



Karaktärisering och reduktion av stoft vid eldning av spannmål

Marie Rönnbäck, Linda Johansson,
Frida Claesson, Mathias Johansson

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Karaktärisering och reduktion av stoft vid eldning av spannmål

Marie Rönnbäck, Linda Johansson,
Frida Claesson, Mathias Johansson

Abstract

Characterization and reduction of dust during combustion of energy grain

There is a potential for cereal grain for combustion use in Sweden, as well as for other agricultural fuels with similar qualities. Today, grain is combusted mainly in small-scale appliances. As all fast growing crops, the ash content is higher compared to wood fuels, resulting in a higher emission of particles. There are no limits for particle emission from appliances smaller than 500 kW in Sweden today. Nevertheless, it is important to consider these emissions because dust from small scale combustion of biofuels is one of the larger sources of particles to air in Sweden and in Europe today. Lately, it has been observed that the ultra fine particles ($< 0.1 \mu\text{m}$) is a cause of increased mortality.

During large-scale combustion, the flue gas is cleaned from particles by electrostatic or fabric filters. During small-scale combustion primary measures is preferred by economical reasons. Particles can be reduced by design of the appliances or control of the combustion process. It might also be possible to reduce particles by use of additives that ties the volatile matters to the bottom ash and/or causes them leave as gas instead of particles.

The aim of this project is to characterize and reduce particle emissions from combustion of cereal grain by use of additives. Limestone and kaolin were tested in a burner for oat grain. Particle emission was measured as total dust, as mass size distributed and as number size distributed. Fuel, bottom ash and dust were characterized chemically. In the flue gas carbon monoxide, carbon dioxide, oxygen, hydrocarbons, nitrogen oxide, sulphur dioxide and hydrogen chloride was measured. Equilibrium calculations were performed for combustion with and without additives. The combustion was not negatively influenced by the additives.

The results confirm that lime stone reduces emissions of acidifying and corrosive gases such as sulphur dioxide and hydrogen chloride. Both lime stone and kaolin increase the ash fusion temperature.

Results from this project show that lime stone can reduce total dust, provided the lime is supplied in a proper way, and that the design and control is suited for additives. How the lime should be supplied, and what is the best design and control is still to be investigated. Kaolin can be used to reduce particles. In this project a supply to the fuel of 2 % kaolin lead to a 31 % reduction of particles, and supply of 4 % lead to a 57 % reduction of particles.

Key words: energy grain combustion, kaolin, limestone, particle emission reduction

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
SP Technical Research Institute of Sweden

SP Rapport 2008:04
ISBN 978-91-85829-18-7
ISSN 0284-5172
Borås 2008

Förord

Detta projekt är genomfört på uppdrag av SLF, Stiftelsen Lantbruksforskning. SLFs projektnummer är H0640051. Arbetet utfördes i SP Energitekniks laboratorium i Borås under hösten 2007.

Sammanfattning

Potentialen för spannmålseldning anges i LRFs energiscenario till ca 1 TWh år 2010, en ökning med ca 10 ggr räknat från idag. Under hösten 2007 ökade dock priserna på spannmål kraftigt, varför intresset för spannmålseldning ser ut att ha mattats något. Det kommer dock alltid att finnas partier av sämre kvalitet som kommer att eldas, och det kommer att finnas åkerbränslen på marknaden med liknande egenskaper, så behovet av att reducera utsläpp av stoft från dessa bränslen kvarstår.

Spannmål eldas idag framförallt i mindre anläggningar. Spannmål är ett torrt och homogent bränsle och lätt att elda. Som andra snabbväxande grödor är askhalten högre jämfört med vedbränsle vilket medför ett högre utsläpp av stoft. Det finns idag inga begränsningar för stoft från förbränningsanläggningar mindre än 500 kW. Det finns emellertid anledning att uppmärksamma stoftemissioner även från mindre anläggningar, då småskalig biobränsleförbränning är en av de största källorna till partiklar i luften i Sverige och i Europa idag. På senare år har det uppmärksamats att ultrafina partiklarna ($< 0,1 \mu\text{m}$), som bland annat bildas vid förbränning, är en orsak till ökad dödlighet hos människor. Dessa små partiklar kan finna sin väg ända ned i lungans alveoler och de kan också vara bärare av organiska föroreningar eller metaller som är olämpliga för hälsan.

Vid storskalig förbränning renas rökgaserna från stoft med hjälp av elektrostatiske filter eller textilfilter. För små anläggningar är stoftrening med primära åtgärder, d.v.s. val av förbränningsteknik och reglerteknik, att föredra av ekonomiska skäl. Det kan också vara möjligt att genom tillsats av olika additiv minska stoftutsläpp. Tanken är att additiven ska binda flyktiga ämnen till bottenaskan och/eller få dem att avgå som gaser istället för att bilda stoft.

Syftet med projektet är att karaktärisera och reducera stoftutsläpp från spannmålseldning genom tillsats av additiv. Två olika additiv, kalkstensmjöl och kaolin, testades i en havrebrännare. Stoftemissionen mättes som totalstoft, masstorleksfördelade och antalsstorleksfördelade. Bränsle, bottenaska och stoft analyserades kemiskt. I rökgasen mättes förbränningsprodukter som kolmonoxid, koldioxid, kolväten, kväveoxider, svaveldioxid och väteklorid. Samtidigt genomfördes jämviktsberäkningar för förbränning med och utan additiven. Tillsats av additiv påverkade inte förbränningen negativt i detta projekt.

Det är tidigare känt, vilket också bekräftas av detta projekt, att:

- Tillsats av kalkstensmjöl minskar emissionerna av sura och korrosiva gaser som svaveldioxid och väteklorid.
- Tillsats av kalkstensmjöl eller kaolin höjer asksmälttemperaturen och kan på så sätt minska problem med sintring.

Resultaten i detta projekt av mätningar, analyser och jämviktsberäkningar är:

- Kalkstensmjöl kan användas för att reducera partiklar vid spannmålseldning, men det förutsätter att kalken tillsätts på lämpligt sätt och att panna och driften är den rätta.
- Hur man bäst tillsätter kalken, och vad som avgör om pannan och driften är lämplig är inte klarlagt. Troligtvis har t.ex. bränslets uppehållstid i bränslebädden och gasvägarnas utformning betydelse.
- För att kunna ge rekommendationer för bästa stoftreduktion med kalkstensmjöl vid spannmålseldning krävs ytterligare testning och utvärdering av utrustning.
- Kaolin kan användas för att reducera partiklar vid spannmålseldning.
- I detta projekt ledde en tillsats av 2 % kaolin till en reduktion av stoft med 31 %
- En tillsats av 4 % kaolin ledde till en reduktion av stoft med 57 %.

Innehållsförteckning

Abstract	3
Förord	4
Sammanfattning	5
Innehållsförteckning	7
1 Inledning	9
1.1 Syfte med projektet	10
2 Stoff vid förbränning av bibränslen	11
2.1 Samspel mellan olika ämnen	12
3 Additiv vid småskalig eldning	13
3.1 Valda additiv	13
3.1.1 Förväntade reaktioner med kalksten som additiv	14
3.1.2 Förväntade reaktioner med kaolin	14
4 Metod	15
4.1 Eldningsutrustning	15
4.1.1 Beskrivning av brännarens funktion	15
4.2 Bränsle och additiv	15
4.3 Jämviktsberäkningar	17
5 Genomförda mätningar	18
6 Resultat	19
6.1 Förbränningsförsöken	19
6.1.1 Massbalanser	21
6.1.2 Partikelstorleksfördelning	23
6.1.3 Kemisk analys av stoftpartiklar	25
6.2 Termodynamiska jämviktsberäkningar	29
6.2.1 Referensfallet	29
6.2.2 Effekt av kalkstenstillsats	30
6.2.3 Effekt av kaolintillsats	31
7 Diskussion	32
7.1 Kalkstensmjöl som additiv	32
7.2 Kaolin som additiv	33
8 Slutsatser	34
9 Referenser	35
Bilaga 1 Extra diagram från förbränningsförsöken	37
Bilaga 2 Kemiska analyser av bränsle, bottenaska och glödförlust i stoft	39
Bilaga 3 Termodynamiska jämviktsberäkningar	44

1 Inledning

Användningen av spannmål som bränsle för uppvärmning ökade kraftigt i början av 2000-talet, vilket kan relateras till stigande energipriser samtidigt som priserna på spannmål var låga. Potentialen för spannmålseldning anges i LRFs energiscenario (LRF 2005) till ca 1 TWh, en ökning med ca 10 ggr räknat från idag. Under hösten 2008 ökade dock priserna på spannmål varför intresset för spannmålseldning ser ut att ha mattats något. Det kommer dock alltid att finnas partier av sämre kvalitet som kommer att eldas, och det kommer att finnas åkerbränslen på marknaden med liknande egenskaper, och behovet av att reducera utsläpp av stoft från dessa bränslen kvarstår.

De flesta anläggningarna som byggs för spannmålseldning är avsedda för uppvärmning av bostadshus (i storleksordning 15-30 kW) på lantgårdar. Utrustningen som används beskrivs enklast som modifierade pelletbrännare. I en spannmålsbrännare går det bra att elda träpellet, men inte tvärtom. Spannmål är ett lätteldat bränsle men det skiljer sig från de vanligare bränslena ved och träpellet, då snabbväxande grödor tenderar att ha högre askhalter än rent trä. Som ett exempel kan havre ha upp till 10 ggr högre askhalt än ved och träpellet.

Idag finns inga begränsningar för stoftemissioner från förbränningsanläggningar som är mindre än 500 kW. För fastbränsleeldade anläggningar 500 kW - 10 MW finns allmänna råd (Naturvårdsverket 1987) som begränsar stoftemissioner till 100 mg/Nm³ inom tätort och 350 mg/Nm³ utanför tätort. Numera är det dock vanligt med betydligt lägre utsläppsgränser, utom för de minsta anläggningarna i effektområdet (Naturvårdsverket 2005). Det finns emellertid anledning att uppmärksamma stoftemissioner från mindre andläggningar. Exempelvis har det på senare år uppmärksammats att ultrafina partiklarna (< 1 µm) är en orsak till ökad dödlighet hos människor (Lighty m fl. 2000; Karlsson m fl. 2006). Dessa små partiklar kan finna sin väg ända ned i lungans alveoler och de kan också vara bärare av organiska föroreningar eller metaller som är olämpliga för hälsan. Ett annat skäl till att stoftemissionerna bör beaktas är att småskalig biobränsleförbränning är en av de största källorna till partiklar i luften i Sverige och i Europa idag (Camner 1997; Kristensson 2005; Klimont m fl. 2006).

Stoftemission vid förbränning kan reduceras genom rening av rökgaserna. Med cyklonrening avskiljs i huvudsak de större partiklarna och i regel nås som lägst en stofthalt på ca 100 mg/Nm³ vid förbränning av träbränslen. För att nå riktigt låga halter (kring 10 mg/Nm³ och lägre) krävs elektrostatiske filter eller textilfilter. Även rökgaskondensering kan i viss mån reducera stofthalten. Kommersiell teknik för rökgasrening är idag tillgänglig och tillämplig för större anläggningar (några MW och uppåt) men blir idag dyr vid mindre anläggningar.

För små anläggningar är stoftrening med primära åtgärder, d.v.s. val av förbränningsteknik och reglerteknik oftast att föredra av ekonomiska skäl. Även tillsats av olika additiv kan användas för att minska stoftutsläpp. Genom att reagera med flyktiga ämnen i bränslet binder additivet dessa ämnen till bottenaskan varvid stoftutsläppen minskas. Det kan dock vara svårt att uppnå hög grad av bindning i en villabrännare, då det lilla formatet gör det svårt att uppnå god blandning och tillräcklig uppehållstid (Rönnbäck m fl. 2006). Additiv blandat i bränslet används även för att öka askans smälttemperatur vid eldning av vete, korn och råg, som har lägre smältpunkt än vad havre har.

För att optimera mindre anläggningar mot låga stoftutsläpp med primära åtgärder krävs en ökad kunskap om bildningsmekanismer för stoft och om stoftets kemiska sammansättning vid spannmålseldning. Viss erfarenhet kan hämtas från förbränning av träbränslen, se exempelvis (Johansson 2002), men även inom det området krävs idag insatser för att minska stoftemissionerna.

1.1 Syfte med projektet

Syftet med projektet är att

- genom mätningar och karakterisering (masstorleksfördelade, antalsstorleksfördelade och kemiskt innehåll) öka kunskapen om stoftbildning vid spannmålseldning och vad stoftet byggs upp av,
- genom jämviktsberäkningar öka kunskapen om bildningsmekanismer av stoft vid spannmålseldning,
- undersöka möjligheten att reducera stoftutsläpp från spannmålseldning genom tillsats av additiv.

Syftet är att undanröja stoftutsläpp som ett hinder för en expansion av marknaden för förbränning av spannmål i små och medelstora anläggningar i Sverige.

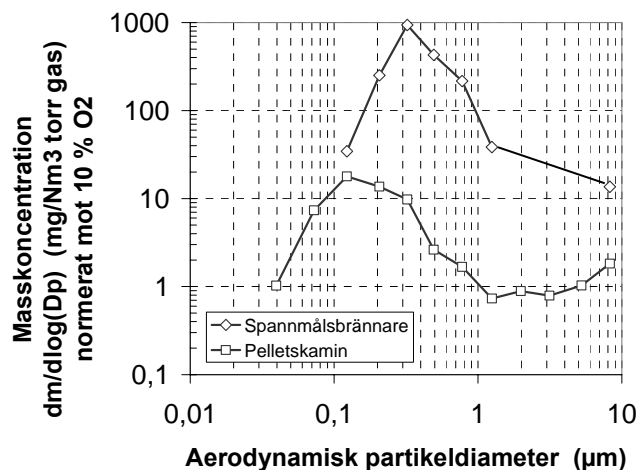
2 Stoft vid förbränning av bibränslen

Stoftutsläpp vid förbränning av bibränslen består

- dels av partiklar från ofullständig förbränning (sot, tjära, koks),
- dels av partiklar som härstammar från den oorganiska askan i bränslet.

