

VÄRMEFORSK

Hypoteser och mekanismer för bildning av beläggningar innehållande zink och bly i samband med förbränning av returflis

Rolf Sjöblom

**Hypoteser och mekanismer för bildning av
beläggningar innehållande zink och bly vid eldning
av returflis**

**Hypotheses and mechanisms for development of
deposits containing zinc and lead in conjugation with
combustion of wood waste**

**Rolf Sjöblom
ÅF-Energikonsult AB**

F9-810

**VÄRMEFORSK Service AB
101 53 STOCKHOLM – TEL 08/677 25 80
mars 2001
ISSN 0282-3772**

SAMMANFATTNING

Användning av returbränsle har i vissa fall gett upphov till driftstörningar. Bland annat har tubmaterial påförts beläggningar som innehåller zink och bly från bränslet. *Värmeforsk* har därför initierat *Ramprojekt Träbaserade kretsloppsbränslen* i vilket föreliggande studie ingår.

Syftet med det uppdrag som redovisas i denna rapport är att söka ställa upp välgrundade hypoteser beträffande förutsättningarna och villkoren för bildning av beläggningar innehållande i första hand ämnet zink samt även ämnet bly. Syftet är också att identifiera tänkbara insatser och åtgärder.

Förenklade termodynamiska beräkningar av kondenseringssegenskaper för olika ämnen vid olika temperaturer har visat följande. Zinkklorid och blyklorid kondenserar vid betydligt lägre temperatur än andra ämnen och kan därmed transporteras långt i konvektionspartiet och ge upphov till beläggningar. Den kondenserade fasen är delvis vätskeformig, vilket innebär att partiklar som når ytan också fastläggs till följd av ytspänningseffekter.

Tendensen att bilda vätska förstärks av synergetiska effekter. Blandningar av sådana ämnen som finns på tubytor har nämligen lägre smälttemperaturer än vad ett viktat medelvärde skulle indikera. Denna slutsats har sitt stöd i analys av ett stort antal fasdiagram.

Det är tänkbart att beläggningar får en sur kemisk reaktion trots överskottet på alkali bland de askbildande ämnena. Detta beror på att svaveldioxid inte oxideras i gasfas utan på ytor, gärna tubytor. Härvid bildas sulfat samtidigt som surhetsgraden i smältan höjs.

Smältan är elektriskt ledande vilket gynnar galvanisk korrosion. Även den ökade surhetsgraden ökar korrosionen. Vidare är smältan genomsläpplig för syre som kan nå metallytan och korrodera denna.

Material som ingår i bränslet i metallisk form kan i ogynnsamma fall smälta på rostern och orsaka driftstörningar. Zinkföreningar kan tänkas reduceras i askbädden till metallisk form, men bedöms då övergå i gasfas och åter oxideras högre upp i pannan. Blyföreningar kan tänkas reduceras till metall, men inget scenarium har identifierats i vilket detta skulle förväntas ge upphov till driftstörningar av betydelse.

För pannanläggningar rekommenderas att man säkerställer oxiderande betingelser, dvs en jämn och stabil drift. Eventuellt är det också viktigt att säkerställa att det hela tiden finns ett överskott av natrium och kalium i förhållande till klor samt att förhöjda halter av zink och bly inte förekommer tillsammans med förhöjda halter klor.

Fortsatta studier föreslås för en ökad förståelse. Detta gäller bland annat verifiering av de nyss nämnda hypoteserna.

EXECUTIVE SUMMARY

The utilisation of recovered biofuels has in some cases given rise to disturbances in the operation in that deposits containing zinc and lead have formed on the piping in the furnaces. Therefore, *Värmeforsk* has initiated *Ramprojekt Träbaserade kretsloppsbränslen* of which the presently reported work constitutes a part.

The purpose of the present commission is to formulate grounded hypotheses regarding the prerequisites for the formation of deposits containing primarily zinc, but also lead. The purpose is also to identify possible actions and countermeasures.

Simplified thermodynamical calculations have been carried out for different species at different temperatures and the conclusions are as follows. Zinc chloride and lead chloride condense at considerably lower temperatures than other species and can therefore readily be subjected to transport and give rise to deposits on cold surfaces. The condensed phase is partly in a liquid form which means that particles which reach the surface also become attached due to surface tension effects.

The tendency to form liquid is enhanced by synergetic effects. Mixtures of such elements which appear on pipe surfaces show lower melt temperatures than what might be expected from a weighed averaging. This conclusion is supported by analysis of a large number of phase diagrams.

It is conceivable that deposits obtain an acidic chemical reaction in spite of the surplus of alkali among the ash forming elements. This is due to the fact that sulphur dioxide is not oxidised in the gas phase, but on surfaces, preferably pipe surfaces. In this process, sulphate is formed and, at the same time, the melt becomes more acidic.

The melt is electrically conducting which supports galvanic corrosion. Also the increased degree of acidity gives rise to an increased corrosion. Furthermore, the melt is pervious to oxygen which can reach the metal surface and cause corrosion.

Material which is present in metallic form in the fuel can in unfavourable cases melt on the ash bed and cause disturbances of the operation. Compounds containing zinc might be reduced to metallic form in the ash bed. It is assessed, however, that it will appear in the gas phase and become oxidised further up in the furnace. Compounds containing lead might be expected to become reduced to metallic form. However, no scenario has been identified in which this could be expected to cause any significant disturbances of the operation.

It is recommended that oxidising conditions be established in the furnaces and that the operation be kept even and steady. Possibly, it is also important to ensure that there is always a surplus of sodium and potassium in relation

to chlorine, and that increased contents of zinc and lead do not appear simultaneously with increased contents of chlorine.

Continued studies are proposed in order to increase the understanding. This includes verification of the just mentioned hypotheses.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	SAMMANFATTNING	ii
	EXECUTIVE SUMMARY	iii
	INNEHÅLLSFÖRTECKNING	v
1	RAMPROJEKTET TRÄBASERADE KRETSLOPPSBRÄNSLEN	1
	1.1 Inledning	1
	1.2 Innehållet i returträ	1
2	SYFTE, OMFATTNING OCH UTFÖRANDE	3
	2.1 Bakgrund	3
	2.2 Syfte	3
	2.3 Omfattning	3
	2.4 Presentation av resultaten	4
	2.5 Uppläggnig av arbetet	4
3	ASKBILDNINGSPROCESSER	6
	3.1 Kemisk sammansättning	6
	3.2 Förbränningsprocessen	7
	3.3 Förångning och kondensation	9
	3.3.1 Allmänt	9
	3.3.2 Beräkningar av ångtryck	11
	3.4 Smältning och fasbildning	16
	3.4.1 På askpartiklar	16
	3.4.2 På kalla ytor	17
	3.5 Processer på rostern	18
4	ZINK	19
	4.1 Allmänt	19
	4.2 Förekomst och utvinning	19
	4.3 Zink och zinklegeringar	21
	4.4 Zinkoxid	21
	4.5 Övriga zinkföreningar	23
	4.6 Zink och askbildningsprocesser	23
5	BLY	26
	5.1 Allmänt	26
	5.2 Förekomst och utvinning	26
	4.3 Bly och blylegeringar	27
	5.4 Blyoxider	27
	5.5 Övriga blyföreningar	28
	5.6 Bly och askbildningsprocesser	28
6	BELÄGGNINGAR OCH KORROSION	30
	6.1 Förångning och kondensation	30
	6.2 Fastläggning av partiklar	35
	6.3 Smältning och fasbildning	37
	3.3.1 Allmänt	37
	3.3.2 Genomgång av fasdiagram	38

6.4	Reaktioner i smälta samt korrosion.....	49
7	DISKUSSION OCH SLUTSATSER.....	51
7.1	Inledning.....	51
7.2	Kondensation.....	51
7.3	Fastläggning av partiklar.....	52
7.4	Reaktioner i smälta på tubyta.....	52
7.5	Korrosionsaspekter.....	53
7.6	Reaktioner på rostern.....	54
7.7	Vissa slutsatser.....	54
7.8	Rekommendationer och tänkbara insatser.....	55
8	REFERENSER.....	58

1 RAMPROJEKTET TRÄBASERADE KRETSLOPPSBRÄNSLEN

1.1 Inledning

Med ökad miljömedvetenhet och ökat kretsloppstänkande, samt i samklang med de ekonomiska incitament som föreligger, har under senare år restprodukter kommit till ökad användning i samband med energiproduktion. Inte minst gäller detta returbränslen, det vill säga restprodukter huvudsakligen bestående av trä som uppkommit i samband med framförallt rivning samt renovering och ombyggnad av byggnader. Innan materialet används för energiproduktion har det sorterats och flisats samt ofta också genomgått separation av metalliska material.

Även efter sådan "förädling" har träbaserade kretsloppsbränslen en delvis annorlunda kemisk sammansättning jämfört med rena biobränslen eller med torv. Detta innebär bland annat att förutsättningarna för bildning av beläggningar på ytor som kontaktas av rökgaser blir delvis annorlunda, liksom förutsättningarna för korrosion. Erfarenheter från ett flertal anläggningar bland Värmeforsks medlemmar indikerar att driftsproblem kan uppstå i form av minskad livslängd och ökad behov av avställning och underhåll.

För att få fram underlag för försök med åtgärder mot de problem som observerats drivs *Ramprojekt Träbaserade kretsloppsbränslen* med finansiering från *Värmeforsk*. Projektet består av fyra delar:

- 1 Regler och lagar kring kretsloppsbränsle[1]
- 2 Informationssökning kring hur zink och bly uppträder i samband med förbränning
- 3 Inventering av innehållet i returträ[2]
- 4 Undersökning av belägningsproblem vid anläggningar (Linköping, Norrköping och Nyköping)[3,se även 4]

Genom dessa insatser förutses ett underlag bli tillgängligt i vilket beskrivs hur beläggningar och korrosion uppkommer samt hur detta hänger samman med vad som finns i bränslet samt utformning och driftsbetingelser för anläggningar. Syftet med projektet är också att ge förslag till fortsättning samt skapa underlag och idéer för motåtgärder.

Resultatet från projektet som helhet kommer att publiceras som en "sammanläggningsrapport"[5] av fyra delrapporter.

1.2 Innehållet i returträ

I detta avsnitt sammanfattas uppgifter från [2] avseende innehållet i returträ. Uppgifterna avser i första hand de ämnen som finns i returträ utöver dem som finns i biobränsle. Askbildande ämnen i biobränsle redovisas i avsnitt

3.1 och askbildande ämnen i returträ enligt utförda mätningar redovisas i avsnitt 1.3.

Redan i samband med initieringen av det ovan nämnda ramprojektet (avsnitt 1.1) hade zink och bly identifierats som ämnen av intresse. Som närmare framgår av avsnitten 3, 4 och 5 verkar framförallt klor och svavel synergetiskt med dessa ämnen varför även dessa ämnen är av intresse. De senare förekommer visserligen i rena biobränslen men kan förekomma i returbränslen i halter som är kraftigt förhöjda jämfört med den ingående rena träåvaren.

Dessa ämnen ingår i återvinningsbränslen i följande former:

- zink från målarfärg
- zink från galvanisering
- zink från däck
- bly från rör och elledningar
- svavel från däck
- svavel från gipsskivor
- klor från vinylplast
- klor från spånskivor

De uppräknade ursprungena är av sådan art att man kan förvänta sig stora skillnader i halter hos zink, bly, svavel och klor beroende på detaljer beträffande avfallens ursprung, inte minst den totala åldern. En annan viktig faktor är graden av sortering och separation. Enligt uppgift från anläggningarna i Linköping, Norrköping och Nyköping kan denna visserligen variera, men har blivit starkt förbättrad under senare år.

2 BAKGRUND, SYFTE OCH OMFATTNING

2.1 Bakgrund

Föreliggande rapport avser delprojekt 1 i uppräknningen i avsnitt 1.1 ovan och avser informationsinhämtning och informationssökning.

Zink, samt i vissa fall bly, har observerats i beläggningar på tuber i pannor. Man har också observerat kraftigt ökad korrosion i samband med förekomst av dessa ämnen. Ökad korrosion innebär minskad tillgänglighet, ökat behov av underhåll och kortare livslängd hos vissa komponenter.

Den ovan nämnda informationsinhämtningen och informationssökningen avser därför i första hand uppträdande hos zink och bly i förbränningsystem. Information kring detta föreligger dels inom den förbränningslitteraturen, dels i litteratur kring utvinning och förädling av zink och bly samt i allmän kemisk litteratur.

2.2 Syfte

Syftet med det i denna rapport redovisade uppdraget är att söka ställa upp välgrundade hypoteser beträffande förutsättningarna och villkoren för bildning av beläggningar innehållande i första hand ämnet zink samt även ämnet bly.

Syftet är också att ge erfarenhet inför uppläggnings av fortsatta studier avseende andra grundämnen.

Syftet är inte att ge någon grund för kvantitativa bestämmningar av hur zink fördelar sig under förbränningsförloppet, utan att finna en kvalitativ grund för modifiering eller optimering av driftsbetingelserna så att beläggningar med mera kan undvikas.

2.3 Omfattning

Det arbete som redovisas i denna rapport har (i enlighet med beställningen) omfattat följande moment:

- 1 *Genomgång av befintligt material* från området förbränning av återvinningsbränslen.
- 2 *Informationssökning* avseende följande typer av källor
 - Kemisk litteratur beträffande hur zink och bly samt relevanta kemiska föreningar som innehåller dessa ämnen kan tänkas förhålla sig under sådana betingelser som råder i en förbränningsanläggning.
 - Litteratur kring utvinning och framställning av zink och bly. Denna litteratur förutses innehålla uppgifter om flyktighet hos

relevanta zink- och blyföreningar bland annat under varierande redoxförhållanden, temperaturer, och tidsskalor.

- 3 *Informations- och erfarenhetsinhämtning från några anläggningar som använder bränsle innehållande zink och bly och som även har erfarenhet från bildning av beläggningar innehållande dessa ämnen. Informationsinhämtningen inkluderar anläggningarnas funktionssätt och driftförhållanden, och även variationer i driftförhållanden. Även frågor kring förutsättningarna för korrosion ingår.*
- 4 *Analys av den kemiska och anläggningstekniska information som erhållits.*
- 5 *Formulering av en eller flera hypoteser kring orsakerna till och mekanismerna för bildning av beläggningar innehållande zink och bly.*
- 6 *Lämna förslag till fortsättning*
- 7 *Rapportering*
- 8 *Kommunikation med en referensgrupp samt remissbehandling av rapporten*
- 9 *Syntesarbete med sammanställning av slutrapport för hela ramprojektet*

2.4 Presentation av resultaten

De olika processer som äger rum i en panna och som har betydelse för bildning av beläggningar samt för korrosion är komplicerade. Vidare föreligger alternativa tolkningar beträffande vilka mekanismer som dominerar samt seriella beroenden. Därför presenteras resultatet av föreliggande arbete inte enligt det ovan beskrivna mönstret utan på ett förhoppningsvis mera lättillgängligt sätt.

I avsnitt 3 ges en övergripande bakgrund beträffande olika omständigheter och processer som har betydelse för askbildning samt för bildning av beläggningar och utveckling av korrosion. Bakgrunden i avsnitt 3 avser situationen utan zink och bly. I avsnitt 4 och 5 finns resultaten beträffande zink respektive bly sammanställda. I avsnitt 6 beskrivs relevanta processer för bildning av beläggningar och utveckling av korrosion och i avsnitt 7 görs analys och presenteras slutsatser. Redovisning av tänkbara insatser och åtgärder återfinns i Bilaga A.

2.5 Uppläggning av arbetet

Generellt sett finns det ett mycket stort antal kemiska reaktioner som kan tänkas äga rum med de ask- och beläggningsbildande ämnena under förbränningsprocessen. Under arbetets gång har emellertid framkommit att det är vissa generella mönster som återfinns i samband med förbränning av bränslen av vitt skilda slag och i anläggningar med olikartade utformningar och driftssätt[6].

Beläggings- och korrosionsproblematiken hänger samman med

- dels de allmänna förhållanden som råder i en förbränningsanläggning, i första hand förekomsten av ask- och beläggingsbildande ämnen i bränslet samt förbränningsprocessen, dels
- vissa detaljer i kemisk sammansättning (t ex förekomst av klor, alkalimetall, svavel och vissa tungmetaller) och i anläggnings- och driftsutförning (t ex temperaturer och redoxförhållanden).

Dessa generella mönster är således likartade för förbränning av olika typer av bränslen: rena biobränslen, torv, återvinningsbränslen och hushållsavfall. Detta har inneburit att litteratur från områdena förbränning av kol och förbränning av hushållsavfall kunnat utnyttjas. Genom detta har den användbara basen för kunskapsinhämtning kunnat få en avsevärd bredd. Det finns nämligen många publikationer inom områdena kolförbränning och avfallsförbränning med relevans för aktuella frågeställningar, medan motsvarande litteratur kring förbränning av återvinningsbränslen är jämförelsevis liten.

Problematiken kring bildningen av beläggningar innehållande zink och bly hänger nära samman med den för bildning av beläggningar utan dessa ämnen. Särskilt viktig i detta sammanhang är egenskaper och uppträdande hos klor, svavel och alkalimetaller. Därför beskrivs även dessa ämnens uppträdande i förbränningsmiljö. Det bör dock betonas att några särskilda litteraturstudier kring dessa ämnen inte utförts, och att dessa beskrivningar med nödvändighet är betydligt mera kortfattade och ofullständiga jämfört med dem för zink och bly.

3 ASKBILDNINGSPROCESSER

3.1 Kemisk sammansättning

Kemisk sammansättning hos ett återvinningsbränsle kan sägas vara en kombination av kemisk sammansättning hos ingående "rent" trä samt annat material som finns i återvinningsbränslen. De senare ämnena redovisas i avsnitt 1.2 och 1.3 medan kemisk sammansättning hos rena träbränslen redovisas i det följande.

Kemisk sammansättning hos rent träbränsle varierar med bland annat följande faktorer:

- Trädart
- Del av trädet som använts för bränsleframställning
- Årstid för avverkningen
- Avstånd från havet (påverkar kloridhalten)
- Markens kemiska sammansättning
- Nederbördens kemiska sammansättning
- Föroreningar som tillkommit under hanteringen

Tabell 1. Elementaranalys för några färska¹ askor från förbränning i olika pannor[7]. Halterna räknade som oxider.

Table 1. Elementary analysis of a few fresh² ashes[7] from combustion in different incinerators. The contents figured as oxides.

vikts-%	Eskilstuna	Nässjö	Pers-torp	Ljung-by, botten-aska	Ljung-by, flyg-aska	Värnamo, botten-aska
SiO ₂	42,70	41,50	27,40	55,80	17,8	58,00
Al ₂ O ₃	6,57	12,80	9,42	12,70	4,15	10,70
CaO	23,6	15,90	25,1	13,20	25,3	12,50
Fe ₂ O ₃	2,29	2,54	4,01	5,54	2,95	3,41
K ₂ O	5,25	4,43	2,34	4,18	1,85	4,16
MgO	3,01	2,24	3,32	2,26	3,66	1,79
MnO	1,43	1,05	1,08	0,72	1,72	0,94
Na ₂ O	1,26	1,08	2,22	2,74	1,55	2,85
P ₂ O ₅	2,06	2,07	1,47	1,18	3,15	1,07
TiO ₂	0,26	0,47	4,28	0,62	0,36	0,35
LOI*	9,10	12,90	11,7	0,00	26,20	4,20

* LOI = Glödgningsförlust (loss on ignition)

¹ Med *färaska askor* avses sannolikt askor före upptag av vatten och koldioxid.

² By *fresh ashes* is probably meant ashes before uptake of water and carbon dioxide.

Enligt uppgifter i litteraturen [6-14] kan dessa faktorer ge upphov till relativt stora variationer i askhalt och askans kemiska sammansättning. Typiska halter av de huvudsakligen förekommande askbildande ämnena samt hur dessa halter varierar illustreras i Tabell 1 (som är hämtad ur [7])

I [8] finns en sammanställning av askinnehåll, svavelhalt och klorhalt för bland annat grot och stamved. Uppgifterna återges i Tabell 2.

Tabell 2. Typiskt innehåll av askbildande ämnen, svavel och klor i biobränsle. Uppgifterna är baserade på 300 analyserade torra prover.
Table 2. Typical content of ashforming components, sulphur and chlorine in biofuel. The figures are based on analyses of 300 dry samples.

Bränsletyp	Viktsprocent räknat på torrt bränsle		
	askbildande ämnen	svavel	klor
stamved	0,3	0,009	0,015
grenar och toppar	2,9	0,036	-

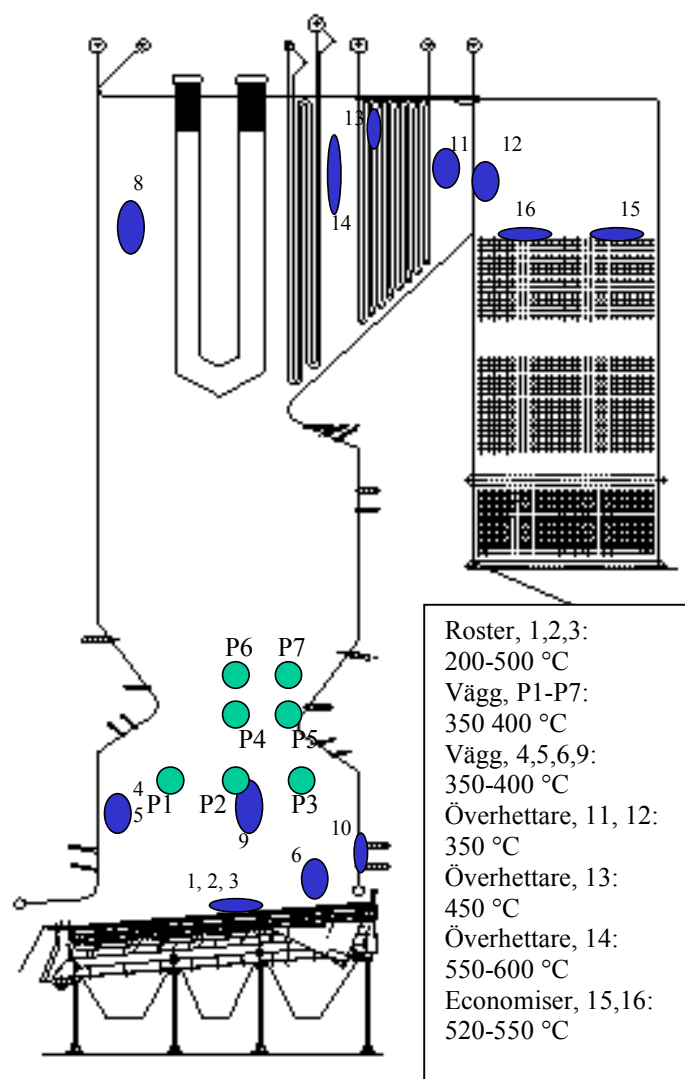
Enligt [9] varierar uppmätta zinkhalter i ren träaska mellan 0,007 och 0,5 viktsprocent medan uppmätta blyhalter varierar mellan mindre än 0,003 och 0,05 viktsprocent.

