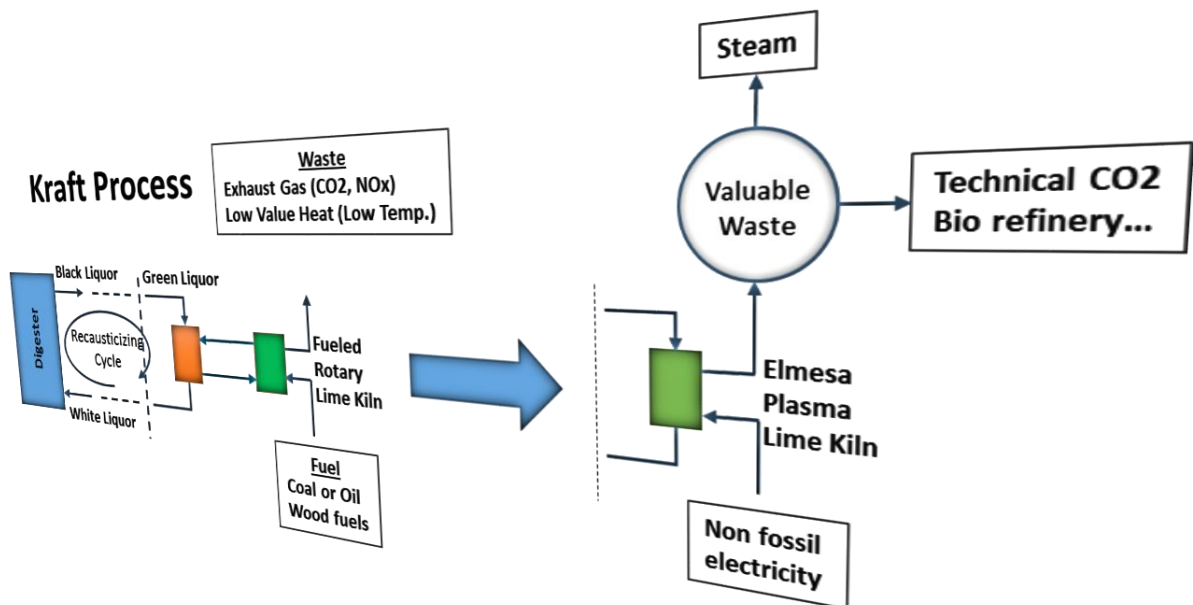


Förstudie Elmesa

Kalcinering av mesa med elektriskt genererat plasma

Ny teknik i massafabrikens kemikalieåtervinning med potential att ersätta bränslen och återvinna koldioxid av biologiskt ursprung



Vinnova – FindIT

Carnot – ScanArc – SMA Mineral

AGA – Stora Enso Skoghall – ÅF

kontakt

Carnot AB

roland.lundqvist@carnot.se

Sammanfattning

Elmesa är ett nytt sätt för att komplettera och på sikt byta ut den konventionella, bränsleeldade mesaugnen i massafabrikens kemikalieåtervinning. Elmesakonceptet innehåller två delar vilka kan implementeras tillsammans eller varför sig – kalcinering av finkornig mesakalk med elektriskt genererat plasma samt torr släckning av den kalcinerade (brända) mesan.

Elmesa är en möjlighet att ersätta fossilt bränsle i en av massafabrikens sista stora förbrukare, eller biobränsle som istället kan förädlas till produkter. Jämfört med konventionell mesaombränning är Elmesaprocessen snabb och kompakt, och värme kan återvinnas vid hög temperatur.

Koldioxid från kalcineringen, med biologiskt ursprung och i högkoncentrerad form och relativt stor mängd, är också bekräftat intressant för utvinning av kommersiell CO₂-gas eller vidareförädling till metan eller flytande bränsle.

Avsikten med förstudien är att lägga grunden till att i samverkan mellan massa- och pappersindustrin, mineralindustrin och teknikleverantörer testa och utvärdera elkalcinering i ett pilotprojekt.

Inom ramen för förstudiens syfte har det svenska mesaugnsbeståndet inventerats och fabriker med stort köpkalksbehov har identifierats. Ytterligare kontakter har knutits till skogsindustrin och andra intressenter, samt till forskningsinstitut och universitet.

Frågeställningar som rör processintegration och dess utmaningar har beaktats. En parallell elmesamodul bör producera en kalk som är jämförbar med befintlig roterugnskalk så att den kan integreras med befintlig kausticering. I förstudien har studerats hur man ska nå önskad sintringsgrad, eller specifik yta, som är ett centralt begrepp för att förutsäga släcknings- och kausticeringshastighet samt filtrerbarhet hos vitlut och mesa.

Torr släckning (ångsläckning) av mesakalk har tidigare testats i pilotskala (Värmeforsk 2005-2007).

Förstudien har resulterat i förslag till utformning av pilotförsök med elkalcinering för att verifiera kalcinering, sintring och återkarbonatisering samt studera materialets uppförande i övrigt i utrustningen. För att ta eldriven kalcinering med plasma till kommersialisering kan nästa steg vara att genomföra pilotförsök i ScanArcs välutrustade försökshall i Hofors.

FÖRORD

Detta är rätt ställe att tacka för hjälp, råd, samarbete och inspiration som möjliggjort genomförandet av förstudien. Tacket riktas till såväl projektpartners och stödjande myndigheter som till forskningsinstitut och teknikföretag som kontaktats under projektets gång.

Roland Lundqvist
/å projektgruppens vägnar

Hudiksvall juni 2017

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING	1
FÖRORD	2
INNEHÅLLSFÖRTECKNING	3
1 INTRODUCTION	5
1.1 Bakgrund	5
1.2 Idé och potential	6
1.3 Aktörer	8
1.4 Syfte	9
1.5 Avgränsning	9
2 REFERENSRAM	10
2.1 Bakgrundsfakta	10
2.2 Karakterisering av mesakalken	11
3 GENOMFÖRANDE	12
4 RESULTAT	12
4.1 Kalcinering	12
4.2 Sintring	16
4.3 Återkarbonatisering	25
4.4 Pilotanläggning med plasma	28
4.5 Mass- och energibalans i plasmareaktor	30
4.6 Mätteknik	31
4.7 Inventering av mesaugnar	32
4.8 Återvinning av CO ₂	33

4.9	Ekonomi	34
5	DISKUSSION OCH SLUTSATSER	35
5.1	Diskussion och slutsatser	35
6	REKOMMENDATIONER	36
6.1	Framtida arbete	36
7	REFERENSER	37
	BILAGA A: KARBONATISERING	38
	BILAGA B: PLASMALÅGA	40

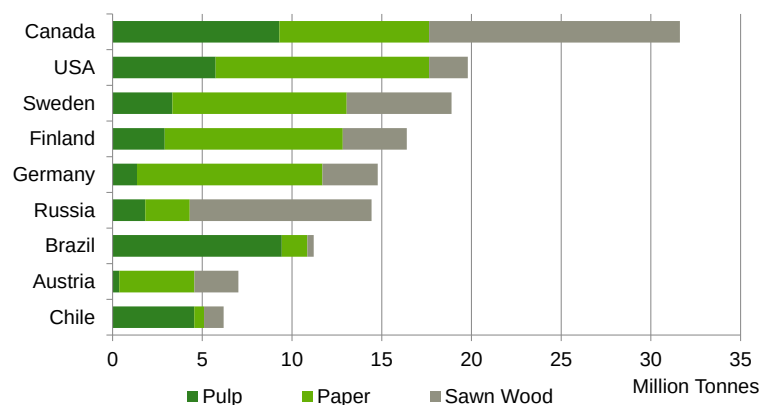
1.1 Bakgrund

Massaindustrin använder stora mängder kalk som hjälpkemikalie för att tillverka koklut. För att kunna återanvända kalken nyttjas Mesaombränning som är ett integrerat delsteg i processen för att tillverka kemisk pappersmassa. Dagens mesaugnar är ofta oljeeldade och dessutom energiineffektiva och därför är det önskvärt att hitta nya lösningar för mesaombränning som kan erbjuda högre energieffektivitet och lägre miljöpåverkan. Det behövs ungefär 250 kilo bränd kalk för att tillverka 1 ton pappersmassa och 2013 producerade den svenska industrin ca 11,7 miljoner ton massa. Ungefär 3/4 av produktionen utgörs av kemisk massa.

Det finns alltså goda marknadsmässiga förutsättningar för att introducera den föreslagna tekniken som medför besparingar och ökad energieffektivitet. Tanken är att byta ut den konventionella, bränsleeldade mesaugnen mot en kalcineringsreaktor med elektriskt genererat plasma och en kombinerad tork- och ångsläckarenhet. En fördel den nya tekniken förväntas ha gentemot den nuvarande tekniken är högre energieffektivitet. Dessutom är processen helt oberoende av olja eller andra fossila bränslen.

Det finns flera exempel på massabruk som arbetar med överbelastade mesaugnar vilket medför ökad bränsleförbrukning per massenhet ombränd kalk. Det finns även bruk med mesaugnar som inte kan bearbeta hela mesaflödet. Elmesa kan vara ett nytt, alternativt sätt för att uppnå kapacitetsökning där befintlig mesaugn utgör en flaskhals.

Sverige är världens tredje största exportör av massa, papper och sågade trävaror, se diagram. Inte sällan sker tillverkningen i integrerade bruk som ligger i nära anslutning till ett eller flera sågverk. Detta betyder att processförbättringar som genomförs för att effektivisera massatillverkningen får genomslag även i andra delar av kombinatet. Exempelvis kan återvunnen värme från Elmesa i form av högvärdig processånga nyttjas i exempelvis en pappersmaskin, i kokeri eller blekeri etc, eller för torkning av trä.



Figur 1. Sverige är tredje största exportör av massa och papper och sågade trävaror.

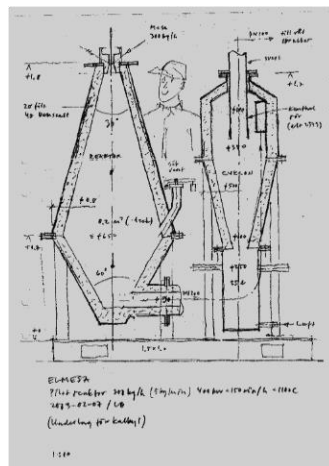
Att investera i en ny mesaugn av dagens teknik är kapitalkrävande och utbyggnadstakten är därför måttlig och den presenterade lösningen erbjuder ett alternativ till konventionell teknologi som både är kostnadseffektivt och mer miljövänligt. Marknaden för tekniken bedöms främst utgöras av de nordiska länderna som är stora producenter av pappersmassa och har god tillgång till fossilfri elektricitet. Om tekniken blir framgångsrik bedöms exportmarknaderna utanför Norden finnas i Sydamerika, Sydafrika och Asien men även USA och Kanada som har liknande

produktionsförutsättningar både avseende råvarutillgången och det allmänt höga kostnadsläget för industriell produktion. Även Ryssland kan vara en möjlig exportmarknad.

Jämfört med dagens teknik förväntas det nya tillvägagångssättet erbjuda flera fördelar, såsom kompakt, energibesparing, kort tid för start och shut down, möjlig avskiljning av CO₂ samt lägre emissioner. Vår teknik innebär en lägre investeringskostnad än en konventionell mesaugn. En ytterligare fördel är att det är möjligt att investera i en mindre enhet som kan behandla en delström av mesan – parallellt med befintlig mesaugn.

1.2 Idé och potential

Vi bedömer att Elmesa ligger rätt i tiden med krav att minska koldioxidutsläpp och miljöpåverkan. Elektricitet anses ibland felaktigt ”för fin” att användas istället för bränslen, men i högtemperaturprocesser är elektricitet ofta det bästa alternativet, medan exempelvis biobränslen gör störst nytta i kraftvärmeverk. Förnybar energi som ska ersätta fossilbränslen kommer också huvudsakligen att levereras som el, exempelvis från vindkraft mm.



Företaget ScanArc i Hofors har den plasmateknik som avses användas. ScanArcs plasmateknik är av typen ”non transferred plasma”, vilket betyder att gas, här CO₂, upphettas av en elektrisk ljusbåge mellan två elektroder, innan plasmagasen lämnar generatorns mynning med hög hastighet och vid en temperatur kring 3 000 °C eller mer. Gasplasma har tre gånger så hög energidensitet som en vanlig flamma vid förbränning, varför avgasmängden blir mycket mindre än i en bränsleeldad mesaugn. Värmeöverföringen till den finkorniga torra mesakalken blir också mycket effektiv vilket innebär att uppvärmning och kalcinering kan ske på mindre än en sekund. Den korta uppehållstiden tillsammans med ny teknik för mätning av produktens egenskaper ger möjlighet till snabb styrning av processen.

Två skillnader mellan den nuvarande processen och plasmareaktorsystemet är valet av energislag samt möjligheten att återvinna värme vid höga temperaturer. Värmeåtervinning genom ångproduktion är en central del. Ett rimligt antagande är att elektricitet till plasmaprocessen produceras förnybart och ekonomiskt hållbart.

Avgaserna från Elmesa är koldioxid som har biologiskt ursprung och erhålls i nära 100% koncentration och är intressant som råvarukälla för olika tillämpningar. Ett exempel till ny intressant möjlig tillämpning som identifierats är Sabatierprocessen för framställning av metan av CO₂ och vätgas.

Elmesakonceptet har flera fördelar jämfört med dagens konventionella mesaugnar:

- Kalcinering med hög energieffektivitet – Genom hög verkningsgrad (85-90%) för energiomvandling mellan el och plasma (förlusterna utgörs av strömförsörjning och kylning av elektroderna) och genom radikalt minskad avgasmängd erhålls en hög energieffektivitet.
- Låga emissioner, enklare gasrening – Eftersom ingen förbränning sker undviks en stor mängd rökgas från bränsle (vattenånga och koldioxid från bränslet, förbränningsluftens kväve) med därtill hörande föroreningar (exempelvis stoft, CO, SO₂/H₂S, NO_x).
- Avgasen som utgörs av av högkoncentrerad koldioxid kan nyttiggöras på olika sätt.
- Ökad styrbarhet – Snabbare tidskonstanter medför helt nya möjligheter till realtidsstyrning och optimering av processen. Utrymme för utveckling av snabb mätteknik online.
- Integrering med torkning och släckning – Möjligheter finns att integrera elkalcineringen med torkning av mesan och släckning av den brända kalken för att på så sätt effektivisera hela kalkcykeln.
- Mer värme av högre temperatur – Upp till 8 MW primärvärme kan återvinnas från Elmesa varav 6 MW som ånga och 2 MW som vitlut i en typisk fabrikskala. Att jämföras med 3 MW i nuläget varav 1 MW varmvatten (sekundärvärme) och 2 MW vitlut.
- Ekonomi– Vid ökande energipris finns signifikant kostnadsfördel jämfört med nuvarande teknik. I förekommande fall att massabruket nyttjar egenproducerad elektricitet reduceras riskerna från prisvariationer signifikant. Snabb startup och shutdown möjliggör att utnyttja prisvariationer på el.

Redan idag är det mineralindustrin som är de stora användarna av kalcineringsprocesser. Man kan också tänka sig ett scenario där massa- och pappersindustrin väljer att outsourca hela eller delar av sin mesaombränning; ett scenario som är fullt realistiskt med tanke på att den egentligen inte utgör en kärnprocess för skogsnäringens produkter. Ett verklighetstroget scenario skulle kunna vara att kalkleverantörerna åtar sig att köra processerna på uppdrag av bruken som därigenom kan minska behovet av stora kapitalinvesteringar och kan fokusera den egna personalen till kärnverksamheten.

I ett tidigt skede kan ett sådant erbjudande innebära att en kalkleverantör erbjuder skogsnäringen möjlighet att reducera flaskhalsar i tillverkningen genom att åta sig att behandla en delström av mesan parallellt med befintlig mesaugn. Detta underlättas av digitaliserade system som möjliggör nära samverkan mellan underleverantörens system ("kalkproducenter") och brukens system och innefattar information om exempelvis produktionsplanering, drifttid och volymer som så småningom ligger till grund för debiteringen.

Att redan i ett tidigt stadium dra fördelar av digitaliseringens möjligheter ser vi som en framgångsfaktor för Elmesatekniken. Exempelvis kommer processgaserna att kunna användas som koldioxidråvara vilket ställer krav på transparens mellan processens "ägare" och råvaruuppköparen. Information om exempelvis aktuellt elpris, volymer och kvalitet kommer att vara av intresse att utbyta för att optimera båda parternas affärsmöjligheter. Dessa faktorer kopplar starkt samman den ena partens möjlighet att göra affärer (köpa och sälja gas) med den andra partens planerade produktion (producera massa).

1.3 Aktörer

Målgrupp är pappersmassaindustri som tillämpar sulfatprocessen, kalkleverantörer och maskinleverantörer. Nedan redovisas, var för sig, projektets parter:

Carnot AB

Uppfinnare och immaterialrättsinnehavare till Elmesa teknologin. Kommer att leda projektets tekniska delar. Bidrar med kunskap från massa och papper och har lång erfarenhet av processtyrning inom industriella tillämpningar.

ÅF-Industry AB

Bidra med processkunskap och systemintegrationsfrågor samt med praktisk erfarenhet från att verka kommersiellt inom MP branschen.