Partiklar från ofullständig förbränning kan minimeras genom att optimera förbränningsförhållandena, men partiklar som härstammar från den oorganiska askan påverkas inte på samma sätt utan finns kvar även vid goda förbränningsförhållanden. Stofthalter vid förbränning av spannmål i mindre och medelstora pannor har uppmätts till mellan 100 och 400 mg/Nm³ (Rönnbäck och Arkelöv 2005). Som jämförelse kan nämnas att typiska stofthalter vid eldning med träpellet är 40-80 mg/Nm³. Snabbväxande grödor tenderar att ha högre askhalter än rent trä. Träpellet har en typisk askhalt < 0,5 %, medan typisk askhalt hos havre är 2-4 %.

Vid god förbränning, vilket generellt är fallet med ett torrt och homogent bränsle som spannmålskärna, kommer stoftet att till stor del att bestå av submikrona partiklar (< 1 µm) bildade av oorganiskt askmaterial. Vid förbränning förångas de ämnen i askan som har låg smältpunkt, för trä främst kalium, K, och natrium, Na, sulfater, föreningar med SO₄, och klorider, föreningar med Cl. För spannmål är även fosfor, P, ett intressant ämne i sammanhanget. När temperaturen sjunker kommer dessa gaser att kondensera och bilda små partiklar i rökgasen. Partiklarna tillväxer efter hand, och ju fler de är från början ju snabbare går tillväxten. Figur 1 visar stoft från en spannmålsbrännare uppdelat på stoftpartiklarnas storlek. Den största massan utgörs av partiklar med en diameter på 0,3 µm. Stoft från en pelletskamin, inlagt som jämförelse, visar också en största massa hos submikrona partiklar med en största massa vid 0,1 µm. Förskjutningen av maximum från 0,1 µm till 0,3 µm förklaras av den ökade tillväxthastigheten hos partiklarna från det askrika bränslet.



Figur 1. Masstorleksfördelning av stoftpartiklar vid havreeldning. Mätresultat från pelletskamin är inlagt som jämförelse. (Rönnbäck och Arkelöv 2004).

Vid ofullständig förbränning kan de submikrona partiklar i rökgasen även bestå av sot (elementärt kol) eller tjära, som är kondenserade organiska gaskomponenter. En kemisk analys av stoftet visar fördelningen mellan oförbrända ämnen och oorganisk aska. Det finns alltid lite oförbränt (kol) i stoft även vid bra förbränning.

Partiklar större än 1 µm består huvudsakligen av material med hög smältpunkt som successivt fragmenteras till allt mindre partiklar under förbränningsförloppet, tills att de kan ryckas med av gasströmmen. De kan t.ex. utgöras av koks eller askfragment, såsom kal-

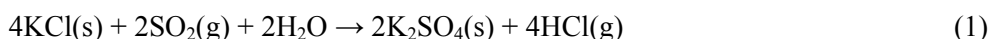
cium, magnesium och kisel. Större fraktioner av sådana medryckta partiklar återfinns framförallt i större anläggningar. En typisk masskoncentrationsfördelning från en större biobränsleledad anläggning har två toppar, en submikron och en för större partiklar. De allra största askpartiklarna stannar i bädden och går ut som bottenaska. Graden av medryckning av partiklar större än 1 μm är beroende av rökgasflödet, ju högre flöde desto större medryckning.

2.1 Samspel mellan olika ämnen

Huvudspelarerna vid stoftbildning vid spannmålseldning är (så långt man idag känner till) kalium, K, fosfor, P, klor, Cl, och svavel, S. Vid förbränning kommer dessa ämnen att dels bilda gaser, att dels bilda partiklar eller att dels stanna i bottenaskan. Ur stoftsynpunkt är önskemålet att de ska avgå som gaser eller stanna i bottenaskan. Ämnena står i samspel med varandra, och andra faktorer som temperatur, uppehållstid för reaktionerna och miljön i övrigt har betydelse för vad som blir slutprodukterna. Med andra ord spelar både bränsle, förbränningsutrusning och förbränningsförhållande roll. Samspelet kan även förändras genom tillsats av olika additiv.

Av svavel och klor kan bildas gaser som svaveldioxid, SO_2 eller väteklorid, HCl. Dessa ämnen är försurande, även bidraget från spannmålseldning till den globala försurningen idag är mycket liten. De kan även orsaka korrosionsskador, om de tillåtas att kondensera på känsligt material. Svavel kan bindas som sulfat exempelvis kalciumsulfat, CaSO_4 , som har hög smältpunkt och förväntas återfinnas i bottenaskan. Kalium bildar tillsammans med klor saltet kaliumklorid, KCl, som återfinns i flygaskan.

Ett exempel på samspelet mellan svavel, klor och kalium är sulfatering av kaliumklorid. I förbränningsanläggningar där man producerar el (eller ånga vid hög temperatur) sätter sig kaliumklorid på värmeväxlarytor som har en temperatur på vid ca 500 °C och kan orsaka stora problem med klibbiga beläggningar och korrosion. För att minska bildningen av kaliumklorid kan svavel användas i form av svavellikt bränsle eller som additiv. Den bildade kaliumkloriden ersätts då av kaliumsulfat och väteklorid enligt (Rönquist 2000; Skog m.fl. 2006). Den förenklade reaktionen är:



Reaktionen förskjuts åt höger med ökad svavelhalt i bränslet. Kaliumsulfat, K_2SO_4 , har hög smältpunkt och återfinns därför i fast fas i rökgasen vid högre temperaturer än kaliumklorid. Fullskaletester visar att molförhållandet mellan svavel och klor bör vara minst 4 om svavlet tillförs bränslet för att KCl ska sulfateras. Kalcium i bränslet konkurrerar i sin tur om svavlet (Skog m.fl. 2006).

3 Additiv vid småskalig eldning

Additiv har använts vid spannmålseldning främst i två syften: för att förhindra sintring och för att förhindra korrosion. Kalkinnehållande additiv, t ex kalkstensmjöl (kalciumkarbonat, CaCO_3), används för att förhindra sintring vid eldning av vete, råg och korn. Sintring innebär att delar av askan smälter och sedan bildar stelade, hårda klumpar som kan störa förbränningen och/eller stoppa pannan. Spannmålskärna innehåller kalium och fosfor, som bildar lättsmältande kaliumfosfater med initiala smälttemperaturer kring $700\text{ }^\circ\text{C}$. Genom att tillsätta kalk binds fosfor istället till kalcium varvid kalciumfosfater med initiala smälttemperaturer kring $900\text{ }^\circ\text{C}$ bildas (Lindström 2004). Även bränd kalk, CaO , eller släckt kalk, Ca(OH)_2 , kan användas, men kalkstenmjölet är billigt och ofarligt att hantera och därför att föredra framför t.ex. släckt kalk. I Sverige eldas huvudsakligen havre som har en högre asksmälttemperatur varvid sintring sällan är ett problem. I Danmark är det däremot vanligt att blanda 1-2 % foderkrita (kalciumkarbonat) i bränslet vid eldning av rågvete för att undvika sintringsproblem (Marmolin m fl. 2004).

Svaveldioxid och väteklorid bildas vid spannmålseldning och kan, om de får kondensera på ytor i pannan eller skorstenen snabbt orsaka korrosionsskador (Rönnbäck och Arkelöv 2005). Reduktion av sura gaser vid spannmålseldning i småskalig utrustning genom tillsats av kalkstensmjöl, bränd eller släckt kalk eller natriumbikarbonat, NaHCO_3 , har undersökts vid flera tillfällen (Lindström 2004; Olsson m fl. 2004; Åfab 2005; Rönnbäck, Arkelöv och Johansson 2006). Resultaten varierar från ganska liten till nästan fullständig reduktion av sura gaser, bl.a. beroende på hur mycket additiv som tillsätts. Vid högre halter av additiv tenderar dock förbränningen att påverkas negativt. I (Wolf m fl. 2005) undersöktes avgången av SO_2 , HCl , K och KCl vid tillsats av bränd och släckt kalk och kalkstensmjöl, kaliumkarbonat K_2CO_3 , kaolit och kaliumsorbat till två bränslen med hög kaliumhalt. Resultaten var inte entydiga, men det verkade som om valet av CaO , Ca(OH)_2 eller CaCO_3 inte hade betydelse för resultatet. Däremot var kaolin ett dåligt val, medan K_2CO_3 och kaliumsorbat var bra val med avseende på reduktion av svaveldioxid. Resultaten indikerade att temperaturen har betydelse för avgången.

I flera av de nämnda projektet har även stoft uppmätts. Om additivet binder de lättflyktiga ämnena och de nya föreningarna har så hög smälttemperatur att de stannar i bränslebädden istället för att förlyktigas, kan stofthalten minskas. Om additiven däremot samspelar med bränslet på ett sådant sätt att nya, lättflyktiga, ämnen bildas kan stofthalten öka. Vid tillsats av bränd kalk i bränslet minskade stofthalten något (Lindström 2004), och med kalkstensmjöl i bränslet med närmare trettio procent (Rönnbäck, Arkelöv och Johansson 2006). I det senare projektet testades även kalkstensmjöl tillsatt i primärluften vilket ökade stofthalten, eftersom additivet inte hann reagera fullt ut utan följde med gasen ut. Natriumbikarbonat tillsatt i bränslet, för att minska surgörande ämnen i rökgasen, gav en ökning av stofthalten. En tendens till sintring märktes i koppen varvid förbränningen gradvis försämrades med tiden. Natriumbikarbonat tillsatt i förbränningsluften ledde inte till ökning av stofthalten, men ökade koncentrationen av ultrafina partiklar (Rönnbäck, Arkelöv och Johansson 2006; Claesson 2007). En ökning av ultrafina partiklar noterades även vid tillsats av kalkstenmjöl i primärluften (Claesson 2007).

3.1 Valda additiv

Ett additiv som används som tillsats i vid småskalig förbränning av spannmål bör vara tillgängligt på marknaden och prisvärt. Det bör också vara ofarligt att hantera för brukaren som ska hantera och eventuellt blanda additivet i sitt bränsle. I detta projekt valdes dels **kalkstensmjöl** (kalciumkarbonat, CaCO_3), dels **kaolin** (porslinslera, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kalkstensmjöl kan binda svavel och klor varvid bildningen av fina partiklar där svavel och klor ingår förväntades minska. Kaolin binder i första hand kalium och natrium i bränslet och förväntades på så vis påverka bildningen av fina partiklar.

3.1.1 Förväntade reaktioner med kalksten som additiv

Kalium i bränslet bildar tillsammans med fosfor eller kisel lågsmältande föreningar som ger upphov till sintring i bränslebädden. En detaljerad studie (Lindström m fl. 2007) visar att de olika sädesslagen har något olika egenskaper, bl.a. ser den bildade slaggen olika ut och uppför sig olika i förbränningsrummet. Då kalk tillsattes (CaO, 2 vikt-% ts) bildades kalcium-kalium-fosfater med högre smältpunkt, vilket reducerade eller eliminerade sintningen i bädden. Således fås en infångning av kalium till mer svårflyktig förening och mindre kalium lämnar bränslebädden för att bilda små partiklar i form av KCl.

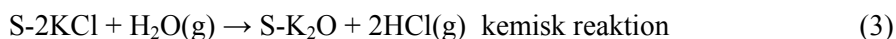
Kalkstensmjölet förväntas även reagera med bildad svaveldioxid, SO₂, och bilda kalciumsulfat, CaSO₄. Med väteklorid, HCl, förväntas kalkstensmjölet bilda väteklorid på så vis att CaCl₂ eller CaClOH bildas. Dessa reaktioner är väl kända från rökgasrening i större anläggningar när man vill hindra utsläpp av gaserna svaveldioxid och väteklorid (RVF 2004). Kalken tillsätts då i rökgasen och reaktionerna sker på ett textilfilter. Det är även väl känt att dessa reaktioner behöver närvaro av fukt och att de styrs av temperaturen varför ett styr- och reglersystem optimerar förhållandena. Rökgasrening med kalk i större anläggningar har därför hög verkningsgrad.

3.1.2 Förväntade reaktioner med kaolin

Kaolin kan med sin stora specifika yta adsorbera besvärliga alkaliska ämnen som natrium och kalium. I laboratorieskala (Zintl 1997; Steenari och Lindqvist 1998) har kaolin visat sig höja agglomereringstemperaturen vid förbränning i fluidiserad bädd. Även i fullskaleförsök har kaolin höjt agglomereringstemperaturen och minskat beläggningar i senare delar av pannan (Steenari och Davidsson 2007). Undersökningar av olika additivs, bl.a. kaolins, effekt på beläggningar har gjorts i laboratorieskala (Aho 2001), och man fann att de klorhaltiga beläggningarna minskade.

Kaolin är en vit lera som till större delen består av mineralet kaolinit, Al₂Si₂O₅(OH)₄. Formeln kan också skrivas som Al₂O₃·2SiO₂·H₂O. Mineralet består av kiseloxid-skikt omväxlande med aluminiumoxid-skikt, och mellan dessa skikt ligger vattenmolekyler bundna. Vattnet är kemiskt bundet och avgår vid 500-600 °C och det som blir kvar kallas meta-kaolinit och är amorft till sin struktur. Kaolins förmåga att ta upp alkalimetaller hör ihop med den amorfa strukturen (Steenari och Lindqvist 1998).

Gasformiga föreningar kan adsorberas till kaolinitets yta. Detta gäller kalium i form av klorid, KCl, sulfat, K₂SO₄, och karbonat, K₂CO₃. Så länge dessa föreningar bara sitter fysikaliskt fästade på ytan är de vattenlösliga. De adsorberade kaliumföreningarna kan också omvandlas genom att kaliumjoner tas upp i kaolinitstrukturen och så småningom omvandlas genom att kaliumjoner bildar olika kaliumaluminiumsilikater. Mekanismen kan beskrivas på följande sätt med KCl som modellförening (Davidsson m fl. 2006):



S-K₂O betyder K₂O·Al₂O₃·2SiO₂ = 2 KAlSiO₄, men även KAlSi₂O₆ kan bildas (Steenari och Lindqvist 1998).

Kaolin binder kalium effektivast om det förekommer som klorid eller hydroxid. Som man ser i reaktion (3) kommer vätekorid att bildas. Reducerande förhållanden och närvaro av vattenånga underlättar absorptionen. Produkten är i huvudsak svårfångade och svårlösliga silikater (Steenari 2004).

4 Metod

Mätningar genomfördes i SPs laboratorium för Energiteknik vid eldning av havre i en brännare avsedd för enskild fastighet. Fyra mätfall genomfördes; ett referensfall och tre med additiv. Under mätningarna gick brännaren kontinuerligt under 3-4 timmar vid konstanta förhållanden. Jämviktsberäkningar genomfördes med program FactSage.