3.2 Förbränningsprocessen

Ett exempel på utformning av en panna för förbränning av återvinningsbränslen visas i Figur 1.

I en sådan förbränningsprocess enligt brinner flisstycken med en viss temperatur och omvandlas till i huvudsak svårkondenserade gaser, vatten och askrelaterade ämnen. Under samt efter förbränningen sänks temperaturen och tidigare gasformiga ämnen kondenserar på de små partiklar som finns och som bildats i samband med omvandlingen av bränslet till restprodukter. Partiklarna innehåller vanligen både smälta och fast fas. Kondenseringen ökar efterhand som temperaturen sänks. Med sjunkande temperatur stelnar också den smälta som finns i askpartiklarna. Små askpartiklar är ofta sfäriska till följd av ytenergens ökade betydelse med minskad radie hos en partikel, medan större askpartiklar ofta har en oregelbunden form. Ofta består de större askpartiklarna av agglomerat av mindre som kittats samman med smälta.

I och omkring en brinnande flispartikel är miljön reducerande. Pannan drivs emellertid med ett visst överskott av syre varför betingelserna blir oxiderande när omvandlingen till aska ägt rum. Halten oförbränt i askan vid god förbränning är typiskt betydligt under 10 %. Eftersom askhalten också typiskt ligger betydligt under 10 % innebär detta att praktiskt taget allt brännbart material oxiderats.



Figur 1. Panna med skakrost. P11 Händelö, Norrköping. Från [3].

Efter förbränningen föreligger svavel och klor huvudsakligen som svaveldioxid respektive klorid[15]. Beträffande zink och bly, se avsnitten 4 respektive 5.

Förbränningen på rostern sker vid relativt hög temperatur vilket innebär att rosteraskan innehåller mindre andel av sådana askbildande ämnen som kan förflyktigas jämfört med flygaskan. Den förhöjda temperaturen samt den längre tiden som de askbildande ämnena i rosteraskan har tillbringat på rostern innebär att rosteraskan är mindre finkornig än flygaskan.

Vid förbränningen på rostern kan tillgången till syre komma att variera i olika delar av askan. Inre delar av större klumpar kan få reducerande betingelser genom att inströmning av luftsyre sker med otillräcklig hastighet och genom att indiffusion av syre från inströmmande luft också sker alltför långsamt.

3.3 Förångning och kondensation

3.3.1 Allmänt

Som framgår av föregående avsnitt styrs askbildningen i huvudsak av villkoren för kondensering av ämnen som är gasformiga vid de höga temperaturer som råder i och omkring en brinnande bränslepartikel.

Ett första villkor för kondensering är att det finns en fast eller vätskeformig yta för gasformigt material att kondensera mot. Yta mot gas är nämligen förbundet med en hög energi och kondensering blir energetiskt allt mindre gynnsam med minskad radie hos den partikel som material skall kondensera på.

Villkoret beträffande tillgång till kondensationskärnor kopplar till fenomenet diffusion. Gasformiga ämnen kan kondensera på en partikelyta först efter det att de diffunderat genom rökgasen. Denna diffusion är det hastighetsbegränsande steget i askbildningsprocessen. Diffusionen går snabbare vid högre temperatur och kortare diffusionssträckor. Diffusionssträckorna blir kortare vid högre antal partiklar per volymsenhet.

Genom att öka uppehållstiden för rökgasen vid förhöjd temperatur kan kondensationen påverkas så att partiklarna blir större och färre. (Ökad uppehållstid påverkar naturligtvis också förbränningen så att den blir mera fullständig).

De flesta av de askbildande ämnena har höga eller mycket höga kokpunkter i förhållande till rökgastemperaturen. De kondenserar därför tämligen omgående när de lämnar en brinnande partikel, alternativt när en partikel håller på att brinna ut. Dessa ämnen når därför förhållandevis kalla ytor som ugnsväggar och tuber endast i kondenserad form. Av störst intresse i föreliggande sammanhang är därför de ämnen som kan föreligga i gasform vid förhållandevis låga temperaturer.

Det är komplicerat att reda ut i vilka kemiska former ämnena i Tabellerna 1 och 2 befinner sig under olika stadier i en förbränningsprocess. En viss vägledning beträffande kondensations- och smältegenskaper kan emellertid erhållas från kok- och smältpunktsdata för de individuella oxiderna. Dessa återges i Tabell 3.

Tabell 3. Smältpunkts- och kokpunktsdata[16] för vissa oxider av ämnen som ingår i aska från förbränning av rena biobränslen.
Table 3. Data on meltingpoints and boilingpoints[16] for some oxides of elements which are present in ashes from combustion of biofuels.

Ämne	Smältpunkt °C	Kokpunkt °C
SiO ₂	ca 1700	2230
Al ₂ O ₃	2045	2980
CaO	2580	2850
Fe ₂ O ₃	1565	
K ₂ O	350*	
MgO	2800	3600
Na ₂ O	1275	
P ₂ O ₅	300§	
TiO ₂	1830 - 1850	2500 - 3000

*sönderfaller, § sublimerar (förångas/kondenserar från/till fast fas)

Termodynamiska beräkningar, liksom experimentella data indikerar att det i själva verket bildas ett stort antal kondenserade faser. Man brukar räkna med ett stort antal fasta faser - inklusive fasta lösningar - samt två vätskeformiga faser³ med begränsad löslighet i varandra[15]:

- Saltsmälta bestående av klorider och sulfater (samt karbonater och under reducerande betingelser även sulfider) av natrium och kalium
- Oxidsmälta bestående av silikater samt aluminater av kalcium, magnesium, natrium och kalium

Saltsmältan har högre andel klorider och även sulfater än den fasta fasen och oxidsmältan är anrikad med avseende på alkalimetall. I analogi med detta är klorider mera lättsmälta än sulfater, och höga halter alkali i oxidsmältan leder till låga smältpunkter (egentligen smältintervall vid låga temperaturer).

Kondensering av ett ämne i gasfas kan ske såväl till fast fas som till vätskefas. Termodynamiskt sett är det dock aldrig mindre gynnsamt för ett ämne i gasfas att kondensera till någon av ovan nämnda faser jämfört med att kondensera till det rena ämnet i fråga.

Beräkning av halten av ett visst ämne i gasfas baserad på termodynamiska data för kondensation till det rena ämnet i kondenserad fas kan därför ge en övre gräns för halten i gasfas. En förutsättning för ett sådant tillvägagångssätt är emellertid att systemet är i termodynamisk jämvikt. Under de transienta förhållanden som råder i en panna är detta inte fallet, generellt sett.

Det är emellertid författarens bedömning att en analys utgående från en sådan termodynamisk ansats sannolikt ändå ger en relativt rättvisande bild av förutsättningarna för kondensation.

³

Under reducerande betingelser kan även en metallisk fas förekomma.

En sådan analys begränsad till kondensation är betydligt enklare att genomföra jämfört med en analys som innefattar detaljer beträffande de kondenserade faserna.

Genomgången material (med stöd från värdena i Tabell 3) indikerar att det (i frånvaro av zink och bly) är föreningar av natrium och kalium som har förutsättningar för att föreligga i gasfas vid de lägsta temperaturer som är av intresse i samband med askbildning. I första hand gäller det klorider, hydroxider, sulfater, oxider och sulfider. Beräkningar av relevanta ångdata från dessa föreningar redovisas i nästa avsnitt (avsnitt 3.3.2).

3.3.2 Beräkningar av ångtryck

Beräkningarna i föreliggande avsnitt följer i hög grad framställning och termodynamiska grunddata i [17]. En mera lättöverskådlig beskrivning av grunderna ges i [18].

Faktaruta om ångtryck. Ångtrycket (vid jämvikt) för ett ämne är tryck som uppstår kring ett (kondenserat) ämne i ett evakuerat kärl. Det är också det partialtryck som ett kondenserat ämne ger upphov till i gasfasen runtomkring vid jämvikt. Partialtrycket är (generellt sett och i första approximationen) oberoende av totaltrycket. I allmänhet gäller också att molandelen av ett ämne är lika med partialtrycket vid jämvikt (=ångtrycket) dividerat med totaltrycket.

Om partialtrycket är lägre än ångtrycket (vid jämvikt) övergår kondenserad fas till gasfas. Om partialtrycket däremot överstiger ångtrycket (vid jämvikt) föreligger övermättnad och gas övergår i kondenserad fas. Om temperaturen sänks kan övermättnad uppkomma och kondensation ske.

Ångtrycket (vid jämvikt) för ett ämne kan skrivas på följande sätt:

$$\ln(P/\text{bar}) = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (1)$$

Där

\ln = naturliga logaritmen

P = trycket uttryckt i bar

bar = är en sorthanteringsstorhet som innebär att logaritmen tas av en dimensionslös storhet

ΔH = förångningsentalpin (vilken är = molara förångningsvärmets plus tryck/volymsarbetet per mol)

R = allmänna gaskonstanten

T = temperaturen i grader Kelvin, och

ΔS = entropiändringen (d v s ändringen i ordning)

Av olika skäl gäller denna formel inte exakt i praktiken. I termodynamiska tabeller används därför följande samband:

$$\lg(P/\text{bar}) = e \cdot 1000/T + f \cdot \lg T + g \quad (2)$$

Där

lg = tio-logaritmen
 P = trycket uttryckt i bar
 bar = är en sorthanteringsstorhet som innebär att logaritmen tas av en dimensionslös storhet
 T = temperaturen i grader Kelvin, och
 e, f och g är empiriskt bestämda parametrar.

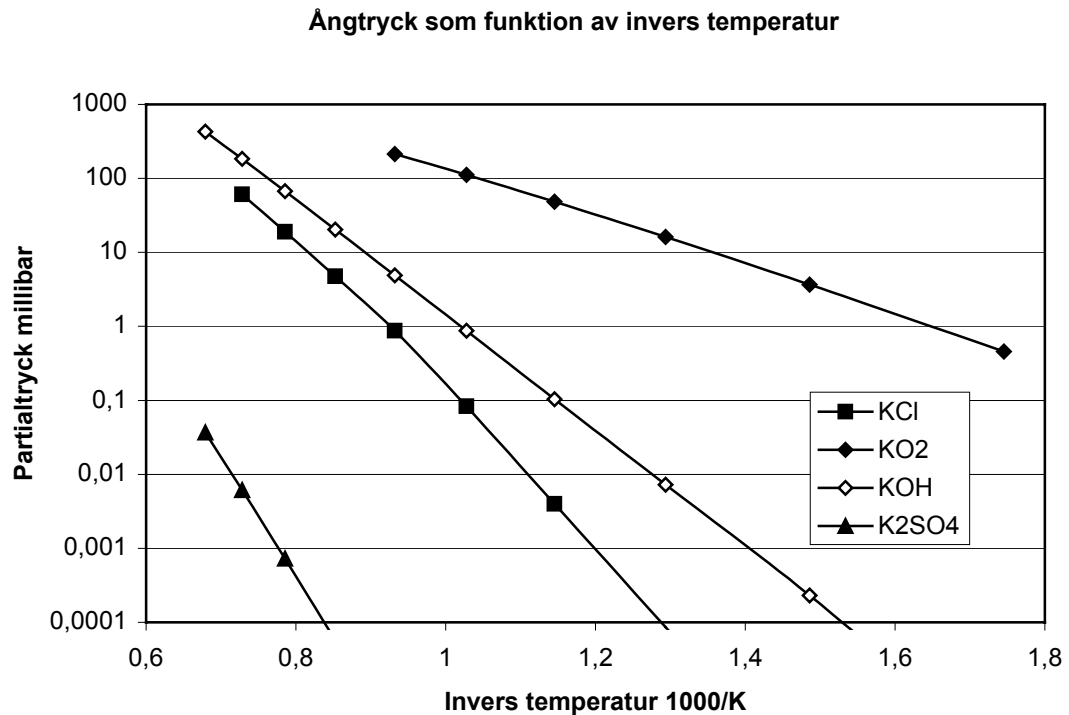
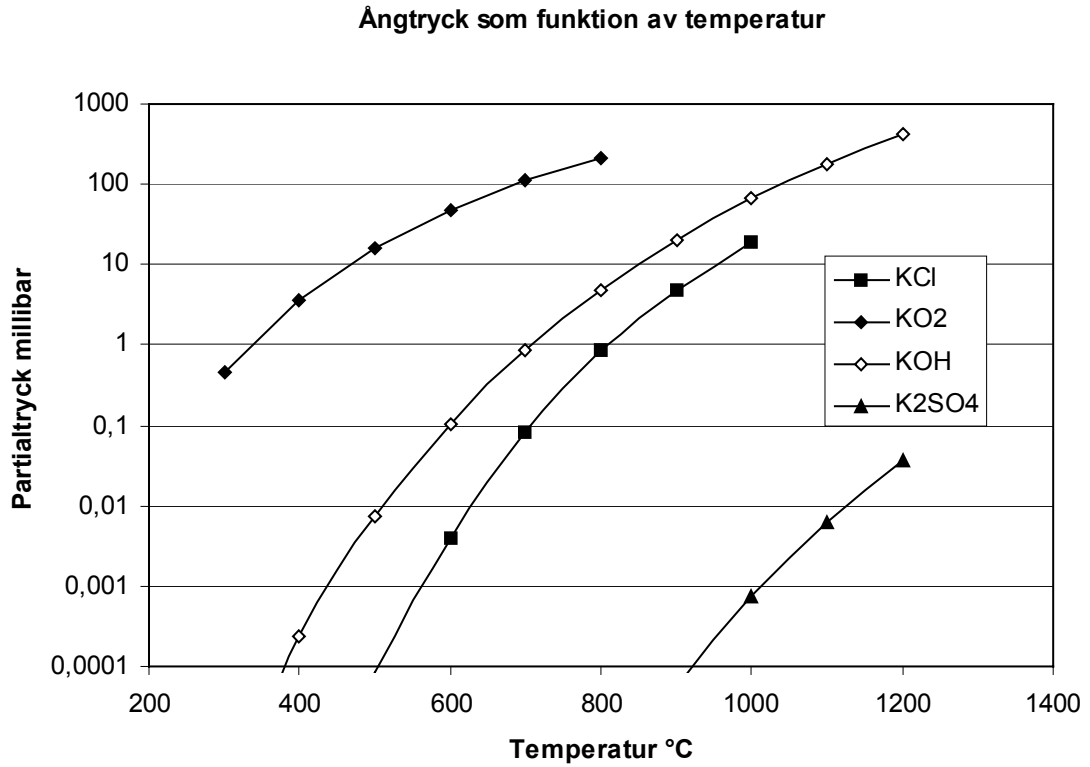
Parametrarna e, f och g bestäms utgående från empiriska data och finns tabellerade i [17]. En given uppsättning av e, f och g gäller bara inom ett givet temperaturintervall. Ett av skälen till detta är att de är olika för olika faser och aggregationstillstånd.

Formel (2) samt i [17] tabellerade värden på e, f och g har använts för beräkningar av ångtrycksdata för olika flyktiga specier innehållande kalium, se Figur 2, och natrium, se Figur 3.

Ångtryck som funktion av temperaturen i grader Celcius samt som funktion av invers temperatur redovisas i Figurerna 2 (kalium) och 3 (natrium). Kurvskarorna för logaritmen av ångtrycket som funktion av invers temperatur bildar nästan räta linjer, i enlighet med vad som kan förväntas utgående från formel (1).

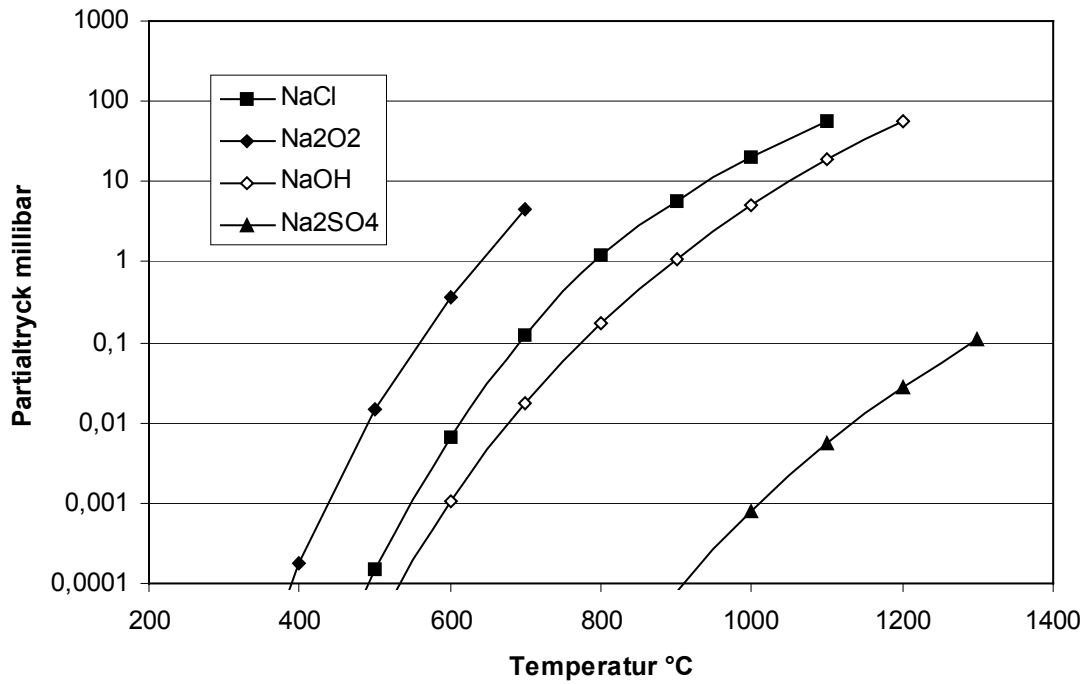
Ångtrycken i figurerna 2 och 3 är redovisade i millibar. Detta angivelsesätt kan enkelt relateras till atmosfärstryck genom sambandet 1 (normal) atmosfär = 1,01325 bar.

De kemiska förhållandena kring oxider av natrium och kalium är delvis komplicerade och också ofullständigt kända. Detta beror till stor del på alkalimetallernas höga reaktivitet i förhållande till andra ämnen, bland annat vatten. Då vatten alltid förekommer i form av ånga i rökgas antas i det följande att alkalimetallerna föreligger som hydroxider.

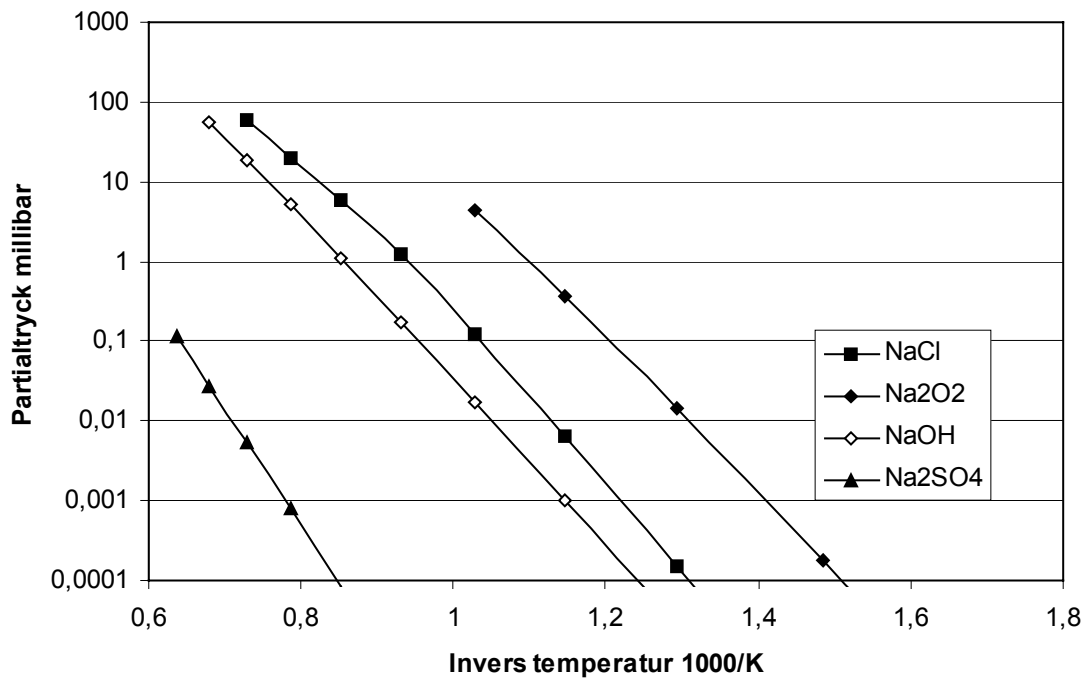


Figur 2. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande kalium. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing potassium.

Ångtryck som funktion av temperatur



Ångtryck som funktion av invers temperatur



Figur 3. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande natrium. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing sodium.

Vid första påseende kan det förefalla förvånande att diagrammen inkluderar även mycket låga partialtryck. Detta hänger samman med följande två omständigheter.

- 1 Askhalterna är låga, vid ren biobränsleeldning kring någon procent och för återvinningsbränslen något högre. Detta innebär att volymen gas blir stor i förhållande till mängden aska liksom till den mängd substans som det kan vara aktuellt att förånga.
- 2 Rapporten handlar om beläggningar och korrosion, vilket innebär att även effekten av små andelar av de askbildande ämnena är av intresse.

Den första punkten ovan kan illustreras med följande räkneexempel. Antag att bränslet består av huvudsakligen kolhydrat med formeln CH_2O samt innehåller 30 % fukt. Antag vidare att askhalten är 1 % och att halten kalium (räknat som metall) i askan är 1 %. (Detta svarar ungefärligen mot förutsättningarna enligt avsnitt 3.1 ovan). Antag att allt kalium föreligger som kaliumhydroxid. Vid vilket partialtryck och vilken temperatur är allt kalium förångat?