ScanArc Plasma Technologies AB

ScanArc har utvecklat och tillämpat plasmateknik i kommersiell skala för metallurgiska processer i mer än 20 år och är en naturlig leverantör av plasmatekniken som Elmesa bygger på. Hos ScanArc finns en väl utbyggd provhall för plasmaprocesser som vi avser använda i genomförandefasen av projektet som följer efter förstudien.

FindIT

Med basen i Gävleborg och Dalarna har FindIT som mål att stärka konkurrenskraften hos regionens små och medelstora företag samt att stödja framväxten av nya företag, produkter och metoder. Grunden för FindIT ligger i de styrkor inom traditionell basindustri och IT som finns i regionen. FindIT bidrar med kompetens och ett stort nätverk inom processindustriell IT.

SMA Mineral AB

Stor leverantör av kalk till bland annat massa och pappersindustrin med intresse att bidra till nya koldioxidneutrala processer inom mineralindustrin och dess kunder.

AGA Gas AB

Elmesa processen genererar relativt stora mängder koldioxid som biprodukt. Den genererade gasen är högkoncentrerad och är lämplig som råvara för AGA. AGA:s roll i projektet är att identifiera användningsområden potentiell marknad för koldioxiden samt bidra med kunskap och erfarenhet från gasprocesser.

Stora Enso Skoghall

Potentiell slutkund av Elmesatekniken. Industrin förväntar sig skärpta krav på utsläpp från konventionella mesaugnar och har identifierat Elmesa som ett potentiellt komplement till befintliga anläggningar som medför lägre emissioner. I förlängningen har tekniken potential att ersätta uttjänta anläggningar med lägre energiförbrukning och lägre miljöpåverkan. Skoghall bidrar med slutkundens perspektiv hur processen ska designas och utformas för att passa näringens behov.

1.4 Syfte

Avsikten med förstudien är lägga grunden för ett större projekt mellan massa- och pappersindustrin, mineralindustrin, kemiindustri och teknikleverantörer samt forskningsinstitut och universitet/högskola med målsättningen att vidareutveckla elmesateknologin till ett framgångsrikt affärskoncept.

Eldriven kalcinering har inte testats i pilotskala ännu. En detaljerad processutformning har föreslagits inom ramen för ett projektarbete vid KTH Energiprocesser, ref [1]. Ångsläckning har testats i lab och pilotskala (Värmeforsk, ref [2] och [3]). Nästa steg kan därför vara att testa eldriven kalcinering experimentellt i lab- och pilotskala. Förstudien har haft för avsikt att framställa ett beslutsunderlag inför genomförande av en sådan pilotstudie samt att mobilisera fler spelare från industrin. Ser det fortfarande lovande ut därefter bör möjligheter att demonstrera eldriven kalcinering i ett bruk undersökas.

1.5 Avgränsning

I massafabrikens kausticering är det kalkens släckningshastighet, kausticeringshastighet, kausticeringsgrad, vitlutens filtrerbarhet samt mesans avvattningsegenskaper som man vill hålla under kontroll, och alla dessa går att i hög grad relatera till den brända kalkens sintringsgrad. Graden av sintring beskrivs av egenskaperna specific yta och porositet, av vilka den senare i huvudsak är proportionell mot den förra. Det som setts som det största hotet är risken för dödbräddning av kalken. Dödbräddning innebär att kalken sintrats så hårt att dess reaktivitet i släckare och kausticering blivit orimligt låg. Förstudien har valt att använda specifik yta hos den brända kalken som mått på kalkens förväntade kvalitet. Mekanismerna bakom sintring, kalcinering och återkarbonatisering och deras beroende av temperatur, tid och CO₂-atmosfär har undersökts genom litteraturstudier och i dialog med forskningsinstitut. Aktuella spår inom användning av koldioxid har följts upp.

Företaget ScanArc har lång erfarenhet av plasmateknik och hantering av finkornigt elfilterstoff samt smältning och gasbehandling inom metallurgi. Elmesa innebär att finkornig kalk CaCO₃ upphettas och sönderdelas på kort tid varefter het gas av koldioxid CO₂ och bränd kalk CaO i fast finkornig form bildas. Denna tillämpning är oprövad. En utmaning är att den bildade gasen av CO₂ ska avskiljas från den brända kalken innan återkarbonatisering hinner ske när produkten kyls.

Inom förstudien har Elmesa studerats genom nedanstående infallsvinklar:

- Kalcinering, sintring och återkarbonatisering har undersökts genom litteraturstudier och i dialog med forskningsinstitut.
- En processdesign och preliminär experimentplan för pilotförsök har diskuterats fram med beaktande av flöden, temperaturer, uppehållstider, förvärmning, kylning och separation av finkornig bränd kalk från gas.
- Kontakt med företag som utvecklar ny mätteknik har initierats.
- Mestaugnsbeståndet i Sverige har inventerats och fabriker med kapacitetsbrist har identifierats.
- Idéerna bakom Elmesa har hittills varit relativt okända inom industrin. Initiativ har tagits för att ändra på detta. Kontakt med aktör inom energiområdet har tagits.
- Ny teknik för användning av koldioxid som råvara.

2 REFERENSRAM / BAKGRUND/KUNSKAPSLÄGET

Kalcinering och sintring är processer där fasta material modifieras genom upphettning till hög temperatur, dock ej till smältning. "Kalk" är en sammanfattande benämning på kalciumhaltiga mineral som rymmer många olika varianter beroende på ursprung och användningsområde. Forskningen om kalcinering och sintring som är relevant för finkornig mesakalk i plasma är inte heltäckande. Orsaken kan antagligen dels sökas i att förloppen är väldigt snabba vid de höga temperaturer som det handlar om och därför svåra att mäta i laboratorium, dels att tillämpningen är ny och hittills oprövad.

2.1 Bakgrundsfakta om mesacykeln

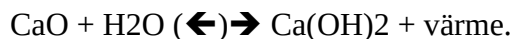
Mesan är kalciumkarbonat, CaCO_3 , i finkornig form som återvinns genom ombränning efter att ha fungerat som hjälpkemikalie i framställningen av koklut, så kallad vitlut.

Med bränningen avses den endotermiska sönderdelningsprocessen, kalcineringen, vilken är en jämviktsprocess. Beroende på partialtryck av CO_2 i omgivande atmosfär behöver temperaturen överstiga 800 – 900 °C för att reaktionen ska äga rum.

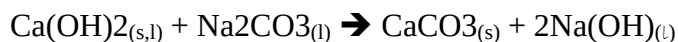


Sintring är den kristallomvandling som sker under och efter kalcineringen, inne i porer och på kristallernas yttre geometri. Specifik yta (m^2/g) är ett mått på sintringsgrad.

Sintringen påverkar reaktiviteten när den brända mesakalken släcks – hydratiseras – i grönlut som är en vattenlösning av natriumkarbonat (och natriumsulfid som inte påverkas).



Den bildade kalciumhydroxiden är begränsat löslig i grönluten och partiklarna omvandlas efterhand till kalciumkarbonat, mesa, när natriumkarbonat kausticeras, omvandlas till natriumhydroxid, och grönluten har omvandlats till vitlut. Vitluten går till kokeriet efter filtrering och mesan tvättas och avvattnas innan torkning och ombränning.



Mesan innehåller normalt ca 7% inerte (föreningar av Al, Si, S, O mm). En viss mängd natrium (<1% Na som Na_2CO_3 eller NaOH) eftersträvas i bränsleddad roterugn för att förhindra damning och erhålla önskad agglomerering.

2.2 Karakterisering av mesakalken

För att kausticeringen ska fungera bra krävs att kalken har "bra" egenskaper. Enligt "Lime Mud Reburning" (C Hanson, H. Theliander 1993, Chalmers, ref[4]) så beskrivs den brända kalkens kvalitet väl utifrån Specifik Yta (m²/g). Bra värde hos roterugsbränd kalk är kring 0,2-0,5 m²/g. Den obrända mesans specifika yta är normalt 5 – 10 m²/g, stenkalk ytterligare tio gånger högre. Generellt gäller att spec yta är omvänt proportionell mot partikelstorlek:

- Kalcinering: Specifik yta minskar, kristalldensitet ökar, klusterstorlek ökar
- Släckning + Kausticering: Specifik yta ökar, kristalldensitet minskar, klusterstorlek minskar

Parameter som påverkar specifik yta hos bränd kalk genom sintring	Effekt
Högre temperatur	+
Kalcinering i vacuum	-
Närvaro av CO ₂ eller H ₂ O	+
Orenheter i materialet	+
Defekter i kristallen	+

Sintringen (specifika ytan) hos den brända kalken beror av

- Mesans specifika yta ("parent material", mesa har typiskt spec yta $S = 5-10$ m²/g)
- Temperatur vid kalcineringen (temperaturen i det ögonblick som själva kalcineringen sker bestämmer en utgångsnivå hos specifika ytan). Porer kollapsar, kristaller klumpar ihop sig. 100 grader högre temperatur ger initialt 2 m²/g lägre spec yta i N₂-atmosfär).
- Tid efter kalcinering (vid konstant temperatur: efter en snabb minskning hos den specifika ytan initialt, planar minskningshastigheten ut och fortsätter under en längre tid).
- Temperatur vid sintringen (efter samma tid: 100 grader högre temperatur ger ca 2 m²/g lägre spec yta).
- Närvaro av CO₂, H₂O, NaCl...katalyserar sintringen.

Önskade egenskaper i släckning och kausticering:

- Lagom hög och jämn reaktivitet. För reaktiv kalk kan ge överkokning i släckaren vid ojämn dosering. För låg reaktivitet kan göra att osläckt kalk följer med kalkgruset och går till deponi i onödan.
- Reaktiviteten ska vara tillräckligt hög för att den långsammare kausticeringsreaktionen ska hinna ske färdigt.

Önskade egenskaper i vitluts- och mesafiltrering:

- Stora partiklar för bra avskiljning i filter. Kalk i vitluten ger risk för beläggningar/inkrustering i kokprocessen.
- Lågt filtermotstånd ger bra kapacitet på filter. Filtermotståndet ökar proportionellt mot spec yta.
- Oförbrukad kalk på grund av långsam kausticering eller överkalkning kan orsaka igensättning i mesa- och vitlutsfilter. Oförbrukad kalk bör inte överstiga 2%.

Önskade egenskaper hos mesan i bränsleeldad roterugn:

- Undvika damning, ringbildning och utsläpp av H₂S. Lagom och jämn nivå av Na underlättar styrningen av mesaugnen för att erhålla önskad agglomerering. Välvättad mesa med lågt Na minskar utsläpp av H₂S men ger damning och dålig agglomerering.

3 GENOMFÖRANDE

Förstudien har organiserats i en projektgrupp med deltagare från Carnot, FindIT, Scanarc och ÅF samt en utökad referensgrupp med representanter från AGA, SMA Mineral samt Stora Enso Skoghall.

Projektgruppens medlemmar har arbetat varför sig och med kontakter efter behov mellan uppföljande telefonmöten som hållits med ca 4 veckors intervall.

Referensgruppen har träffats vid tre tillfällen och besökt anläggningarna hos ScanArc i Hofors, Stora Enso i Skoghall samt SMA Mineral i Rättvik.

Dessutom har forskningsinstitut, leverantörer av mätteknik, massaindustrier och SMAs mesaombränning i Sandarne besökts, samt att projektet har presenterats vid ett branschseminarium kring process- och IT-frågor.

4 RESULTAT

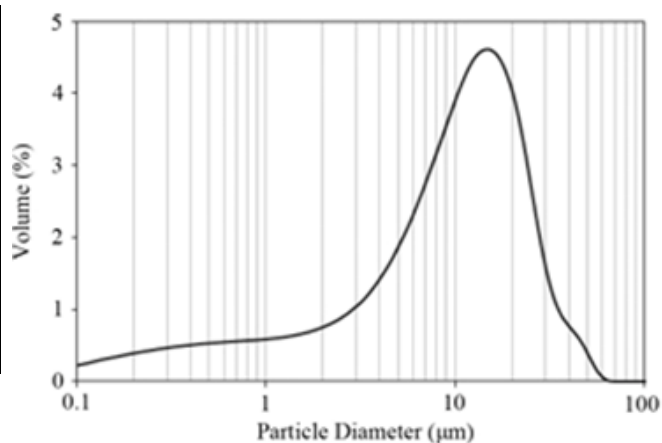
4.1 Kalcinering

Torrhalten hos den mekaniskt avvattnade mesan från kausticeringen ligger ofta kring 75-80% men kan vara 86% med modern avvattningsteknik. För att minimera elförbrukningen är det viktigt att den finkorniga mesan avvattnas och torkas innan kalcinering med plasma.

Torr mesa innehåller ca 90 – 95% CaCO_3 , resten är olika kemiska föreningar av t ex natrium, magnesium, aluminium, svavel, fosfor, mangan, järn, titan och syre.

Nedan visas typisk siktanalys och partikelfördelning. Genomsnittlig partikeldiameter ligger kring 15-20 μm .

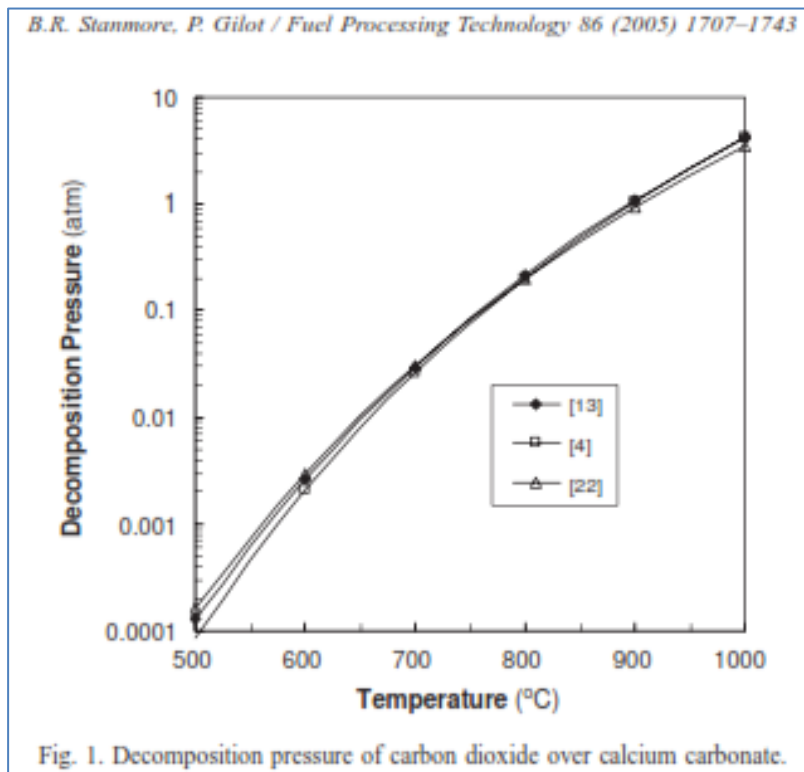
Typisk siktanalys av mesa. (SMA Mineral)	Diam μm	Andel
d 90%	25	10% > 25 μm
d 50%	9	40% 9 - 25 μm
d 10%	4	40% 4 - 9 μm
		10% < 4 μm



Exempel på partikelfprofil

Kalcineringen är en jämviktsreaktion, $\text{CaCO}_3 + \text{värme} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

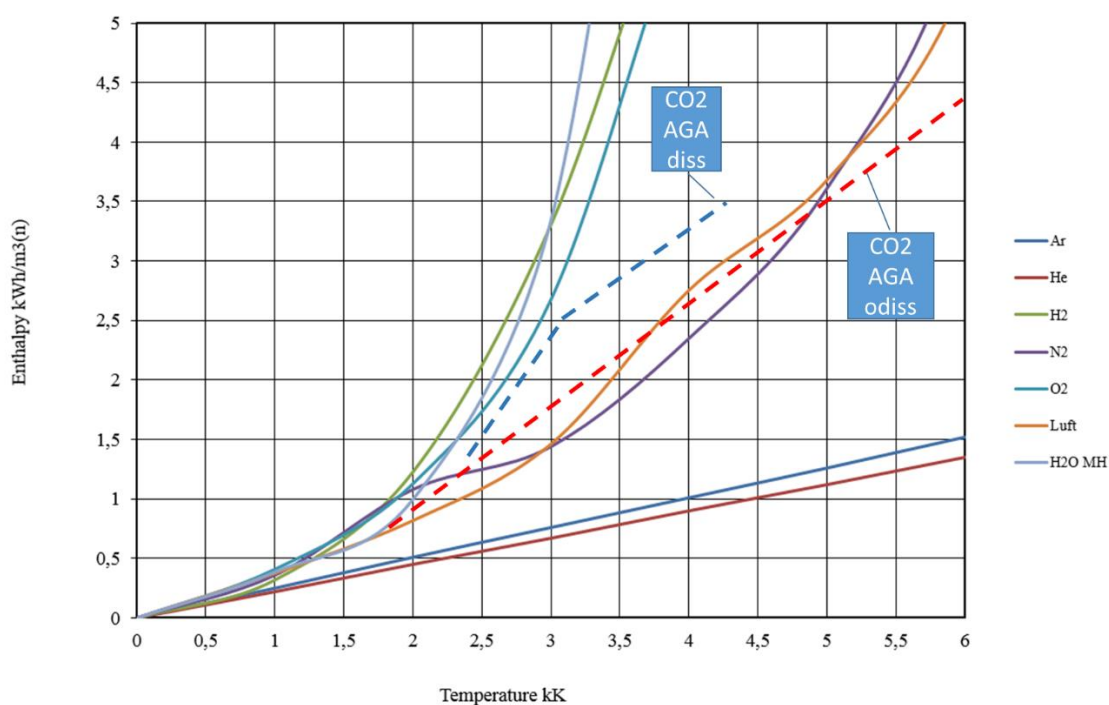
Vid ca 900 °C är jämviktstrycket 1 atm för CO_2 , vilket innebär att i 100% CO_2 -atmosfär – vilket gäller för Elmesa – behöver temperaturen överstiga 900 °C för att reaktionen ovan ska gå åt höger.