4.1 Eldningsutrustning

I projektet användes en spannmålsbrännare av typen Agrotec tillverkad av EcoTec Värmesystem AB i Skene med maxeffekt 20 kW, se Figur 2. Brännaren monterades i en panna av typen Combifire tillverkad av Ved & Solteknik, Långshyttan, vilken i sin tur anslöts till en provrigg bestående av cirkulationspump, flödesmätare, ventiler och värmeväxlare. Samma typ av panna används vid P-märkning av pellets- och spannmålsbrännare.



Figur 2. Agrotec spannmålsbrännare.

4.1.1 Beskrivning av brännarens funktion

En transportskruv matar upp bränslet från ett externt bränsleförråd till brännaren. Via ett fallschakt med en avbrännbar plastslang faller bränslet ned i brännarens slussmatare och vidare till brännarens interna förråd. En skruv matar fram bränslet till förbränningszonen. Förbränningsluften tillförs det dubbelmantlade brännarröret med hjälp av en fläkt, dels i botten av röret, dels vid rörets utlopp. Vid användning i en fastighet slår brännaren ifrån när panntemperaturen nått sitt inställda värde. Har inte brännaren startat inom en timma så matar brännaren fram en mindre mängd bränsle för att hålla igång en glödbädd. När brännaren åter startar antänds bränslet av denna glödbädd. Brännarens inre rör kan demonteras och göras rent separat.

4.2 Bränsle och additiv

Som bränsle användes havre som köptes från en lantbrukare i Ulricehamnsområdet. Bränsleanalys ges i Tabell 1 och visar på ett vanligt havre utan överraskningar. Som additiv valdes kalkstensmjöl och kaolin. Kalkstensmjölet var malt och siktat till kornstorlekar mellan 0,2 och 2 mm hos Specialkemi Väst AB. Det finns två sorters kalksten, en som innehåller vatten och en som inte innehåller vatten. Den som innehåller vatten ”exploderar” vid temperaturökning och bildar då många små partiklar. Vid test exploderade den kalksten som användes i projektet och bildade då många små partiklar större än 1 μm (Claesson, 2007). Kaoliniten levererades som slurry (70 % kaolin, 30 % vatten) från Imery Minerals Ltd som levererar pigment till pappersindustrin. Enligt produktspecifikationen (Capim DG) har det levererade kaolinet en smal partikelstorleksfördelning, 92 ± 3 % av partiklarna var mindre än 2 μm .

Additiven blandades för hand med bränslet. För att kalkstensmjölet skulle fästa bättre vid kornen spredades dessa med vatten, vilket ökade fukthalten 0,2 %. Kaolinet levererades

som en slurry med 70 vikt-% torrsbstans. Vid inblandning ökade fukthalten till 11,7 respektive 12 %. Kemisk analys genomfördes på bränslet utan additiv. Innehåll i bränsle med additiv är beräknade värden. Askans smälttemperatur analyserades enligt ISO 540, där inaskning av bränslet sker vid 550 °C. Resultatet visade hög smälttemperatur, se Tabell 2.

Tabell 1. Analys av havrekärna. Kemisk analys är genomförd på bränsle utan additiv. Innehåll i bränsle med additiv är beräknade värden.

	Havre utan additiv	Havre 2 % kalkstensmjöl	Havre med 2 % kaolin	Havre med 4 % kaolin
Fukt (vikt-% i inlämnat prov)	11	11,2	11,7	12
Aska (vikt-% i inlämnat prov)	3,1	5	5	6,7
Hi, effektivt värmevärde (MJ/kg i ts)	18,49	18,08	18,08	17,69
Huvudelement (vikt-% per kg ts)				
C	47,6	46,55	46,55	45,55
H	6,6	6,45	6,45	6,32
O	40,0	39,12	39,12	38,28
N	2,2	2,15	2,15	2,11
S	0,19	0,1858	0,1858	0,1818
Cl	0,05	0,0489	0,0489	0,0478
Askbildande element (vikt-% per kg ts)				
Aluminium, Al	0,02	0,02	0,02	0,02
Kisel, Si	0,25	0,24	0,24	0,24
Järn, Fe	0,01	0,01	0,01	0,01
Titan, Ti	0,01	0,01	0,01	0,01
Mangan, Mn	0,01	0,01	0,01	0,01
Magnesium, Mg	0,14	0,14	0,14	0,13
Kalcium, Ca	0,1	0,10	0,10	0,10
Barium, Ba	0,01	0,01	0,01	0,01
Natrium, Na	0,01	0,01	0,01	0,01
Kalium, K	0,57	0,56	0,56	0,55
Zink, Zn	0,01	0,01	0,01	0,01
Fosfor, P	0,44	0,43	0,43	0,42

Tabell 2. Resultat av asksmältförlopp hos havre. Provet är taget från havre utan additiv.

Inskat prov	
Askans smältförlopp i reducerande atmosfär, temperatur i °C	°C
Mjukningstemperatur (initial deformation temp.), IT	1310
Sfärtemperatur (sphere temp.), ST	1400
Halvsfärtemperatur (hemispherical temp.), HT	1400
Flyttemperatur (fluid temp.), FT	1570

4.3 Jämviktsberäkningar

Askpartiklar har sitt ursprung i bränslets oorganiska innehåll. Oorganiska komponenter avgår från bränslet vid upphettning och kan sen bilda askpartiklar. Genom termodynamiska jämviktsberäkningar med programmet FactSage (5.4.1.), modulen Equilib, kan man undersöka vilka komponenter som är i fast fas eller gasfas vid olika temperaturer i brännare och panna. En jämviktsberäkning innebär att alla reaktioner får tillräckligt lång tid på sig så att de går till jämvikt. Detta är inte alltid fallet i verkligheten, där uppehållstiden vid olika temperaturnivåer är begränsad.

I detta projekt har inflödena av bränsle, additiv och förbränningsluft använts som indata till beräkningarna, som således gjordes vid försökens aktuella luftöverskott. Följande komponenter inkluderades: kol, väte, syre, svavel, klor, aluminium, kisel, magnesium, kalcium, natrium, kalium, zink och fosfor. Kväve betraktades som inert m.a.p. partikelbildning, d.v.s. kväve påverkar inte vilka partiklar som bildas. Detta verifierades genom särskilda beräkningar som inkluderade kväve men att uteslöt andra komponenter. Beräkningarna gjordes vid var hundra grad i temperaturintervallet 200 °C till 1200 °C.

5 Genomförda mätningar

Fyra mätningar genomfördes. Ett referensfall, ett med 2 % kalkstensmjöl, ett med 2 % kaolin och ett med 4 % kaolin. För varje mätfall fick pannan först komma upp i temperatur så att mätningen kunde genomföras och resultat medelvärderas vid konstanta förhållanden under 3-4 timmar. Instrument och metoder för uppmätta eller beräknade parametrar finns i Tabell 3. Pannans verkningsgrad beräknades mha tillförd energi i bränslet och bortförd energi i kylriggen. I kylriggen mäts fram- och returtemperaturer och cirkulationsflöde.

Tabell 3. Instrument och metoder för uppmätta eller beräknade parametrar.

Parameter	Instrument
Förbrukad bränslemängd	Våg
Rökgasttemperatur (°C)	Termoelement typ K
Avgiven effekt	Beräknas mha kylriggen (fram- och returtemperaturer och cirkulationsflöde).
CO ₂ /CO (volym-%/ppm i torr gas)	On-line med NDIR-instrumentet Leybold Heraus (0-5000 ppm). Osäkerhet ± 0,3 % för CO ₂ och ± 72 ppm för CO
O ₂ (volym-% i torr gas)	On-line med instrumentet M&C, Modell PMA10. Osäkerhet ± 0,5 %
THC (ppm propanekvivalenter i våt gas)	JUM-FID 3-300A ± 3 ppm
NO _x (ppm i torr gas)	On-line med instrumentet EcoPhysics 70 Osäkerhet ± 31 ppm
HCl (väteklorid)	Våtkemisk provtagning med efterföljande analys IC-TCD Osäkerheten vid kemisk analys uppskattas till + 11 %
SO ₂ -halt (svaveldioxid)	Våtkemisk provtagning med efterföljande analys IC-TCD Osäkerheten vid kemisk analys uppskattas till + 11 %
Total stofthalt	Enligt svensk standard
Stoftets masskoncentration	DLPI, Dekati lågtrycksimpaktor, Partikelstorleksintervall: 30 nm – 10 µm
Stoftets antalskoncentration	ELPI, elektrisk lågtrycksimpaktor Partikelstorleksintervall: 7 nm – 10 µm
Oorganiska komponenter i stoft från DLPI	Lakning av partiklarna följt av kemisk analys för Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ med instrumentet 861 Advanced Compact IC med anjonbytarkolonnen Metrosep A Supp 5, båda från Metrohm. För analys för Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si och Zn användes ICP-OES-instrumentet Optima 3000 DV från Perkin Elmer.
Oförbränt i bottenaska	Lakning
Oförbränt i totalstoft	Inaskning vid 550 °C

6 Resultat

6.1 Förbränningsförsöken

Additiven fastnade väl på havrekornen, och endast små mängder återfanns i skruven och i botten av bränslebehållaren efter varje test. Förbränningen var vid första injusteringen ojämn med höga spikar av kolmonoxid. Förhållandena förbättrades genom att effekten sänktes; d.v.s. genom att minska bränslets tillförselhastighet hann det brinna ut bättre i brännaren. Resultat från förbränningsförsöken visas i Tabell 4. I takt med ökad fukthalt sjönk uppmätt rökgasttemperatur något och den avgivna effekten sänktes via injustering för att pannan skulle brinna bra. Verkningsgraden påverkades dock mer av förbränningsförhållandena, som speciellt i referensfallet var något ojämna.

Generellt kan sägas att brännaren brann bra i alla fyra fallen, dock något mer ojämnt i referensfallet, vilket visar sig i något högre emissioner av kolmonoxid, CO, och oförbrända kolväten, THC/OGC. Detta bör vara en effekt av sämre injustering i detta fall. I Figur 23 visas uppmätt syre, O₂, kolmonoxid, CO₂, rökgasttemperatur och effekt för referensfallet, och i Figur 24 för fallet med 2 % kaolin. Man ser att förbränningen fluktuerar mer i referensfallet.

Syrehalten är genomgående något hög och gick inte att minska trots ansträngningar vid injustering. Pannan som användes hade tidigare använts vid flera olika projekt och var försedd med titthål och genomgångar för termoelement. Den något höga syrehalten speglar att hålen inte gick att tätas till hundra procent. Dock sker läckaget av luft in i pannan efter brännaren och inverkar därför inte på själva förbränningsprocessen.

Tabell 4. Resultat från förbränningsförsöken.

Driftsfall	Referens inget additiv	Kalkstens- mjöl 2 vikt-%	Kaolin 2 vikt-%	Kaolin 4 vikt-%
Avgiven effekt (kW)	11,4	10,2	9,9	8,9
Rökgasttemperatur (°C)	136	137	128	117
Verkningsgrad (%)	67	73	75	70
Oförbränt i bottenaska (vikt-%)	35	48	9	6
O ₂ (volym-% t.g.)	11,8	13,5	13,7	13,8
CO ₂ (volym-% t.g.)	8,1	6,6	6,4	6,2
CO (ppm vid 10 % O ₂)	370	220	120	110
CO (mg/Nm ³ t.g. vid 10 % O ₂)	468	281	156	141
THC (ppm vid 10 % O ₂)	7	3	4	3
OGC ¹ (mg/Nm ³ t.g. vid 10 % O ₂)	13	7	7	7
NO ₂ (mg/Nm ³ t.g. vid 10 % O ₂)	623	654	811	801
Stoft (mg/Nm ³ t.g. vid 10 % O ₂)	236	232	163	101
HCl (mg/Nm ³ t.g. vid 10 % O ₂)	36	25	52	41
SO ₂ (mg/Nm ³ t.g. vid 10 % O ₂)	424	390	429	437

¹OGC = organic gaseous carbon, d.v.s. andel kolatomer i de kolväten som mäts upp med THC-instrumentet

Emissionen av stoft redovisade i Tabell 4 är uppmätta som total vikt av stoft i rökgasen uppfångade på ett filter. Metoden används i både stora och små förbränningsanläggningar och ger ett totalt mått oberoende av stoftets ursprung eller sammansättning. Stofthalten var i referensfallet 236 mg/Nm³ normaliserat till 10 % O₂, och var i princip oförändrad i fallet med 2 % kalkstensmjöl. I fallet med 2 % kaolin har stoftemissionerna minskat med 31 % och i fallet med 4 % kaolin med 57 %.

Tillsats av kalkstensmjöl påverkar även utsläppen av gasformigt svavel i form av svavel-dioxid, SO₂, och gasformigt klor i form av väteklorid, HCl. SO₂ har minskat med 8 % och HCl med 31 %. Tillsats av kaolin har inte minskat utsläppen av svaveldioxid eller väteklorid. Istället har dessa ökat något.

Halten av kväveoxid (NO_x) ökar vid tillsats av kaolin. Detta kan vara en effekt av lägre kolmonoxid- och kolväteemissioner i dessa fall, eftersom bildade kväveoxider reduceras i närvaro av dessa ämnen.

Efter varje försök rengjordes bränslebehållaren, skruven och förbränningsrummet. Figur 3 visar förbränningsrummet efter försöket utan additiv. Brännarröret är fullt med aska, men brinner trots det bra. Figur 4 visar förbränningsrum och brännarrör efter försöket med kalkstensmjöl. Röret och väggarna är täckta med ett tunt skikt av vitt pulver. Även efter försöken med kaolin var väggar och brännarrör täckta med ett vitt pulver.



Figur 3. Förbränningsrummet efter försöket utan additiv. Brännarröret sticker in genom luckan till höger.

