

# Deponering av zink i beläggningar på panntuber – en termodynamisk studie

Bengt Noläng och Rolf Sjöblom





**Deponering av zink i beläggningar på  
panntuber - en termodynamisk studie**

**Deposition of zinc on deposits on tubes in  
combustion systems - a thermodynamic  
study**

**Bengt Noläng**

**Rolf Sjöblom**

F4-344



## Förord

Detta arbete kan ses som ett tillägg till etapp 2 av Värmeforsks *Ramprojekt Returträflis* [Värmeforskrapport nummer 820, maj 2003] i vilket konstaterades att förhöjda halter av zink och klor i bränslet är en av huvudorsakerna till att skadliga beläggningar bildas i pannor. Denna slutsats stöddes emellertid inte av vad som visats i de termodynamiska beräkningar som utfördes i etapp 2.

I denna rapport har nya beräkningar utförts med mera fullständiga data och resultatet är att slutsatserna från etapp 2 nu stöds fullt ut även av termodynamiska beräkningar.

Arbetet har utförts av Bengt Noläng, BeN Systems och Rolf Sjöblom, Tekedo AB. Bengt är till vardags verksam vid Institutionen för Materialkemi vid Uppsala Universitet.

Projektet har stötts av en referensgrupp bestående av Sören Hansson vid Carl Bro Energikonsult AB i Malmö. Denne har gett ett gott stöd i planering och utförande av arbetet samt lämnat värdefulla kommentarer och påpekanden inför slutförandet av rapporteringen. För detta framför författarna sitt varma tack.

Rolf Sjöblom  
Tekedo AB



## Abstrakt

I denna rapport visas med hjälp av termodynamisk modellering att zinkklorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) kan deponeras i beläggningar vid låga temperaturer i pannanläggningar.

Genom att intermediära faser i systemet  $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2$  inkluderats i beräkningarna har upp till 200 °C högre kondensationstemperaturer erhållits jämfört med vad som tidigare rapporterats inom ramen för *Värmeforsks Ramprojekt returträflis, etapp 2* [Värmeforskrapport nummer 820, maj 2003].





## Sammanfattning

I samband med eldning med returträbränslen erhålls inte sällan kraftigt förhöjd korrosion med driftsavbrott och ökade underhållskostnader som följd. Värmeforsk har därför låtit utföra ramprojektet *Returträflis* vilket utförts i två etapper. Samtliga resultat, utom de från termodynamiska beräkningar, stöder slutsatsen att förhöjda halter av zink och klor är en av de viktigaste orsakerna till bildning av skadliga beläggningar.

Systemet zinkklorid – kaliumklorid innehåller intermediära faser varav  $K_2ZnCl_4$  har en betydligt högre smältpunkt än ren zinkklorid. Detta förhållande ger anledning att misstänka att det kan föreligga synergieffekter mellan kalium och zink och att kondensation från gasfas därför kan tänkas ske vid högre temperatur än som tidigare rapporterats. Syftet med det arbete vars resultat redovisas i denna rapport är att undersöka riktigheten i denna hypotes med hjälp av termodynamiska beräkningar.

Inför beräkningarna har bildningsenergin för den intermediära fasen  $K_2ZnCl_4$  modellerats med användande av resultat från elektrokemiska mätningar i saltsmälta.

Termodynamiska beräkningar har utförts med programvara som utvecklats av BeN Systems, vilken också har en egen databas. Beräkningarna har alltså utförts på ett oberoende sätt i förhållande till dem som utförts tidigare. Därför har kontrollberäkningar utförts med användande av samma ingångsparametrar som i den tidigare rapporterade studien, varvid i det närmaste identiska resultat erhållits.

Termodynamiska beräkningar har därefter utförts med beaktande av den intermediära fasen  $K_2ZnCl_4$ . Resultaten visar att effekten av denna fas svarar mot en höjning av kondensationstemperaturen för zinkklorid med mer än 200°C. En förutsättning för att fasen i fråga skall bildas är att mängden tillgängligt klor överstiger den för kalium. Liknande effekter kan förväntas förekomma även för andra klorider än kaliumklorid.

Effekten av kondensation av klorider med låg smältpunkt kan motverkas vid närvaro av svavel under förutsättning av att miljön är oxiderande. Då är nämligen sulfater stabilare än klorider.

Slutsatsen av denna studie är således att förekomst av zink och klor kan bidra till bildandet av beläggningar med låg smältpunkt i pannor. Därmed stöder nu även termodynamiska beräkningar den generella slutsatsen i Ramprojekt *Returträflis*, etapp två, om den potentiella skadligheten av dessa element.



## Summary

The use of recovered wood based fuels sometimes leads to a substantial increase in the rate of corrosion with outages and increase in maintenance costs as a consequence. Therefore, Värmeforsk has financed two framework programmes on recovered wood based fuels. All results, except those from thermodynamical calculations, support the conclusion that enhanced levels of zinc and chlorine is one of the most important reasons for the development of harmful deposits.

The system zinc chloride – potassium chloride contains several intermediate phases, out of which  $K_2ZnCl_4$  has a considerably higher melting point compared to pure zinc chloride. This provides ground for the suspicion that there may be synergetic effects between potassium and zinc and that condensation from the gas phase therefore might take place at a temperature which is higher than that which has been reported earlier. The purpose of the present study is to investigate the correctness of this hypothesis by means of thermodynamical calculations.

As a first step, the energy of the intermediate phase  $K_2ZnCl_4$  was modelled utilizing results from electrochemical measurements in salt melt.

The thermodynamical calculations were conducted using software which had been developed by BeN Systems including a dedicated database. Thus, all calculations have been carried out independently of those performed previously.

In order to ensure full comparability, some calculations were carried out using the same input parameters as used previously and the results were essentially identical.

After this, thermodynamical calculations were carried out using a database which included the intermediate phase  $K_2ZnCl_4$ . The results show that the influence of this phase corresponds to an increase in condensation temperature for zinc chloride with more than 200°C. A prerequisite for the formation of this phase is that the amount of available chlorine exceeds that of potassium. Similar effects can be expected also for chlorides other than potassium chloride.

The effect of condensation of chlorides with a low melting point may be counteracted by presence of sulphur provided that the conditions are oxidizing. In such a case sulphates are more stable than chlorides.

Thus, the conclusion of this study is that presence of zinc and chlorine can contribute to the development of deposits with low melting point in boilers. This means that thermodynamical calculations now also support the general conclusions from Värmeforsk's framework programmes on recovered wood based fuels that these elements are potentially harmful.



---

## Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>BAKGRUND .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>SYFTE OCH MÅLSÄTTNING.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>TERMODYNAMISKA BERÄKNINGAR .....</b>	<b>7</b>
3.1	BERÄKNINGSFÖRUTSÄTTNINGAR.....	7
3.2	ANTAGNA PANNMILJÖER.....	11
3.3	JÄMFÖRBARHET MED TIDIGARE BERÄKNINGAR .....	12
3.4	NYA BERÄKNINGAR.....	15
<b>4</b>	<b>DISKUSSION OCH SLUTSATSER.....</b>	<b>21</b>
4.1	JÄMFÖRELSER MELLAN BERÄKNINGARNA.....	21
4.2	KONKURRENS OCH SYNERGIER MELLAN KALIUM OCH ZINK.....	21
4.3	SEKUNDÄRA EFFEKTER .....	22
4.4	GRÄNSER FÖR TILLÄMPNING AV RESULTATEN .....	23
4.5	SAMMANSTÄLLNING AV SLUTSATSER.....	24
<b>5</b>	<b>FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNING.....</b>	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>LITTERATURREFERENSER .....</b>	<b>26</b>

## Bilagor

**A SPECIES SOM INGÅTT I BERÄKNINGARNA SAMT DERAS KEMISKA FORMLER**

**B TERMODYNAMISKA DATA FÖR DE VIKTIGASTE SPECIES SOM INGÅTT I BERÄKNINGARNA SAMT TILLHÖRANDE LITTERATURREFERENSER**



## 1 Bakgrund

I samband med eldning med returträbränslen erhålls inte sällan kraftigt förhöjd korrosion med driftsavbrott och ökade underhållskostnader som följd. Värmeforsk har därför låtit utföra ramprojekt *Returträflis* vilket utförts i två etapper. Dessa har dokumenterats i [1-4] respektive [5].

I sammanfattningen till ramprojektets andra etapp [5] konstateras följande:

*”Utan tvivel är problemen med utsläpp och driftproblemen nära kopplade till förekomsten av föroreningar i RT-flisen. ... Förhöjda halter av vissa metaller, främst zink, och förhöjda halter klor är utan tvivel viktiga orsaker till de ökade problemen med beläggningsskikt och korrosion vid förbränning av RT-flis i jämförelse med renare skogsbränslen. ... mätningar med beläggnings- och korrosionssonder som utförts i anläggningar som eldar RT-flis visar tydligt på de negativa konsekvenserna av dessa föroreningar. ... Den kemiska sammansättningen i beläggningarna vid mätningar i Händelö P11 visar sig stämma väl överens med sammansättningen i partiklarna i rökgasen vid överhettaren, se Figur” {1}.*

De övergripande slutsatserna ovan stämmer väl med en mycket betryggande mängd experimentella data[5] men får bara delvis stöd från de termodynamiska beräkningar som utförts [5] (se kapitlen 3 och 8).

Att zink kan förångas i form av elementär zink under reducerande betingelser för att sedan deponera i form av zinkoxid vid lägre temperatur framgår även av de termodynamiska beräkningar som utförts[5].

Däremot konstateras ([5] Kapitel 3) att *”ZnCl<sub>2</sub> och PbCl<sub>2</sub> kondenserar ut vid betydligt lägre temperaturer än de som råder på tubytorna i överhettaren<sup>1</sup> vilket betyder att inga beläggningar i form av zink- eller blyklorider bör bildas genom kondensation på överhettarytorna.”*

Vidare konstateras ([5] Kapitel 3) att *”De termodynamiska beräkningarna verifierar sambandet i litteraturen om att alkali har högre affinitet till klor jämfört med både zink och bly. Eftersom kalium främst binds till klor hindras ZnCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> och PbCl från att bildas.”*