Ett kilo bränsle (räknat som torrt) innehåller $1000/(12+2+16) = 33,3$ formelenheter kolhydrat, d v s lika många moleler kol och lika många moleler H_2O bundet i träet. Dessutom innehåller bränslet $300/18 = 16,7$ moleler vatten i form av ingående fukt. Vid förbränningen reagerar kolet med syre till koldioxid. Det blir lika många moleler koldioxid som det fanns kol i kolhydrat, men eftersom luften innehåller fyra gånger mer kväve än syre så blir det fem gånger så många moleler efteråt. Vi får således $5*33,3 + 33,3 + 16,7 = \text{ca } 217$ moleler rökgas. Vid rumstemperatur och atmosfärstryck upptar en mol gas volymen 22,4 liter varför totala volymen blir 4,85 kubikmeter.

En procent aska svarar mot 10 gram varav 0,1 gram (1 %) utgörs av kalium. Kalium har en atomvikt som uppgår till 39,1, varför 0,1 gram kalium ger upphov till $0,1/39,1 = 2,6$ millimoleler kaliumhydroxid, vilket i sin tur svarar mot $0,0026 * 22,4 = 57$ milliliter gas. Vid rumstemperatur svarar detta mot ett partialtryck på $0,057/4850 = 0,012$ millibar.

En snabb blick i Figur 2 indikerar att villkoret kan bli uppfyllt kring storleksordningen 600 °C.

Om man antagit att kalium i stället bundits till klor hade partialtrycket varit ungefär detsamma och temperaturen ca 700 °C.

Den ovan beskrivna metodiken tillämpas i avsnitt 6.1 i samband med analysen av förångningsegenskaperna hos zink och bly.

3.4 Smältning och fasbildning

3.4.1 På askpartiklar

Som framgår ur föregående avsnitt styrs lokal sammansättning i den bildade askan i hög grad av sammansättningen av det som kondenserar vid olika temperaturer. Därför är sammansättningarna olika hos flygaska jämfört med bottenaska[7,9,19-22]

De fasbildningsreaktioner som är av störst betydelse i föreliggande sammanhang är de som hänger samman med sådana ämnen som kondenserar vid låga temperaturer och med askpartiklar och beläggningar som innehåller smälta vid låga temperaturer.

Den kondenserade fasen utgörs i viss utsträckning av vätska vilket skapar möjligheter till diffusion och kemiska reaktioner i kondenserad fas.

Närvaro av vätska innebär också att askpartiklarna blir klibbiga, vilket medför att de fastnar vid varandra och bildar agglomerat av små partiklar. Av ytspänningsskäl återfinns vätskan huvudsakligen i gränsskikten mellan partiklarna så att ytan mellan kondenserad fas och gasfas minimeras. Ytspänningseffekterna innebär också att sammanhållande krafter verkar mellan de olika partiklarna i ett agglomerat. Efterhand som temperaturen sänks stelnar vätskan och partiklarna binds samman med vad som i keramiska sammanhang kallas "kemisk sintring". (Ytspänningseffekter diskuteras mera ingående i avsnitt 6.2).

Närvaron av vätska skapar också goda möjligheter till fasbildning och fasomvandling. Grundläggande beskrivningar av sådana förlopp återfinns i till exempel [15,18,23-27].

Med detta som utgångspunkt kan ett mera generellt resonemang föras.

I rena oxidsystem föreligger ofta löslighet i smälta samt att den fasta fasen innehåller många komponenter.

Detta gäller främst system som innehåller höga halter av *kisel* (valens +4) och *aluminium* (valens +3), i vilka bildas silikater och aluminater. Dessa förekommer i ett mycket stort antal faser, ofta med starkt varierande kemisk sammansättning för en viss fas. I frånvaro av alkalimetall är aktuella aluminater och silikater högsmältande (samt extremt svårförångade) och kondenserar och stelnar således på ett tidigt stadium i förbränningsprocessen. Närvaro av alkali innebär emellertid att smältpunkterna sänks, och det är troligt att en del alkalimetall försvinner från de lågsmältande saltystemen genom att absorberas i silikater och aluminater.

Även *järn* kan i trevärd form fungera analogt med aluminium.

Tvåvärda ämnen som *järn(II)* och *kalций* kan - förutom som silikater och aluminater - förekomma som separata oxider, vilka dock är högsmältande.

Alkalimetaller, d v s *natrium* och *kalium*, (valens +1) kan förekomma som oxid, hydroxid, klorid och sulfat. Smält klorid är emellertid inte löslig i de olika aktuella oxiderna.

Vissa ämnen bildar saltsmälta vid högre temperatur. Oxidsmälta och saltsmälta kan förekomma samtidigt. De blandas inte och löser sig inte nämnvärt i varandra.

Saltsmälta bildas av klorider och sulfater (sulfater kan dock i viss mån lösas i oxider). Bland de askbildande ämnen som förekommer i rena biobränslen är det alkalimetallerna som förenar sig med klor och bildar kloridsmälta. Normalt finns natrium och kalium i överskott så att det material som inte går åt för att bilda klorid ingår i oxidform i oxidsmälta i form av silikater och aluminater. I närvaro av sulfat kan även ämnen som kalcium och magnesium förekomma.

3.4.2 På kalla ytor

Alkalimetaller och alkaliska jordartsmetaller (kalcium och magnesium) samt järn (II) förekommer i kraftigt förhöjda halter i beläggningar.

Det förefaller därför rimligt att anta att de förekommer i förhöjda halter även i det material som kondenserar på askpartiklar vid de lägsta temperaturerna. Således förekommer en konkurrens mellan askytor och andra ytor i en panna när det gäller infångning av jämförelsevis lättflyktigt material. Det kan vara värt att hålla i minnet att den allra största delen av de jämförelsevis lättflyktiga komponenterna bland de askbildande ämnena hamnar i askan och att endast en marginell del ger upphov till beläggningar. Förutsättningarna för utveckling av beläggningar kan därför förväntas hänga nära samman med dem för askbildning.

Det har tidigare nämnts (se avsnitt 3.3.1 och 3.4.2) att bildning av lågsmältande faser hänger nära samman med tillgången till klor och bildning av klorider.

Utvecklingen av lågsmältande faser hänger också nära samman med bildning av sulfater. Dessa bildas dock inte primärt från gasformigt sulfat. I en förbränningsprocess oxideras svavel nämligen (primärt) endast till fyrvärt, det vill säga till svaveldioxid. Ytterligare oxidation till svaveltrioxid är termodynamiskt gynnad vid måttliga förbränningstemperaturer, men kinetiskt hindrad. (Vid jämvikt och 790 °C föreligger svavel till ungefär lika delar som svaveldioxid och svaveltrioxid)[25]. I stället sker oxidationen katalytiskt på partiklar[25,28-31]. Ett flertal övergångsmetalloxider kan katalysera denna reaktion, bland andra järnoxid. Som framgår av Tabell 1 ingår järnoxider i aska.

Efter det att svaveldioxiden oxiderats så att svavlet blivit sexvärt ingår svavlet som sulfat. Som framgår ur Figurerna 2 och 3 har även kalium- och natriumsulfaterna en viss flyktighet ehuru mycket lägre än dem för motsvarande klorider.

Mot bakgrund av sulfaternas bildningssätt bedöms svavel/klorförhållandet vara väsentligt högre i beläggningar jämfört med ytskikt hos askpartiklar med motsvarande temperatur. Vidare verkar - som senare kommer att visas - sulfater och klorider synergetiskt med avseende på smältpunktsnedsättning. Fasförhållanden för klorider och sulfater redovisas och diskuteras därför i huvudsak i avsnitt 6.3.

3.5 Processer på rostern

Processerna på rostern pågår vid normaldrift vid förhållandevis hög temperatur. Vissa större partiklar följer inte med strömmen med förbränningsgaser utan förkolas och förbränns på rostern och bildar därvid rosteraska. Denna avskiljs och omhändertas separat från flygaskan.

I vissa fall kan större agglomerat bildas på rostern och i dessa kan råda höga temperaturer i kombination med reducerande betingelser. Detta kan medföra partiell smältning och bildning av större aggregat av aska och oförbränt, vilket kan ge upphov till driftstörningar. I samband med förbränning av rena biobränslen är emellertid sådana problem vanligen av mindre betydelse.

4 ZINK

4.1 Allmänt

Underlag till sammanställningen nedan om zink är i huvudsak hämtat från [17,25,27-29,31-38].

Zink tillhör grupp 12 i det periodiska systemet. I föreningar med andra element har det nästan alltid oxidationstalet +2 men även +1 förekommer liksom icke-stökiometriska sammansättningar.

I och med att högre oxidationstal inte förekommer är det endast så kallade s-elektroner som deltar i bindning, och inte d-elektroner. Zink är därför inte en övergångsmetall.

Genom att zink oftast har oxidationstalet +2 företer det likhet med de alkaliska jordartsmetallerna, det vill säga med bland andra magnesium och kalcium. Denna likhet är dock till stor del skenbar. Magnesium och kalcium är mer elektropositiva, och de inre elektronerna hos zink är väsentligt mera "deformerbara" ("soft" i engelsk litteratur). Magnesium och kalcium binder oftast till syre i naturliga system, medan zink binder till svavel. Ämnen som visar en sådan affinitet till svavel benämns ofta sulfidogena (på engelska "chalcophilic"). Med affiniteten till svavel följer även en viss affinitet till andra anjoniska element som är tyngre än syre, till exempel klor.

Zink och salter innehållande zink kan påverka människor negativt och därmed utgöra en arbetsmiljöaspekt. Detta gäller inte minst zinkmetall och zinkklorid vilka lätt kan förångas och därmed tänkas bli tillgängliga för inandning. Zinkoxid används antiseptiskt och ingår exempelvis i sårsalva.

4.2 Förekomst och utvinning

Zink förekommer i naturen huvudsakligen i form av sulfid. Även karbonat, silikat och oxid förekommer. Zink är ett nödvändigt element i de flesta levande organismer och har därför en stor spridning i biosfären, men i låga halter.

Zinkmalmer har vanligen för lågt metallinnehåll för rostning och reduktion och anrikas därför genom exempelvis flotation.

Zink tillverkas enligt två olika (huvud)metoder: pyrometallurgisk och elektrolytisk. Båda metoderna utgår från oxidiskt material, vilket innebär att det första steget i utvinningen av sulfidmalmen utgörs av rostning.

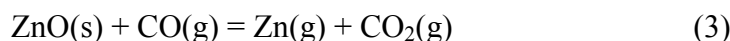
Rostningsprocessen innebär att zinksulfid oxideras med luftsyre till zinkoxid och svaveldioxid. Den senare processas vidare till svavelsyra genom oxidation över katalysator, bestående av till exempel vanadinoxid.

Kraven beträffande fysikaliska egenskaper hos ingångsmaterialet är mycket olika för den pyrometallurgiska metoden jämfört med den elektrolytiska. Den senare kräver ett finkornigt material, vilket erhålls genom rostning av flotationsanrikad malm i fluidbädd, medan den förra kräver ett poröst material i "klump"-form, vilket erhålls i sinterrostningsmetoden.

Sinterrostningsprocessen liknar tillverkning av kulsinter för järnframställning. Materialet upphettas till 1450 °C vilket ligger under zinkoxidens smältpunkt, men tillräckligt högt för att en partiell smältning skall ske.

Den elektrolytiska metoden för reduktion av zinkoxid är inte av intresse för föreliggande sammanhang och berörs därför ej i det följande.

Zinkoxid reduceras av kol enligt följande reaktioner:



Reaktion (5) är kraftigt endotermisk (det vill säga värme upptas under reaktionen). Den börjar vid ca 1100 °C och har gått till fullständighet vid ca 1400 °C. Zink föreligger härvid i gasfas eftersom metallen kokar redan vid 907 °C.

I de flesta andra reduktionsprocesser erhålls metallen i vätskefas och kan tappas av. Att kyla blandningen av zink och rökgas är inte utan vidare görligt eftersom koldioxid och i princip även kolmonoxid oxiderar zink vid temperaturer lägre än ca 1100 °C.

Generatorgasjämvikten innebär att kolmonoxid disproportioneras till koldioxid och kol vid lägre temperaturer. En sänkning av temperaturen innebär således att koldioxid bildas som lätt kan oxidera zink till zinkoxid.

För att komma runt detta problem har zink traditionellt framställts genom extern upphettning av en blandning av zinkoxid och kol i en retort. Blandningen av kolmonoxid och zink möter en spray av zinkmetall (tidigare värmväxlare) vid en temperatur av ca 500 °C, varvid zink kondenserar utan att dessförinnan ha hunnit oxideras av kolmonoxiden.

Under senare tid har en metod utvecklats där viss förbränning av kol äger rum samtidigt med reduktionen av zink. För att klara detta krävs bland annat en förvärmning av ingående luft till ca 900 °C samt absorption av zinkångan i en spray av flytande bly till vilken zink har en hög affinitet.

4.3 Zink och zinklegeringar

Ren zink smälter vid 420 °C och kokar vid atmosfärstryck vid 907 °C.

Zink är mera elektropositivt än järn och har därför fått omfattande användning för korrosionsskydd av järn, galvanisering. Ofta sker galvaniseringen genom neddoppning av järnföremålet i smält zink, varmgalvanisering, men skyddsskikt av zink anbringas även elektrokemiskt. Zink kan också appliceras med flamsprutning.

Zink används vidare i legeringar. Legeringar för gjutning innehåller oftast någon eller några procent aluminium och koppar och smälter vid ungefär samma temperatur som ren zink (det vill säga ca 420 °C).

Ren zink är spröd vid rumstemperatur, men tillsats av koppar, titan och aluminium i halter understigande 1 % kan ge ett duktilt material som klarar viss deformation.

År 1996 var världsproduktionen av zink 2,2 miljoner ton. År 1996 förbrukades 1,2 miljoner ton i USA. Denna förbrukning fördelade sig som följer:

Ändamål	Andel i %
galvanisering	54
zinkbaserade legeringar	19
mässing och brons (kopparbaserade)	13
zinkoxid	7
övrigt	7

4.4 Zinkoxid

Som framgår av föregående avsnitt bildas zinkoxid vid rostning av sulfidmalm i luft. Zinkoxid kan också framställas genom förbränning av zinkmetall i luft. Zinkoxid smälter vid 1975 °C.

Zinkoxid är svårslösligt i rent vatten.

Zinkoxid används i gummi. Det har ett flertal funktioner:

- ökar värmeledningsförmågan (så att till exempel bildäck inte blir alltför varma)
- ökad mekanisk styrka genom armering (reenforcement)
- fungerar som fyllmedel (minskar åtgången på gummimassa)
- aktiverar organiska acceleratorer för vulkaniseringsprocessen
- accelererar vissa vulkaniseringsprocesser
- minskar åldring genom att neutralisera de syror som bildas genom oxidation av svavel och organiskt material

Zinkoxid används som tillsats i färg, där det ger en god täckning genom sitt höga brytningsindex. Zinkoxid används dock inte i samma utsträckning som tidigare som vitt pigment. Zinkoxid absorberar ultraviolett ljus nästan fullständigt (under 366 nm), varför det också ger ett gott skydd för polymera system mot fotokemisk nedbrytning. Zinkoxid är också verksamt mot påväxt av alger och andra mikroorganismer.

Zinkoxid uppvisar värmefärg, det vill säga den uppvisar en annan färg vid förhöjd temperatur.

Zinkoxid är en halvledare av n-typ, det vill säga elektroner doneras till ledningsbandet och elektricitet kan ledas genom att dessa förflyttar sig. Donornivåerna uppkommer till följd av avvikelse från stökiometri; det finns ett överskott av zink i gittret i förhållande till formeln ZnO. Enligt vissa teorier[38] ger dessa "felställen" möjlighet till reaktioner med och mellan ämnen som adsorberats på ytan.

Dessa halvledaregenskaper hänger samman med zinkoxidens förmåga att katalysera en mängd olika kemiska reaktioner[36]: alkylering, dehydrogenering, hydrogenering, metanolsyntes och ett antal oxidationsprocesser. Den mest kända tillämpningen är oxidation av metan till metanol vilket sker med hjälp av en katalysator innehållande oxider av zink och koppar (på ett "substrat" av aluminiumoxid). Zinkoxid har även undersökts för användning i katalysatorer i bilar.

Det kan lätt observeras att inget sot uppstår i eldstaden i en kamin om man eldar med bränsle som innehåller gammal målarfärg. I stället erhålles en vit beläggning, och eldstaden behåller denna beläggning även ett tag efter det att man återgått till förbränning av skogsbränsle. Sannolikt består beläggningen av zinkoxid, som katalyserar oxidation, varför ingen sotbildning uppkommer.

År 1995 användes i USA 104 tusen ton zinkoxid, vilket kan jämföras med zinkkonsumtionen 1996 som var 1,2 miljoner ton (varav 80 tusen ton användes för produktion av zinkoxid). Användningen fördelade sig som följer:

Ändamål	Andel i %
gummi	66
färg	3,7
keramik	2,6
kemikalier	23
övrigt	5,1

4.5 Övriga zinkföreningar

Zinkklorid, ZnCl_2 , är ett lättsmält (275 °C) och lättflyktigt (756 °C) och är stabilt i gasfas upp till ca 900 °C .

Zinkklorid är mycket hygroskopiskt och mycket lösligt i vatten. I smält tillstånd löser zinkklorid även zink.

Zinkklorid används bland annat som träskyddsmedel, flussmedel och för organisk syntes.

Consolidation coal company har utvecklat en process för förvätskning av kol med hjälp av stora kvantiteter zinkklorid som katalysator[39].

Zinksulfat är stabilt upp till ca 680 °C , där svaveltrioxid spjälkas och en förening bildas med formeln $3\text{ZnO}\cdot 2\text{SO}_3$. Över ca 930 °C sönderdelas denna varvid zinkoxid bildas. Zinksulfat är lösligt i vatten.

Zinksulfid sublimerar (förångas utan föregående smältning) vid ca 1185 °C . Zinksulfid utgör den oftast använda råvaran för utvinning av zink och förekommer i två olika mineraler, zinkblände (vanligast) och wurtzit. Zinksulfid används som luminicerande ämne i bland annat lysrör.

I förbränningsmiljö bildas zinksulfid under följande förutsättningar:

- ej alltför hög temperatur ($\gg 1200\text{ °C}$)
- frånvaro av syre, eller mycket låg halt av fritt syre
- närvaro av svavel

4.6 Zink och askbildningsprocesser

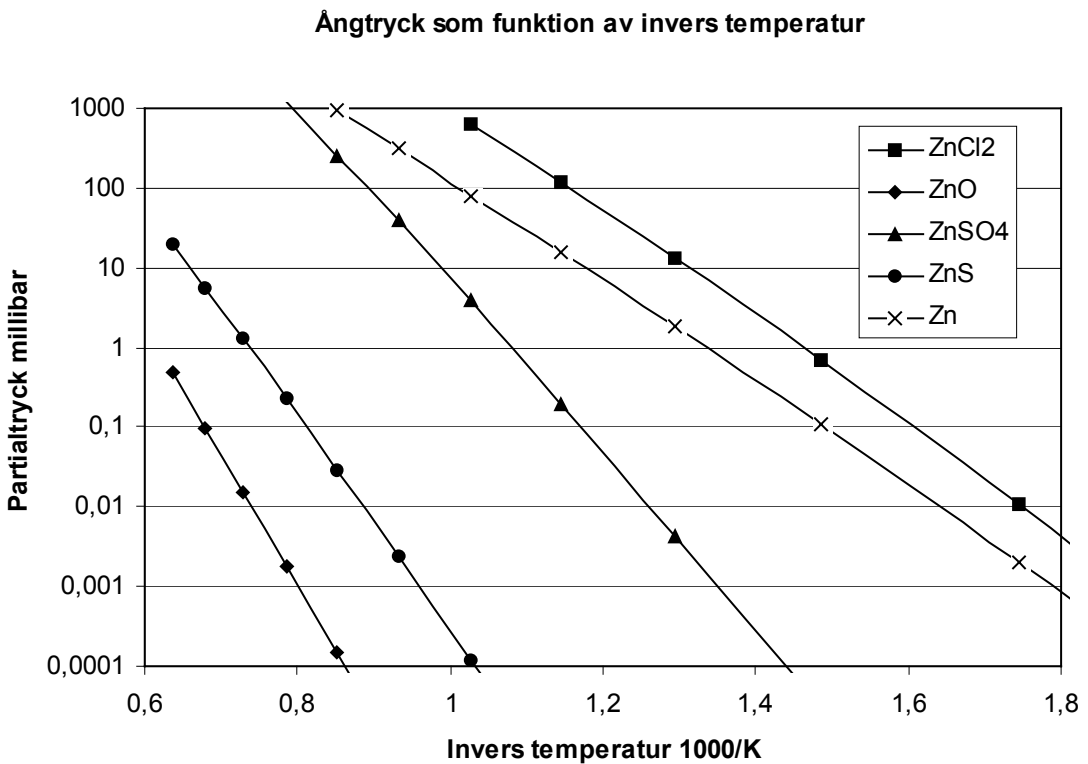
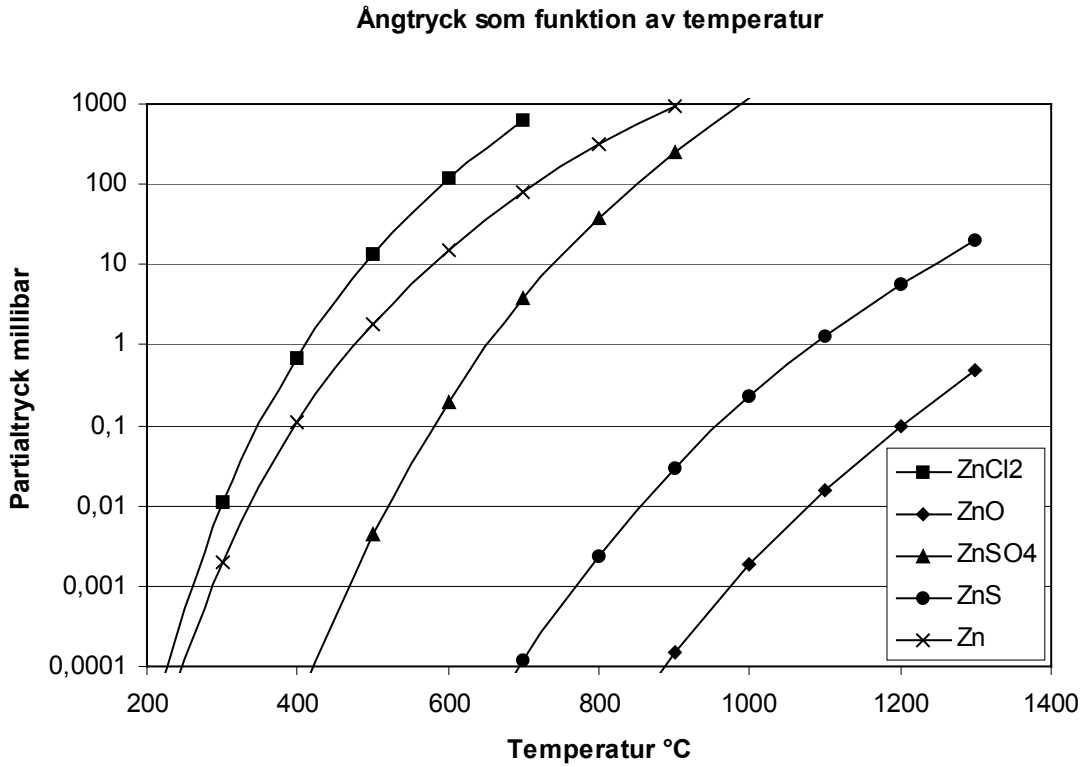
Förångningsegenskaper hos zink och några relevanta zinkföreningar redovisas i Figur 4. De har framräknats på sätt som redovisats i avsnitt 3.3.2.