I en konventionell bränsleeldad roterugn är CO_2 -halten i rökgasen ca 30% och jämviktstemperaturen strax under 900 °C. Högre temperatur ger högre drivande tryck och därmed snabbare kalcinering. Vid temperatur under ca 600 °C sker kalcineringen långsamt även vid avsaknad av CO_2 i omgivande atmosfär.

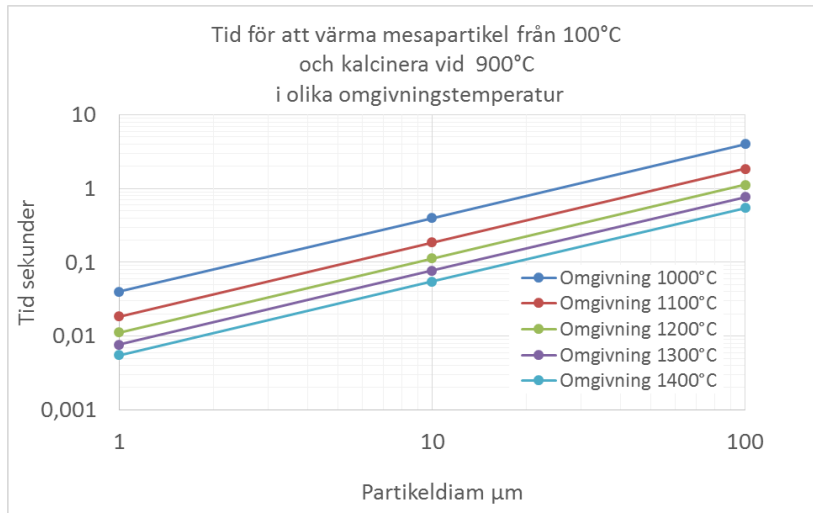
Decomposition pressure of carbon dioxide over calcium carbonate, ref [7]

När gasen dissocieras och börjar anta plasmatillstånd ökar dess specifika värme c_p och energidensitet kWh/Nm^3 . I diagrammet är några olika gaser utritade. Plasmagas av CO_2 innehåller 2,5 – 3,5 kWh/Nm^3 i temperaturintervallet kring 3-4000 K där den är helt dissocierad.



I nedanstående diagram visas värmeöverföring beräknad som svartkroppsstrålning på mantelytan av sfärisk partikel enligt Stefan-Boltzmanns lag, $P = \sigma A (T_1^4 - T_2^4)$. Partikeln antas ha konstant diameter, massa och värmekapacitet under förloppet.

De finkorniga torra mesapartiklarna injiceras i den heta plasmagasen varvid deras temperatur i modellen snabbt stiger till 900 °C där all CO₂ antas avgå vid i princip konstant temperatur.

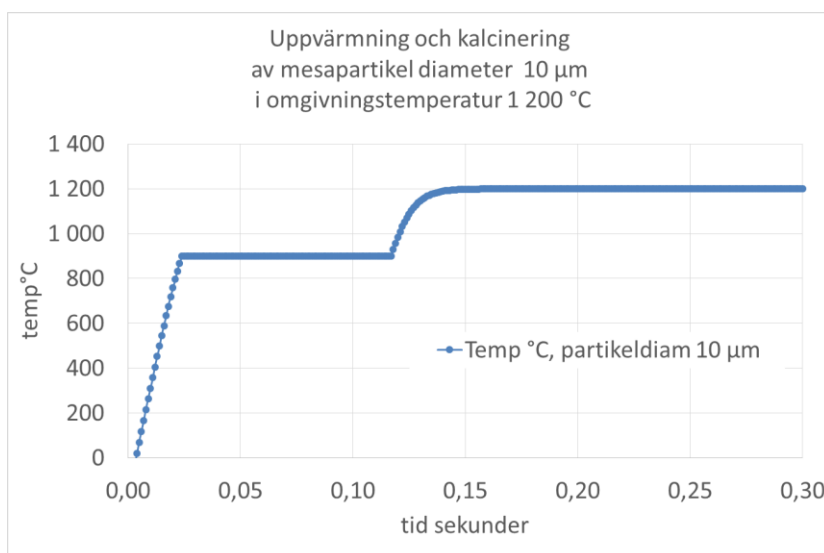


I diagrammen visas tid för uppvärmning från 100 °C och kalcinering vid 900 °C som funktion av partikeldiameter och omgivningstemperatur.

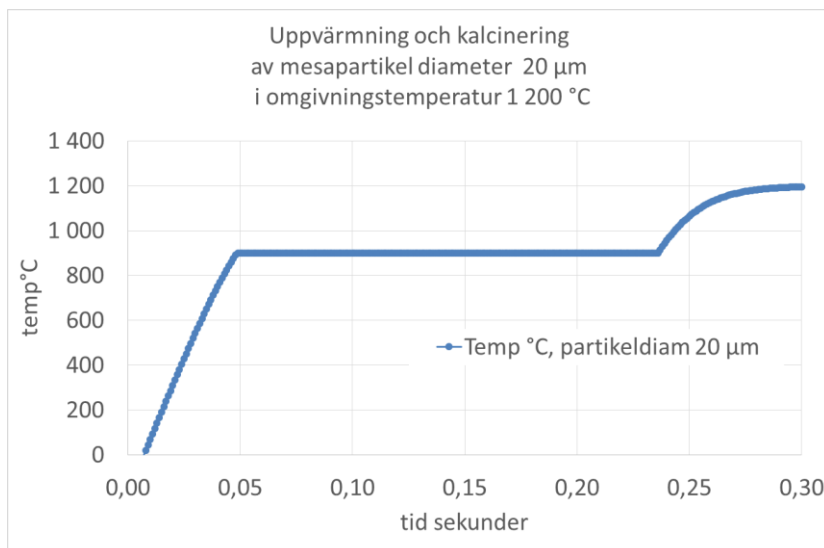
I den förenklade teoretiska modellen antas att kalcineringshastigheten bestäms av värmeöverföringen som sker genom strålning.

Medan de minsta mesapartiklarna är kalcinerade på en hundradels sekund behöver de största partiklarna omkring en halv sekund.

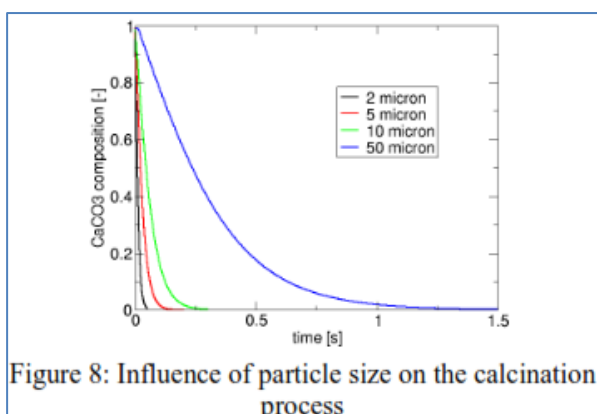
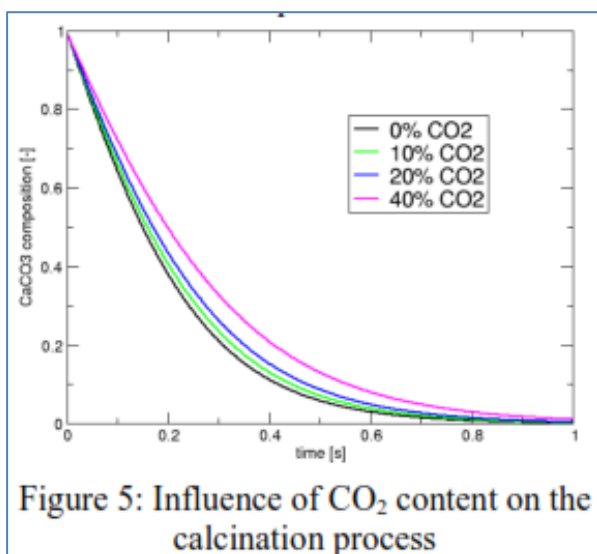
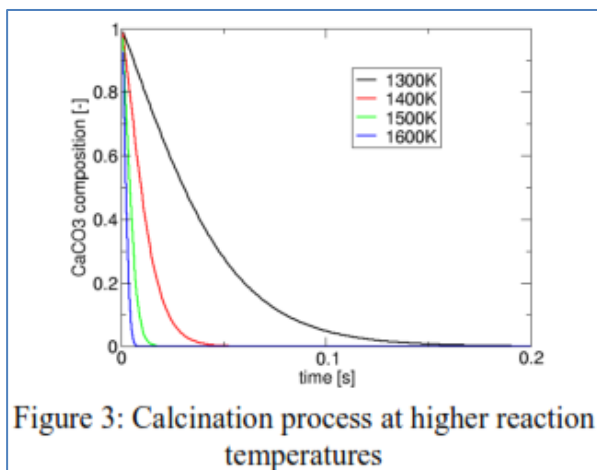
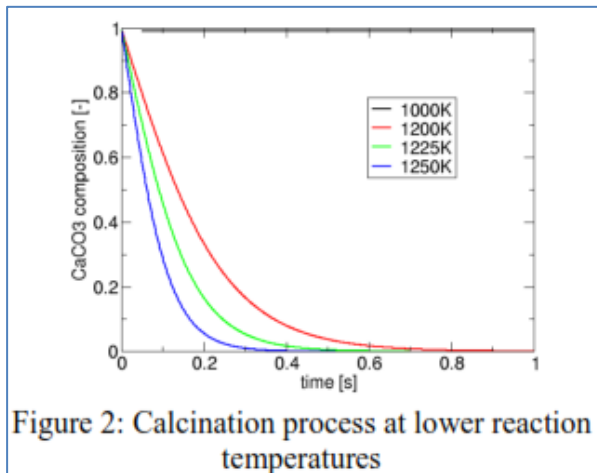
Medan mesan snabbt kalcineras sjunker plasmagasens temperatur i reaktorn lika snabbt så att den brända kalken och koldioxiden lämnar reaktorn vid ca 900 °C eller högre.



- Partikel 10 μm värms och kalcineras på 0,11 s i omgivningstemp 1 200 °C.



- Partikel 20 μm värms och kalcineras på 0,24 s i omgivningstemp 1 200°C.



Diagrammen nedan, "Figure <x>" är kopierade ur Mikulcic, ref [5].

Enligt Mikulcic sker kalcineringen i N₂-atmosfär (frånvaro av CO₂) tio gånger snabbare än enligt svartkroppsmodellen ovan.

"Figure 2" och "Figure 3" visar en limestone-partikel med initial diam 10 µm. Ingen CO₂ i omgivande atmosfär under kalcineringen. Kalcineringshastigheten ökar snabbt med temperaturen.

- Vid temperatur 1200 K (927 °C) har 90% kalcinering nåtts efter ca 0,36 s.
- Vid temperatur 1500 K (1227 °C) har 90% kalcinering nåtts efter ca 0,009 s.

"Figure 5" visar exempel på hur halten av CO₂ i omgivande atmosfär påverkar kalcineringen. Kalcineringshastigheten minskar vid högre halt av CO₂. Partikeldiameter 10 µm, temperatur 1200 K (927°C).

- 90% kalcinering efter 0,40 s vid 0% CO₂.
- 90% kalcinering efter 0,55 s vid 40% CO₂.

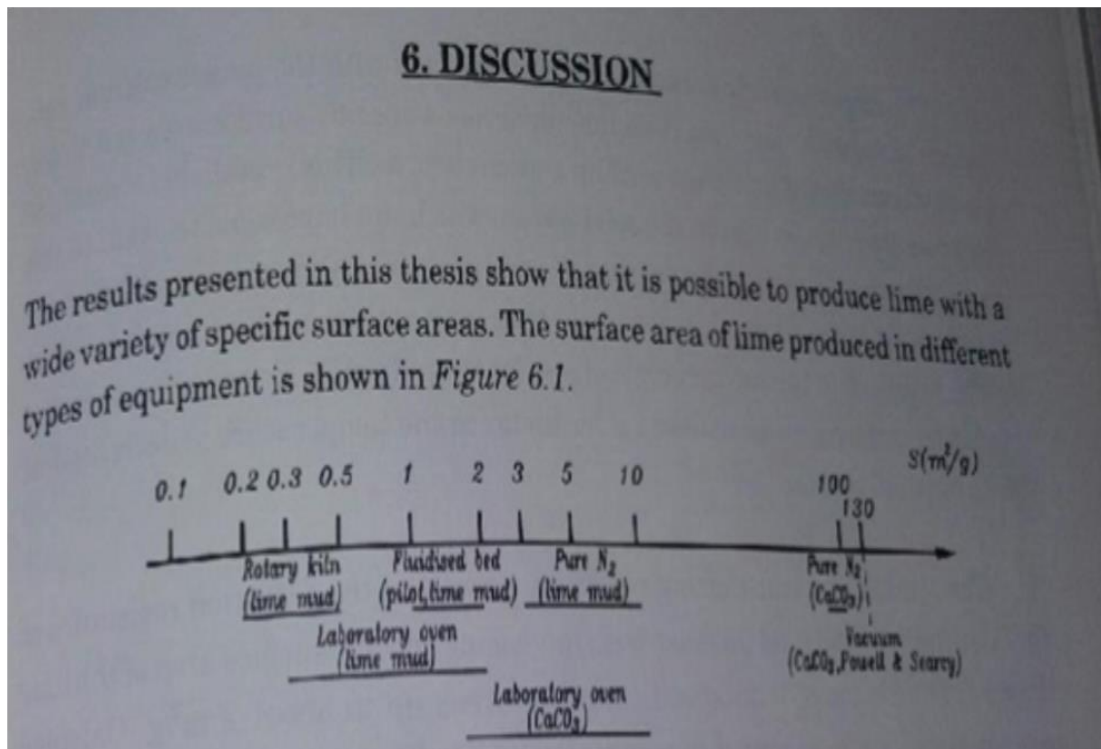
"Figure 8" visar kalcineringshastighet för olika partikelstolekar vid 1400 K (1127 °C). 90% kalcinering nås efter

- 0,03 s för en 2 µm
- 0,06 s för en 5 µm
- 0,11 s för en 10 µm
- 0,6 s för en 50 µm partikel.

Här fanns inledningsvis ingen CO₂ i omgivningen.

4.2 Sintring

Av olika bränningstekniker ger roterugsbränd kalk den lägsta specifika ytan (högsta sintringsgraden), enligt Chalmers jämförelse 0,2-0,5 m²/g.



Specifik yta hos olika typer av bränd kalk. Ur Chalmers Lime Mud Reburning, sid 45.