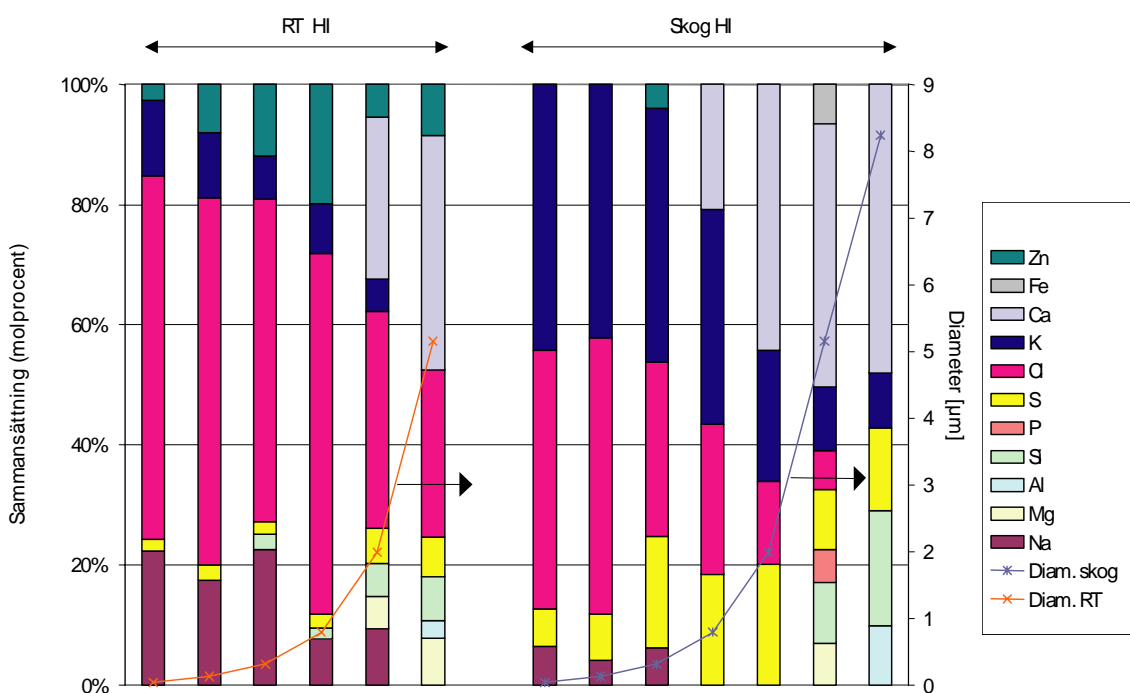
Konstaterandena bygger främst på beräkningarna 3;5 och 3;11 i Kapitel 3 i [5], se Figurerna 2 och 3 vilka återger Figurerna 3.16 respektive 3.17 i [5]. Även Beräkningarna 3;2 och 3;8 är av intresse i sammanhanget och återges därför i Figurerna 4 och 5. De svarar mot Figurerna 3.8 och 3.9 i [5]. För detaljer beträffande förutsättningarna för dessa beräkningar hänvisas till [5] Kapitel 3, se även Avsnitt 3.

---

<sup>1</sup> D v s ungefär 500 °C enligt [5].

Ur konstaterandena<sup>2</sup> i Kapitel 3 [5] skulle man kunna dra slutsatsen att om man bara kan säkerställa en god förbränning så är höga halter av zink och bly i ett bränsle inte något problem.

Omvänt, om en sådan kondensering av zink och bly ändå kunde komma till stånd, och man inte uppmärksammade att detta leder till bildning av skadliga beläggningar så skulle ensidiga insatser för att förbättra förbränningen antagligen bara lösa en del av de problem som man har. Delfrågan om kondensationsmekanismerna för i synnerhet zink har således en mycket stor praktisk betydelse.

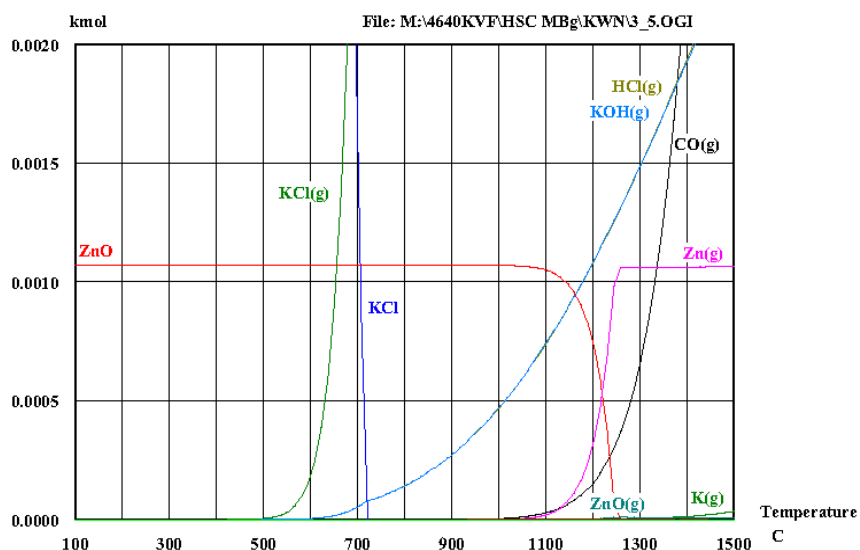


Figur 1 Fältförsök i Händelö P11. Staplarna visar ämnessammansättningen (analyserad med SEM/EDS) hos olika partikelfraktionerna uppsamlade med DLPI:n i rökgasen vid överhettaren. Partikelstorleken (median) som motsvarar respektive stapel avläses på kurvlinjen och högra värdeaxeln. Figuren som helhet tagen från [5] (Figur 3 i Sammanfattningen).

Figure 1 Field experiments in Händelö P11. Element composition of particle fractions sampled by a DLPI-impactor in the flue gas near the superheater. The particle size representing each bar is shown by the dotted line and on the right value axis. Entire Figure taken from [5] (Figure 3 in the Summary section).

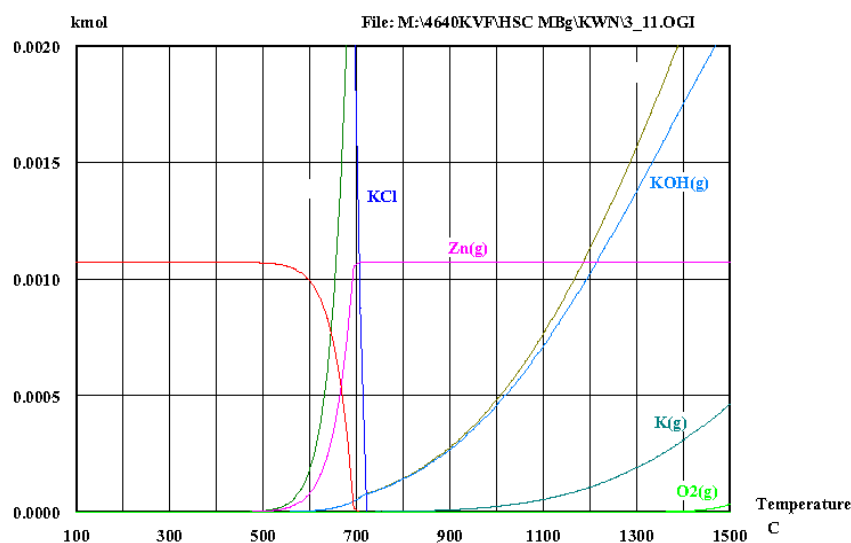
<sup>2</sup> Att kalium i och för sig har en högre affinitet till klor jämfört med zink bekräftas i denna rapport.





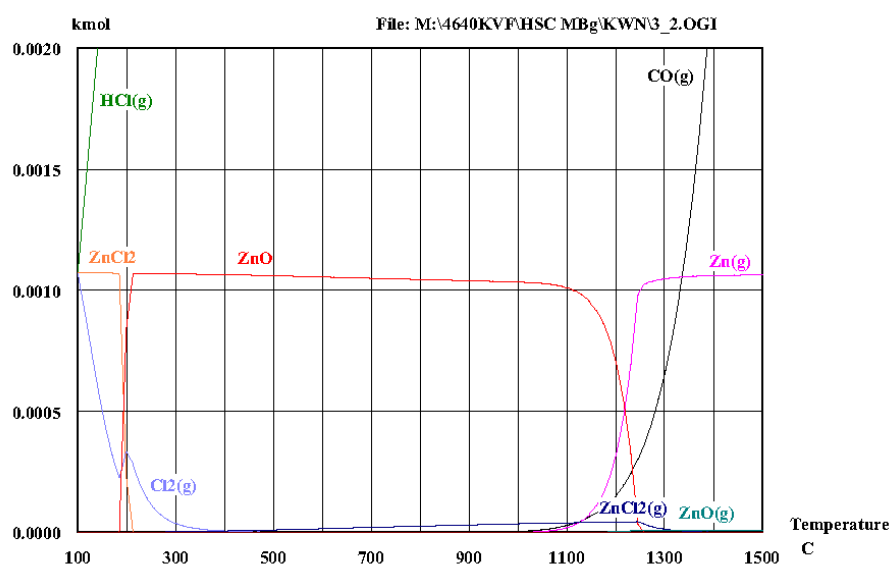
Figur 2 Zinkföreningar som funktion av temperatur i närvaro av klor och kalium under oxiderande förhållanden ( $O_2=3$  mol-%). Ingående halt  $Zn(g)=20$  ppm och  $KCl(g)=0,01$  mol-% (beräkning 3;5). Figuren som helhet tagen från [5] (Figur 3.16).

Figure 2 Zinc compounds as a function of temperature in the presence of chlorine and potassium at oxidizing conditions ( $O_2=3$  mol-%). Input content of  $Zn(g)=20$  ppm and  $KCl(g)=0,01$  mol-% (experiment 3;5). Entire Figure taken from [5] (Figure 3.16).



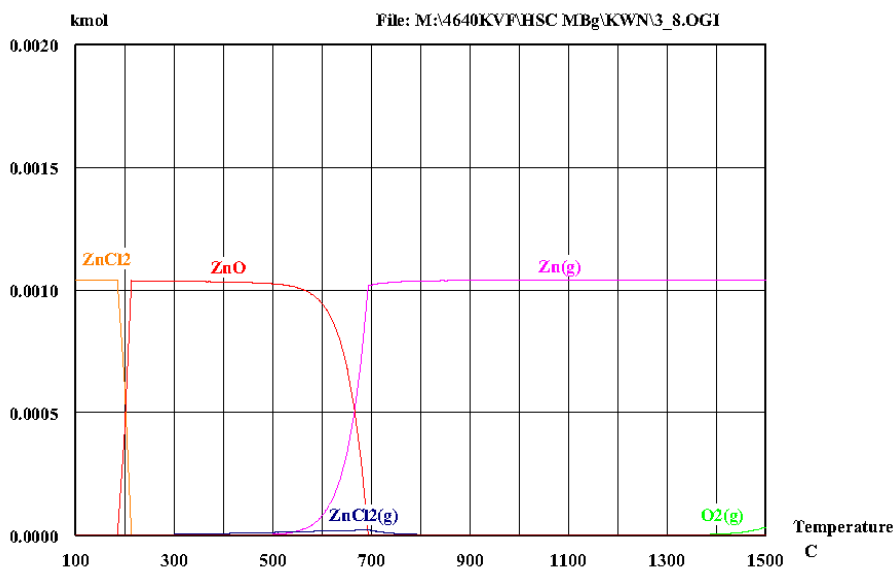
Figur 3 Zinkföreningar som funktion av temperatur i närvaro av klor och kalium under reducerande förhållanden ( $CO=3$  mol-%). Ingående halt  $Zn(g)=20$  ppm och  $KCl(g)=0,01$  mol-% (beräkning 3;11). Figuren som helhet tagen från [5] (Figur 3.17).

Figure 3 Zinc compounds as a function of temperature in the presence of chlorine and potassium at reducing conditions ( $CO=3$  mol-%). Input content of  $Zn(g)=20$  ppm and  $KCl(g)=0,01$  mol-% (experiment 3;11). Entire Figure taken from [5] (Figure 3.17).



Figur 4 Zinkföreningar som funktion av temperatur i närvaro av klor under oxiderande förhållanden ( $O_2=3$  mol-%). Ingående halt  $Zn(g)=20$  ppm och  $KCl(g)=0,01$  mol-% (beräkning 3;2). Figuren som helhet tagen från [5] (Figur 3.8).