Huvuddelen av zink i bränslet bedöms föreligga i form av zinkoxid. Mindre andelar metalliskt zink i form av galvanisering kan dock förekomma.

I brinnande bränslepartiklar kan zinkoxid reduceras till elementär zink i gasfas (förångad zinkmetall). Alternativt kan zinkoxid förbli oförändrat och ingå i den aska som bildas primärt.

Zink i galvaniska skyddsskikt kan förångas, alternativt oxideras till zinkoxid och ingå i den aska som bildas primärt.

När rökgaserna lämnat den brinnande bränslepartikeln och oxiderande betingelser uppstått samt temperaturen reducerats oxideras zinkångan till zinkoxid. Som framgår av beskrivningen i avsnitt 4.2 så sker denna reaktion snabbt men ej momentant. Kinetiken är dock svår att bedöma; här krävs empiriska data.



Figur 4. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande zink. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing zinc.

Om oxidationen sker snabbt kan man förvänta sig att den zinkoxid som bildas kondenserar mycket snabbt eftersom den är mycket svårflyktig. Om oxidationen däremot är förhållandevis långsam - och ett skäl till detta kan vara om oxiderande betingelser av någon anledning ej erhålls - kan zink vara kvar i gasfas och kondensera på en yta och därefter oxideras.

I närvaro av klor kan man tänka sig att zinkklorid bildas. Denna är förhållandevis mycket lättflyktig.

Om klumpbildning uppstår på rostern torde reducerande betingelser råda inne i klumparna. Eftersom bränslet innehåller svavel kan man (hypotetiskt) tänka sig att zink skulle kunna övergå i sulfid. Mot bakgrund av att det ändå finns en viss tillgång till syre bedöms denna möjlighet emellertid som mindre trolig. I stället förväntas att de reducerande betingelserna medför att zink övergår i gasfas och lämnar klumparna med rökgasen. Alternativt kan elementärt zink (d v s zinkmetall) kondensera på kalla delar på rostern.

Eventuellt förekommande stråk med rökgas med reducerande betingelser kan tänkas föra med sig zink i gasfas.

Närvaro av zink kan också påverka förbränningsprocessen genom att zinkoxid katalyserar olika kemiska förlopp.

Det är också tänkbart att zinkoxid kan katalysera oxidationen av svavel i svaveldioxid till sexvärt; något specifikt sådant omnämmande har emellertid inte påträffats i litteraturen.

5 BLY

5.1 Allmänt

Underlag till sammanställningen nedan om bly är i huvudsak hämtat från [17,23,25,29,31,34,40,41].

Bly tillhör grupp 14 i det periodiska systemet. Bly är därmed släkt med kol, kisel, germanium och tenn. Bly är det tyngsta av elementen i serien och närmast besläktat med tenn. I början av serien har elementen företrädesvis oxidationstalet +4. Med ökad atomvikt stabiliseras emellertid oxidationstalet +2. I föreningar med andra element har bly i de flesta fall oxidationstalet +2 eller +4, och under rumstemperaturförhållanden i luft vanligen +2.

Bly är en tungmetall vilket innebär att elektronerna innanför de yttersta fyra valenselektronerna är "deformerbara" ("soft" i engelsk litteratur). Bly är ett sulfidogent element (på engelska "chalcophilic") och förekommer i naturen oftast bundet till svavel. Med affiniteten till svavel följer även en viss affinitet till andra anjoniska element som är tyngre än syre, till exempel klor.

Bly och salter innehållande bly är ofta giftiga för människan vilket bör beaktas ur arbetsmiljö- och miljösynpunkt.

5.2 Förekomst och utvinning

Bly förekommer i naturen huvudsakligen som sulfid, men även som omvandlingsprodukt av sulfid, nämligen bland annat som sulfat och karbonat.

Blymalm behöver vanligen anrikas före reduktion, till exempel med hjälp av flotation.

Tidigare skedde rostning och reduktion av bly i samma steg. I dag utvinns emellertid bly huvudsakligen enligt den så kallade "sintering reduction process" vilken består av två steg:

- rostning av stycken av bly sulfid så att blyet övergår till blyoxid, och
- pyrometallisk reduktion av blyoxiden till bly i en masugn

Under rostningsprocessen oxideras först bly sulfid till bly sulfat. Därefter och vid något högre temperatur reagerar bly sulfatet med tidigare oreagerad bly sulfid till blyoxid och svaveldioxid. Den senare utnyttjas för produktion av svavelsyra genom katalytisk oxidation.

Styckena från rostningsprocessen satsas sedan i en masugn tillsammans med koks. Materialet som går vidare till masugnen skall vara poröst så att materialet kan reagera med gas och så att gaser kan passera i masugnen. I masugnen reagerar blyoxid med kolmonoxid till elementärt bly som gjuts till ämnen (engelska "bullion") i kokiller.

Materialet i dessa göt raffinerar därefter elektrokemiskt eller pyrometallurgiskt varvid såväl mera som mindre värdefulla metaller separeras ut: koppar, arsenik, tenn, antimon, ädelmetaller, vismut och alkaliska jordartsmetaller.

5.3 Bly och blylegeringar

Rent bly är en metall som smälter vid 328 °C och kokar vid 1744 °C.

Bly har goda korrosionsegenskaper i utomhusmiljö och används därför sedan antiken i samband med avlopp och dränering samt taktäckning. Denna användning har dock minskat i betydelse till följd av att nya material utvecklats samt en ökad miljömedvetenhet.

Bly används även för skydd av elkablar. Även denna användning har minskat till följd av att nya material utvecklats samt en ökad miljömedvetenhet.

Den dominerande användningen av bly är i elektriska batterier.

Blylegeringar används i ammunition. Bly har även diverse användningsområden till exempel i tyngder och i strålskydd.

5.4 Blyoxider

Bly bildar flera oxider med syre men endast PbO och Pb₃O₄ är tillräckligt temperaturstabila för att över huvud taget kunna förekomma i förbränningsmiljö. Den senare uppges emellertid sönderfalla redan vid ca 500 °C[40], varför i första hand PbO diskuteras.

Blyoxid (PbO) förekommer i en röd form som är stabil upp till 489 °C och i en gul form som är stabil vid högre temperaturer men som lätt kan fås metastabil även under omvandlingspunkten. Blyoxid smälter vid 886 °C.

Blyoxid produceras kommersiellt genom oxidation av smält blymetall i luft eller syre i en ugn.

Blyoxid används primärt till plattor i blybatterier samt i glas. Inför den senare användningen konverteras vanligen blyoxiden till blysilikat för att öka reaktiviteten i förhållande till övriga ämnen som ingår i glassmältan.

Blyoxider användes tidigare som pigment i färg, inte minst rostskyddsfärg. Denna användning har emellertid upphört sedan några decennier. Som färgpigment användes huvudsakligen Pb₃O₄ som tillverkades genom oxidation av PbO i luft vid 450 - 500 °C

5.5 Övriga blyföreningar

Blyklorid, PbCl_2 , smälter vid $501\text{ }^\circ\text{C}$ och kokar vid $950\text{ }^\circ\text{C}$. Den kan tillverkas genom reaktion mellan blyoxid och saltsyra. Blyklorid har ett flertal användningsområden, bland annat som flussmedel och som katalysator.

Blyulfat är stabilt upp till ca $900\text{ }^\circ\text{C}$. Föreningar med formeln $n\text{PbO}\cdot\text{SO}_4$, där $n=1, 2, 3$ och 4 förekommer emellertid också och är stabila vid högre temperaturer. $\text{PbO}\cdot\text{SO}_4$ smälter vid $977\text{ }^\circ\text{C}$.

Blyulfid smälter vid $1114\text{ }^\circ\text{C}$. Blyulfid utgör den oftast använda råvaran för utvinning av bly.

I förbränningsmiljö bildas blyulfid vid närvaro av svavel men i frånvaro av syre.

Blyföreningar användes tidigare bland annat för stabilisering av PVC för att öka temperaturbeständigheten samt ljusstålligheten. Numera används emellertid företrädesvis andra och mera miljövänliga ämnen.

Stora mängder bly användes tidigare i form av tetraetylblead som tillsats till bensin för att förhindra knockning. Denna användning har i dag minskat avsevärt i omfattning.

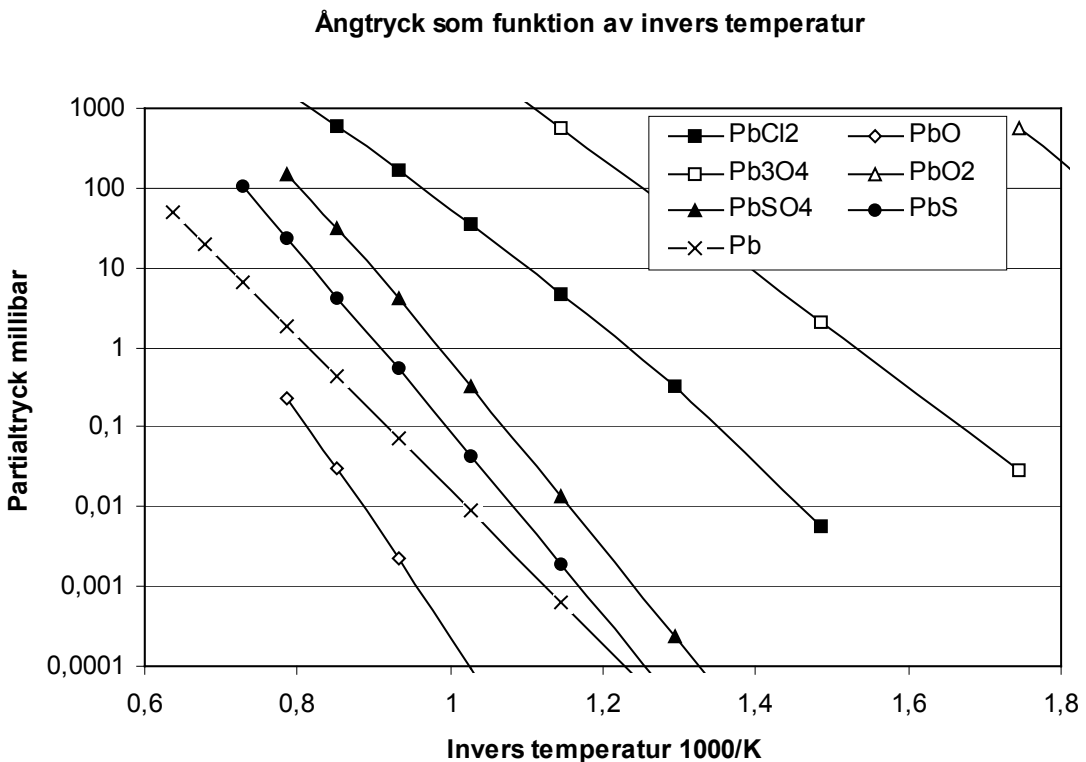
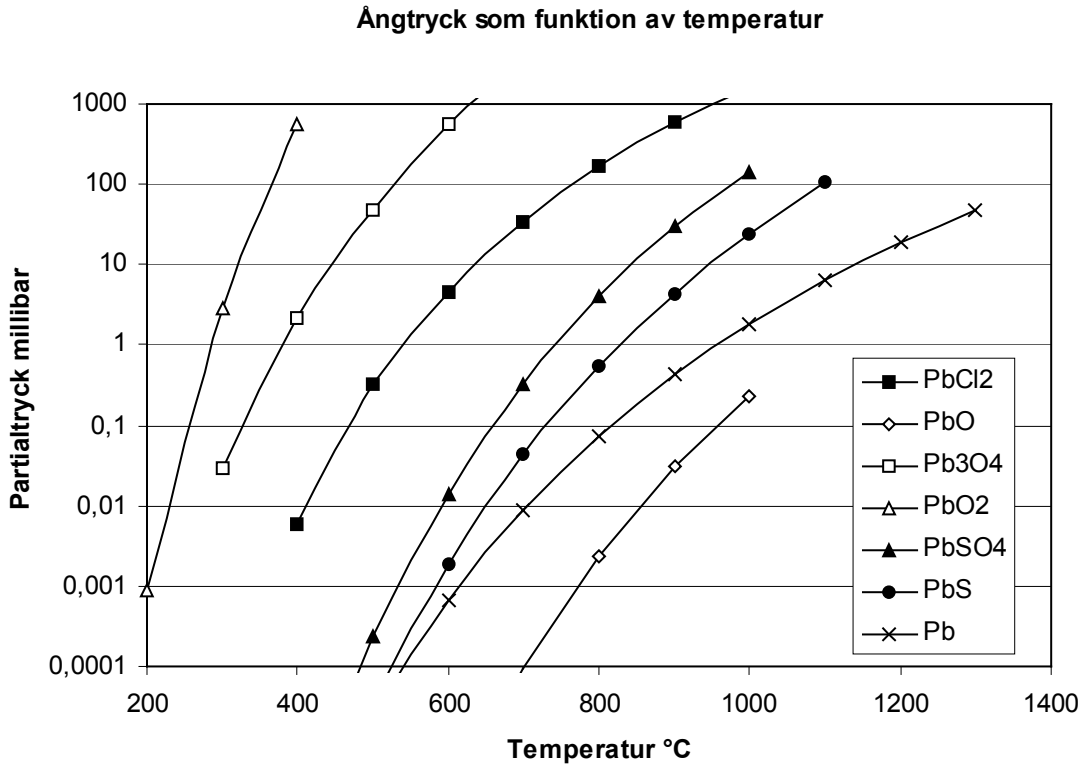
5.6 Bly och askbildningsprocesser

Förångningsegenskaper hos bly och några relevanta blyföreningar redovisas i Figur 5. De har framräknats på sätt som redovisats i avsnitt 3.3.2.

I en förbränningsanläggning förutses ingående bly bilda blyoxid vilken är svårförångad och därför kan förväntas ingå i den aska som bildas på ett tidigt stadium. Bly kan dock vara förhållandevis mycket lättflyktigt i närvaro av klor.

Elementärt (metalliskt) bly av mera kompakt form kan dock förväntas smälta och rinna tills det möter något som är tillräckligt kallt för att det skall stelna.

Vid klumpbildning på rostern kan man tänka sig reducerande betingelser lokalt. Dessa kan i närvaro av svavel teoretiskt sett leda till att blyulfid bildas. Mot bakgrund av att det ändå finns viss tillgång till syre bedöms det emellertid som troligare att bly uppträder i elementär form som bildar smälta. Sådan smälta kan rinna tills den möter något som är tillräckligt kallt för att den skall stelna.



Figur 5. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande bly. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing lead.

6 BELÄGGNINGAR OCH KORROSION

Uppgifter för detta avsnitt har i stor utsträckning hämtats från [4,8,14,16-18,21,26,28,42-56]

6.1 Förångning och kondensation

Kokpunkter för ett antal ämnen av intresse redovisas i Tabell 4, vars data är tagna från [16].

Tabell 4. Smältpunkter och kokpunkter för några ämnen av intresse.
Table 4. Melting points and boiling points for some species of interest.

Ämne	Smältpunkt °C	Kokpunkt °C
KCl	776	hög
KOH	360	1322
K ₂ SO ₄	588	1689
NaCl	801	1413
NaOH	318	1390
Na ₂ SO ₄	884	
Zn	419	907
ZnCl ₂	283	732
ZnSO ₄	600*	-
ZnO	1975	hög
ZnS	-	1185†
Pb	327	1744
PbCl ₂	501	950
PbSO ₄	1170 / 900*	hög
PbO	888	hög
PbS	1114	hög

* = sönderfaller

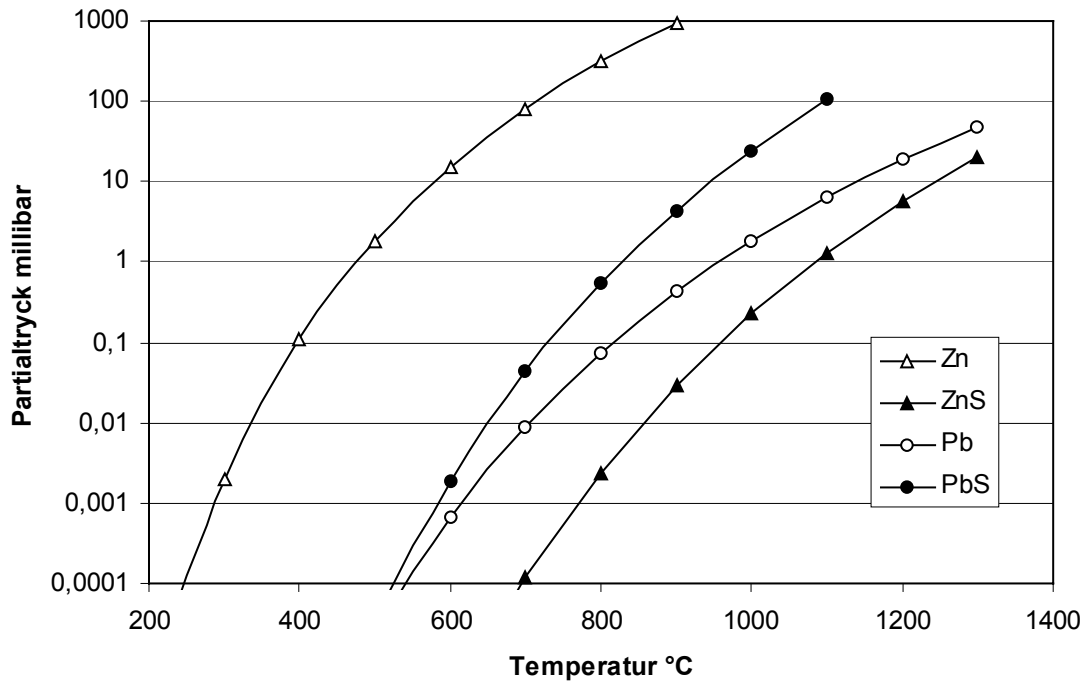
† = sublimerar (förångas utan föregående smältning)

Ångtryck som funktion av temperaturen visas enligt följande:

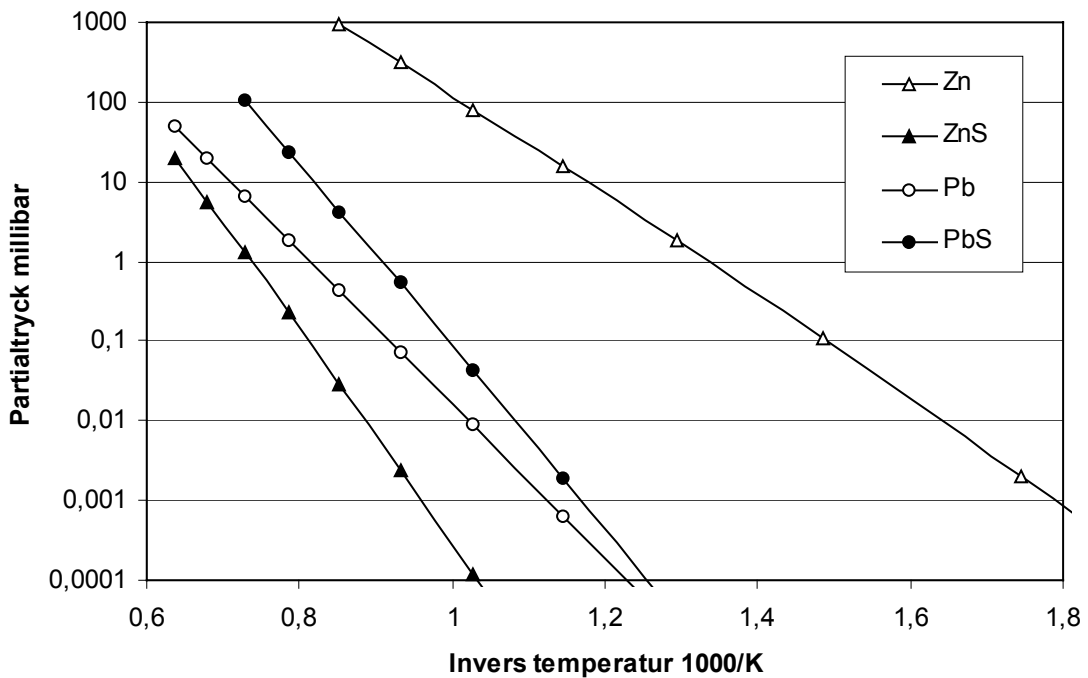
Reducerande betingelser, d v s metall och sulfid	Figur 6
Oxiderande betingelser, d v s oxid och hydroxid	Figur 7
Klorid	Figur 8
Sulfat	Figur 9

Diagrammen är framtagna med metodik som redovisas i avsnitt 3.3.2.

