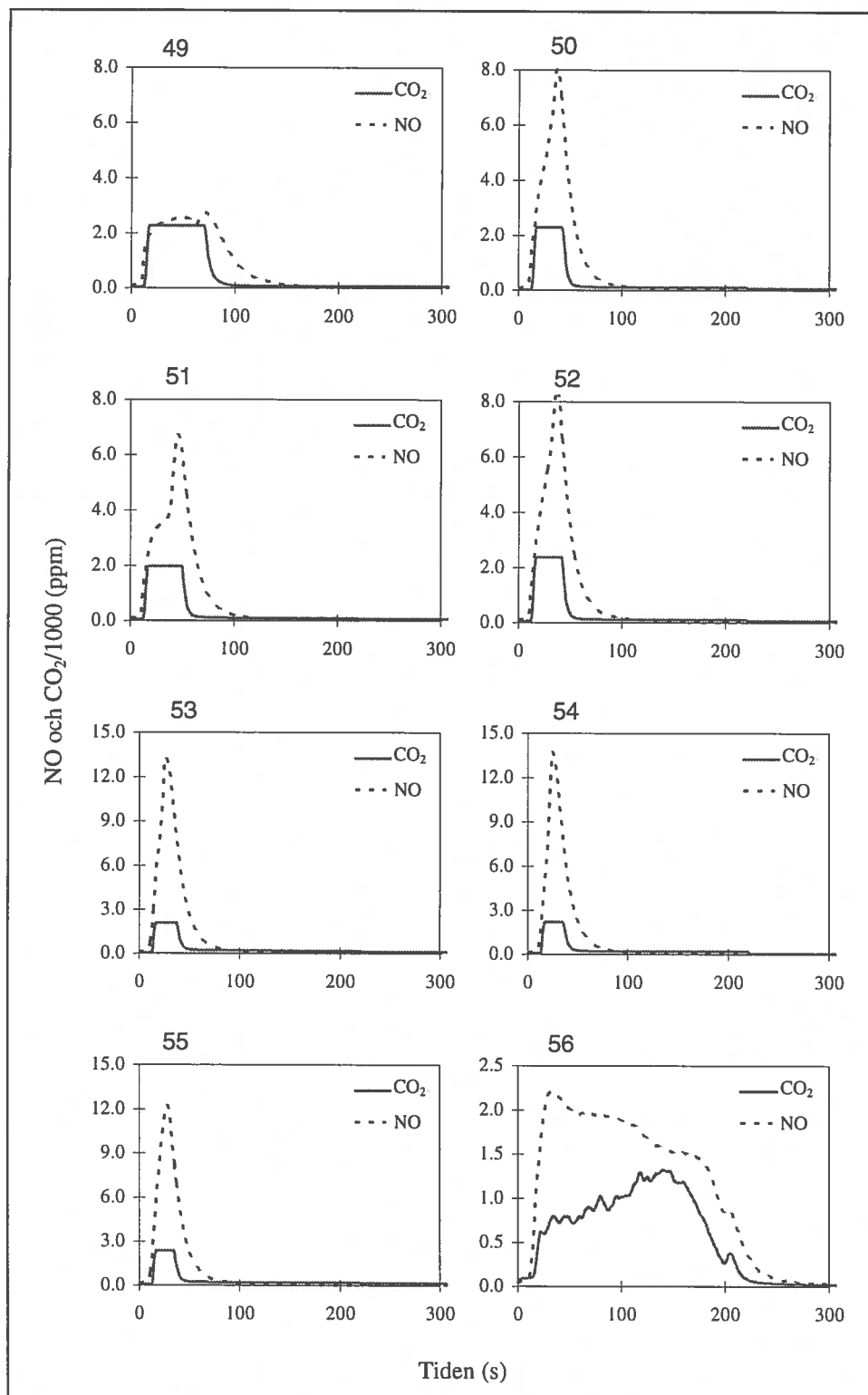


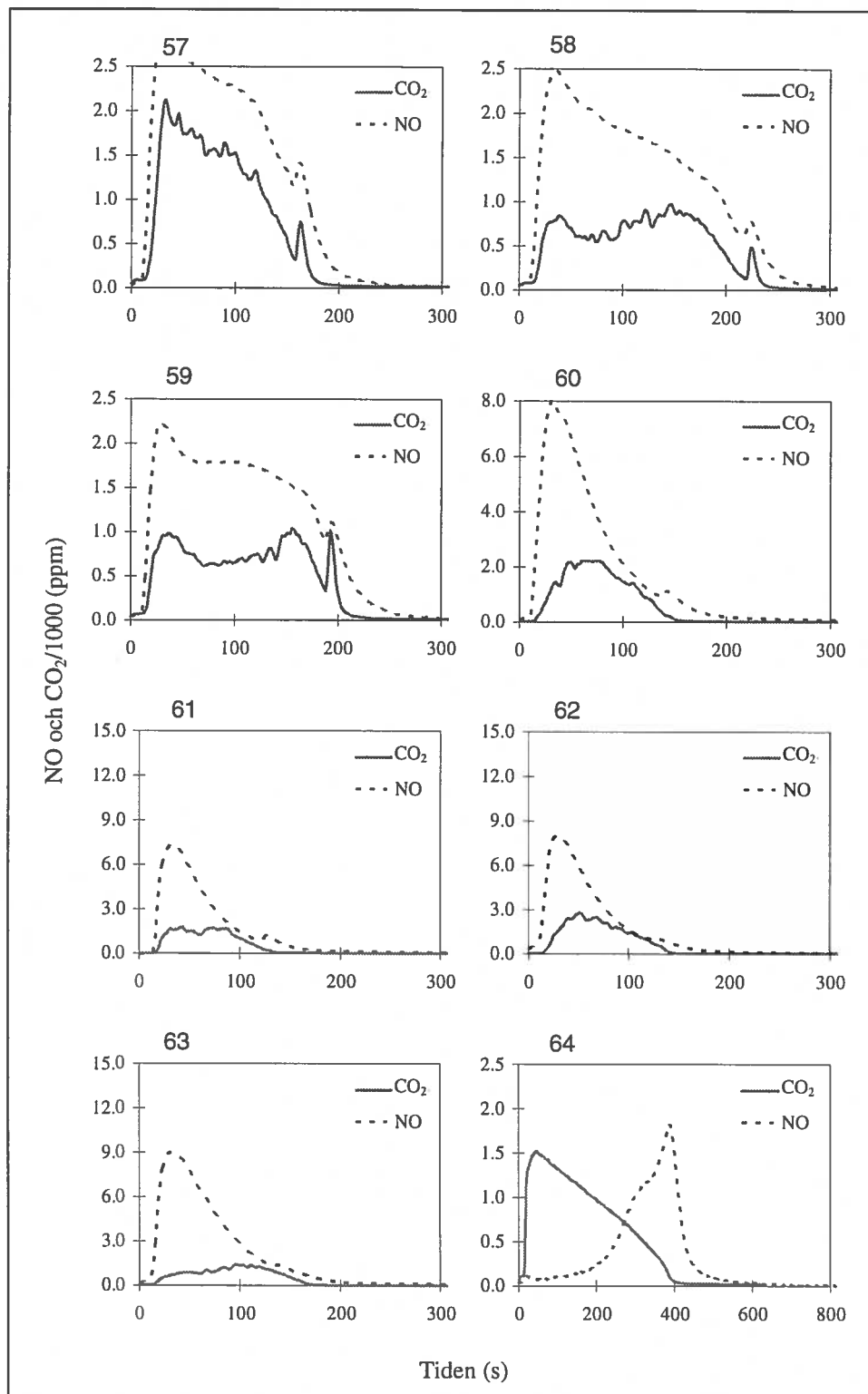


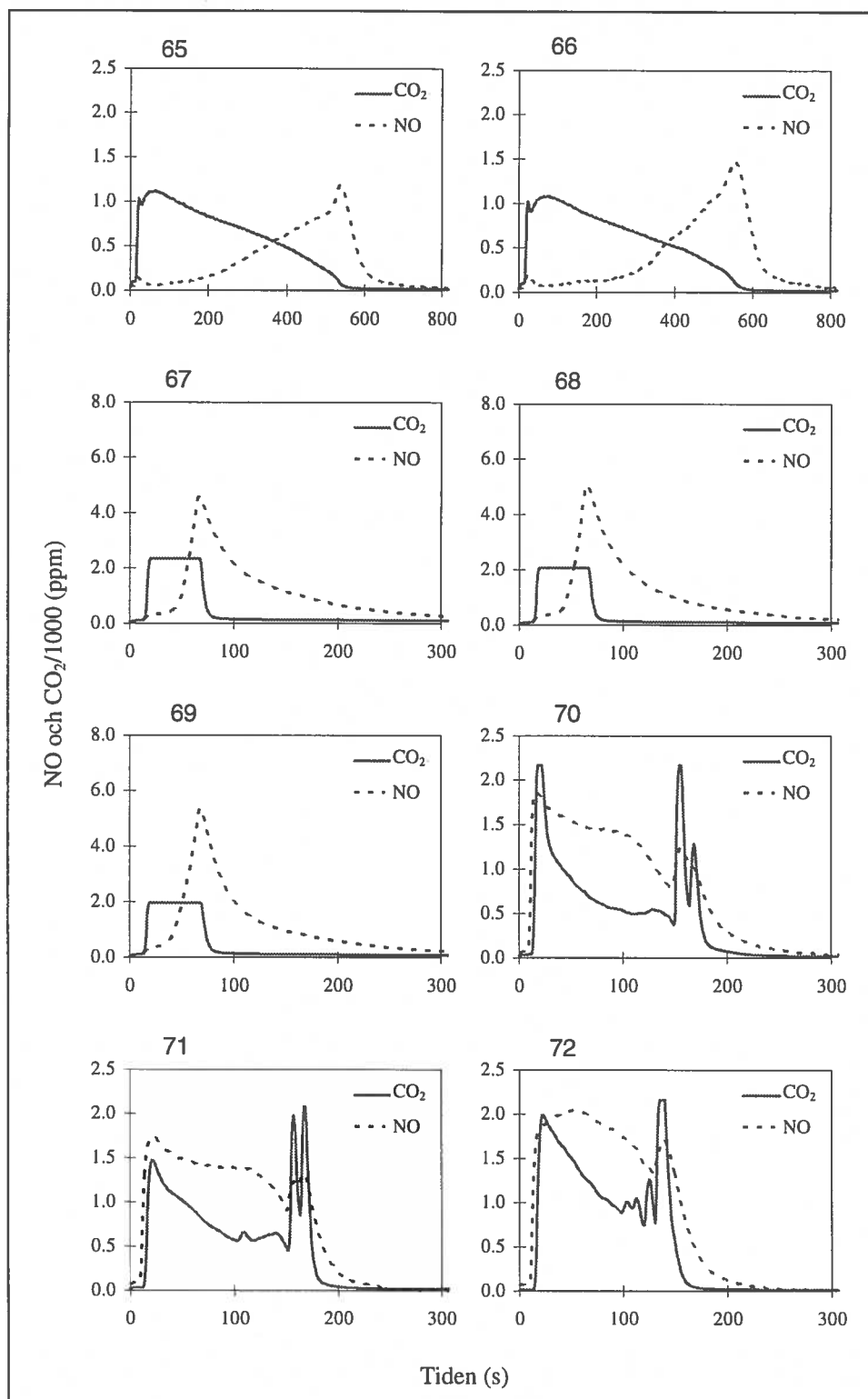


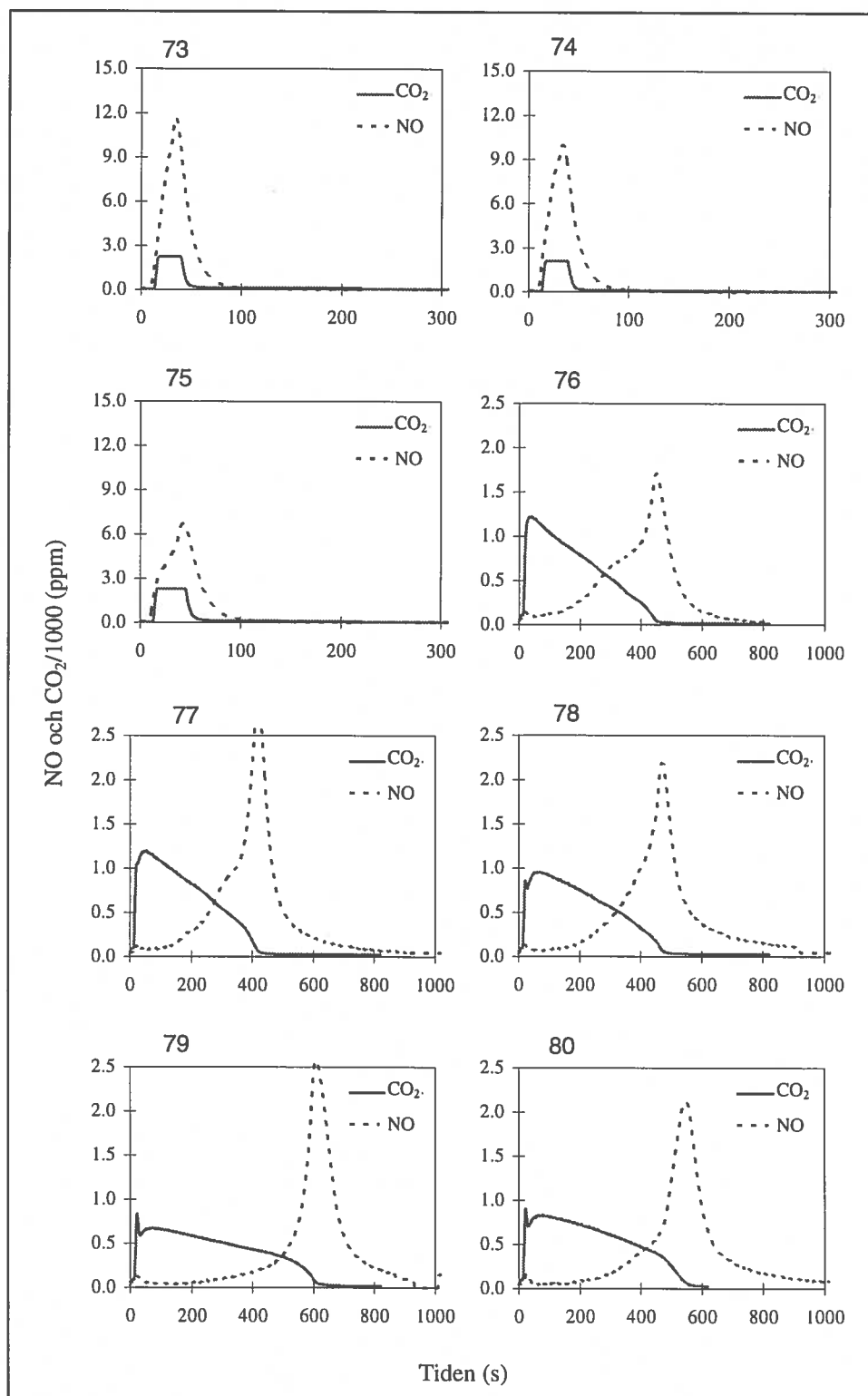


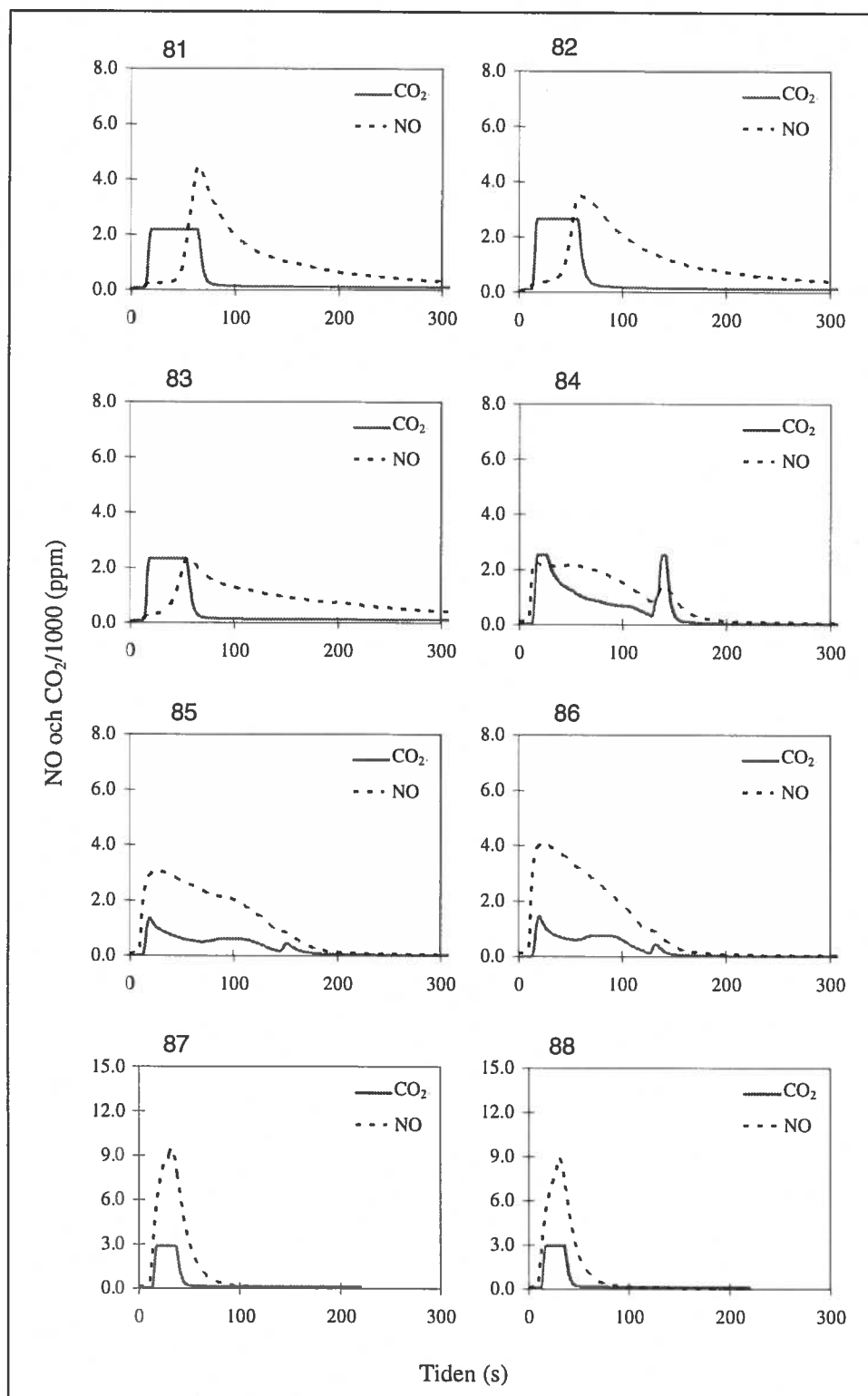


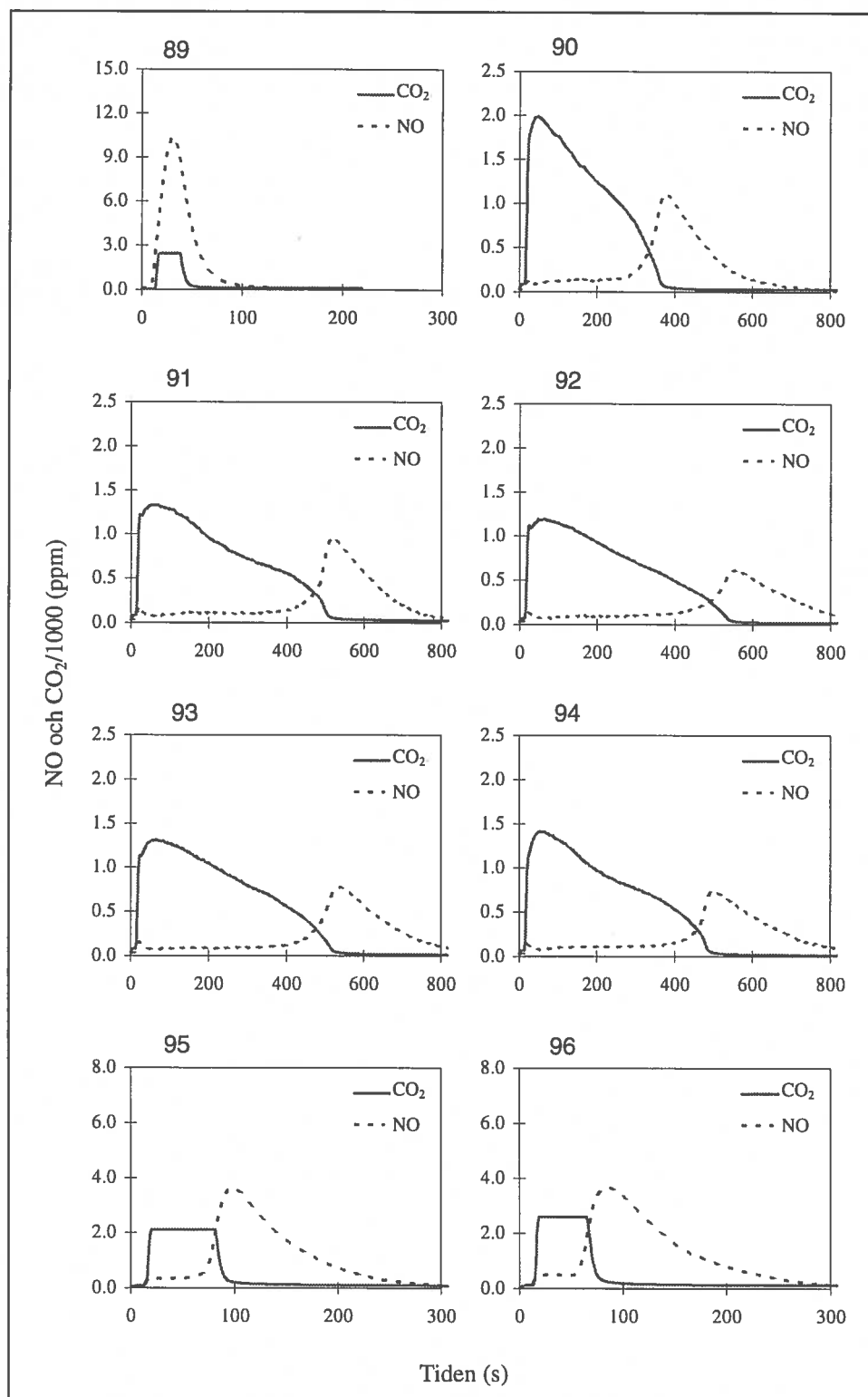


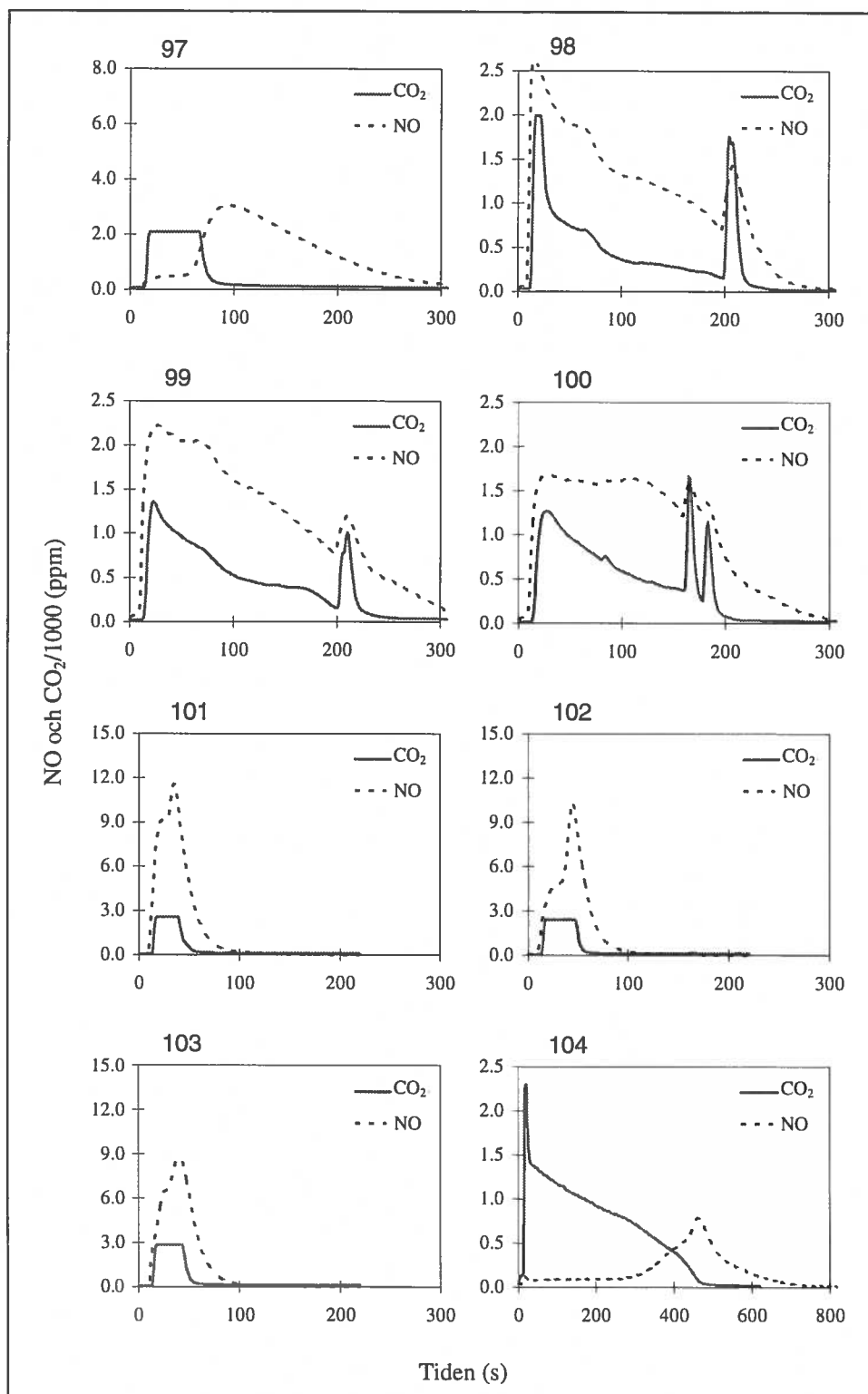


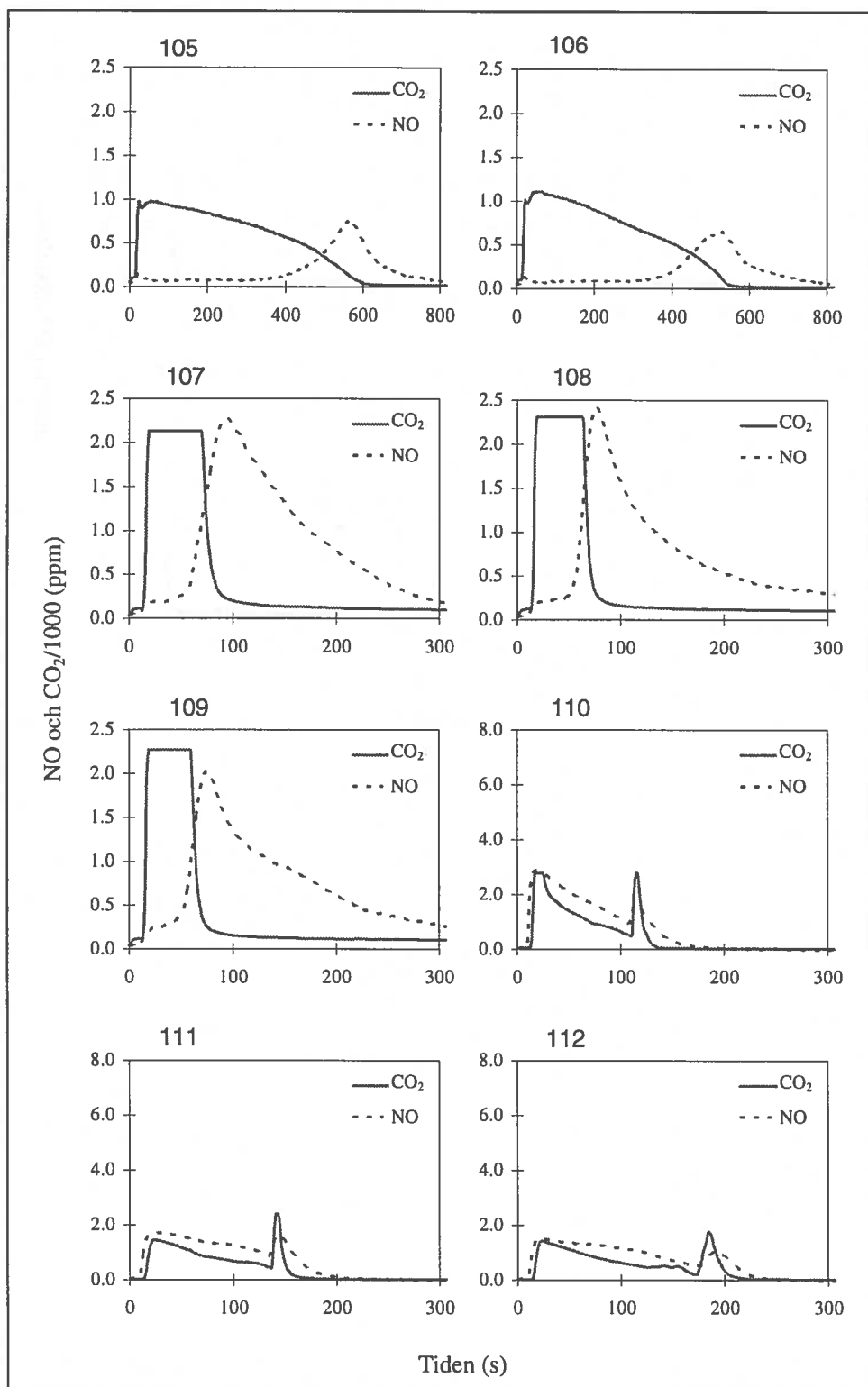












Bilaga 3

Nr	Lut nr.	Temp. (°C)	O ₂ -halt (%)	Massa (mg)	Total NO-avgång (mg N/100g TSL)	Kod
1	1	700	1.19	41.1	9.03	01090801
2	1	700	1.05	32.5	9.54	01090802
3	1	700	0.95	33.5	9.03	01090803
4	1	700	0.95	44.0	9.63	01090804
5	1	700	2.46	49.0	12.54	01091301