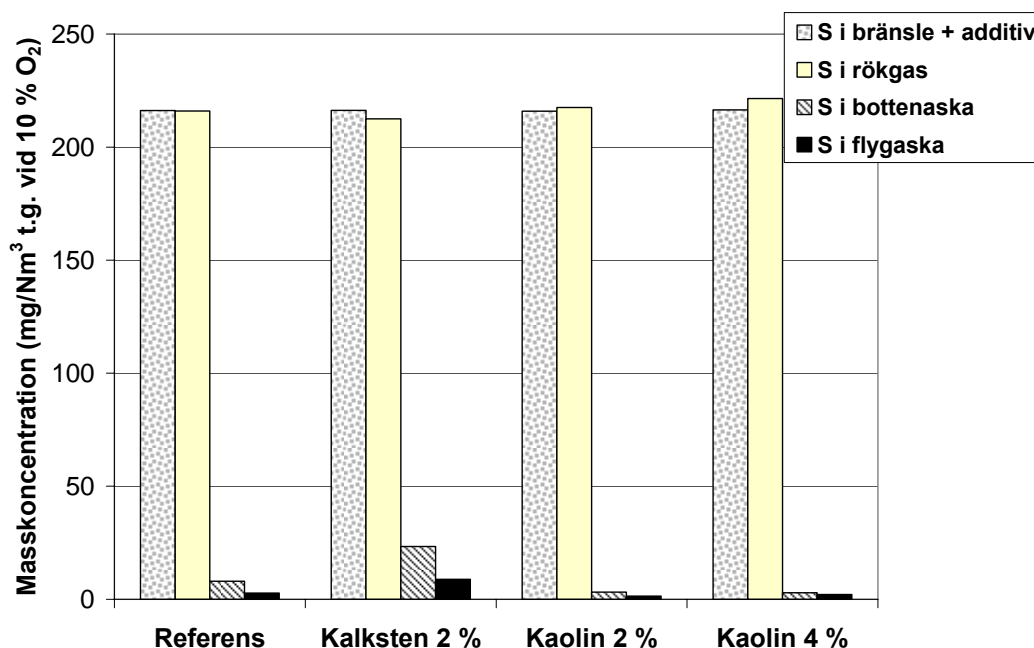


Figur 4. Förbränningsrummet efter försöket med kalkstensmjöl. Brännarrör och väggar är täckta av ett vitt pulver.

6.1.1 Massbalanser

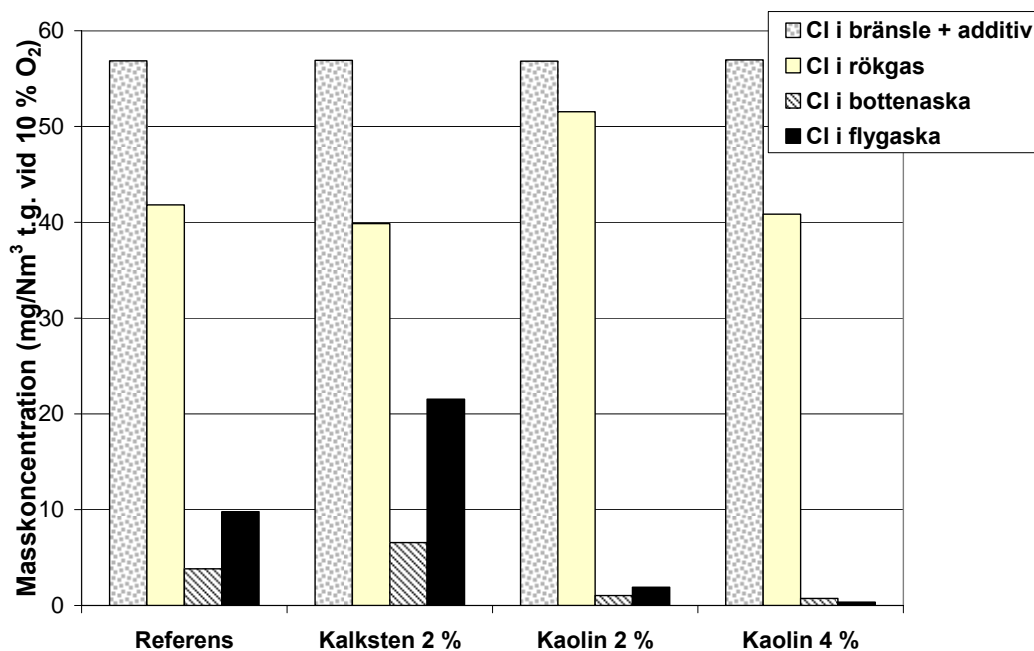
För att se hur additiven samspelar med olika ämnen i bränslet genomfördes massbalansberäkningar där analysresultaten räknades om till samma enhet, mg/Nm^3 torr gas normaliserat till 10 % syrgas. Nedan visas resultaten för svavel, klor, kalium och fosfor. Underlag för dessa var analyserna av bränsle, bottenaska och stoft, och mätning av svaveldioxid och väteklorid. De kemiska analyserna finns i sin helhet i bilaga 2. De analyser som ingår är alla behäftade med osäkerheter, och därför bör resultatet ses som trender, ej som absoluta tal.

I Figur 5 visas massbalans över svavel. Kolumnen längst till vänster visar för varje driftsfall tillfört svavel och de tre övriga kolumnerna visar bortfört i gas, bottenaska och flygaska (stoft). Nivån på bortfört i form av svaveldioxid ligger något högt – resultatet från den kemiska analysen är behäftad med viss osäkerhet samtidigt som beräkningen även påverkas av uppmätt luftöverskott vid mätningarna. Därför ska den absoluta nivån tas med en viss nypa salt. I referensfallet ombildas det mesta av bränslesvavlet till svaveldioxid, additiven påverkar i ganska liten utsträckning halten. När kalkstensmjölet tillsätts minskade halten svaveldioxid samtidigt som mer svavel bands till både botten- och flygaska. När kaolin tillsätts blir effekten motsatt – mer svaveldioxid och mindre svavel bundet till botten- och flygaska.



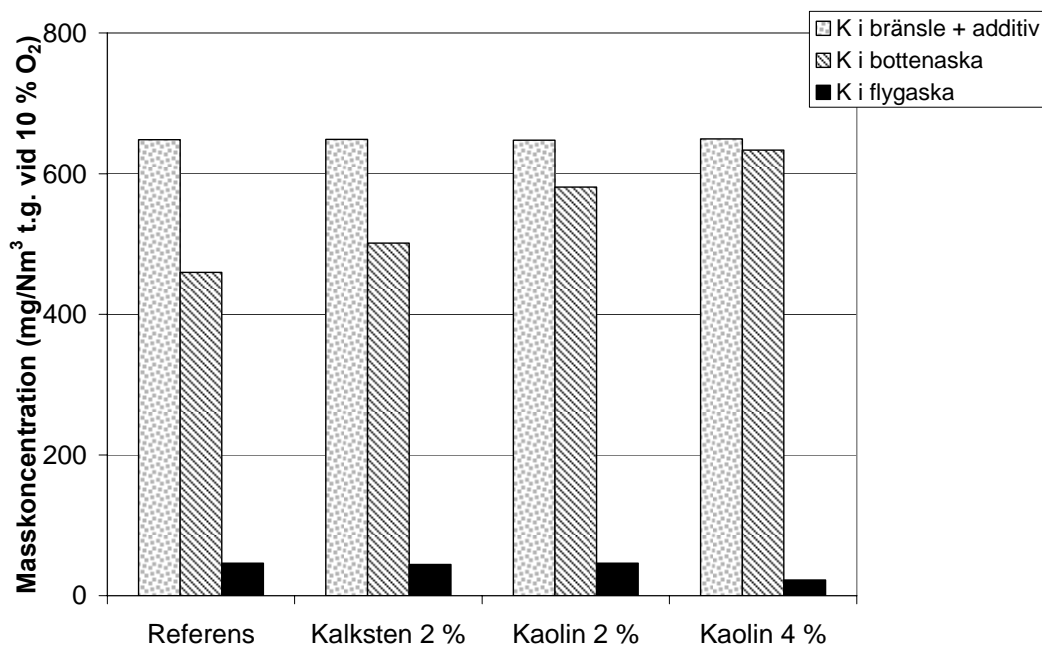
Figur 5. Massbalans över svavel i bränsle, botten- och flygaska och som svaveldioxid i rökgas.

I Figur 6 visas massbalans över klor. I referensfallet bildar klor i bränslet till stor del väteklorid. Ca 20 % av klor återfinns i stoftet, medan en mindre del återfinns bundet till bottenaskan. När kalkstensmjöl tillsätts binds klor i högre grad till fast fas och återfinns i både bottenaska och stoft (38 %). När kaolin tillsätts ökar halten av väteklorid i gasfasen (tydligast i fallet med 2 % kaolin) medan klor i form av fast fas minskar betydligt i både bottenaska och stoft.



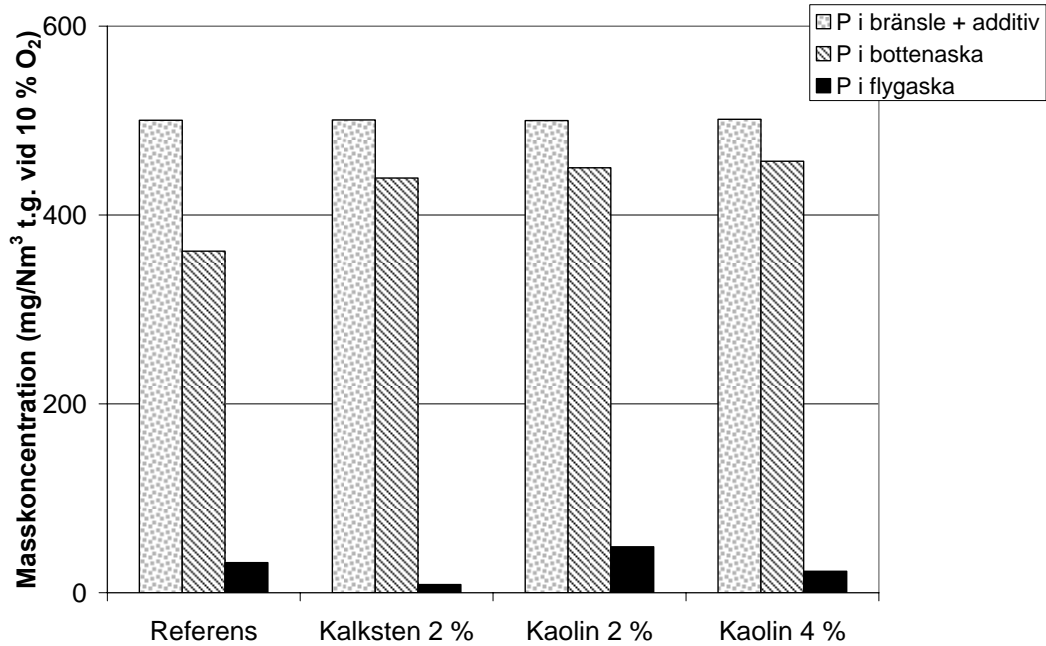
Figur 6. Massbalans över klor i bränsle, botten- och flygaska och som väteklorid i rökgas.

I Figur 7 visas massbalans över kalium. I referensfallet binds större delen av tillfört kalium i bottenaskan och en mindre del återfinns i flygaskan. Vid tillsats av kalkstensmjöl ökar kalium i bottenaskan något. Vid tillsats av kaolin återfinns en ökande andel av tillsatt kalium i bottenaskan, mer ju högre halt kaolin som tillsätts. Kalium i flygaska minskar vid 4 % kaolin.



Figur 7. Massbalans över kalium i bränsle, botten- och flygaska.

I Figur 8 visas massbalans över fosfor. I referensfallet återfinns det mesta av tillsatt fosfor i bottenaskan och en mindre del i flygaskan. Vid tillsats av kalkstensmjöl kommer en ökad andel av tillsatt fosfor att stanna i bottenaskan medan fosfor i stoft minskar. Vid tillsats av kaolin ökar fosfor i bottenaskan. Vid 2 % kaolin ökar även fosfor i stoft, vilket är motstridigt. Vid tillsats av 4 % kaolin minskar fosfor i stoft.



Figur 8. Massbalans över fosfor i bränsle, botten- och flygaska.

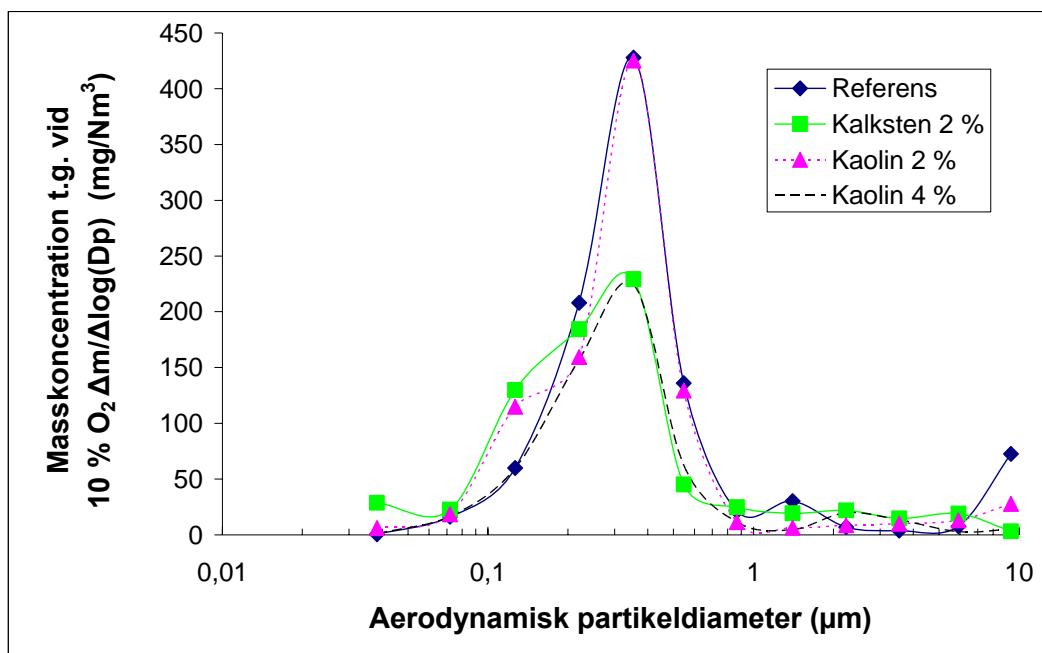
6.1.2 Partikelstorleksfördelning

Partiklar i stoft mättes både som masstorleksfördelning, d.v.s. massa partiklar av olika storlek, och som antalsstorleksfördelning, d.v.s. antal partiklar av olika storlek. Resultaten i Figur 9 och Figur 10 är båda baserade på aerodynamisk diameter¹.

