

LIEKKI 2 projektin 501

Typpikemia mustalipeän poltossa

loppuraportti

Suomen Soodakattilayhdistys ry:lle

Mikael Forssén ja Mikko Hupa

Åbo Akademi

Turku, marraskuu 1995

Esipuhe

Tämä raportti on projektin "Nitrogen Chemistry in Black Liquor Combustion" (Typpikemia mustalipeän poltossa) loppuraportti.

Projekti alkoi keväällä 1993 ja päättyi kesällä 1995. Työ suoritettiin pääosin Åbo Akademiassa ja sen vastaavana johtajana oli Mikko Hupa. Projektipäällikkönä toimi Mikael Forssén.

Työn toteuttamiseen osallistui useita henkilöitä. Timo Uusikartano vastasi lipeänäytteitten keräämisestä ja säilytyksestä, laboratoriotöissä avustivat Kirsi Laaksonen, Pia Ylhä, Elina Helttula ja Kamal Chowdhury. Denise Martin osallistui analyysijärjestelyjen suunnitteluun ja rakentamiseen. Denise oli Turussa neljän kuukauden opintovierailulla the Institute of Paper Science and Technology tutkimuskeskuksesta Atlantasta Georgiasta. Myös Kaisa Aho A. Ahlström Osakeyhtiöstä oli apuna kehitettäessä ammoniakkimittausjärjestelmää. Pia Kilpinen teki kineettiset mallituslaskelmat pyrolytikaasujen ammoniakin hapettumiselle. Ron Zevenhoven osallistui koksinpolttokokeitten tulosten mallitustyöhön.

Kaksi osaa projektin töistä tehtiin diplomitöiden puitteissa. Ralf Petterssonin diplomityö "Avgång av bränslekväve vid förbränning av svartlutdroppar" käsitteli koksen polton typpikemiaa ja Peter Hellströmin työssä "Avgång av bränslekväve vid oxidering av svartlutskoks" keskityttiin lipeävertailuihin.

Projekti oli osaprojekti numero 501 kansallisessa Poltto- ja kaasutustekniikan tutkimusohjelmassa LIEKKI 2. LIEKKI-ohjelmassa projekti kuului seurantaryhmään 5, jonka puheenjohtajana toimi Kauko Janka Tampella Power Oy:stä.

Työ sai rahoitusta ja tukea myös Soodakattilayhdistys ry:ltä, A. Ahlström Osakeyhtiöltä sekä Tampella Power Oy:ltä. Soodakattilayhdistyksen puolesta työtä valvoi yhdistyksen ympäristötyöryhmä, jonka puheenjohtajana toimi aluksi Pauli Harila ja myöhemmin Vesa Maso ja Sauli Purho. Ahlströmin puolesta työtä valvoi Esa Vakkilainen, Tampellan puolesta Kauko Janka.

Kiitämme kaikkia mukana olleita hienosta yhteistyöstä tässä erinomaisen hyvin onnistuneessa, mittavassa projektissa ja kaikkia osallistujia rakentavista kommentistaan ja tuestaan.

Sisällysluettelo

Esipuhe	1
Sisällysluettelo	2
Kuvat	4
Taulukot	6
1. Johdanto.....	7
2. Tausta	9
2.1 Mustalipeän palamisen vaiheet	9
2.2 Mustalipeän tyyppi.....	10
3. Lipeänäytteet ja typpianalyysit	13
3.1 Lipeät.....	13
3.1.1 Näytteiden valinta	13
3.2 Analyysit	15
3.2.1 Tehdyt analyysit	15
3.2.2 Tutkitut polttotekniset ominaisuudet.....	16
3.2.3 Mustalipeätyypen analyysimenetelmät	17
4. Mustalipeätyypen vapautumiskokeet	19
4.1 Koejärjestely	19
4.1.1 Laitteisto.....	19
4.1.2 Kokeiden suoritus.....	21
4.1.3 Kaasuanalysaattorit.....	21
4.1.4 Typpioksidianalysaattorin kalibrointi	21
4.1.5 Typpioksidin ja ammoniakkin analysointi pyrolyysikaasuista.....	22
4.2 Typen jakautuminen pyrolyysissä.....	22
4.2.1 Kokeiden suoritus.....	22
4.2.2 Tulokset.....	24
4.3 Typpioksidin muodostus koksen poltossa.....	24
4.3.1 Kokeiden suoritus.....	24
4.3.2 Kokeiden toistettavuus	25
4.3.3 Lämpötilan vaikutus	25

4.3.4 Happipitoisuuden vaikutus	26
4.3.5 Muodostuneen typpioksidin kokonaismäärä	27
4.3.6 Eri lipeiden typpioksidin muodostuskäyrät koksen poltossa	28
4.3.7 Typen muoto koksen poltossa.....	28
4.4 Typpioksidin muodostuminen koksen kaasutuksessa	31
4.4.1 Kokeiden suoritus.....	31
4.4.2 Kokeiden toistettavuus	31
4.4.3 Hiilidioksidipitoisuuden vaikutus	32
4.4.4 Lämpötilan vaikutus	34
4.4.5 Muodostuneen typpioksidin kokonaismäärä	36
4.4.6 Eri lipeiden typpioksidin muodostuminen.....	37
4.5 Typpioksidin muodostuminen sulanäytteestä	38
5. Lipeiden välinen vertailu	40
5.1 Lipeiden kokonaistyyppi	40
5.2 Koksijäännöksen tyyppi	41
5.3 Koksen poltossa muodostuva typpioksidi	43
5.4 Koksen kaasutuksessa muodostuva typpioksidi	44
5.5 Mustalipeän NO _x -muodostumistaipumus - uusi testimenetelmä.....	46
5.5.1 Kokeiden suoritus.....	46
5.5.2 NO _x -muodostumistaipumus	46
5.6 Kokeiden väliset korrelaatiot.....	48
6. Vapautuneen pyrolyysityypen muuntuminen - kineettinen mallitus.....	49
6.1 Kineettinen mallitusmenetelmä	49
6.2 Mallituslaskelmien tulokset	51
7. Yhteenveto ja jatkotutkimukset	55
Lähdeluettelo	57

Liite I Referaattisivu Ralf Petterssonin diplomityöstä (ruotsi).

Liite II Referaattisivu Peter Hellströmin diplomityöstä (ruotsi).

Liite III Kuvat NO, CO ja CO₂ muodostuksesta koksen poltossa, käytetyille lipeille.

Liite IV. Kuvat NO ja CO muodostuksesta koksen kaasutuksessa, käytetyille lipeille.

Kuvat

Kuva 2-1 Mustalipeän palamisen vaiheet.....	9
Kuva 3-1 Testattujen typpianalyysien vertailu.....	18
Kuva 4-1 Yksittäispisarauuni.....	19
Kuva 4-2 Typen jakautuminen pyrolyysikokeissa: typen määrä koksissa, (N_{KOKSI}), reaktiivisena typpinä (N_{FIX}) sekä elementäärityppinä (N_2). Ylhäällä lipeä 1 ja alhaalla lipeä 11.....	23
Kuva 4-3 Typpioksidimittauksen toistettavuus.	24
Kuva 4-4 Koksin poltto 700-1000°C, 1% O_2	25
Kuva 4-5 Koksin poltto, 700°C, 1-21% O_2	26
Kuva 4-6 Muodostuneen typpioksidin määrä koksin poltossa.....	27
Kuva 4-7 Koksin poltto lipeille 1, 4, 5 ja 15.	28
Kuva 4-8 Koksin poltto ja sitä seuraavan sulajäännöksen hapettaminen, 800°C. Koeolosuhteet; A: 5% O_2 + 95% N_2 , B: 100% N_2 , C: 5% O_2 + 95% N_2 ...	29
Kuva 4-9 Koksipesun vaikutus typpioksidin muodostumiseen.	30
Kuva 4-10 Koksin kaasutus ja kaasutusjäännöksen hapetus.....	32
Kuva 4-11 Hiilidioksidipitoisuuden vaikutus typpioksidin muodostumiseen koksin kaasutuksessa. Kuvien yläreunan musta ja valkoinen alue näyttää kaasutusosan ja hapetusosan keston.....	33
Kuva 4-12 Lämpötilan vaikutus typpioksidin muodostumiseen koksin kaasutuksessa. Kuvien yläreunan musta alue kuvaa kaasutusta (20% CO_2) ja valkoinen alue jäännöksen hapetuksen (5% O_2)	34
Kuva 4-13 Lämpötilan noston aikainen kaasutus. A: 20% CO_2 , lämpötila 750°C, B: 20% CO_2 , lämpötilan nosto 750-900°C, C: 5% O_2 , lämpötila 900°C. .	35
Kuva 4-14 Typen jakautuminen koksin kaasutuksessa ja sulajäännöksen hapetuksessa.....	36
Kuva 4-15 Lipeiden 2, 4, 5 ja 6 typpioksidin muodostus koksin kaasutuksessa. Kuvien yläreunan musta alue kuvaa kaasutusta (20% CO_2) ja valkoinen alue jäännöksen hapetuksen (5% O_2).	37
Kuva 4-16 Soodakattilan sulanäytteen hapetus.....	38
Kuva 5-1 Typen määrä koksissa pyrolyysin jälkeen.....	42
Kuva 5-2 Muodostuneen typpioksidin määrä koksin poltossa.....	42

Kuva 5-3 Muodostuneen typpioksidin määrä koksen kaasutuksessa ja jäännöksen hapetuksessa.....	43
Kuva 5-4 NO-muodostumistaipumus lipeälle 6.	45
Kuva 5-5 Muodostuneen typpioksidin määrä NO-muodostumistaipumustestissä.	45
Kuva 5-6 Kokeellinen sekä laskennallinen typpioksidin muodostumiskäyrä.....	47
Kuva 5-7 NO _x -muodostumistaipumustestien tulokset muunnettuna soodakatilaemissioiksi.	47
Kuva 5-8 Vertailu NO:n muodostumisesta eri kokeissa: Koksen hapetus, koksen kaasutus ja jäännöksen hapetus ja NO-muodostamis-taipumustestin koksi-NO.....	48
Kuva 6-1 Kinetiikkamallin reaktioita [18].	50
Kuva 6-2 Ammoniakin ja syaanivedyn muuntumispolut [18].	51
Kuva 6-3 Mallilaskelma pyrolyysikaasun hapetukseta lämpötilassa 900°C. Ilmanlisäys yhdessä vaiheessa.	52
Kuva 6-4 Pyrolyysikaasun hapetus; Ylhäällä - Ilman lisäys kolmessa vaiheessa, 1000°C. Alhaalla - Ilman lisäys kuudessa vaiheessa, 900°C.	53
Kuva 7-1 Mustalipeän typen reaktioreitit soodakattilassa.	56

Taulukot

Taulukko 3-1. Testatut typpianalyysimenetelmät.	15
Taulukko 3-2. Mustalipeittten alkuaineanalyysit.....	16
Taulukko 4-1. Pesemättömän ja pestyn koksen sekä pesuveden Na-, S-, C- ja K- määrät.	28
Taulukko 5-1. Typen määrä mustalipeässä	39
Taulukko 6-1. Kineettisen mallilaskelmien tulokset taulukkomuodossa.	53

1. Johdanto

Fossiilisten polttoaineitten polton typpioksidikemiaa on tutkittu viimeisten parinkymmenen vuoden aikana voimakkaasti. Tämä tutkimus on käsittänyt - paitsi mittauksia täyden koon kattiloissa ja tulipesissä - myös runsaasti laboratoriotutkimuksia ja teoreettisia tarkasteluja, joiden avulla typpioksidin muodostumisen tärkeimmät mekanismit erilaisissa konventionaalisissa polttolaitteissa onkin jo varsin hyvin saatu selville. Näiden mekanismien tuntemisen kautta fossiilisten polttoaineiden polton typpioksidipäästöjen vähentämiseen on voitu kehittää lukuisia erilaisia ratkaisuja eri kattilatyypeille ja polttotekniikoille.

Mustalipeän polton ja soodakattilan typpioksidikemiaa on toistaiseksi tutkittu varsin vähän. Julkaistut raportit perustuvat enimmäkseen kattiloilla tehtyihin NO_x -päästömittauksiin. Tällaiset kenttämittaukset eivät kuitenkaan ole antaneet selvää kuvaa typpioksidin muodostuksen mekanismeista mustalipeän poltossa. Myös monien parametrien vaikutuksesta NO_x -päästöön on saatu ristiriitaisia tuloksia. Paremman käsityksen saaminen soodakattilan NO_x -mekanismeista onkin edellyttänyt panostusta laboratoriotason tutkimuksiin, joissa mustalipeän polttoon liittyvää typpikemiaa voidaan tarkastella hyvin hallituissa olosuhteissa eri palamisen vaiheet ja ilmiöt sopivasti erotellen.

Tämän työn lähtökohtana oli Åbo Akademiassa kehitetty yksittäisen mustalipeäpisanan polttoon perustuva menetelmä ja laitteisto. Menetelmää on aikaisempina vuosina käytetty mm. lipeitten yleisen palamiskäyttäytymisen ja palamisominaisuuksien selvittämiseen. Kaisa Aho et al. sovelsivat menetelmää äskettäin ensimmäistä kertaa menestyksellisesti mustalipeän polton typpikemian selvittelyyn [1, 2]. Ahon tutkimusten perusteella pääteltiin, että mustalipeässä sitoutuneena oleva typpi muodostaa päälähteen soodakattilan NO_x -päästöille. Ahon tutkimuksissa keskityttiin polton pyrolyysivaiheeseen.

Käsillä oleva työ on jatkoa näille Ahon ensimmäisille yksittäisen lipeäpisanan polttoon perustuville typpimekanismien selvittelyille. Polttoon liittyvän pyrolyysivaiheen tutkimisen lisäksi tässä työssä keskityttiin erityisesti lipeän koksijäännökseen jäävän typen vapautumiseen ja reaktioihin. Olennainen osa työtä käsitteli myös eri prosesseista peräisin olevien mustalipeitten välisiä eroja. Työssä

tutkittiin seitsemäntoista erilaisen lipeän typen oksidin muodostustaipumusta usein eri mittauksin. Lisäksi työssä sovellettiin erityistä typpikemian kinetiikkamallia kaasumaisten typpiyhdisteitten reaktioitten tarkasteluun soodakattilan olosuhteissa.

Työn tavoitteena oli saada kokonaiskuva lipeään sitoutuneen typen vapautumisesta ja reaktioista erilaisissa poltto-olosuhteissa ja sitä kautta muodostaa mahdollisimman yksityiskohtainen kuvaus typpioksidin muodostumisen mekanismeista ja niihin vaikuttavista tekijöistä soodakattiloissa. Lopullisena tavoitteena oli saavutetun mekanismitiedon avulla löytää erilaisia mahdollisuuksia typpioksidipäästöjen muodostumisen minimointiin käytännön soodakattilaolosuhteissa.

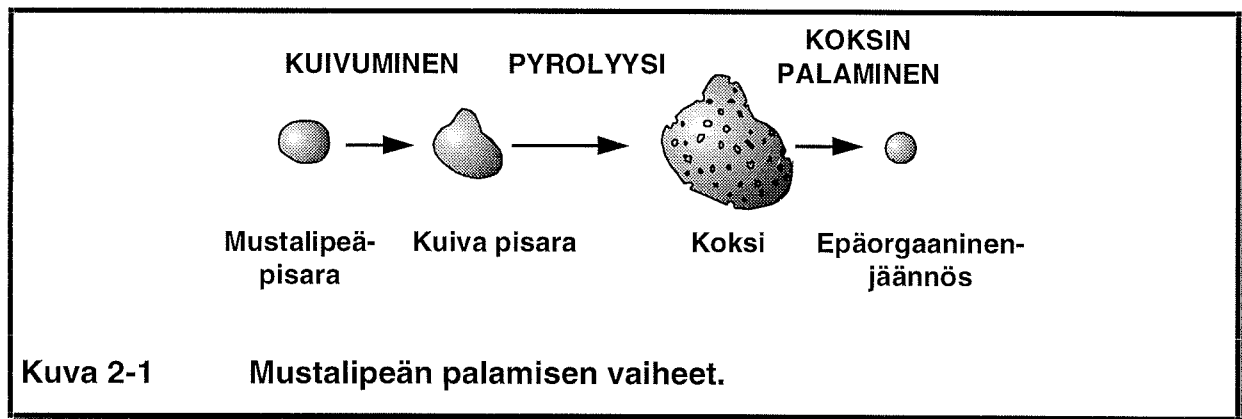
2. Tausta

2.1 Mustalipeän palamisen vaiheet

Mustalipeäpisan palamisprosessi voidaan jakaa neljään vaiheeseen:

- kuivuminen
- pyrolyysi
- koksen palaminen/kaasuuntuminen
- epäorgaanisen jäännöksen reaktiot

Vaiheet ovat laboratorio-olosuhteissa selkeästi havaittavissa, vaikkakin monissa olosuhteissa jossain määrin päällekkäisiä, Kuva 2-1. Mustalipeän palamisen vaiheita on viime vuosina tutkittu runsaasti mm. Åbo Akademiassa, Turussa, ja asian ympäriltä on runsaasti tuoretta kirjallisuutta [3 , 4 , 5].



Kuivumisvaiheessa lipeässä haihduttamon jälkeen jäljellä oleva vesi haihtuu. Pyrolyysivaiheessa osa orgaanisista ainesosista hajoaa muodostaen erilaisia kaasumaisia hiilivetyjä ja muita palavia yhdisteitä. Jos pyrolyysivaihe tapahtuu happea sisältävässä atmosfäärissä, muodostuneet kaasut palavat nokisella, keltaisella liekillä pisan ympärillä. Pyrolyysin yhteydessä mustalipeäpisara paisuu voimakkaasti, sen tilavuus kasvaa tyypillisesti useampikymmenkertaiseksi, jopa satakertaiseksi. Pyrolyysin yhteydessä lipeän kuiva-aineesta vapautuu tyypillisesti 20-40%. Soodakattilaolosuhteissa kuivuminen ja pyrolyysi tapahtuu pääosin pisaroitten pudotessa kohti kattilan pohjaa.

Pyrolyysin jälkeen jäljelle jäävä koksijäännös koostuu paisuneesta, huokoisesta hiilirakenteesta, joka pitää sisällään lipeän epäorgaaniset suolat lämpötilasta riippuen joko sulassa tai kiinteässä muodossa. Koksijäännös palaa hapen läsnä ollessa heterogeenisten reaktioitten kautta hiilidioksidiksi. Koksijäännös voi myöskin reagoida mm hiilidioksidin ja vesihöyryn kanssa ns. kaasutusreaktioiden kautta. Kaasutusreaktioissa koksijäännöksen kiinteä hiili reagoi hiilidioksidin tai vesihöyryn kanssa. Näiden reaktioitten tuotteena syntyy hiilimonoksidia ja vetyä. Soodakattilaoolosuhteissa koksi reagoi pääosin vasta kattilan pohjalla, keon pinnalla. Mallilaskelmien perusteella on päätelty, että suora kaksin palamisreaktio hapen kanssa on pääprosessi lähinnä keon reuna-alueilla, ilma-aukkojen vaikutusalueilla ja että kaasutusreaktioilla vesihöyryn ja hiilidioksidin kanssa on olennainen merkitys keon keskialueille putoavalle koksille.

Kaksin hiilen palamisessa tai kaasuuntumisessa jää jäljelle lipeän epäorgaanisten komponenttien muodostama, sulapisara, joka koostuu pääosin natriumkarbonaatista ja -sulfidista. Sulapisara on kaksin hiilen reaktioitten vaikutuksesta voimakkaasti pelkistyneessä tilassa, mutta hiilen loputtua jäännös-sulfidi hapettuu helposti sulfaatiksi. Soodakattilaoolosuhteissa sulajäännös luonnollisesti pyritään saamaan sularännien kautta ulos kattilasta ilman, että sen sulfidi hapettuisi.

2.2 Mustalipeän tyyppi

Useat äskettäiset tutkimukset ovat varsin selvästi viitanneet siihen, että soodakattilan NO_x-päästöistä ilmeisestikin pääosa on peräisin mustalipeään sidotusta tyyppistä [1, 2, 6].

Mustalipeitten tyyppipitoisuus vaihtelee melko paljon, mutta tyyppillisesti tyypeä on suuruusluokaltaan 0,1 % kuiva-aineesta. Voidaan laskea, että karkeasti jo noin neljäsosa tästä tyyppistä riittää muodostamaan soodakattiloilla mitatut tyyppilliset NO_x-päästötasot.

Mustalipeän tyyppi on peräisin raaka-ainepuun orgaanisesta tyyppistä. Veverka et al. [7] osoittivat laboratoriokein, että tyyppillisesti noin 90 % puun tyyppistä siirtyy mustalipeään. He osoittivat myös, että keitossa tai haihdutuksessa käytettävät lisäaineet eivät vaikuttaneet typen määrään mustalipeässä.

Toistaiseksi ei ole kunnolla selvitetty, minä yhdisteinä typpi on mustalipeässä. Martin et al. [8] esittivät äskettäin, että noin kaksi kolmasosaa lipeän tyyppistä olisi erilaisia proteiiniyhdisteitä. Loppuosan he oletivat olevan epäorgaanisena yhdisteenä. Niemelä [9] teki laajempia mustalipeän orgaanisen koostumuksen määrittäviä, joiden yhteydessä hän identifioi mustalipeästä myös typpipitoiset yhdisteet pyrrolin ja pyridiinin.

Ennen tätä työtä mustalipeän tyyppien käyttäytymisestä soodakattilassa ei ollut selvää kokonaiskuvaa. Julkaistua tietoa oli vain vähän ja niistä välittyvä kuva oli ristiriitainen ja sekava.

Ilman tyyppistä peräisin olevan, termisen typpioksidin merkitystä oli selvitelty usein eri tavoin [6, 10, 11, 12, 13]. Useimmissa selvityksissä termisen typpioksidin osuus arveltiin pieneksi, mutta sitä ei suljettu kokonaan pois.

Aho et al. olivat ensimmäisinä käyttäneet hyväksi yksittäisen lipeäpisan laboratoriomittauksia lipeän tyyppien käyttäytymisen tutkimuksiin [1, 2]. He olivat osoittaneet, että runsaat puolet tyyppistä vapautuu pyrolyysin yhteydessä kaasumaisina yhdisteinä, lähinnä ammoniakkina, NH_3 , sekä molekyyliyyppinä, N_2 . Vapautuvat ammoniakkimäärät olivat hyvin pitkälle samaa suuruusluokkaa kuin soodakattilan NO_x -päästötasot. Aho ehdottikin, että kattilan NO_x -päästöjen muodostuksen pääreitti voisi olla pyrolyysissä vapautuvan ammoniakin lähes kvantitatiivinen hapettuminen typpioksidiksi. Aho et al. päättelivät koksiin jäävän vajaat puolet tyyppistä. He eivät kuitenkaan tutkineet tämän tyyppien reaktioita koksen polton yhteydessä.

Mahdollisia typpioksidia poistavia, pelkistäviä reaktioita oli tutkittu jonkin verran ja näistä tutkimuksista tuli myös lisätietoa tämän työn kuluessa. Ajatuksena oli, että soodakattilassa toimisi samanaikaisesti - vaikka mahdollisesti eri kohdissa - toisaalta typpioksidin muodostusreaktioita ja toisalta myös reaktioita, jotka hajoittavat muodostunutta typpioksidia. Tällainen tilanne on tyypillinen muissa polttosysteemeissä. Hyvänä esimerkkinä on hiilen kiertoleijupoltto, jossa toimii voimakkaasti typpioksidia hajottavia reaktioita, jotka pitkälti selittävät näiden laitosten alhaiset päästöt. Mahdollisina typpioksidin pelkistyskatalyytteinä soodakattilaolosuhteissa tutkittiin mm. pölyn pääkomponentteja, koksia ja sulan pääkomponentteja [14, 15, 16]. Tulokset osoittavat, että erityisesti koksipinnoilla

typpioksidin pelkistyminen voi olla voimakasta. Toisaalta taas kattilassa muodostuvan typpioksidin saama kontakti koksiihiukkasten kanssa ei liene kovin tehokas. Reaktio edellyttää toimiakseen myös huomattavan hiilimonoksidikonsentraation.

3. Lipeänäytteet ja typpianalyysit

Tässä kappaleessa käydään läpi työssä tutkittujen lipeiden alkuperä, luetellaan tehdyt analyysit ja keskustellaan lipeätyypen analyysimenetelmistä. Lipeänäytteet on kerätty Soodakattilayhdistyksen (SKY) suorittamassa LIEKKI 2 projektissa "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet". Mainitussa projektissa lipeiden kemialliset koostumukset ja fysikaaliset ominaisuudet tutkittiin tarkasti. Niiden polttoon vaikuttavat ominaisuudet on määritetty käyttämällä Åbo Akademiassa käytettyjä menetelmiä. Tässä työssä samoja lipeitä käytettiin selvittäessä miten typpikemia ja typpioksidin muodostustaipumus vaihtelee eri lipeitten välillä.

3.1 Lipeät

3.1.1 Näytteiden valinta

Tutkimuksessa käytettiin 17 erilaista lipeää. Ne valittiin siten, että ne ensisijaisesti edustaisivat Soodakattilayhdistyksen jäsenten intressejä. Lisäksi pyrittiin siihen, että ne olisivat ominaisuuksiltaan mahdollisimman monipuolisia, jotta eroja voitaisiin havaita. Sellun valmistuksessa tehtyjä viimeaikaisia uudistuksia ja niiden mahdollisia vaikutuksia mustalipeän laatuun pyrittiin myös huomioimaan. Valikoimaan sisältyy siten havupuu- ja koivulipeitä, erä- ja vuokeiton lipeitä, korkeasaantomassan lipeä, lämpökäsitelty lipeä jne. Joukossa on myös ulkomaisia sulfaatti- ja soodakeiton lipeitä.