Figure 4 Zinc compounds as a function of temperature in the presence of chlorine and at oxidizing conditions ( $O_2=3$  mol-%). Input content of  $Zn(g)=20$  ppm and  $KCl(g)=0,01$  mol-% (experiment 3;2). Entire Figure taken from [5] (Figure 3.8).



Figur 5 Zinkföreningar som funktion av temperatur i närvaro av klor under reducerande förhållanden ( $CO=3$  mol-%). Ingående halt  $Zn(g)=20$  ppm och  $KCl(g)=0,01$  mol-% (beräkning 3;8). Figuren som helhet tagen från [5] (Figur 3.9).

Figure 5 Zinc compounds as a function of temperature in the presence of chlorine at reducing conditions ( $CO=3$  mol-%). Input content of  $Zn(g)=20$  ppm and  $KCl(g)=0,01$  mol-% (experiment 3;8). Entire Figure taken from [5] (Figure 3.9).

## 2 Syfte och målsättning

Upprinnelsen till den studie vars resultat beskrivs i denna rapport var en inledande analys av orsakerna till den ovan nämnda diskrepansen mellan termodynamiska beräkningar och experimentella resultat.

I rapporteringen från etapp 1 av Värmeforsks ramprojekt returträflis ingick [4], vilken också refererats till i rapporteringen från etapp 2[5]. Figur 18 i [4] (ursprungligen hämtad från [6-7]) visar att det finns tre intermediära faser i systemet  $\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}$ , varav den ena har en smältpunkt som ligger ca 100 °C högre än den för ren  $\text{ZnCl}_2$ , se Figur 6. Detta är en indikation på att ångtrycket för zink över kondenserad kloridfas kan vara betydligt lägre än vad beräkningar baserade på data för ren  $\text{ZnCl}_2$  skulle indikera. Detta skulle i sin tur innebära att kondenseringstemperaturen skulle vara i motsvarande grad högre. Därmed kan zinkklorid eventuellt tänkas kondensera tillsammans med kaliumklorid.

Det handlar således om två tänkbara effekter:

- 1 dels att närvaro av kaliumklorid gör att zinkklorid kan kondensera lättare,
- 2 dels att konkurrensförhållandena mellan kalium och zink förskjuts (från direkt konkurrens till delvis synergi)

Detta innebär att de ovan (se Avsnitt 1) citerade slutsatserna från [5] Kapitel 3 kan ifrågasättas<sup>3</sup>.

En inledande informationssökning visade vidare att det finns data som kan användas för termodynamiska beräkningar som inkluderar intermediära faser i systemet  $\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}$ .

Syftet med det arbete vars resultat redovisas i denna rapport är att utföra motsvarande beräkningar avseende kondensation av zinkklorid som i [5] Kapitel 3, men med utökade och därmed mera realistiska termodynamiska data.

Syftet är också att ge en beskrivning av konkurrensförhållandena inklusive en diskussion av sulfatsystemets roll.

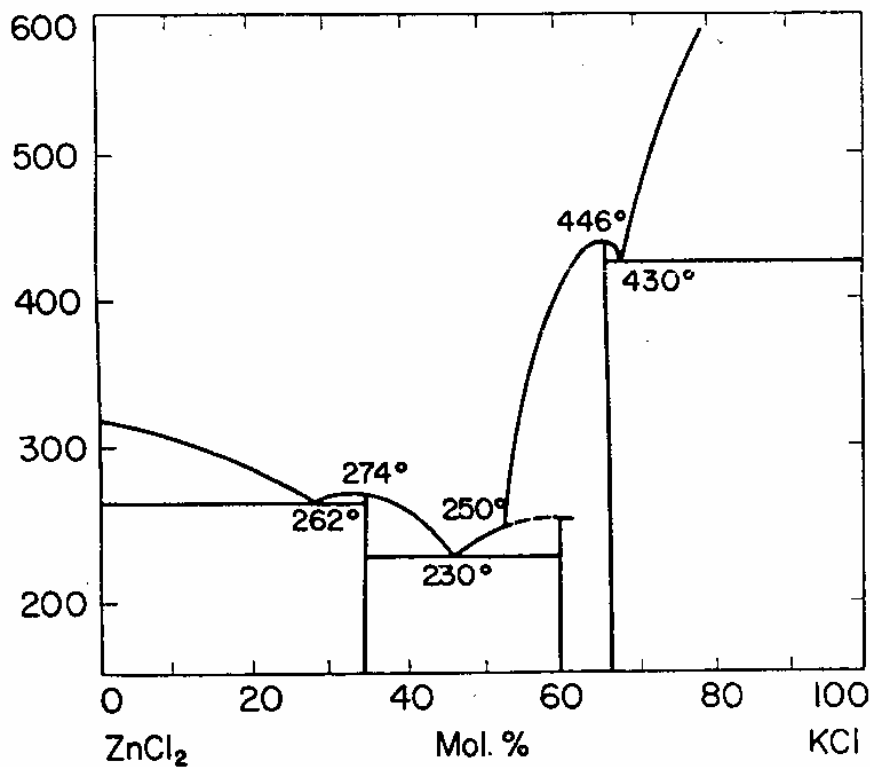
Beräkningarna har utförts enligt de riktlinjer som användes [5] Kapitel 3 med tillägget att hänsyn tagits till de intermediära faserna i systemet  $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2$ . De beräkningar som påverkas är därför de som innehåller klor, zink och kalium. Dessa är betecknade med 3;5 och 3;11 och avser oxiderande respektive reducerande förhållanden, jfr Figureerna 2 och 3.

---

<sup>3</sup> Se t ex sidan 3-50: ”De termodynamiska beräkningarna visar vidare att  $\text{ZnCl}_2$  och  $\text{PbCl}_2$  kondenserar ut vid betydligt lägre temperaturer än de som råder på tubytorna i överhettaren vilket betyder att inga beläggningar i form av zink- eller blyklorider bör bildas genom kondensation på överhettartorna.”

Dessa beräkningar har således gjorts om med utökade termodynamiska data för systemet  $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2$ .

Dessutom har ytterligare ett antal beräkningar genomförts där ekvivalentförhållandet  $\text{Cl/K}$  varierats.



Figur 6 Fasdiagram för systemet kaliumklorid - zinkklorid. Temperatur i °C.

Figure 6 Phase diagram for the system potassium chloride - zinc chloride. Temperature in °C.

### 3 Termodynamiska beräkningar

#### 3.1 Beräkningsförutsättningar

Beräkningarna genomfördes med programsystemet EkviCalc[9-10], som utvecklats av en av författarna.

Termodynamiska data för de flesta substanserna valdes från programmets standarddatabas. Totalt har ca 200 species ingått i beräkningarna och deras kemiska formler finns listade i bilaga A. Termodynamiska data för de viktigaste av dessa samt tillhörande litteraturreferenser återfinns i Bilaga B.

Härutöver har ingått data för systemet  $\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}$ . Data för  $\text{ZnCl}_2$  och  $\text{KCl}$  har tagits från standardverk[11-12]. Dessa är väl bestämda.

Fasdiagrammet  $\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}$  har bestämts av Ugai och Shatillo[6-7] och finns återgivet i Figur 6. I systemet finns de intermediära faserna  $\text{KZn}_2\text{Cl}_5(\text{s})$ ,  $\text{K}_3\text{Zn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$  och  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4(\text{s})$ , samtliga av fix sammansättning och utan homogenitetsområden.

Termodynamiska data saknas för dessa faser men Markov och Volkov[13] har genom elektrokemiska mätningar på celler av typen  $\text{Zn}|\text{I}||\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}|\text{Cl}_2$  bestämt ändringen i fri energi för reaktionen  $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{KCl} = \text{K}_2\text{ZnCl}_4$  till  $-40.2 \text{ kJmol}^{-1}$  vid  $600^\circ\text{C}$ .

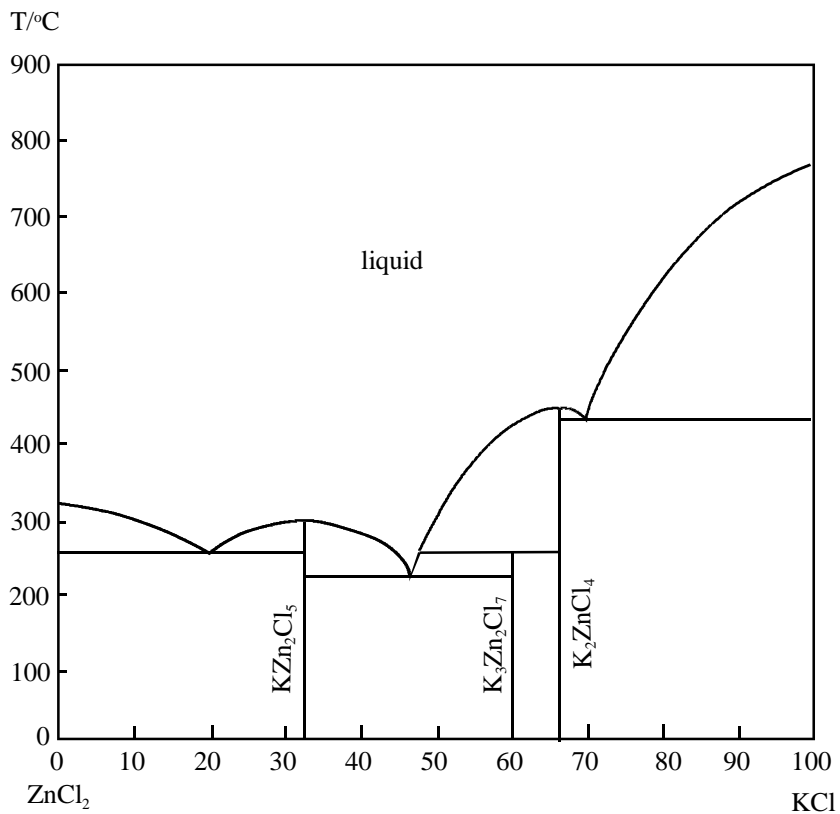
Detta innebär att fasdiagrammet kan modelleras med sedvanliga metoder[11] och termodynamiska data för faserna beräknas. Därvid har  $\Delta S$  och  $\Delta C_p$  för bildningen av de intermediära faserna antagits vara = 0. För modelleringen av den flytande fasen har överskottstermerna beskrivits med formlerna

$$H^{\text{xs}} = x_A \cdot x_B \cdot (L_0 + L_1 \cdot x_A) \text{ och}$$

$$S^{\text{xs}} = L_2 \cdot x_A \cdot x_B^2$$

där  $x_A$  är molbråket  $\text{ZnCl}_2$ ,  $x_B$  är molbråket  $\text{KCl}$  och  $L_0$ ,  $L_1$  och  $L_2$  är experimentella interaktionsparametrar.

Genom användning av programvara utvecklad av BeN Systems[9] bestämdes interaktionsparametrarna och bildningsentalpierna för bildning av de intermediära faserna genom anpassning av beräknat fasdiagram till det observerade. Optimeringen av interaktionsparametrarna gav värdena  $L_0 = -45000 \text{ Jmol}^{-1}$ ,  $L_1 = 16200 \text{ Jmol}^{-1}$  och  $L_2 = -80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Data för de intermediära faserna är angivna i Tabell 1. Det beräknade fasdiagrammet  $\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}$  finns återgivet i Figur 7.



