

# ÅTGÄRDER MOT KORROSION OCH BELÄGGNINGSBILDNING VID SPANNMÅLSELDNING

*Emilia Björnbom, Rolando Zanzi, Kungliga Tekniska Högskolan, KTH, Kemisk Reaktionsteknik, KRT, Kemiteknik.*

*Sven-Erik Gustavsson, Raimo Ruuska, Per Gustavsson, Ved och Solteknik AB, Vedsol AB.*

*Dan Boström, Christoffer Boman, Alejandro Grimm, Erica Lindström, Umeå Universitet, UmU, Energiteknik och termisk processkemi.*

*Marcus Öhman, Energiteknik, Luleå Tekniska Universitet, LTU, Tillämpad Fysik Maskin- och Materialteknik, TFMM, Avd. Energiteknik.*

*Björn Björkman, Svenska Brandskyddsföreningen, Lantbrukets Brandskyddskommitté.*

## 1 Bakgrund

Småskalig eldning av spannmål för uppvärmning av bostäder och andra lokaler har väckt stort intresse i Sverige de senaste åren.<sup>1</sup> Tyvärr finns risk för askrelaterade problem vid förbränning av spannmål, främst i form av korrosion och beläggningar. Problemen uppkom när man istället för stamved började använda spannmål med hög askhalt som bränsle.<sup>1, 2, 3, 4</sup>

Målet med projektet var att studera orsakerna för askrelaterade problem vid spannmålseldning och metoder (främst nyttjande av bränsleadditiv) för deras minskning eller eliminering.

Orsakerna för askrelaterade problem vid förbränning av biomassa med hög askhalt kan uppdelas enligt följande:

- Konventionella orsaker; främst beroende på olämplig utformning och/eller olämplig användning av förbränningsanläggningarna.
- Specifika orsaker för biomassa: inverkan av den kemiska sammansättningen av biomassan, i synnerhet av det oorganiska materialet i bränslet och av närvaron av t ex klor, alkali (kalium och natrium) och kisel.<sup>5, 6</sup>

Klor, Cl, i biobränslet betraktas som en av de viktigaste orsakerna för korrosion vid förbränning. När rostfritt stål är i kontakt med syre i frånvaro av Cl, begränsas korrosionen till ett tunt skikt på stålets yta. I närvaro av klor angrips hela volymen av stålet. Små mängder klor kan bidra till mycket aktiv korrosion<sup>5</sup>, bl. a. genom inverkan av FeCl<sub>3</sub> som dessutom smälter vid låg temperatur och underlättar korrosionen.

Alkali, främst kalium, K, har avgörande betydelse för bildandet av beläggningar och korrosion vid förbränning av biomassa. Kalium, bildar till stor del föreningar med låg smältpunkt och hög flyktighet, vilket ofta leder till ökade mängder alkali i rökgaserna (gaser och/eller partiklar) och därmed även risken för beläggningssbildningar i pannor och konvektionsdelar. Inverkan av kalium förstärks i detta avseende vid närvaro av klor.<sup>6, 7</sup>

*Åtgärder för minskning av korrosion och beläggningar:* De oorganiska föreningarna som bildar askan vid förbränningen fördelas i stora drag mellan bottenaska, grövre flygaska, finare submikrona partiklar och gaser, beroende främst på sin smältpunkt och flyktighet. Föreningar med hög smältpunkt och låg flyktighet binds i bottenaskan och kan även "ryckas med" i den grövre partikelfraktion, medan föreningar med låg smältpunkt och hög flyktighet förångas i förbränningen och senare bildar fina partiklar och/eller beläggningar. Sådana föreningar som är i gasfas vid högre rökgastemperaturer kan kondensera på kallare ytor i pannan, till exempel i värmeväxlarna, och bilda beläggningar som försämrar värmeöverföringen och orsaka driftstörningar och korrosion.<sup>6, 7, 8</sup> Bildandet av beläggningar och korrosiva ämnen i rökgaserna kan därför minskas genom att öka "uppbindingen" av kritiska ämnen i bottenaskan.

*"Klorfri" spannmål odlat utan kaliumklorid som gödsel:* Klor och kalium i biobränslen bidrar alltså till ökad mängd av fina partiklar och kondenserbara askämnen och därmed bildandet av beläggningar vid förbränning. Därför finns det ett intresse för spannmål odlat utan KCl som gödselkomponent (med låga halter av Cl som följd). Det har poängterats att man borde

undersöka möjligheterna för användning av Cl-fri gödsel genom att ersätta till exempel kaliumklorid med kaliumsulfat ( $K_2SO_4$ ).<sup>7</sup>

*Användning av tillsatser för minskning av partikel- och beläggingsbildning:* Mängden fina partiklar och beläggningar kan minskas genom användning av tillsatser som reagerar med flyktiga ämnen i förbränningsprocessen och omvandlar dem till föreningar med hög smältpunkt som binds i bottenaskan. Några av de mest studerade tillsatserna innehåller svavel och kaolin samt kalcium i form av exempelvis kalcit.<sup>6, 8</sup> Svavel är knappast lämpligt som tillsats vid småskalig förbränning p.g.a. risken för ökade  $SO_2$  emissioner. Dessutom har kontroversiella resultat rapporterats vid användning av tillsatser av svavel. Tillsats av kaolin vid förbränningen kan minska mängden fina partiklar och beläggningar och öka mängden bottenaska genom omvandling av några föreningar i askan med låg smältpunkt till föreningar med hög smältpunkt som binds i bottenaskan.<sup>6</sup> Tillsats av Ca i form av kalcit har också visat sig vara effektiv för att motverka flera typer av askrelaterade problem.<sup>10</sup> Kommersiella metoder som använder natriumbikarbonat kan tillämpas för minskning av saltsyra och svaveloxider som bildas i rökgaserna vid närvaro av några tillsatser.<sup>6</sup>