Lipeiden käsittelystä kerrotaan projektin "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet" loppuraportissa [17]. Lipeät on koodattu numeroin seuraavasti.

- 1 Suomalainen tehdas, joka valmistaa valkaistavaa sulfaattimassaa havupuusta eräkeitolla perinteiseen tapaan. Valkolipeän sulfiditeetti on 37,5 %, massan kappaluku on keskimäärin 27.
- 2 Suomalainen tehdas, joka valmistaa valkaistavaa sulfaattimassaa havu- ja lehtipuusta perinteiseen tapaan. Joukossa on jonkin verran korkeasaantoisen mäntymassan lipeää. Havupuuta keitetään eräkeitäimöillä ja lehtipuuta vuokeittimessä. Analyysitulokset viittaavat siihen, että lipeä on

- lehtipuuvoittoista. Valkolipeän sulfiditeetti on 40 %, ja massojen kappaluvut ovat keskimäärin 28, 18 ja 70.
- 4 Suomalainen tehdas, joka valmistaa suursaantoista mäntymassaa. Joukossa on jonkin verran sahanpurukeittimen lipeää. Valkolipeän sulfiditeetti on 25 % ja massan kappaluku on keskimäärin 50.
 - 5 Suomalainen tehdas, joka valmistaa valkaistavaa havupuumassaa jatkettussa vuokeitossa. Valkolipeän sulfiditeetti on 42 %, ja massan kappaluku on 24.
 - 6 Sama tehdas kuin kohdassa 5, mutta lipeänäyte on otettu lämpökäsittelyn jälkeen.
 - 7 Suomalainen tehdas, joka valmistaa valkaistavaa havupuumassaa happidelignifiointia käyttäen ja korkeasaantoista massaa. Massojen määrien suhde on noin 2:1. Lipeän joukossa on jonkin verran purukeittimen lipeää. Valkolipeän sulfiditeetti on 40 %. Valkaistavan massan kappaluku on 30, suursaantoisen massan 93 ja purumassan 28. Analyysituloksetkin osoittavat, että lipeä on pääosin peräisin valkaistavan massan linjalta.
 - 8 Sama tehdas kuin kohdassa 7, mutta lipeä sisältää jonkin verran jäteveden puhdistamon biolietettä.
 - 9 Suomalainen tehdas, joka valmistaa valkaistavaa havupuumassaa jatkettulla eräkeitolla. Valkolipeän sulfiditeetti on 38 %, ja massan kappaluku on 26.
 - 10 Suomalainen tehdas, joka valmistaa valkaistavaa lehtipuumassaa. Keitossa käytetään happidelignifiointia. Valkolipeän sulfiditeetti on 40 % ja massan kappaluku 19.
 - 11 Ulkomainen sulfaattisellutehdas, joka valmistaa eukalyptusmassaa. Valkolipeän sulfiditeetti on 26 %. Massan kappaluku on 13.
 - 12 Yhdysvaltalainen tehdas, joka käyttää etelän mäntyä. Ei tarkempia tietoja.
 - 13 Yhdysvaltalainen tehdas, joka käyttää noin 90 % etelän mäntyä ja noin 10 % "mixed hardwood". Valkolipeän sulfiditeetti on noin 27 %. Mäntymassan kappaluku on noin 100 ja koivumassan noin 36.

- 14 Ulkomainen tehdas, joka valmistaa bagassimassaa soodamenetelmällä. Massan kappaluku on 12,5.
- 15 Ulkomainen tehdas, joka valmistaa olkimassaa soodamenetelmällä.
- 19 Yhdysvaltalainen tehdas, joka käyttää "mixed hardwood" jatketussa eräkeitossa. Valkoliipeän sulfiditeetti on noin 32 %. Massan kappaluku on noin 14.
- 20 Yhdysvaltalainen tehdas, joka käyttää mäntyä eräkeittämissä. Valkoliipeän sulfiditeetti on noin 35. Massan kappaluku on noin 22. (Ilmeisesti jatkettu keitto.)
- 23 Kotimainen tehdas, jonka tuotannosta noin 85 % on koivu-NSSC-massaa ja noin 15 % kuusesta tehtyä alkalisulfiittimassaa. Viherlipeän sulfiditeetti on noin 57 %. Massan saanto on noin 80 %.

3.2 Analyysit

3.2.1 Tehdyt analyysit

Kaikista lipeistä on tehty yksityiskohtaiset kemialliset analyysit. Niistä määritettiin kuiva-aine, hiili, vety, typpi, natrium, kalium, rikki, kloori, magnesium, kalsium, fosfori, sulfaatti, karbonaatti, tiosulfaatti, tehollinen alkali, hydroksidi, sulfidi, mäntyöljy, tuhka, ligniini, polysakkaridit ja ligniinin ja polysakkaridien moolimassajakaumat. Laskennallisia kemiallisia suureita olivat orgaaninen aine, orgaaninen natrium, orgaaninen rikki, kaliumin ja natriumin suhde, hiilihydraattien ja ligniinin suhde, isojen ja pienten orgaanisten molekyylien suhde ja pienmolekyyliset hiilihydraatit.

Taulukossa 3-1 on lipeiden alkuaineanalyysit, loppujen analyysien yksityiskohtaiset arvot ilmenevät SKY:n LIEKKI 2 projektin Y-17 "Mustaliipeän polttotekniset ominaisuudet" osaraportissa 1.

Taulukko 3-1 Mustalipeitten alkuaineanalyysit.

Nro	Keitto	Laji	Maanosa	C	H	N*	Na	K	S	Cl
				%	%	%	%	%	%	%
1	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	35.8	3.6	0.06	21.0	1.8	4.6	0.5
2	Sulfaatti	lehtipuu	Skandinavia	33.1	3.4	0.07	25.9	1.8	5.0	0.6
4	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.4	3.3	0.06	28.6	1.6	3.7	0.5
5	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	33.9	3.3	0.07	25.1	3.2	5.7	0.3
6	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.6	3.4	0.07	23.7	3.2	5.4	0.3
7	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.1	3.4	0.07	22.3	1.2	5.5	0.2
8	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.2	3.4	0.07	21.4	1.2	5.1	0.2
9	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.6	3.3	0.07	19.5	1.4	5.2	0.5
10	Sulfaatti	lehtipuu	Skandinavia	33.2	3.3	0.08	21.1	2.6	5.2	0.3
11	Sulfaatti	eukalyptus	P-Amerikka	37.3	3.6	0.09	19.0	1.8	3.4	1.6
12	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	34.3	3.4	0.06	19.7	3.0	5.2	0.9
13	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	36.8	3.7	0.08	21.3	1.3	4.4	0.6
14	Sooda	bagassi	P-Amerikka	34.0	3.7	0.19	22.7	0.6	1.3	0.5
15	Sooda	olki	Kaukoita	35.4	3.8	0.75	17.1	1.9	1.6	3.6
19	Sulfaatti	havu/lehti	P-Amerikka	35.0	3.5	0.11	18.5	3.1	4.0	0.4
20	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	38.0	3.7	0.09	21.9	1.0	3.6	1.7
23	Sulfiitti	lehtipuu	Skandinavia	33.5	4.0	0.2	14.2	1.1	7.6	0.4

* Kjeldahl nitrogen

3.2.2 Tutkitut polttotekniset ominaisuudet

Lipeiden polttoon vaikuttavat tärkeät ominaisuudet on määritetty lipeille käyttämällä Åbo Akademiassa käytettyjä menetelmiä. Tutkitut ominaisuudet olivat: pyrolyysin kesto, koksen palamisen kesto, kokonaispalamisaika, polton aikainen pyrolyysi paisuminen, pyrolyysisaanto, pyrolyysihilli, pyrolyysinatrium, pyrolyysikalium ja pyrolyysirikki, kaasutusreaktiivisuus korotetussa paineessa. Laskennallisesti on määritetty carry over pölyn koostumus, tarttumis- ja valumislämpötilat. Tulokset on raportoitu SKY:n LIEKKI 2 projektin Y-17 "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet" loppuraportissa [17].

3.2.3 Mustalipeätyn analyysimenetelmät

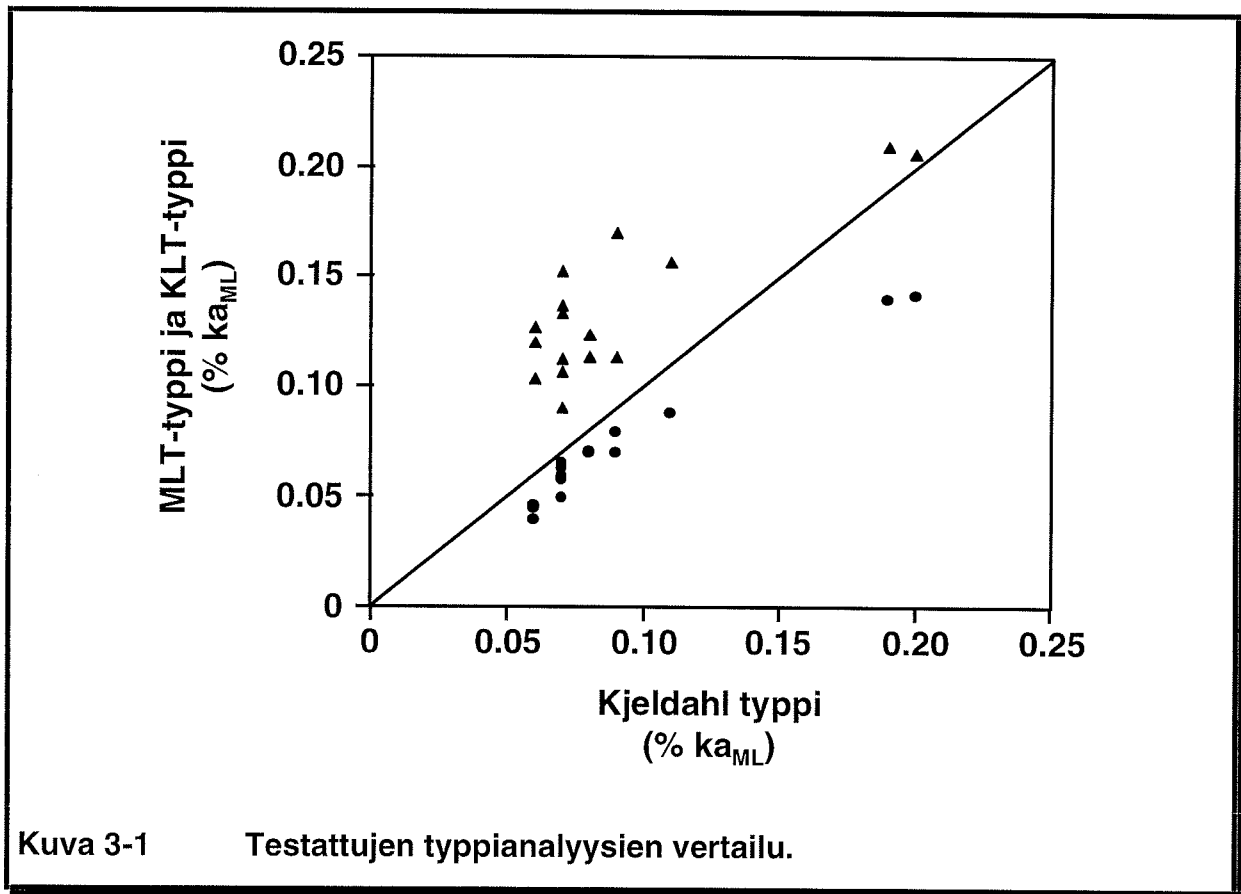
Mustalipeässä on typpeä noin 0.1% kuiva-aineesta. Mustalipeätyn analyysiin ei olla tähän saakka kiinnitetty huomiota, koska soodakattilan typpikemia ja NO_x-päästöt ovat olleet kiinnostuksen kohteena vasta aivan viime vuosina. Tämän projektin yhtenä tarkoituksena oli tutkia mikä menetelmä soveltuisi typen analysoimiseksi lipeästä. Kolmea erilaista typpianalyysimenetelmää vertailtiin keskenään, Taulukko 3-2.

Taulukko 3-2 Käytetyt typpianalyysimenetelmät.

Käytetty menetelmä	Periaate
Kjeldahl menetelmä	Märkäanalyysimenetelmä, jossa näyte liotetaan happoon ja lopuksi typpi titrataan ammoniakkin. Analyysit suoritettu KCL:ssa.
Matalalämpötila-polttomenetelmä (MLP)	Näytteen poltto matalassa happipitoisuudessa 675°C:n lämpötilassa, jonka jälkeen muodostunut typpioksidi pelkistetään N ₂ :ksi katalysaattorin pinnalla. N ₂ -pitoisuus mitataan kaasujen lämmönjohtavuutena. Analyysissä saadaan samanaikaisesti vedyn, hiilen ja typen pitoisuudet. Analyysit suoritettu LECO analysaattorilla VTT:ssa
Korkealämpötila-polttomenetelmä (KLP)	Näyte poltetaan korkeassa happipitoisuudessa 1050°C:n lämpötilassa. Muodostunut typpioksidi analysoidaan kemiluminesenssi-periaattella toimivalla typpioksidi-analysaattorilla. Näytteet analysoitu ANTEK-analysattorilla Sveitsissä, EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt)

Kuva 3-1 näyttää matalalämpötilapolttomenetelmällä (MLP) ja korkealämpötilapolttomenetelmällä (KLP) saadut analyysitulokset Kjeldahltypen funktiona. MLP-menetelmän tulokset ovat suuremmat kun Kjeldahltyppi, niissä on myös voimakasta hajontaa. KLP-menetelmän typpianalyysiarvot ovat pienemmät kuin Kjeldahltyppi,

mutta antavat lineaarisen kuvaajan Kjeldahltyypen funktiona. KLP-menetelmän on raportoitu antavan liian pieniä arvoja mustalipeätyypelle [8].



MLP-menetelmä soveltuu suuremmille typpipitoisuuksille (> 0.5%) mutta ei sovellu mustalipeätyypen analysointiin. KLP-menetelmä antaa pienempiä arvoja kuin Kjeldahltyppi. Käytetyistä menetelmistä Kjeldahl-analyysi antaa oikeimman kuvan lipeän typpipitoisuudesta. Yksittäisten lipeiden typpipitoisuuksista keskustellaan Kappaleessa 5.1

4. Mustalipeätyn vapautumiskokeet

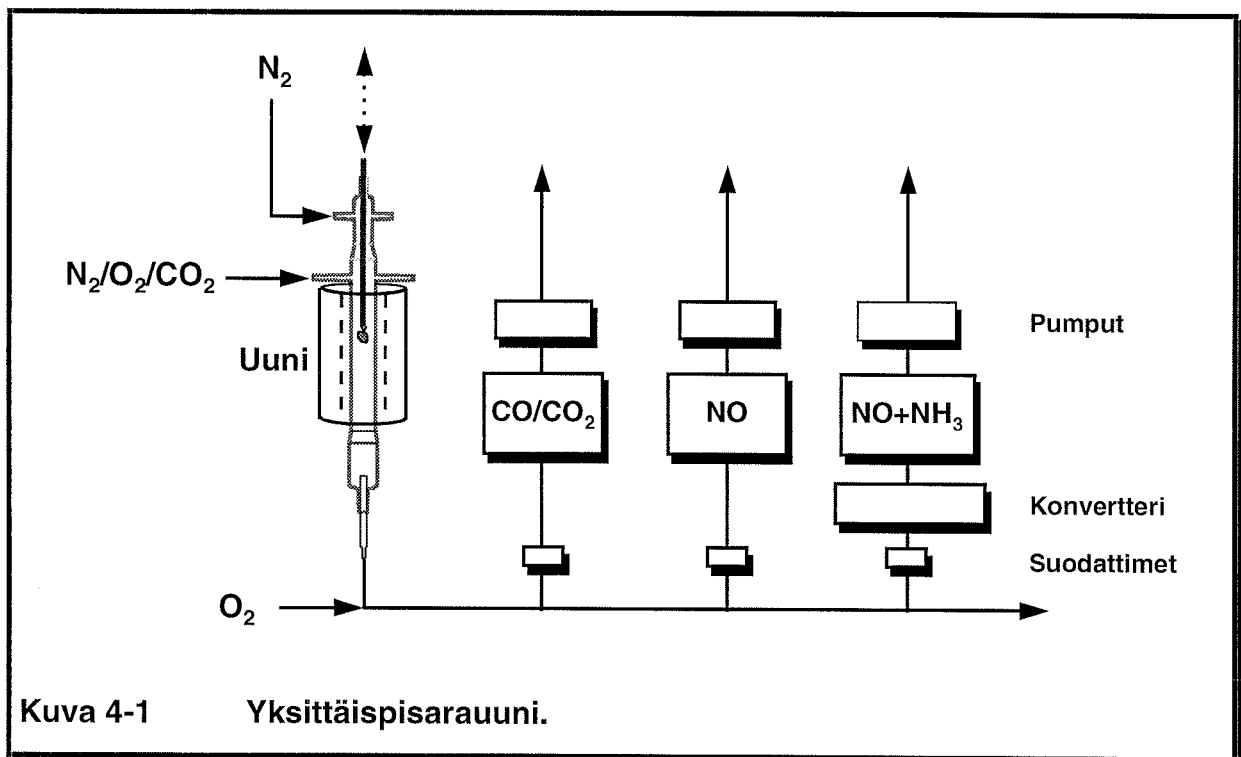
Tässä kappaleessa raportoidaan tulokset mustalipeätyn käyttäytymisestä yksittäisten lipeäpisaroitten pyrolyysissa, koksinpoltossa ja -kaasutuksessa. Aluksi esitellään koelaitteisto ja analyysimenetelmät. Tämän jälkeen esitetään tulokset typen jakautumisesta pyrolyysikaasuihin ja koksijäännökseen. Koksen hapettumisen yhteydessä tapahtuvaa typpikemiaa tutkittiin monissa olosuhteissa. Lopuksi esitetään tulokset tehtaalta otettujen sulanäytteiden hapetuskokeista.

4.1 Koejärjestely

Kokeet on suoritettu yksittäispisaramenetelmällä, joka on kehitetty Åbo Akademiassa mustalipeän polton tutkimiseen. Menetelmässä mustalipeäpisara pidetään halutun ajan korkeassa lämpötilassa hallituissa kaasuolosuhteissa.

4.1.1 Laitteisto

Laitteisto koostuu putkiuunista, kvartsilasisesta reaktorista, hiilimonoksidi/hiilidioksidi ja typpioksidi-kaasuanalysaattoreista ja kaasunsyöttösystemistä, Kuva 4-1.



Uuni on merkiltään Eurotherm ja sen maksimilämpötila on 1100°C. Putkiuunin pituus on 60 cm, putken halkaisija on 36 mm. Kuumennus tapahtuu kolmessa vyöhykkeessä, jotka voidaan säätää yksitellen. Putkiuunin sisällä on kvartsilasinen reaktori, jonka halkaisija on 20 mm. Käyttämällä suljettua kvartsirektoria voidaan haluttu kaasuatmosfääri ylläpitää kaasunsyötöllä kokeen aikana. Kvartsilasia käytetään sen lämpötilankeston vuoksi.

Reaktorin yläosa voidaan nostaa irti keskiosasta. Yläosaa käytetään näytteen laittamisessa reaktoriin ja siirtä pois ottamisessa. Yläosan molemmilla sivuilla on liitännät kaasunsyöttöä varten. Yläosassa on läpivienti, jossa kvartsilasinen sauva voi liikkua vapaasti pystysuunnassa. Reaktorin yläosa pysyy aina kuumen uunin yläpuolella. Yläosan kvartsisauvassa on silmukka, johon näyte ripustetaan. Pyrolyysikokeissa näytteenpidikkeenä käytetään ainoastaan platinakoukkuja. Koksen poltossa ja kaasutuksessa näyte laitetaan ensin platinakoukkuun, joka laitetaan kvartsilasisen sintterin päälle ja ripustetaan kvartsisauvan silmukkaan. Kun sauva on yläasennossa, mustalipeäpisara on noin 15 cm uunin yläpuolella. Sauvan ollessa ala-asennossa mustalipeäpisara on noin 5 cm uunin keskipisteen yläpuolella ja sauvan yläpäädyssä oleva teflontiiviste tiivistää sauvan läpiviennin.

Kvartsireaktorin keskiosa on ankkuroitu uunin keskelle. Keskiosan yläpäässä, uunin yläpuolella, on sivuilla liitännät kaasunsyöttöä varten. Reaktorin kolmas osa, alaosa, jää uunin alapuolelle. Alaosasta kaasut johdetaan kaasuanalysaattoreille tai ilmastoinnin kautta ulos.

Reaktoriin syötetään kokeen aikana haluttu kaasuvirtaus. Kaasujen syöttö tapahtuu kalibroiduilla rotametreilla. Typpi tai käytetyt reaktiokaasut (80 l/h) syötetään keskiosan sivuilla olevista liitännöistä reaktoriin. Yläosaan syötetään pienempi määrä huoneenlämpöistä typpeä (20 l/h). Tämän ansiosta pisara pysyy jäähtyneenä ennen koetta ja mahdollinen koksijäännös voidaan jäähdyttää huoneenlämpöiseksi kokeen jälkeen. Yläosan typpivirtaus huolehtii myöskin siitä, että pisaran vaihdon yhteydessä reaktoriin vuotanut ilma huuhtoutuu pois yläosasta ja reaktorista.

4.1.2 Kokeiden suoritus

Pääpiirteet kokeen suorituksessa ovat mustalipeäpisanan punnitseminen, pisanan siirtäminen reaktoriin, kokeen suoritus, jäännöksen poistaminen ja mahdollinen jäännöksen punnitseminen.

Kokeet suoritettiin saapumiskuiva-aineisina, kts. Taulukko 3-2. Kokeiden suoritus aloitettiin tekemällä mustalipeästä pisara platinakoukun päähän ja kirjaamalla näytteen paino. Platinakoukku tai kvartsisintteri ripustettiin kvartsisauvan silmukkaan. Sauva nostettiin yläasentoon, jolloin pisara jäi yläosan typpivirtaukseen. Yläosa laitettiin reaktorin keskiosaan kiinni. Pisara pidettiin noin kaksi minuuttia typpivirtauksessa, jolloin mahdollinen happi huuhtoutui pois reaktorista. Tämän jälkeen suoritettiin joko pyrolyysi-, pisanan poltto-, koksen poltto- tai -kaasutuskoe.

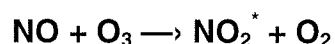
4.1.3 Kaasuanalysaattorit

Laitteistossa käytettiin projektin alussa typpioksidianalysaattoria ja hiilidioksidianalysaattoria. Projektin lopussa hiilidioksidianalysaattoriin lisättiin hiilimonoksidin mittausmahdollisuus. Typpioksidianalysaattori on merkiltään PPM Systems ja toimii kemiluminesenssiperiaatteella. Analysaattorissa on kolme typpioksidin mittausaluetta; 0-3, 0-15 ja 0-60 ppm typpioksidia. Hiilidioksidianalysaattori on merkiltään Hartmann-Braun ja se toimii mittaamalla tietyn aallonpituuden infrapunavalosignaalin absorptoitumista hiilidioksidipitoisessa kaasussa. Hiilimonoksidin mittaaminen tapahtuu samalla periaatteella. Hiilidioksidianalysaattorin mittausalue oli alussa 0-2000 ppm. Muutostöiden jälkeen analysaattorilla voitiin mitata 0-5000 ppm hiilimonoksidia ja hiilidioksidia sekä 0-10% hiilimonoksidia ja hiilidioksidia.

4.1.4 Typpioksidianalysaattorin kalibrointi

Typpioksidianalysaattorin kalibrointi tarkistettiin ennen jokaista koesarjaa. Jos analysaattorin kalibrointipiste oli muuttunut liikaa, analysaattorin mittauskyvetti avattiin ja puhdistettiin. Typpioksidin analysoinnin toimintaperiaatteen vuoksi kyvettiin voi joissakin kokeissa muodostua ammoniumsuolakerrostumia.

Typpioksidinmittauksen periaate on seuraava. Kaasuissa olevan typpioksidin annetaan reagoida mittauskvyvetissä otsonin kanssa, Reaktio 4-1.



Reaktio 4-1

Kun muodostunut "varautunut" NO_2^* palautuu normaalitilaan, NO_2 :ksi, vapautuu energiaa tietyn aallonpituksena valona. Syntynyt valo mitataan polarisoivan lasin läpi. Valon määrä on verrannollinen näytteen typpioksidipitoisuuteen.

4.1.5 Typpioksidin ja ammoniakkin analysointi pyrolyysikaasuista

Aho et al. käyttivät onnistuneesti tekniikkaa, jossa pyrolyysikaasuista analysoidaan ensin ainoastaan typpioksidi ja polton jälkeen typpioksidin ja ammoniakkin summa typpioksidina [1]. Aho et al. käyttämä analyysimenetelmä oli vaikea saada toimimaan tässä työssä.