Figur 7. Beräknat fasdiagram ZnCl<sub>2</sub> – KCl.

Figure 7. Calculated phase diagram ZnCl<sub>2</sub> – KCl.

Tabell 1. Termodynamiska data för faser med fix sammansättning i systemet ZnCl<sub>2</sub> – KCl.Table 1. Thermodynamic data for phases of fixed composition in the system ZnCl<sub>2</sub> – KCl.

Förening	$\Delta_f H^\circ(298.15)$ Jmol <sup>-1</sup>	$S^\circ(298.15)$ Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Värmekapacitetskonstanter <sup>a</sup>				Temp K	Ref
			A	B	C	D		
ZnCl <sub>2</sub> (s)	-416308	108.366	60.6680	23.0120			298 – 591	8
ZnCl <sub>2</sub> (l)	10251 <sup>b</sup>		100.8344					8
ZnCl <sub>2</sub> (g)	-266033	274.670	61.6816	0.5834	-6.3204	-0.1267	298 – 2000	8
KZn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> (s)	-1295100	299.282	161.3618	71.4920	3.6484		298-800	Detta arbete
K <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> (s)	-2192168	464.382	241.3834	122.4280	10.9452		298 - 1000	Detta arbete
K <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> (s)	-1319976	273.466	140.6996	73.9480	7.2968		298 - 1000	Detta arbete
KCl(s)	-436684	82.550	40.0158	25.4680	3.6484		298 – 1044	9
KCl(l)	26284 <sup>c</sup>		73.5966				1044 – 1710	9
KCl(g)	-214681	238.990	37.1456	0.9498	-0.8410		298 - 2500	9

<sup>a</sup> Värmekapaciteten ges av uttrycket  $C_p(T) = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^2 \cdot 10^5 + D \cdot T^2 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>b</sup>  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(591\text{K})$

<sup>c</sup>  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(1044\text{K})$

Tabell 2. Ingångshalter för beräkningsserierna. Halten  $\text{CO}_2(\text{g}) = 15 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 15 \%$ ,  $\text{N}_2(\text{g}) = 67 \%$  och halten  $\text{Zn}(\text{g}) = 20 \text{ ppm}$  i alla systemen. Beräkningarna betecknade 3;2 – 3;11 har samma beteckningar som motsvarande beräkningar i [5].

Table 2. Initial compositions for the calculation cases. The content of  $\text{CO}_2(\text{g}) = 15 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 15 \%$ ,  $\text{N}_2(\text{g}) = 67 \%$  and  $\text{Zn}(\text{g}) = 20 \text{ ppm}$  in all the cases. Calculations 3;2 – 3;11 have the same labels as the corresponding calculations in [5].

Beräkning	O <sub>2</sub> %	CO %	KCl %	HCl %	Cl/K	Figur nr i denna rapport	Motsvarande Figur nr i [5]
Upprepad 3;2	3.0			0.01		4 / 8, 9	3.8
Reviderad 3;5	3.0		0.01		1.0	2 / 12, 13	3.16
Upprepad 3;8		3.0		0.01		5 / 10, 11	3.9
Reviderad 3;11		3.0	0.01		1.0	3 / 14, 15	3.17
1ox	3.0		0.01	0.001	1.1	19	
2ox	3.0		0.01	0.002	1.2	19	
3ox	3.0		0.01	0.005	1.5	19	
4ox	3.0		0.01	0.01	2	19	
5ox	3.0		0.01	0.02	3	19	
6ox	3.0		0.01	0.05	6	16, 19	
7ox	3.0		0.01	0.1	11	19	
1red		3.0	0.01	0.001	1.1	19	
2red		3.0	0.01	0.002	1.2	19	
3red		3.0	0.01	0.005	1.5	19	
4red		3.0	0.01	0.01	2	19	
5red		3.0	0.01	0.02	3	19	
6red		3.0	0.01	0.05	6	17, 18, 19	
7red		3.0	0.01	0.1	11	19	



### 3.2 Antagna pannmiljöer

Antagna pannmiljöer är i huvudsak identiska med dem i [5]. Härutöver har modellering utförts med varierat förhållande mellan kalium och zink.

Bränslet antogs innehålla 50 vikts-% kol, 44 vikts-% syre och 6 vikts-% väte. Detta motsvarar 41,7 mol C, 27,5 mol O och 59,5 mol H. För stökiometrisk förbränning till  $\text{CO}_2(\text{g})$  och  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  krävs 113,1 mol O, dvs en tillsats av ytterligare 85,6 mol O, vilket motsvarar 42,8 mol  $\text{O}_2(\text{g})$ . Eftersom tillsatsen sker i form av luft, tillkommer 161 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  om luften antas innehålla 79 %  $\text{N}_2(\text{g})$  och 21 %  $\text{O}_2(\text{g})$ . Vid stökiometrisk förbränning kommer utgående gas att bestå av 41,7 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 29,8 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  och 161 mol  $\text{N}_2(\text{g})$ , d v s totalt 232,5 mol gas.

Beräkningarna utfördes dels vid oxiderande förhållanden och vid reducerande förhållanden. För oxiderande förhållanden antogs syreöverskottet vara 3 % i utgående gas vilket innebär ett tillägg av 8,2 mol  $\text{O}_2(\text{g})$  och 30,8 mol  $\text{N}_2(\text{g})$ . Totalt erhålls alltså 41,7 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 29,8 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 191,8 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  och 8,2 mol  $\text{O}_2(\text{g})$  i utgående gas vid oxiderande förhållanden. Halterna efter avrundning till 2 siffror blir 15 %  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 11 %  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 71 %  $\text{N}_2(\text{g})$  och 3,0 %  $\text{O}_2(\text{g})$ . I beräkningarna i [5] valdes att sätta  $\text{H}_2\text{O}$ -halten till 15 % med en motsvarande reduktion av halten  $\text{N}_2(\text{g})$  och därför gjordes så också i nuvarande arbete.

För att erhålla reducerande förhållanden ersattes helt enkelt överskottet av  $\text{O}_2(\text{g})$  med samma mängd  $\text{CO}(\text{g})$ . För reducerande förhållanden erhålls alltså 15 %  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 15 %  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 67 %  $\text{N}_2(\text{g})$  och 3,0 %  $\text{CO}(\text{g})$ . Ingångshalterna för samtliga beräkningar som utförts finns sammanställda i Tabell 2.

### 3.3 Jämförbarhet med tidigare beräkningar

För att jämförelser skall kunna göras med tidigare beräkningar är det nödvändigt att de databaser som används är tillräckligt lika.

I rapporteringen över de tidigare utförda beräkningarna ([5] Kapitel 3) anges inga öppet tillgängliga termodynamiska data eller öppna litteraturkällor för termodynamiska data som använts. Därför kan resultat från de båda studierna inte utan vidare jämföras.

Av detta skäl har ett antal jämförande beräkningar med i det närmaste samma ingångsmatris som i [5] genomförts.

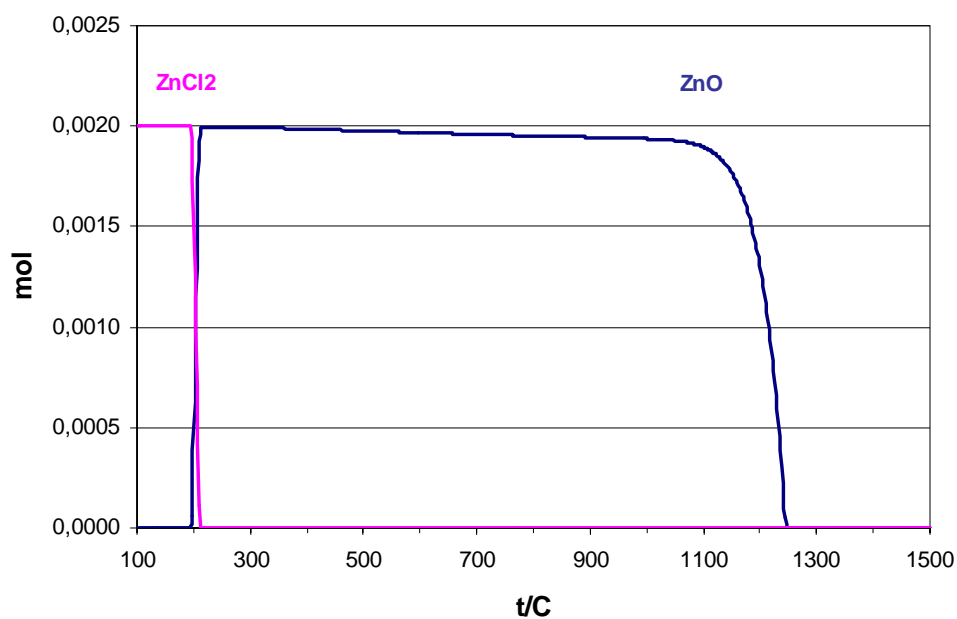
Diagram för bildning av kondenserade faser och gasspecies motsvarande beräkningarna 3;2 och 3;8 i [5] ges i Figurerna 8 – 11. De överensstämmer väl med Figurerna 3.8 och 3.9 i [5]. Märk dock att skalan i de senare figurerna endast kan tolkas relativt eftersom systemets storlek inte angivits.

Resultaten för kondensationstemperaturerna för ett antal faser från de två studierna (d v s [5] samt denna studie) ges i Tabell 3. Överensstämmelsen är mycket god och de termodynamiska värdena kan därför antas vara i stort sett desamma.

Tabell 3. Kondensationstemperaturer beräknade i denna studie jämfört med dem som beräknats [5].

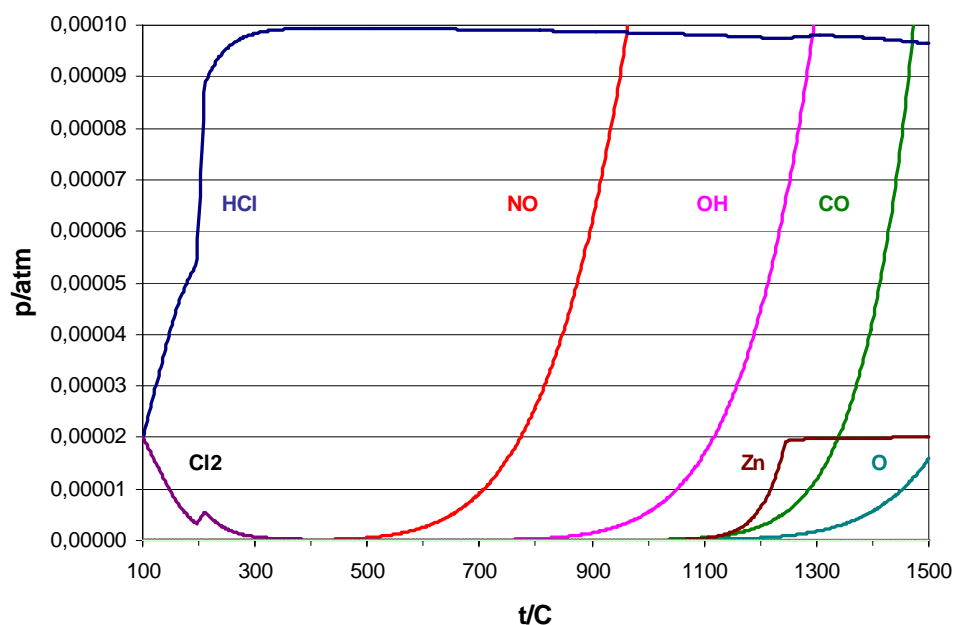
Table 3. Condensation temperatures calculated in this study in comparison with those calculated in [5].