### 1.1 Industriell forskning och utveckling

Omfattande forskning vid en av de ledande panttillverkarna Ved och Solteknik AB, Vedsol AB resulterade i ett mycket värdefullt resultat angående inverkan av högre fukthalt i spannmål på korrosionen.<sup>9</sup> Inverkan av bränslets fukthalt på askrelaterade problem vid biomassaförbränning har inte fått tillräcklig uppmärksamhet trots att det är känt att fukt bidrar på ett avgörande sätt till intensiva korrosionsprocesser.

## 2 Material och metoder

### 2.1 Laboratoriestudier

#### 2.1.1 Bränslen och additiv

Havrekärnan som användes var lokalt producerad i Umeåtrakten. Analys med avseende på torrhalt, askhalt samt askbildande element ges i tabell 1.

Tabell 1. Kemisk analys av havrekärna

Parameter	Värde	Parameter	Värde
Fukt <sup>a</sup> (%)	9.2	$SiO_2^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	1.21
Aska <sup>b</sup> (vikt-% <sub>lt</sub> )	2.8	$CaO^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	0.094
C <sup>c</sup> (% <sub>lt</sub> )	43	$Fe_2O_3^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	0.006
H <sub>2</sub> <sup>c</sup> (% <sub>lt</sub> )	6.9	$K_2O^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	0.587
N <sub>2</sub> <sup>c</sup> (% <sub>lt</sub> )	1.6	$MgO^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	0.201
O <sub>2</sub> <sup>d</sup> (% <sub>lt</sub> )	46	$MnO^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	0.005
S <sup>e</sup> (% <sub>lt</sub> )	0.14	$Na_2O^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	0.007
Cl <sup>f</sup> (% <sub>lt</sub> )	0.06	$P_2O_5^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	0.843
kalorimetriskt värmevärde (HHV) <sup>h</sup> (MJ/Kg <sub>lt</sub> )	18	$Al_2O_3^g$ (vikt-% <sub>tp</sub> )	<0.001

lt: leveranstillstånd, tp: torrt prov, analyserades enligt: <sup>a</sup> SS 187170, <sup>b</sup> SS 187171, <sup>c</sup> ASTM D3178-79, <sup>d</sup> beräknade värden, <sup>e</sup> SS 187177, <sup>f</sup> SS 187185, <sup>g</sup> SS 028113-1, <sup>h</sup> SS 187182.

Mald kalcit (Duchefa Biochemie), fälld kalcit (Riedel-de Haën) samt kaolin (Riedel-de Haën) användes som additiv. Additiven skiljer sig med avseende på kornstorlek. Mald kalcit var relativt grov med korn mellan 5-50  $\mu m$  medan den fällda kalciten hade betydligt mindre korn där större delen var mindre än 2  $\mu m$ . Kaolinet var även det relativt finkornigt men något grövre och mer heterogen än den fällda kalciten. För att erhålla bra kontakt mellan additiv och bränsle blandades materialen i en cementblandare före påfyllning av bränsleförråd.