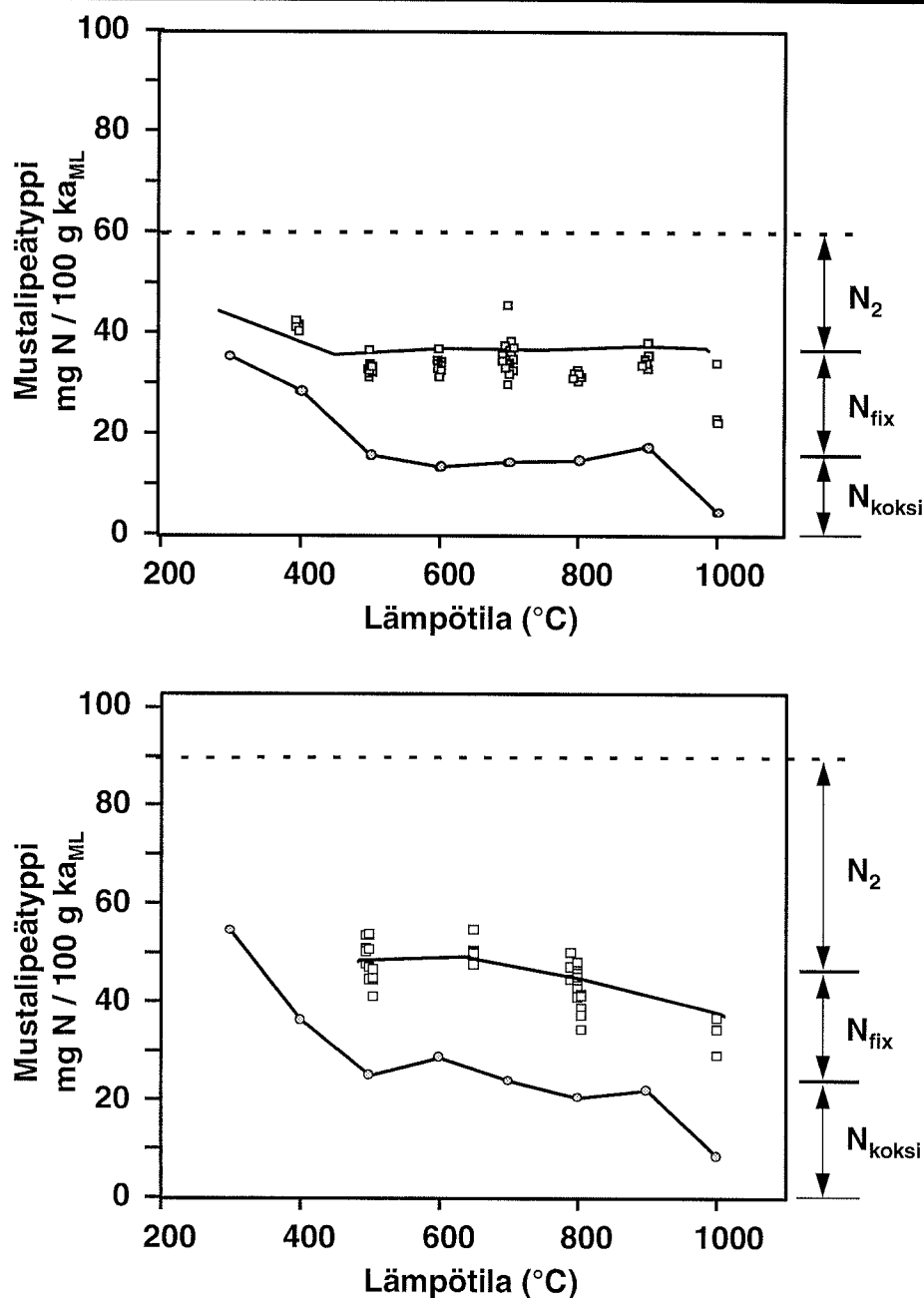
Käytetyssä typpioksidin ja ammoniakkin mittaustekniikassa pyrolyysikaasuihin lisätään välittömästi uunin jälkeen pieni määrä happea. Kaasujen lämpötila pidetään niin alhaisena, että kaasuissa mahdollisesti oleva ammoniakki tai vetysyanidi ei hapetu. Kaasut johdetaan ensimmäiseen typpioksidianalysaattoriin, jolla mitataan kaasujen typpioksidipitoisuus. Toiselle typpioksidianalysaattorille johdetaan näyte konvertterin läpi. Konvertterissa ammoniakki hapettuu typpioksidiksi 800°C lämpötilassa. Toinen analysaattori mittaa näin ollen typpioksidin ja ammoniakista muodostuneen typpioksidin kokonaismäärän. Ammoniakki saadaan analysaattorien erotuksesta.

4.2 Typen jakautuminen pyrolyysissä

4.2.1 Kokeiden suoritus

Reaktorin yläosaan syötettiin noin 50 l/h typpeä ja keskiosaan molemmilta sivuilta yhteensä 250 l/h typpeä. Pyrolyysi suoritettiin laskemalla sauva ala-asentoon kuumaan reaktoriin. Näyte pidettiin reaktorissa 300 sekuntia, jonka jälkeen se nostettiin yläosan typpihuuhteluun. Syntyneen koksen annettiin jäähtyä kaksi minuuttia, jonka jälkeen se poistettiin reaktorista. Koksille tehtiin typpianalyysit KLP-menetelmällä. Ensimmäisissä pyrolyysikokeissa ei käytetty kaasuanalysaattoreita.

Kahdella lipeällä tehtiin koesarjat, joissa pyrolyysissa muodostunut typpioksidi ja NH_3 analysoitiin kaasuanalysoitsareilla, katso Kappale 4.1.5.



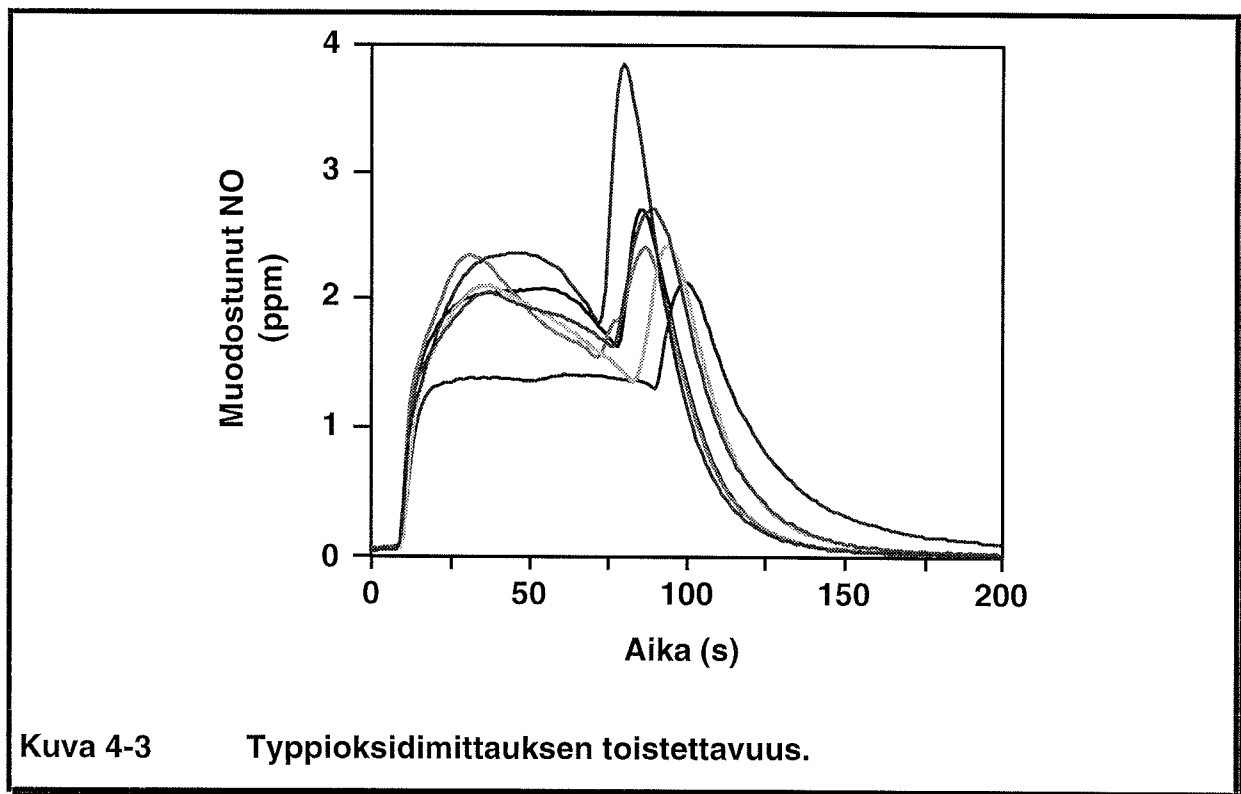
Kuva 4-2 Typen jakautuminen pyrolyysikokeissa: typen määrä koksissa, (N_{KOKSI}), reaktiivisena typpinä (N_{FIX}) sekä elementäärityppinä (N_2). Ylhäällä lipeä 1 ja alhaalla lipeä 11.

Tutkittaessa kaikkien lipeiden koksiin jäävän typen määrää, Kappale 5.3, kokeet tehtiin 800°C:ssa kaasuvirtauksella 100 l/h. Kokeen kesto oli 100 sekuntia.

4.2.2 Tulokset

Lipeillä 1 ja 11 typen määrä koksissa pysyy suunnilleen vakiona lämpötiloissa 500-900°C ja on 20-30% mustalipeän alkuperäisestä, Kuva 4-2. Typen määrä koksissa on 1000°C:ssa laskenut melkein nollaan. Kaasumaisten typpiyhdisteiden summaa, elementäärityppeä lukuunottamatta, kutsutaan N_{fix} :ksi. Nämä yhdisteet, mustalipeällä lähinnä ammoniakki, voivat hapettaessa muodostaa typpimonoksidia. Kuva 4-2 näyttää pyrolyysikaasuissa mitatun N_{fix} määrän. Loppuosa mustalipeän tyypestä muodostaa elementäärityppeä pyrolyysiin aikana. N_{fix} :n määrä pyrolyysissä pysyy suunnilleen vakiona käytetyllä lämpötila-alueella. Myöskin typen muodostuminen on melkein vakio koko lämpötilaalueella.

4.3 Typpioksidin muodostus koksen poltossa



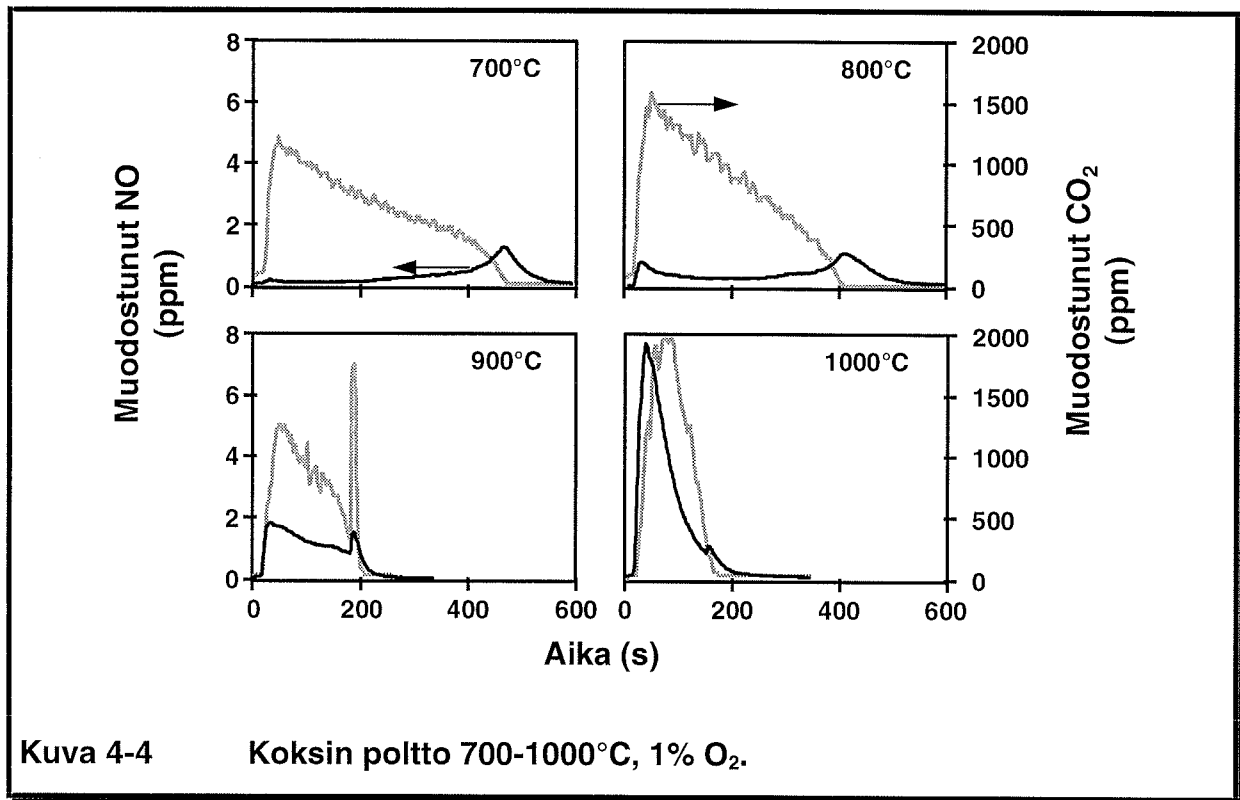
4.3.1 Kokeiden suoritus

Pisara pyrolysoitiin 100 sekuntia 100 l/h typpivirtauksessa, jonka jälkeen koetta jatkettiin koksen poltolla. Pyrolyysiin aikana vapautuneet kaasut johdettiin analysaattorien ohi ilmastointiin. Kun koksen poltto aloitettiin, otettiin pumpuilla tarvittava kaasuvirtaus analysaattoreille. Kokeissa mitattiin muodostunut typpioksidi

ja hiilidioksidi. Koetta jatkettiin kunnes typpioksidipitoisuus laski nolleen. Koksen poltossa happipitoisuus vaihteli välillä 0.5-21%. Happi otettiin paineilmapulloista

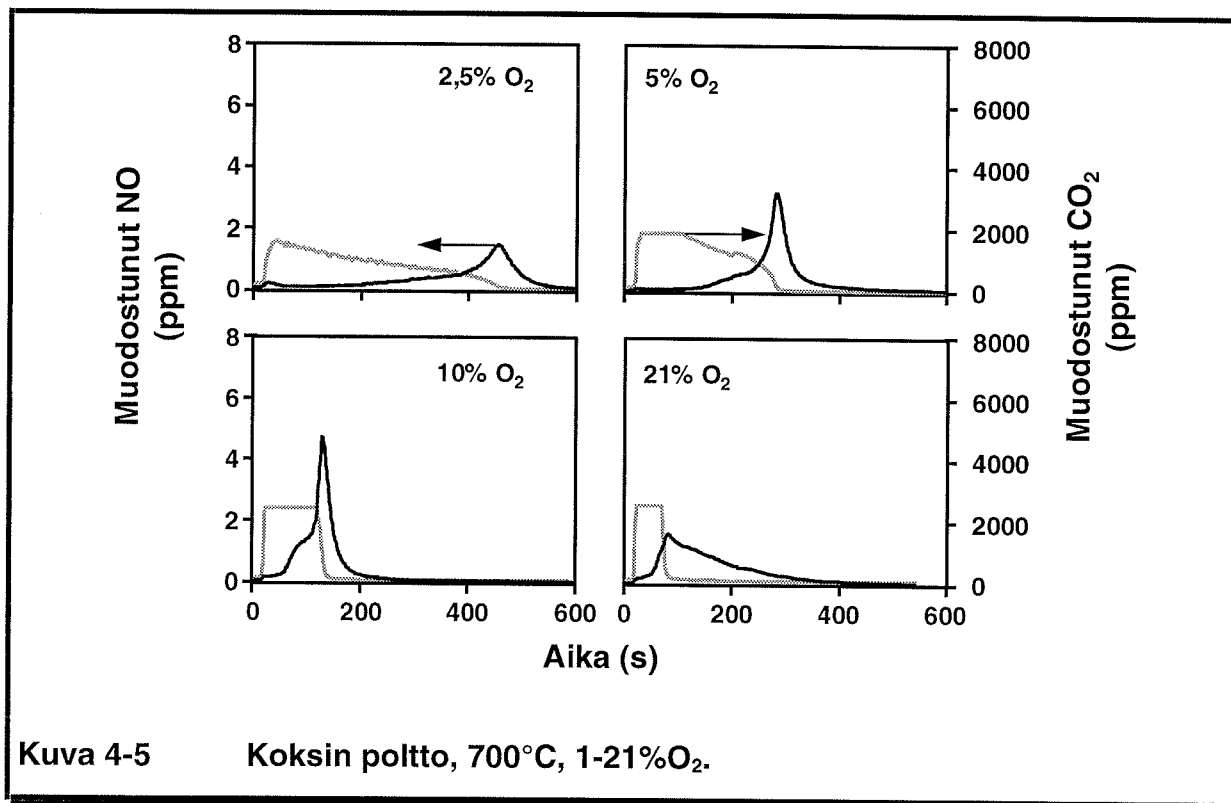
4.3.2 Kokeiden toistettavuus

Kokeiden ja typpioksidin mittausten toistettavuus oli hyvä, Kuva 4-3. Kuuden yksittäisen kokeen keskimääräinen typpioksidi muodostus oli 11.70 mg N / 100 g ka_{ML}, hajonta oli 0.51 mg N / 100 g ka_{ML}. Kokeissa uunin lämpötila oli 900°C ja happipitoisuus 2,5%.



4.3.3 Lämpötilan vaikutus

Kuva 4-4 näyttää tyypilliset typpioksidi ja hiilidioksidi käyrät koksen poltossa happipitoisuudessa 1% ja lämpötiloissa 700-1000°C. Kuvissa hiilidioksidikäyrä näyttää koksen hapetuksen kulun. Koksen poltto käynnistyy välittömästi, kun happi syötetään reaktoriin. Hiilidioksidin muodostuminen on kaikissa lämpötiloissa alussa suurinta. Kun koksi hapettuu, hiilen määrä siinä pienenee ja hiilidioksidin muodostuminen hidastuu. Lopuksi hiili on kulunut loppuun ja hiilidioksidin muodostus loppuu täysin. Polton lopussa jäännös koostuu hapettuneista natriumsuoloista, lähinnä Na₂CO₃:sta ja Na₂SO₄:sta.



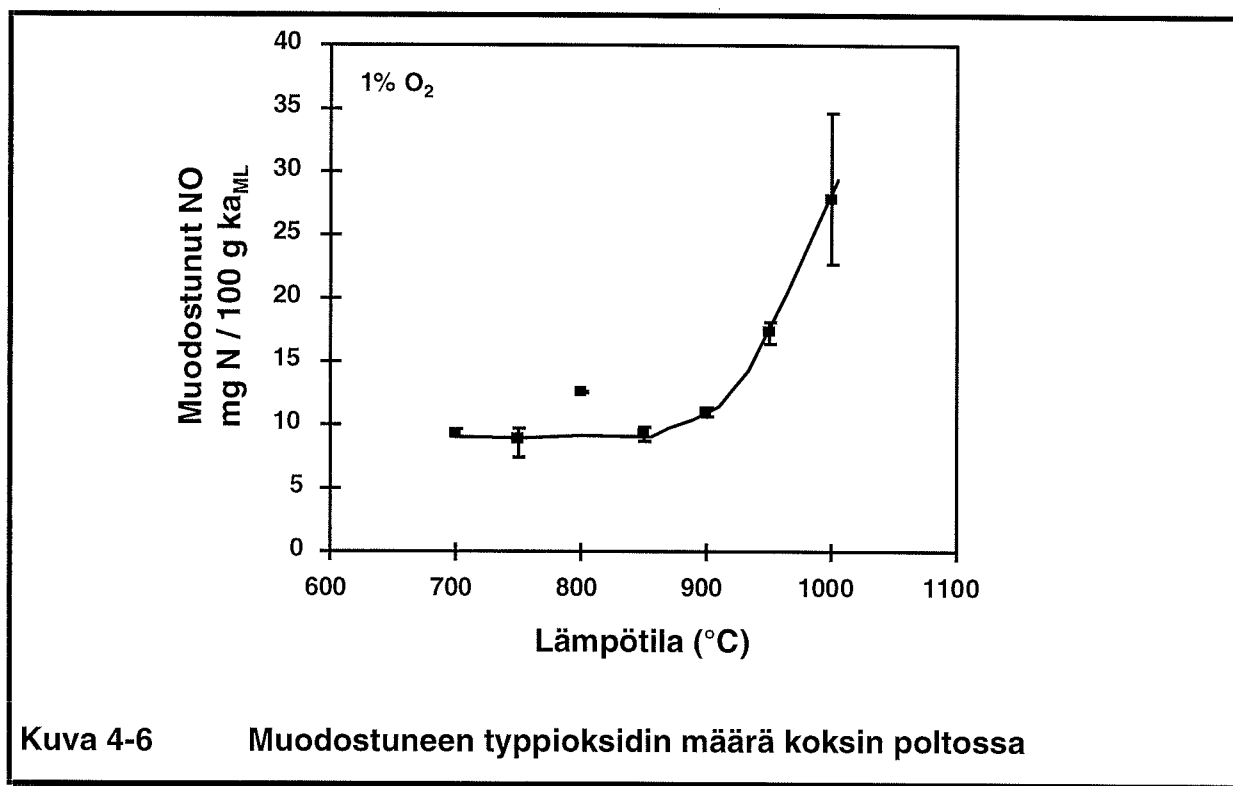
Typpioksidin muodostuminen kokeissa seuraa erilaista kuviota. Korkeassa lämpötilassa, 900°C, typpioksidi muodostuu samanaikaisesti hiilidioksidin kanssa. Typpi hapettuu samanaikaisesti koksen hiilen kanssa. Alhaisissa lämpötiloissa, 700 ja 800°C, typpioksidin muodostuminen on kuitenkin erilaista. Koksen polton alussa typpioksidia muodostuu vain pieniä määriä. Polton jatkuessa typpioksidin muodostumisen nopeus pysyy melko vakiona. Vasta hiilidioksidimuodostumisen loppuvaiheessa typpioksidia muodostuu nopeammin. Aivan koksen polton lopussa typpioksidia muodostuu kaikkein nopeimmin ja kun hiilidioksidin muodostuminen on kokonaan lakannut typpioksidia muodostuu vielä hetken, loppuakseen kokonaan hetken kuluttua. Korkeimmassa lämpötilassa, 1000°C, typpioksidia muodostuu enemmän kuin muissa lämpötiloissa. Suuri muodostumisnopeus viittaa siihen, että koksen lämpötila on noussut huomattavan korkealle ja osa typpioksidin muodostumisesta tapahtuu todennäköisesti ilman tyypestä, katso myös Kuva 4-6.

4.3.4 Happipitoisuuden vaikutus

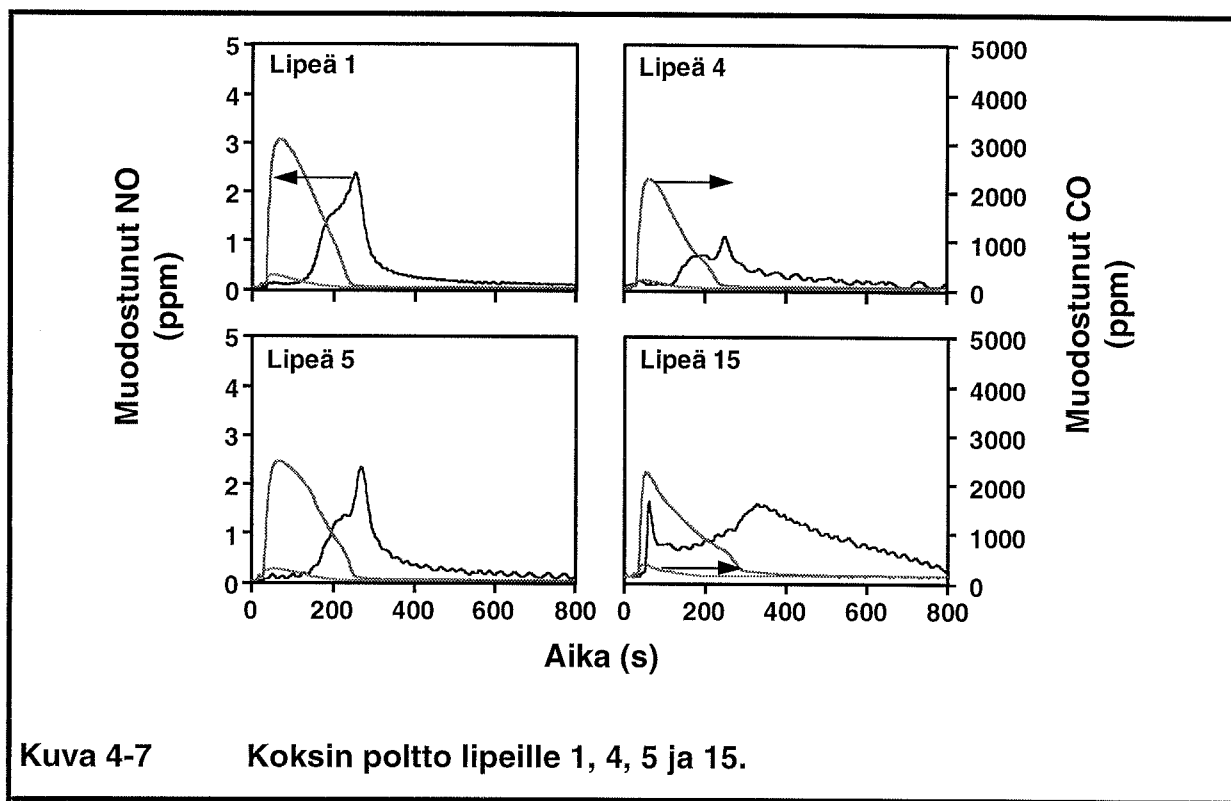
Happipitoisuuden vaikutus typpioksidin muodostumiseen näkyy Kuvassa 4-5. Lämpötila on 700°C. Kuvissa hiilidioksidikäyrä ei ole kokonaan käytettävissä, koska analyysointialue oli työn tässä vaiheessa riittämätön. Hiilidioksidikäyrä näyttää koksen polton päättymisen.