Ångtryck som funktion av temperatur

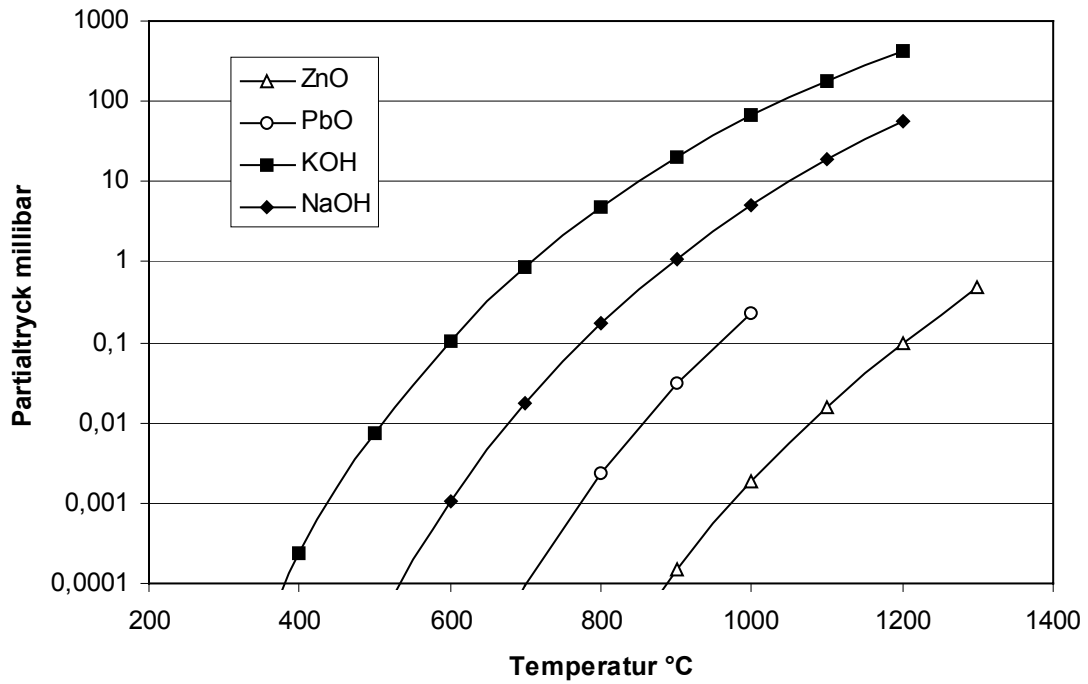


Ångtryck som funktion av invers temperatur

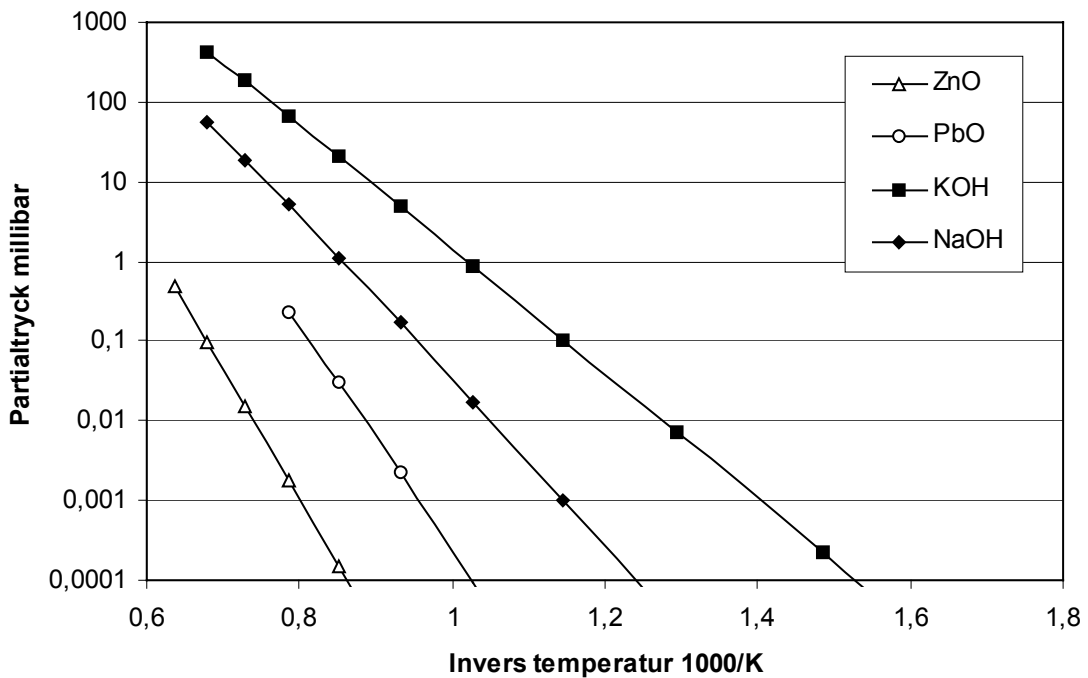


Figur 6. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande metall och sulfid. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing metal and sulfide.

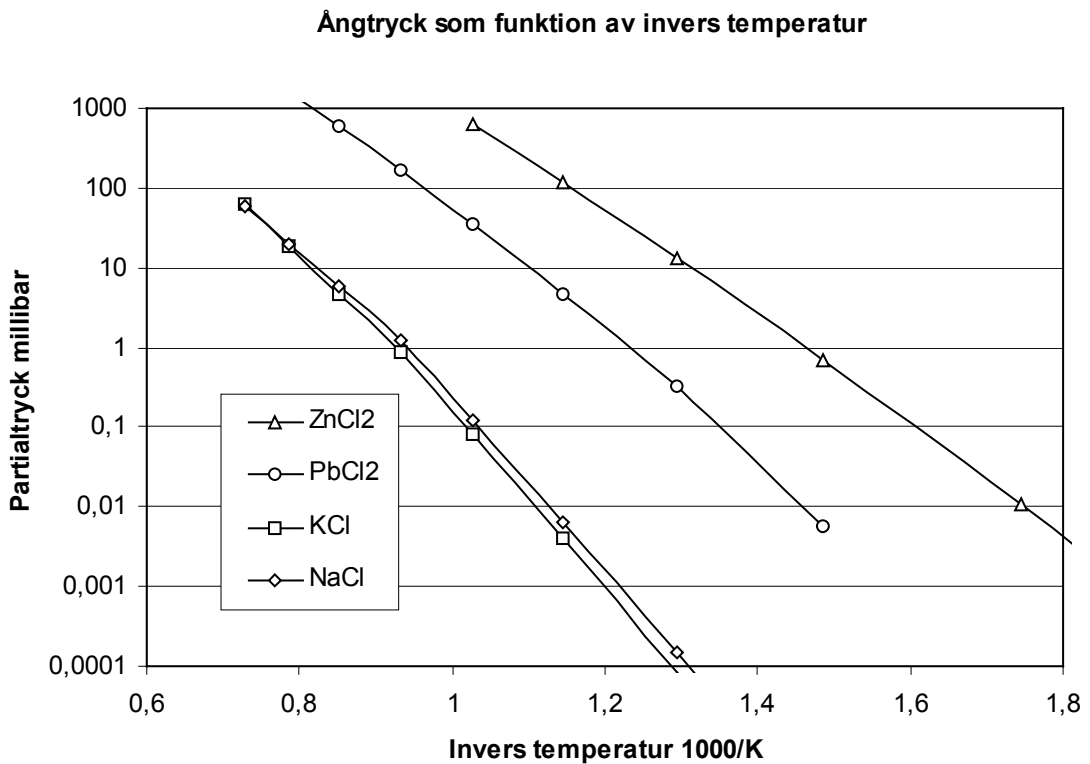
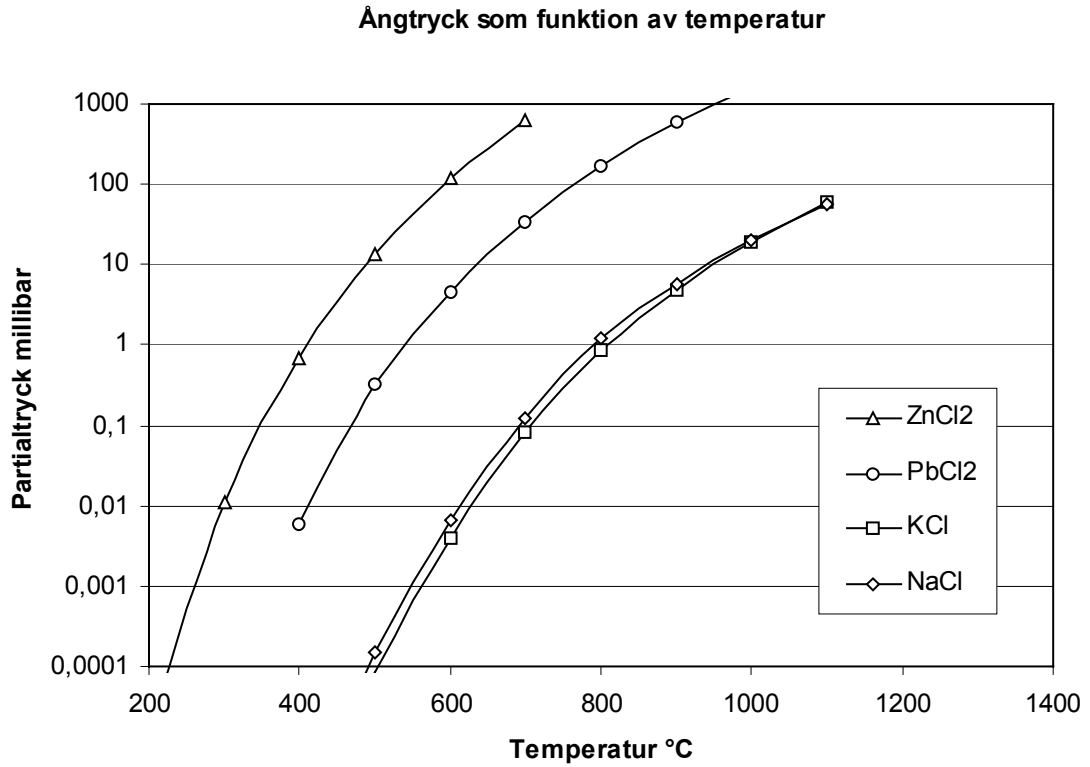
Ångtryck som funktion av temperatur



Ångtryck som funktion av invers temperatur

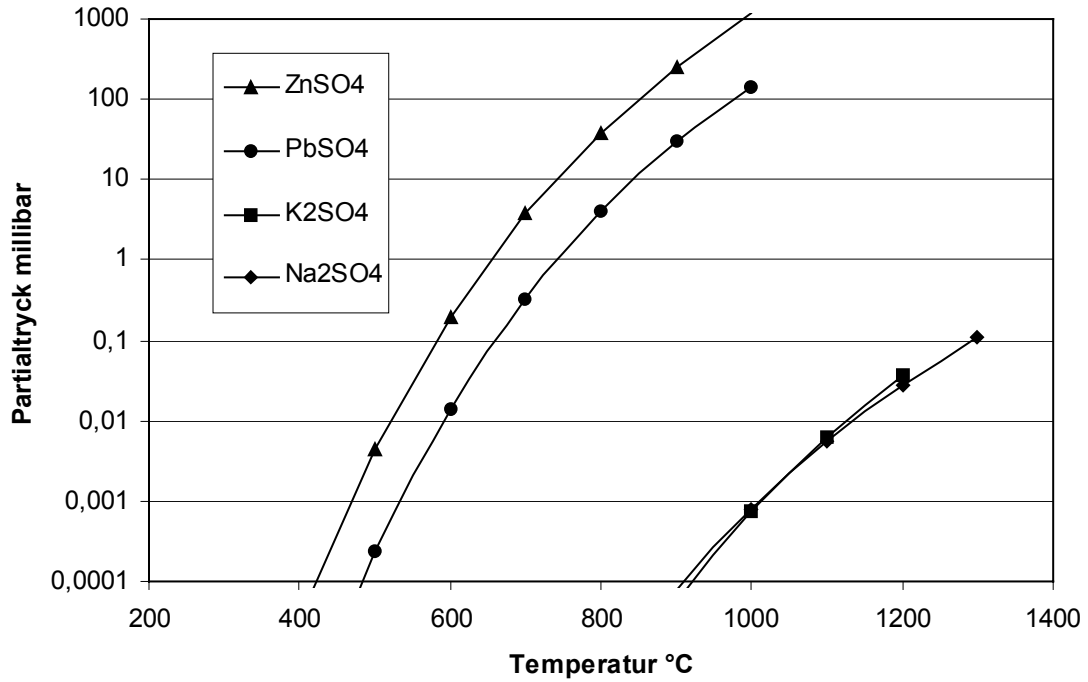


Figur 7. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande oxid och hydroxid. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing oxide and hydroxide.

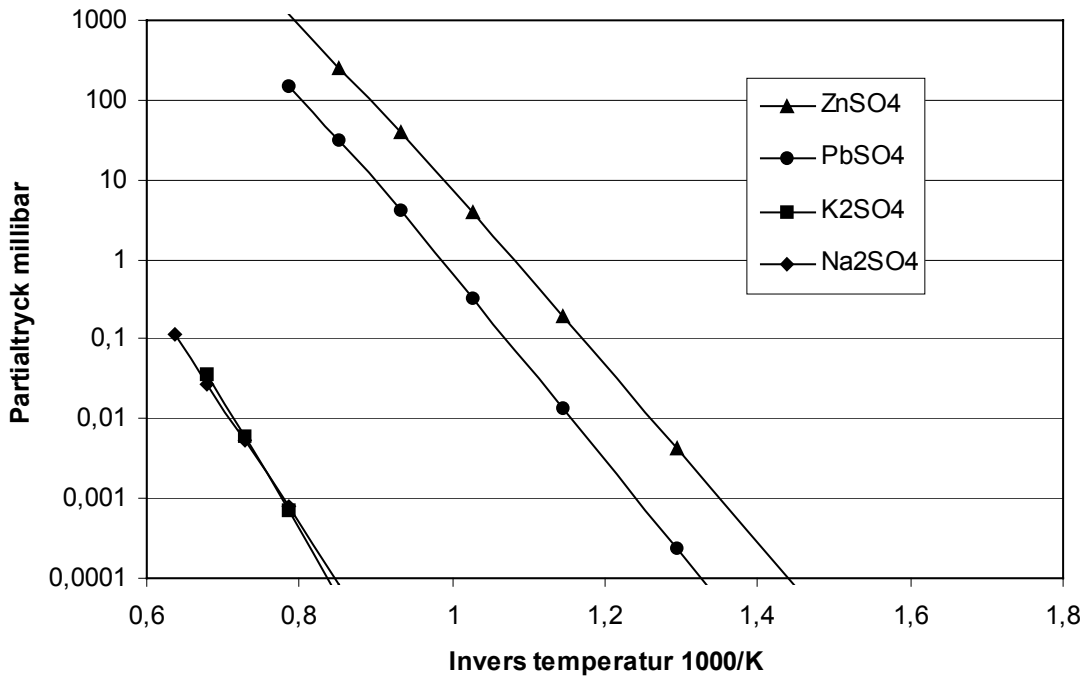


Figur 8. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande klorid. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing chloride.

Ångtryck som funktion av temperatur



Ångtryck som funktion av invers temperatur



Figur 9. Ångtryck som funktion av temperaturen (övre diagram) respektive inversa absoluta temperaturen (nedre diagram) för några specier innehållande sulfat. Vapour pressure versus temperature (upper diagram) and absolute inverse temperature (lower diagram) for a few species containing sulfate.

Från diagrammen görs följande tolkningar beträffande förutsättningarna för att beläggningar bildas på tubytor genom kondensation

- Vid reducerande betingelser förutses zink kunna förångas och bilda beläggningar
- Detta kan tänkas ske även under transienta betingelser varefter zinkmetallen oxideras till zinkoxid så snart oxiderande betingelser återställts
- Zinkoxid är mycket svårförångad
- Vid oxiderande betingelser förutses även kaliumhydroxid kunna bidra
- I närvaro av klor kondenserar zinkklorid vid lägst temperatur och därefter blyklorid samt vid högre temperatur även kalium- och natriumklorid
- I närvaro av svavel, samt efter oxidation av svaveldioxid på lämplig katalytisk yta kondenserar zinksulfat vid lägst temperatur och därefter blyulfat.

6.2 Fastläggning av partiklar

Hittills har beskrivits nästan enbart den ena av de två huvudmekanismerna för fastläggning av askbildande ämnen i beläggningar nämligen kondensation från gasfas.

Fastläggning av askbildande ämnen på ytor som kontaktas av rökgasen sker till stor del även genom att partiklar fastläggs. I första hand avser diskussionen i det följande fastläggning av askbildande ämnen på tubmaterial. Genomgången är emellertid generell och principerna kan tillämpas även på fastläggning på annat material som kontaktas av rökgaserna.

För fastläggning av partiklar fordras dels att partiklarna når tubytan, dels att de kvarhålls på densamma. Partiklar kan nå en tubyta genom endera av följande mekanismer:

- avlänkning från rökgasflödet som böjer av när det strömmar förbi en yta
- termofores, det vill säga den drivkraft som består i att partiklar drar sig mot en kallare yta
- Brownska rörelser, det vill säga värmerörelser (denna mekanism är effektiv endast för mycket små partiklar och bedöms ha mindre betydelse)

I den turbulenta situation som råder i en panna krävs att partiklar fastnar på en yta för att de skall kvarhållas. Interaktion mellan partiklar och ytor som helt och hållet består av fast fas är i detta sammanhang otillräcklig. Det krävs att det finns vätska på ytan som kan lägga sig just i kontaktytan mellan de fasta ytorna. Genom detta minskas ytan mellan kondenserad fas och gasfas. Det krävs en kraft för att separera ytor som förbundits med vätska på detta sätt.

Det är sådana kapillärkrafter som till exempel håller samman sanden i ett sandslott. När en sådan byggnad torkar i solen förångas vattnet som ligger i kontaktytorna mellan sandkornen och strukturen faller sönder.

Inom geotekniken[57] räknar man med att det effektiva tryck som håller samman en fuktig massa innehållande likstora partiklar ges av formeln

$$\sigma_T = a/d \quad (6)$$

där

σ_T = sammanhållningstrycket

d = partiklarnas diameter

a = en konstant som uppvisar olika värden för olika material

Noga räknat beror den sammanhållande kraften även av mätnadsgraden och når ett maximum vid fuktigt men ej helt vattenmättat material. En närmare beskrivning av dessa effekter återfinns i [58].

Man räknar med att beläggningen på en tubyta bör innehålla minst 20 % smälta för att partiklar som når ytan också skall fastna[54].

Detta villkor innebär att smältegenskaperna hos beläggningen är av avgörande betydelse. Dessa beror av följande faktorer:

- smältegenskaperna hos de ämnen som kondenserar
- smältegenskaperna hos de ämnen som bildas när ämnen fastläggs till följd av katalytiska kemiska reaktioner (i första hand oxidation av svavel från fyrvärt till sexvärt, jämför avsnitt 3.4)
- smältegenskaperna hos ämnena som finns i de partiklar som fastläggs
- synergieffekter mellan de olika typerna av ämnen med avseende på smältegenskaper (dessa effekter beskrivs nedan i avsnitt 6.3)

En hastig blick i tabellerna 3 och 4 samt figurerna 6 - 9 indikerar att det är de mest svårkondenserade ämnena - det vill säga de som kondenserar på de kallaste ytorna, det vill säga tubytorna - som också är de mest lättsmälta, generellt sett. Detta innebär, att - allt annat lika - kondensering av ämnen tenderar att öka andelen smälta medan fastläggning av partiklar tenderar att minska densamma. Eftersom dessutom fastläggning av partiklar ökar med ökad andel smälta blir den sammantagna effekten att en viss balanspunkt nås. För en given andel smälta sker varken en ökning eller en minskning av densamma.

Andelen smälta vid en sådan jämvikt varierar i en eldstad, främst till följd av att olika ytor har olika temperatur, men också på grund av att tillgången till partiklar är olika. Andelen smälta - allt annat lika - är därför lägre och andelen material från partiklar högre på lovartsidan av en tub jämfört med läsidan.

6.3 Smältning och fasbildning

6.3.1 Allmänt

I avsnitt 6.1 har förutsättningarna för fastläggning av askbildande ämnen genom kondensering analyserats. Det framgår vidare av föregående avsnitt att smälteegenskaper och fasbildning i beläggningar är av avgörande betydelse för fastläggning av partiklar. I nästa avsnitt, avsnitt 6.4, kommer betydelsen av fasbildning och smälteegenskaper att diskuteras med avseende på deras betydelse för korrosion med mera.

Generellt sett är det mycket komplicerat att teoretiskt analysera fasbildning och smälteegenskaper i beläggningar. Därför är det nödvändigt att ha tillgång till empiriskt material så som gjorts i många fall i litteraturen och som också görs inom ramen för ett "systeruppdrag"[3], se även avsnitt 1.1.

Det är det verkliga materialets fasbildning och smälteegenskaper som är de som gäller och en mera teoretisk och principiell genomgång som den i föreliggande rapport kan rimligen inte få alls samma precision och exakthet.

Å andra sidan kan analys av föreliggande slag ge en grund för förståelse av sammanhangen och en grund för tolkning av empiriska data. Det är med detta syfte som den fortsatta analysen görs.

Ungefär som man kan förmoda - utgående från beskrivningen i föregående avsnitt - innehåller beläggningarna såväl ämnen som kan förväntas ha kondenserat som sådana som fastlagts i form av partiklar[3].

Det kunde kanske ligga nära till hands att intuitivt tänka sig att en blandning av ämnen har en smältpunkt som uppgår till ett slags viktat medelvärde av dem hos ingående ämnen. Det är emellertid mycket viktigt att hålla i minnet att så inte är fallet. I så komplexa system som det aktuella bildas ett flertal nya faser med intermediär sammansättning och andra smältpunkter vilka oftast, men inte alltid, ligger lägre än ett viktat medelvärde.

Definierade smältpunkter finns det över huvud taget bara för rena faser och för så kallade eutektiska sammansättningar. Generellt sett finns det smältintervall inom vilka, vid ökande temperatur, den fasta fasen gradvis övergår till smälta. Vid eutektiska sammansättningar smälter två eller flera faser samtidigt vid lägre temperatur än den lägsta för de rena ämnena.

Det finns också peritektiska sammansättningar för vilka smältförloppet är annorlunda. Dessa beskrivs ej här eftersom sådana förhållanden inte bedöms vara av någon större betydelse för det allmänna resonemanget i detta avsnitt.

Det skulle föra för långt att i föreliggande rapport ge en fullständig bakgrund beträffande fasanalys. Den intresserade läsaren hänvisas därför i stället till[18].

Slutsatsen är att när flera ämnen är närvarande så erhålls oftast lägre smältpunkter samt smältning och stelning i ett temperaturintervall. De lägsta temperaturerna i ett smältintervall är vanligen ofta väsentligt lägre än smältpunkterna för ingående ämnen. Denna omständighet är av utomordentligt stor betydelse för utvecklingen av beläggningar.