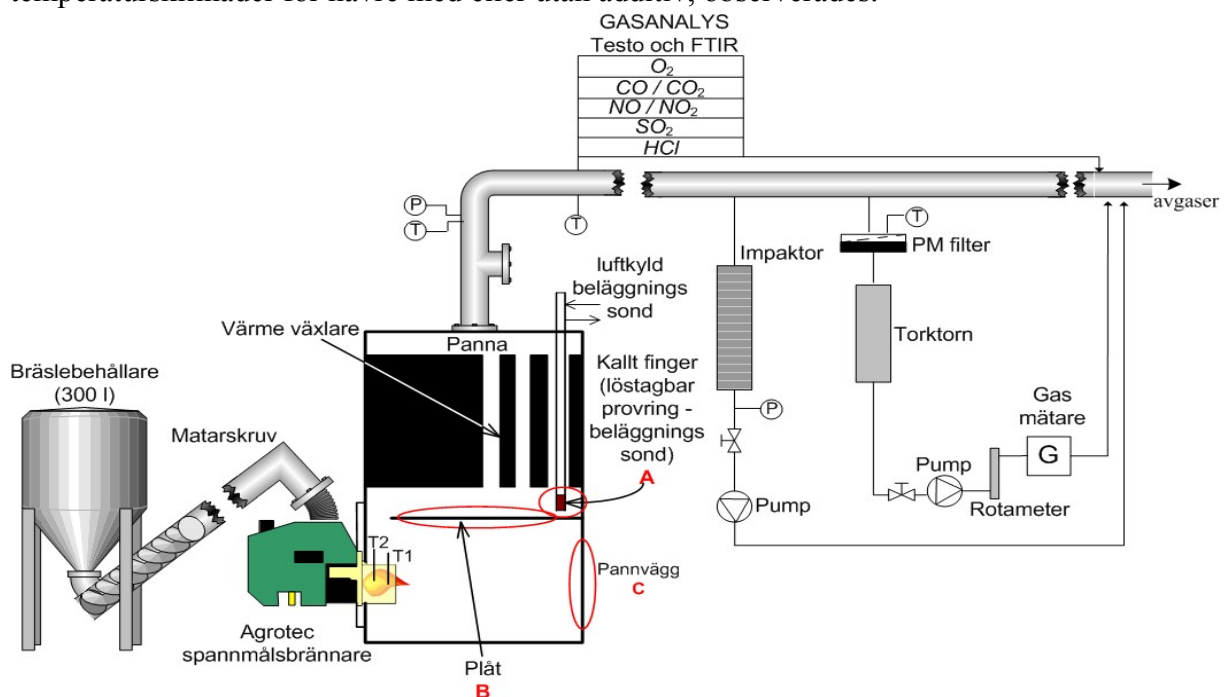
#### 2.1.2. Eldningsutrustning

I laboratoriestudierna användes en standardpanna av märket Combifire, som är framtagen för pelletseldning (anslutning av pelletsbrännare) och en AgroTec spannmålsbrännare som är konstruerad i enlighet med de huvudprinciper som gäller för pelletseldning. Bränsletillförseln till det interna bränsleförrådet sker genom en tättslutande sluss som är synkroniserad med den

externa bränslematningen. Bränsletillförselen sker automatiskt med olika fasta hastigheter. Den maximala matarhastigheten är ca 3 kg/h vilket normalt för havrekärna motsvara ca 13kW. Via ett luftspjäll på brännaren justeras en del av lufttillförseln till förbränningszonen för att erhålla en god förbränning vid eldning med det specifika bränslet.

### 2.1.3. Förbränningsförsök

En schematisk bild över uppställningen visas i figur 1. Fyra försök genomfördes; ett med ren havrekärna och tre försök med havre och olika additiv (med 1% kaolin, med 2% fäld kalcit och 3% mald kalcit). Varje eldningsförsök pågick 9 – 12 timmar. Uppmätt bränsleeffekt varierade mellan 11 och 14kW. Temperaturmätning i brännaren utfördes vid två positioner med termoelement typ N (se nedan fig 1) Vid uppstart är termoelementen utsatta för direkt värme från elden och glödbädden. Under försöket isolerades dock termoelementen efter hand allt mer av deponerad aska. En uppskattning av högsta eldstadstemperaturen kan därför endast göras under de två-tre första timmarna. De uppmätta maximala temperaturerna i brännaren uppmättes till  $1000 \pm 100$  °C för T1 och  $700 \pm 100$  °C för T2. Inga signifikanta temperaturskillnader för havre med eller utan additiv, observerades.



Figur 1. Schematisk bild över nyttjad spannmålsbrännaruoppställning och rökgasprovtagningsutrustning. T: temperatur, P: tryck.

### 2.1.4 Gasanalyser

Gasanalyser ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO$  och  $HCl$ ) utfördes med standardinstrument (elektrokemiska celler ( $O_2$ ) och FTIR) under en 30-minutersperiod efter det att pannan uppnått konstanta förhållanden.

### 2.1.5 Partikelprovtagning

Provtagning av totalstof (masskoncentration av  $PM_{tot}$ ) skedde enligt principer i standard filtermetod SS-EN 13284-1 med glasfiberfilter. För att bestämma masstorleksfördelning av rökgasens innehåll av partiklar med avseende på aerodynamisk diameter användes en 13 stegs lågtrycksimpaktor (LPI) från Dekati Ltd, som separerar partiklar i intervallet  $0.03-10 \mu m$ . Isokinetisk provtagningen utfördes i rökgaskanalen (se figur 1) vid en rökgastemperatur på ca  $120-130$  °C. Impaktorn värmdes till ca  $130-140$  °C under provtagningen. Aluminiumfolie användes som substrat i impaktorn. För att studera beläggningbildning på värmeväxlarytorna kvalitativt och kvantitativt användes en luftkyld beläggningssond (se figur 1, A) med en löstagbar provring (rostfritt stål) under 7 timmar vid varje eldningsförsök.

Beläggningstillväxten analyserades också på den plåt som sitter i överdelen av pannan för att förlänga uppehållstiden i förbränningszonen i pannans varma delar samt på en del av pannans bakre vägg (se figur 1, B respektive C). Plåten och pannans vägg rengjordes väl innan varje försök.

### **2.1.6 Provtagning av aska och slagg**

Efter varje försök inspekterades eldningsutrustningen med avseende på slaggbilning (smält aska) och aska i brännaren och avsatt pannaska (bottenaska). Som slagg definierades här; *tydligt smält material större än 3mm och avskilt med hjälp av siktning*. Mängden avsatt pannaska och slagg bestämdes. Ask-/slaggsprover sparades för vidare kvalitativ och semi-kvantitativ kemisk analys.

#### **2.1.6.1 Bedömning av sintringsgrad**

Sintringsgraden för de uttagna slaggproverna från brännaren studerades visuellt och i mikroskåp och klassificerades enligt följande kriterier: <sup>10</sup>

Kategori 1: Mycket lätt sintrad aska som faller sönder vid beröring.

Kategori 2: Något sintrad aska som håller ihop vid beröring men som enkelt bryts isär. Det går fortfarande att enkelt urskilja en kornstruktur i materialet.

Kategori 3: Sintrad aska som fortfarande går att bryta isär. Man kan visuellt urskilja enskild kornstruktur men askan har dock börjat få en slagglignande struktur där smält material (glas) kan urskiljas visuellt.