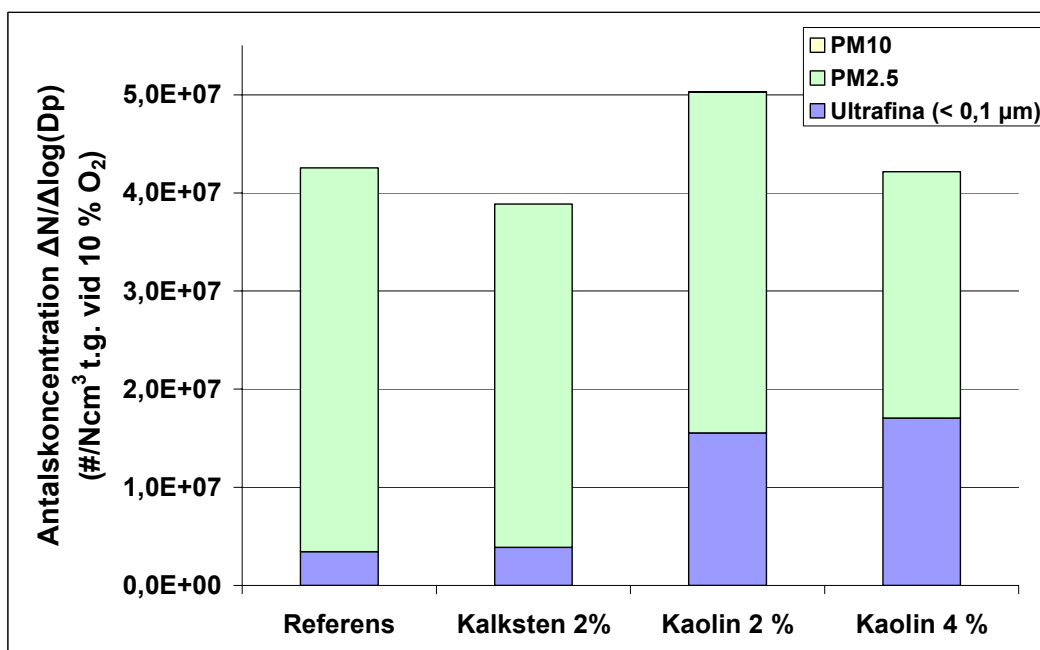
Partiklarnas masstorleksfördelning visas i Figur 9. Vid tillsats av kalkstensmjöl visar mätningarna högre masskoncentration av partiklar med storlek 0,1 – 0,3 µm men en minskad koncentration av partiklar med storlek 0,3 - 1 µm, i jämförelse med referensfallet. Vid tillsats av 2 % kaolin har koncentrationen av partiklar med storlek 0,1 – 0,3 µm ökat i jämförelse med referensfallet, men vid tillsats av 4 % kaolin har koncentrationen av partiklar med storlek 0,3 - 1 µm minskat. Störst massa för partiklar > 1 µm har fallet med kalkstensmjöl.

Partiklarnas antalsstorleksfördelning visas i Figur 10 uppdelat på tre storleksfraktioner. Fraktionen med partiklar 2,5 - 10 µm är dock så liten att den inte syns i diagrammet. Då kaolin användes som additiv sker en tydlig ökning av antalet ultrafina partiklar (< 0,1 µm). Kaolin 2 % är det driftfall som ökat antalet totala partiklar mest medan båda kaolinfallen är relativt lika i ökningen av antalet ultrafina partiklar. Kalkstensfallet i sin tur visar en minskning av det totala antalet utsläppta partiklar jämfört med referensfallet. Partiklarnas antalsstorleksfördelning som funktion av den aerodynamiska diametern visas i Figur 25 i bilaga 1.

¹ Med aerodynamisk diameter avses diametern hos en sfärisk partikel med densiteten 1 g/cm³, vilken i luft har samma fallhastighet som den aktuella partikeln oberoende av dennas verkliga storlek, form och densitet.



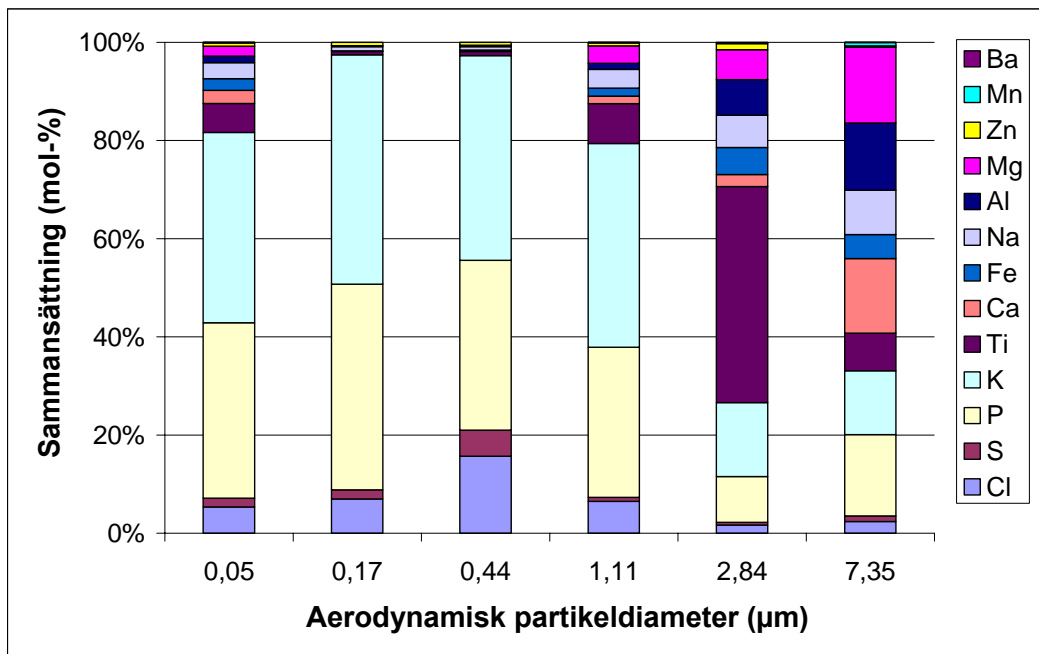
Figur 9. Partiklarnas masstorleksfördelning (masskoncentration), d.v.s. mg partiklar per normalkubikmeter sorterade efter partikeldiameter, för de fyra olika driftfallen.



Figur 10. Partiklarnas antalsstorleksfördelning (antalskoncentration), d.v.s. antal partiklar per normalkubikmeter för de fyra olika driftfallen, i stapelversion. I varje stapel visas antal < 0,1 µm, antal 0,1 - 2,5 µm och antal 2,5 - 10 µm. Den senare fraktionen är så liten att den inte urskiljs i staplarna.

6.1.3 Kemisk analys av stoftpartiklar

I Figur 11 - Figur 14 visar de kemiska analyserna av partiklarna från respektive driftfall. Diagrammen presenterar det kemiska innehållet i mol-%². I referensfallet, se Figur 11, dominerar kalium och fosfor för partiklar < 1 µm. Partiklar > 1 µm uppvisar en större variation i innehållet vilket är en vanlig bild eftersom dessa partiklar både består av lättflyktiga ämnen och medryckta bitar av aska med högre smältpunkt.

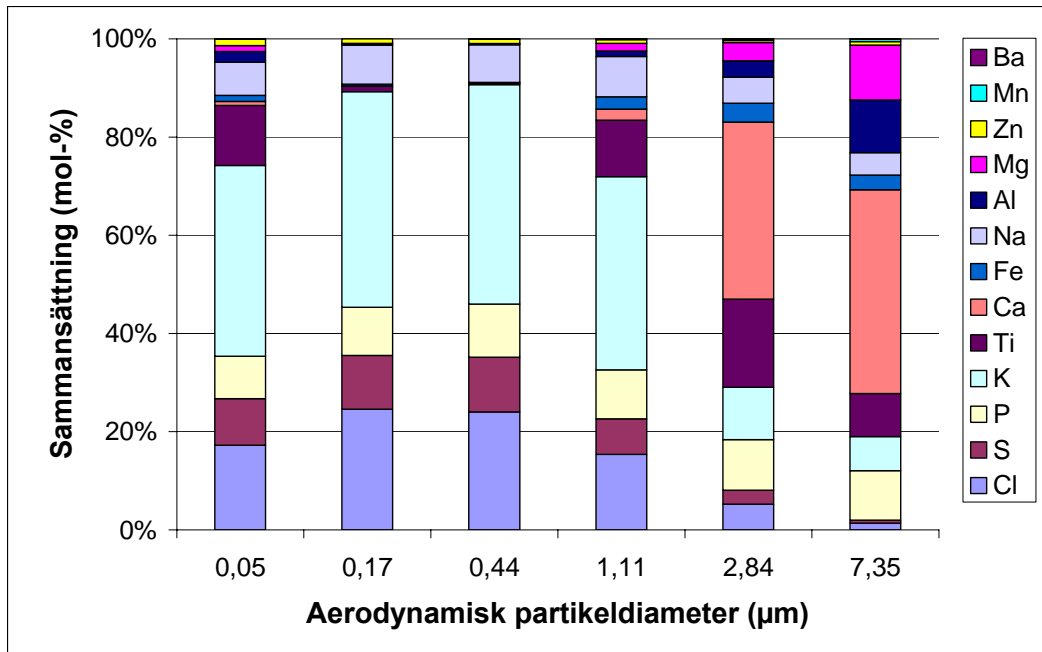


Figur 11. Kemisk analys av stoftet i referensfallet. Här visas mol-% av de viktigaste oorganiska ämnena. Notera att titaninnehållet i partiklarna av storlek 0,05 och 1,11 egentligen är "mindre än-värden" varför titaninnehållet övervärderas.

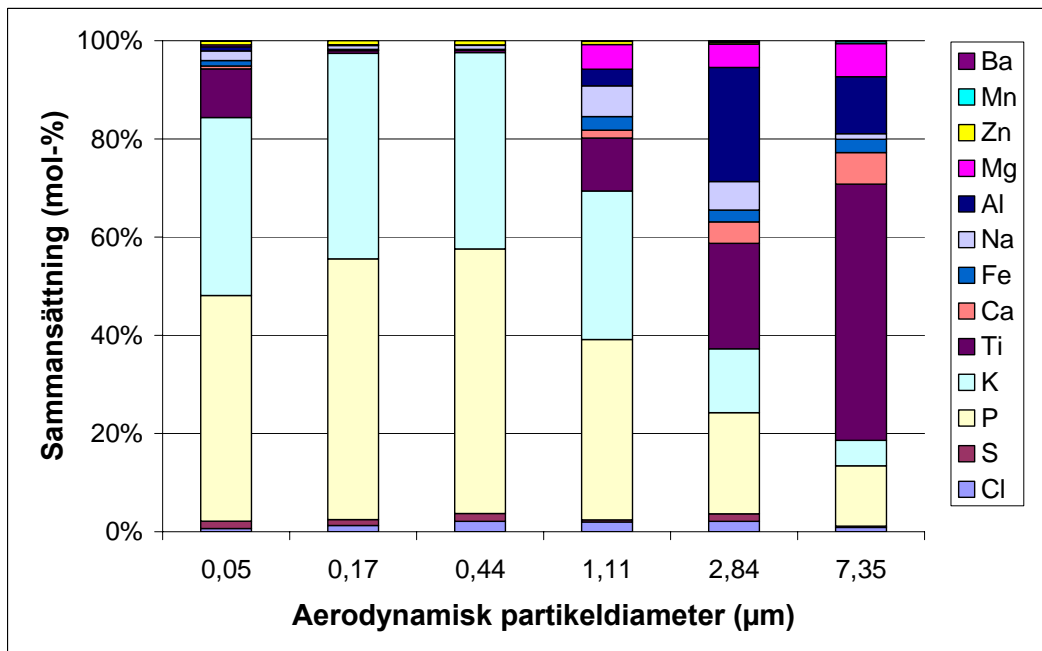
När kalksten tillsätts ökar den procentuella andelen av klor och svavel, se Figur 12, medan den procentuella andelen av fosfor minskar. Den stora andelen kalcium, Ca, i de supermikrona (> 1 µm) partiklarna i Figur 12 indikerar att allt kalcium som tillsätts inte hinner reagera utan följer med rökgasen ut.

När kaolin tillsätts med 2 %, se Figur 13, syns ingen större förändring på partiklarnas sammansättning jämfört med referensfallet. För partiklar < 1 µm har fosforandelen ökat något på bekostnad av klor och svavel medan kaliumandelen ser oförändrad ut. När kaolin tillsätts med 4 %, se Figur 14, syns på samma sätt som för partiklar < 1 µm en ökad fosforandel och minskade klor- och svavelandelar, men här har även kaliumandelen minskat. För partiklar > 1 µm syns en ökning av aluminium, Al, och av titan, Ti, i båda kaolinfallen. Kaolin innehåller aluminium. Dess kemiska formel är $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Ökningen av titan i kaolinfallen beror på att titan är en naturligt förekommande orenhet i kaolin.

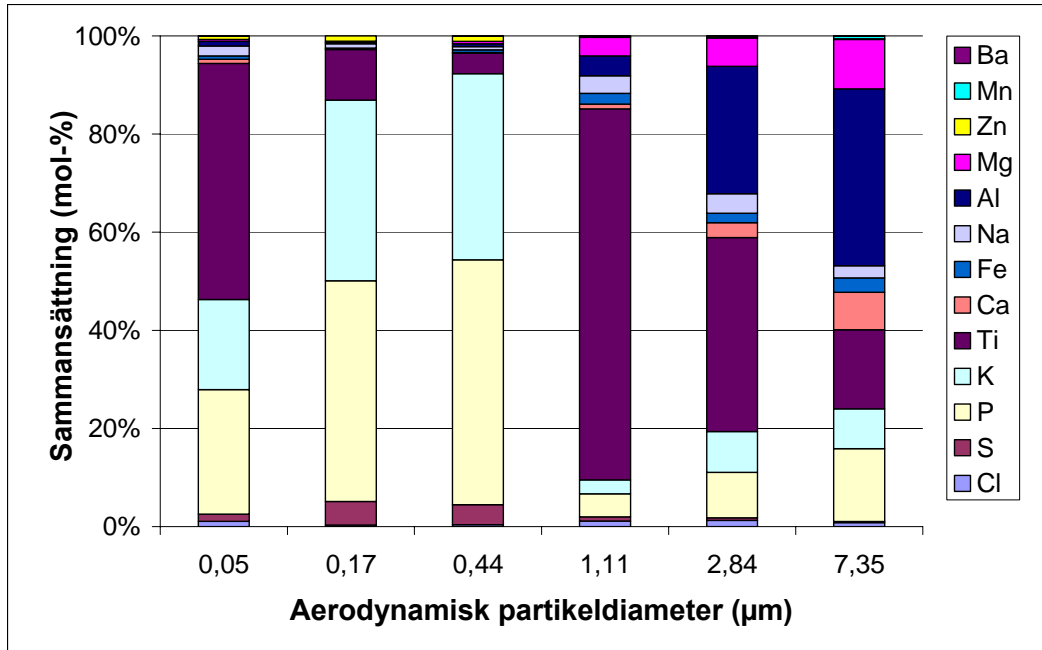
² En mol innehåller lika många atomer eller molekyler som Avogadros tal (approximativt $6,02214 \times 10^{23}$ st).