Beräkning nr (jfr Tabell 2)	ZnO		ZnCl <sub>2</sub>	
	Denna studie	[5]	Denna studie	[5]
3;2	1245°C	1250°C	210°C	210°C
3;8	721°C	690°C	216°C	225°C
3;5	1246°C	1250°C		
3;11	722°C	700°C		



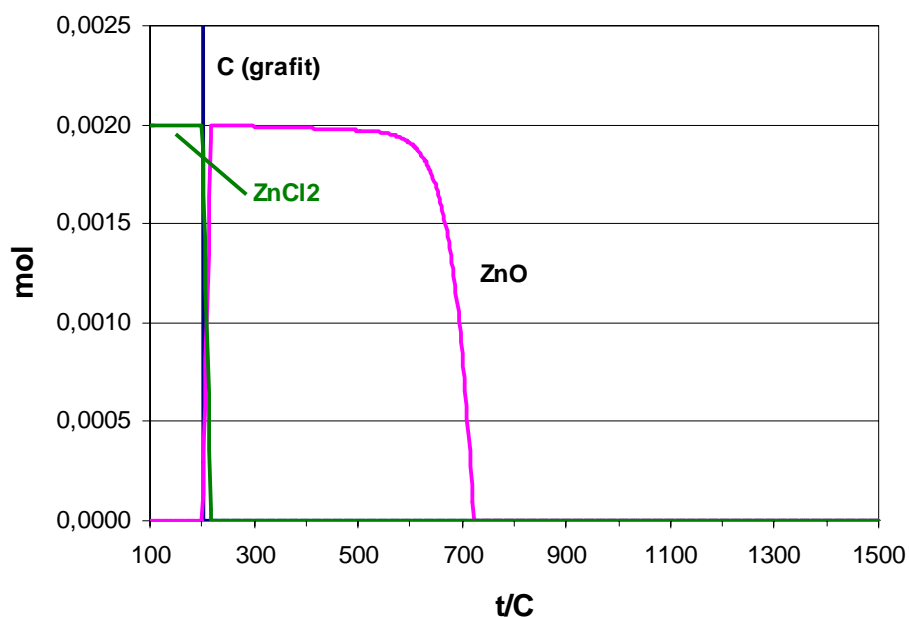
Figur 8. Kondenserade faser bildade under oxiderande förhållanden med HCl tillsatt. Totalmängd ingående gas är 100 mol. Figuren kan jämföras med Figur 3.8 i [5].

Figure 8. Condensed phases formed under oxidizing conditions with HCl added. The total amount of gas is 100 moles. The Figure can be compared with Figure 3.8 in [5].



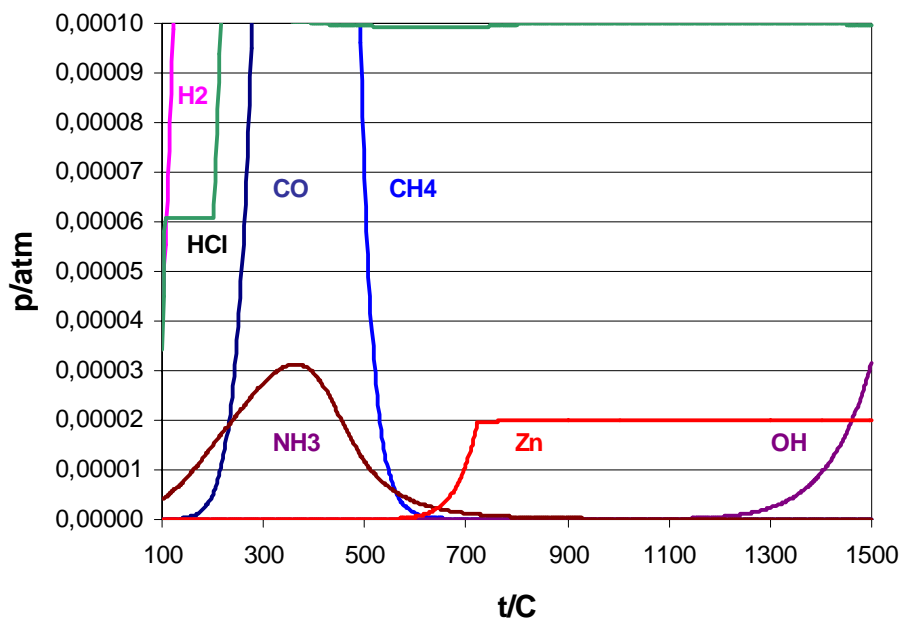
Figur 9. Partialtryck av gasspecies bildade under oxiderande förhållanden med HCl tillsatt. Figuren kan jämföras med Figur 3.8 i [5].

Figure 9. Partial pressure of gaseous species formed under oxidizing conditions with HCl added. The Figure can be compared with Figure 3.8 in [5].



Figur 10. Kondenserade faser bildade under reducerande förhållanden med HCl tillsatt. Totalmängd ingående gas är 100 mol. Figuren kan jämföras med Figur 3.9 i [5]. Kondenserade faser bildade i system 3;8.

Figure 10. Condensed phases formed under reducing conditions with HCl added. The total amount of gas is 100 moles. The Figure can be compared with Figure 3.9 in [5].



Figur 11. Partialtryck av gasspecies bildade under reducerande förhållanden med HCl tillsatt. Figuren kan jämföras med Figur 3.9 i [5].

Figure 11. Partial pressure of gaseous species formed under reducing conditions with HCl added. The Figure can be compared with Figure 3.9 in [5].

### 3.4 Nya beräkningar

#### 3.4.1 Reviderade beräkningar

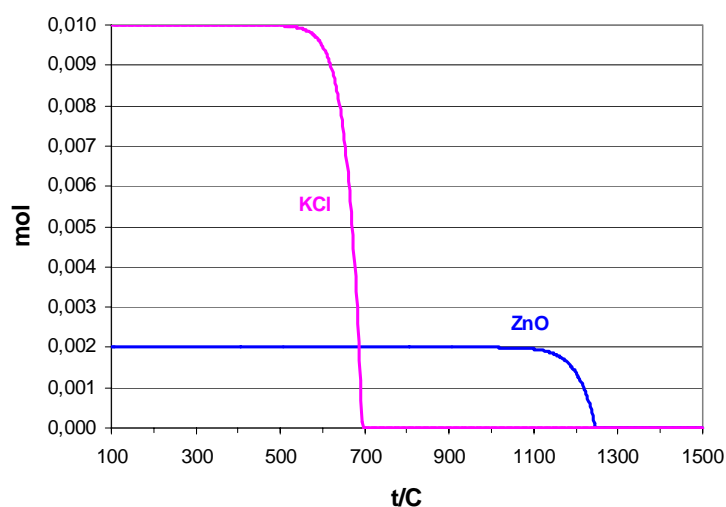
Reviderade beräkningar har utförts enligt följande

- Pannmiljö enligt [5], se Avsnitt 3.2
- Reviderade termodynamiska data enligt Avsnitt 3.1
- Oxiderande respektive reducerande betingelser som för beräkningsfallen 3.5 och 3.11 i [5], se Tabell 2

Beräkningarna avser således samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 1.0. Resultaten redovisas i Figurerna 12 – 15.

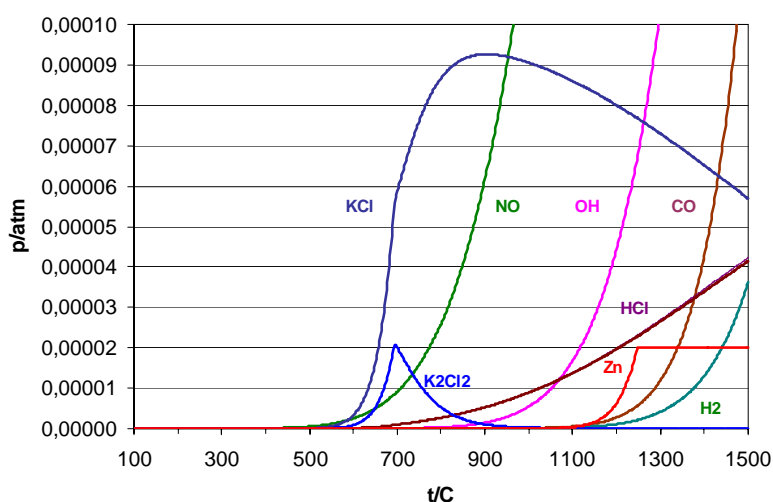
Figurerna 12 och 13 har jämförts med Figur 2 (d v s Figur 3.16 i [5]) och Figurerna 14 och 15 har jämförts med Figur 3 (d v s Figur 3.17 i [5]). Jämförelsen visar att resultaten är i det närmaste identiska.

Detta innebär att även med hänsyn taget till den starkare interaktionen mellan kalium och zink (enligt data som redovisas i Avsnitt 3.1 ovan) så binder ändå klor preferentiellt till kalium och bildar kaliumklorid. Det är bara om klor / kaliumförhållandet är större än ett som interaktionen kan tänkas få betydelse.



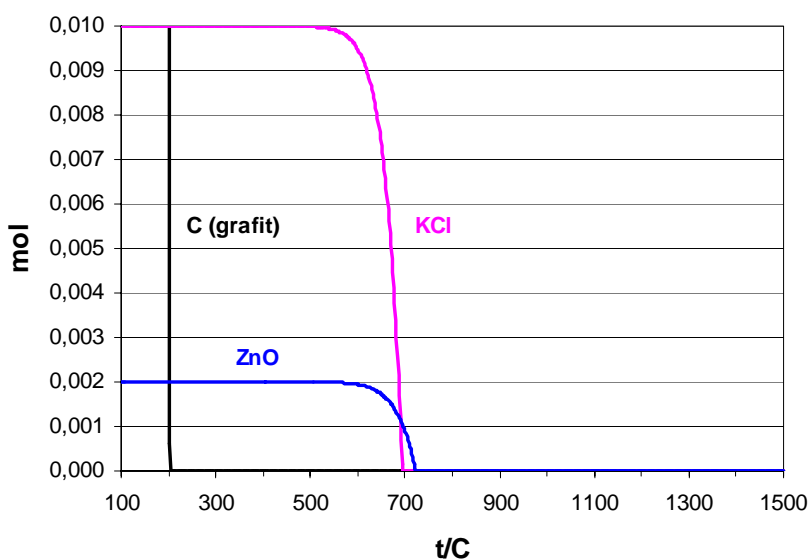
Figur 12 Kondenserade faser bildade under oxiderande betingelser vid samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 1.0. Totalmängd ingående gas är 100 mol. Figuren kan jämföras med figur 3.16 i [5] vilken återges i Figur 2.

Figur 12 Condensed phases formed under oxidizing conditions with simultaneous addition of potassium and zinc, and with a potassium / chlorine ratio of 1.0. The total amount of gas is 100 moles. The Figure can be compared with Figure 3.16 in [5] which is presented in Figure 2.