Koksin polttoon käytetty aika vähenee happipitoisuuden noustessa. Typpioksidin muodostuminen nopeutuu koksin polton lopussa ja typpioksidia muodostuu vielä sen jälkeen kun hiilidioksidin muodostuminen on päättynyt. Kahdenkymmenen prosentin happipitoisuudessa, typpioksidin muodostuminen jatkuu erittäin pitkään koksin polton päätyttyä.

4.3.5 Muodostuneen typpioksidin kokonaismäärä



Kuva 4-6 esittää kokonaismäärät typpioksidin muodostumiselle koksin poltossa happipitoisuudella 1% lämpötiloissa 700-1000°C lipeälle 1. Alle 950°C:ssa kokonaismäärä muodostuneelle typpioksidille on noin 10 mg N / 100 g ka_{ML}. 950 tai viimeistään 1000°C:ssa typpioksidin muodostuminen nousee yli koksissa löytyvän typen määrän, vrt. Kuva 4-2. Vaikka koksin lämpötila ei näissä kokeissa pitäisi nousta 1400°C:een, jota pidetään kriittisenä termisen typpioksidin muodostumiselle, on todennäköistä, että osa typpioksidin muodostumisesta on peräisin ilman typestä. Happipitoisuuksissa 1-21% ja lämpötiloissa 700-900°C muodostuneen typpioksidin kokonaismäärät pysyvät välillä 8-17 mg N/100 g ka_{ML}.



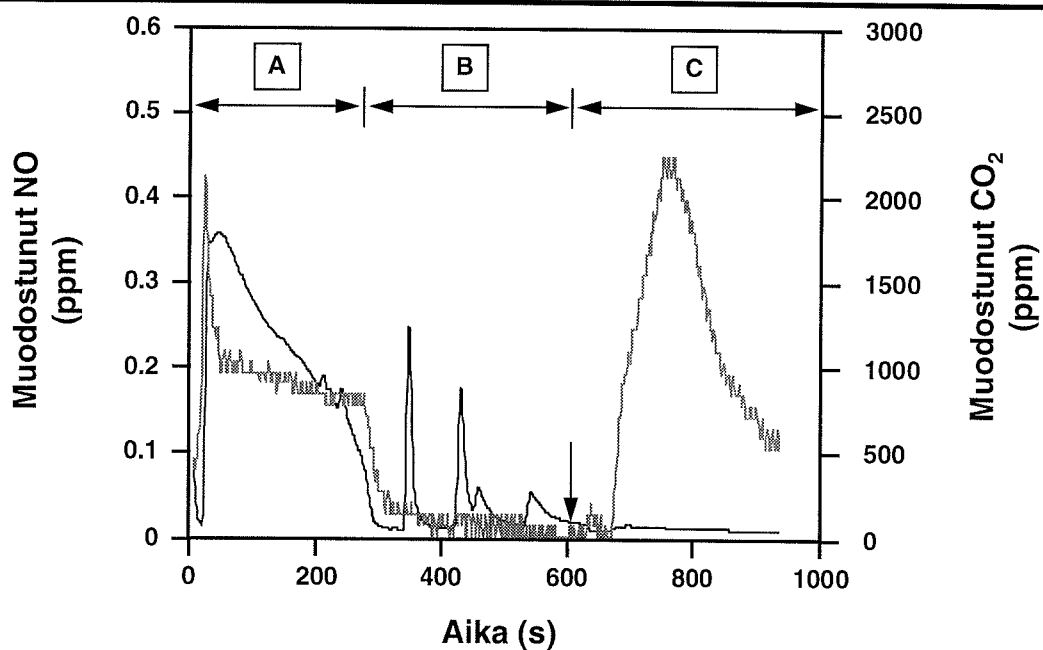
4.3.6 Eri lipeiden typpioksidin muodostuskäyrät koksen poltossa

Koksenpoltto suoritettiin kaikille 17:lle mustalipeälle. Kaikki mustalipeät käyttäytyivät typpioksidin muodostumisessa samalla tavalla. Kuva 4-7 näyttää lipeiden 1, 4, 5 ja 15 typpioksidi ja hiilidioksidi muodostumisen koksenpoltossa, 700°C, 1% O₂. Kaikkien lipeiden muodostaman typpioksidin kokonaismäärät raportoidaan Kappaleessa 5.3.

4.3.7 Typen muoto koksen poltossa

Koska typpioksidin muodostumisen löydettiin tapahtuvan koksen poltossa sen loppuvaiheessa, suoritettiin kaksi erillistä koesarjaa, joissa selvitettiin onko typpi koksissa orgaanisessa vai epäorgaanisessa muodossa.

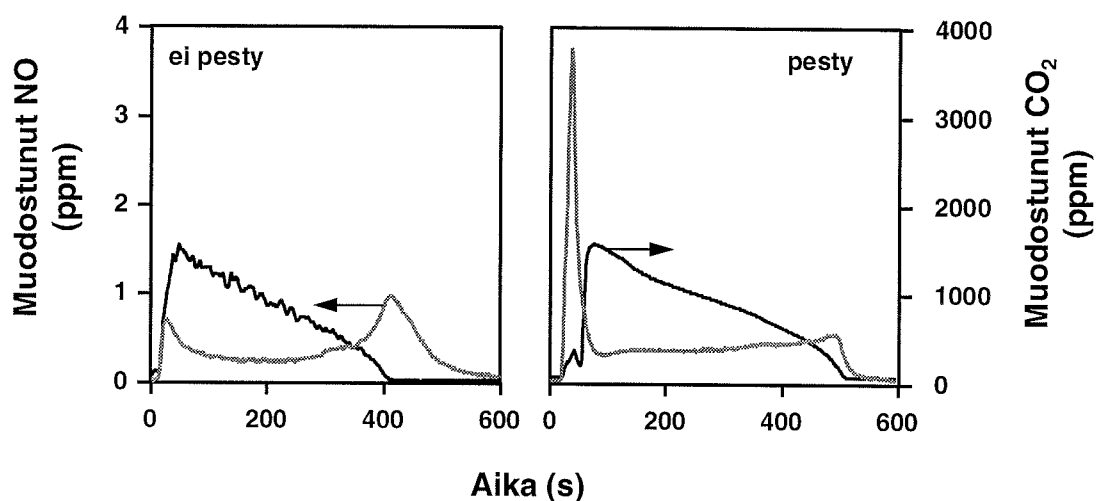
Ensimmäisessä sarjassa koksen poltto keskeytettiin lopettamalla hapen syöttö, kun hiilidioksidin muodostuminen loppui, Kuva 4-8. Koksijäännös nostettiin ylös kuumasta reaktorista visuaalista tarkastelua varten. Jäännöksen nähtiin olevan ainoastaan suoloja, eikä mustaa koksia ollut havaittavissa. Jäännös laskettiin jälleen kuumaan reaktoriin ja koksen polttoa jatkettiin lisämällä happivirtaus reaktoriin. Sulajäännöksen hapetuksessa syntyi typpioksidia ja typen todettiin olevan sitounut epäorgaanisiin jäännössuoloihin.



Kuva 4-8 Koksen poltto ja sitä seuraavan sulajäännöksen hapettaminen, 800°C. Koeolosuhteet; A: 5% O₂ + 95% N₂, B: 100% N₂, C: 5% O₂ + 95% N₂

Taulukko 4-1 Pesemättömän koksen, pestyn koksen sekä pesuveden natrium-, kalium-, rikki- ja hiilimäärät.

	Natrium	Kalium	Rikki	Hiili
	mg	mg	mg	mg
Pesemätön koksi	5.92	0.477	0.674	4.92
Pesty koksi	0.30	0.067	0.147	5.28
Pesuvesi	5.25	0.428	0.384	n/a.



Kuva 4-9 Koksipesun vaikutus typpioksidin muodostumiseen.

Toisessa koesarjassa koksipolton aikana muodostuneen typpioksidin alkuperää tutkittiin suorittamalla koksipoltto pestyllä ja pesemättömällä koksilla. Epäorgaaniset suolat poistettiin koksista pesemällä se tislatulla vedellä. Kokeita tehtiin niin monta, että voitiin tarkistaa pesun täydellisyys analysoimalla Na-, S-, C- sekä K-määrät pesemättömästä ja pestystä koksista sekä pesuvedestä. Analyysitulokset ovat Taulukko 4-1. Pestylle koksille suoritettiin koksipoltto. Kuva 4-9 näyttää typpioksidin ja hiilidioksidin muodostumisen pesemättömälle (vasen) ja pestylle (oikea) koksille. Koksilla, joka sisältää natriumsuoloja (vasen), typpioksidin muodostuminen tapahtuu kuten Kappaleessa 4.3.3 selvitettiin; suuri osa typpioksidista muodostuu vasta hiilidioksidin muodostumisen loputtua. Oikea kuva näyttää koksipolton pestyllä koksilla, joka ei sisällä natriumsuoloja. Typpioksidin muodostumisessa on alussa iso maksimi, samaan aikaan hiilidioksidia ei muodostu juuri lainkaan. Kun alkuvaiheen typpioksidin muodostumisen maksimi on ohi, typpioksidin muodostuminen kasvaa hitaasti. Kaasutuksen lopussa, kun hiilidioksidin muodostuminen loppuu, loppuu myös typpioksidin muodostuminen.

Koksityppi on pyrolyysin jälkeen orgaanisessa muodossa, mutta polton jatkuessa osa tyypestä voi hapettua muodostaen typpioksidia, osa koksitypestä muuntuu epäorgaaniseksi tyypeksi koksijäännökseen. Tämä lopulta sulaan jäävä tyyppi hapettuu typpioksidiksi, jos sulaa hapetetaan.

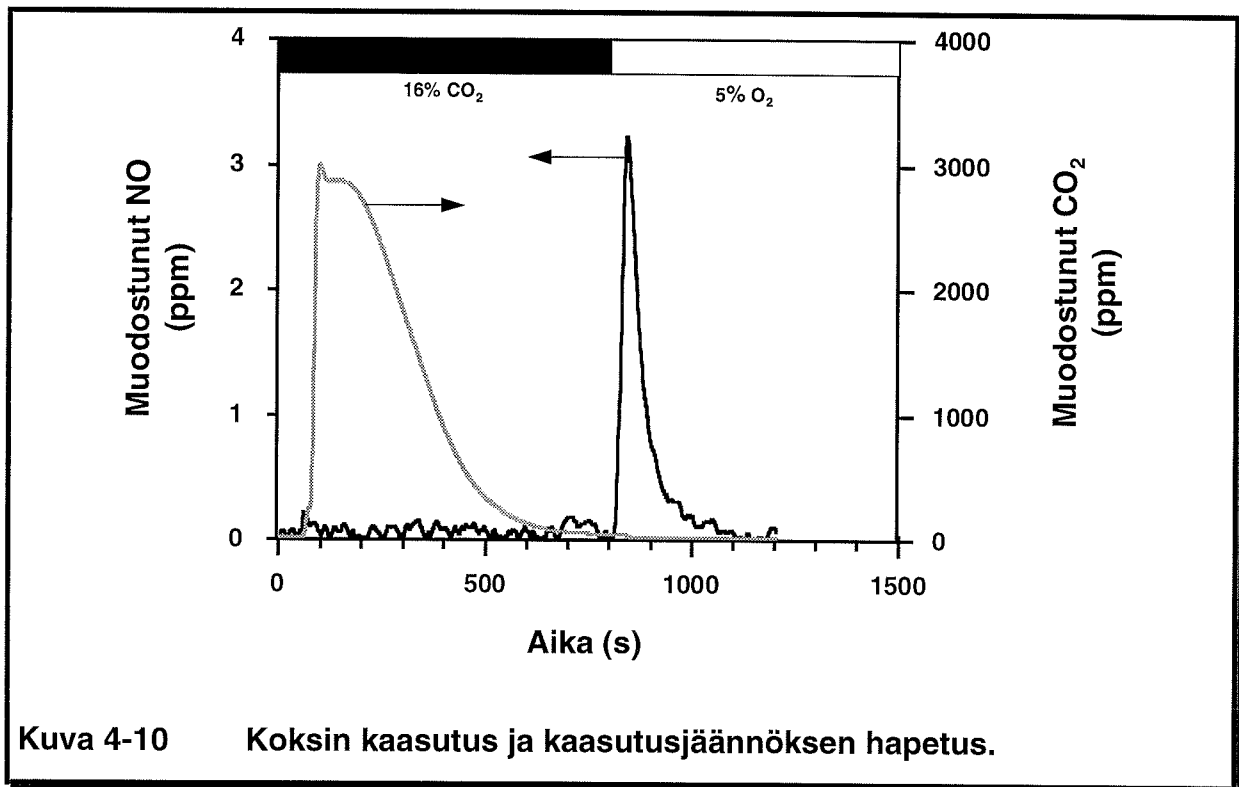
4.4 Typpioksidin muodostuminen koksen kaasutuksessa

4.4.1 Kokeiden suoritus

Pisara pyrolysoitiin 100 sekuntia 100 l/h typpivirtauksessa jonka jälkeen haluttu hiilidioksidisekoitus johdettiin reaktoriin. Pyrolyysiin aikana vapautuneet kaasut johdettiin myös näissä kokeissa analysaattorien ohi ilmastoinnin kautta ulos. Kun koksen poltto aloitettiin, otettiin pumpuilla tarvittava kaasunäyte analysaattoreille. Koksen kaasutuksessa käytetty hiilidioksidipitoisuus vaihteli 1-50%:iin. Kokeissa käytettiin teollista hiilidioksidia kaasupulloista. Käytetty hiilidioksidipitoisuus oli useimmissa kokeissa korkeampi kuin analysaattorien yläraja, joten hiilidioksidi pitoisuutta ei voitu rekisteröidä. Kokeissa analysoitiin ainoastaan typpioksidi ja hiilimonoksidi. Kaasutuskokeiden lopussa reaktoriin johdettiin happisekoitus, jolla hapetettiin suoloissa löytyvä mahdollinen typpi.

4.4.2 Kokeiden toistettavuus

Kokeet, joissa mitattiin typpioksidin muodostumista koksen kaasutuksessa ja epäorgaanisen jäännöksen hapetuksessa, oli hyvin toistettavia. Toistoja tehtiin kahdeksan kappaletta, neljä koesarjan alussa ja neljä 16 lipeän kaasutussarjan lopussa. Kokeiden teon välissä oli kaksi viikkoa. Typpioksidin muodostumisen keskiarvo oli 15,4 mg N / 100 g ka_{ML} ja hajonta 0,9 mg N / 100 g ka_{ML}. Typpioksidia ei muodostunut kaasutusosan aikana vaan jäännöksen hapetuksen aikana, katso seuraava kappale.

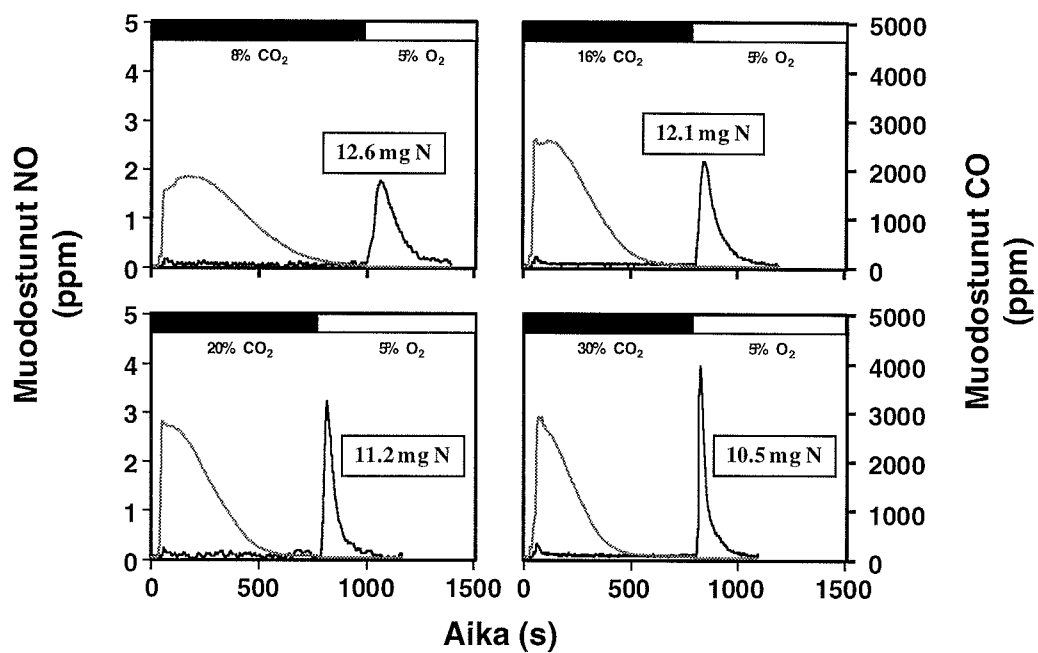


Kuva 4-10 Koksen kaasutus ja kaasutusjäännöksen hapetus.

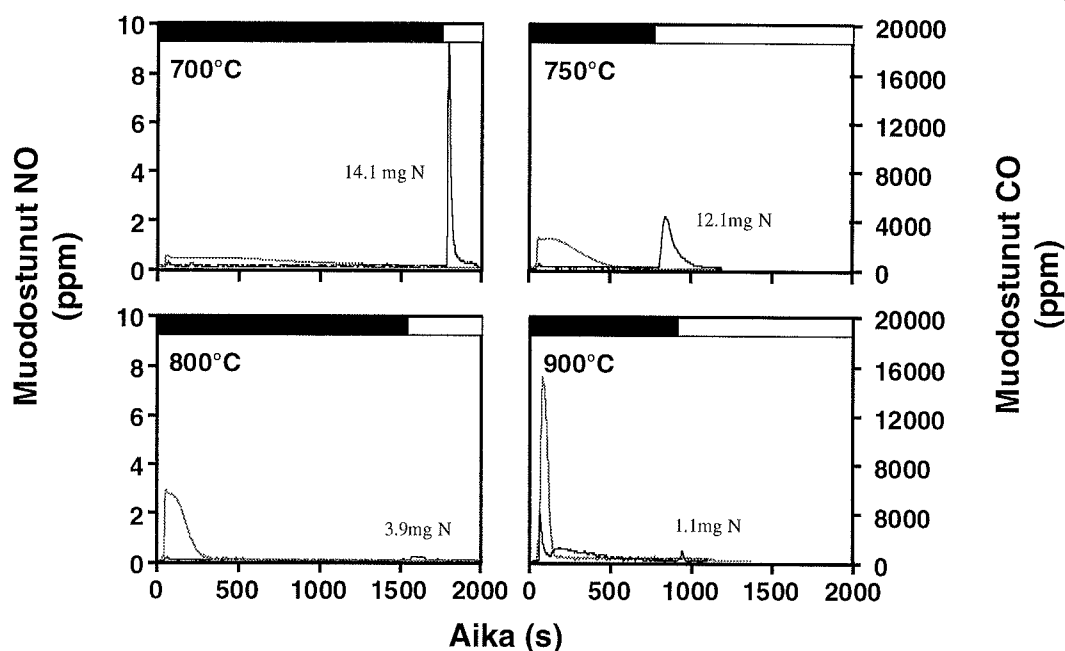
4.4.3 Hiilidioksidipitoisuuden vaikutus

Kuva 4-10 näyttää typpioksidin ja hiilimonoksidin muodostumisen koksen kaasutuksessa (20% CO₂, 750°C) ja siitä jäävän kaasutusjäännöksen hapetuksessa (5% O₂, 750°C) lipeälle 1. Kaasutuksen aikana syntyy hiilimonoksidia. Kaasutus on päättynyt kun hiilimonoksidin muodostuminen loppuu. Sitä vastoin kaasutuksessa ei synny typpioksidia. Hapettamalla kaasutuksen suolajäännökset nähtiin, että typpi ei vapautunut kaasutuksessa, vaan pysyi jäännöksessä. Koska hapetuksen aikana ei synny hiilimonoksidia tiedetään, että jäännöksessä ei ole jäljellä kaasutettavaa hiiltä. Kaikkien lipeiden kaasutuksen aikainen typpioksidin muodostus oli samanlaista.

Kuva 4-11 näyttää että hiilidioksidipitoisuudella ei ole vaikutusta typpioksidin muodostumiseen 750°C:ssa. Typpioksidia ei muodostu kaasutuksen aikana hiilidioksidipitoisuuden ollessa 8-30%, ainoastaan kaasutusnopeus kasvaa. hiilidioksidipitoisuuden noustessa 8:sta 30%:iin kaasutusaika lyhenee 800 sekunnista 400 sekuntiin. Kaasutuksen jälkeisen hapetuksen aikana muodostuneen typpioksidin määrä on kaikissa hiilidioksidipitoisuuksissa noin 11 mg / 100 g ka.



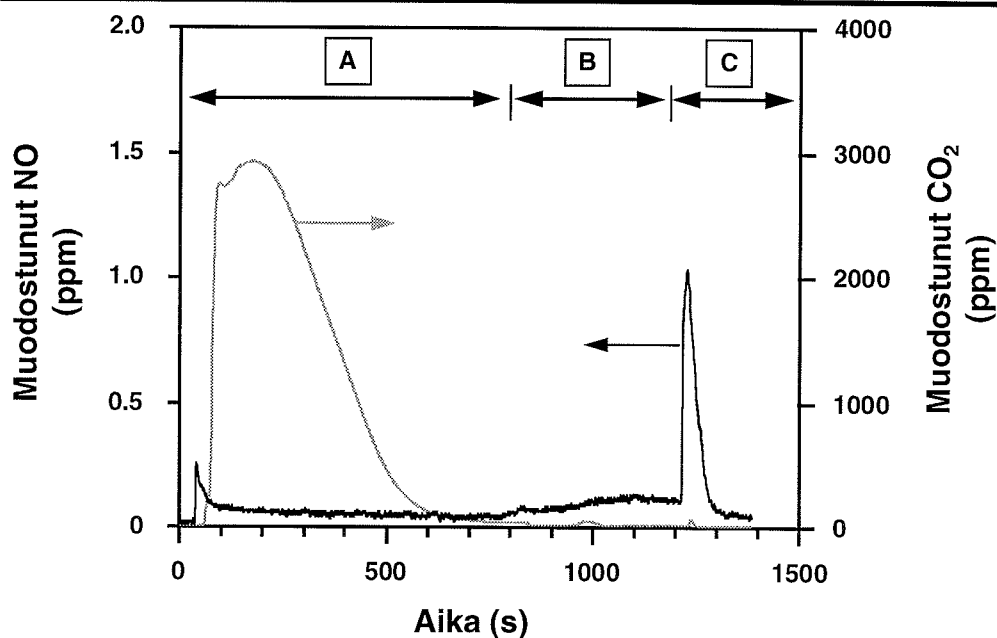
Kuva 4-11 Hiilidioksidipitoisuuden vaikutus typpioksidin muodostumiseen koksen kaasutuksessa. Kuvien yläreunan musta ja valkoinen alue näyttää kaasutusosan ja hapetusosan keston.



Kuva 4-12 Lämpötilan vaikutus typpioksidin muodostumiseen koksen kaasutuksessa. Kuvien yläreunan musta alue kuvaa kaasutusta (20%CO₂) ja valkoinen alue jäännöksen hapetuksen (5%O₂)

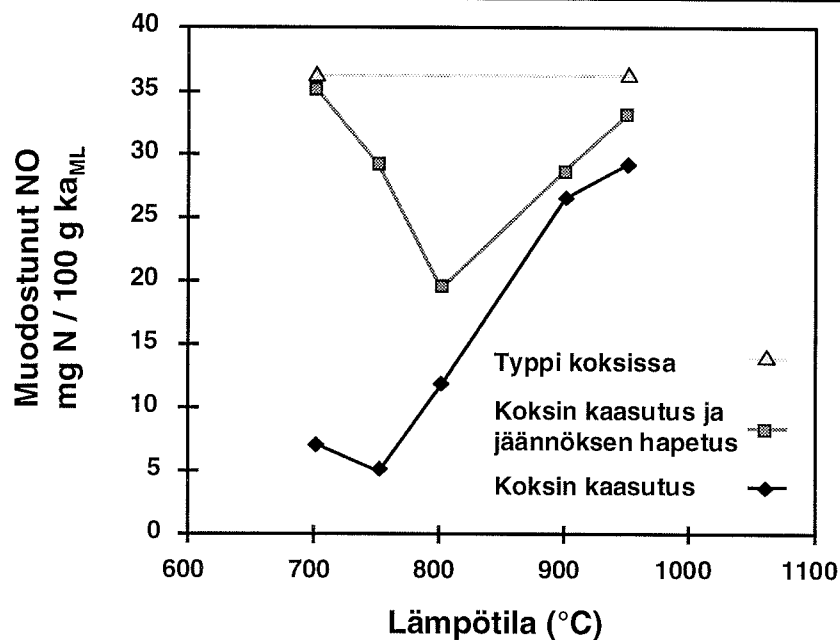
4.4.4 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan vaikutus typpioksidin muodostumiseen kaasutuksen (16% hiilidioksidi) aikana on suurempi kuin hiilidioksidipitoisuuden vaikutus, Kuva 4-12. Uunin ollessa 700°C kaasutus on hidaskin, noin 1800 sekuntia. Kaasutusjäännöksen hapetuksessa muodostuu selvästi typpioksidia. Kun lämpötila nostetaan 750°C:een, kaasutukseen käytetty aika lyhenee. Typpioksidia ei vielä muodostu kaasutuksen aikana, vaan ainoastaan epäorgaanisen jäännöksen hapetuksen aikana. Nostettaessa lämpötila 800°C:een tapahtuu muutos typpioksidin muodostumisessa. Kaasutus nopeutuu jälleen ja typpioksidin muodostumista on vaikea nähdä, mutta laskettaessa muodostuneen typpioksidin määrä se on jo 5 mg N / 100 g ka. Epäorgaanisen jäännöksen hapetuksen aikana muodostuu ainoastaan pieni määrä typpioksidia, noin 4 mg N / 100 g ka. Kun uunin lämpötila lopulta nostetaan 900 ja 950°C:een, kaasutus nopeutuu entisestään. Typpioksidia muodostuu kaasutuksen alussa huomattava määrä ja kun epäorgaaninen jäännös hapetetaan, muodostuu typpioksidia ainoastaan noin 1 mg N / 100 g ka.