Kategori 4: Totalt sintrad aska, askan går ej att brytas isär för hand. Askan är sammansmält till större block (slag). Ingen enskild kornstruktur går att urskilja visuellt.

### **2.1.7 Kemisk karakterisering**

Den kemiska sammansättningen på bildad slagg, pannaska, beläggningar och fina partiklar analyserades: elementarsammansättningen semi-kvantitativ m h a svepelektronmikroskop (ESEM) med tillhörande energidispersiv röntgenanalys (EDS) och kvalitativ med hjälp av pulverröntgendiffraktion (XRD). Med hjälp av så kallad Rietveld metodik utvärderades XRD resultaten för att även erhålla semi-kvantitativ information om provernas relativa innehåll av fasta faser (kemiska föreningar).

## **2.2 Industriell forskning och utveckling**

Vedsol AB bedriver betydande industriell forskning på: 1) optimering av förbränningsanläggningarna och förbränningsbetingelserna, 2) inverkan av bränslets egenskaper på förbränningen. När de flesta förbränningsanläggningar som använder spannmålsbränsle i Sverige drabbades av problemen var det mycket svårt att identifiera orsakerna. Omfattande systematiska undersökningar av olika förbränningsanläggningar, deras användning och bränslets egenskaper, som genomförts av Vedsol AB har gett starka indikationer för att högre fukthalt i spannmålen på ett avgörande sätt påverkar uppkomsten av askrelaterade problem och korrosion. De korrosionsproblem som föreligger tycks alltså inte enbart kunna härledas till det oorganiska (askbildande) materialet i bränslet. Dessa resultat är mycket värdefulla och motiverar vidare forskning med fokus på inverkan av fukthalten i bränslet på de askrelaterade problemen vid förbränning av biomassa, vad gäller korrosionsproblematiken.

## **3 Resultat**

### **3.1.1 Gasanalyser**

Analyser av rökgasernas innehåll av O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, HCl och SO<sub>2</sub> ges i tabell 2 som medelvärden för en anlystid på 30 minuter. Generellt sett låg halterna av både SO<sub>2</sub> och HCl i rökgaserna högre vid eldning av havre utan additiv och med kaolintillsats, jämfört med när kalcitadditiven användes.

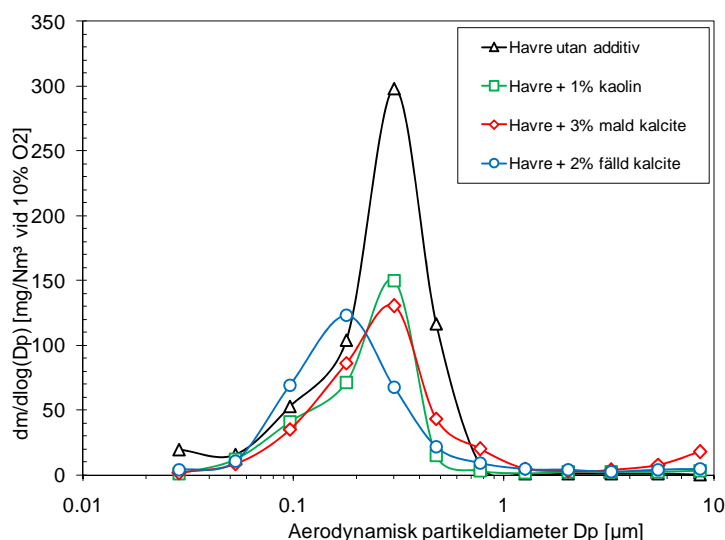
Tabell 2. Bränsleeffekt, rökstemperatur (straxt efter pannan), och emissioner av gaser och partiklar.

	Enhet	Havre utan additiv	Havre + 1% kaolin	Havre + 2% fälld kalcit	Havre + 3% mald kalcit
Bränsleeffekt	kW	14.8	13.1	11.8	14.3
Rökstemperatur	°C	140	140	130	145
O <sub>2</sub> (beräknat)	vol-%	7.3	8.9	12,	9.8
CO <sub>2</sub>	vol-%	13	12	8.9	11
CO	*	95	531	219	1070
NO <sub>x</sub> (som NO <sub>2</sub> )	*	903	888	1193	1144
HCl	*	65	77	55	65
SO <sub>2</sub>	*	295	271	249	207
Stoft (PM <sub>10t</sub> )	*	373	181	521	201

\* mg/Nm<sup>3</sup> t.g. vid 10% O<sub>2</sub>

### 3.1.2 Mätningar av rökgasstoft och partikelstorleksfördelning

Emissionerna av rökgasstoft uppmätta med ett totalfilter ges i tabell 2. Masstorleksfördelning av rökgasstoftet visas i figur 2. Som ses i tabell 2 var totalstofthalten lägre då mald kalcit och kaolinadditiv användes medan fälld kalcit gav högre stofthalter jämfört med havre utan additiv. Om man dock tittar på impaktormätningarna i figur 2, så gav samtliga additiv en sänkning av stofthalterna för partiklar <10 µm. Det är där tydligt att inom intervallet 0.03-10 µm så domineras stoftet helt av fina submikrona (<1 µm) partiklar.



Figur 2. Partikelstorleksfördelning (massfördelning) hos bildade rökgaspartiklar från försök med och utan additivtillsats.