Sammansättningen hos smältan avviker från den hos osmält fast fas. I praktiken är fördelningen av sammansättning starkt avhängigt av historiken, främst under vilka förhållanden (ur vilken sammansättning hos smältan) den fasta fasen utvecklats. Generellt kan dock konstateras att den fasta fasen innehåller högre andel och den smälta fasen mindre andel av högsmältande ämnen.

Detta innebär att för smältandelar kring 20 % (som enligt föregående avsnitt är gränsen för fastläggning av partiklar) så kan man förvänta sig att smältan är kraftigt anrikad med avseende på lågsmältande ämnen, det vill säga de ämnen som fastläggs genom kondensering. Vid studier av fasbildning och smältegenskaper är det därför rimligt att fokusera på dessa typer av ämnen.

6.3.2 Genomgång av fasdiagram

För att konkretisera det som anförts i föregående avsnitt har en genomgång gjorts av relevanta fasdiagram i [26]. Denna referens avser en sammanställning i tolv band i A4 format med en sammantagen tjocklek på ca 40 centimeter. Den innehåller i princip alla fasdiagram - samt data till fasdiagram - som publicerats. I föreliggande avsnitt ges några exempel på observationer som kan göras.

I fasdiagrammen är antalet komponenter som samtidigt kan beskrivas med nödvändighet begränsat till högst tre. I vissa fall kan dock fler redovisas om vissa likheter föreligger. Ett sådant fall är om anjoner och katjoner är gemensamma. Sålunda kan fyra komponenter redovisas i systemet natriumklorid - kaliumklorid - natriumsulfat - kaliumsulfat.

En första observation är att alla smältor inte nödvändigtvis är blandbara. Sålunda förekommer kloridsmältor ibland separata i förhållande till oxidsmältor. Däremot förefaller kloridsmältor och sulfidsmältor vara blandbara utan begränsningar. Även sulfatsmältor och oxidsmältor förefaller vara blandbara i allmänhet.

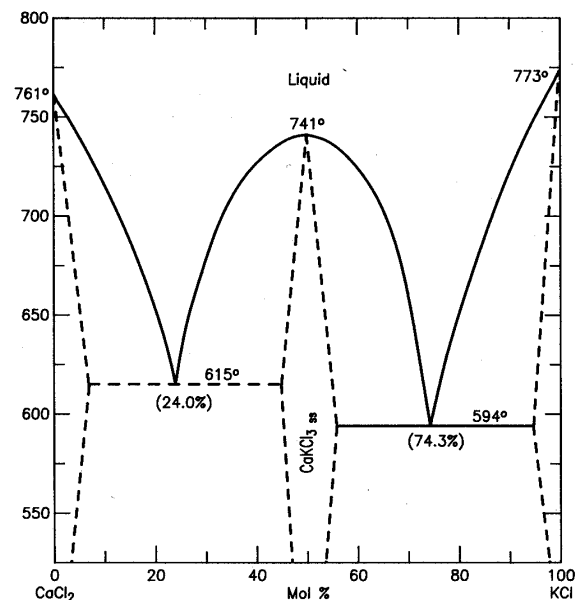
Smältpunkter för ett antal föreningar av intresse redovisas i Tabell 4.

Fasdiagram utan zink och bly redovisas enligt följande:

Kalciumklorid - kaliumklorid	Figur 10
Natriumsulfat - natriumklorid	Figur 11
Kaliumsulfat - kaliumklorid	Figur 12
Kaliumklorid - natriumklorid - kalciumsulfat	Figur 13
Kaliumklorid - natriumklorid - kaliumsulfat - natriumsulfat	Figur 14
Kaliumklorid - kalciumklorid - kaliumsulfat - kalciumsulfat	Figur 15
Kaliumklorid - magnesiumklorid - kaliumsulfat - magnesiumsulfat	Figur 16

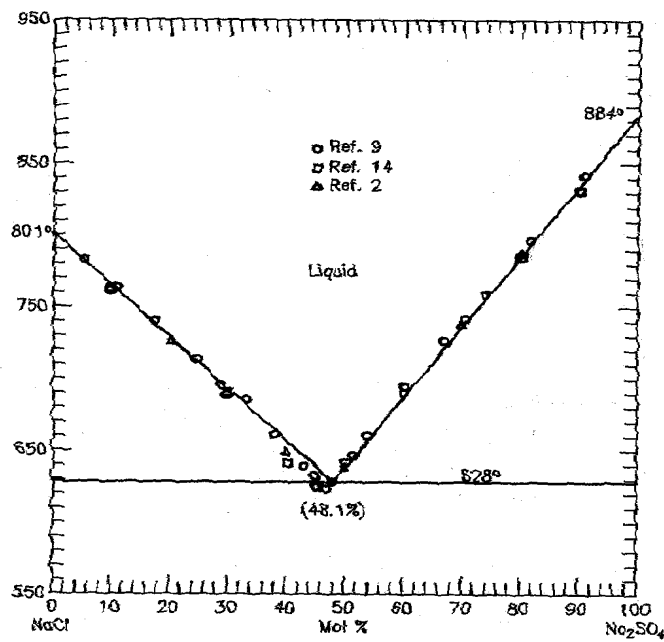
Fasdiagram med zink och bly redovisas enligt följande:

Natriumklorid - zinkklorid	Figur 17
Kaliumklorid - zinkklorid	Figur 18
Zinkklorid - zinksulfat	Figur 19
Natriumklorid - zinkklorid - natriumsulfat - zinksulfat	Figur 20
Kaliumklorid - zinkklorid - kaliumsulfat - zinksulfat	Figur 21
Kaliumsulfat - natriumsulfat - zinksulfat	Figur 22
Blyulfat - kaliumklorid	Figur 23
Natriumklorid - blyklorid	Figur 24
Natriumklorid - zinkklorid - blyklorid	Figur 25
Kaliumklorid - zinkklorid - blyklorid	Figur 26

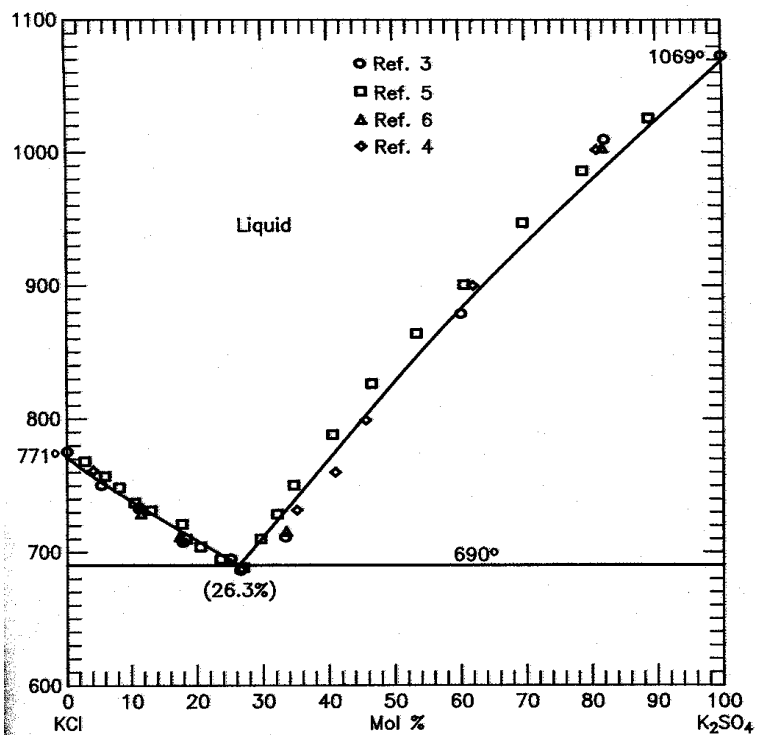


Figur 10. Systemet kalciumklorid - kaliumklorid.

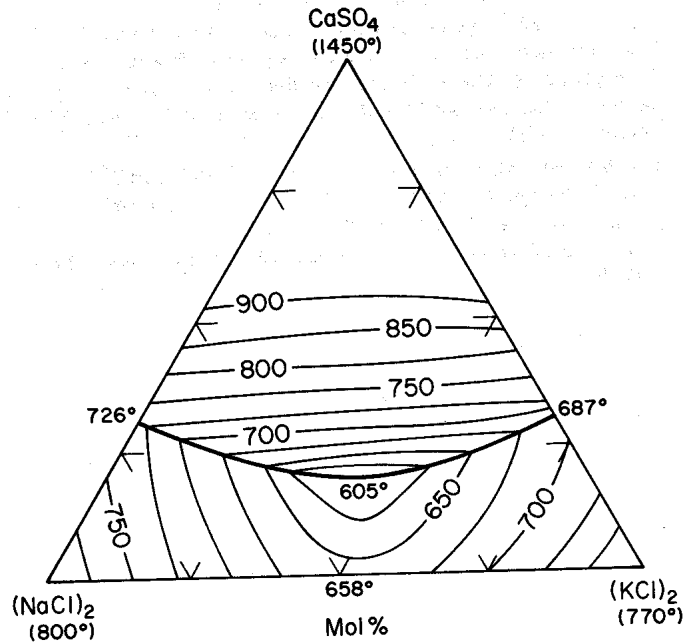
Figure 10. The system calcium chloride - potassium chloride.



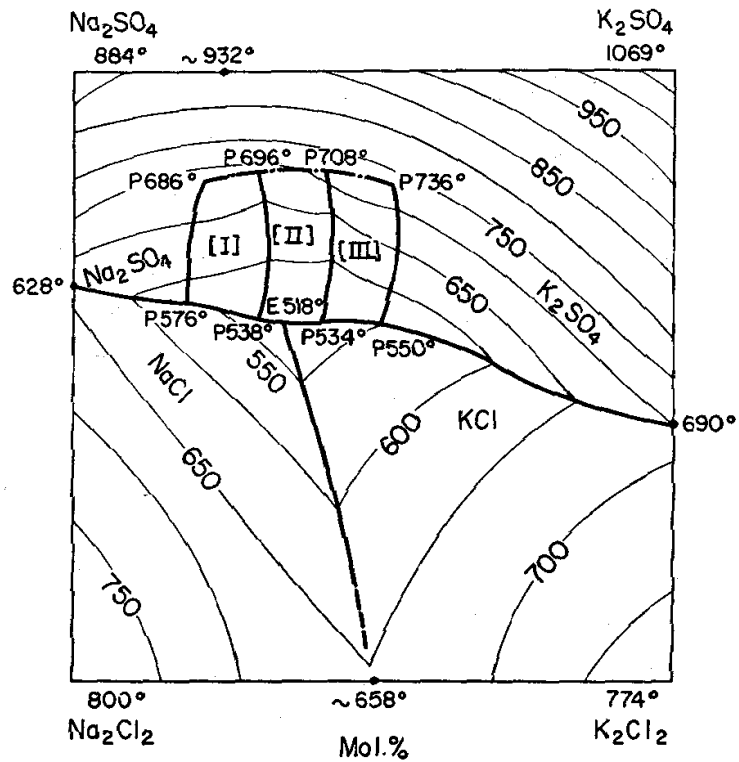
Figur 11. Systemet natriumsulfat - natriumklorid.
Figure 11. The system sodium sulphate – sodium chloride.



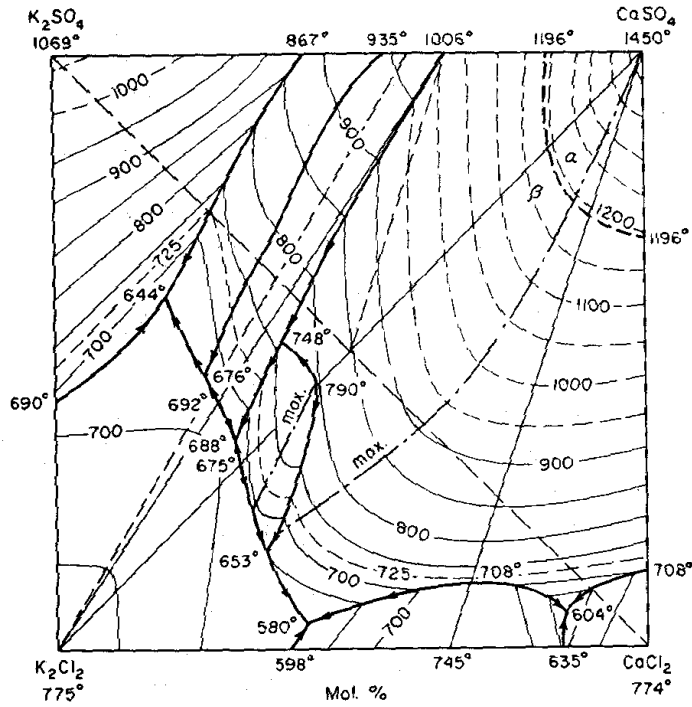
Figur 12. Systemet kaliumsulfat - kaliumklorid.
Figure 12. The system potassium sulphate potassium chloride.



Figur 13. Systemet kaliumklorid - natriumklorid - kalciumsulfat.
 Figure 13. The system potassium chloride – sodium chloride – calcium sulphate.

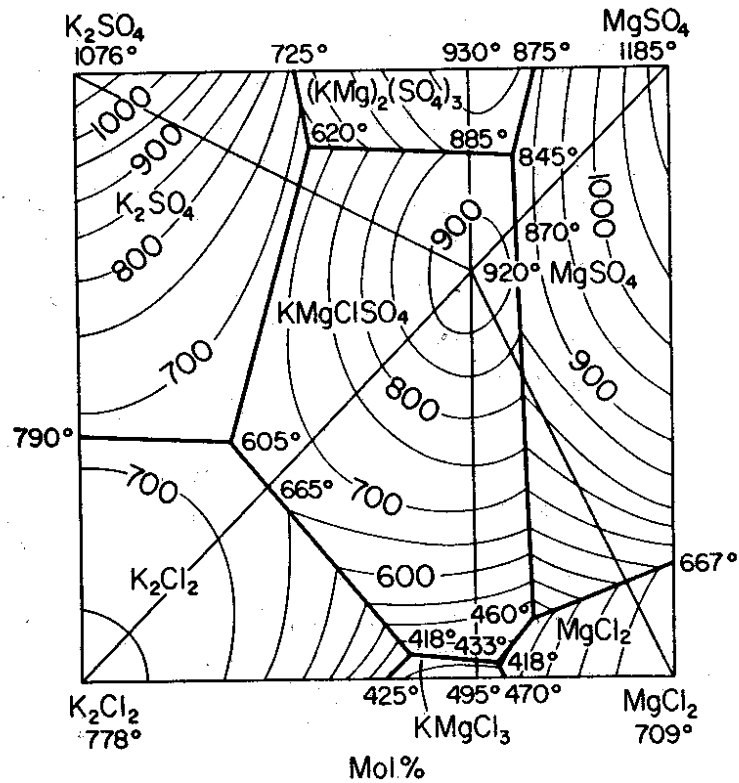


Figur 14. Systemet kaliumklorid - natriumklorid - kaliumsulfat - natriumsulfat.
 Figure 14. The system potassium chloride – sodium chloride – potassium sulphate – sodium sulphate.



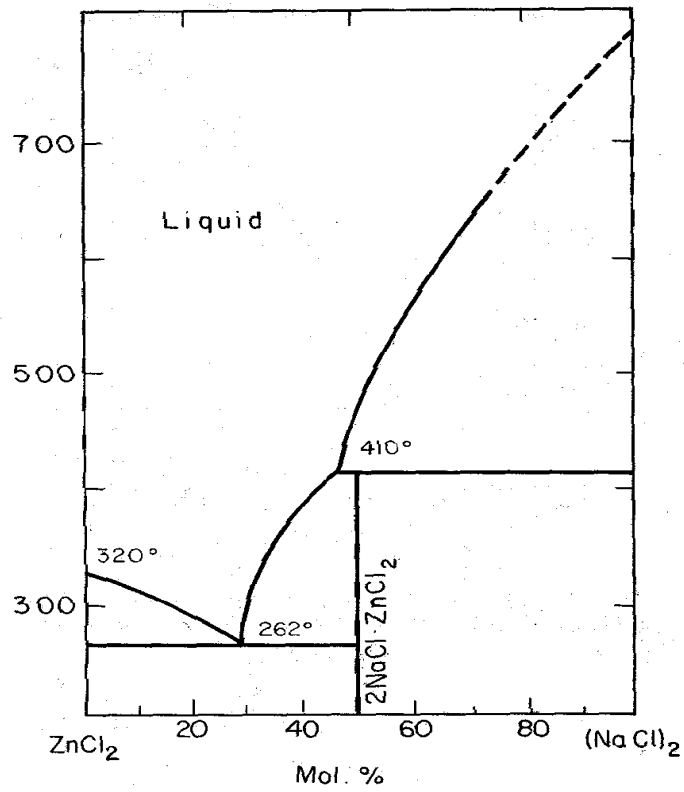
Figur 15. Systemet kaliumklorid - kalciumklorid - kaliumsulfat - kalciumsulfat.

Figure 15. The system potassium chloride – calcium chloride – potassium sulphate – calcium sulphate.

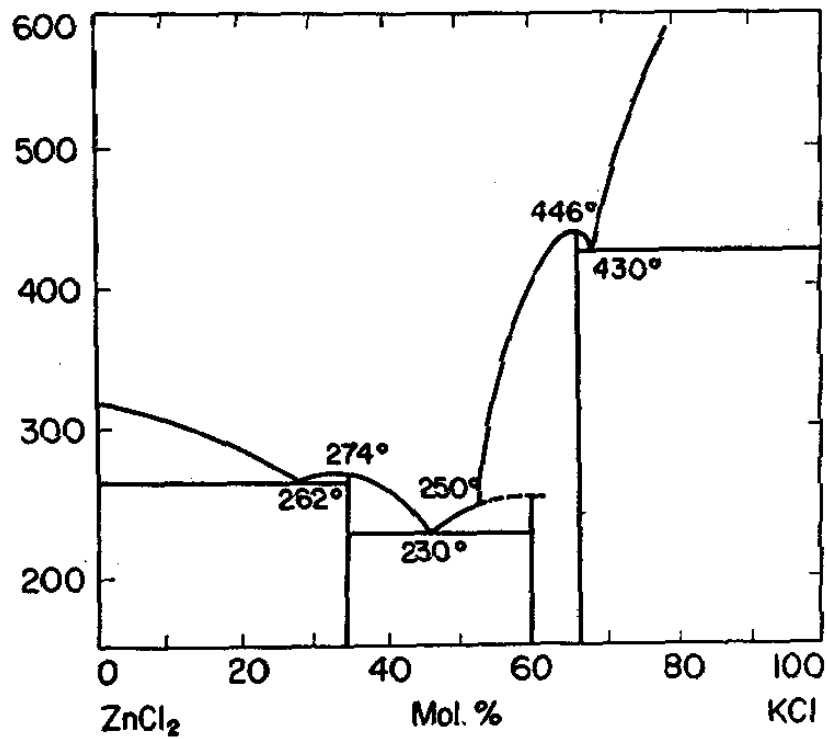


Figur 16. Systemet Kaliumklorid - magnesiumklorid - kaliumsulfat - magnesiumsulfat.

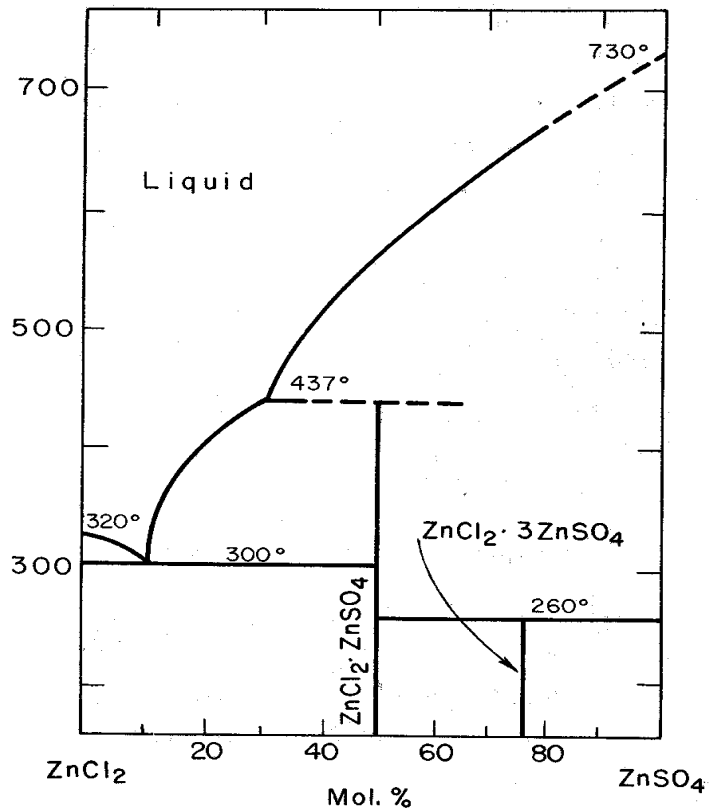
Figure 16. The system potassium chloride – magnesium chloride – potassium sulphate – magnesium sulphate.



Figur 17. Systemet natriumklorid - zinkklorid.
Figure 17. The system sodium chloride – zinc chloride.

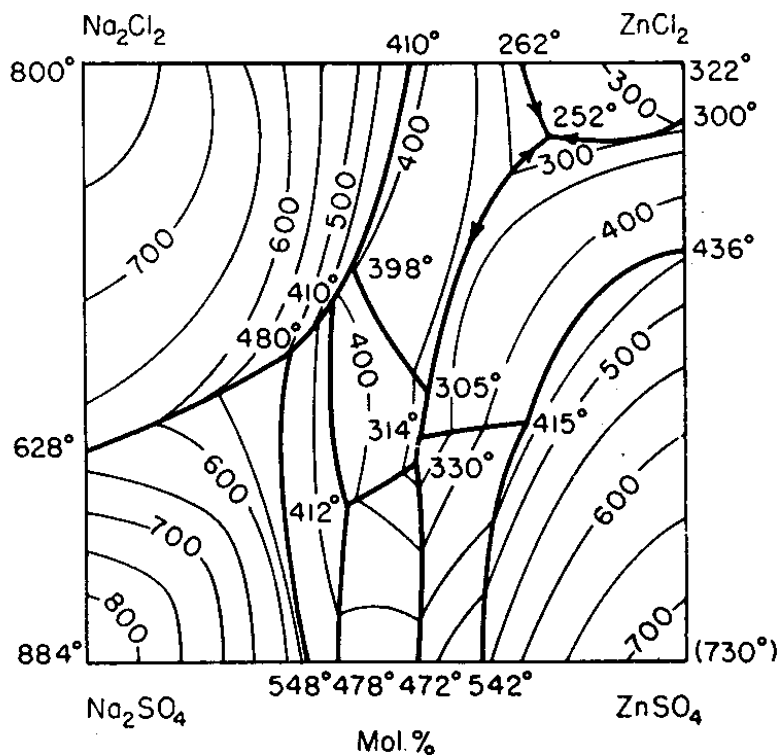


Figur 18. Systemet kaliumklorid - zinkklorid.
Figure 18. The system potassium chloride – zinc chloride.