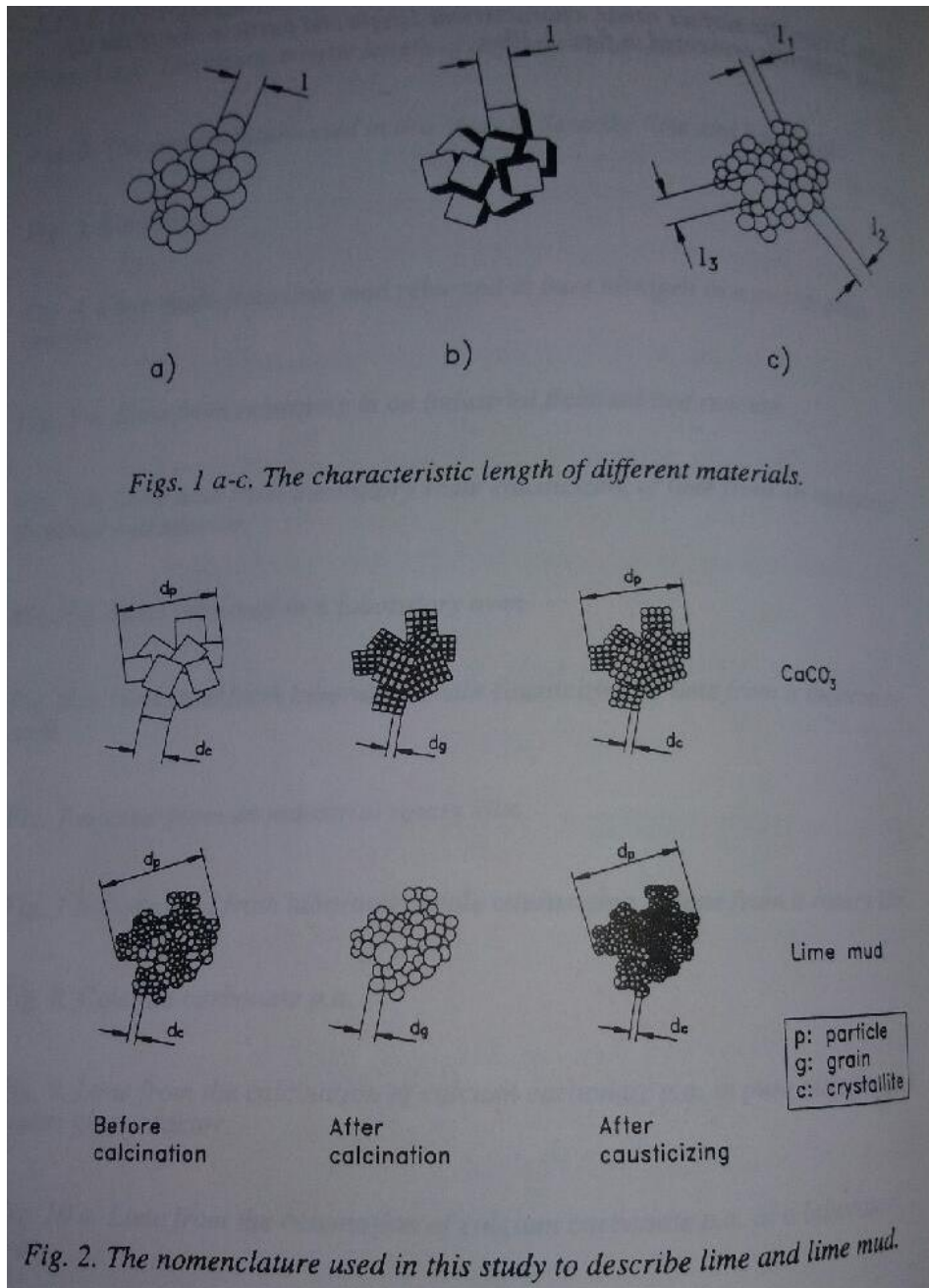
Enligt tabellen minskar specifika ytan vid bränningen medan kristallstorleken ökar. Kristallerna klumpar i sin tur ihop sig till agglomerat.

Roterugn exempel	Kalcinerad mesa (CaO)	mesa från kausticering (CaCO ₃)
Specifik yta, S = m ² /g	0,24	6,3
Kristallstorlek, l = μm	7,6	0,35
Partikelstorlek, d = μm	--	25

Tabell: Exempel ur Chalmers Lime Mud Reburning, Paper III:18

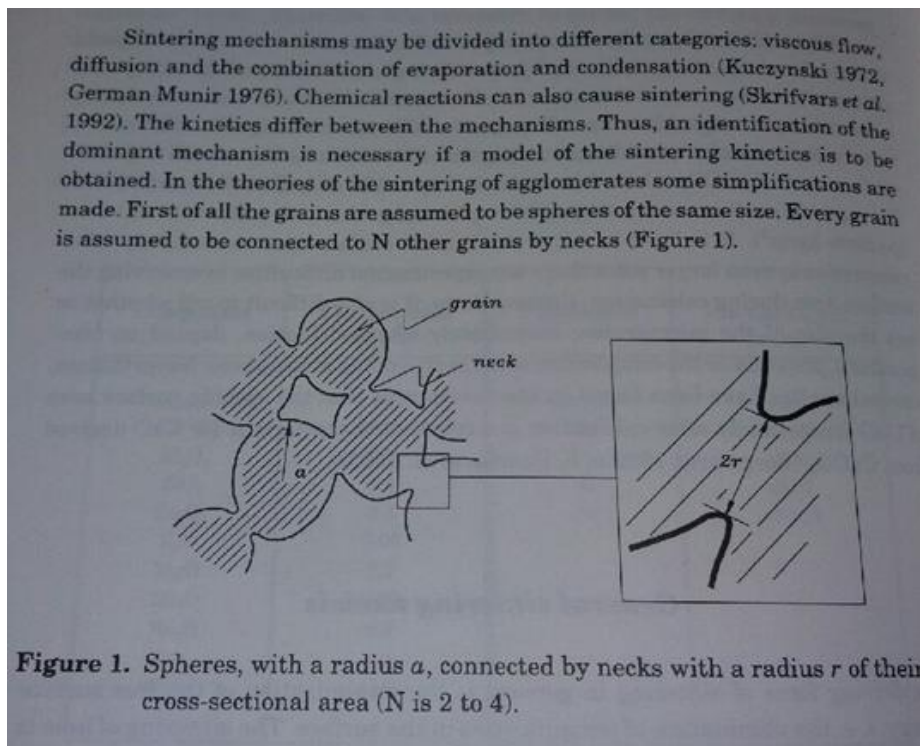
Några begrepp på kristallnivå som används för att beskriva sintring:

- Kristall, chrystallite = gitter av mer eller mindre välordnade atomer/molekyler (CaCO_3 pro analysis, ren kalksten, kalcit kubiska kristaller).
- Sintring nivå 1 = intrakristallin (CaCO_3 pro analysis, eller kalksten sintrad vid låg temp)
- Sintring nivå 2 = interkristallin, kluster av kristaller och löst agglomererade kluster
- Sintring nivå 3 = sammansmältning av kluster till mer eller mindre runda partiklar, som i sin tur kan vara förenade med "necks".



Chalmers Lime Mud Reburning, Paper III:12

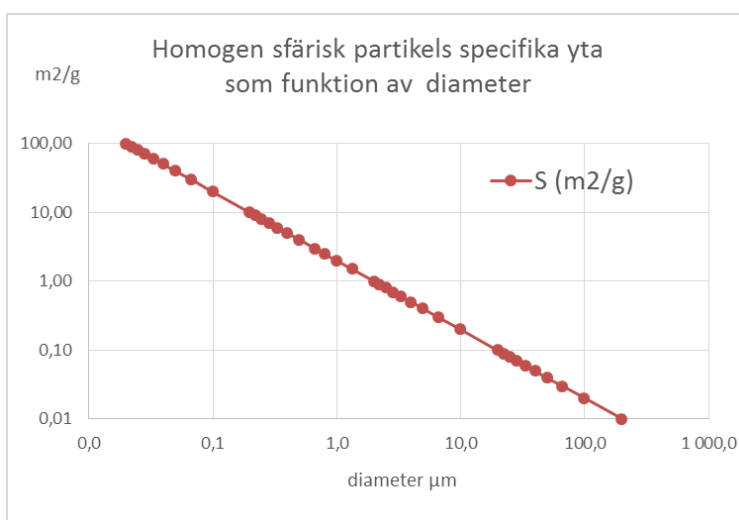
Den specifika ytan minskar under sintringen dels genom att porer krymper, dels genom att så kallade "necks" bildas då partiklar "smälter" samman.



"Necks". Ur Chalmers Lime Mud Reburning, Paper V:4

Sintringen sker snabbt i en första fas under själva kalcineringen. Här bestäms också en utgångsnivå av sintringsgrad, från vilken specifika ytan under längre tid fortsätter att minska med en avtagande hastighet som är ungefär lika i temperaturintervallet 750 – 900 °C.

Att 90% av mesan är större än 4 μm , och att roterugsbränd kalk har specifik yta typiskt 0,2-0,5 m^2/g , tyder på att partiklarna är nära homogena.

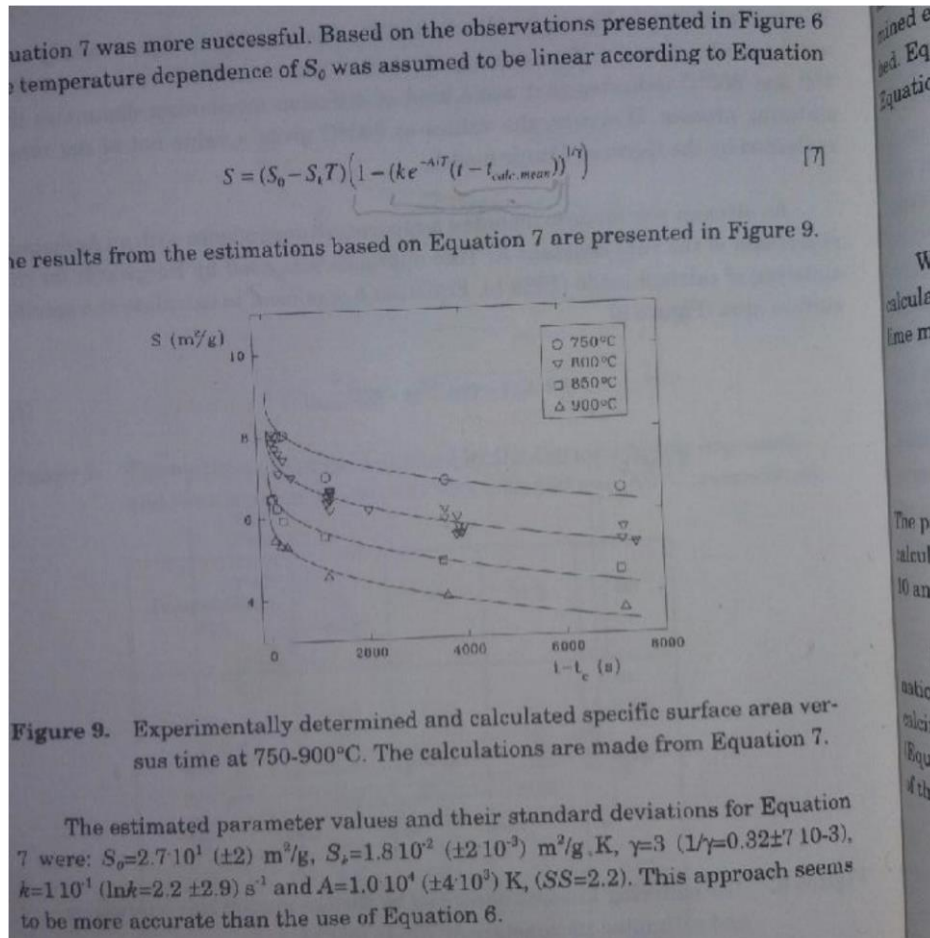


En tänkt homogen sfärisk, solid, partikel har yta enligt vidstående diagram.

- En sfär med diam 1 μm har specifik yta ca 2 m^2/g
- En sfär med diam 10 μm har specifik yta ca 0,2 m^2/g
- En sfär med diam 20 μm har specifik yta ca 0,1 m^2/g

Specifik yta för (hypotetisk) homogen, sfärisk partikel

Under själva kalcineringen tänker man sig att ytan först ökar till S_0 (m^2/g) då hålrum bildas efter CO_2 som lämnar kristallen. Samtidigt sker en mycket snabb temperaturberoende minskning av ytan, $S_k \cdot T$, genom kristallombildning och kollaps av porer. Sammantaget har ytan under kalcineringen minskat till $(S_0 - S_k \cdot T)$.



Specifik yta. Ur Chalmers Lime Mud Reburning, Paper V:18

Om den brända kalken hålls kvar vid samma temperatur efter kalcineringen sker en fortsatt, men långsammare, minskning av ytan som beror på kristallombildningar, krympning av porer och att partiklar "smälter" samman genom att så kallade "necks" bildas.

Försök vid Chalmers som visas i bilden ovan är utförda på mesa i inert miljö (N_2). Specifik yta direkt efter kalcineringen minskar med ca $2 \text{ m}^2/\text{g}$ vid 100 grader högre temperatur. Den snabba ytminskningen – sintringen – under kalcineringen beror delvis på att kristallen då är fylld av CO_2 som katalyserar sintringen. Även föroreningar, och H_2O om sådan finns närvarande, påskyndar sintringen.

Sintringen kan ske med olika mekanismer:

<i>Mechanism</i>	γ
<i>Viscous or plastic flow</i>	1.1
<i>Evaporation-condensation</i>	1.4-1.6
<i>Volume diffusion</i>	2.7
<i>Grain-boundary diffusion</i>	3.2-3.3
<i>Surface diffusion</i>	3.4-3.6

γ value for different sintering mechanisms.

Specifik yta ur Chalmers Lime Mud Reburning, sidan 28

Chalmers Lime Mud Reburning har använt ett modifierat uttryck efter German Munir för att beskriva sintring under och efter kalcinering av mesa i N₂-atmosfär:

$$\text{Ekvation: } S = (S_0 - S_k * T) * (1 - (k * e^{(-A/T)} * (t - t_{\text{calcin}})))^{(1/\gamma)}$$

S = Specifik yta hos sintrat material, dvs ombränd mesa,

S₀ = 27 m²/g. Experimentellt funnet värde som ger bra överensstämmelse i modellen. Specifik yta innan "grains" har hunnit komma i kontakt med varandra och börjat att bilda "necks" genom att "smälta ihop".

S_k = 0,018 Parameter som beskriver temperaturberoende hos sintringen.

T = Kelvin

k = 0,1 En konstant enligt German-Munir

t – t_{calcin} = tid (s) efter kalcinering

A = 10 000, en Arrhenius-konstant

Gamma γ = 3

(S₀ - S_k * T) beskriver en snabb temperaturberoende initial ytminskning under kalcineringen, som katalyseras av CO₂ i kristallens porer. Efterföljande term beskriver en långsammare fas.

Uttrycket är framtaget vid kalcinering i N₂-atmosfär.

$\gamma=3$ i ovanstående ekvation tolkas som att kristallomvandlingar (lattice/volume) är dominerande mekanism i sintringen av kalciumoxid.

Nedan är specifik yta extrapolerad till högre temperaturer, enligt German-Munir modifierad av Chalmers:

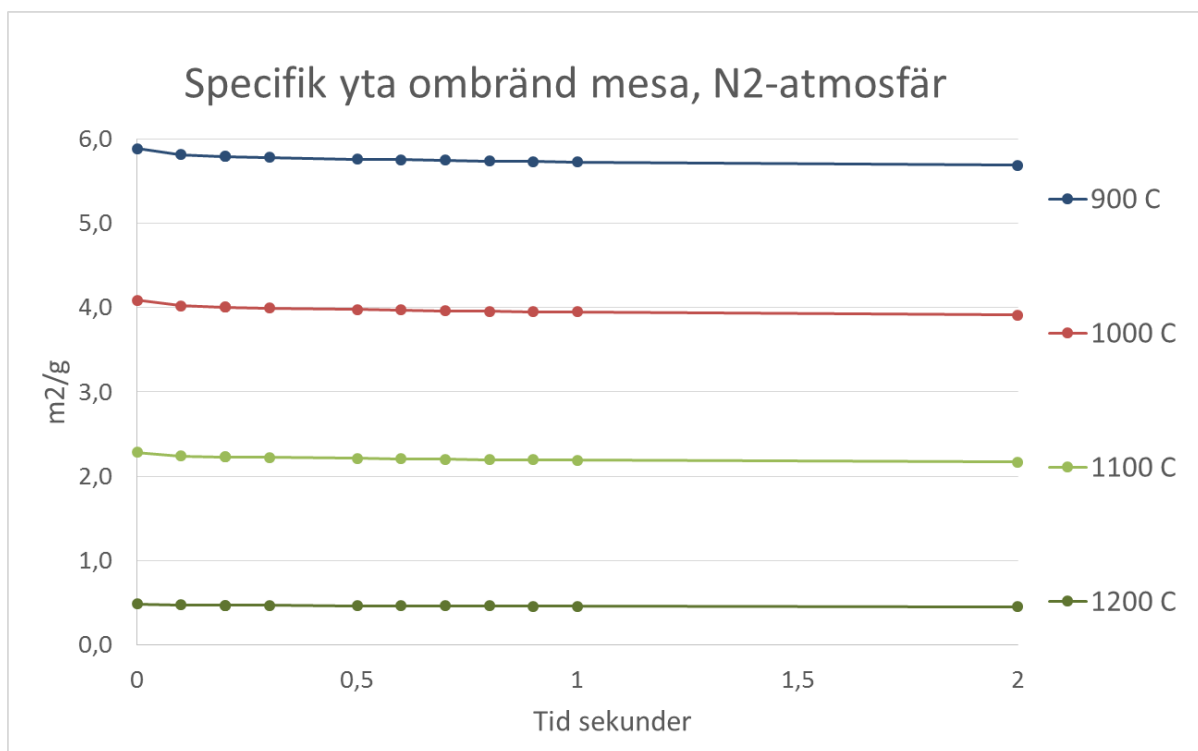
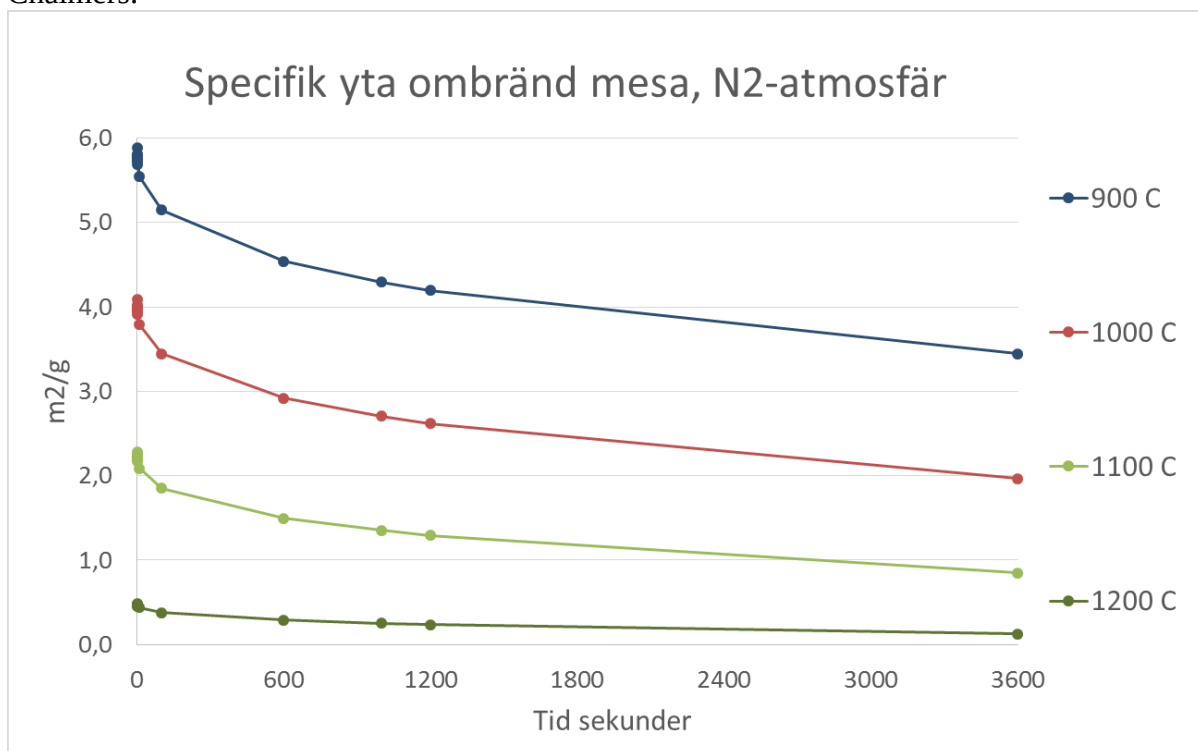


Diagram Specifik yta mot Tid.