### 3.1.3 Provtagning av aska och slagg

Försöken utan additiv och med kalcit tillsats resulterade i slaggbildning, framförallt i brännaren. Den totala mängden slagg efter respektive försök (8 – 10 timmars) visas i tabell 3. Tabell 3. Aska och slagg

	Slagg mängd (g)	% slagg av bränsleaska	% slagg av bränsleaska+additiv	Sintringsgrad
Havre med 1% kaolin	obefintlig	0	0	-
Havre med 3% mald kalcite	~ 63	7	3	4
Havre med 2% fälld kalcite	~ 225	24	13	4
Havre utan additiv	~ 40	5	-	2 till 3

Tabell 4a.

Resultat från XRD analys av slagg (SL), brännaraska (BA), bakre pannvägg (PV), pannaska (PA), pannplåt (PL), beläggningssond (BS) och finmod från impaktor (steg 3-5) (FM). UA = utan additiv, Kao = kaolin, Kal (f) = fälld kalcit, Kal (m) = mald kalcit. UA\*\*: kvantifiering var inte möjlig på grund av för lite prov; antal \* ger en ungefärlig uppskattning av relativa mängder. Tabell a: Värdena i tabellen ger de olika provens innehåll av olika faser (föreningar) i viktsprocent, som resultat av semi-kvantitativ förfiningar med Rietveld metodik. Tabell b: Resultat från ESEM/EDS elementaranalyser (atom %), normaliserat för de givna elementen.

Faser	SL				BA				PA				PV				PL				BS				FM				
	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA**	1%	2%	3%	
		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal	
		(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)		
Ca <sub>9</sub> MgK(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	6		36				11	8																					
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)			17	43								9	14																
KCaPO <sub>4</sub>			30	32			4	3				7	3																
KMgPO <sub>4</sub>	25			5	24	11	25	15	29	20	28	13																	
K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	21		8	10	16	10	6	5	18	8	7	5																	
K <sub>2</sub> MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>							4																						
SiO <sub>2</sub>	47				60	52	3	2	53	51																			
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>							10	12																					
Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		7	8								3	4																	
KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>						13																							
KAlSiO <sub>4</sub>						10				21																			
KPO <sub>3</sub>							3	4									92	99	13	13	25	29			*		100		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>													35	49							67				***				
K-P-O hydrat																					58								
KCl													40	11	66	57			42	19	8		63	38	*		60	35	
CaO			2	2			25	27			20	19			13	7			11	33									
Ca(OH) <sub>2</sub>							2	2			13	23												17					
CaCO <sub>3</sub>							11	23			13	18			9	5								10					
CaSO <sub>4</sub>													17	7	3	8									**		9	9	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>													8	33	10	23	8	1	33	35			13	37	35			30	55

Tabell 4b.

Mg	SL				BA				PA				PV				PL				BS				FM			
	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA	1%	2%	3%	UA**	1%	2%	3%
		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal		Kao	Kal	Kal
		(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)			(f)	(m)	
	12	O	8	7	9	6	6	6	9	6	5	5	1	2	2	2	1	2	2	1	0,1	0,3	1	1	1	1	2	1
Ca	3		26	34	3	3	40	50	4	3	36	45	1	1	12	26	1	2	13	11	0,4	1	4	9	0,3	0,1	0,2	0,4
Al	1	S	0,8	1	1	12	1	1	1	11	1	1	1	4	2	1	0,4	6	1	1	0,3	1	0	1	0,0	0,0	0,0	0,0
Si	24	L	28	26	46	48	21	15	40	48	24	17	4	8	2	3	2	12	2	2	2	4	1	2	3	3	1	1
K	32	A	21	17	22	18	15	12	25	18	17	15	40	25	35	34	50	36	45	40	49	34	50	48	44	40	48	54
P	28	G	17	15	18	13	16	14	19	13	15	15	33	35	9	12	42	39	10	9	39	57	11	11	47	52	6	10
S	0,2	G	0,3	0,3	1	1	2	2	1	1	2	3	3	9	7	11	4	2	9	8	2	4	12	16	2	4	7	14
Cl	0,1		0,0	0,1	0,2	0,1	1	0,2	1	0,3	1	1	17	18	30	12	1	1	21	28	7	0,1	21	13	1	0,1	36	20

### 3.1.4 Kemisk karaktärisering

Resultaten av analys med hjälp av ESEM/EDS och XRD på bildad slagg, pannaska, beläggningar ges i tabell 4a och 4b. Slagg och bottenaska dominerades av relativt refraktära fosfater och silikater medan pannväggsbeläggningar och rökgasstoff domineras av kondenserade K-fosfater, -sulfater och -klorider.

### 3.2 Industriell forskning och utveckling

Forskningen vid *Vedsol AB* har visat bl. a. att högre fukthalt i spannmål kan öka korrosionen vid förbränning. I tabell 5 jämförs egenskaperna av två prover av havre med olika korrosionseffekt.

Tabell 5: Inverkan av några egenskaper hos spannmål på korrosion vid förbränning

Analys	Havreprov R	Havreprov A
	Nej	Ja
Korrosion vid eldning		
<b>Fukthalt (%)</b>	<b>10,0</b>	<b>13,3 (%)</b>
Askhalt (%)	2,9	3,3 (%)
Klorhalt (%)	0,04	0,04 (%)
Svavel (%)	0,17	0,18 (%)

Den mest troliga orsaken för korrosionen vid eldning av prov A är dess högre halt av fukt. Man kan inte utesluta inverkan av den något större mängd aska i prov A eller effekten av eventuell skillnad i de kemiska sammansättningarna av askorna i prov R och A, men den högre fukthalten i prov A verkar vara den främsta orsaken. Värt att nämna är de lika värdena för askans smältförlopp (ej visat här) som stöder antagandet att den kemiska sammansättningen av askorna i prov R och A är liknande och särskilt klorinnehållet i prov A och R, eftersom högre klorhalt i bränslet brukar medföra större risk för korrosion. Här ser det inte ut som att det är klor som har påverkat korrosionen. Resultatet ovan är mycket lovande och värdefullt och motiverar omfattande vidare forskning med fokus på inverkan av fukthalten i bränslet på de askrelaterade problemen vid förbränning.