Figur 12. Kemisk analys av stoftet i fallet med 2 % kalkstensmjöl. Här visas mol-% per av de viktigaste oorganiska ämnena.

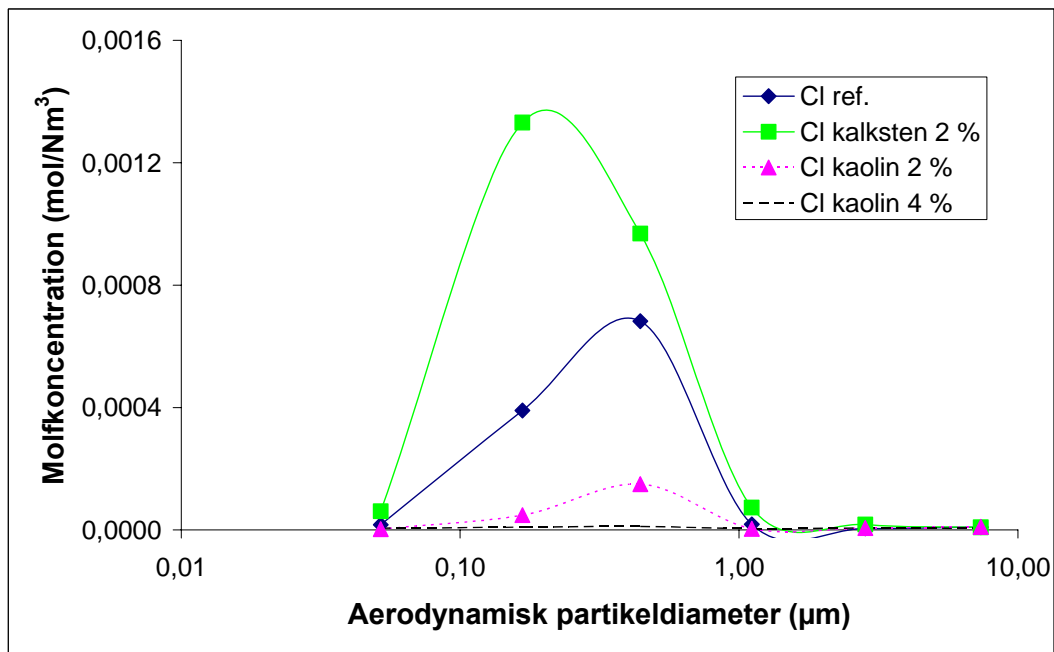


Figur 13. Kemisk analys av stoftet i fallet med 2 % kaolin. Här visas mol-% per av de viktigaste oorganiska ämnena. Notera att titaninnehållet i partiklarna av storlek 0,17 och 1,11 egentligen är "mindre än-värden" varför titaninnehållet övervärderas.

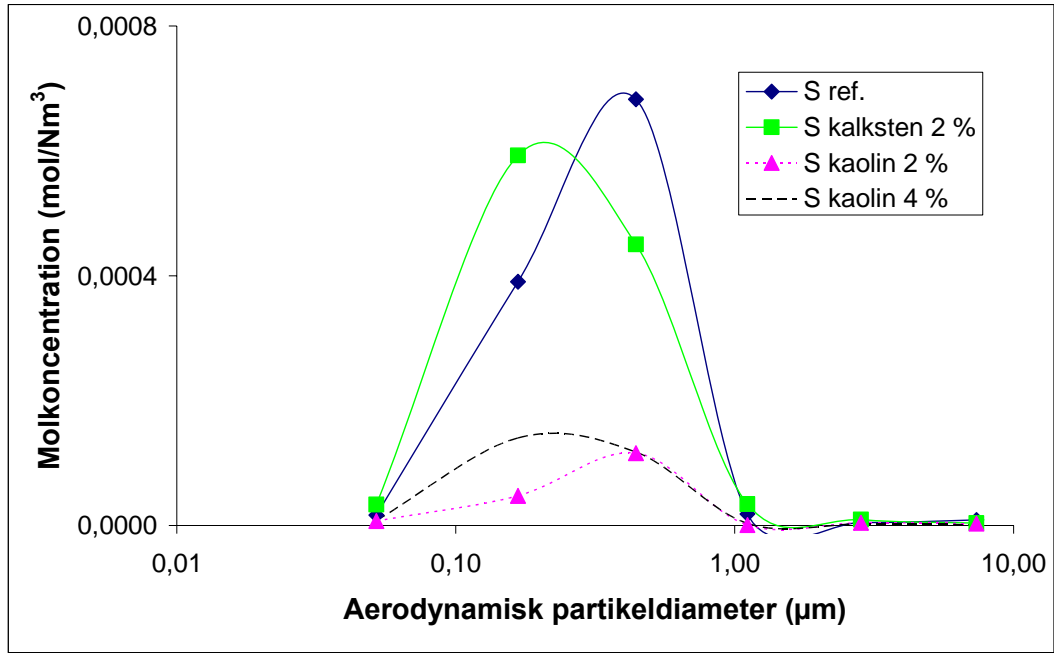


Figur 14. Kemisk analys av stoftet i fallet med 4 % kaolin. Här visas mol-% per av de viktigaste oorganiska ämnena.

I Figur 15 jämförs de olika driftfallens mol-% av klor i stoftet. Kalkstenstillsatsen ”fångar upp” mer klor än vad som ursprungligen fanns i referensfallet, medan kaolintillsatserna minskar andelen klor i stoftet. Samma trend visar mol-% av svavel i stoftet, se Figur 16. I Kalkstensfallet ökar svavelinnehållet hos partiklarna, medan kaolintillsatserna minskar andelen svavel i stoftet.



Figur 15. Jämförelse av molkoncentration av klor i de uppsamlade partiklarna från de olika driftfallen.

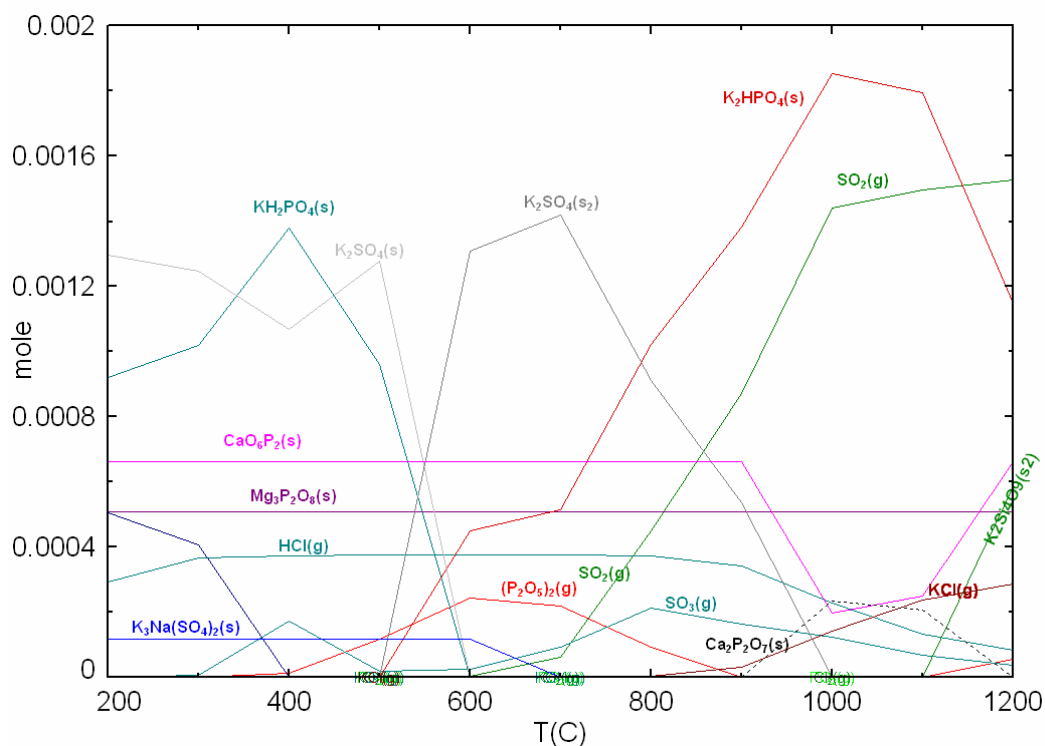


Figur 16. Jämförelse av molkoncentration av svavel i de uppsamlade partiklarna från de olika driftfallen.

6.2 Termodynamiska jämviktsberäkningar

6.2.1 Referensfallet

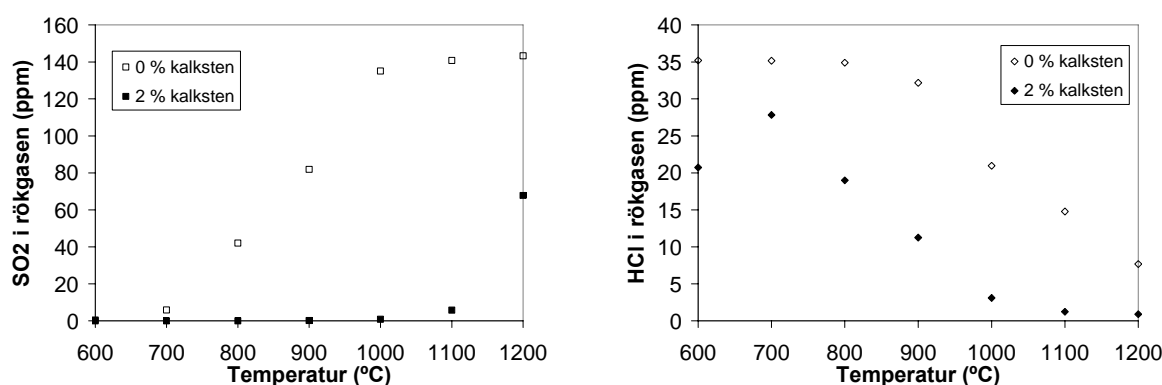
I Figur 17 visas oorganiska föreningar av höga koncentrationer som bildas i referensfallet om systemet får reagera till termodynamisk jämvikt. Koldioxid och vatten bildas i ännu högre koncentrationer och ingår inte i figuren. Likaså finns syrgas och kiseloxid i hög koncentration, och har också uteslutits. Temperaturen i en bränslebädd ligger vanligen kring 900 – 1200 °C. Eftersom bränslebädden i Agrotec-brännaren är innesluten i ett cylindriskt rör, bör temperaturen i bädden ligga i övre delen av temperaturintervallet. I Figur 17 ser man att vid temperaturer över 1000 °C återfinns hög koncentration av dikaliumvätefosfat, K_2HPO_4 , i fast fas och gasformig svaveldioxid. Fosfor finns också, i fast fas, bundet till kalcium eller magnesium, medan kalium också finns som gasformig kaliumklorid och vid temperaturer från 1100 °C i fast fas bundet till kisel.



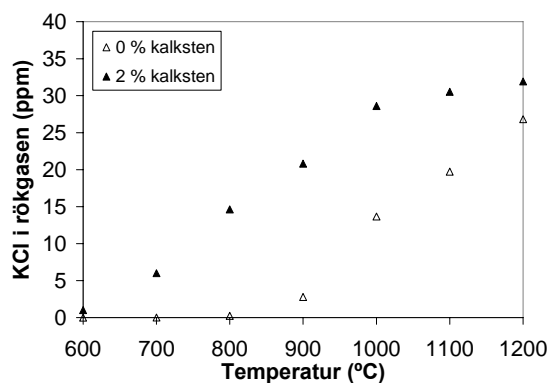
Figur 17 Resultat från termodynamiska beräkningar av kemisk jämvikt för referensfallet med spannmålseldning utan additiv, vid oxiderande förhållande motsvarande verklig drift.

6.2.2 Effekt av kalkstenstillsats

Beräkningar visar att tillsats av kalksten minskar koncentrationen av HCl och SO₂ i rökgasen om systemet får gå till termodynamisk jämvikt (Figur 18). För referensfallet ökar koncentrationen av SO₂ samtidigt som koncentrationen av HCl minskar i intervallet 600 °C till 1200 °C. I detta temperaturintervall är det teoretiskt möjligt att eliminera närvaro av SO₂ utom vid de högsta temperaturerna, viss närvaro av SO₂ vid 1100°C och endast halvering av koncentrationen vid 1200 °C noteras. HCl-koncentrationen kan också minskas med hjälp av kalkstenstillsats. Parallellt med att HCl minskar med temperatur ökar KCl. Tillsats av kalksten medför en ökning av halten KCl jämfört med förbränning utan additiv. Mellan 600 °C och 1200 °C medförde beräkningarna högst koncentration i fast fas för Ca₅HO₁₃P₃ upp till och med 900 °C och vid högre koncentrationer Ca₃(PO₄)₂. Kaliumsulfat hade näst högst koncentration bland föreningarna i fast fas.