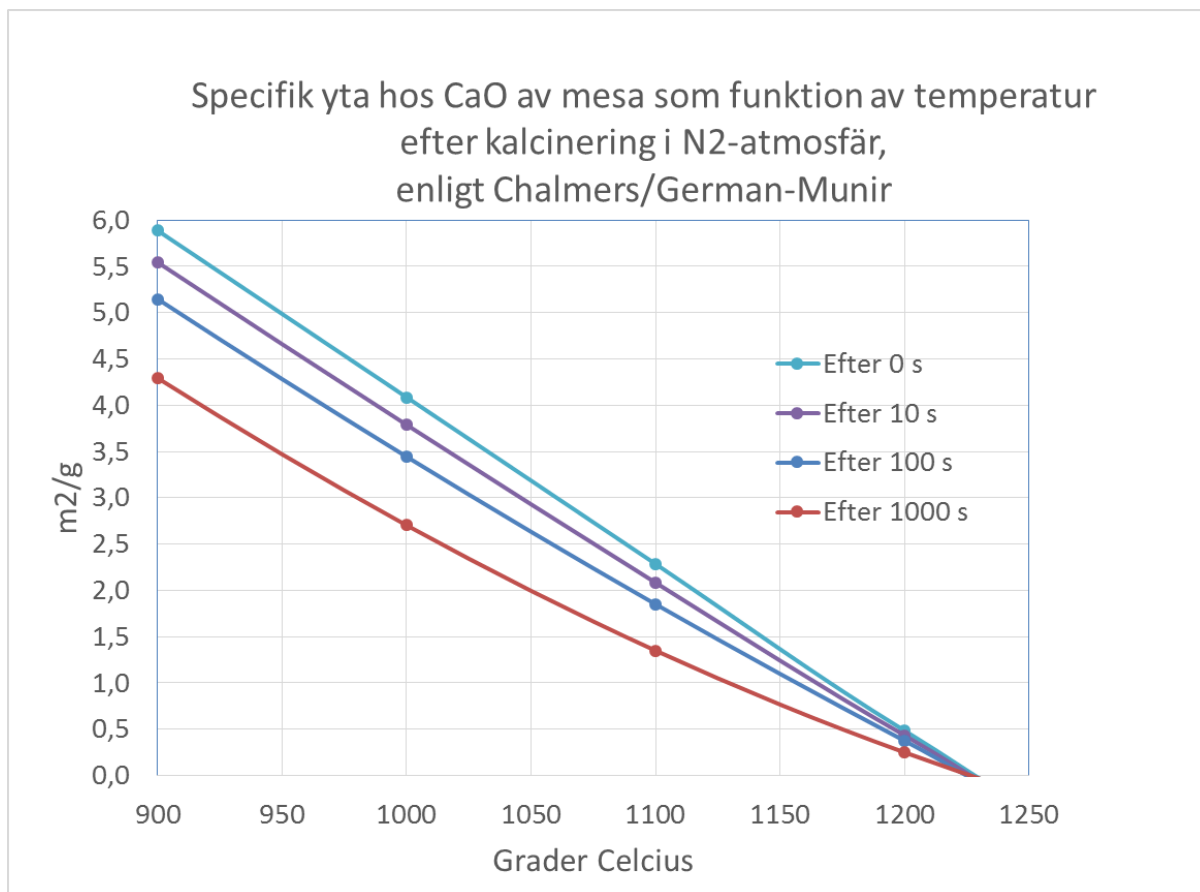
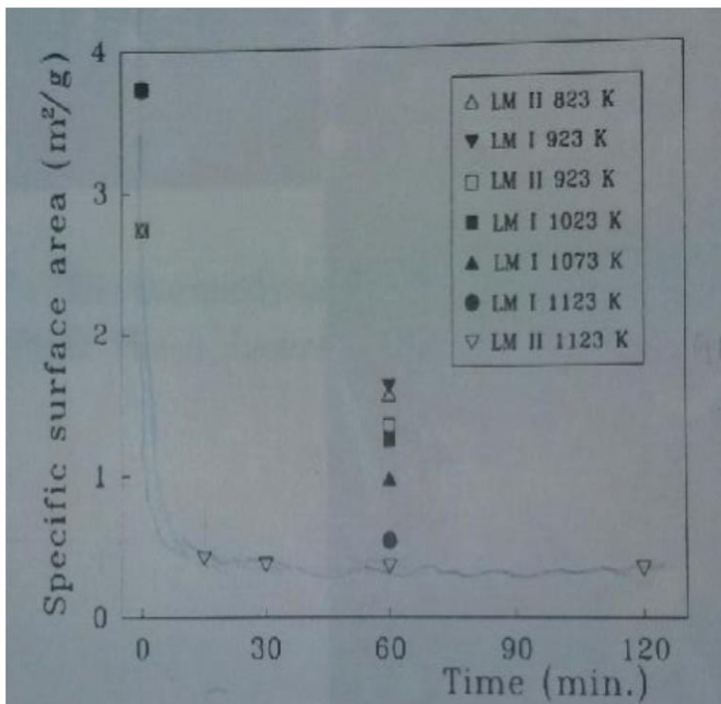


Diagram Specifik yta mot Temperatur.

Enligt modellen skulle specifika ytan vara noll efter kalcinering i ca 1230 °C, vilket naturligtvis inte är helt sant, utan ytminskningen planar ut. Charlotta Hanson påpekar att sintringen sker i de olika nivåerna i hierarkin av kristaller/korn/partiklar, och att när man nått en yta av ungefär 1 m²/g (värdet beror på mesans struktur) börjar sintringen troligtvis ske på nästa nivå, och att teorin är då att man kan behöva anta en annan S₀ och S_k m.m.(sid 49 i avhandlingen).

Det har inte lyckats att finna i litteraturen uppgifter om kalcinering och sintring vid så höga temperaturer som kan bli i plasmareaktorn. Dock, i slutet av en bränsleeldad roterugn höjs temperaturen (pyrometer mot kalkbädd) upp emot 1600°C just för att man vill "sintra" kalken och kalknodulerna (blandning av finfraktion och kulor med idealt några cm diameter). Liksom i diagrammen ovan finns i slutet av bränsleeldad roterugn, där kalcineringen är fullbordad och en extra "dos" av sintring ska ges, "ingen" CO₂ eller H₂O närvarande som kan katalysera sintringen.

CO₂, H₂O och föroreningar katalyserar sintringen.



Figur ur Chalmers Lime Mud Reburning, paper VI:10. "Specific surface area of lime mud versus residence time when sintered in 100% CO₂ at atmosphere pressure at different temperatures".

CO₂, H₂O och föroreningar snabbar på sintringsprocessen. I atmosfär av 100% CO₂ och 850°C (1123 K) sintrar mesa (lime mud, CaCO₃) så att specifika ytan minskar från ursprungliga 3-4 m²/g till 0,4 m²/g på 15 minuter. (Diagram VI:3 nedan). Obs att jämviktstrycket för att kalcinering ska ske är P_{co2} = 100 kPa vid ca 900 °C. Även CaCO₃ (mesa) sintrar alltså snabbt i CO₂-mijö.

Paper VI, Sintering of Lime Mud in a Carbon Dioxide Atmosphere

I nedanstående tre diagram visas en extrapolering utifrån ovanstående bild. Kurvorna kan ge en fingervisning, men det finns en genuin osäkerhet om specifika ytans utveckling de första sekunderna efter kalcineringen, särskilt vid de högre temperaturerna.

Observera att tidsskalan börjar när partikeln är kalcinerad. Tiden $x = 0 = t_{\text{tcalcin}}$

Kurvorna är konstruerade med utgångspunkt från Chalmers modifierade German-Munir, men extrapolerade till högre temperaturer genom en korrektionsfaktor, och så att specifika ytan asymptotiskt närmar sig 0,2 m²/g vid höga temperaturer och längre uppehållstider.

$$S = K_f \cdot (S_0 - S_k \cdot T) \cdot (1 - (k \cdot e^{(-A/T)} \cdot (t - t_{\text{tcalcin}}))^{1/\gamma})$$

$K_f = 0,50$; korrektionsfaktor

$S_0 = 27$, teoretisk yta innan sintring, lika som i N₂-atmosfär

$S_k = 0,018$ temperaturberoende, lika som i N₂-atmosfär

$k = 0,1$ enligt German-Munir, $K(800)$

$\gamma = 20$ har använts. Chalmers Lime Mud Reburning, förespråkar att istället för variabelt γ använda termen $S_k \cdot T$ och konstant gamma $\gamma = 3$. I diagrammen nedan används en "ovetenskaplig" blandning för att anpassa kurvorna. Annars har Stanmor-Gilot (2005) beräknat gamma γ i CO₂-atmosfär enligt:

$$\gamma_{\text{CO}_2} = 44,1 \cdot (0,80 \cdot \ln(P_{\text{co2}}) - 1,0) \cdot \exp(-4140/T)$$

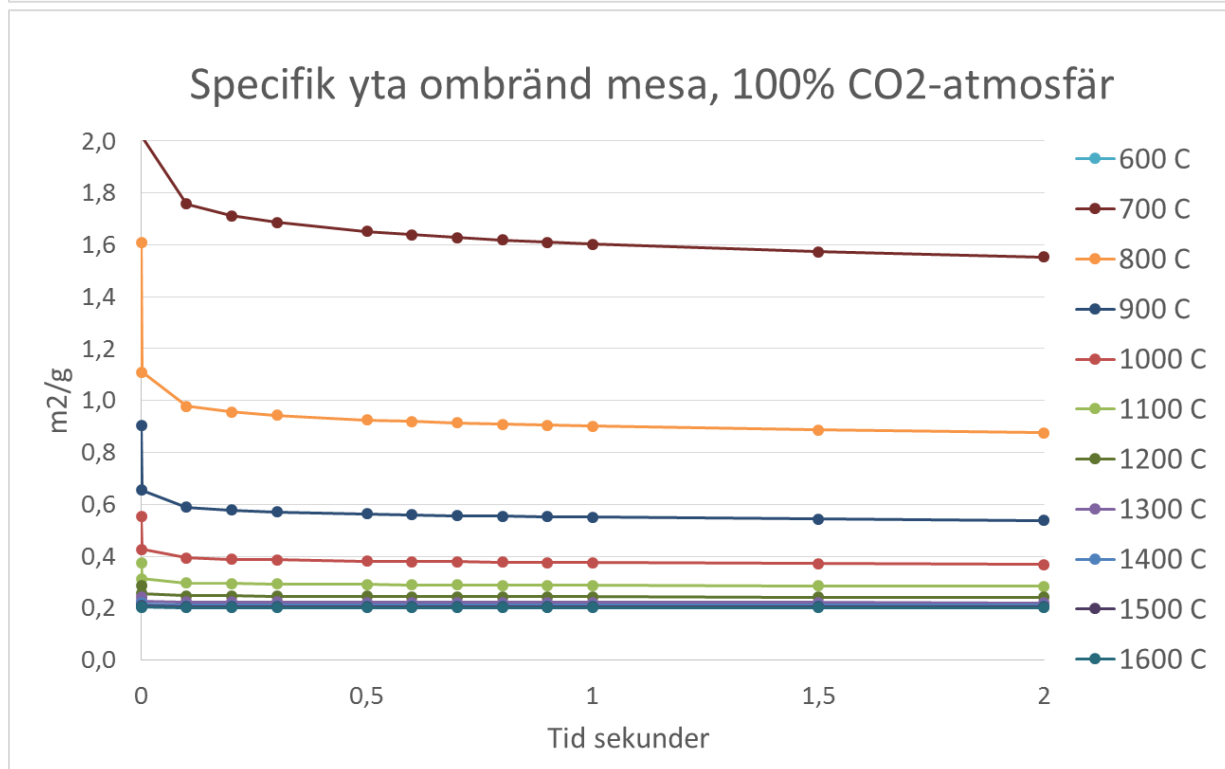
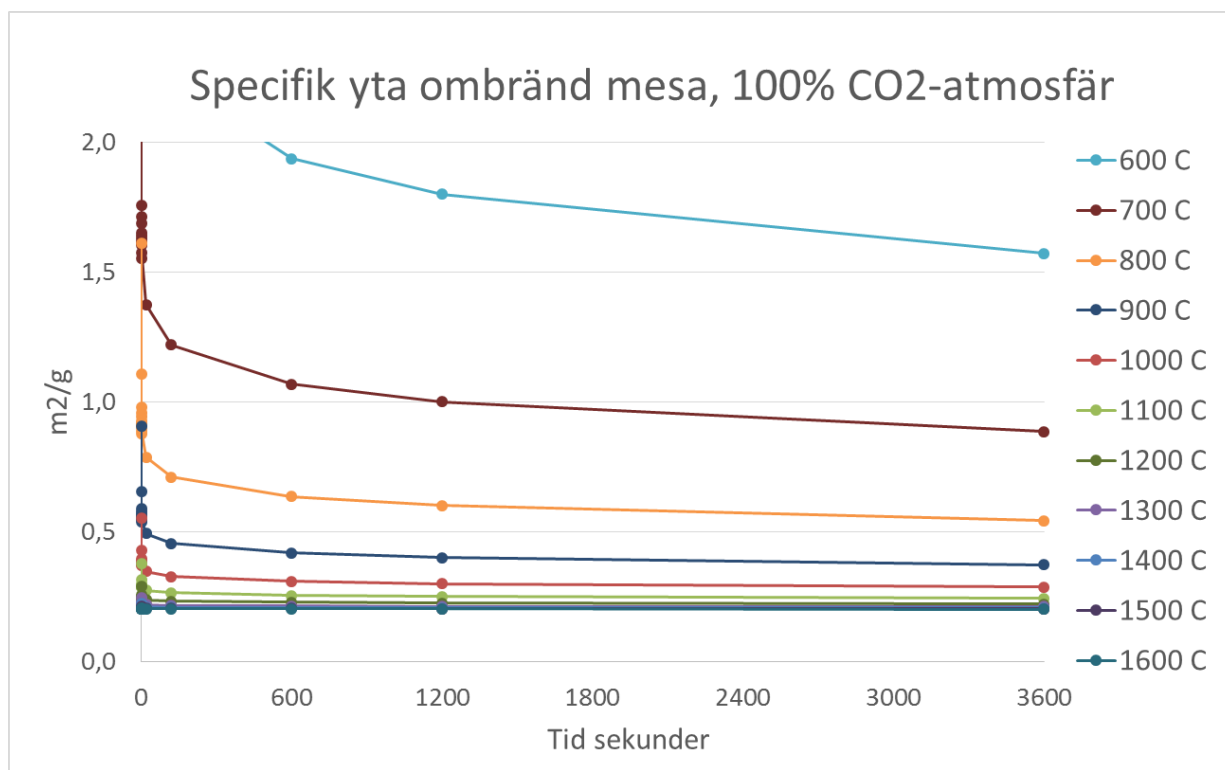
$$P_{\text{co2}} = (\text{Pa})$$