## 4 Diskussion

### 4.1 Laboratieförsök

De askbildande elementens förekomstformer i bränslet är av stor betydelse för askbildningsförloppen. Exempelvis är det stor skillnad på reaktivitet om Si förekommer "organiskt" bundet i bränslet eller som sandkontamination. I det förra fallet är Si mycket reaktivt och bildar lätt de termodynamiskt stabila faserna. Vad det gäller P så förekommer det huvudsakligen som fosfat i biobränslen. Det förefaller ha en avgörande betydelse för reaktivitet, och reaktionsvägar och reaktionsmekanismer om fosfatet föreligger som organiskt bundet (exempelvis ATP) eller som en oorganisk fas (exempelvis apatit). Bland annat kan detta vara avgörande för P's volatilitet, det vill säga om P kommer att förflyktigas eller huvudsakligen i "hållas kvar" i bottenaska och slagg. I havre är P och Si organiskt bundna och därmed tillgängliga för snabba reaktioner. Slagg, som det är definierat i detta arbete (se 2.1.6), avser ett material som delvis har varit smält och som vid avkyllning till stor del bildat kristallina faser men förmodligen även en viss andel glas (amorft material). Den senare fraktionen kan inte identifieras direkt med XRD, vilket innebär att endast indirekta bevis finns för dess existens.

Ingen "äka" massbalans har kunnat upprättas i detta arbete eftersom de absoluta mängderna förbränningsrester inte har kunnat mätas upp, dvs slagg, brännaraska, pannaska och beläggningar i pannan. Rökgasernas innehåll av partiklar (i den senare delen av rökgaspassagen) är dock kvantifierad. Det följande resonemanget baseras därför *relativa sammansättningsförändringar* mellan de olika fraktionerna, som erhållits med hjälp av analysresultaten från ESEM/EDS och XRD. Ett viktigt förhållande man måste beakta vid en närmare analys av resultaten är "utspädningsfaktorn" i askan vid tillsats av additiven.

### ***Aska och slagg utan additiv***

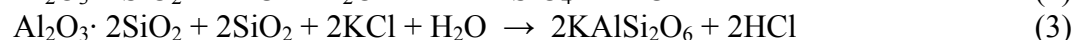
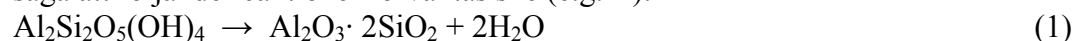
Termodynamiska beräkningar och tidigare erfarenheter har visat att i en konkurrens om katjonerna,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  och  $Ca^{2+}$ , "vinner" P över Si. Således bildas K-Mg-Ca-fosfater först och sedan reagerar överblivna katjoner (om det finns sådana), företrädesvis  $K^+$ , med Si och bildar relativt lågsmältande K-rika silikater. Det Si som blir över bildar kristobalit, det vill säga den vid förbränningstemperaturen termodynamiskt stabila silika ( $SiO_2$ ) modifikationen (se tabell 4a). Om man nu betraktar hur mycket och vilka K-innehållande kristallina faser som identifierats med hjälp av XRD-analyserna i slagg (UA) och jämför detta med mängden K i slagg (UA) från ESEM/EDS-analyserna, är det uppenbart att det är ett underskott på K i de förra. Exempelvis kvoten K/Ca visar detta tydligt. Denna skillnad skulle kunna förklaras med närvaron av ett K-innehållande glas som alltså är "osynligt" för XRD och som har bildats ur lågsmältande K-rika silikaterna under avkyllningen av slaggen.

### ***Aska och slagg med kalcitadditiv***

Vid tillsats av kalcit binds ökade mängder av Si i slaggen medan tendensen i askan förefaller vara den motsatta. Därmed har en omfördelning av Si skett från aska till slag. Eftersom mängden kristallina silikater i slaggen, nu enbart åkermanit ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ), är betydligt mindre (se tabell 4a) blir slutsatsen att den lågsmältande silikatfasen som bildar glas vid nedkyllning, har ökat i omfattning samtidigt som den har inkorporerat en ökad mängd Ca. Denna slutsats stöds också av iakttagelsen om ökad slaggmängd vid användning av kalcit additiv (se tabell 3). Askans kristallina innehåll av silikater ( $Ca_2SiO_4$  och  $SiO_2$ ) är här relativt sett dubbelt så hög som slaggens. Då det totala Si-innehållet är lägre än i motsvarande slagg blir slutsatsen att det finns betydligt mindre glasfas i askan. Beträffande P i slagg så förefaller den totala mängden inte ändras om man tar hänsyn till utspädningen vid additivtillsatserna. Däremot har de kristallina fosfaterna förändrats till att innehålla betydligt mer Ca. Dessa är betydligt mer högsmältande vilket är positivt ur slaggnings synpunkt. I askorna däremot har det skett en viss anrikning av P. Sammantaget i slagg och aska, har en viss uppbindning skett av P vid tillsats av kalcit jämfört med bränslet utan additiv. Beträffande K-innehållet i både slagg och aska förefaller det att påverkas marginellt med hänsyn tagit till utspädningseffekterna av additiven. Slutligen kan det konstateras att en mindre del av kalcitadditivet ej har reagerat eftersom att CaO,  $Ca(OH)_2$  och  $CaCO_3$  återfinns i dessa askor.