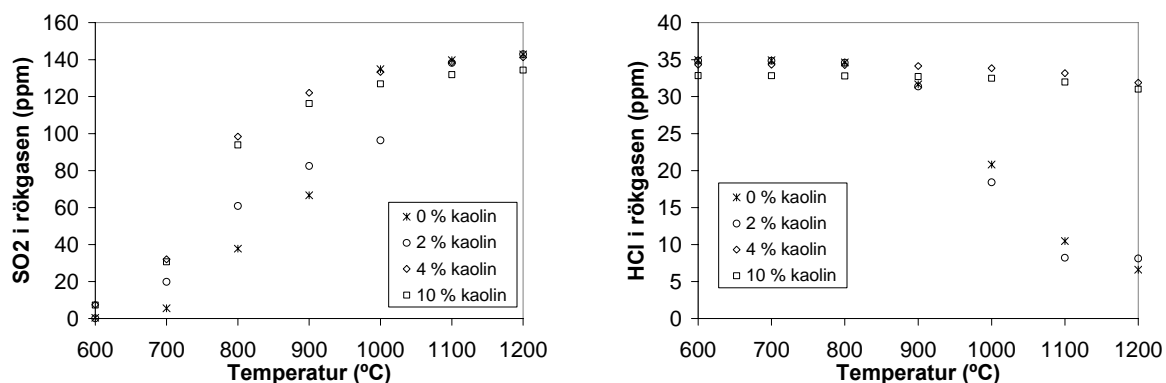
Figur 18 Koncentrationer vid termodynamisk jämvikt av HCl och SO₂ i rökgasen som funktion av temperatur för referensfallet samt kalkstensfallet, vid oxiderande förhållande motsvarande verklig drift. På vertikala axlarna visas koncentration i volymandel (ppm) för torr rökgas normerad mot 10 % O₂.



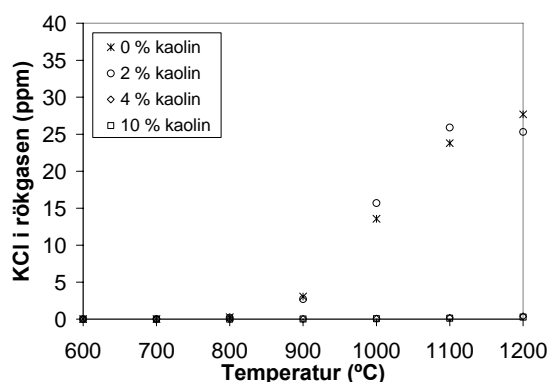
Figur 19 Koncentrationer vid termodynamisk jämvikt av KCl i rökgasen som funktion av temperatur för referensfallet samt kalkstensfallet, vid oxiderande förhållande motsvarande verklig drift. På vertikal axel visas koncentration i volymandel (ppm) för torr rökgas normerad mot 10 % O₂.

6.2.3 Effekt av kaolintillsats

Tillsats av kaolin reducerar inte SO_2 och HCl om systemet får gå till termodynamisk jämvikt. I Figur 20 visas att koncentrationerna för SO_2 ökar vid 700 – 900 °C och för HCl ökar vid 900 – 1200 °C om man tillsätter kaolin till förbränningen. Vi övriga temperaturer är effekterna på SO_2 och HCl marginella. Samtidigt medför en tillsats av kaolin en ökad halt av KCl vid 900 °C till 1200 °C. Beräkningsresultaten visade också på att föreningen i fast fas med högst koncentration är KAlSi_2O_6 , om systemet går till jämvikt.



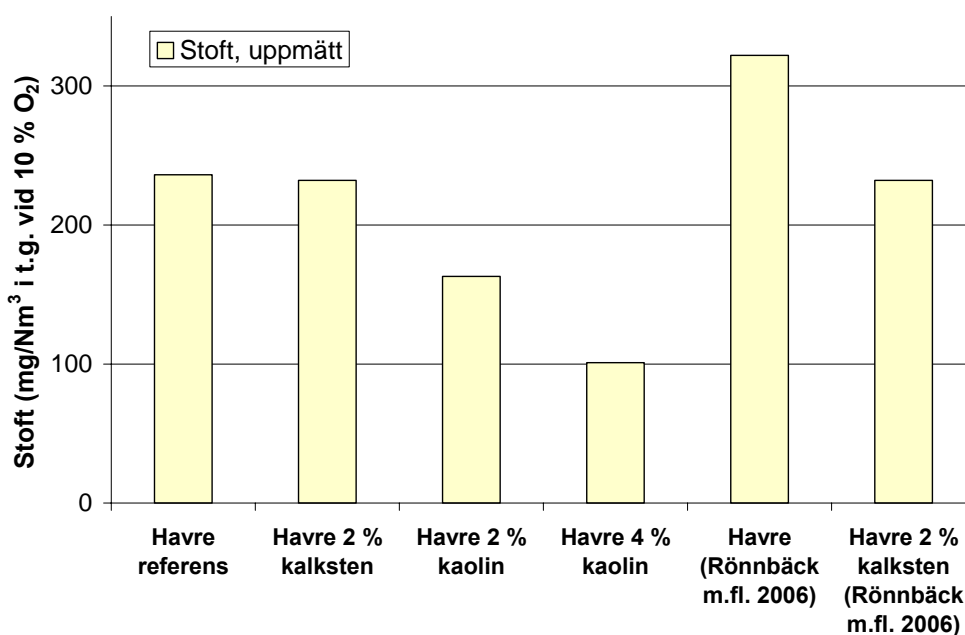
Figur 20 Koncentrationer vid termodynamisk jämvikt av HCl och SO_2 i rökgasen som funktion av temperatur för referensfallet och kaolinfallen, vid oxiderande förhållande motsvarande verklig drift. På vertikala axlarna visas koncentration i volymandel (ppm) för torr rökgas normerad mot 10 % O_2 .



Figur 21 Koncentrationer vid termodynamisk jämvikt av KCl i rökgasen som funktion av temperatur för referensfallet samt kaolinfallen, vid oxiderande förhållande motsvarande verklig drift. På vertikal axel visas koncentration i volymandel (ppm) för torr rökgas normerad mot 10 % O_2 .

7 Diskussion

Resultat från uppmätt stofthalt visas i Figur 22, tillsammans med resultat från tidigare mätningar, då kalkstensmjöl blandades i bränslet. Uppmätt stofthalt i referensfallet är förväntad. Typiska värden från småskaliga anläggningar ligger mellan 100 och 400 mg/Nm³ (Rönnbäck och Arkelöv 2005). I referensfaller visar den kemiska analysen att för partiklar < 1 µm, där vi i första hand finner de flyktiga ämnena, dominerar kalium och fosfor, med inslag av klor och svavel. Möjliga bildade ämnen är kaliumfosfat som kan förekomma som K₂HPO₄, KH₂PO₄ eller K₃PO₄, kaliumklorid, KCl och kaliumsulfat, K₂SO₄. För att exakt veta vilka ämnen som har bildats måste en annan typ av analys genomföras. Jämviktsberäkningarna visar att vid temperaturer över 900 °C kommer stoftet att domineras av kaliumfosfat i form av K₂HPO₄. Det kan också noteras att additiven inte hade någon negativ inverkan på förbränningen, vilket den tidigare testen visade.



Figur 22. Uppmätt totalstofthalt från de fyra driftfallen i detta projekt och från referensfall och kalkstensmjöl från (Rönnbäck m.fl. 2006).

7.1 Kalkstensmjöl som additiv

Vid inblandning av kalkstensmjöl påverkades inte den uppmätta totala stofthalten. Där emot ser man, när stoftet mäts partikelstorleksupplöst och analyseras kemiskt, att kalkpartiklar har ryckts med gasströmmen, samtidigt som antalet partiklar har minskat. Detta indikerar att kalkstensmjölet reducerar stoftbildningen, men effekten motarbetas av att kalkstensmjölet har en tendens att ryckas med. I tidigare mätningar (Rönnbäck m.fl. 2006) i en annan spannmålsspanna uppmättes en reduktion av stofthalten med 28 % när kalkstensmjöl tillsattes i bränslet (Figur 22), medan stofthalten ökade med 65 % då kalkstensmjöl tillsattes med primärluften (ej med i figuren). Också i det fallet berodde den senare ökningen på att oreagerade kalkstenspartiklar rycktes med gasflödet. Resultaten visar att en reduktion av stoft är möjlig genom tillsats av kalkstensmjöl, men att det är avgörande hur kalkstensmjölet tillsätts, och att effekten också beror av vald panna och/eller driftförhållanden.

Kalkstensmjölet reducerar samtidigt de gasformiga ämnena svaveldioxid och väteklorid, och dessa binds både till botten- och flygaska. Samtidigt binds mer av fosfor (och möjligen något mer av kaliumet) till bottenaskan. Eftersom mycket litet kalk återfinns hos de submikrona partiklarna i flygaskan, har kalken bildat ämnen som har hög smältpunkt.

Detta inverkar positivt på eventuella problem med sintring hos bränslet. Troligen har kalciumfosfat bildats, vilket också indikeras av jämviktsberäkningarna, och då betydligt mindre fosfor återfinns i stoftet. Det är möjligt att den ökade klorhalten i flygaskan beror på en ökad bildning av kaliumklorid, KCl.

Då kalkstensmjöl tillsätts visar jämviktsberäkningarna en så gott som total reduktion av svaveldioxid om temperaturen inte överstiger 1100 °C. Vid högre temperaturer blir reduktionen lägre. Väteklorid reduceras däremot till högre grad ju högre temperaturen är, medan halten kaliumklorid istället ökar med ökad temperatur. Resultaten återspeglar väl mätresultaten, då temperaturen i bränslebädden uppskattas till mellan 1000 och 1200 °C. Jämviktsberäkningarna visar också att K_2HPO_4 som dominerade i referensfallet helt försvinner vid tillsats av kalkstensmjöl och istället bildas kaliumsulfat, se Figur 26 i bilaga 3. Analysresultaten visar att fosfor och kalium återfinns bland de submikrona partiklarna men inte i vilken förening. Om systemet inte har hunnit gå till jämvikt kan det fortfarande finnas K_2HPO_4 i stoftet.

7.2 Kaolin som additiv

Vid tillsats av kaolin förväntas kalium bindas i bottenaskan enligt ekvationerna (2)-(3), vilket mätresultaten också visar. Jämviktsberäkningarna antyder att kalium binds i $KAlSiO_6$, se Figur 27 i bilaga 3. Detta inverkar positivt på eventuella problem med sintring hos bränslet. Minskningen av total stofthalt är 31 % med 2 % kaolin och 57 % med 4 % kaolin. Samtidigt förväntas avgången av väteklorid öka och kaliumklorid minska. Detta sker också, samtidigt som klor och kalium (tydligast i 4 % -fallet) i stoftet minskar. Samtidigt som den totala stoftmängden minskar, ökar andelen av partiklar < 0,1 µm. Detta beror troligen på att koncentrationen av partiklar totalt är lägre, varvid sammanslagningen till större partiklar går långsammare. Stoftet kommer att domineras av föreningar mellan fosfor och kalium, troligen K_2HPO_4 , på samma sätt som i referensfallet. Inverkan på svavel blir mer indirekt. Eftersom det finns mindre kalium tillgängligt att slå ihop sig med till kaliumsulfat, tenderar svavel istället att komma ut gasformigt som svaveldioxid.

Då kaolin tillsätts visar jämviktsberäkningarna en ökning av svaveldioxid i intervallet 700-900 °C. Vid högre temperatur är inverkan på halten svaveldioxid mindre, vilket kan jämföras med en liten ökning av halterna svaveldioxid i de experimentella resultaten. Halten av väteklorid ökar däremot vid temperaturer över 900 °C, vilket stämmer med experimenten. Halten kaliumklorid avtar i stoftet, vilket också bekräftas av experimenten.

8 Slutsatser

Tillsats av additiv påverkade inte förbränningen negativt i detta projekt.

Det är tidigare känt, vilket också bekräftas av detta projekt att:

- Tillsats av kalkstenmjöl minskar emissionerna av sura och korrosiva gaser såsom svaveldioxid och väteklorid.
- Tillsats av kalkstensmjöl eller kaolin höjer asksmälttemperaturen och minskar på så sätt problem med sintring.

Resultaten i detta projekt av mätningar, analyser och jämviktsberäkningar är:

- Kalkstensmjöl kan användas för att reducera partiklar vid spannmålseldning, men det förutsätter att kalken tillsätts på lämpligt sätt och att panna och driften är den rätta.
- Hur man bäst tillsätter kalken, och vad som avgör om pannan och driften är lämplig är inte klarlagt. Troligtvis har t.ex. bränslets uppehållstid i bränslebädden och gasvägarnas utformning betydelse.
- För att kunna ge rekommendationer för bästa stoftreduktion med kalkstenmjöl vid spannmålseldning krävs ytterligare testning och utvärdering av utrustning.
- Kaolin kan användas för att reducera partiklar vid spannmålseldning.
- I detta projekt ledde en tillsats av 2 % kaolin till en reduktion av stoft med 31 %
- En tillsats av 4 % kaolin ledde till en reduktion av stoft med 57 %.

9 Referenser

Aho, M. (2001). "Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives." *Fuel* 80: 1943-1951.

Camner, P. (1997). "Particles in the ambient air as a risk factor for lung cancer." Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.

Claesson, Frida (2007). "Aerosol particle emissions from oat energy grain combustion with additives". Department of Chemistry, 2007:01, Göteborg University.

Davidsson, K., Eskilsson, D., Gyllenhammar, M., Herstad Svård, S., Kassman, H., Steenari, B.-M., Åmand, L.-E. (2006). "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem. Ramprogram." *Värmeforsk* nr 997.

Johansson, Linda (2002). "Characterization of particle emissions from small-scale biomass combustion". Thesis for the Degree of Licentiate of Engineering, Dept. of Energy and Environment, Chalmers Univ. of Tech., Göteborg.

Karlsson, Hanna L, Ljungman, Anders G , Lindbom, John, Möller, Lennart (2006). "Comparison of genotoxic and inflammatory effects of particles generated by wood combustion, a road simulator and collected from street and subway." *Toxicology Letters* 165(3):203-211

Klimont, Z, Cofala, J., Kupiainen, K., Amann, M. (2006). "Anthropogenic emissions of primary particulate matter in Europe and their future trends." *Geophysical Research* 8.

Kristensson, Adam (2005). "Aerosol Particle Sources Affecting the Swedish Air Quality at Urban and Rural Level". Lund University, Institute of Technology, Dept of Physics.

Lighty, J., Veranth, J.M., Sarofim, A.F. (2000). "Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health." *Journal of the Air and Waste Management Association* 50: 1565-1618.

Lindström, E., Sandström, M., Boström, D., Öhman, M (2007). "Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus." *Energi & Fuels* 21(2): 710-717.

Lindström, Erica (2004). "Utvärdering och utveckling av AgroTec spannmålsbrännare/Evaluation and development of AgroTEC cereal burner." *Energiteknik och Termisk Process Kemi (ETPC)*, Umeå Universitet.

LRF, Lantbrukarnas Riksförbund (2005). *LRFs energiscenario till år 2020*.