6	1	700	2.57	48.3	13.08	01091302
7	1	700	2.46	43.5	13.43	01091303
8	1	700	5.03	38.3	11.36	01091304
9	1	700	4.94	39.6	12.25	01091305
10	1	700	5.12	38.1	13.00	01091306
11	1	700	10.10	35.8	11.82	01091601
12	1	700	9.92	32.7	13.52	01091602
13	1	700	10.04	37.3	12.90	01091603
14	1	700	21.00	47.2	8.60	01091604
15	1	700	21.00	49.2	8.09	01091605
16	1	750	1.10	32.2	7.43	01090901
17	1	750	1.01	42.1	9.51	01090904
18	1	750	0.99	37.0	9.70	01090905
19	1	800	1.08	35.2	12.65	01090602
20	1	800	1.16	42.0	12.48	01090603
21	1	800	2.62	37.8	9.40	01091611
22	1	800	2.68	43.4	10.75	01091612
23	1	800	2.73	34.7	10.28	01091613

Nr	Lut nr.	Temp. (°C)	O ₂ -halt (%)	Massa (mg)	Total NO-avgång (mg N/100g TSL)	Kod
24	1	800	5.21	33.6	10.48	01091614
25	1	800	5.13	31.4	10.14	01091615
26	1	800	5.13	47.7	10.92	01091616
27	1	800	10.04	37.6	11.39	01091621
28	1	800	10.10	36.3	11.72	01091622
29	1	800	9.59	37.0	11.76	01091623
30	1	800	21.00	33.3	12.13	01091624
31	1	800	21.00	42.6	13.32	01091625
32	1	800	21.00	34.4	10.08	01091626
33	1	850	1.02	39.9	9.77	01090911
34	1	850	1.02	35.0	9.36	01090912
35	1	850	1.02	47.2	8.70	01090913
36	1	850	1.04	44.0	9.34	01090914
37	1	900	1.07	48.6	11.36	01090701