Kuva 4-13 Lämpötilan noston aikainen kaasutus. A: 20% CO₂, lämpötila 750°C, B: 20% CO₂, lämpötilan nosto 750-900°C, C: 5% O₂, lämpötila 900°C.

Kuva 4-13 näyttää kokeen, jossa typpioksidin muodostumista kaasutusjäännöksestä tutkittiin eri lämpötiloissa. Kokeessa koksen kaasutuksen jälkeen jatkettiin hiilidioksidin syöttöä, samanaikaisesti lämpötila nostettiin 900°C:een. Lämpötilan nosto kesti 400 sekuntia. Kuvassa näkyy, että typpioksidia alkaa muodostua noin 200 sekuntia lämpötilan noston aloittamasta, lämpötila näyttää olevan noin 825°C. Noin 7 mg N / 100 g ka_{ML} on muodostunut 900°C:een. Saavutettaessa 900°C kaasutus lopetettiin ja jäännös hapetettiin (5% O₂) Jäännöksestä löytyi vielä pieni määrä typpeä, 2.7 mg N / 100 g ka_{ML}.

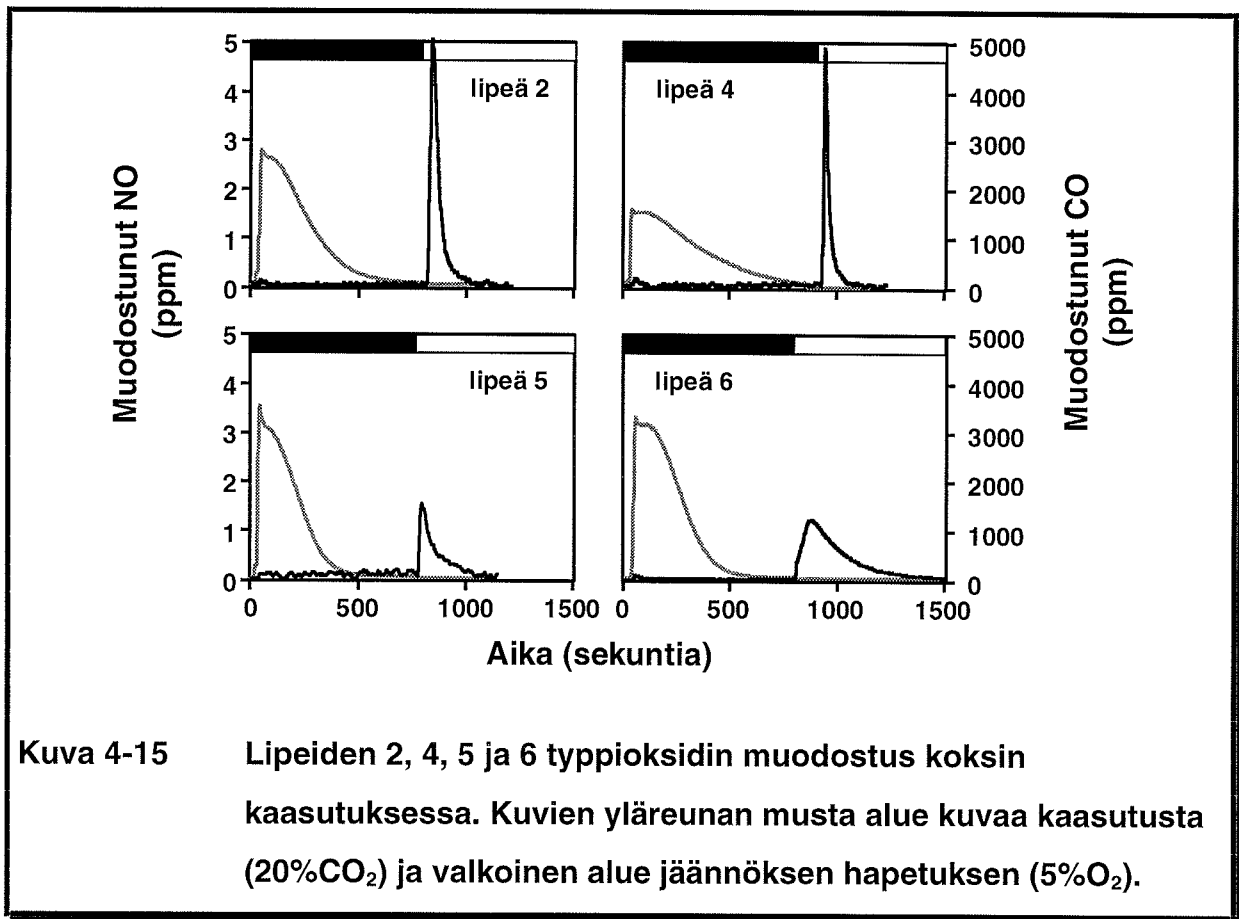


Kuva 4-14 Typhen jakautuminen koksin kaasutuksessa ja sulajäännöksen hapetuksessa.

4.4.5 Muodostuneen typpioksidin kokonaismäärä

Eri lämpötiloissa kaasutuksen aikana muodostuneen typpioksidin kokonaismäärät on esitetty Kuva 4-14. Kaasutus tehtiin 16%:lla hiilidioksidia. Alhaisissa lämpötiloissa (700-750°C) typpioksidia muodostuu ainoastaan pieniä määriä koksin kaasutuksen aikana, noin 3 mg N / 100 g ka_{ML}. Kun lämpötilaa nostetaan alkaa typpioksidia muodostua jo kaasutuksen aikana, noustakseen 900 ja 950°C:ssa noin 13 mg N / 100 g ka_{ML}. Epäorgaanisen jäännöksen hapetuksessa muodostuneen typpioksidin määrä on alhaisessa lämpötilassa suuri, noin 15 mg N / 100 g ka_{ML}, pienentyäkseen noin 3:een mg N / 100 g ka_{ML} kohden 800°C:ssa. Nostettaessa uunin lämpötilaa 950°C:een typpioksidia muodostuu ainoastaan noin 1 mg N / 100 g ka_{ML}. Muodostuneen typpioksidin määrä kaasutuksessa ja sitä seuraavassa jäännöksen hapetuksessa on minimissään 10 mg N / 100 g ka_{ML}, noin 800°C:ssa. Kuvaan on myös merkitty muodostuneen typpioksidin määrä koksin poltossa, 18 mg N / 100 g ka_{ML}. Koksin poltto tapahtui 700°C:ssa ja 2,5% O₂. typpioksidin muodostumisen minimi 800°C:ssä näyttäisi viittaavan siihen, että osa koksin tuestä muodostaa siinä lämpötilassa N₂:ä. Lämpötila on melkein sama kuin edellisessä

kappaleessa esitetty lämpötila, jossa oli minimi typpioksidin muodostumisessa, Kuva 4-13.



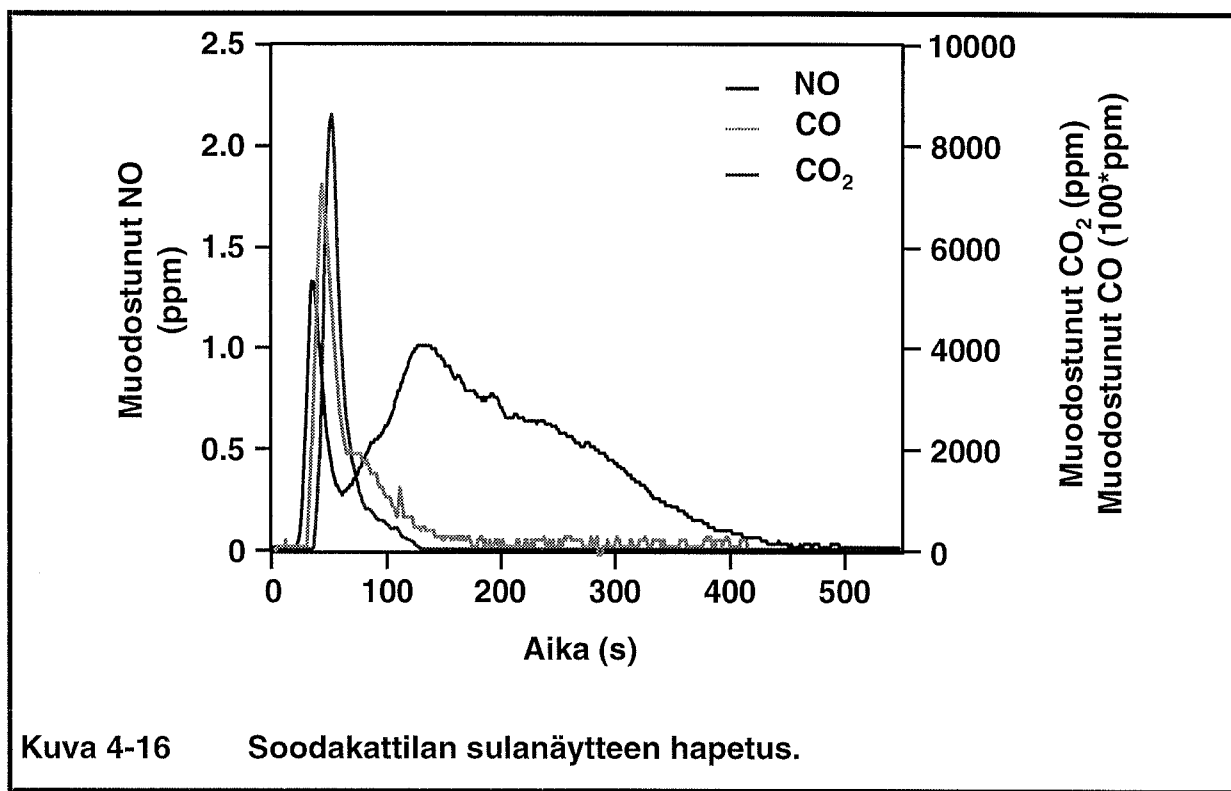
4.4.6 Eri lipeiden typpioksidin muodostuminen

Kuva 4-15 näyttää typpioksidin muodostumisen lipeille 2, 4, 5 ja 6 kaasutuksen (20% CO₂) aikana ja sitä seuraavassa jäännöksen hapetuksessa (5% O₂) lämpötilassa 750°C. Pääpiirteittäin käyrät ovat samantapaisia. Hiilimonoksidi käyrä näyttää kaasutuksen kulun. Kun hiilimonoksidipitoisuus on laskenut nollaan, koksen orgaaninen hiili on kaasuntunut. Tämän jälkeen syötettiin happea reaktoriin ja epäorgaaninen jäänös hapetettiin. Havu- ja lehtipuulipeillä, on samanlaiset typpioksidin muodostumiskäyrät. Typpioksidia ei muodostu koksen kaasutuksessa, mutta jäännöksen hapetuksessa typpioksidia muodostuu huomattava määrä.

Typpioksidin muodostumisen kokonaismääristä keskustellaan Kappaleessa 5.4.

4.5 Typpioksidin muodostuminen sulanäytteestä

Koksin polton ja kaasutuksen kokeellisten tulosten jälkeen haluttiin selvittää löytyykö soodakattilan sulassa typpeä. Sulanäytteet kerättiin yhdestä normaalista suomalaisesta soodakattilasta, jossa käytetään havu- ja koivulipeää jaksoittain. Soodakattilassa on kaksi viherlipeäsäiliötä ja sulanäytteet otettiin kahdesta sularännistä, jotka menivät eri viherlipeäsäiliöihin. Näytteet kerättiin kvartsilasisiin putkiin, joiden päädyt suljettiin näytteen hapettumisen estämiseksi. Sulanäytteiden ottamisen suoritti Ahlström Machinery.



Kuva 4-16 näyttää typpioksidin, hiilimonoksidin ja hiilidioksidin muodostumisen yksittäispisarareaktorissa tehdyissä sulanäytteiden hapetuksissa, 900°C, 2.5% O₂. Jokaisesta sulanäytteestä tehtiin kuusi koetta. typpioksidin muodostumismäärät olivat 6.7 ja 7.5 mg N / 100 g sulaa. Tulosten hajonta oli 0.9 ja 0.5 mg N / 100 g sulaa. Sulassa oleva typen määrä on 0.07% sulasta eli sama pitoisuus mikä on normaalisti alkuperäisellä mustalipeällä.

Typen määrä sulassa alkuperäisen mustalipeän tyydestä voidaan arvioida laskemalla soodakattilan massavirrat. Laskuissa oletetaan että kaikki lipeän natrium löytyy sulasta, kaikki lipeässä oleva rikki sitoutuu sulaan natriumsufidina. Natrium joka ei

ole sitoutunut sulfidiin muodostaa sulassa natriumkarbonaattia. Näillä oletuksilla voidaan laskea että hapetuskokeissa sulasta löytyneen typen määrä olisi noin 30% mustalipeän alkuperäisestä tyypestä.

5. Lipeiden välinen vertailu

Tässä kappaleessa esitetään tulokset tutkittujen 17:n lipeän vertailusta. Vertailussa määritettiin lipeitten kokonaistyyppipitoisuus ja typen jakautuminen koksijäännökseen ja pyrolyysikaasuihin. Edelleen mitattiin muodostuvan typpioksidin määrä koksen poltossa ja hiilidioksidikaasutuksessa. Lopuksi esitellään tämän työn yhteydessä kehitetyn uuden NO_x-muodostumistaipumustestin tulokset kaikille 17:lle lipeälle. Testillä tavoitellaan yksinkertaista mittaria sille, miten korkeita NO-pitoisuuksia on odotettavissa poltettaessa lipeä soodakattilassa.

5.1 Lipeiden kokonaistyyppi

Käytetyille lipeille tehtiin kolme erilaista typpianalyysiä joista Kjeldahl-menetelmä oli luotettavin. Analyysimenetelmät ja niiden luotettavuus läpikäytiin kappaleessa 3.2.3.

Taulukko 5-1 Typen määrä mustalipeässä

Nro	Keitto	Puulaji	Alkuperä	Typpi (% ka:sta)
1	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	0.06
2	Sulfaatti	lehtipuu	Skandinavia	0.07
4	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	0.06
5	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	0.07
6	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	0.07
7	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	0.07
8	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	0.07
9	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	0.07
10	Sulfaatti	lehtipuu	Skandinavia	0.08
11	Sulfaatti	eukalyptus	P-Amerikka	0.09
12	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	0.06
13	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	0.08
14	Sooda	bagassi	P-Amerikka	0.19
15	Sooda	olki	Kaukoita	0.75
19	Sulfaatti	havu/lehti	P-Amerikka	0.11
20	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	0.09
23	Sulfiitti	lehtipuu	Skandinavia	0.20

Lipeiden tyyppipitoisuus vaihteli välillä 0.06 ja 0.20% kuiva-aineesta, Taulukko 5-1. Olkisoodalipeän tyyppipitoisuus oli kuitenkin paljon korkeampi kuin muiden, 0.75%. Olki sisältää typpeä paljon enemmän kuin puu yleensä. Neljän lehtipuulipeän

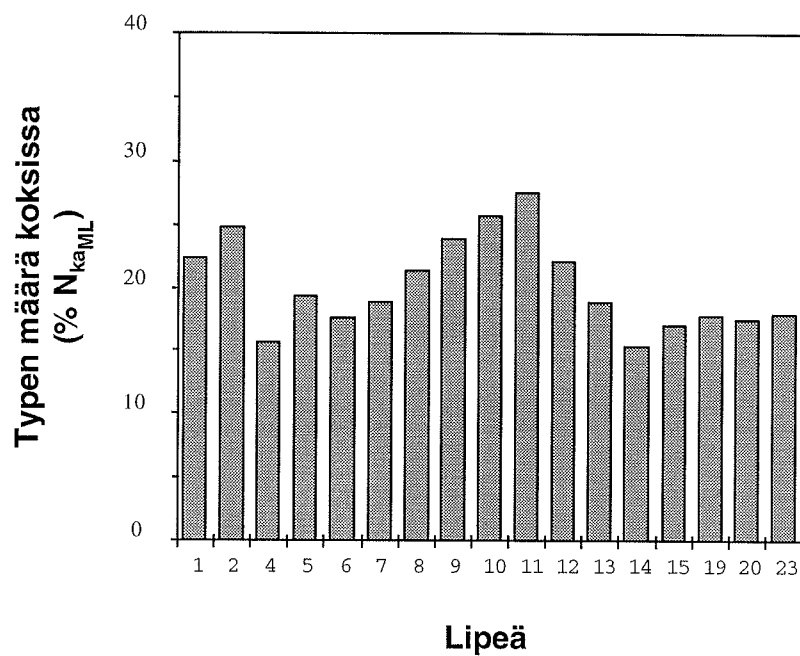
typpipitoisuus (0.09%) oli hivenen korkeampi kuin kymmenen havupuulipeän typpipitoisuus (0.08%). Bagassisoodalipeän typpipitoisuus oli 0.19%, typpi on raaka-aineesta peräisin. NSSC-lipeän typpipitoisuus oli 0.20% kuiva-aineesta.

5.2 Koksijäännöksen typpi

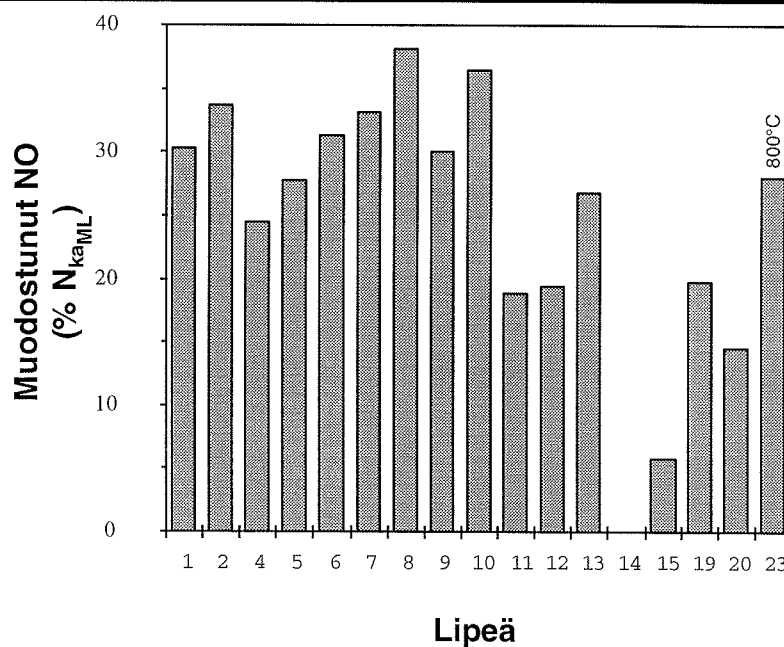
Pyrolyysin jälkeen koksiin jäävää typen määrää tutkittiin tekemällä pyrolyysit 800°C:ssa. Muodostuneet koksit lähetettiin analysoitavaksi KLP-menetelmällä Sveitsiin, EMPA GmbH:han, katso kappale 3.2.3.

Kuva 5-1 näyttää koksiin jäävän typen osuuden mustalipeän alkuperäisestä tyypestä. Kuvassa näytetään kuudelle lipeälle koksianalyysituloksien hajonnat kun analyysit tehtiin neljästä erillisestä koksipartikkelista. Lopuille lipeille typen analyysi suoritettiin näytteestä, jossa kaikki neljä koksia oli laitettu yhteen.

Koksiin jäävän typen osuus on useimmilla lipeillä välillä 15-20%. Lipeillä 4 ja 14 on alhaisin koksitypen osuus, 15% , ja lipeällä 11 on korkein koksitypen osuus, 26% alkuperäisestä tyypestä. Lipeillä 14, 15 ja 23, joilla oli suurin määrä typpeä mustalipeässä ei ole muista poikkeavaa koksitypen osuutta. Kun typen määrä koksissa lasketaan absoluutiseen arvoon, sen määrä vaihtelee välillä 9 - 128 mg N / 10 g ka_{ML}. Suurin arvo koksien typellä on lipeällä 15, jonka alkuperäinen typpipitoisuus oli myös korkein, 0.75% ka:ssa. Lipeällä 4 on pienin määrä typpeä, joka jää koksiin, 9 mg N / 100 g ka_{ML}. Lipeillä 5 ja 6, joka on lipeä 5 lämpökäsittelyn jälkeen, ei ole eroa koksitypen määrässä, noin 13 mg N / 10 g ka_{ML}. Havupuusta, lipeät 2, 10 ja 19, ja eukalyptuksesta, numero 11, saaduilla sulfaattilipeillä on hiukan suurempi määrä koksityppeä kuin lehtipuusulfaattilipeillä. Yhdysvaltalaisien lehtipuulipeiden tulokset eivät poikkea suomalaisten lehtipuulipeiden tuloksista.



Kuva 5-1 Typen määrä koksissa pyrolyysin jälkeen.

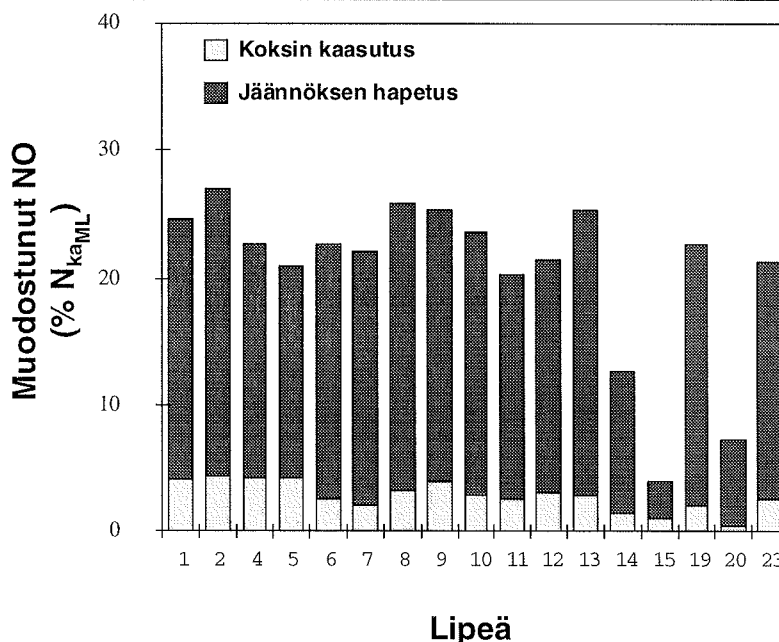


Kuva 5-2 Muodostuneen typpioksidin määrä koksen poltossa.

5.3 Koksin poltossa muodostuva typpioksididi

Typpioksidin muodostumisen mittaaminen koksin poltossa suoritettiin lämpötilassa 700°C ja happipitoisuudessa 2.5%. Suurimmalle osalle lipeistä muodostuneen typpioksidin määrä on välillä 20-30% alkuperäisestä tyypestä, Kuva 5-2. Lipeät 14 on jätetty pois kuvasta koska sen koksin poltto kesti pidempään kuin mikä typpioksidimittauksen kesto oli. Kokeista ei voitu arvioida kuinka paljon korkeampi typpioksidin muodostus oli lipeälle, jos koksin poltto olisi tehty loppuun saakka.

Lipeän 15 jonka tyyppien määrä oli mustalipeässä korkea, oli pienin prosentuaalinen tyyppien oksidin muodostus mutta suurin määrällinen typpioksidin muodostus. Lipeällä 12 on pienin määrällinen typpioksidin muodostus, noin 12 mg N / 100 g ka_{ML}. Lämpökäsittelyllä lipeällä on hiukan suurempi typpioksidin muodostus kuin samalla käsittelemättömällä lipeällä. Eukalyptuslipeällä, lipeä 11, on pienempi typpioksidin muodostus kuin voitiin odottaa koksityypin määrästä arvioimalla. Havupuulipeiden, lipeät 2, 10 ja 19, määrällinen typpioksidin muodostus oli hiukan suurempi kuin lehtipuulipeiden.



Kuva 5-3 Muodostuneen typpioksidin määrä koksin kaasutuksessa ja jäännöksen hapetuksessa.

Koksin poltossa mitattu typpi typpioksidissa on kautta linjan hiukan korkeampi kuin analysoimalla määritetty koksityppi. Käytetyn typen analyysimenetelmän on todettu antavan hieman liian pieniä arvoja mustalipeätyypelle [8].