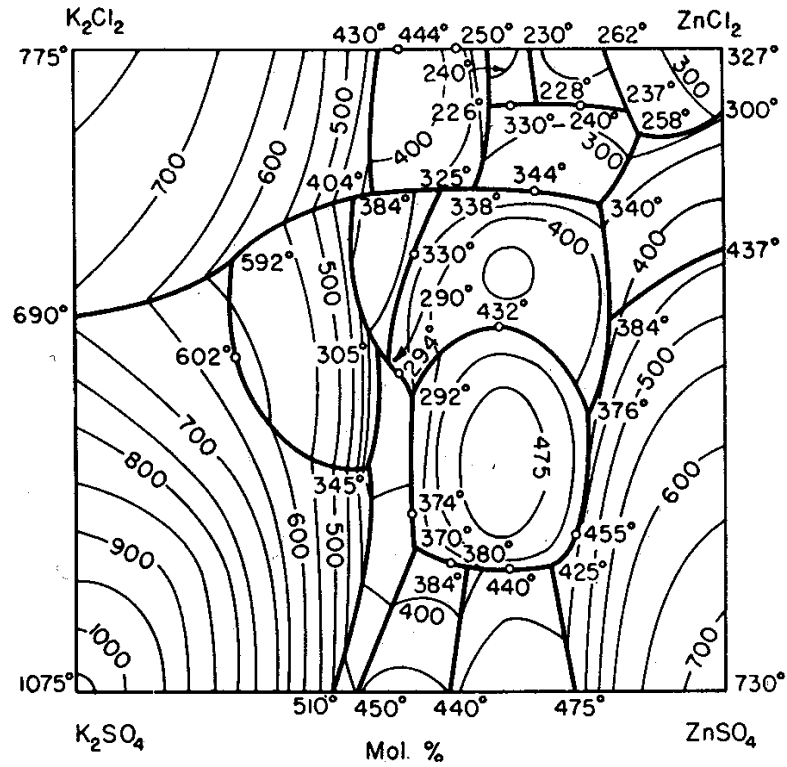
Figur 19. Systemet zinkklorid - zinksulfat.

Figure 19. The system zinc chloride – zinc sulphate.

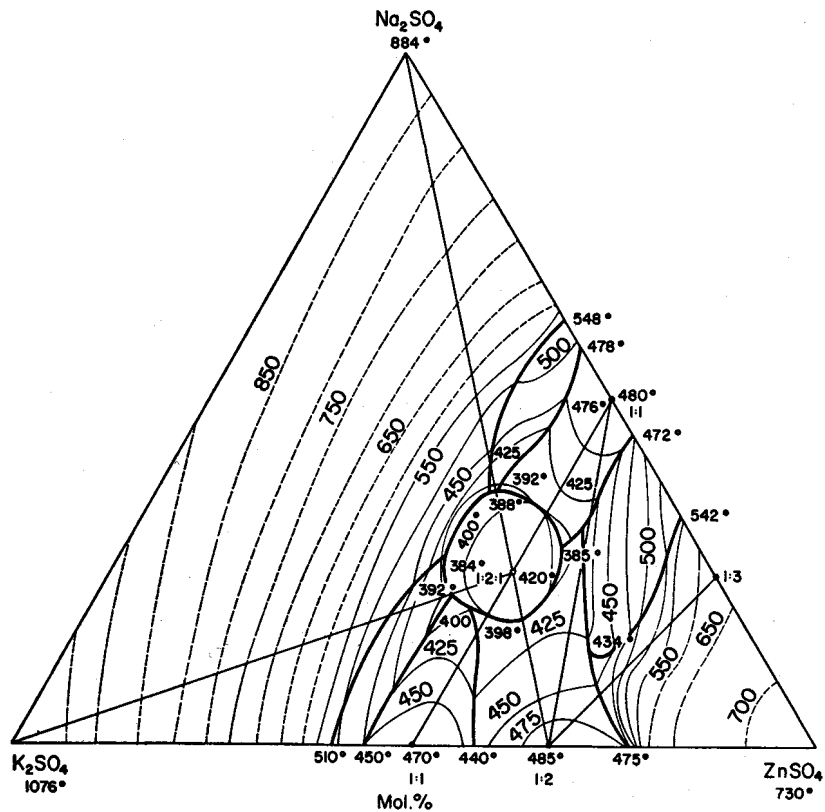


Figur 20. Systemet natriumklorid - zinkklorid - natriumsulfat - zinksulfat.

Figure 20. The system sodium chloride – zinc chloride – sodium sulphate – zinc sulphate.



Figur 21. Systemet kaliumklorid - zinkklorid - kaliumsulfat - zinksulfat.
Figure 21. The system potassium chloride – zinc chloride – potassium sulphate – zinc sulphate.



Figur 22. Systemet kaliumsulfat - natriumsulfat - zinksulfat.
Figure 22. The system potassium sulphate – zinc sulphate – potassium sulphate – zinc sulphate.

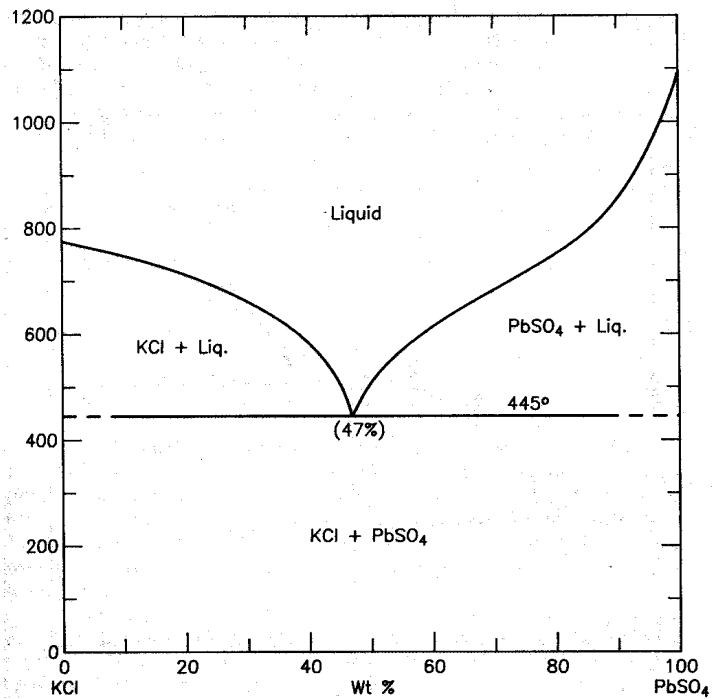


Figure 23. Systemet blyulfat - kaliumklorid.
 Figure 23. The system lead sulphate - potassium chloride.

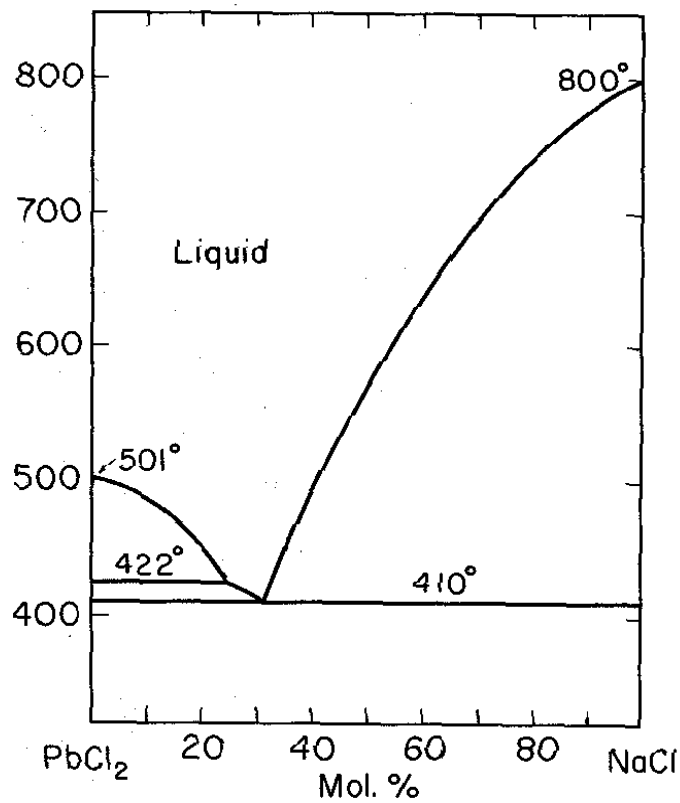
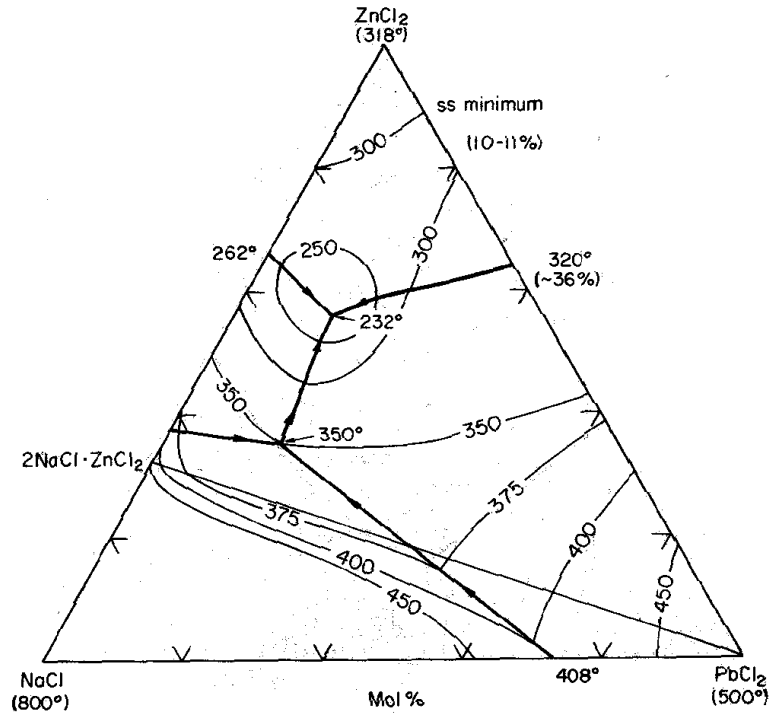
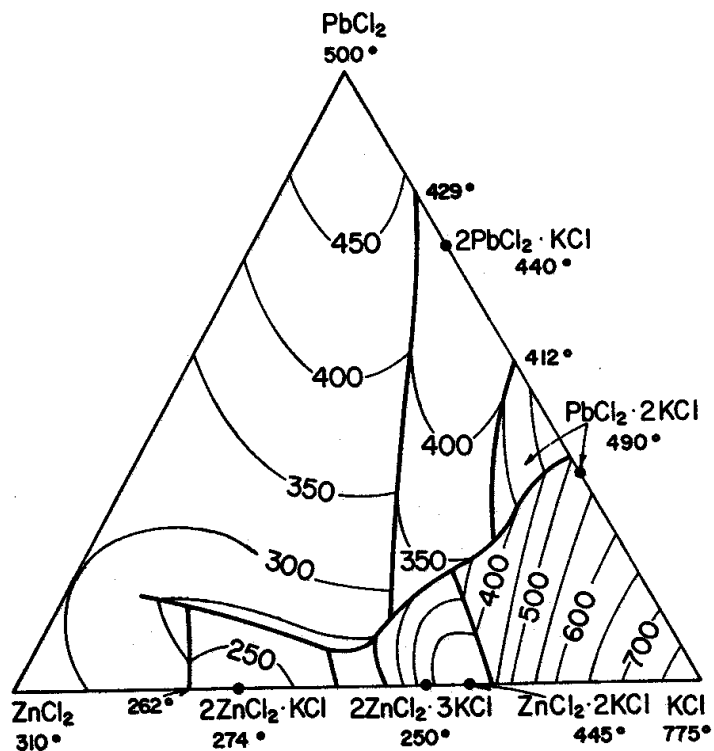


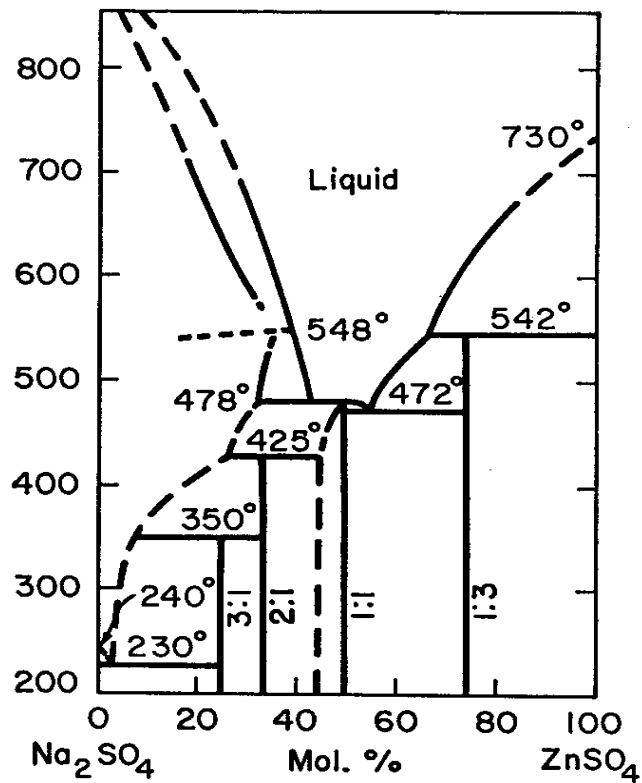
Figure 24. Systemet natriumklorid - blyklorid.
 Figure 24. The system sodium chloride - lead chloride.



Figur 25. Systemet natriumklorid - zinkklorid - blyklorid.
Figure 25. The system sodium chloride – zinc chloride - lead chloride.



Figur 26. Systemet kaliumklorid - zinkklorid - blyklorid.
Figure 26. The system potassium chloride – zinc chloride - lead chloride.



Figur 27. Systemet natriumsulfat - zinksulfat.
Figure 27. The system sodium sulphate – zinc sulphate.

Ur figurerna 10 - 26 kan ytterligare följande slutsatser dras:

- I systemet natrium-kalium-klorid-sulfat är den lägsta smälttemperaturen drygt 500 °C, vilket är betydligt högre än motsvarande för zink och bly, se vidare nedan.
- De lägsta smältpunkterna utan zink och bly, det vill säga i systemet natrium - kalium - magnesiumklorid - sulfat bedöms ligga i intervallet 400 - 500 °C.
- Om klorid utesluts hamnar de lägsta smältpunkterna betydligt högre.
- Samtidig närvaro av sulfat och klorid innebär emellertid i allmänhet inte några större smältpunktshöjningar i förhållande till klorid, under förutsättning av att inte sulfathalten blir minst 4 - 5 gånger högre i smältan än kloridhalten.
- Närvaro av zink skapar förutsättningar för påtagliga ytterligare nedsättningar av lägsta smältpunkter. För systemet kalium - natrium - zink - klorid bedöms de ligga i intervallet 200 - 300 °C.
- Om klorid utesluts bedöms de lägsta smältpunkterna hamna i intervallet 400 - 500 °C.
- Samtidig närvaro av sulfat och klorid ger intermediära lägsta smältpunkter.

- Närvaro av bly skapar förutsättningar för påtagliga ytterligare nedsättningar av lägsta smältpunkter. För systemet kalium - natrium - bly - klorid bedöms de ligga i intervallet 350 - 450 °C.
- Lägsta smältpunkter bör ligga i samma intervall även om smältan innehåller viss mängd sulfat.
- Ytterligare nedsättning av lägsta smältpunkter (d v s under de ovan nämnda 350 - 450 °C) kan uppkomma vid samtidig närvaro av zink och bly, i synnerhet om man jämför med förhållandena utan zink.

Det är uppenbart från diagram 10 - 26 samt från slutsatserna ovan att närvaro av zink och bly kan förväntas ge upphov till en påtaglig sänkning av smälttemperaturen och en ökning av med denna sammanhängande fastläggningen av askpartiklar.

Det går också att se i diagrammen vad som kan tänkas hända när svavel/klorförhållandet ändras, vilket exempelvis sker i samband med svaveldosering. I frånvaro av zink och bly kan lägsta smälttemperaturerna höjas påtagligt om svavel/klorförhållandet i smältan överstiger en faktor på ca 5. I närvaro av zink är denna effekt emellertid inte lika påtaglig eftersom även ren sulfatsmälta i detta fall håller låga lägsta smälttemperaturer kring 400 - 500 °C.

6.4 Reaktioner i smälta samt korrosion

De olika kemiska jämvikter som styr i vilken riktning olika reaktioner skall gå varierar med temperaturen. Därför är det rimligt att anta att det sker kemiska reaktioner mellan fastlagt material och ämnen som finns i gasfasen.

En viktig sådan reaktion har redan redovisats (se avsnitt 3.4), nämligen oxidation av fyrvärt svavel i svaveldioxid till sexvärt, vilken kräver katalys med hjälp av till exempel någon lämplig övergångsmetalloxid. Efter denna oxidation ingår svavel som sulfat. (Reaktionen i fråga äger alltså rum på eller nära ytan av kondenserad fas).

Denna reaktion innebär en ökning av surhetsgraden och en möjlighet till avgivande av saltsyra som i nästa steg kan angripa tubmaterial⁴. Det är också tänkbart att saltsyra absorberas direkt från rökgasen. Detta förutsätter dock sannolikt att halten klorid i bränslet överstiger vad som krävs för att omvandla all alkalimetall till klorid[15].

Vid angrepp med saltsyra på tubmaterial bildas järn(II)klorid som är lättflyktig. När denna kommer i kontakt med syret i rökgasen oxideras järnet till trevärt och bildar oxid, varvid saltsyra frigörs, eventuellt för förnyad attack på tubmaterialet. Den bildade järnoxiden förefaller kunna fungera som katalysator för oxidation av fyrvärt svavel till sexvärt.

⁴ Man kan säga att saltsyra drivs ut med hjälp av svavelsyra, d v s en klorid övergår i saltsyra samtidigt som svavelsyra övergår i sulfat. Se även Gutmann Lindqvists syra-basdefinition i [L]

Den saltsmälta som bildas enligt beskrivningarna i föregående avsnitt (6.2 och 6.3) har en god elektrisk ledningsförmåga, vilket innebär att förutsättningarna för galvanisk korrosion uppfyllts.

Sammantaget innebär ovanstående att det är närvaro av sådan saltsmälta som är orsaken till korrosion på tubmaterialet. Detta konstaterande stöds av uppgifter i litteraturen[22] om att det finns ett nära - eventuellt entydigt - samband mellan närvaro av sådan smälta och korrosion på tubmaterial.

Som närmare redovisas i avsnitten 6.2 och 6.3 medverkar zink och bly - i synergi med klor och i vissa fall svavel - kraftigt till utveckling av smälta och beläggningar.

7 DISKUSSION OCH SLUTSATSER

7.1 Inledning

Användning av returbränsle kan i vissa fall ge upphov till driftsstörningar samt minskad livslängd hos delar av en förbränningsanläggning.

I vissa fall har smälta utvecklats på rostern vilket lett till försämrade flöden av tilluften.

Vidare har bildning av beläggningar på tubmaterial observerats. Beläggningarna har uppkommit vid alla aktuella temperaturer hos tubmaterial, ej endast de högsta. Beläggningarna har givit upphov till sämre kylning, vilket i sin tur har ökat yttemperaturen. I samband med bildning av beläggningarna har observerats en kraftigt ökad korrosion.

Mätningar har visat att beläggningarna innehåller zink och ibland bly samt oftast även klor och svavel.

Utvecklingen av beläggningar på tubmaterial hänger samman med två mekanismer:

- kondensation av ämnen som föreligger i gasfas
- fastläggning av partiklar mot den våta tubytan

7.2 Kondensation

Det är viktigt att konstatera att kondensationen av olika ämnen sker långt under deras kokpunkter. Kondensationen styrs av de halter i vilka dessa ämnen förekommer i rökgasen samt ämnens kondensationsegenskaper. Det går att beräkna vid vilka temperaturer olika ämnen kondenserar om halterna i rökgasen är kända. (De diagram som redovisas i denna rapport kan användas för sådana syften). Några data över halter i rökgaser av beläggningsbildande ämnen har emellertid inte varit tillgängliga, och diskussionen nedan är därför kvalitativ till sin karaktär.

Klor

I frånvaro av zink och bly binds förekommande klor i första hand till kalium och natrium som finns i bränslet. Vid förhöjda klorhalter kan detta även i frånvaro av zink och bly leda till kondensation och viss utveckling av beläggningar, i synnerhet i pannor med höga ångdata och på de tuber som har högst temperatur (se dock nedan i avsnitt 7.7).

Normalt finns natrium och kalium i överskott i förhållande till klor. Vid höga halter PVC (polyvinylklorid) i bränslet, och vid låga askhalter kan det inte uteslutas att överskott av klor uppkommer. I sådana fall kan överskottet bindas till väte och bilda saltsyra som är mycket korrosiv.

Zink och bly binds preferentiellt till klor, även jämfört med kalium och natrium. Dessa klorider kondenserar vid låga temperaturer, särskilt zinkklorid, och kan ge upphov till våta beläggningar vid samtliga yttemperaturer.

Svavel

I förbränningsmiljö förekommer svavel i första hand som svaveldioxid. Vid lägre temperaturer skulle man termodynamiskt sett kunna vänta sig att svaveldioxid skulle oxidera till svaveltrioxid. I gasfas sker detta emellertid i ringa utsträckning på grund av att reaktionen är trög och kräver katalys. Oxider av övergångsmetaller katalyserar reaktionen i fråga varför svaveldioxid övergår till sulfat på tubytor och askpartiklar. På detta sätt sker en fastläggning av även svavel till tubytorna.

Sulfider bedöms inte vara tillräckligt beständiga i förbränningsmiljö för att kunna nå tubytor.

Elementärt zink och bly

Elementärt bly bedöms inte heller tillräckligt beständigt i förbränningsmiljö för att kunna nå tubytor.