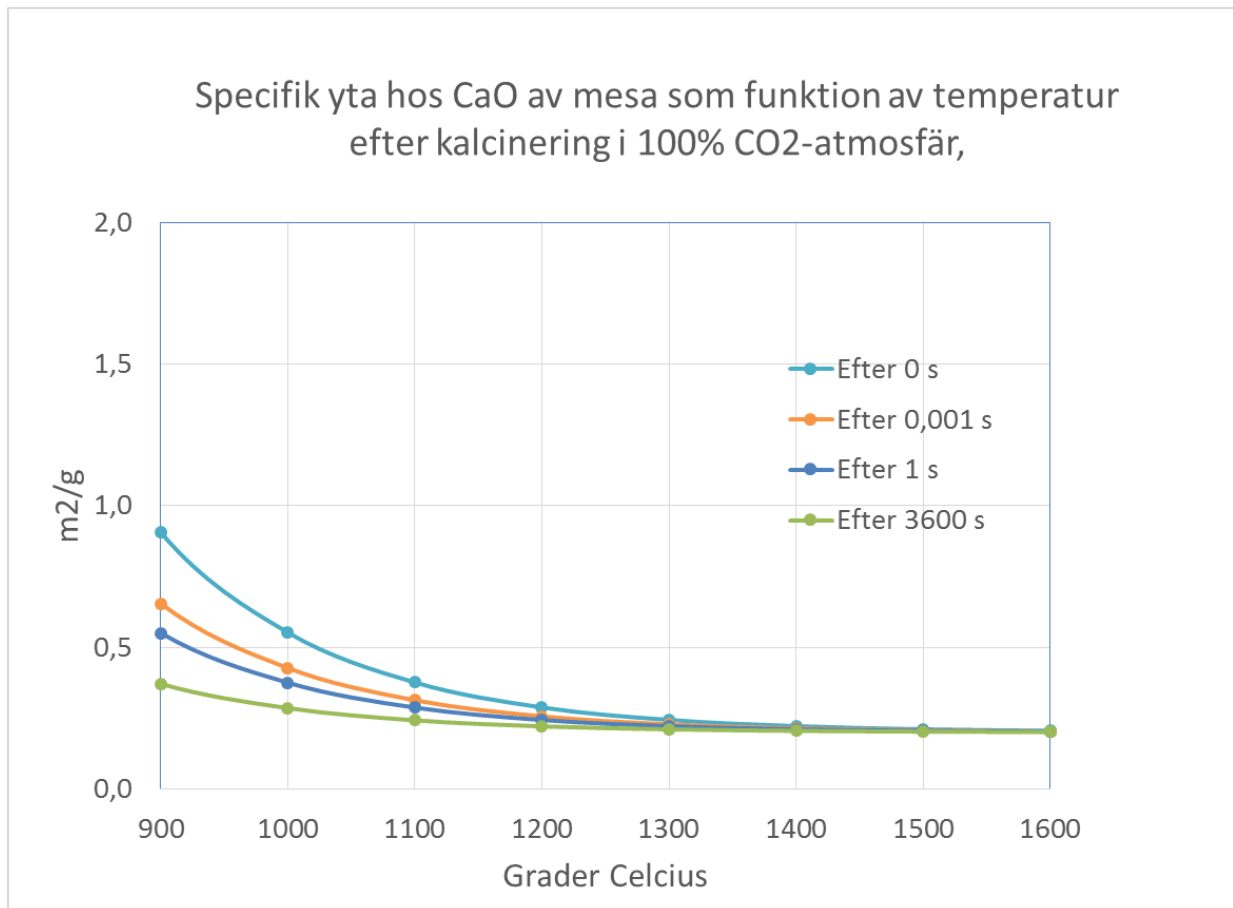
$$100\% \text{ CO}_2 = 100\,000 \text{ Pa}$$

I atmosfär med 100 % CO₂ vid olika temperatur blir γ enligt Stanmore-Gilot enligt tabellen till höger.

Temp K	γ
700	0,98
800	2,05
900	3,64
1000	5,77
1100	8,40
1200	11,49
1300	14,99
1400	18,82

I nedanstående diagram visas specifik yta enligt ovanstående modell som tar hänsyn till att CO₂ i omgivande atmosfär katalyserar sintringen.



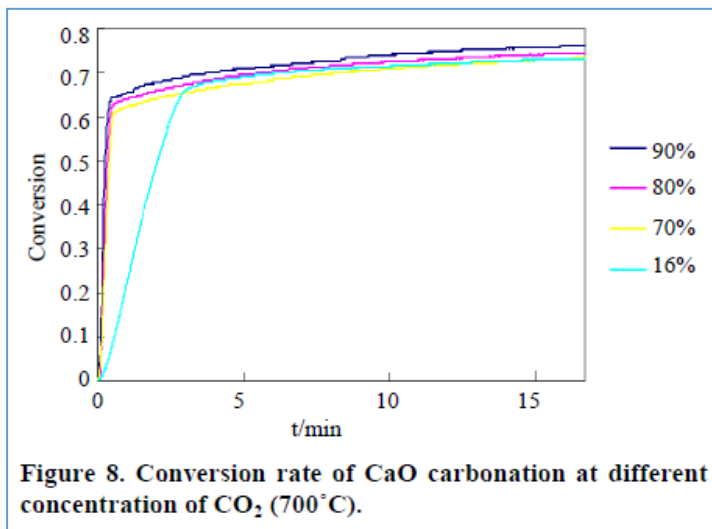


Ovanstående tre diagram avser en mesakalk med ”normal” partikelstorleksfördelning. Till exempel, direkt efter att mesan kalcinerats i 1100 °C har specifika ytan minskat till ca 0,5 m²/g. Enligt diagrammen bestäms specifika ytan huvudsakligen av kalcineringstemperaturen. Därefter minskar ytan långsammare. Huruvida förhöjd temperatur efter kalcineringen skulle ha liknande verkan som under kalcineringen säger diagrammen inget om.

4.3 Återkarbonatisering

Elmesa – Karbonatisering i CO₂-atmosfär och kalkkylning:

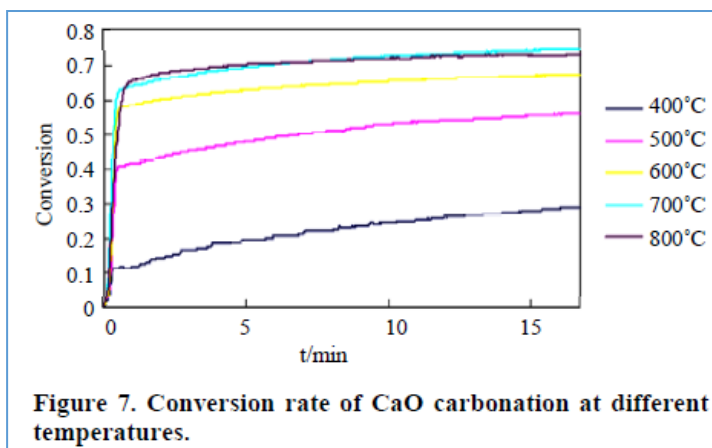
Det har varit svårt att hitta rapporter om hastighet för CO₂-absorbition. Nedanstående bygger på rapporten av Shang, Liu och Wang, ref [6], (kopia av ett par sidor ur rapporten som bilaga).



Figur 8 (Shang, Liu, Wang) visar karbonatisering i olika CO₂-halter och konstant temperatur 700 °C.

Karbonering i 700 °C				
% CO ₂	Partialtryck P _{CO₂} , atm	Jämviktstryck P _{CO₂} vid aktuell temperatur, atm	Karbonering %/sekund	Upp till X% CaCO ₃
16%	0,16	0,03	0,2%	65%
70%	0,70	0,03	0,8%	62%
80%	0,80	0,03	0,9%	63%
90%	0,90	0,03	1,1%	64%
100%	1,00	0,03	1,2%	Extrapolerat

I den inledande snabba fasen utläses derivatan enligt följande ur diagrammet:



Figur 7 (Shang, Liu, Wang) visar karbonatisering vid konstant CO₂-halt 80%, men olika temperaturer.

Karbonering i 80% CO ₂				
Temp °C	Partialtryck P _{CO₂} vid 80% CO ₂ , atm	Drivande tryck (atm) dp=Patm-Peq	Karbonering %/sekund	Upp till X% CaCO ₃
400	0,80	0,000003	0,2%	10%
500	0,80	0,000130	0,6%	40%
600	0,80	0,002700	0,7%	58%
700	0,80	0,030075	0,9%	63%
800	0,80	0,213736	0,7%	65%

I den inledande snabba fasen utläses derivatan enligt följande ur diagrammet:

Kalcinering påskyndas både av temperaturen (termodynamiken) och av den drivande tryckskillnaden dP :

$$\begin{aligned}dP &= P_{eq} - P_{CO_2} \\ P_{eq} &= 4,137 \cdot 10^7 \cdot \exp(-20474/T) \text{ atm} \\ P_{CO_2} &= 1 \text{ atm i vårt fall vid 100\% CO}_2\end{aligned}$$

I vanlig luft med 400 ppm CO_2 ($P_{eq}=40 \text{ Pa}$) är jämviktstemperaturen ca 808 K eller 535 °C.

Kalcinering i N_2 -atmosfär (0% CO_2) börjar i praktiken när **temperaturen stiger över** ca 600°C ($P_{eq} = 270 \text{ Pa}$ motsvarar 2700 ppm CO_2).

- Hastigheten vill **öka** vid stigande temperatur pga termodynamiken
- Hastigheten vill **öka** vid stigande temperatur pga att den drivande tryckskillnaden ökar

Karbonatisering i 100% CO_2 -atmosfär börjar när **temperaturen sjunker under** 900 °C. ($dP < 0$)

- Hastigheten vill **minska** vid sjunkande temperatur pga termodynamiken
- Hastigheten vill **öka** vid sjunkande temperatur pga att den drivande tryckskillnaden ökar

Således förstärker temperatur och tryckskillnad dP_{CO_2} varandra vid kalcinering, medan de motverkar varandra vid karbonatisering.

Slutsats/hypotes om karbonatisering:

I bägge fallen följer efter den snabba inledande fasen en (diffusions)begränsad fas med derivata som är nästan lika (~3% per minut) för olika CO_2 -halter och temperaturer.

4.4 Pilotanläggning med plasma

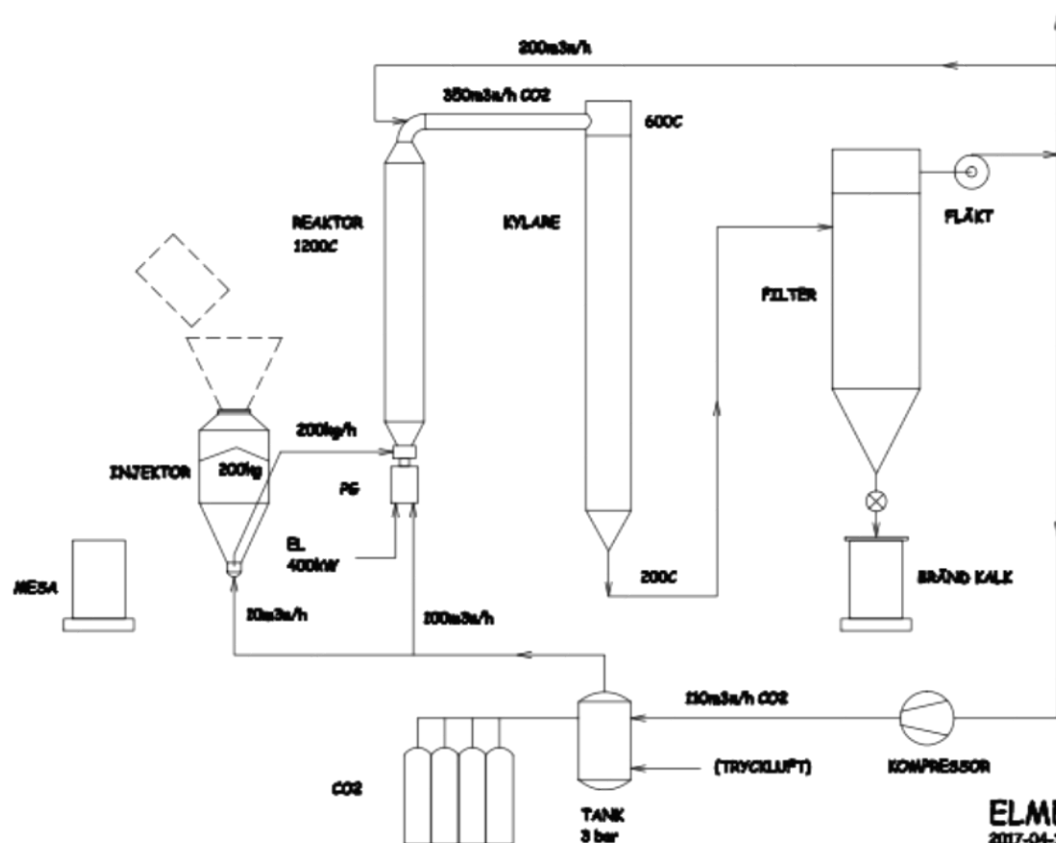
Idén är att implementera Elmesa som en kapacitetsförstärkande modul parallellt med massafabriken befintliga mesaugn. En lämplig storlek hos en sådan modul bedöms vara att den ska klara 10-20% av massafabriken totala ombränningsbehov. För att komma dit behöver tekniken verifieras i pilotskala. En pilotanläggning bör ha 10-20% kapacitet jämfört med en tänkt storlek hos produktionsmodul.

Mesan injiceras i en forma strax efter plasmageneratorns mynning där den möter plasmat som lämnar mynningen med 2-300 m/s och ca 4 000 °C, men hastigheten och temperaturen sjunker snabbt längs reaktorn och materialet lämnar reaktorn vid ca 900-1000 °C.

Reaktorn följs av en CO₂-quench där kalken kyls ner till 600 °C. Utifrån resonemanget om återkarbonatisering ovan följer att uppehållstid i quenchen exempelvis 0,5 sekunder ger ca +0,6% CaCO₃. Därefter följer en vattenkyld rörkylare där kalken kyls från 600 till 200 °C (1 sekund ≈ +0,7% CaCO₃). Slutligen avskiljs kalken från CO₂ i ett slangfilter. (Hur lång uppehållstid i slangfiltret mellan renblåsningar? 30 sekunder ≈ +3% CaCO₃). Från slangfiltret faller kalken ner i en kyld behållare. (I en produktionsanläggning släppa ner kalken i en ångsläckare där man tillsätter torkånga från mesatork och utviner 3 bar ånga från torkångans kondenseringsvärme och kalkens släckningsvärme).

Fördel med quench jämfört med rörkylare är att problem med beläggningar minimeras. Den brända kalkens benägenhet att bilda beläggningar på ytor anses vara störst i intervallet mellan 800°C och 600°C. (Referens [9]).

Dimensionering av pilotanläggning med CO ₂ som plasmagas			
Förvärmning mesa till	°C	100	600
Produktion CaO	kg/h	200	200
CaO i bränd kalk		90%	90%
Tillförd mesa	kg/h	397	397
Reaktor innerdiam	m	0,22	0,22
Reaktor höjd	m	3	3
Reaktor uppehållstid	sekunder	1	1
Elförbrukning brutto	kW	402	307
Förluster		20%	20%
Nyttiggjord värmeeffekt	kW	321	245
Energidensitet plasmagas	kWh/Nm ³	3	3
CO ₂ till plasmareaktor	Nm ³ /h	108	83
CO ₂ från kalcinering	Nm ³ /h	90	90
CO ₂ till quench i toppen av reaktorn för att kyla till 600 °C.	Nm ³ /h	200	200

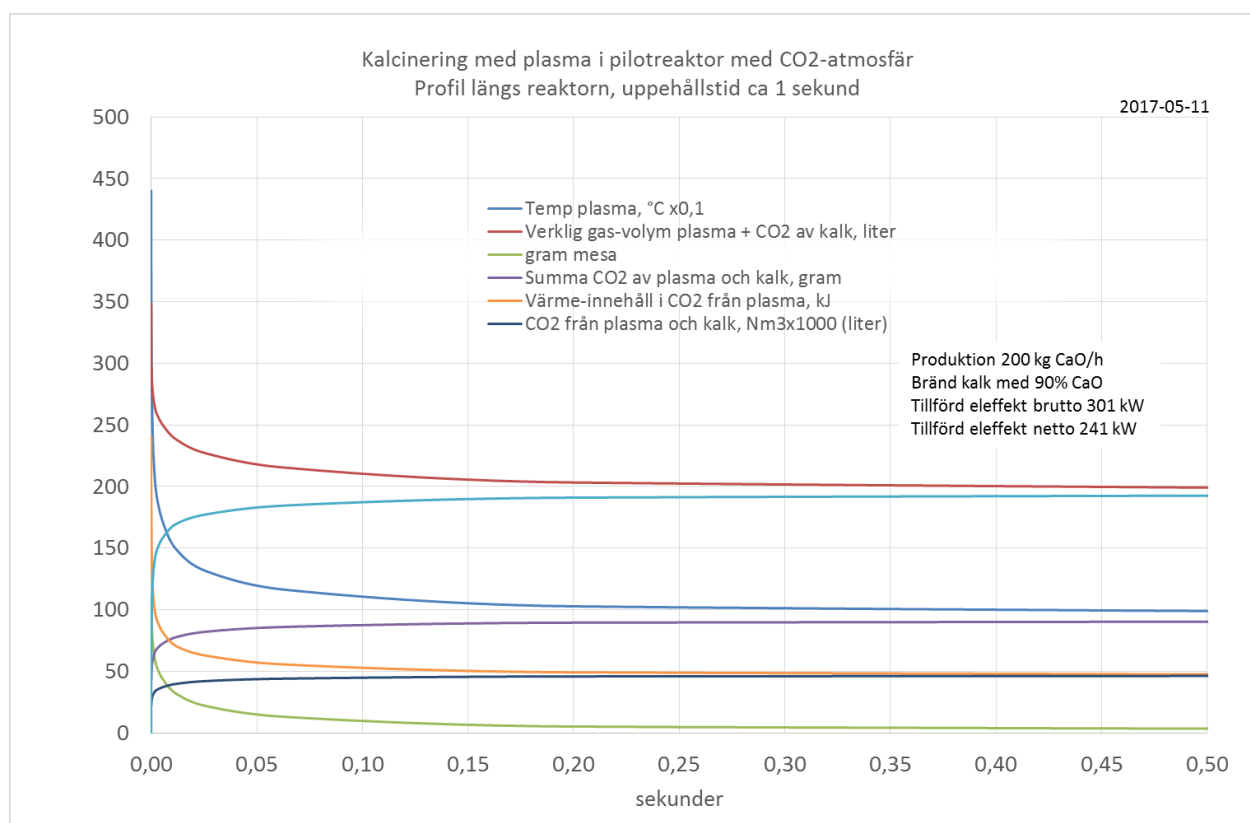


ELMESA - FÖRSÖK
2017-04-19 / LB

4.5 Mass- och energibalans i plasmareaktor

I nedanstående diagram visas beräknad profil längs en tänkt genomströmnings plasmareaktor. Kalken följer gasströmmen. I diagrammet är kalcineringsens förlopp beräknat i en förenklad modell utifrån att värmeöverföringen sker med svartkroppsstrålning enligt Stefan-Boltzmanns lag. Kalkpartiklarna antas sfäriska och homogena, med storleksfördelning enligt typisk siktanalys. Värmeledning i partiklarna eller koldioxid som avgår under kalcineringen antas ej begränsa värmetransporten.