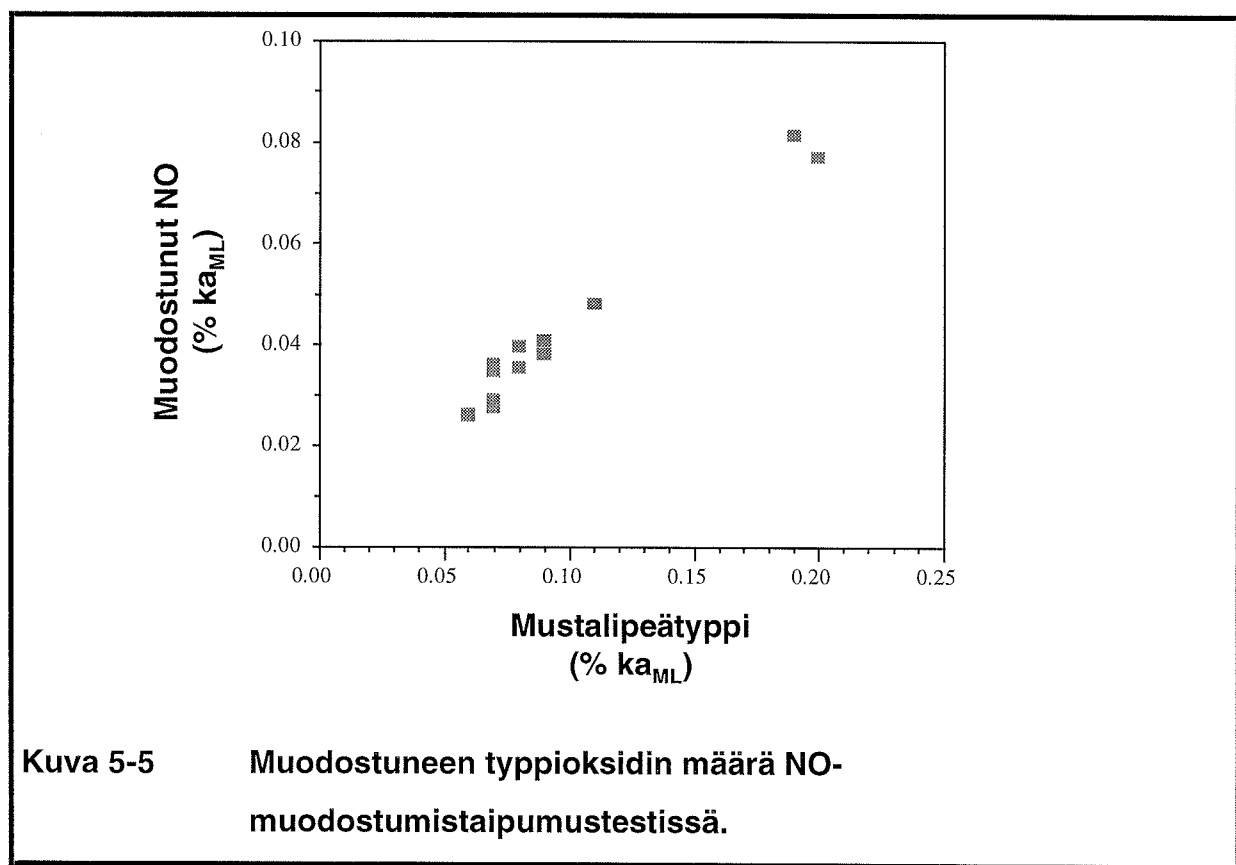
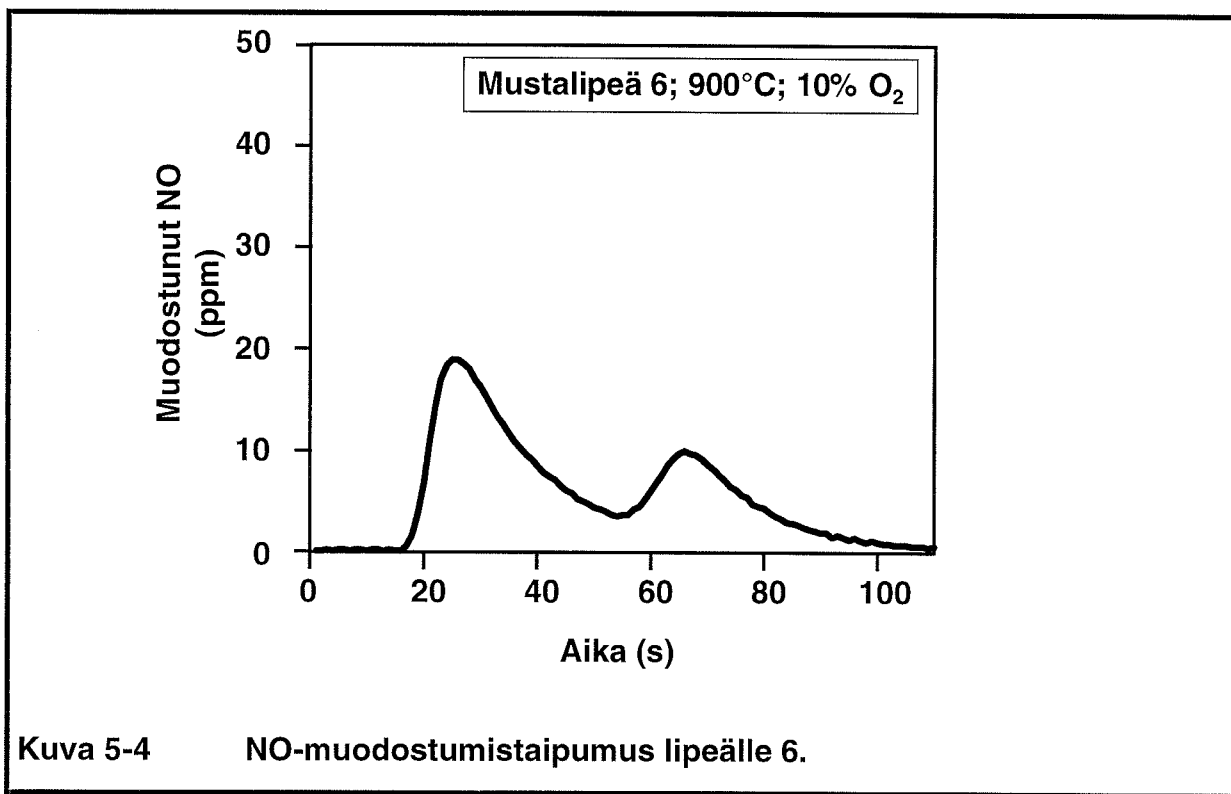
5.4 Koksin kaasutuksessa muodostuva typpioksidi

Kuva 5-3 näyttää typpioksidin prosentuaalisen muodostumisen koksin kaasutuksessa ja sitä seuraavassa jäännöksen hapetuksessa kaikille lipeille. Koksin kaasutus suoritettiin lämpötilassa 750°C käyttämällä 20% hiilidioksidia.

Kaasutuksen aikainen typpioksidin muodostuminen on erittäin pientä. Ainoastaan lipeä 15 muodostaa suuremman määrän typpioksidia, noin 8 mg N / 100 g ka_{ML}. Lipeällä 15 on prosentuaalisesti katsottuna toiseksi pienin typenoksidin muodostus. Kokeiden hapetusvaiheen avulla näytettiin, että typpi on jäljellä kaasutusjäännöksessä.

Kaasutuksen ja hapetusvaiheen aikana muodostuneen typpioksidin määrä pysyy enimmäkseen välillä 13-20 mg N / 100 g ka_{ML}. Lipeä 20 muodostaa yhteensä ainoastaan 7 mg N / 100 g ka_{ML} ja lipeä 23, sulfiittilipeä, muodostaa eniten typpioksidia, 38 mg N / 100 g ka_{ML}. Prosentuaalisesti katsotuna Kaaustuksessa ja sitä seuraavassa hapetuksessa muodostaa normaalisti noin 20% alkuperäisestä tyypestä typpioksidia. Suurin osa typpioksidista, noin 90%, muodostuu, kun kaasutusjäännös hapetetaan.

Kiinnostavaa on, että lipeä 15, jossa oli selvästi eniten tyypeä lipeässä, josta löytyi eniten tyypeä koksista ja josta muodostui eniten typpioksidia koksin poltossa, ei kuitenkaan muodosta typpioksidia kaasutuskokeissa samassa määrin. Havupuulipeät muodostavat myös kaasutuksessa hieman enemmän typpioksidia kuin lehtipuulipeät. Muuten lipeiden typpioksidin muodostaminen kaasutuksessa ja sitä seuraavassa hapettamisessa ei eroa paljon toisistaan.



5.5 Mustalipeän NO_x-muodostumistaipumus - uusi

testimenetelmä

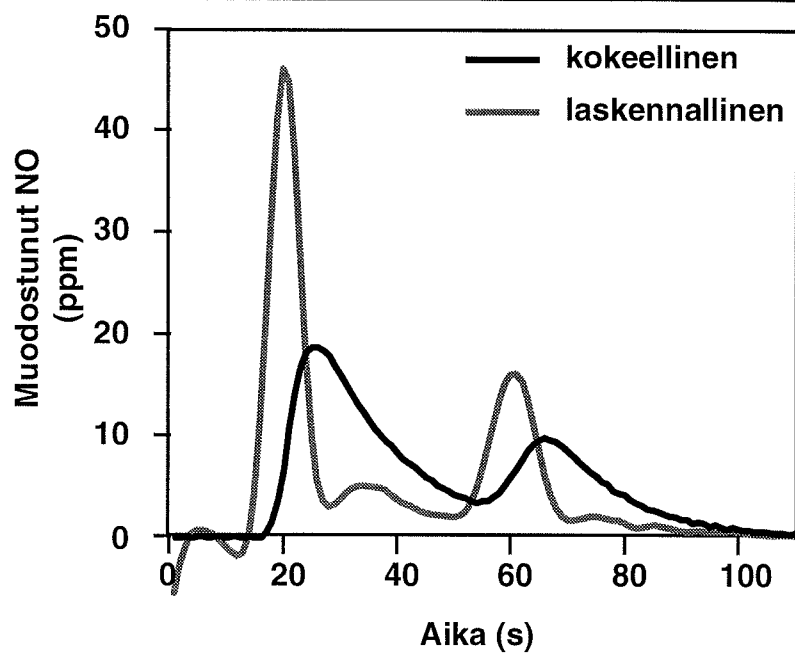
5.5.1 Kokeiden suoritus

Tässä osatyössä kehitettiin lipeille erityinen uusi laboratoriopolttotesti, jolla pyrittiin saamaan mahdollisimman yksinkertainen arvio lipeän taipumuksesta muodostaa typpioksidia soodakattilapoltossa. Menetelmän ideana oli polttaa kokonaan yksittäisiä mustalipeäpisaroita ja mitata muodostuvan typpioksidin määrä ja suhteuttaa se poltetun pisaran massa. Alustavien kokeiden jälkeen päädyttiin seuraaviin olosuhteisiin: 10 % happea työssä, 900°C uunin lämpötila, pisaran massa n. 40 mg kuiva-ainepitoisuudella 60-80 %. Kokeissa ei mitattu muiden kaasujen pitoisuuksia. Kunkin kokeen toistettavuus oli erinomainen, ja lasketut kokonaismäärät typpioksidia perustuvat 4 pisaran keskiarvoon.

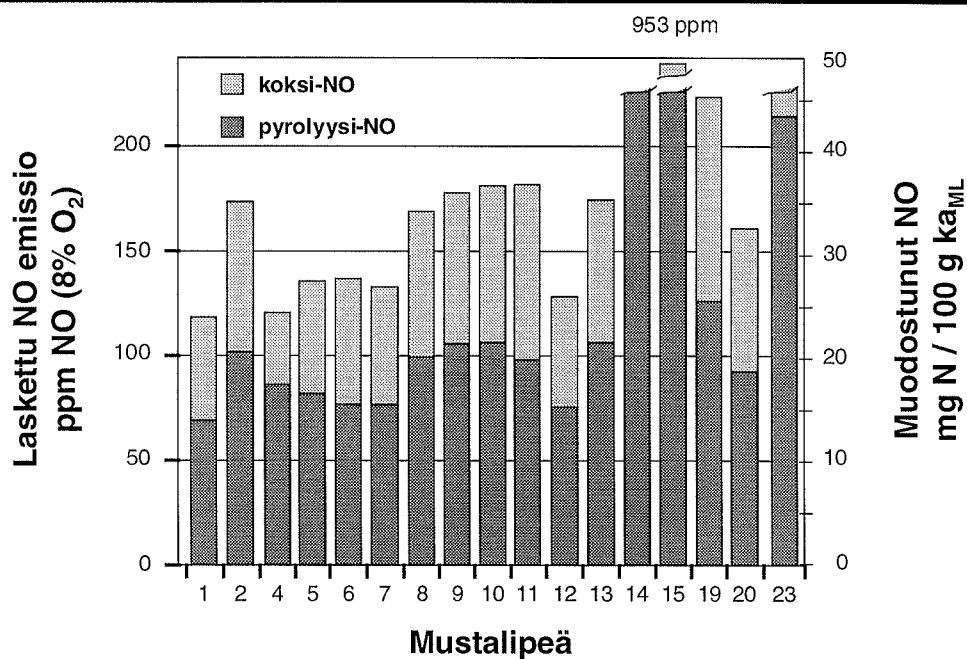
5.5.2 NO_x-muodostumistaipumus

Kokeet onnistuivat erinomaisesti. Kuva 5-4 näyttää typpioksidin muodostumisen polttokokeissa lipeälle 6. Kokeessa näkyvä ensimmäinen maksimi on peräisin pyrolyysivaiheessa muodostuneiden typpikaasujen hapettumisesta. Toinen maksimi syntyy, kun koksen polton lopussa jäännöksessä oleva typpi hapettuu. Kuva 5-5 näyttää muodostuneen typpioksidin määrän mustalipeän alkuperäisen typpipitoisuuden kuvaajana. Typpioksidin muodostuminen poltossa korreloi voimakkaasti alkuperäisen lipeän typpipitoisuuteen.

Mitatuille typpioksidin muodostumiskäyriä suoritettiin matemaattinen käsittely, dekonvoluutio, jolla kokeellisesta NO-signaalista puhdistetaan koelaitteen dynamiikasta johtuva signaalin leviäminen. Laskennassa käytetään hyväksi reaktorisysteemin astevastetta. Tuloksena saadaan typpioksidin muodostumiskäyrät, jotka vastaisivat todellista tapahtumaa reaktorissa, Kuva 5-6. Jakamalla kokeiden typpioksidin muodostuminen pyrolyysi- ja koksityyppeen, ja muuntamalla kokeiden tulokset soodakattilan NO-emissioiksi, saadaan Kuva 5-7. Kuvassa esitetään oikealla y-akselilla tulokset kuten kokeissa mitattiin ja vasemmalla y-akselilla tulokset soodakattilan NO-emissioiksi muutettuina.



Kuva 5-6 Kokeellinen sekä laskennallinen typpioksidin muodostumiskäyrä.

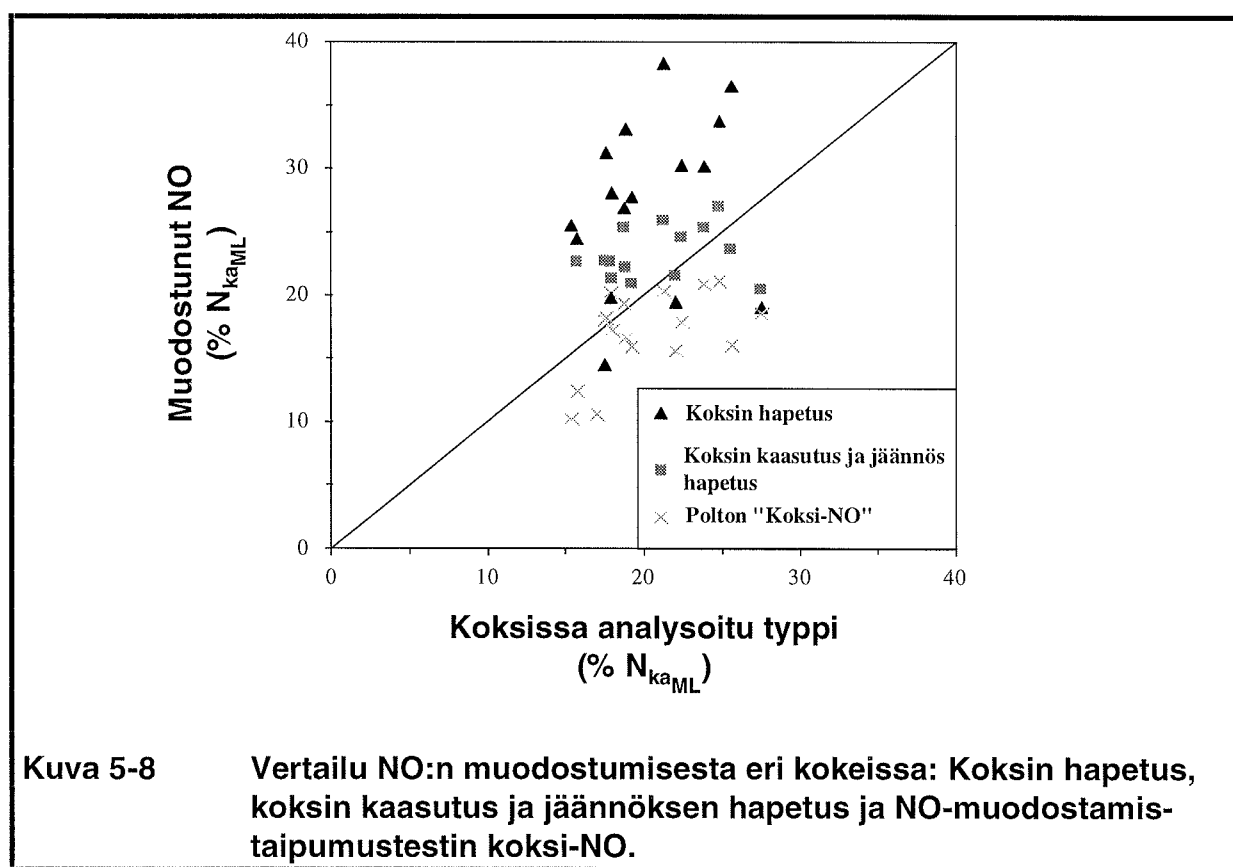


Kuva 5-7 NO_x-muodostumistaipumustestien tulokset muunnettuna soodakatilaemissioiksi.

Kokeiden tulokset soodakattilan NO-emissioiksi muutettuina näyttää, että pyrolyysin aikana syntyneen typpioksidin määrä vastaisi kattilan NO-emissiota 70-120 ppm NO. Tämä on samaa suuruusluokkaa kun soodakattiloissa on mitattu. Jos emissioihin lasketaan mukaan koksi-NO, nousee emissioiden määrä välille 120-180 ppm typpioksidi useimmille lipeille. Nämä arvot ovat jonkun verran korkeammat kun soodakattilan NO-emissiot vastaavia lipeitä poltettaessa. NO_x-muodostumistaipumusitestit antavat hyvän kuvan soodakattilan NO-päästöistä.

5.6 Kokeiden väliset korrelaatiot

Kuva 5-8 näyttää vertailun eri kokeissa saatujen tuloksien välillä. Kuvaan on piirretty koksen hapetuksessa, koksen kaasutuksessa ja sitä seuraavan sulan hapetuksessa sekä NO-muodostumistaipumustestin koksi-NO:n määrä koksissa analysoidun tyypin määrän funktiona.



6. Vapautuneen pyrolyysityypen muuntuminen - kineettinen mallitus

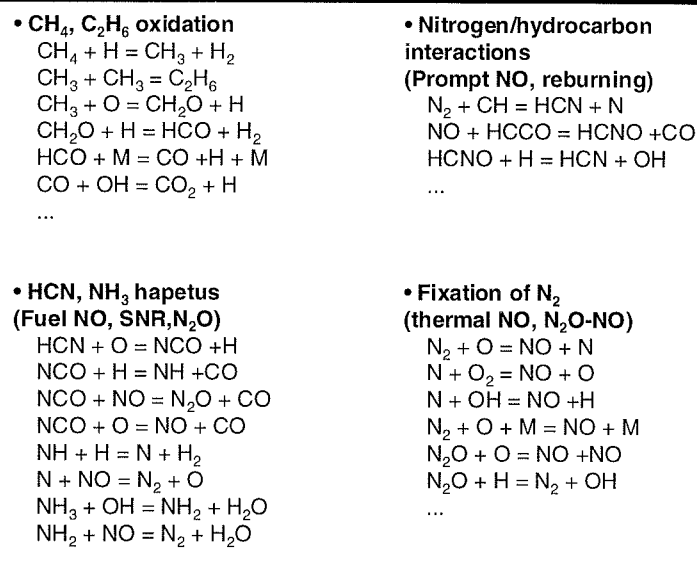
Tässä osassa tarkasteltiin pyrolyysin yhteydessä vapautuvan ammoniakkin reaktioita. Kuten edellä on todettu, pyrolyysissä 20-25 % mustalipeän tyyppistä vapautuu ammoniakkin muodossa. Aho et al. [1, 2] osoittivat jo aikaisemmin, että tämä määrä riittää pitkälti selittämään soodakattilan NO-päästötasoa. Näin ollen Aho et al. ehdottivatkin, että soodakattilan savukaasujen typpioksidin muodostuu pääosaltaan pyrolyysikaasujen ammoniakkin hapettumisen seurauksena. Määristä voidaan edelleen päätellä, että tämän hapettumisen tulee olla varsin täydellistä, jos pyrolyysiammoniakki on päälähte savukaasujen typpioksidille.

Ammoniakin hapettumisen kinetiikkaa korkeissa lämpötiloissa on viime vuosina tutkittu eri yhteyksissä melko runsaasti. Syaanivety ja ammoniakki ovat fossiilisten polttoaineiden poltossa tärkeimmät edelläkävijäyhdisteet NO:n muodostumiselle polttoaine-NO-mekanismien kautta. Tästä syystä ammoniakkin kemialle on äskettäin kehitetty varsin yksityiskohtaisia kineettisiä kuvauksia, joiden avulla ammoniakkin muuntuminen muiksi typpiyhdisteiksi voidaan mallittaa puhtasti teoreettisin laskelmin.

Tässä osatyössä tutkittiin tällaisiin teoreettisin mallilaskelmin missä määrin pyrolyysissä muodostuva ammoniakki hapettuu typpioksidiksi eri olosuhteissa. Tavoitteena oli etsiä mahdollisia olosuhteita, joissa tämä ammoniakkin hapetus olisi epätäydellistä ja johtaisi typpioksidin lisäksi mahdollisimman suurelta osin molekylityypin muodostumiseen. Tällaiset olosuhteet voisivat olla kiinnostavia soodakattilan ilmajakoja suunniteltaessa.

6.1 Kineettinen mallitusmenetelmä

Tässä työssä käytetty kaasupalamisen ja typpikemian malli perustuu Pia Kilpisen Åbo Akademiassa tekemään väitöskirjatyöhön [18]. Malli perustuu kaasukemian kuvaukseen ns. alkeisreaktiotasolla. Tämä tarkoittaa sitä, että malli ottaa huomioon kaasuissa tapahtuvat kaikki reaktiot samanaikaisesti todellisina alkeisreaktioina.



Kuva 6-1 Kinetiikkamallin reaktioita [18].