Elementärt zink är mycket flyktigt i förbränningsmiljö och kan förekomma i stråk med reducerande betingelser. Det är tänkbart att elementärt zink kan kondensera på tubmaterial, åtminstone under transienta betingelser. Vid de temperaturer som råder på sådana ytor oxideras zink emellertid mycket snabbt till zinkoxid.

7.3 Fastläggning av partiklar

De ämnen som kondenserar enligt beskrivningen i föregående avsnitt (avsnitt 7.2) bildar ibland smälta. När halten smälta ligger över ca 20 % utgår man från att ytan är klabbig och att partiklar som når ytan också fastnar och fastläggs.

Partiklar bedöms nå ytan i första hand genom avlänkning (d v s vid ändrad flödesriktning hos rökgasen avlänkas partiklar mindre än själva gasen).

Fastläggning av partiklar sker preferentiellt på lovartsidan.

7.4 Reaktioner i smälta på tubyta

Det material som kondenserar på tubytor har en kemisk sammansättning som kraftigt avviker från den hos de askbildande ämnena i övrigt. Som framgår av avsnitt 7.2 är sådant material jämförelsevis svårkondenserat och har även låga smälttemperaturer. Smältningen sker successivt i ett visst temperaturintervall.

De partiklar som fastläggs på tubytor har en kemisk sammansättning som mera anknyter till den hos de askbildande ämnena i övrigt.

Fastläggning av partiklar innebär därför en höjning av smälttemperaturerna (smältintervallet förskjuts till högre temperaturer), och en minskning av andelen smält material i en given beläggning vid en given temperatur. (På liknande sätt innebär kondensering av ämnen från gasfas att smältintervallet förskjuts till högre temperatur och att andelen smälta tenderar att öka.)

Det har tidigare nämnts att påväxt av material leder till sämre värmeöverföring och högre temperatur. Den högre temperaturen innebär att andelen smälta blir högre och fastläggningen av partiklar effektivare, vilket leder till högre andel smälta, och så vidare.

Fastläggning av svavel genom oxidation av svaveldioxid till svavel med oxidationstalet (valensen) 6, d v s till sulfat, har härvidlag en särskild betydelse.

I frånvaro av klor, eller vid klor/svavelförhållanden under ca 1/5, ger svavel i form av sulfat upphov till smältor med höga temperaturer. Dessa är erfarenhetsmässigt tillräckligt höga för att i vart fall svårare beläggningsproblem skall kunna undvikas. Därför förekommer det att man doserar svavel alternativt använder blandningar av bränsle som innehåller svavel (till exempel torv eller kol).

Vid klor/svavelförhållande som är väsentligt högre än ca 1/5 uppkommer låga smälttemperaturer. För vissa klor/svavelförhållanden är dessa lägre än för motsvarande ren kloridsmälta.

7.5 Korrosionsaspekter

Den smälta som dominerar (det kan även förekomma oxidsmälta) är saltsmälta med huvudsakligen klorid och sulfat samt kalium, natrium, zink och ibland även bly. Denna har en god elektrisk ledningsförmåga vilket innebär goda förutsättningar för galvanisk korrosion.

Saltsmältan medger vidare diffusion av syre genom smältan så att syre kan nå tubytan och oxidera denna. I frånvaro av saltsmälta finns ett passiverande oxidskikt på tubytan som hindrar indiffusion av syre.

Dessutom kan - trots de höga halterna alkali i askan - smältan vara en så kallad sur smälta (enligt moderna och mera generella syra - bas definitioner krävs inte att det finns vattenlösning närvarande för att man skall kunna tala om sura och basiska smältor). Detta kan bero på att svaveldioxid når ytan och oxideras till sexvärt svavel, varvid det kan sägas få ett svavelsyravärde. Konsekvensen är att saltsyra drivs ut och sulfat bildas. Saltsyran kan sedan reagera med tubmaterial och bilda lättflyktig järn(II)klorid som sedan oxideras till järn(III)oxid varvid saltsyran regenereras.

Det har också redovisats i litteraturen att material på tubytan kan katalysera oxidation av klorid till klor med hjälp av syre. Klor angriper tubmaterial mycket effektivt.

Antagligen skulle korrosionen ha ringa betydelse om man kunde undvika bildning av saltsmälta.

7.6 Reaktioner på rostern

Den viktigaste reaktionen på rostern är sannolikt att material som redan vid matningen av bränslet till pannan har metallisk form smälter. Exempel på sådana material inkluderar aluminium, mässing och bly. Zink förekommer endast undantagsvis i större komponenter i form av ren metall. Vid den höga temperatur som råder på rostern smälter materialet och rinner ner i underliggande delar av ugnskonstruktionen.

Agglomerat med reducerande betingelser kan ibland bildas på rosterytan. I dessa kan innehållet av zink och bly tänkas reduceras till ren metall eller till sulfid. Zink och bly kan förväntas uppträda relativt olika i detta fall.

Zink kan reduceras till metall vilken lätt förflyktigas. Det bedöms därför som osannolikt att zink skulle finnas kvar tillräckligt länge för att sulfid skulle hinna bildas. Högre upp i pannan förväntas gasformig elementär zink snabbt oxideras till zinkoxid.

Bly är lättreducerat och kan tänkas bilda metall, och vid närvaro av svavel även sulfid. Om den senare skulle förflyktigas kan man förvänta sig att den snabbt oxiderar till blyoxid högre upp i pannan. Eventuellt förekommande bly sulfid på rostern förutses inte ge upphov till några särskilda problem (detta scenario bedöms inte heller som särskilt troligt). Bly som reducerats till metallisk form kan i princip ge upphov till samma sorts problem som blymetall som kommit in med bränslet. Det bedöms emellertid som osannolikt att så stora mängder reducerbart bly skulle införas i en sådan koncentration att några påtagliga mängder smält metall skulle kunna bildas.

7.7 Vissa slutsatser

Det finns en mycket stark synergi mellan å ena sidan klor och å andra sidan zink och bly. I frånvaro av klor blir halterna zink och bly i gasfas låga - eller i vart fall mycket lägre - liksom andelen smälta i eventuella beläggningar. En viktig slutsats är därför att om möjligt undvika samtidiga höga halter av klor samt zink och bly.

Utgående från det bakgrundsmaterial som redovisas i denna rapport går det att analysera betydelsen av halten klor i förhållande till halten zink och bly i rökgasen. Om exempelvis tillgången till klor svarar stökiometriskt mot den för zink kan man anta att mycket lättflyktig zinkklorid bildas, men kanske

inte så mycket av andra föreningar med mera måttlig flyktighet. I ett sådant fall kan man tänka sig att kondenseringen av klorid sker på de tubytor som har den allra lägsta temperaturen, men att övriga varmare delar av pannan skonas.

I praktiken bedöms detta emellertid inte kunna observeras så lätt. Klor och zink följs inte åt i bränslet eftersom zink finns huvudsakligen i målarfärg och klor i PVC. Det finns därför goda skäl att anta att de relativa halterna varierar kraftigt över tiden, och att flyktiga föreningar med olika kondenseringsegenskaper bildas vid olika tillfällen. Nettoeffekten blir sannolikt att beläggning uppkommer på en stor andel av tuberna. Det ovan angivna exemplet illustrerar emellertid varför man kan få problem även på förhållandevis kalla ytor.

En annan viktig slutsats gäller synergieffekterna i smältan på tubytorna. I frånvaro av zink och bly men i närvaro av klor, svavel (sulfat), natrium och kalium krävs över 500 °C för att smälta över huvud taget skall kunna bildas. Även om material skulle kondensera på tubytan så skulle detta i de flesta fall föreligga i fast fas. Förutsättningar för fastläggning av partikulärt material skulle (i princip) saknas och beläggningen skulle inte ha tillnärmelsevis de korrosiva egenskaper som en elektriskt ledande saltsmälta har.

I närvaro av zink och bly bildas kloridsmälta på tubytorna. Kondensering av salter av natrium och kalium kan sedan ske till smälta. Här innebär synergieffekterna att högsta smältpunkten (och i ännu högre grad de lägsta) vanligen hamnar lägre än vad en ren interpolation skulle ge vid handen. I vissa fall erhålls smälttemperaturer som ligger lägre än för zink- eller blyklorid.

Detta innebär att det inte bara är salter av zink och bly som ger upphov till smälta utan - till följd av synergieffekter - även salter av natrium och kalium.

Den på detta sätt uppkomna smältan bidrar sedan vidare till fastläggning av partikulärt material samt till fasthållning av partiklar till tubytan med hjälp av ytspänningseffekter.

Det förtjänar för övrigt också att påpeka att zink som förångats till följd av reduktion kan ge upphov till vissa sjukdomssymptom och är därför av intresse ur arbetshygienisk synpunkt.

7.8 Rekommendationer och tänkbara insatser

Som närmare framgår av de inledande avsnitten i denna rapport (se avsnitt 2.2) är syftet att med hjälp av informationssökning samt analys av tillgängliga uppgifter söka utveckla hypoteser över orsaker till driftproblem som uppkommer i samband med förekomst av zink och bly i bränslet. Rapporten gör således inte anspråk på att redovisa lösningar som direkt kan

appliceras och som garanterat ger bot mot eventuella problem. I stället ges förklaringsmodeller och idéer med vars hjälp olika ansatser kan prövas och där konkreta resultat från exempelvis försök i anläggningar i ett senare steg förhoppningsvis kan leda till beprövade metoder för motåtgärder.

För att ge avnämarna till denna rapport ett stöd i detta arbete redovisas nedan uppslag till insatser vilka kan motiveras utgående från de resultat som redovisats ovan.

Försök eller åtgärder i pannor

- Innan försök påbörjas övervägs om förbränningen har en sådan optimering och stabilitet att försök tydligt kan tolkas och bedömas vara relevanta (exempelvis kan metalliskt zink bildas och ge upphov till tolkningssvårigheter i samband med reducerande betingelser i delar av en panna).
- Säkerställande av att mängden klor alltid understiger (stökiometriskt) den för natrium och kalium med stor marginal genom lämplig monitorering eller uppföljning. Vid behov doseras med till exempel natriumkarbonat.
- Kupongförsök med analys av beläggningshastigheter i kombination med analyser av halterna zink, bly och klor i askan med syfte att testa om hypotesen ovan om synergi mellan klor och zink samt bly håller i praktiken.
- Försök med bränsle med låg klorhalt med med zink och/eller bly kombinerat med försök med bränsle med hög klorhalt men med låga halter zink och bly. Utvärdering exempelvis mot kylda kuponger i pannan. Återigen görs försöket med syfte att testa om hypotesen ovan om synergi mellan klor och zink samt bly håller i praktiken.
- Försök med svaveldosering (rent svavel eller svavelhaltigt bränsle). Mängden svavel bör överstiga mängden klor med minst en faktor fem. Det bör emellertid beaktas att potentialen för framgång med detta kan bedömas vara lägre om bränslet innehåller zink och bly jämfört med om det är fritt från dessa ämnen.
- Försök med regelbunden rengörning under driftsäsong. Högtryckstvätt?
- Finns samband med ångdata, och kan zinkinnehållande bränsle med fördel eldas under tider då elproduktion är av förhållandevis mindre intresse? Lägre ångdata kan innebära lägre temperatur på tuberna och sämre förutsättningar för bildning av smälta och därmed också sämre möjligheter för beläggningar att växa.
- Betydelsen av metallisering av tubmaterialet.
- Tillsats av partiklar som katalyserar oxidation av svaveldioxid (till exempel järnoxid). Det kan eventuellt vara gynnsamt om svavel oxideras på sådana partiklar i stället för på tubtor.

Andra undersökningar

- Komplettering av föreliggande studie med genomgång av betydelsen av svavel och klor samt natrium och kalium
- Undersökningar av betydelsen av andra relevanta ämnen än zink och bly
- Studie av alternativa tubmaterial
- Studier av alternativ strategi med tubmaterial som "förbrukningsvara"
- Mätningar av termiska data för smältor med relevant sammansättning (till exempel DTA = differential termal analysis eller DSC = differential scanning calorimeter). Resultat i form av smältintervall som funktion av sammansättning samt bedömning av vid vilken temperatur halten smälta är 20 %.
- Genomgång av driftdata, beläggningsdata och askdata för en panna över till exempel en eldningssäsong utgående från resultaten i denna rapport
- Bestämning av vilka faser som ingår i beläggningsarna (röntgendiffraktion) samt inventering av dessas smältpunkter

8 REFERENSER

- 1 Harnevie H och Olvstam M L. *Regelverk för eldning av förnyelsebart återvinningsbränsle och avfall*. Ramprojektet träbaserade kretsloppsbränslen.. Värmeforsk. Under utarbetande.
- 2 Jermer J och Ekvall A. Inventeringar av föroreningar i returträ. Ramprojektet träbaserade kretsloppsbränslen.. Värmeforsk. Under utarbetande.
- 3 Christer Andersson. Orsaker till askrelaterade driftproblem vid eldning av träbaserade kretsloppsbränslen. Ramprojektet träbaserade kretsloppsbränslen.. Värmeforsk. Under utarbetande..
- 4 Andersson C och Tullin C. *Förbränning av returflis, kvalitetssäkring och drifterfarenheter*. Under tryckning.
- 5 Sammanfattningsrapporten. Ramprojektet träbaserade kretsloppsbränslen. Värmeforsk.
- 6 Nilsson C och Steenari B-M. *Karaktärisering och behandling av träaska. Askåterföring till skogsmark*. Närings- och teknikutvecklingsverket, R 1996:15.
- 7 Steenari B-B och Lindqvist O. *Bioaskors innehåll och härdningsegenskaper*. Oorganisk kemi CTH/GU Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg 1994.
- 8 Nordin A och Levén P. *Askrelaterade driftsproblem i biobränsleeldade anläggningar. Sammanställning av svenska driftserfarenheter och internationellt forskningsarbete*. Värmeforsk, Miljö- och förbränningsteknik 607, 1997.
- 9 Bjurström H och Sjöblom R. *Behandling av aska från biobränslen för spridning på skogsmark - etapp 1*. Värmeforsk, Miljöteknik 605, 1997.
- 10 Bjurström H. *Jämförelse mellan olika metoder att behandla bioaska som skall återföras*. Värmeforsk, Miljö- och förbränningsteknik 669, 1999.
- 11 Tegnér L, Widegreen-Dafgård K och Ståhl K. *Beräkning av kemisk stabilitet hos biobränsleaskor*. Närings- och teknikutvecklingsverket, R 1997:44.
- 12 Fällman A-M. *Characterisation of residues; Release of contaminants from slag and ashes*. Swedish Environmental Protection Agency, AFR-REPORT 86, 1995.

- 13 Burvall J, Hedman B och Landström S. *Ståndortens inverkan på bränslekvalitet hos stråbränslen*. Vattenfall Utveckling 1997/9. ISSN 1100-5130.
- 14 Frandsen F J et al. *Characterization of ashes from biofuels*. Energiministeriets Forskningsutvalg for produktion og fordeling af el og varme, Danmark, EFP-95 J.nr. 1323/95-0007, 1998. ISBN 87-7782-000-2.
- 15 Nordin A. *On the chemistry of combustion and gasification of biomass fuels, peat and waste; environmental aspects*. Dissertation (FD) Umeaa University 0-236 (1993). ISBN 91-7174-805-9.
- 16 Weast R C et al. *Handbook of Chemistry and Physics*, 48th edition. The Chemical Rubber Company, 18901 Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio, 44128, 1967.
- 17 Knacke O, et al, *Thermodynamic properties of inorganic substances*. Second edition 1991. Springer Verlag, London. ISBN 3-540-54014-8.
- 18 Alberty R A. *Physical Chemistry, seventh edition*. John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- 19 Haartmann S och Lundqvist J. *Fördelning av spårämnen mellan olika askfraktioner från förbränning av trädbränslen*. Energimyndigheten, ER 8:1998.
- 20 Göran Görtz. *Spårämnenas fördelning i förgasningsprocesser*. Värmeforsk, rapport nummer 482, 1993.
- 21 Johansson S G et al. *Askans partikelfraktionsfördelning och metallernas beteende vid eldning av salix i CFB-panna*. Ramprogram askåterföring. ER 20:1999, Energimyndigheten.
- 22 Spiegel M. *Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants*. Materials and corrosion 50, 373-393, 1999.
- 23 Hägg G. *Allmän och oorganisk kemi*. Almqvist & Wiksell, Stockholm 1966.
- 24 Wells A F. *Structural inorganic chemistry*, third edition. Oxford at the Clarendon press, 1967.
- 25 Porterfield W W. *Inorganic chemistry, a unified approach*. Academic Press Inc, London, 1998, ISBN 0-12-562980-X.

- 26 McHale A E and Roth R S, general editors. Phase equilibrium diagrams, Volume XII, 1966, (also volumes I-XI). The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, Ohio 43081, USA. ISBN 1-57498-014-9 (for volume XII which is the most recent one at present).
- 27 Henderson P. *Inorganic geochemistry*. Pergamon press, Oxford 1986. ISBN 0-08020448-1.
- 28 Yang Y och Jokilaakso A. *Thermodynamic analysis of dust sulphatation reactions*. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy, TKK-MK-27, Espoo 1997, Finland. ISBN 951-22-2850-0.
- 29 Cotton F A et al. *Advanced Inorganic chemistry*. John Wiley & Sons Inc, Chichester, 1999. ISBN 0-471-19957-5.
- 30 Silberberg. *Chemistry, the molecular nature of matter and change*. McGraw Hill, 2nd edition London 2000. ISBN 0-697-39597-9.
- 31 Hocking M B. *Chemical technology and pollution control*. Academic Press, London, 1998. ISBN 0-12-350810-X.
- 32 Elvers B and Hawkins S, editors. *Zinc*. Ullman's encyclopedia of chemical technology, 5th revised edition, volume A28, VCH Publishers. ISBN 3-527-20128-9.
- 33 Howe-Grant M, editor. *Zinc and zinc alloys*. Encyclopedia of chemical technology, 4th edition, Volume 25, John Wiley & sons.
- 34 *Zinc*. Patty's industrial hygiene and toxicology. 3rd revised edition.
- 35 *Zinc*. University Park Press, Baltimore, 1979.
- 36 Brown H E. *Zinc oxide, Properties and applications*. International lead zinc research organization Inc, New York, 1976.
- 37 Murphy J. *Intoxication following ingestion of elemental zinc*. JAMA, June 22, 1970, Vol 212, No 12.
- 38 Yamamoto Y S et al, editors. *Catalysis and catalysts*. Ullman's encyclopedia of chemical technology, 5th completely revised edition, volume A5, VCH Publishers. ISBN 0-89573-155-X.
- 39 Gerhartz W et al, editors. *Coal liquefaction*. Ullman's encyclopedia of chemical technology, 5th completely revised edition, volume A 7, VCH Publishers. ISBN 3-527-20107-6.

- 40 Howe-Grant M, editor. *Lead compounds*. Encyclopedia of chemical technology, 4th edition, Volume 15, John Wiley & sons.
- 41 Elvers B et al, editors. *Lead*. Ullman's encyclopedia of chemical technology, 5th completely revised edition, volume A15, VCH Publishers. ISBN 3-527-20115-7.
- 42 Kallner P och Zintl F. *Orsaker till påslag på värmeöverföringsytor vid trädbränsleeldning och additiv för att minska problemen*. Värmeforsk, Omvandlingsteknik 611, 1997.
- 43 Martel C, Rentz O. *Analyse der Schwermetallströme in Steinkohlefeuerungen - Einfluss des Kohlesorte und Lastzustandes*. VGB Technischen Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber E.V., VGB.YW311, 1998.
- 44 Moberg P-O, Westermark M och Noläng B. *Spårelementens vandring vid rökgasavsvavling*. Kol Hälsa Miljö, Teknisk rapport 28, 1982. ISBN-91-7186-113-0.
- 45 Frandsen F. Dam-Johansen K och Rasmussen P. *Trace elements from combustion and gasification of coal - an equilibrium approach*. Prog. Energy Combust. Sci. Volume 20 pp 115-138, 1994.
- 46 Kawahara Y, et al. *Evaluation of new corrosion-resistant superheating tubing in high-efficiency waste-to-energy plants*. Corrosion, July 1998.
- 47 Krause H H. *High temperature corrosion problems in waste incineration systems*. Journal of materials for energy systems, volume 7, no 4, March 1986.
- 48 Kwahara Y and Kira M. *Corrosion prevention of waterwall tube by field metal spraying in municipal waste incineration plants*. Corrosion, Volume 53, No 3, 1997.
- 49 Nakagawa K and Isozaki T. *Fireside corrosion in reducing waste incineration environments*. National association of corrosion engineers, Corrosion 94, the annual conference and corrosion show, Paper no 177.
- 50 Trouvé G, Kauffmann A and Delfosse L. *Comparative thermodynamic and experimental study of some heavy metal behaviours during automotive shredder residues incineration*. Waste Management 18 (1998) 301-307.
- 51 Barth E och Heinz H. *Primary measures to reduce corrosion and fouling through regular addition of flue gas additives at the AVA GmbH in Augsburg*. VGB Power Tech 11/98.

- 52 Lind T et al. *Volatilisation of the heavy metals during circulating fluidized bed combustion of forest residue*. Environmental science and technology 1999, Volume 33, No 3, pp 496-502.
- 53 Gotthjælp K et al. *High temperature corrosion in biomass incineration plants*. Energiministeriets Forskningsutvalg for produktion og fordeling af el og varme, Danmark, EFP-95 J.nr. 1323/95-0008, 1998. ISBN 87-550-2305-3.
- 54 Bruno F. *Korrosion hos överhettare i sodapannor, en översikt och diskussion*. Värmeforsk, Material- och kemiteknik 602, 1997.
- 55 Kjörk A. *Beräkning av materialtemperatur i ångpannors överhettardel*. Värmeforsk, Materialteknik 629.
- 56 Hjalmarsson L och Kjörk A. *Korrosion i överhettare vid biobränsleeldning*. Värmeforsk, Materialteknik 623.
- 57 Mitchell J K. *Fundamentals of soil behaviour, 2nd edition*. John Wiley & Sons, Inc. Chichester, 1993. ISBN 0-471-85640-1.
- 58 Pietsch W. *Size enlargement by agglomeration*. John Wiley & Sons, Chichester, 1991. ISBN 0 471 92 991 3.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrierna
- Övrig Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Energimyndighet.

VÄRMEFORSK Service AB

101 53 Stockholm

Tel 08-677 25 80 • Fax 08-677 25 35

<http://www.varmeforsk.se>