### ***Aska och slagg med kaolinadditiv***

Vad det gäller kaolinadditivet är tanken att det ska fungera som en "K absorbent". Det vill säga att följande reaktioner förväntas ske (e.g.<sup>11</sup>):



( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  (kaolinit),  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (metakaolin),  $KAlSiO_4$  (kalsilit),  $KAlSi_2O_6$  (leucit))

Notera att i reaktion (3), vid bildning av leucit, reagerar alltså kaolin med förutom KCl även med  $2SiO_2$ . De två bildade kaliumaluminumsilikaterna i reaktion (2) respektive (3) är mycket stabila faser vilket betyder att metakaolinet gärna reagerar med tillgängligt K i gasfas, det vill säga sådant som inte bildat fosfater eftersom dessa generellt sett är stabilare än motsvarande silikater. Detta reducerar därmed mängden K som är disponibel för reaktion med silika till mer lågsmältande K-silikater. Frånvaron av slagg vid kaolintillsats visar att detta verkligen har fungerat. En liten minskning av P, utöver utspädningen, kan också urskiljas. Det kan tänkas att uppbindning av reaktivt K med kaolin i sin tur påverkar "infångningen" av gasformiga P-species negativt. Vid en jämförelse mellan kaolin- och kalcitadditiven blir det uppenbart att P uppbindningen i aska skiljer sig. För den förra tillsatsen blir askan något fattigare på P och för den senare något rikare jämfört med den förväntade med hänsyn endast tagen till utspädningseffekten. Dessa relativt små effekter vad det gäller P-andelen i aska och slagg är dock den troliga orsaken till de mycket påtagligare effekter som kan iakttas i de kondenserade och gasformiga emissioner som resultat av additiven.



### ***Rökgassammansättning (gaser och partiklar) och beläggningar:***

Generellt sett bildas kondenserad fas i rökgaserna av reaktioner mellan alkali (här K) och gasformiga species till fosfater, sulfater, klorider, karbonater och hydroxider. Den termodynamiska stabiliteten för denna kategori av ämnen ökar i följande ordning; hydroxider, karbonater, klorider, sulfater, fosfater. Således, om jämvikt förutsätts råda, kommer K-fosfat att bildas först i rökgasen. Om det återstår K i gasen kommer K-sulfat att bildas och så vidare. En konsekvens blir då att gasformigt HCl och SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> kan "slippa ut" och, tillsammans med vattenånga, kondensera som syror sent i rökgaskanalen där temperaturen är tillräckligt låg. I det föreliggande arbetet ser man en mycket tydlig effekt av de olika additiven.

Kaolintillsatsen påverkar stoftsammansättningen i mycket mindre grad än kalcitillsatserna i jämförelse med det rena havrebränslet. I det senare fallet domineras såväl beläggningar av K-fosfater (se tabell 4a och 4b). Mindre mängder sulfater hade även deponerats. Den K-uppbindande effekten av kaolin syns i rökgaserna som generellt något lägre K halter i deponerat rökgasmaterial. Konsekvensen av mindre mängd förflyktigt K blir att den relativa mängden av fosfat i rökgasstoffet ökar då det inte finns tillräckligt K för att bilda andra salter. I enlighet med den termodynamiska stabilitetsordningen given ovan, är det KCl som får "stryka på foten" först. Kalcitadditivets P-bindande effekt (till aska och slagg) syns tydligt som mycket lägre halter fosfat i rökgasstoffet. Dessa domineras av sulfater och klorider.

Iakttagelserna och slutsatserna från analyserna av rökgaspartiklarna bekräftas av rökgasanalyserna (se tabell 2). Generellt sett ligger halterna av SO<sub>2</sub> och HCl i rökgaserna från bränsle utan additiv och från bränsle med kaolin additiv betydligt högre än för bränslet med kalcit additiv. Det vill säga; konsekvenserna av höga halter av P i rökgaserna och låga halter K (i fallet med kaolin additiv), blir en betydligt lägre grad av S- och Cl- innehållande fina partiklar i rökgaserna och i stället högre halter HCl(g) och SO<sub>2</sub>(g)/SO<sub>3</sub>(g). Båda additiven resulterar i påtaglig minskning av mängden submikrona partiklar (se figur 2). Mekanismerna är dock olika i de två fallen. Som nämnts förefaller kalcitillsatsen öka uppbindingen av P i aska och slagg, med lägre halter av P-species i rökgaserna som resultat. Kaolin, å andra sidan, binder mer K i bottenaska och slagg. Generellt sett har K en nyckelroll vid bildning av submikrona partiklar i rökgaser från biobränslen, eftersom det är den dominerande "katjonen". Kan man minska halten av K i rökgaserna minskar också mängden kondenserade submikrona partiklar. Vid kalcitillsats, däremot, kan vi inte identifiera någon K-uppbindande mekanism till bottenaska och slagg, snarare att Ca kan ha en vis K-avdrivande funktion. Detta innebär att mängden submikrona partiklar inte borde minska jämfört med försöket utan additiv. Med kalcitadditiv observerades dock betydligt högre nivåer av K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> på pannplåt och beläggningssond (se tabell 4a) än för försöken med kaolinadditiv och rent havre. Således har en betydande andel av det partikelbildande innehållet i rökgaserna kondenserat på ytor i panna och värmeväxlare och inte nått fram till impaktorprovtagaren. Tabell 2 ger mängden totalstoff för de olika försöken. Trenderna är liknande de för submikrona partiklar förutom för fälld kalcit. Detta additiv är mycket finkornigt och den relativt stora mängden totalstoff består sannolikt huvudsakligen av medryckta kalcitpartiklar. Detta syns dock inte i impaktorprovtagningen vilket kan tyda på att dessa medryckta kalcitpartiklar är större än 10 µm.