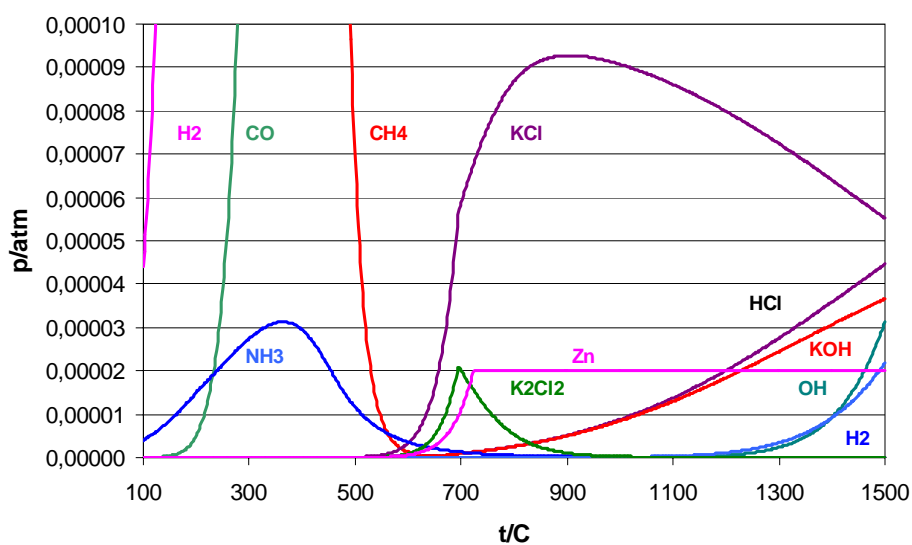
Figur 13 Partialtryck för gasspecier bildade under oxiderande betingelser vid samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 1,0. Totalmängd ingående gas är 100 mol. Figuren kan jämföras med figur 3.16 i [5] vilken återges i Figur 2.

Figur 13 Partial pressure for gaseous species formed under oxidizing conditions with simultaneous addition of potassium and zinc, and with a potassium / chlorine ratio of 1,0. The total amount of gas is 100 moles. The Figure can be compared with Figure 3.16 in [5] which is presented in Figure 2.



Figur 14 Kondenserade faser bildade under reducerande betingelser vid samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 1,0. Totalmängd ingående gas är 100 mol. Figuren kan jämföras med figur 3.17 i [5] vilken återges i Figur 3.

Figur 14 Condensed phases formed under reducing conditions with simultaneous addition of potassium and zinc, and with a potassium / chlorine ratio of 1,0. The total amount of gas is 100 moles. The Figure can be compared with Figure 3.17 in [5] which is presented in Figure 3.



Figur 15 Partialtryck för gasspecier bildade under reducerande betingelser vid samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 1,0. Totalmängd ingående gas är 100 mol. Figuren kan jämföras med figur 3.17 i [5] vilken återges i Figur 3.

Figur 15 Partial pressure for gaseous species formed under reducing conditions with simultaneous addition of potassium and zinc, and with a potassium / chlorine ratio of 1,0. The total amount of gas is 100 moles. The Figure can be compared with Figure 3.17 in [5] which is presented in Figure 3.

### **3.4.2 Variation av klor / kalium förhållandet**

Förhållandena vid ett överskott av klor relativt kalium, d v s då molförhållandet klor / kalium överskrider 1, ingick inte i beräkningsfallen i [5]. Under sådana förutsättningar finns emellertid tillräckligt med klor för att även bilda föreningar mellan KCl och ZnCl<sub>2</sub> och därför varierades mängdförhållandet klor / kalium i en serie beräkningar, jämför Tabell 2.

Exempel på resultat från dessa beräkningar visas i Figurerna 16 – 19. Detaljer kring förutsättningar och pannmiljö redovisas i Tabell 2 samt i Avsnitten 3.1 och 3.2.

Figur 16 och 17 visar mängderna av de olika fasta faser som bildas vid ett molförhållande klor / kalium = 6,0 vid olika temperaturer samt under oxiderande respektive reducerande förhållanden. Gasfasens sammansättning för reducerande betingelser visas i Figur 18.

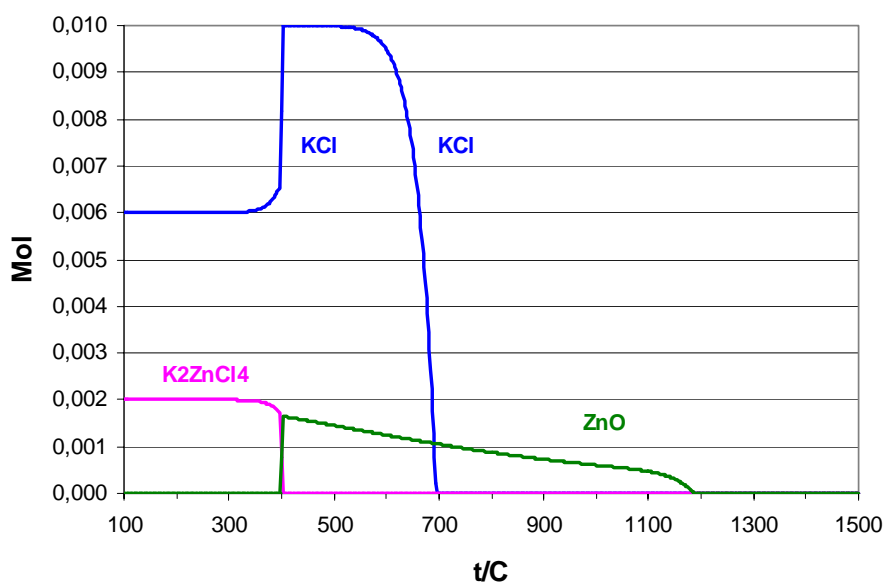
Som framgår av figurerna 16 och 17 förblir zinkoxiden stabil upp till väsentligt högre temperaturer under oxiderande betingelser.

En jämförelse mellan Figurerna 16 och 17 samt Figurerna 8 och 10 visar att kondensationstemperaturen för faser innehållande zink och klor ligger väsentligt högre i närvaro av kalium till följd av de synergieffekter som uppkommer på grund av att den intermediära fasen K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>(s) bildas. Som framgår av jämförelsen handlar det om uppemot 200°C vid ett klor / kaliumförhållande på 6.0. Det framgår också av jämförelsen att effekten är i stort sett oberoende av om betingelserna är oxiderande eller reducerande.

För att belysa denna synergistiska effekt har en serie beräkningar utfört med olika klor / kaliumförhållanden. Beräkningsfallen redovisas i Tabell 2 och resultaten har sammanställts i Figur 19.

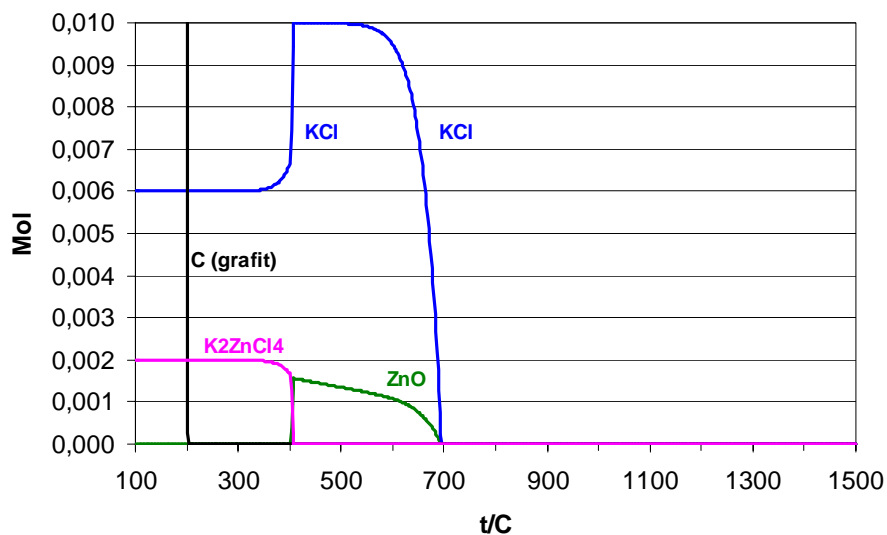
Som framgår av Figur 19 kan närvaro av klor utöver det som erfordras för att bilda kaliumklorid ge upphov till en mycket kraftig höjning av kondensationstemperaturen för zink i form av klorid genom bildning av K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>(s).





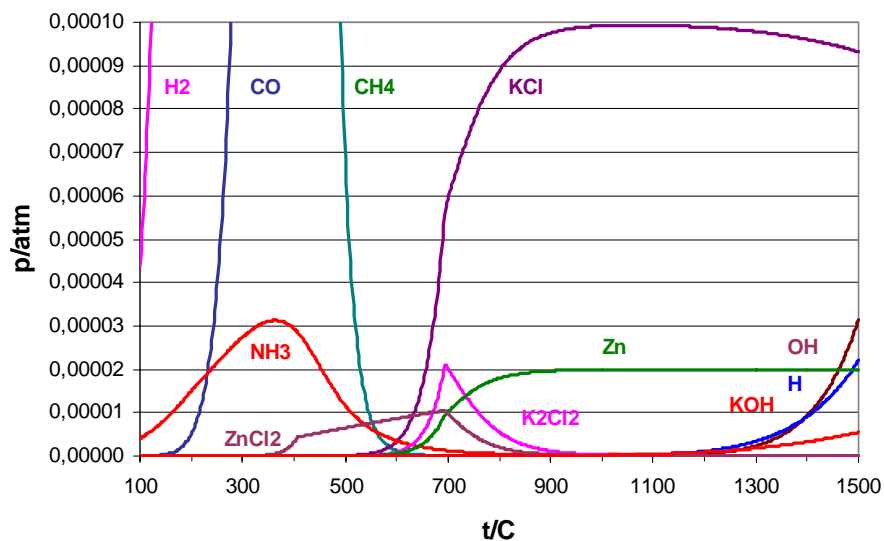
Figur 16 Kondenserade faser bildade under oxiderande betingelser vid samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 6,0. Totalmängd ingående gas är 100 mol.

Figur 16 Condensed phases formed under oxidizing conditions with simultaneous addition of potassium and zinc, and with a potassium / chlorine ratio of 6,0. The total amount of gas is 100 moles.



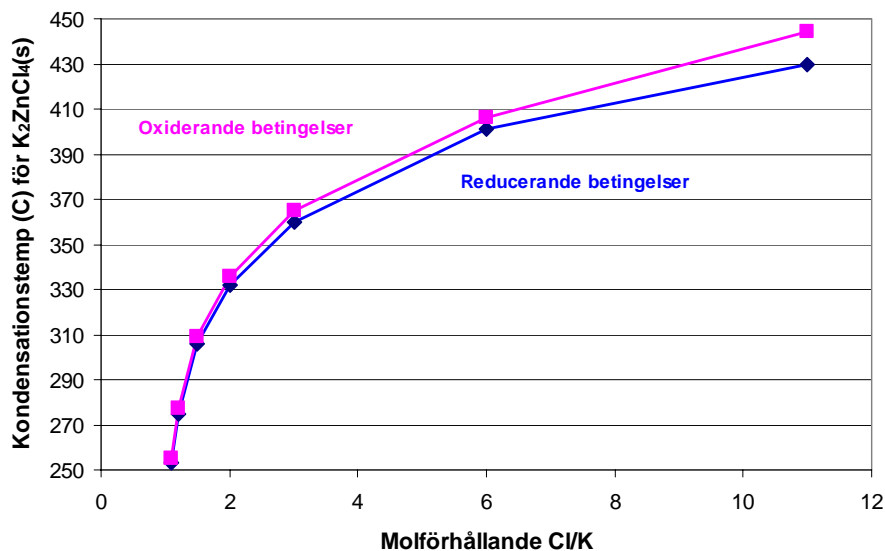
Figur 17 Kondenserade faser bildade under reducerande betingelser vid samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 6,0. Totalmängd ingående gas är 100 mol.