Mallin lähtötietoina tarvitaan luettelo kaikista reaktioihin osallistuvista yhdisteistä mukaan lukien myös ns. radikaalit. Lisäksi tarvitaan luettelo kaikista alkeisreaktioista, joiden kautta nämä yhdistet voivat reagoida keskenään. Tässä työssä tehdyissä laskelmissa tietokanta sisälsi runsaat 50 yhdistettä ja 250 alkeisreaktiota, jotka kuvaavat mm. seuraavia prosesseja (Kuva 6-1):

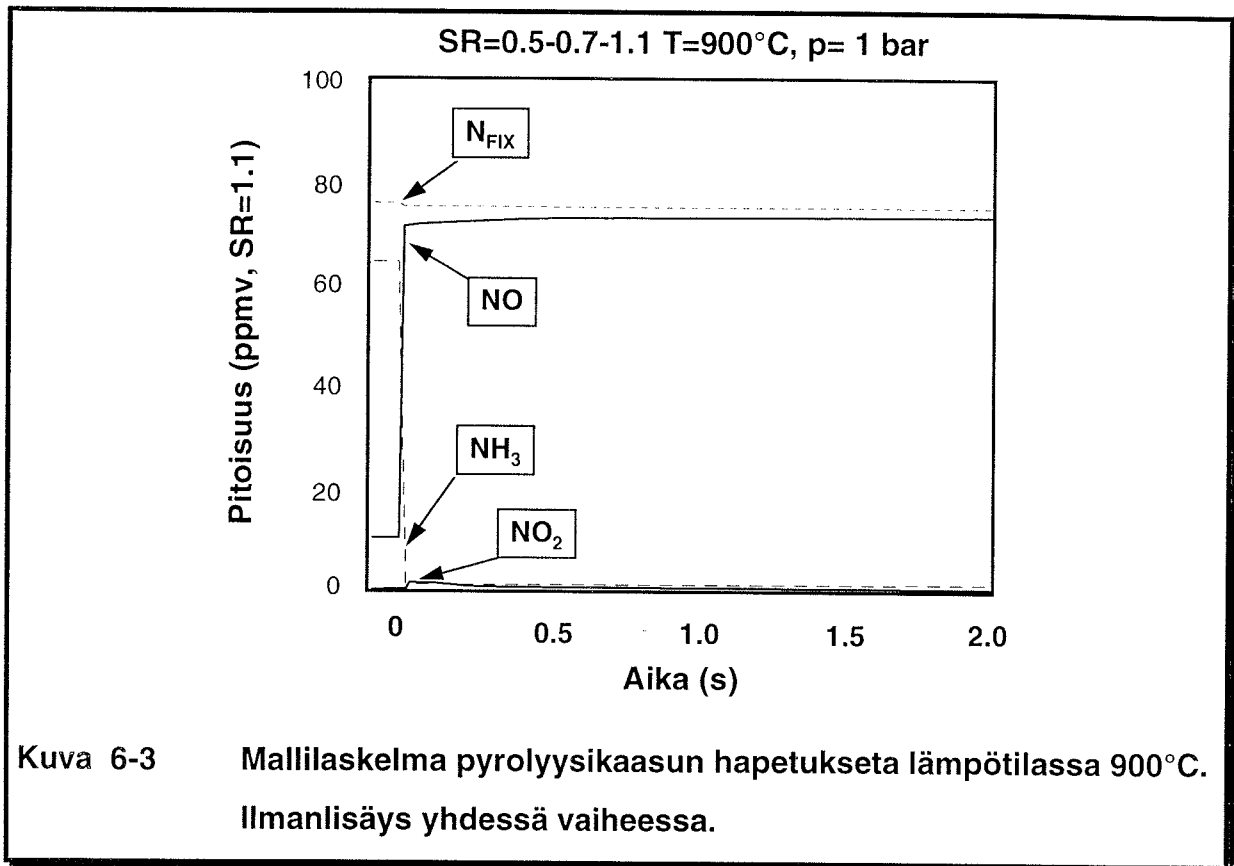
- metaanin ja etaanin hajoamis- ja hapetusreaktiot (pääpalaminen)
- molekyylylitypen hapettumisen reaktiot ("terminen NO_x")
- syaanivedyn ja ammoniakkin hapttuminen ("polttoaine-NO" ja "SNR")
- molekyylylitypen ja hiilivetyjen reaktiot ("nopea NO" ja "reburning")

Kuviossa 6-2 on havainnollistettu mallin reaktiot ammoniakkin ja syaanivedyn muuntumiselle.

Kaikille näille reaktioille on mallin tietokannassa kerättynä kineettiset ja termodynaamiset vakioarvot.

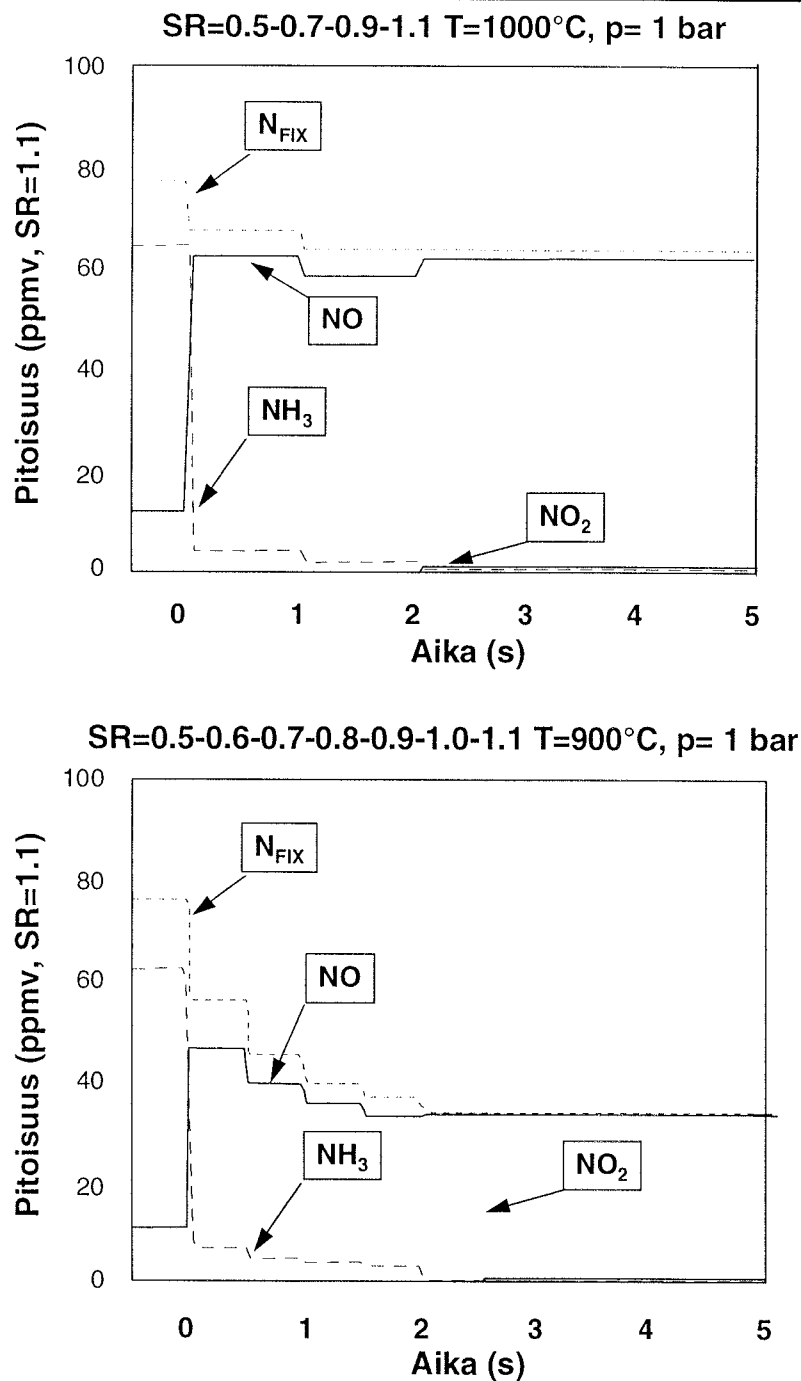
Lisäksi mallilaskelma edellyttää lähtötietoina systeemiin tulevien reaktanttien pitoisuudet sekä lämpötilan ja paineen. Lämpötila voidaan myös ratkaista energiataselaskennalla, mutta tässä työssä reaktiolämpötila oletettiin ulkoa määräytyksi.

Tähän pyrolyysikaasuun on sitten sekoitettu palamisilmaa eri tavoin ja eri olosuhteissa, ja laskelmin on seurattu ammoniakkin muuntumista muiksi typpiyhdisteiksi.



Kuva 6-3 kuvaa laskettuja konsentraatioita ajan funktiona, kun em. "pyrolyysikaasu" on poltettu loppuun (ilmakertoimeen 1,1) lisäämällä kaikki tarvittava ilma yhdellä kertaa 900°C:n lämpötilassa. Kuvasta ilmenee, että ammoniakki muuntuu lähes kvantitatiivisesti typpioksidiksi, kun reaktiot ovat pysähtyneet. Sama tulos saatiin, kun vastaavat laskelmat tehtiin eri lämpötiloissa.

Mallilla tutkittiin myös ilman lisäämistä useassa vaiheessa. Tämä muuttikin tilannetta selvästi. Kuvassa 6-4 on esitetty tuloksia mallilaskelmista kahdessa lämpötilassa ja kahdella eri ilman vaiheistuksella.



Kuva 6-4 Pyrolyysikaasun hapetus; Ylhäällä - Ilman lisäys kolmessa vaiheessa, 1000°C. Alhaalla - Ilman lisäys kuudessa vaiheessa, 900°C.

Taulukkoon 6-1 on koottu mallilaskelmien tulokset. Taulukon oikeassa reunassa oleva sarake antaa sen tason, mihin laskettu savukaasujen typpioksidipitoisuus lopulta asettuu, kun kaikki ilmapulssit on lisätty ja reaktiot ovat pysähtyneet.

Tulukko osoittaa, että kertahapetuksella lähtökaasun ammoniakki ja typpioksidi (alussa yhteensä $64 + 14 = 77$ ppm) muuntuu yli 95 prosenttisesti typpioksidiksi (75 ppm). Polttoilman lisääminen useammassa vaiheessa pudottaa typpioksidin muodostumista selvästi. Parhain typpioksidin muodostumisen vähennys saatiin, kun ilma lisättiin monessa (kuudessa) vaiheessa ja alhaisessa (800°C) lämpötilassa. Näin savukaasun laskettu NO-pitoisuus jäi tasolle 22 ppm, eli lähtökaasun typpiyhdisteitten konversio typpioksidiksi oli alle 30 %.

Toisaalta tulos taas huononi selvästi, jos reaktiokaasun oletettiin annettujen kaasujen lisäksi sisältävän myös hiilivetyä (metaania).

Laskelmien tulokset viittaavat siihen, että pyrolyysissä vapautuvan ammoniakin hapettuminen typpioksidiksi on korkeissa lämpötiloissa ja äkkinäisillä, suurilla ilmalisäyksillä varsin täydellistä. Sen sijaan järjestämällä pyrolyysikaasujen poltto tapahtumaan vaiheittain ja suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, typpioksidin muodostumista voidaan selvästi vähentää.

Taulukko 6-1 Kineettisen mallilaskelmien tulokset taulukkomuodossa.

Ilman syöttö	Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	Hiilivedyt (%)	NOx(out) (ppm)
1 vaih.	900	0	75
4 vaih.	800	0	42
4 vaih.	900	0	55
4 vaih.	1000	0	62
4 vaih.	1100	0	64
4 vaih.	1200	0	64
4 vaih.	1200-60·(t/s)	0	64
4 vaih.	1100-60·(t/s)	0	64
6 vaih.	800	0	22
6 vaih.	900	0	35
6 vaih.	800	1	33 (+7 HCNO!)
6 vaih.	900	1	41 (+8 HCNO!)

(Laskelmien lähtötilanne: SR = 0,5, 64 ppm NH_3 , 13 ppm NO, molempien ppm-luvut korjatt ilmakertoimelle SR = 1,1)

7. Yhteenveto ja jatkotutkimukset

Kuva 7-1 esittää yhteenvetona mustalipeän typen reaktioreittejä soodakattilassa niin kuin ne tämän työn tulosten pohjalta ovat selvinneet.

Pyrolyysin yhteydessä noin kaksi kolmasosaa polttoaineen tyypestä, $N_{\text{MUSTALIFEÄ}}$, vapautuu kaasumaisina yhdisteinä, $N_{\text{PYROLYYSI}}$. Näistä yhdisteistä tyypillisesti puolet on reaktiivisessa muodossa eli ammoniakkinä ja toinen puoli molekyylityyppinä. Pyrolyysin reaktiivisen typen mittaaminen onnistui sekä pelkistävässä pyrolyysissä että hapettavassa pyrolyysissä, ja tulokset olivat pitkälti yhtä pitäviä.

Pyrolyysissä vapautuva ammoniakki muodostaa tehokkaasti typpioksidia pyrolyysikaasujen polton yhteydessä. Korkeissa lämpötiloissa tämä ammoniakin hapetus typpioksidiksi on lähes täydellistä. Alemmissa lämpötiloissa ja vaihteellisella polttoilman lisäyksellä hapetus typpioksidiksi jää epätäydelliseksi ja osa ammoniakista saadaan reagoimaan molekyylitypeksi.

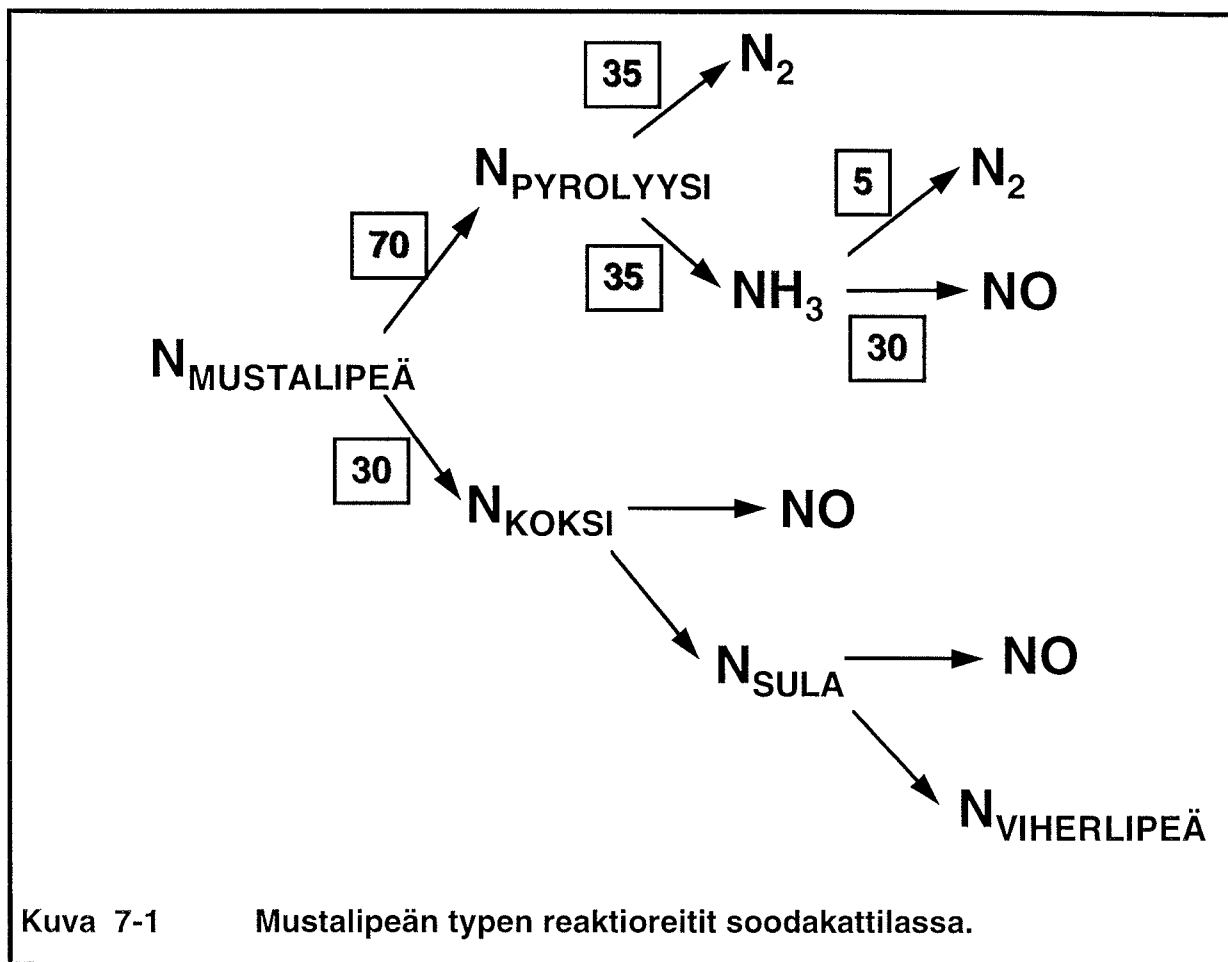
Pyrolyysin yhteydessä vapautuvan ammoniakin hapettuminen typpioksidiksi on tämänkin työn tulosten perusteella soodakattilan NO_x -päästöjen tärkein muodostusreitti. Arvioimme, että ainakin kaksi kolmasosaa soodakattilan typpioksidista muodostuu tätä kautta.

Koksiin jää pyrolyysin jälkeen noin kolmannes polttoaineen tyypestä, N_{KOKSI} . Typpi on aluksi koksissa veteen liukenemattomassa muodossa, ilmeisesti orgaanisesti sitoutuneena koksen hiilirenkaisiin. Koksen palamisen yhteydessä koksen typpi hapettuu typpioksidiksi. Korkeissa lämpötiloissa ($>900^\circ\text{C}$) hapettuminen tapahtuu suunnilleen samassa tahdissa kuin koksen hiili hapettuu.

Alhaisemmissa lämpötiloissa ja kaasutusolosuhteissa koksen hiili voidaan hapettaa ja vapauttaa ilman, että koksen typpi vapautuu. Näissä olosuhteissa koksen typpi muuntuu orgaanisessa muodossa olevasta typpiyhdisteestä epäorgaaniseksi yhdisteeksi. Sopivan "varovaisella" koksen hapetuksella typpi jää lähes kvantitatiivisesti epäorgaaniseen suolajäännökseen, N_{SULA} , josta se kuitenkin vapautuu typpioksidina välittömästi, jos suola on yhteydessä hapen kanssa.

"Varovainen" hapetus tarkoittaa tässä tapauksessa joko hapetusta hapella suhteellisen alhaisessa (800°C) lämpötilassa tai kaasutusta hiilidioksidilla. Tällainen

varovainen hapetus on varsin mahdollinen soodakattilan olosuhteissa (keon pinnalla) ja näin osan koksen tyypestä voi olettaa jäävän kattilan pohjalta valutettavaan sulaan. Tässä työssä otetut sulanäytteet vahvistivatkin, että huomattava osa (jopa 30 %) polttoaineen tyypestä, eli lähes koko koksen tyypeä vastaava määrä tyypeä löytyi tutkitun kattilan sulanäytteistä.



On ilmeistä, että kuvion 7-1 eri reaktiopolkujen merkitys on erilainen eri polttotavoilla. On todennäköistä, että nykyisin Pohjoismaissa tavallinen tekniikka, jossa lipeä ruiskutetaan melko karkeina pisaroina kekkoon, johtaa suureen koksitypen siirtymiseen sulan kautta pois kattilasta. Tällaisissa kattiloissa typpioksidit muodostuu lähes yksinomaan pyrolyysikaasujen ammoniakkireittiä myöten. Sen sijaan mustalipeän poltto hienona pisarana ("suspensiopoltto") hapettaa todennäköisesti myös olennaisen osan koksen tyypestä typpioksidiksi ja sitä kautta lisää savukaasujen NO-tasoa. Näissä tapauksissa on odotettavissa, että sulan typpipitoisuus jää pienemmäksi.

Reaktiokuvio 7-1 pätee kaikille tutkituille lipeille. Kuitenkin eri typpivirtojen suuruudet vaihtelivat suuresti eri lipeillä. Luonnollisesti samoin vapautumisreaktioitten nopeus. Joukossa oli muutama lipeä, joiden koksien hapettuminen kesti kertaluokkaa kauemmin kuin muilla lipeillä. Näillä epäreaktiivisilla lipeillä myös typen vapautuminen tapahtui huomattavan hitaasti.

Työssä kehitettiin menetelmä lipeitten NO_x -muodostustaipumuksen vertailuun. Menetelmä toimi erinomaisesti ja sillä saatiin yhdessä ja yksinkertaisesti toisistaan eroteltuina pyrolyysikaasujen kautta muodostuva typpioksidi ja koksijäännöksestä muodostuva NO.

Työ täytti tavoitteensa ja ylittikin ne useissa suhteissa. Kaikkiin asetettuihin pääkysymyksiin saatiin vastaus. Tehdyn työn perusteella tärkeimmäksi uudeksi tutkimusaiheeksi muodostui selvittää, mitä sulan kautta kattilasta poistuvalla, epäorgaanisesti sidotulle typelle tapahtuu liuottimessa ja mahdollisesti muualla talteenotto-prosessissa.

Lähdeluettelo

- 1 AHO, K., NIKKANEN, S., HUPA, M., "Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 2: Comparisons between different liquors. *TAPPI JI* 77(8): 182-188 (1994).
- 2 AHO, K., VAKKILAINEN, E., HUPA, M., "Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 1: Laboratory measurements at different conditions.", *TAPPI JI* 77(5): 121-127 (1994).
- 3 HUPA, M., SOLIN, P., HYÖTY, P. "Combustion Behavior of Black Liquor Droplets". *JPPS, Vol. 13(2)* J67-72, march 1987.
- 4 FREDERICK, W.J., HUPA, M. "Combustion Properties of Kraft Black Liquors" *U.S. DOE Report DOE/CE/40936-T1 (DE94007502)*, April 1993.
- 5 M. HUPA, R. BACKMAN, W.J. FREDERICK. "Black Liquor Combustion Properties" *Proceedings of the 30 Years Recovery Boiler Co-Operation in Finland Conference*, 37-61 (1994).
- 6 NICHOLS, K. M., LIEN, J. L., "Formation of Fuel NO_x During Black-Liquor Combustion", *TAPPI JI* 76(3): 185-191 (1993).
- 7 VEVERKA, P.J., NICHOLS, K. M., HORTON, R.R., ADAMS, T. N., "On the Form of Nitrogen in Wood and its Fate During Kraft Pulping. ", *1993 Tappi Environmental Conf., Boston, MA* (1993).
- 8 MARTIN, D.M., MALCOLM, E.W., HUPA, M., "The Effect of Fuel Composition on Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis". *Eastern State Sections, The Combustion Institute, Fall Technical Meeting Proceedings, ClearWater Beach, FL*, p. 294-297, December (1994)
- 9 NIEMELÄ, K., "Low Molecular Weight Organic Compounds in Birch Kraft Black Liquors" *Ph.D. Dissertation, University of Helsinki* (1990).

-
- 10 ADAMS, T. N., STEWART, R. I., JONES, A. K., "Using CFD Calculations to Estimate Thermal-NO_x From Recovery Boilers at 67% and 80% Dry Solids. *Proceedings of the 1993 TAPPI Engineering Conference, Orlando, FL, 625-634 (1993).*
 - 11 LA FOND, J.F., JANSEN, J.H., EIDE, P., "Upgraded Recovery Boiler Meets Low Air Emissions Standards", *TAPPI JI 77(12): 75-80 (1994).*
 - 12 JONES, A.K., STEWART, R. I., "The High Solids Breakpoint- A Trade Off Between SO_x and NO_x.", *Proceedings of the 1992 International Chemical Recovery Conference, Seattle, WA, USA, 7-11 June (1992) 365-370.*
 - 13 OSBORNE, D.M., " A Falling-Film Crystallizing Concentrator for Producing 80% Black-Liquor Solids ", *TAPPI JI 75(5): 107-111 (1992).*
 - 14 THOMPSON, L.M., EMPIE, H.J., "Kinetics of NO Depletion by Reaction With Molten Sodium Carbonate", *Advances in Forest Products Environmental and Process Engineering: The 1993 Forest Product Symposium, Eds Garden, E.L., Verrill, C.L., (1994).*
 - 15 WU, S.L., IISA, K., "Kinetics of NO Reduction on Black Liquor Char", *Poster at the Combustion Institute (International) Meeting, Irvine, California, USA (1994).*
 - 16 THOMPSON, L.M., EMPIE, H.J., "A Proposed Mechanism for the Depletion of NO_x in a Kraft Recovery Furnace". *Proceedings of the 1993 TAPPI Environmental Conference, Boston, MA, 643-647 (1993).*
 - 17 BACKMAN, R., HUPA, M., SÖDERHJELM, L., "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet", *Suomen Soodakattilayhdistys 24.2. (1995).*
 - 18 KILPINEN, P. Kinetic modeling of gas-phase nitrogen reactions in advanced combustion processes; *Ph.D. Thesis, Åbo Akademi University, Åbo, 1992.*

Referat av diplomarbete

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.

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 koksörgasningen 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 koksörgasningen.

Referat av diplomarbete

Hellström, Peter Olof: Avgång av bränslekväve vid oxidering av svartlutskoks.

Diplomarbete, Åbo Akademi, Kemisk-tekniska fakulteten, Åbo 1995, 45 sidor, 23 figurer, 8 bilagor.

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

Sökord: svartlut, koks, kväve, förgasning

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.

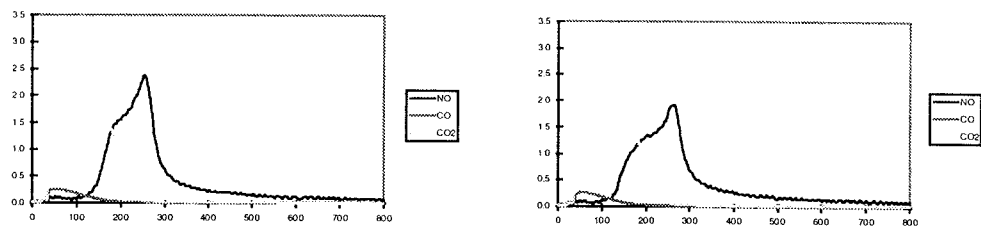
Majoriteten av kvävet som avgår som NO, härstammar från bränslet. Vid förbränning av svartlut, kan man skilja på det kväve som avgår under pyrolysen och det kväve som avgår ur koksresterna.

I detta arbete utfördes tre försöksserier, kväveanalys på koksen, koksförbränning och koks förgasning. I ovanstående försöksserier undersöktes 17 olika lutar. Dessutom togs smältaprov från en sodapanna som analyserades på kväve. I arbetet användes en apparatur där enskilda svartlutsdroppar kan studeras i en kontrollerad gasmiljö. Gasavgången vid förbränningen och förgasningen detekterades med en NO-analysator och en CO/ CO₂-analysator.