38	1	900	0.96	35.5	10.83	01090702
39	1	900	0.92	32.1	11.24	01090703
40	1	900	1.08	31.4	10.60	01090704
41	1	900	2.57	43.5	11.58	01092201
42	1	900	2.53	46.1	11.63	01092202
43	1	900	2.62	40.1	10.89	01092203
44	1	900	2.42	41.1	11.76	01092204
45	1	900	2.55	39.2	11.84	01092205
46	1	900	2.50	43.2	12.49	01092206

Nr	Lut nr.	Temp. (°C)	O ₂ -halt (%)	Massa (mg)	Total NO-avgång (mg N/100g TSL)	Kod
47	1	900	5.21	40.1	16.27	01092211
48	1	900	5.13	42.1	14.01	01092212
49	1	900	5.13	39.7	11.90	01092213
50	1	900	10.33	39.4	13.46	01092214
51	1	900	10.10	45.9	13.32	01092215
52	1	900	10.28	38.0	13.98	01092216
53	1	900	21.00	42.9	18.44	01092231
54	1	900	21.00	40.7	17.27	01092232
55	1	900	21.00	38.0	16.37	01092233
56	1	950	1.01	37.6	17.34	01091201
57	1	950	0.98	32.6	17.74	01091202
58	1	950	0.95	47.6	18.15	01091203
59	1	950	1.09	47.5	16.40	01091204
60	1	1000	1.08	40.9	28.23	01090711
61	1	1000	1.09	45.7	22.75	01090712
62	1	1000	1.04	32.3	26.08	01090713
63	1	1000	1.01	50.0	34.65	01090714
64	2	700	1.23	33.9	14.81	02092801
65	2	700	1.13	47.9	14.24	02092802
66	2	700	1.04	34.7	15.99	02092803
67	2	700	10.04	38.8	19.32	02092804
68	2	700	9.81	44.1	19.23	02092805
69	2	700	9.81	46.5	19.66	02092806