Figur 17 Condensed phases formed under reducing conditions with simultaneous addition of potassium and zinc, and with a potassium / chlorine ratio of 6,0. The total amount of gas is 100 moles.



Figur 18 Partialtryck för gasspecier bildade under reducerande betingelser vid samtidig tillsats av kalium och zink samt med ett kalium / klorförhållande lika med 6,0. Totalmängd ingående gas är 100 mol.

Figur 18 Partial pressure for gaseous species formed under reducing conditions with simultaneous addition of potassium and zinc, and with a potassium / chlorine ratio of 6,0. The total amount of gas is 100 moles.



Figur 19 Kondensationstemperatur för zink- och klorinnehållande fasta faser som funktion av molförhållandet klor / kalium. Sammanställning av resultaten från beräkningarna 1ox – 7ox och 1red – 7red i Tabell 2.

Figur 19 Condensation temperatures for solid phases containing zinc and chlorine as a function of the mole ratio potassium / chlorine. Compilation of the results from the calculations 1ox – 7ox and 1red – 7red in Table 2.

## 4 Diskussion och slutsatser

### 4.1 Jämförelser mellan beräkningarna

Beräkningarna i [5] Kapitel 3 samt i denna rapport har utförts med hjälp av olika program, med olika databaser och av personer som arbetat oberoende av varandra. Resultaten har ändå blivit i stort sett identiska för samma beräkningsfall. Detta visar att resultaten i såväl [5] som i denna rapport sannolikt är korrekta vad gäller beräkningsteknik.

Jämförelsen visar också att de nya beräkningar som utförts i denna rapport, med delvis nya förutsättningar, kan jämföras med de resultat som erhöles tidigare [5] utan behov av någon korrigering p g a olikheter i arbetssätt.

### 4.2 Konkurrens och synergier mellan kalium och zink

Resultaten i denna rapport visar att vid begränsad tillgång till klor bildas kaliumklorid men inte zinkklorid.

Man kan därmed tänka sig att om kloridhalten understiger vad som krävs för att allt kalium skall kunna bilda klorid så kan inte zink deponera i form av klorid.

Det bör emellertid prövas experimentellt samt genom mätningar i anläggningar om detta verkligen stämmer i praktiken. Det kan inte uteslutas att i vart fall en del av ingående kalium antingen från början är bundet på annat sätt (t ex i form av fältspat i jordmaterial) eller binds till silikatfaser vid högre temperatur. I sådana fall kanske inte allt ingående kalium är tillgängligt i praktiken för saltbildning vid lägre temperaturer.

Eftersom klor binds till tillgängligt kalium och natrium vid aktuella temperaturer, samt där huvudsakligen förekommer som kondenserad fas, handlar det hela egentligen om halten saltsyra i rökgasen.

Beräkningarna visar vidare att genom att intermediära faser kan bildas i vilka klorider av både kalium och zink ingår så binds zink starkare jämfört med om kalium inte hade varit närvarande. Detta gäller som tidigare nämnts under förutsättning av att det finns överskott av klor i förhållande till tillgängligt kalium.

Effekten är relativt stor och kan uppgå till ca 200 °C.

Som närmare framgår av fasdiagrammen i [4] är det inte bara mellan zinkklorid och kaliumklorid som det finns synergier. I själva verket interagerar i princip alla förekommande klorider och sulfider och dessutom finns det fler faser än vad som framgår av dessa fasdiagram.

Slutsatsen av detta är att effekten av interaktion mellan zinkklorid och andra klorider och sulfater mycket väl kan vara betydligt större än den ovan indikerade.

### 4.3 Sekundära effekter

Svavel har inte ingått i beräkningarna i denna studie men ingick i [5]. Framställningen i det följande i detta avsnitt bygger i huvudsak på referenserna [4] och [5].

Svavel har en gynnsam effekt ur beläggningssynpunkt genom att temperaturerna för smältpunktsintervall höjs och påslag på tuber med mera reduceras.

Måttliga eller låga kloridhalter i beläggningar bör emellertid inte nödvändigtvis tolkas som att klorider inte bidragit till bildning av dessa.

Vid de högre temperaturerna i en panna förekommer svavel som fyrvärt, vilket också är dess termodynamiskt stabila form vid höga temperaturer. Vid låga temperaturer är emellertid sexvärt svavel den stabila formen.

Vid låga temperaturer går emellertid oxidationen av svavel i gasfas långsamt och hinner kanske inte äga rum under den korta tid som rökgaser tillbringas i en panna. Halten svaveldioxid i rökgasen vid låga temperaturer blir därmed i huvudsak den som ges av de högre temperaturerna, vilket kanske inte är tillräckligt för att ge någon nämnvärd omvandling av klorider till sulfater i askpartiklar<sup>4</sup>.

Situationen är emellertid väsentligt annorlunda för beläggningar för vilka uppehållstiden är jämförelsevis mycket lång. Även de låga halter svaveltrioxid som normalt finns i rökgasen kan upptas i detta fall varvid klorid ersätts av sulfat. Dessutom kan svaveldioxid oxideras på ytan genom katalys.

Därmed kan en beläggning som utvecklats till följd av deponering av klorider av zink, kalium och andra ämnen efter hand få en annan sammansättning. Detta innebär att kloridernas betydelse kan komma att underskattas.

Bildning av sulfater är i allmänhet gynnsam genom att lägsta smältpunkten höjs. Effekten förutsätter dock lokalt oxiderande betingelser. I zoner med understökiometri kan de klorider som deponeras undgå att omvandlas till sulfat, varför lägsta smältpunkten i detta fall blir lägre.

Även korrosion av tubmaterial kan ge upphov till förändringar som liknar dem som nämnts ovan. Inträngande saltsyra kan reagera med järn i tubmaterialet och bilda flyktig järn(III)klorid som vid beläggningens (ytter)yta omvandlas till järnsulfat. Genom att klorider regenereras enligt denna mekanism har de troligen en större betydelse än vad som direkt framgår av den kemiska sammansättningen.

---

<sup>4</sup> Det finns litteraturuppgifter [15] som pekar på att saltsyra i rökgasen kan katalysera oxidation av svaveldioxid till svaveltrioxid. Denna kan i så fall bilda sulfat av alkakimetaller, vilket leder till ökad halt saltsyra i rökgasen. Eventuellt överskott av kalium (i förhållande till svaveltrioxid) kan därefter bilda  $K_2ZnCl_4$ . Även ett torrare bränsle kan gynna bildning av klorider. Att närmare utreda dessa frågor ligger emellertid utanför ramen för det aktuella uppdraget.

#### 4.4 Gränser för tillämpning av resultaten

Det har visats ovan att förhöjd kondensationstemperatur till följd av bildning av intermediära föreningar i systemet  $\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}$  kan uppkomma om följande förutsättningar är uppfyllda

- 1 Det finns ett överskott av tillgänglig klor i förhållande till tillgänglig alkali (d v s kalium och natrium)
- 2 Det finns en förhöjd halt saltsyra i rökgasen<sup>5</sup>

Punkterna (1) och (2) beror i sin tur på ett antal faktorer. Det skulle emellertid föra för långt att inom ramen för denna rapport närmare diskutera den kvantitativa betydelsen av olika tänkbara variationer. Däremot kan realismen i de antaganden som gjorts kommenteras.

För kalium gäller i många fall att halten kalium i gasfas vid aktuella temperaturer styrs av jämvikten med kaliumklorid i kondenserad fas, d v s den kan antas vara relativt konstant. Halten saltsyra i rökgasen kan däremot variera, men kan aldrig överstiga vad som svarar mot den totala mängden klor i systemet.

De ansatser som gjorts i kapitel 3 i [5] står i samklang med detta genom att de halter som använts svarar mot medelvärden hos de bränslen som ingått i undersökningen. Som tidigare nämnts har detta inneburit att man antaget att klor och kalium ingår med vardera 100 ppm.

Dessa siffror återspeglar emellertid inte de variationer som kan förekomma i olika partier av bränslet. Detta har inte heller ingått i returträflisprojektet, vilket redovisas i [5] kapitel 4.

Däremot har förhöjda halter av klor i nivån 500 ppm ingått i såväl de termodynamiska analyser som de experiment som redovisas i [5] kapitel 8. Därmed finns det en överensstämmelse mellan [5] och de ansatser som gjorts i denna rapport, vilka lett till kraftigt förhöjda kondensationstemperaturer för zinkklorid (i  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ).

Vidare har författarna under arbetets gång haft tillgång till andra data från förbränning av återvinningsbränslen. I något fall har flerdubbelt högre medelvärden uppmätts jämfört med 500 ppm. Därutöver har extremvärden uppmätts där det högsta värdet ligger tre gånger högre än medelvärdet. Detta är knappast förvånande mot bakgrunden av att t ex PVC-plast kan förväntas vara ojämnt fördelat i bränslet.

Även om framställningen ovan således knappast kan beslås med att vara orealistisk gör den ändå inte anspråk på att ange vilka kloridhalter som är ”farliga” eller ”ofarliga” med

---

<sup>5</sup> Hur hög denna behöver vara beror bland annat av vattenhalten i bränslet

hänsyn till kondensation av zink i form av klorid. Denna beror på ett antal faktorer och bör bli föremål för betydligt mera ingående undersökningar än de som gjorts inom ramen för denna komplettering till etapp 2 av ramprojekt returträflis.