I diagrammet antas att mesan är förvärmad till 600 °C och att temperaturen hos kalkpartiklarna är konstant vid 900 °C medan koldioxiden avgår under kalcineringen, varefter partiklarna antas följa gasens temperatur.



4.6 Mätteknik

Elmesa implementerad med ScanArcs teknik medger snabb och noggrann styrning av gas och el till plasmageneratoren, liksom dosering av den finkorniga mesakalken till reaktorkärlet. Kalkens uppehållstid i reaktor och kylare är enstaka sekunder. I den mån det finns kapabla givare online att återkoppla från, finns därför goda möjligheter att reglera processen kontinuerligt och snabbt. Förutom temperatur efter reaktor och i kylare är naturligtvis kalcinerings- och sintringsgrad de intressanta parametrarna som man vill styra. Idag är man hänvisad till manuella eller halvkontinuerliga analyser med titrerrobot eller liknande för kalcineringsgrad (restkarbonat) och sintring/släckningsreaktivitet.

Förstudien har identifierat ett par teknologier med utvecklingspotential för att mäta sintring och kalcineringsgrad online och kontinuerligt.

Bredbandig mikrovågsradar

Radarbolaget i Gävle är ett företag som arbetar med signalbehandling och mätteknik. Detta gäller särskilt radarteknik där de använder bredbandig digital radar inom C-bandet (1-3 GHz). Med penetrerande radar (Tx → genom material → Rx, till skillnad från traditionell reflekterande), har de påvisat intressanta möjligheter att utveckla teknik för att mäta egenskaper i bränd kalk som kan tolkas som kalcineringsgrad och/eller sintringsgrad. Utvecklingsarbete pågår för närvarande tillsammans med en partner med annan tillämpning än Elmesa, men med snarlik problemställning.

LIBS – Laser Induced Breakdown Spectrum

Swerea-Kimab använder LIBS-teknik tillsammans med fiberoptik för att med en laserpuls i en liten punkt under en tid av i storleksordningen millisekund upphetta materialet som ska provas till plasmatillstånd. Medan materialet svalnar mäts ljusspektrum och tolkas till kvalitativ eller kvantitativ elementaranalys. Till skillnad från exempelvis röntgenfluorecens kan med LIBS även lätta grundämnen som kol, svavel och aluminium detekteras. Om LIBS kan detektera kol i bränd kalk med tillräcklig noggrannhet, kan det bli ett sätt att mäta restkarbonathalt online.

4.7 Inventering mesaugnar

Grundläggande information om det svenska beståndet av mesaugnar har inhämtats. För att få en uppfattning om kapaciteten på brukens kemikalieåtervinning har uppgift om ungefärlig förbränning av lut vid normal drift tagits fram (referens Sodahuskommittén, rapport löprännor, ej officiell).

Mesaugnens ålder har noterats för de bruk där uppgift om detta funnits tillgänglig (Värmeforsk 945, Ringbildning i Mesaugnar II, Janice Dhak) samt information om bruk som inom de senaste tio åren investerat i en ny mesaugn (pressmeddelanden, media, referenslista Andritz).

	Ungefärlig förbränning lut vid normal drift (tts/dygn)	Ungefärlig ålder mesaugn	Ny mesaugn	Kan ha intresse i tekniken, underdimensionerad mesaugn?
BillerudKorsnäs Frövi		48 år		Frövi
BillerudKorsnäs Gruvön	2600			
BillerudKorsnäs Gävle	3320	MU2 ? År, MU3 28 år		
BillerudKorsnäs Karlsborg	1950	45 år		
BillerudKorsnäs Skärblacka	1950			
Holmen Iggesund	2100	10 år	2007	
MetsäBoard Husum	3955	40 år		
Mondi Dynäs Väja	1300	4 år	2013	
Munksjö Aspa	1200			Aspa
Munksjö Billingsfors	330			
Nordic Paper Bäckhammar	900			
Rottneros Vallvik	1300			
SCA Munksund	1150	ca 4 år	ca 2013	
SCA Obbola	950	MU2 54 år, MU3 34 år		Obbola
SCA Östrand	3000	6 år	2011	
SmurfitKappa Piteå	2100			
Stora Enso Skoghall	2200	47 år		Skoghall
Stora Enso Skutskär	3075			Skutskär
Södra Cell Mönsterås	4200			
Södra Cell Mörrum	2250			
Södra Cell Värö	4000	3 år	2014	

Utifrån ovanstående sammanställning och diskussionen i projektets referensgrupp valdes fem bruk ut som särskilt intressanta att kontakta inför ett möjligt fortsättningsprojekt:

- BillerudKorsnäs Frövi
- Ahlstrom - Munksjö Aspa bruk
- SCA Obbola
- Stora Enso Skoghall
- Stora Enso Skutskär

4.8 Återvinning av CO₂

Koldioxid är en av de snabbast växande kommersiella gaserna, och det finns en efterfrågan på billiga källor att utvinna den ifrån. CO₂ erhålls från Elmesa vid nära 100% koncentration. Jämfört med utvinning av CO₂ från rökgaser medger det en avsevärd kostnadsfördel.

Redan idag används koldioxid i ökande omfattning internt i massatillverkningen för exempelvis pH-reglering i blekeri och surgörning i såpaspjälkningen. Lignoboostprocessen använder koldioxid vid utvinning av lignin genom surgörning av svartlut. Där användning av rökgaser med lägre innehåll av CO₂ är alternativet medför den högkoncentrerade koldioxiden från Elmesa lägre gasflöden och att inga restgaser från processerna behöver hanteras.

Ett integrerat bruk med tillverkning av kemisk massa och papper får idag sitt behov av omkring 5 MWh ånga per ton ifrån eldning av bark och svartlut/tjocklut. När lignin och andra organiska ämnen utvinns i ökande omfattning från svartluten påverkas massafabrikens energibalans och de interna bränslena räcker inte längre till att försörja fabriken med värme. Om processernas värmebehov inte minskas radikalt och internt bibränsle inte längre är ett alternativ, kommer fossilneutral energi i form av elektricitet att behöva användas i ökad utsträckning för ångkompression och annan värmepumpning.

När alltmer av samhällets elkraftproduktion utgörs av väderberoende sol och vind kommer skogsindustrin att bli en intressant aktör på energimarknaden för att i tider av elöverskott producera flytande eller gasformiga bränslen. Dessa kan användas internt i massafabrikens ångpannor och turbiner för att producera el och värme vid annat tillfälle, eller som fordonsbränsle.

De oftast nämnda teknologierna för att reducera utsläppen av CO₂ i samhället är de som baseras på lagring i berggrunden (Carbon Capture and Sequestration, CCS). Intresset ökar emellertid även för att använda koldioxid som råvara vid syntes av olika organiska molekyler (Carbon Capture and Usage, CCU). Användning av CO₂ som råvara är idag begränsat till några kemiska reaktioner såsom syntes av urea, salicylsyra och polykarbonater men ett ökande intresse finns för katalytiska processer för att omvandla koldioxid och väte till metan eller metanol. Vätgasen kan framställas exempelvis genom elektrolys av vatten när det finns överskott av förnybar el, och koldioxiden från Elmesa har till 90% biologiskt ursprung, den kommer ifrån veden som kokats till massa.

Metan kan framställas enligt Sabatierprocessen: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Värme}$ ($\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$). Fördel med Sabatier jämfört med andra processer är att metan kan framställas med nära 100% utbyte. Att processen är exoterm och utförs vid 300-400 °C kan utnyttjas i massafabriken genom att utvecklat värme kan användas till att producera ånga till fabriken övriga processer. Bildad metan kan säljas eller förädlas ytterligare, eller eldas internt i massafabriken för att för att göra el och värme när behov finns.

4.9 Ekonomi

Med aktuella el- och oljepriser kan energijämförelsen mellan Elmesa och konventionell oljeeldad roterugn se ut som nedan. Uppgifter om el- och oljepris (EO3) från 2017, massabruk med moderniserad mesaugn. Träpellets enligt cif ARA januari 2017.

Om eldriven kalcinering kräver högre effektabonnemang tillkommer enligt ett av kraftbolagens allmänna tariff 179 000 kr/MW, vilket vid nyttjande under årets alla timmar motsvarar 20 kr/MWh, mer vid kortare utnyttjandetid.

Jämförelse av energikostnader							
Bränsleeldade roterugnar							
Olja	Densitet olja	890	kg/m ³				
	Energivärde olja	42 350	kJ/kg	37,7	GJ/m ³	10,47	MWh/m ³
	Pris olja	4 000	kr/m ³			382	kr/MWh
	Förbrukning olja	707	kr/ton CaO	6,67	GJ/ton CaO	1,85	MWh/ton CaO
Träpellets							
Träpellets	Pris					220	kr/MWh
	Förbrukning Pellets/träpulver	407	kr/ton CaO	6,67	GJ/ton CaO	1,85	MWh/ton CaO
Elmesa							
El	Elpris					250	kr/MWh
Ånga	Ångpris					250	kr/MWh
	Förbrukning el (mesan förvärmad till 600°C)	383	kr/ton CaO	5,52	GJ/ton CaO	1,53	El MWh/ton CaO
	Kylförluster (20%)			1,10	GJ/ton CaO		
Energibalans återvinning							
	Torkning av mesa (86% TS, 322 kg H ₂ O, ca 100°C)	58	kr/ton CaO	0,83	GJ/ton CaO	0,23	MWh/ton CaO
	Förvärmning torr mesa 100-600°C	75	kr/ton CaO	1,08	GJ/ton CaO	0,30	MWh/ton CaO
	Värmeåtervinning från CO ₂ , 900-200°C	-91	kr/ton CaO	-1,31	GJ/ton CaO	-0,36	MWh/ton CaO
	Värmeåtervinning från bränd kalk, 900-200°C	-49	kr/ton CaO	-0,71	GJ/ton CaO	-0,20	MWh/ton CaO
	Netto	-7	kr/ton CaO	-0,10	GJ/ton CaO	-0,03	MWh/ton CaO
	Summa el + ånga utan ångsläckning	376	kr/ton CaO				
Med ångsläckning jämfört med nuvarande släckning i grönlut							
	Ångsläckning (kondensering av ånga från tork)	-58	kr/ton CaO	-0,83	GJ/ton CaO	-0,23	MWh/ton CaO
	Inbesparad grönlutskyllning	-42	kr/ton CaO	-0,60	GJ/ton CaO	-0,17	MWh/ton CaO
	Mervärde av ångsläckning	-99		-1,43		-0,40	
	Summa el + ånga med ångsläckning	277	kr/ton CaO				

- Roterugn med olja EO3 á 4 000 kr/m³ och 6,67 GJ/ton CaO.
- Roterugn med träpelletsolja/träpulver á 220 kr/MWh och 6,67 GJ/ton CaO.
- Plasmadriven elmesa med elpris 250 kr/MWh och 5,52 GJ/ton CaO

5.1 Diskussion och slutsatser

Sintringen identifierades som kritisk parameter för att med Elmesa producera en bränd mesakalk som är kompatibel med fabriken's roterugsbrända kalk i efterföljande kaustisering. Förstudien indikerar att det är möjligt att samtidigt kalcinera och sintra den finkorniga mesakalken i en plasmaprocess med uppehållstid ca en sekund.

Förvärmning av mesan är en viktig parametrar för att minimera elförbrukningen. Jämn inmatning av mesan är viktigt för att erhålla en jämn temperaturprofil längs reaktorn. Förstudien visar att elförbrukningen bör kunna hållas på samma nivå som, eller lägre än, bränsleförbrukningen i en konventionell roterugn med den föreslagna lösningen att dosera mesan ifrån en fluidbädd kombinerat med förvärmning av mesan. I den redovisade kostnadsjämförelsen är Elmesa klart konkurrenskraftig jämfört både med olja och träpulver.

Då kalcineringen sker i en medströmsreaktor är en viktig utmaning att separera bränd kalk och koldioxid efter kalcineringen utan att återkarbonatisering sker. Det har bedömts svårt att vid 900 °C temperatur tillräckligt väl separera den brända kalken från koldioxiden. Istället föreslår förstudien snabb nedkylning till 600 °C i en CO₂-quench följt av en vattenkyld rörkylare till ca 200 °C där återkarbonatiseringen sker betydligt långsammare, för att vid denna lägre temperatur använda textilt spärrfilter, vilket är etablerad teknik för liknande produkter. CO₂-quenchen kan i en produktionsanläggning eventuellt ersättas av eller kompletteras med en mediaskild motströms gaskylare för att erhålla den upphettade CO₂ som ska förvärma mesan i doseringskärlets fluidbädd.

Värmeåtervinning bör eftersträvas vid så höga temperaturer att ånga kan produceras, eftersom det är en garanti för att värmeåtervinningen spar bränsle i fabriken. Om ångsläckning av kalken enligt Elmesakonceptet tillämpas i en produktionsanläggning kan kalken från textiltfiltret tillföras ångsläckaren vid 200 °C. I ångsläckaren kan temperaturen få stiga upp till 250 °C där släckningen enligt tidigare Värmeforskprojekt visats fortfarande kunna ske med acceptabel hastighet.

6 REKOMMENDATIONER

6.1 *Framtida arbete*

Förstudien bygger i hög grad på litteraturstudier och muntliga kontakter. Data från tidigare arbeten med kalcinering och sintring av kalk, och mesakalk i synnerhet, i de höga temperaturer som är aktuella, är knapphändiga eller obefintliga. Kompletterande lab- och pilotförsök behöver därför utföras för att verifiera förstudiens preliminära slutsatser om kalcinering, sintring och återkarbonatisering.

I förstudien har tagits fram en layout/skiss till utförande av en pilotanläggning. Den naturliga platsen att utföra pilotförsök är hos ScanArc i Hofors. De har plasmatekniken som åsyftas samt välutrustad provhall, inklusive erfaren personal.

Energitekniskt Centrum i Piteå (RISE ETC) i samverkan med Luleå Tekniska Universitet har identifierats som kompetenta partners att ta fram kompletterande kunskap och utföra strömnings- och termodynamiska beräkningar. Vid planering och utvärdering av pilotförsök förutses att kompletterande beräkningar och labförsök kommer att behöva göras.

Elmesa är en helt ny tekniktillämpning där det finns utrymme att testa och utveckla ny mätteknik. Penetrerande digital radar och optisk fiberteknik i kombination med exempelvis LIBS är teknikområden som identifierats.

Förstudien har identifierat Sabatiérprocessens potential att i tider av överskott på elkraft omvandla den koncentrerade koldioxiden från Elmesa till metan. En systemstudie av massafabrikens energibalans bör göras för att undersöka om Sabatierprocessen kan möjliggöra för massafabriken att ta ut mera produkter ur svartluten, såsom exempelvis genom ligninutfällning och vidareförädling av lignin.