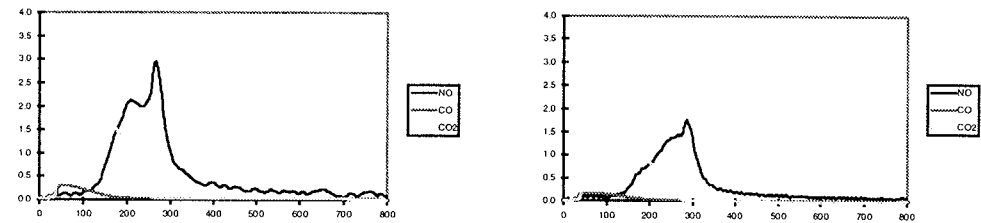
Kvarvarande andel kväve i koksen efter pyrolys var konstant 25-30%. NO-bildningen vid koks förbränningen skedde betydligt senare än CO₂-bildningen vid låg temperatur. Vid koks förgasning bildades inget NO, utan kvävet bands till den oorganiska resten. Vid oxidering av den oorganiska resten bildades NO-mängder som är jämförbara med motsvarande vid koks förbränning. Alla undersökta lutars kväveavgång följde samma grundmönster. Oxidering av smälta från en sodapanna visade att betydande mängder kväve bands till smältan.

Liite III

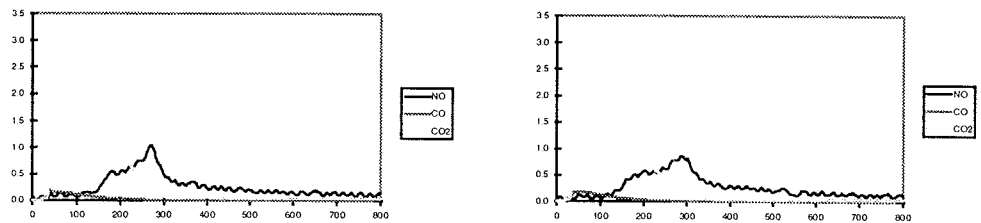
Kuvat NO, CO ja CO₂ muodostuksesta koksipoltossa, käytetyille lipeille



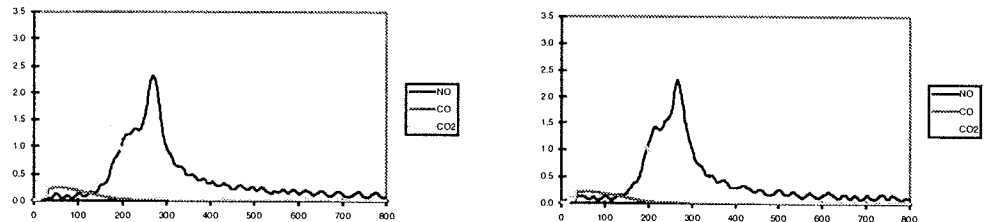
Lipeä 1, pisarat 1 ja 2



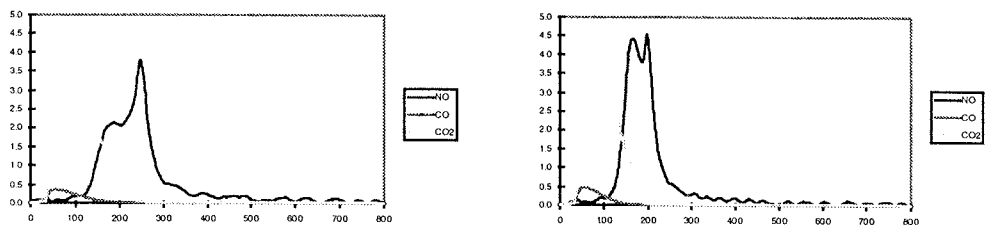
Lipeä 2, pisarat 1 ja 2



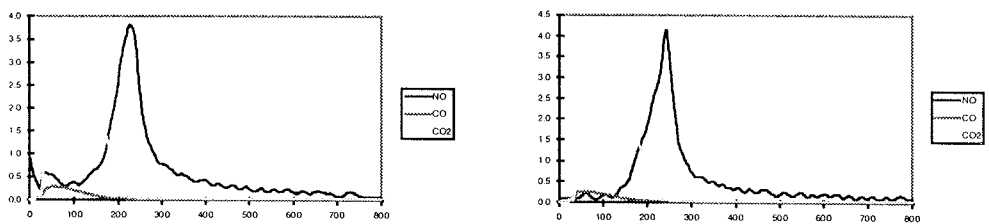
Lipeä 4, pisarat 3 ja 4



Lipeä 5, pisarat 1 ja 2

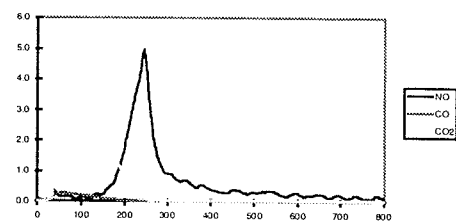
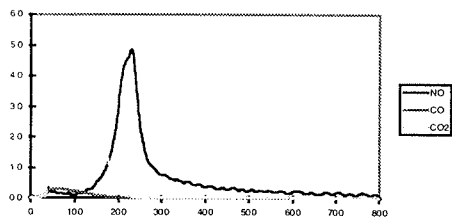


Lipeä 6, pisarat 1 ja 2

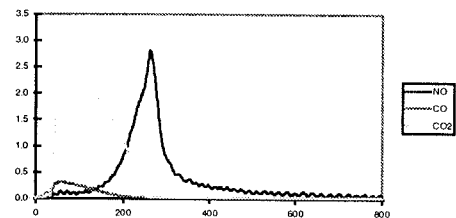
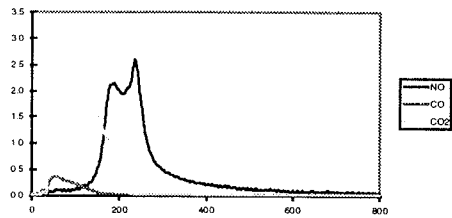


Lipeä 7, pisarat 1 ja 2

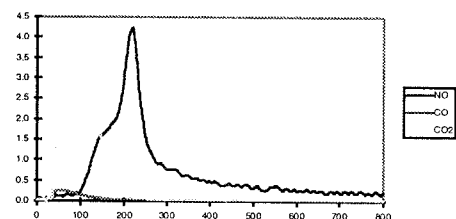
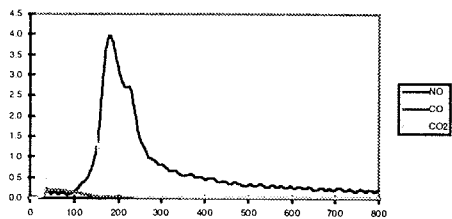
Liite III



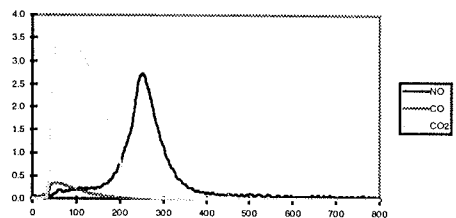
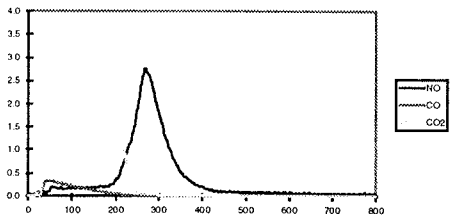
Lipeä 8, pisarat 1 ja 2



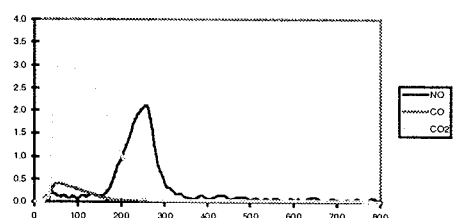
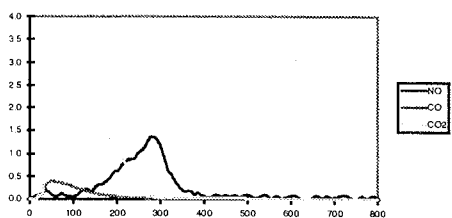
Lipeä 9, pisarat 1 ja 2



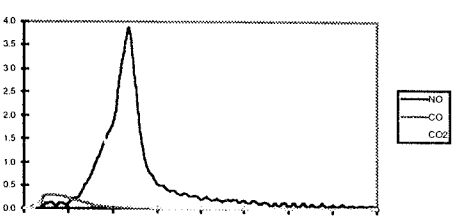
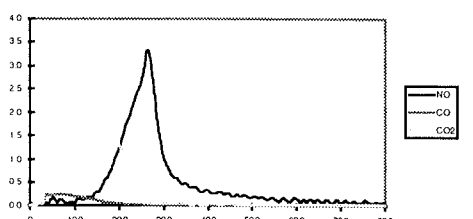
Lipeä 10, pisarat 1 ja 2



Lipeä 11, pisarat 1 ja 2

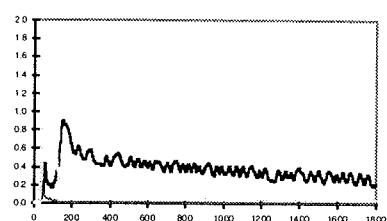
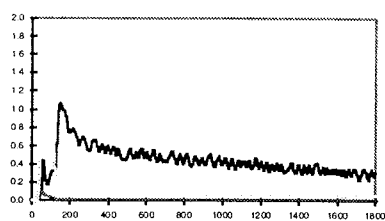


Lipeä 12, pisarat 1 ja 2

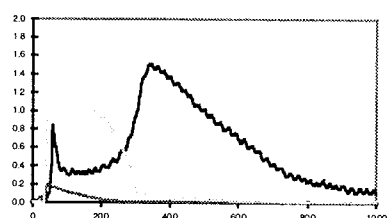
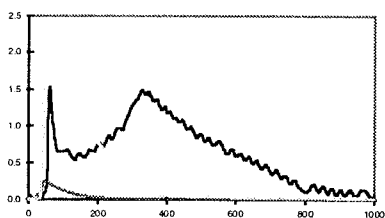


Lipeä 13, pisarat 1 ja 2

Liite III

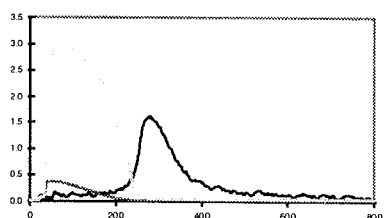
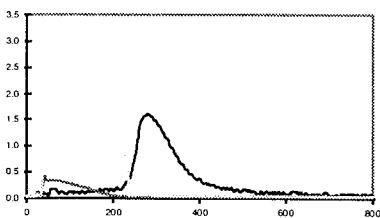


Lipeä 14, pisarat 3 ja 4

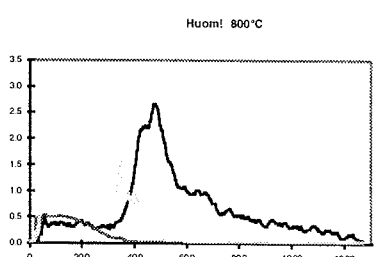
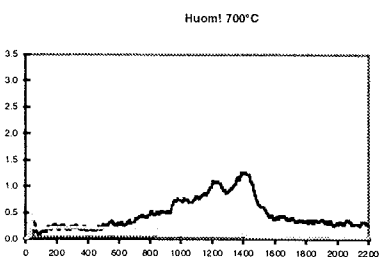


Lipeä 15, pisarat 1 ja 2

Lipeä 19



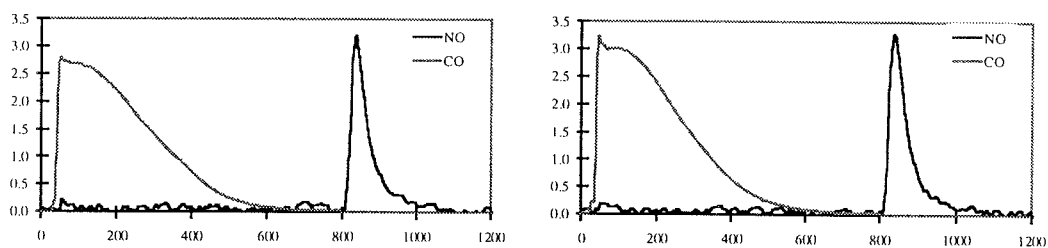
Lipeä 20, pisarat 1 ja 2



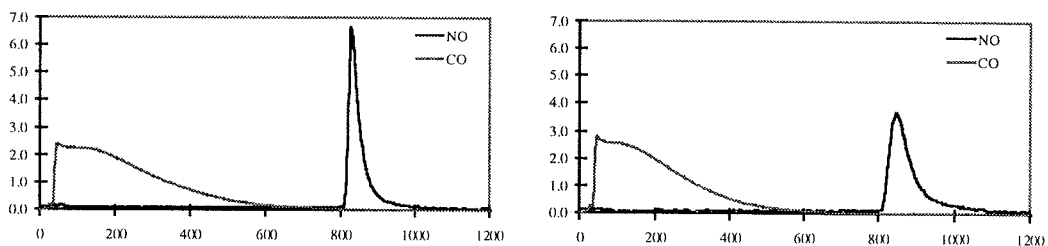
Lipeä 23, pisarat 1 ja 2

Liite IV

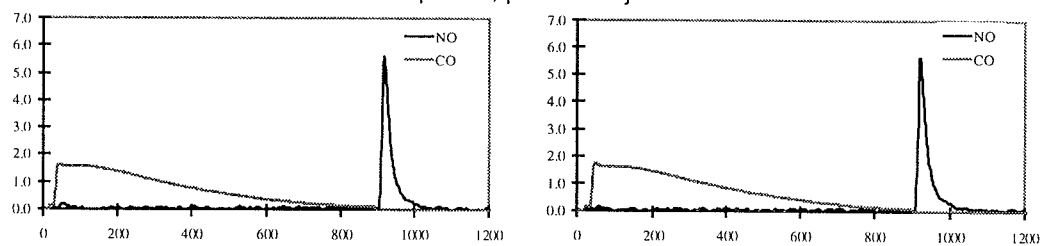
Kuvat NO ja CO muodostuksesta koksien kaasutuksessa, käytetyille lipeille



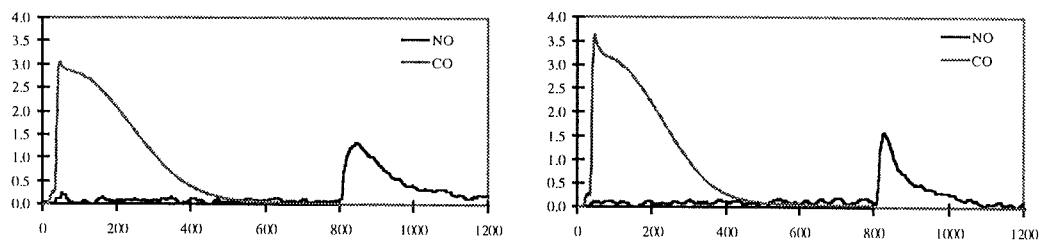
Lipeä 1, pisarat 1 ja 2



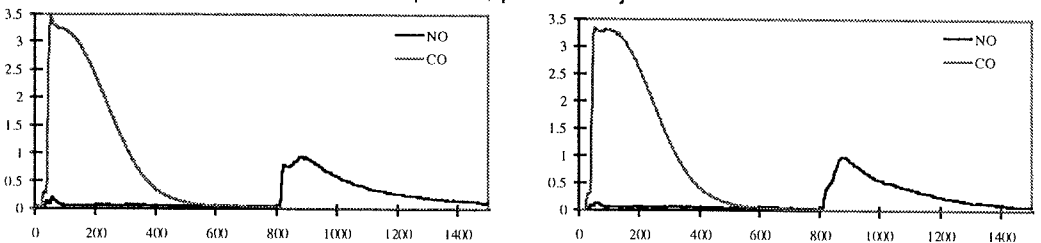
Lipeä 2, pisarat 1 ja 2



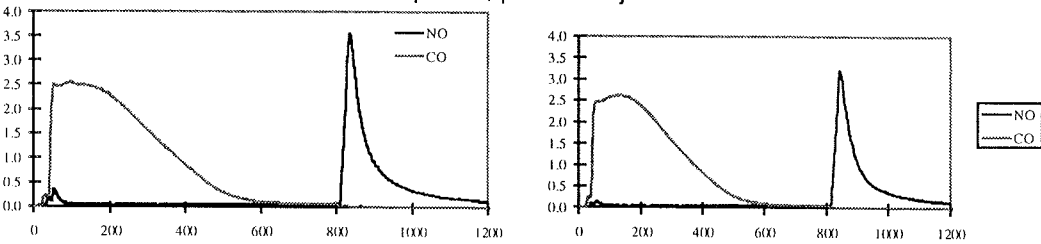
Lipeä 4, pisarat 1 ja 2



Lipeä 5, pisarat 1 ja 2

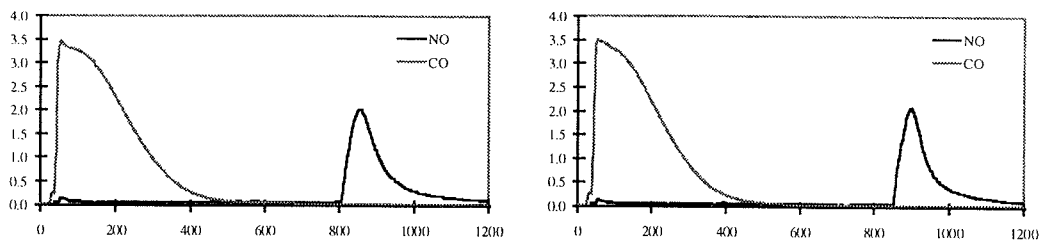


Lipeä 6, pisarat 1 ja 2

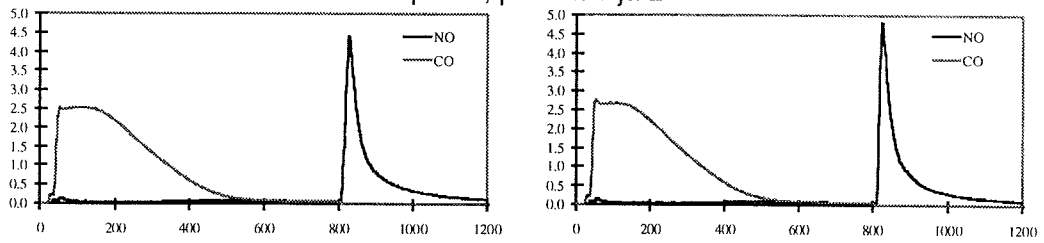


Lipeä 7, pisarat 1 ja 2

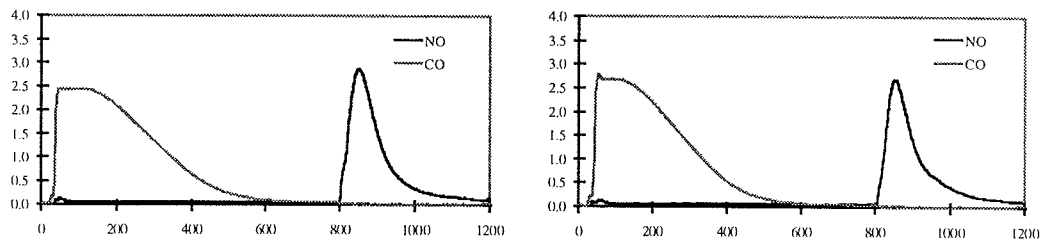
Liite III



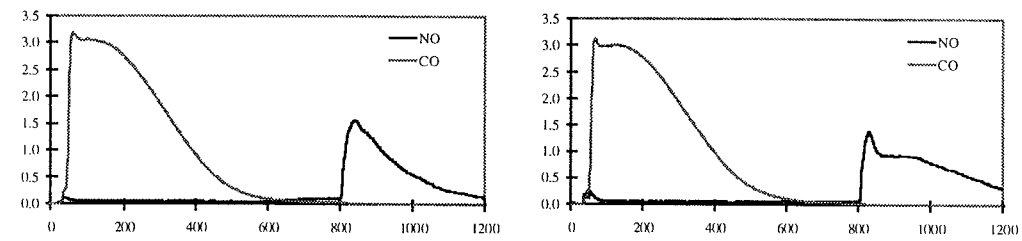
Lipeä 8, pisarat 1 ja 2



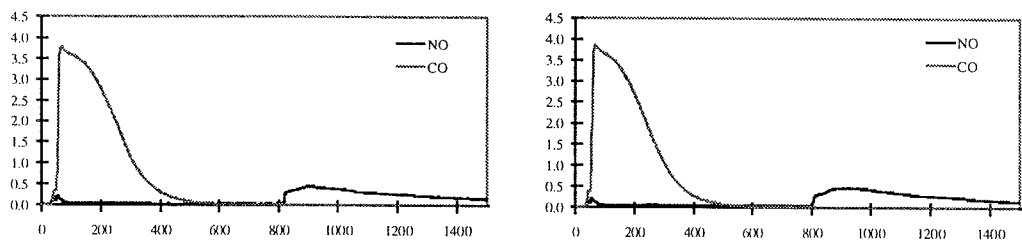
Lipeä 9, pisarat 1 ja 2



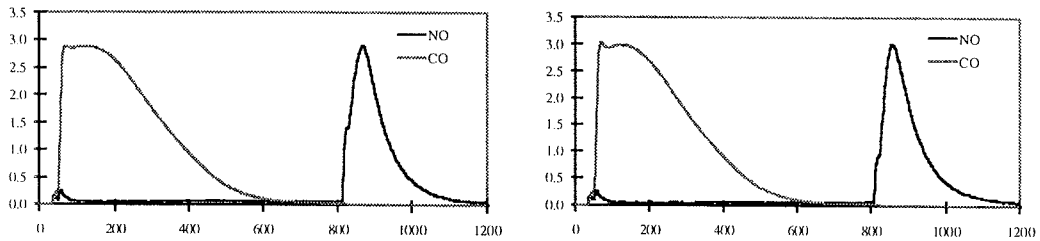
Lipeä 10, pisarat 1 ja 2



Lipeä 11, pisarat 1 ja 2

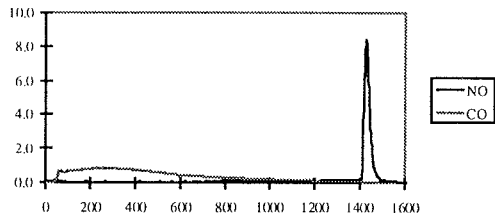


Lipeä 12, pisarat 1 ja 2

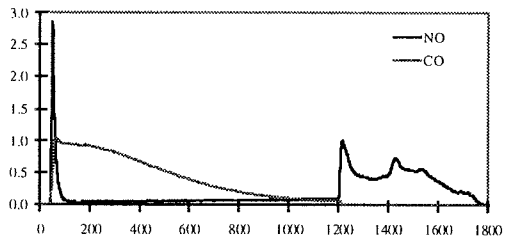
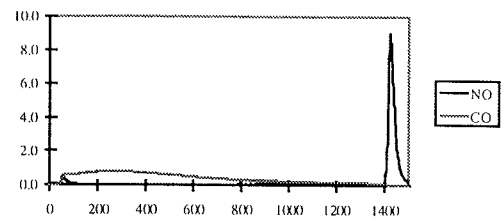


Lipeä 13, pisarat 1 ja 2

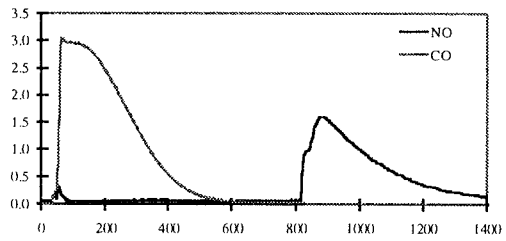
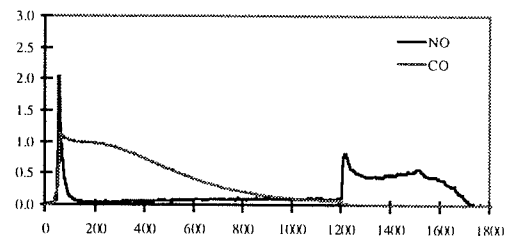
Liite III



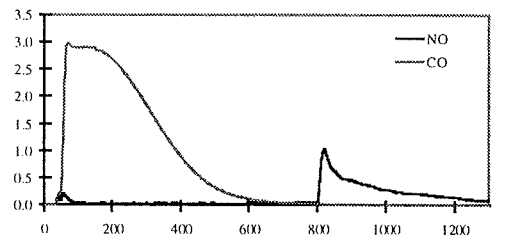
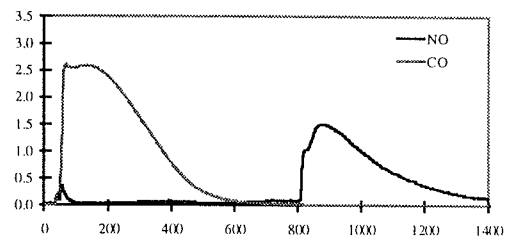
Lipeä 14, pisarat 1 ja 2



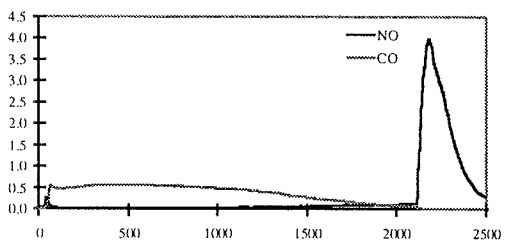
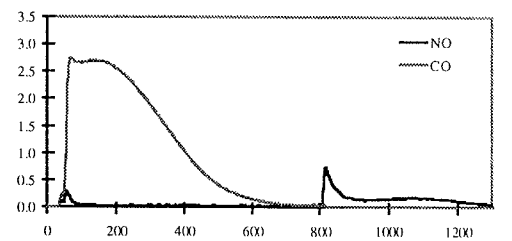
Lipeä 15, pisarat 1 ja 2



Lipeä 19, pisarat 1 ja 2



Lipeä 20, pisarat 1 ja 2



Lipeä 23, pisarat 1 ja 2