### **4.2 Industriell forskning och utveckling**

Ny forskning om inverkan av vatten på korrosion av stål stöder det av Vedsol AB uppnådda resultatet. När rostfritt stål är i kontakt med syre utan vatten bildas ett skyddande metalloxidskikt (kromoxid) på ytan av stålet. I närvaro av fukt korroderar stålet eftersom i det fallet bildas metallhydroxider på ytan av stålet som inte är skyddande. Exempelvis är kromhydroxiderna flyktiga vid de aktuella temperaturerna och orsakar förlust av krom, Cr, från stålet och korrosion. Förlusten av krom, Cr, vid korrosion av rostfritt stål ökar med mängden vatten i gasblandningen i kontakt med stålet<sup>9</sup>.

***Slutsatser:***

- Den förväntade effekten av uppbindning av K (men även av reaktivt Si) i refraktära K-silikater (leucit och kalcilit) vid användning av kaolinadditiv, uppnåddes. Det vill säga förutsättningarna för bildning av mer lågsmltande och slaggbildande K-rika silikater eliminerades. Resultatet blev att ingen slaggbildades.
- Effekten av kaolinadditiv på bildning av fina (<1 µm) rökgaspartiklar blev relativt sett en ökad andel av kondenserade K-fosfater på bekostnad av K-sulfater och KCl. Den senare fasen var nästan helt frånvarande i beläggningar och partiklar. Detta fick till konsekvens att halterna SO<sub>2</sub> och HCl ökade något i rökgaserna, dock mindre än förväntat.
- Tillsats av båda kalksörterna ökade mängden bildad slaggb. Den fällda kalciten dock i betydligt högre grad än den malda. Fosfor bands i högre utsträckning i aska och slaggb.
- Effekten av kalcitadditiven på rökgasernas partikelinnehåll var att andelen K-fosfat sjönk betydligt medan K-sulfat och KCl innehållet ökade. Därmed minskade också rökgasernas innehåll av SO<sub>2</sub> och HCl. Detta innebär att den typ av lågtemperaturkorrosion (syra- och syrakorrosion)<sup>13</sup> som tidigare påvisats vid havreeldning borde kunna begränsas genom nyttjande av kalcitadditiv.
- Förutom möjligheterna att använda additiv kan askrelaterade problem generellt sett vid förbränning av spannmålshavre minskas genom; optimering av förbränningen, minskning av fukthalten i bränslet samt begränsning av användningen av klorhaltig gödsel vid odling av biobränslen.

## Referenser

1. Gustavsson, S-E., Ved och Sol Teknik AB, Opublicerade resultat, 2005.
2. Björn Björkman, Svenska Brandskyddsföreningen, Lantbrukets Brandskyddskommitté, 2000.
3. Olsson, M., O. Arkelöv and K-O. Söderqvist, Eldning av havre för uppvärmning, Project, Kan Energi, Åfab and Chalmers, 2004.
4. Rönnbäck, M., H. Persson and K. Segerdahl, Spannmålsbrännare – funktion, säkerhet, emissioner, Projektrapport, SP Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, Borås 2005; Energimyndigheten, Länsförsäkringen Ecotek
5. Nielsen et al., The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 (2000) 283.
6. Grimm, Alejandro, Environmentally friendly utilization of biomass, Licentiate thesis, KTH, Kemiteknik, Kemisk Reaktionsteknik, KRT, KTH, Sockholm, 2007.
7. Davidsson, K. O., J. B. C. Pettersson, R., Nilsson, Fertiliser influence on alkali release during straw pyrolysis, *Fuel*, 81, (2002) 259-262.
8. Lindström, E., Experimental studies on slag formation during residential combustion of biomass, Licentiate thesis, Energy Technology and Thermal Process Chemistry, Umeå University, Umeå, 2004.
9. Björnbom, E., Åtgärder mot korrosion och beläggingsbildning vid spannmålseldning, SLF Seminarium, Bioenergi – senaste nytt inom forskning och utveckling, 22 augusti 2007, Stockholm.
10. Öhman M., Boman C., Hedman H., Nordin A., Boström D., Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners. *Biomass and Bioenergy* 2004; 27:585–596 (a).
11. Tran K.O., Iisa K., Steenari B.M., Lindqvist O. A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector. *Fuel* 2005; 84:169-175.
12. Asteman et, al., Oxidation of stainless steel in H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> environments – role of chromium evaporation, *Material Science Forum* (2004) 461-464, 775-782
13. Marie Rönnbäck, Olof Arkelöv, Teknisk och miljömässiga problem vid eldning av spannmål - en förstudie. Forskningsrapport, SLF.