7 REFERENSER

- [1] S Bjotveit, A Gordon, K Ohlsson, E Rutqvist, E Williamsson, *Förstudie Eldriven kalcinering*, KTH Energiprocesser, 2003
- [2], R Lundqvist, *Hygroskopisk släckning av kalk med ånga eller fuktig luft*, Värmeforsks Skogsindustriella Program 2004-2005
- [3] R Lundqvist, *Ångsläckning av kalk*, Värmeforsks Skogsindustriella Program 2007-2008
- [4] Charlotta Hanson, *Lime Mud Reburning*, Properties and Quality of the Lime Produced, Chalmers Tekniska Högskola, 1993
- [5] Mikulcic et al, *Numerical modelling of Calcination Reaction Mechanism*, University of Zagreb, 2011
- [6] Shang, Liu, Wang: *The Carbonation Behaviors of Limestone Particle in Oxygen-fuel Circulation Fluidized Bed O₂/CO₂ Flue Gas*: <http://dx.doi.org/10.4236/jpee.2013.12002> , sökt 2017-04-30, Published Online May 2013 (<http://www.scirp.org/journal/jpee>), Journal of Power and Energy Engineering, 2013
- [7] Stanmore, Gilot, *Review – calcination and carbonation of limestone during cycling for CO₂ sequestration*, Fuel Processing Technology 86 (2005).
- [8] Halikia, Zoumpoulakis et al, *Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis*, National Technical University of Athens (NTUA), 2001
- [9] Hanson, Theliander, *Method for reburning of lime sludge in fluidised bed and arrangement for performance of the method*, CA 2153569 A1, (1995)

Kopior 2 sidor ur Shang, Liu, Wang: *The Carbonation Behaviors of Limestone Particle in Oxygen-fuel Circulation Fluidized Bed O₂/CO₂ Flue Gas*:

2 The Carbonation Behaviors of Limestone Particle in Oxygen-Fuel Circulating Fluidized Bed O₂/CO₂ Flue Gas

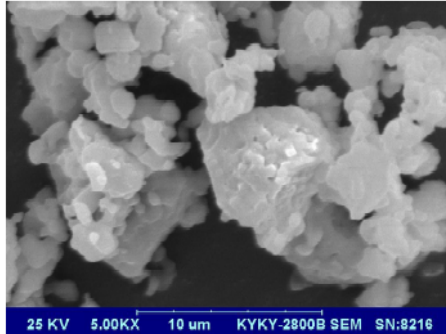


Figure 2. Porous calcined limestone particle.

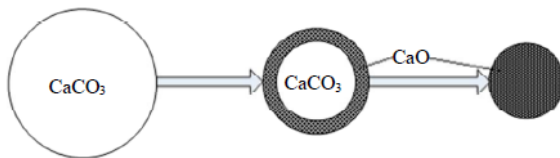


Figure 3. Limestone calcinations process.

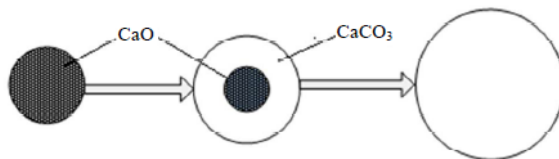
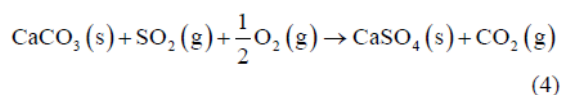


Figure 4. Limestone carbonation process.

So in this case without porous CaO, limestone has to directly react with SO₂, which is called direct desulfurization [11-13], and the chemical reaction equation is



Some discussions about carbonation can also be found in [14-21]. In order to find out the influence on carbonation from some physical parameters such as temperature, CO₂ concentration, water vapor, impurity, cycle times, we carried out a series of experiments on an altered tube furnace heating system. And this study also includes carbonation impact on the desulfurization process that is what we care about.

2. Experimental

The tube furnace heating system was rebuilt. Reactant gas distribution is a key for this investigation, so the piping system was set as shown in Figure 5 for providing O₂, CO₂, N₂, SO₂, and H₂O. The partial pressure of every atmosphere is based on different type of experiment. O₂, CO₂ and SO₂ are reactant gas, and N₂ is a protective gas. Water vapor is one innovation which was suspected to definitely affect carbonation or desulfurization of lime-

stone in the flue gas. H₂O is injected by a pump into a heated pipe as shown in Figure 5. And Figure 6 stands for Single channel syringe infusion pump and pipe heating system. The pump is LSP01-1A laboratorial pump which is single channel syringe infusion mode designed by Longer Precision Pump Co., Ltd., the acceptable syringe specification is from 10 µl to 60 ml, suitable for high accuracy and small flow rate liquid transferring. The thermocouple is to maintain the pipe wall above 200°C to heat the water into steam in the main pipeline, and the steam flow is controlled by a solenoid valve. Powder samples are placed in a porcelain boat and pushed into the tube furnace, and any change of limestone on the porcelain is surveyed by the weight monitor for investigating calcinations/carbonation/desulfurization thermogravimetry (TG) law.

3. Effect on Carbonation from Temperature

In this section, 10 mg of limestone sample was weighed and token into the porcelain, and then it was heated up to 850°C by 20°C/min. For 10 minutes later, it was cooled down to different reaction temperatures by 20°C/min. During above process, N₂ was always protective gas in order to avoid CaO being reacted. At different set temperature, the reaction atmosphere was switched to a mixed gas of CO₂ and N₂, and CO₂ concentration is 80%. The experimental results are shown in Figure 7. For every case, chemical reaction stage is fast and lasts about <1 minute, then the reaction rapidly approaches a slower state which is called product layer diffusion control stage.

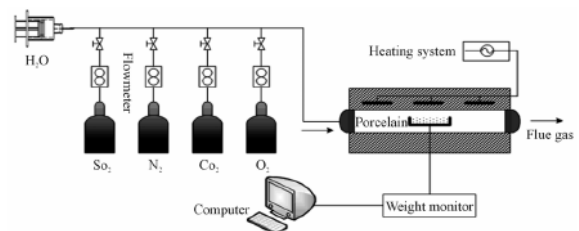


Figure 5. Tube furnace heating system.

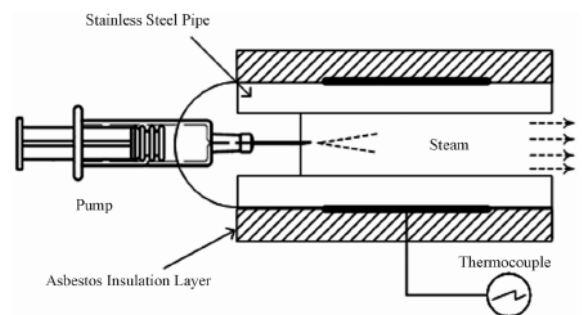


Figure 6. Single channel syringe infusion pump and pipe heating system.

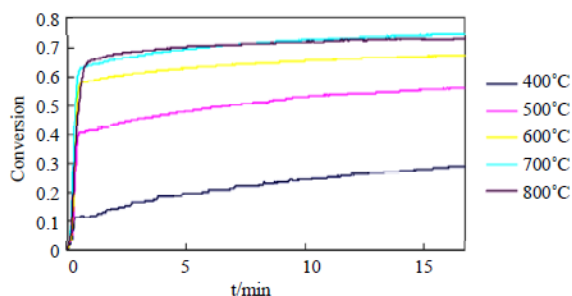


Figure 7. Conversion rate of CaO carbonation at different temperatures.

As we can see, temperature directly and seriously determines the value of chemical reaction rate constant. In the chemical control stage, the promotion of carbonation conversion rate is 21% from 400°C to 500°C, 32% from 500°C to 600°C, or 18% from 600°C to 700°C. The final conversion rate is 21% higher at 500°C than 400°C, 10% at 600°C than 500°C, or 5% at 700°C than 600°C. So, Temperature is a great influence on the conversion of carbonation, which is because that high temperature will exacerbate the carbonation reaction include chemical reaction rate and final conversion rate. Otherwise, fouling will more likely to occur at high-temperature heating surface, and it should take some appropriate measures to avoiding the unsafe operation of boiler.

4. Effect on Carbonation from CO₂ Concentration

In this experiment, each reaction temperature is 700°C, and corresponding CO₂ concentration is 16%, 70%, 80%, and 90%. In Figure 8, the conversion rate of carbonation include chemical reaction rate and final reaction rate is approximately equivalent in the case of high CO₂ concentration such as 70%, 80%, or 90%. For the case of lower 16% CO₂ concentration, the chemical reaction rate is slower than that in high concentration CO₂ flue, and it needs 190 seconds to go into the production layer diffusion control stage, but it needs only 40 seconds for the case of 80% CO₂. Their final conversion rates are almost same, such as 73.14% for 16% CO₂, 73.27% for 70% CO₂, 74.48% for 80% CO₂, and 76.02% for 90% CO₂. So, CO₂ concentration directly determines the carbonation speed of chemical reaction stage, and its influence on final reaction rate is little.

5. Effect on Carbonation from H₂O

Currently it is not a lot about the investigation on any relation with steam and carbonation. In this experimental section, we sprayed water into the stainless steel pipe by a pump, and then water in the tube was rapidly heated into steam. When carbonation reaction, N₂ was protective

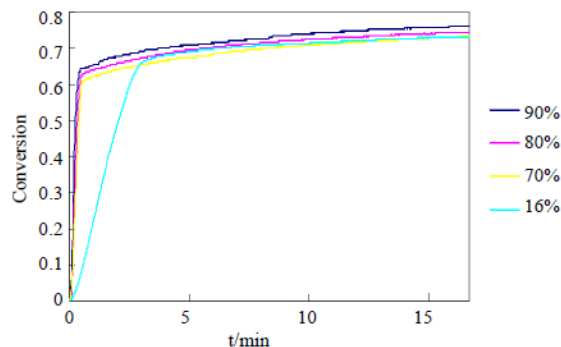


Figure 8. Conversion rate of CaO carbonation at different concentration of CO₂ (700°C).

gas, CO₂ concentration was 80%, H₂O concentration was 0% - 15%. Experimental results for four temperatures are shown in Figure 9. When temperature is 700°C, limestone carbonation conversion rate with 5%, 10%, 15% water is respectively 0.9%, 5.8%, 11.5% higher than that without steam (0% water). At 600°C, the result is almost similar to that at 700°C. When temperature is 400°C, limestone carbonation conversion rate with 5%, 10%, 15% water is respectively 3.1%, 21.5%, 28.6% higher than that without steam. At 500°C, the result is almost similar to that at 400°C. So, steam can facilitate the carbonation reaction of calcined limestone especially at lower temperature conditions.

At the heating surface in the tail of CFB, partly unvulcanized CaO particles will have to continue the carbonation reaction with CO₂ and cause fouling and slagging phenomenon. According to above result, steam can increase the intensity and hardness of slag which is more difficult to be removed by soot-blowers, the convective heat transfer coefficient of heating surface will also reduce.

6. Effect on Carbonation from Impurities

In fact, the calcined production of natural limestone is not exactly CaO, also contains SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO and other impurities. Pure CaCO₃ and natural limestone are our experimental samples. Figure 10 is a comparison of two results, CO₂ is 80%, and reaction temperatures are 500°C, 600°C, and 700°C. At 700°C, the carbonation conversion rate of CaCO₃ reaches 0.65 after 145 seconds, it needs 197 seconds for limestone to reach this rate, and both simultaneously reach 0.67 after 197 seconds. After that time, the carbonation reaction speed of limestone become faster than that of CaCO₃, the final conversion rate of CaCO₃ is 0.71, and that of limestone is 0.73. The case of 500°C and 600°C is similar to 700°C. We can see from above result that the carbonation reaction speed of pure CaCO₃ is faster than that of natural limestone at the chemical reaction stage, and it is reverse at the production

Temperaturprofil i plasmalåga

Artikeln <http://www.nature.com/articles/srep18436> handlar om plasma av CO₂-gas. Plasmageneratoren arbetar med mikrovågor. Man kan se en inre och en yttre zon hos lågan. Plasmageneratoren är visserligen bara på 2 kW, men den säger kanske något ändå om egenskaperna hos en plasmalåga med högre effekt.



Figure: The flame of carbon dioxide plasma torch.

<http://www.nature.com/article-assets/npg/srep/2015/151217/srep18436/images/w926/srep18436-f7.jpg>

Typical carbon dioxide torch shows inside a quartz tube with a 3 cm diameter and a length of 30 cm. The torch is powered by 2 kW of microwave power. The torch volume is almost linearly proportional to the microwave power. The carbon dioxide torch exhibits two distinctive regions: a bright, whitish region of a high-temperature zone and a bluish, dimmer region of a relatively low-temperature zone. The bright, whitish region is a typical torch based on plasma species and the bluish, dimmer region is carbon monoxide recombining with oxygen.

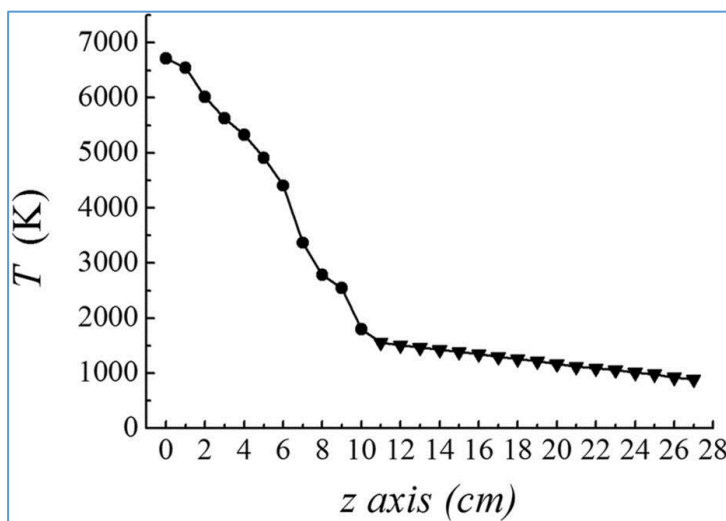
Texten ovan säger att lågans volym är nära linjärt proportionell mot mikrovågseffekten.

Volymen av den ljusa konen bör vara $V = \pi r^2 h / 3 \approx 0,070$ liter.

Effekt/volym = $2 / 0,070 = 28,6$ kW/liter.

Scanarcs 1,5-3 MW generator har utgångsdiameter 5 cm. Om lågans volym är proportionell mot effekten kan en plasmalåga med 1,5 MW ha volymen $V = 1500 / 2 * 0,070$ liter = 52 liter.

Nedan temperaturprofil i plasmalågan <http://www.nature.com/article-assets/npg/srep/2015/151217/srep18436/images/w926/srep18436-f8.jpg>



När man jämför bilden och temperaturdiagrammet kan man dra slutsatsen att den yttre ljusblå lågans temperatur är 1500 °C eller lägre.

När vi tittade på fribränning av 1,5 MW brännare hos ScanArc kunde vi också se liknande skilda intensiter i ljus, först en mycket intensiv flamma i mynningen, sedan en vit spetsig del ca halv meter lång. Runt om alltihop ett transparent blåaktigt sken ca 1 x 2 m. Plasmagasen var luft i detta fall.

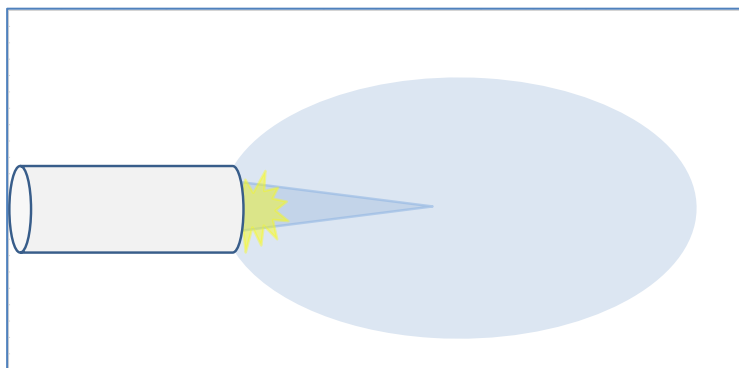
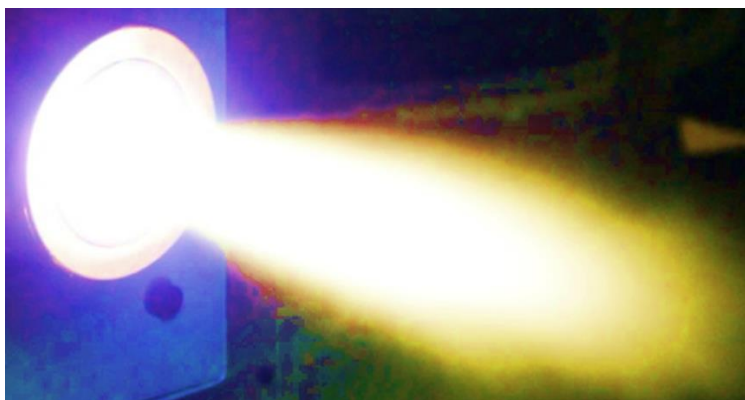


Bild på plasmalåga, ScanArc:



Nedan är en enkel jämförelse av värmeeffekt per mantelyta respektive per volym i konventionell bränsleeldad roterugns flamzon och i en tänkt plasmareaktor.

Jämförelse effekt i bränsleeldad roterugn och vertikal Elmesa-reaktor				
		Bränsle- eldad roterugn	Elmesa modul	Elmesa pilot
Diam	m	3,0	0,4	0,2
Längd	m	10,0	5	3
Effekt	kW	15 000	1500	300
Mantelyta	m ²	94,2	6,3	1,9
Effekt/yta	kW/m ²	159	239	159
Volym	m ³	70,7	0,6	0,1
Effekt/volym	kW/m ³	212	2 387	3 183