#### 4.5 Sammanställning av slutsatser

De huvudsakliga slutsatserna av denna studie är som följer

- De termodynamiska beräkningarna i [5] samt kompletteringarna i denna rapport ger tillsammans med experimentella resultat samt mätningar i anläggningar fullt stöd åt de generella slutsatser som drogs i [5], nämligen att driftproblemen med RT-flisen kopplar till förhöjda halter av främst zink samt förekomst av klor.
- Om det är konkurrens mellan kalium eller natrium och zink om förekommande klor bildas i första hand alkaliklorid. (Denna slutsats bör användas med viss försiktighet, se texten.). För att zinkklorid skall bildas krävs att mängden tillgängligt klor överstiger den för kalium och natrium.
- Även om en analys av bränslet skulle visa att halten klor (i molandelar) understiger den för natrium och kalium kan man ändå få bildning av zinkklorid. Kalium och natrium kan nämligen åtminstone delvis vara bundna på ett sådant sätt att de inte är tillgängliga för bildning av klorid.
- När hänsyn tas även till intermediära faser i systemet  $ZnCl_2 - KCl$  visar beräkningarna i denna rapport att zink och klor kan deponera tillsammans vid de temperaturer som förekommer på tubbytor.
- De deponerade kloriderna bildar smälta, vilket leder till ökade påslag.
- Kloridernas skadliga effekter reduceras om svavelhalten höjs i bränslet eftersom detta leder till att smältpunktsintervallen avser högre temperaturer.
- Det finns synergier mellan kalium och zink som innebär att närvaro av kalium starkt underlättar deponering av zinkklorid. (Det är rimligt att utgå från att liknande positiva synergier förekommer även med andra ämnen.)
- Deponeringen av zinkklorid samt kloridernas skadliga effekter maskeras i viss mån av sekundära effekter vilka innefattar bildning av sulfat.
- Termodynamiska beräkningar är ett kraftfullt verktyg för att identifiera tänkbara mekanismer för problem med RT-flis, d v s för att finna ansatser för experiment och mätningar med hög potential att ge resultat av kommersiellt värde.
- Kondensation av zink i form av klorid beror av ett antal faktorer av vilka bara vissa undersökts i detta arbete. Det går således inte att med stöd av denna rapport dra några detaljerade slutsatser beträffande vilka kloridhalter som kan ge problem.

## 5 Förslag till fortsatt forskning

I första hand bör resultaten av denna rapport innebära att de övergripande slutsatserna från etapp 2 av ramprojekt returträflis kan användas relativt reservationslöst. *Inga ytterligare insatser behövs för detta.*

Resultaten indikerar också att värdefull information med avseende på förutsättningarna för beläggningar i en given panna sannolikt kan erhållas på ett enkelt sätt ur analyser av främst klor, zink och kalium i aska. För detta behövs vissa praktiskt inriktade experimentella insatser.

Det är dock viktigt att beakta i sammanhanget att man inte kan räkna med att det finns något direkt och entydigt samband mellan å ena sidan förekomst av dessa ämnen och å andra sidan korrosion på tubmaterial. Som närmare redovisas i avsnitt 4.3 samvarierar effekten av dessa ämnen med förekomsten av svavel samt är föremål för hysteresiseffekter (d v s fördröjda effekter). Innan mätningar av kemisk sammansättning på aska tillämpas för rutinmässig uppföljning av korrosionsförhållandena i en panna bör därför även betydelsen av dessa parametrar utvärderas.

Rapporten visar vidare att termodynamiska beräkningar kan vara ett utmärkt hjälpmedel och stöd inför förståelse av funktionen hos en panna, med avseende på korrosion och risk för driftstörningar, för olika bränslen och driftförhållanden. Därför föreslås inför nästa Värmeforskprogram att sådana skall ingå tillsammans med andra metodiker för tillämpningar på några referenspannor.

Med de resurser som finns i dag för termodynamiska beräkningar är det inte orealistiskt att använda denna metodik för varje enskild panna och typ av bränsle. En förutsättning för detta är dels att beräkningarna kan utföras på ett standardiserat och rutinmässigt sätt, dels att tolkning kan göras med stöd av mera utförliga undersökningar i några referenspannor. Det är också rimligt att tänka sig att även vissa mätningar från proveldningskampanjer bör ingå i utvärderingsunderlaget i varje enskilt fall.

På detta sätt kan den andra etappen i returträflisprogrammet i förlängningen tänkas ge stöd för prognoser av korrosionsförhållanden och risk för driftstörningar i enskilda fall.

## 6 Litteraturreferenser

- [1] **Harnevie H. och Olvstam M.-L.** ”Regelverk för eldning av returträflis”, Värmeforskrappport 718, mars 2001
- [2] **Jermer J., Ekvall A. och Tullin C.** ”Inventering av föroreningar i returträ”, Värmeforskrappport 732, mars 2001.
- [3] **Andersson C. och Högberg J.;** ”Orsaker till askrelaterade driftproblem vid eldning av returträflis”, Värmeforskrappport 733, Stockholm, mars 2001
- [4] **Sjöblom R.** ”Hypoteser och mekanismer för bildning av beläggningar innehållande zink och bly i samband med förbränning av returflis”, Värmeforskrappport 734, Stockholm, mars 2001.
- [5] **Berg M et al.** Förbränning av returträflis. Etapp 2 av ramprojekt returträflis. Värmeforskrappport 820, Stockholm, maj 2003.
- [6] **Cook L P et al eds.** *Phase diagrams for ceramists, Volume XII*, 1989. The American Ceramic Society, 757 Brooksedge Plaza Drive, Westerville, Ohio 43081, USA. ISBN 0-944904-04-1.
- [7] **Ugai Y A och Shatillo. J.** Phys. Chem. USSR **23** [6] 745 (1949)
- [8] **Sandler S I.** *Models for Thermodynamic and phase equilibria calculations.* Marcel Dekker, Inc., 1994.
- [9] **BeN Systems, Örnsätra, SE-74022 Bälinge, Sweden**
- [10] **Noläng B.** *Application of equilibrium computations to chemical vapour transport and related systems.* Acta Universitatis Upsaliensis, 691 (1983).
- [11] **Kubaschewski, O., Alcock, C.B.** Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1979.
- [12] **Chase M W,** J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9, 1998.
- [13] **Markov B F och Volkov S V.** Ukranskii Khimisheskii Zhurnal, **30(6)**, 543-53, (1964).
- [14] **Makarov A V, Zbezhneva S G, Kovalenko, Rumyantseva M N.** Inorganic Materials, 39, 705, (2002).
- [15] **Xie W, Liu K Pan W-P and Riley J T.** *Interaction between emissions of SO<sub>2</sub> and HCl in fluidized bed combustors.* Fuel 78 (1999) 1425-1436.



## **Bilagor**

Bilagorna innehåller detaljer beträffande de termodynamiska data som använts i beräkningarna.

## A Species som ingått i beräkningarna samt deras kemiska formler

C(diamond), C(g), C(graphite), C<sub>2</sub>(g), C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g), C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(g), C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(l), C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(g), C<sub>2</sub>H(g), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(ethyne), C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl(PVC), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(ethene), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O(etylenoxide), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O(g), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO(propanal), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl(g), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl(l), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH(propanoicacid), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(ethanol), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(g), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(ethane), C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>10</sub>O(tetrazen), C<sub>2</sub>HCl(g), C<sub>2</sub>N(g), C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(g), C<sub>2</sub>O(g), C<sub>3</sub>(g), C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N(g), C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(propadien), C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(propyne), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(cyclopropane), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(propene), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(propane), C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>), <sub>3</sub>(hexogen), C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(g), CCl(g), CCl<sub>2</sub>(g), CCl<sub>3</sub>(g), CCl<sub>4</sub>(g), CCl<sub>4</sub>(l), CH(methylidene), CH<sub>2</sub>(methylene), CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>(g), CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>(l), CH<sub>2</sub>CHCl(vinylchloride), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g), CH<sub>2</sub>CO(g), CH<sub>3</sub>(methyl), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(l), CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>(g), CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>(l), CH<sub>3</sub>CHO(ethanal), CH<sub>3</sub>Cl(g), CH<sub>3</sub>CN(g), CH<sub>3</sub>CN(l), CH<sub>3</sub>COCl(g), CH<sub>3</sub>COCl(l), CH<sub>3</sub>COOH(ethanoicacid), CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(g), CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(l), CH<sub>3</sub>NC(g), CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>(g), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl(s), CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>(l), CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>(l), CH<sub>3</sub>OH(g), CH<sub>3</sub>OH(methanol), CH<sub>4</sub>(methane), CHCl(g), CHCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl(g), CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>(g), CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>(l), CHCl<sub>3</sub>(g), CHClCCl<sub>2</sub>(g), CHClCCl<sub>2</sub>(l), CHClCHCl(g), CHClCHCl(l), Cl(g), Cl<sub>2</sub>(g), Cl<sub>2</sub>O(g), ClO(g), ClO<sub>2</sub>(g), CN(g), CN<sub>2</sub>(g), CNCl(g), CO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(propanone), CO(g), CO<sub>2</sub>(g), COCl(g), COCl<sub>2</sub>(g), H(g), H<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O(g), H<sub>2</sub>O(l), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(l), HCHO(methanal), HCl(g), HClO(g), HCN(g), HCO(g), HCOOH(g), HCOOH(methanoicacid), HN(g), HN<sub>3</sub>(g), HNCO(g), HNO(g), HNO<sub>2</sub>(cis), HNO<sub>2</sub>(trans), HNO<sub>3</sub>(g), HNO<sub>3</sub>(l), HNO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O(l), HO<sub>2</sub>(g), K(g), K(l), K(s), (KCl)<sub>x</sub>(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(l), K<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(g), K<sub>2</sub>(g), K<sub>2</sub>(OH), <sub>2</sub>(g), K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(l), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s), K<sub>2</sub>O(s), K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(s), K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>(s), K<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>(s), KCl(g), KCl(l), KCl(s), KClO<sub>3</sub>(s), KClO<sub>4</sub>(s), KCN(g), KCN(l), KCN(s), KH(g), KH(s), KNO<sub>2</sub>(s), KNO<sub>3</sub>(l), KNO<sub>3</sub>(s), KO(g), KO<sub>2</sub>(s), KOH(g), KOH(l), KOH(s), KZn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(s), N(g), N<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(g), N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(l), N<sub>2</sub>O(g), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g), N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g), N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(l), N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s), N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g), N<sub>3</sub>(g), NCN(g), NCO(g), NH<sub>2</sub>(g), NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH(glycine), NH<sub>3</sub>(g), NH<sub>4</sub>Cl(s), NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>(s), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s), NH<sub>4</sub>OH(l), NO(g), NO<sub>2</sub>(g), NO<sub>2</sub>Cl(g), NO<sub>3</sub>(g), NOCl(g), O(g), O<sub>2</sub>(g), O<sub>3</sub>(g), OH(g), Zn(g), Zn(l), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(s), Zn(s), Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(s), ZnCl(g), ZnCl<sub>2</sub>(g), ZnCl<sub>2</sub>(l), ZnCl<sub>2</sub>(s), ZnCO<sub>3</sub>(s), ZnO(g), ZnO(s).

## **B Termodynamiska data för de viktigaste species som ingått i beräkningarna samt tillhörande litteraturreferenser**

Termodynamiska data för substanserna listade i Appendix A har tagits från den databas som medföljer EkviCalc [9] och är i det närmaste identiska med de som publicerats i [12]. Den senare anger emellertid inga data för zinkklorider och dessa har tagits från [11]. Data för intermediära faser i systemet  $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2$  finns redovisade i avsnitt 3.1 och Tabell 1. Data för  $\text{ZnO}(\text{g})$  har tagits från [14]. Detta leder till ångtryck för  $\text{ZnO}(\text{g})$  som är av storleksordningen  $10^4$  ggr mindre än de halter som anges i [5] vilket stämmer bättre med mass-spektrometriska mätningar eftersom halten  $\text{ZnO}(\text{g})$  är knappt detekterbar och ca  $10^5$  ggr mindre än halten  $\text{Zn}(\text{g})$  i aktuellt temperaturområde (1100 – 1300 °C).



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
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED  
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB

101 53 Stockholm

Tel 08-677 25 80

Fax 08-677 25 35

[www.varmeforsk.se](http://www.varmeforsk.se)

Beställning av trycksaker

Fax 08-677 25 35