Nr	Lut nr.	Temp. (°C)	O ₂ -halt (%)	Massa (mg)	Total NO-avgång (mg N/100g TSL)	Kod
70	2	900	1.06	41.9	12.90	02092811
71	2	900	1.06	33.5	12.39	02092812
72	2	900	1.08	42.0	13.49	02092813
73	2	900	10.41	40.1	16.68	02092814
74	2	900	10.28	43.5	15.58	02092815
75	2	900	9.59	39.6	14.07	02092816
76	10	700	0.98	46.5	17.39	10093001
77	10	700	1.10	40.7	23.33	10093002
78	10	700	1.03	41.7	23.20	10093003
79	10	700	0.99	48.6	21.98	10101101
80	10	700	1.01	39.2	20.93	10101102
81	10	700	10.33	41.4	20.69	10093004
82	10	700	9.81	34.2	23.12	10093005
83	10	700	10.04	38.8	19.60	10093006
84	10	900	1.01	35.8	14.68	10093011
85	10	900	0.95	36.6	18.89	10093012
86	10	900	1.10	39.9	20.27	10093013
87	10	900	9.99	31.5	16.88	10093014
88	10	900	10.12	30.6	14.42	10093015
89	10	900	10.50	37.2	18.20	10093016
90	11	700	0.98	44.3	11.25	11100501
91	11	700	1.15	36.9	11.18	11100502
92	11	700	1.03	45.2	10.04	11100503
93	11	700	1.14	48.1	10.64	11101101
94	11	700	1.12	47.9	11.06	11101102

Nr	Lut nr.	Temp. (°C)	O ₂ -halt (%)	Massa (mg)	Total NO-avgång (mg N/100g TSL)	Kod
95	11	700	10.04	43.1	17.40	11100510
96	11	700	10.10	35.1	20.41	11100511
97	11	700	9.77	43.5	21.36	11100512
98	11	900	0.93	45.6	18.05	11101001
99	11	900	1.04	34.4	19.30	11101002
100	11	900	1.14	47.4	16.63	11101003
101	11	900	10.17	35.4	20.67	11101011
102	11	900	10.17	37.4	17.58	11101012
103	11	900	9.81	32.0	18.43	11101013
104	12	700	1.03	39.5	8.20	12100501
105	12	700	1.03	41.3	8.34	12100502
106	12	700	0.99	40.0	8.61	12100503
107	12	700	10.22	42.5	14.31	12101001
108	12	700	9.76	39.2	14.25	12101002
109	12	700	9.92	39.9	13.56	12101003
110	12	900	1.14	32.5	12.40	12101011
111	12	900	1.14	37.8	11.58	12101012
112	12	900	1.12	39.0	11.47	12101013
113	12	900	9.93	45.1	9.63	12101021
114	12	900	9.93	35.4	13.51	12101022
115	12	900	9.93	45.6	13.40	12101023