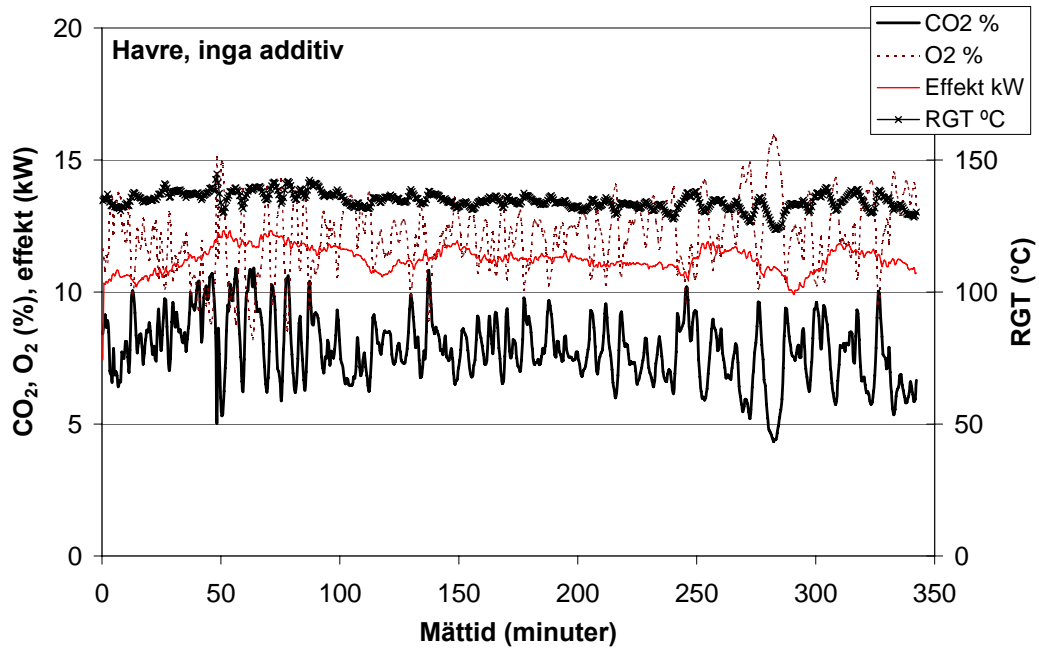
Marmolin, Christina, Andersson, John, Blomberg, Ylva, Andersson, Mattias, Hansson, Örjan (2004). "Spannmål som framtida energikälla för uppvärmning." *Hushållningssällskapet Rapport* nr 2/2004.

Naturvårdsverket (1987). "Fastbränsleeldade anläggningar 500 kW - 10 MW, Naturvårdsverkets Allmänna Råd 87:2."

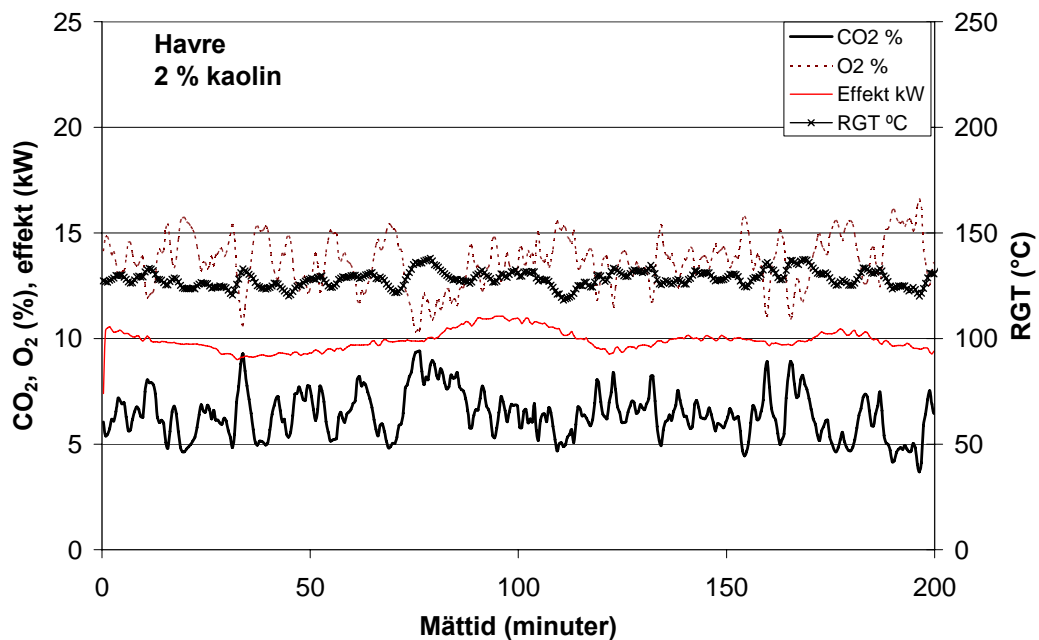
Naturvårdsverket (2005). "Förbränningsanläggningar för energiproduktion inklusive rök-gaskondensering." *Branschfaktablad*, utgåva 2.

- Olsson, Maria, Arkelöv, Olof, Söderqvist, Kent-Olof (2004). "Eldning av havre för uppvärmning." LRFs Länsförbund i Skaraborg.
- RVF (2004). "Reduktion av svaveldioxidemissioner vid avfallsförbränning med torra rökgassystem." RVF - Svenska Renhållningsföreningen, Rapport nr 2 2004.
- Rönnbäck, Marie, Arkelöv, Olof, Johansson, Mathias (2006). "Additiv i syfte att förhindra korrosion och sura utsläpp vid spannmålseldning." SP-rapport 2006:55.
- Rönnbäck, Marie, Arkelöv, Olof (2005). "Tekniska och miljömässiga problem vid eldning av spannmål - en förstudie." SP Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut och Äfab.
- Rönnbäck, Marie, Persson, Henrik, Segerdahl, Karin (2005). "Spannmålsbrännare - funktion, säkerhet och emissioner." SP Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, Borås.
- Rönnquist, E.-M. (2000). "Överhettarkorrosion i bioeldad panna – teorier och prov i Västtermalmsverket, Falun." Värmeforsk nr.708, Stockholm.
- Skog, E., Lindqvist, O., Folkesson, N., Johansson, L.-G., Pettersson, J., Pettersson, C., Svensson, J.-E., Ljungström, E., Steenari, B.-M. (2006). "Inverkan av svaveltillsatser på överhettarkorrosion, emissioner och askkvalitet i en bioeldad anläggning." STEM projekt nr 22147-1, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg
- Steenari, B.-M. (2004). "Ash and metal chemistry related to combustion processes." Energimyndigheten rapport från P12859-3.
- Steenari, B.-M., Davidsson, K. (2007). "Försök med tillsats av kaolin under biobränsleförbränning i Nässjö Affärsverks cirkulerande fluidbäddpanna." Inst. för Kemi och Bioteknik och Inst. för Energi och Miljö, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg.
- Steenari, B.-M., Lindqvist, O (1998). "High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite." 14: 67-76.
- Wolf, Karl J, Smeda, A, Müller, M, Hilpert, K (2005). "Investigations on the Influence of Additives for SO₂ Reduction during high alkaline biomass combustion." Energy & Fuels(19): 820-824.
- Zintl, F. (1997). "Sintring av bäddmaterial vid biobränsleeldning i CFB." Värmeforsk nr 604.
- Äfab (2005). "Problem vid eldning av spannmål - korrosion/försurning."

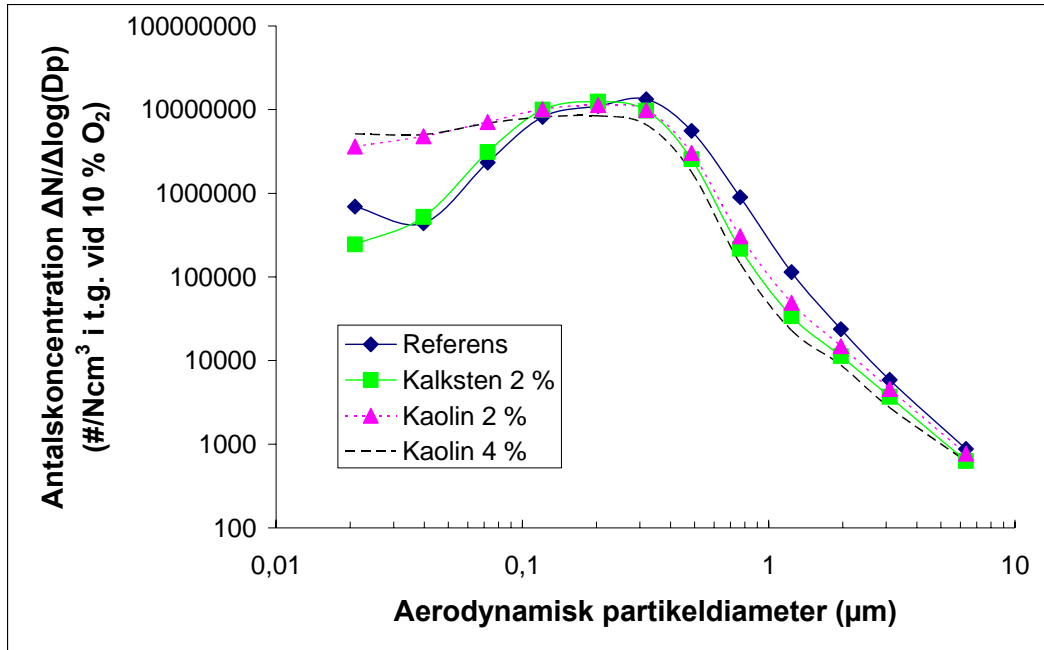
Bilaga 1 Extra diagram från förbränningsförsöken



Figur 23 Diagrammet visar förbränningsförhållandena under referensfallet.



Figur 24 Diagrammet visar förbränningsförhållandena under fallet med 2 % kaolin.



Figur 25. Partiklarnas antalsstorleksfördelning, d.v.s. antal partiklar per normal kubikmeter, för de fyra olika driftsfallen.

Bilaga 2 Kemiska analyser av bränsle, bottenaska och glödförlust i stoft

RAPPORT

utfärdat av ackrediterat laboratorium
REPORT issued by an Accredited Laboratory

Datum 2007-11-27 Beteckning F7 19640 Sida 1 (5)

Handläggare, enhet
Marie Rönnbäck
Kemi och Materialteknik
010-516 56 69, mathias.johansson.km@sp.se

ETf
Marie Rönnbäck

Analys av havre, askor och filter (1 bilaga)

Föremål

Fyra askor, fyra stofffilter och ett havreprov insända av uppdragsgivaren.

Provmärkning: 1) Havre
2) Aska spannmål med 2 % kaolin
3) Aska spannmål med 4 % kaolin
4) Aska spannmål + kalkstensmjöl
5) Aska spannmål referens 071031
6) Stofffilter, spannmål + 2 % kaolin 071026
7) Stofffilter, spannmål + 4 % kaolin 071029
8) Stofffilter, spannmål + kalkstensmjöl
9) Stofffilter, spannmål referens 071031

Provmängd: Havre ca 1 kg, askor ca 100 g/prov

Förpackning: Plastpåsar

Ankom KM: 2007-10-05

Provningsdatum: Vecka 44-47, 2007

Uppdrag

Havre

Bestämning av asksmältförlopp, fukt, aska, kol, väte, kväve, syre, svavel, klor, huvudelement (Al, Si, Fe, Mn, Ti, Mg, Ca, Ba, Na, K, P), zink, kalorimetriskt värmevärde samt beräkning av effektivt värmevärde.

Askor

Bestämning av fukt, aska, klor, svavel, huvudelement (Al, Si, Fe, Mn, Ti, Mg, Ca, Ba, Na, K, P) samt zink.

Filterprov

Bestämning av oförbränt som glödförlust.

Metoder**Havre**

Total fukt:	CEN/TS 14774-2
Aska:	mod. SS 18 71 71
Svavel:	CEN/TS 15289 (svavelanalysator)
Klor:	CEN/TS 15289 A (jonkromatografi)
Kol, väte, kväve:	CEN/TS 15104
Syre:	Beräknat som differens
Värmevärde:	CEN/TS 14918 (likvärdig med ISO 1928)
Huvudelement:	CEN/TS 15290:2006
- Al, Si, Fe, Mn, Ti, Mg, Ca, Ba, Na, K, P och zink	
Asksmältförlopp:	ISO 540*

Askor

Aska:	mod. SS 18 71 87
Klor:	SS 18 71 85
Svavel:	SS 18 71 86
Huvudelement:	CEN/TS 15290:2006
- Al, Si, Fe, Mn, Ti, Mg, Ca, Ba, Na, K, P och zink	

Filter

Oförbränt som glödförlust:	Inaskning vid 550°C*
----------------------------	----------------------

* Ej ackrediterad metod

Resultat - Havre

På prov i inlämningstillstånd

Total fukt, vikt-%	13,4
Aska, vikt-%	2,7
Klor, Cl, vikt-%	0,04
Svavel, S, vikt-%	0,16
Kol, C, vikt-%	41,2
Väte, H, vikt-%	7,2
Kväve, N, vikt-%	1,9

Kalorimetriskt värmevärde vid konstant volym, MJ/kg	17,25
--	-------

Effektivt värmevärde vid konstant tryck, MJ/kg	15,68
---	-------

På torrt prov

Aska, vikt-%	3,1
Klor, Cl, vikt-%	0,05
Svavel, S, vikt-%	0,19
Kol, C, vikt-%	47,6
Väte, H, vikt-%	6,6
Kväve, N, vikt-%	2,2
Syre, O, (diff) vikt-%	ca 40

Kalorimetriskt värmevärde vid konstant volym, MJ/kg	19,92
--	-------

Effektivt värmevärde vid konstant tryck, MJ/kg	18,49
---	-------

Aluminium, Al, vikt-%	0,02
Kisel, Si, vikt-%	0,25
Järn, Fe, vikt-%	0,01
Mangan, Mn, vikt-%	<0,01
Titan, Ti, vikt-%	<0,01
Magnesium, Mg, vikt-%	0,14
Kalcium, Ca, vikt-%	0,10
Barium, Ba, vikt-%	<0,01
Natrium, Na, vikt-%	<0,01
Kalium, K, vikt-%	0,57
Fosfor, P, vikt-%	0,44
Zink, Zn, vikt-%	<0,01

Resultat – Havre

På inaskat prov vid 550 ° C

Aluminium, Al, vikt-%	0,78
Kisel, Si, vikt-%	8,22
Järn, Fe, vikt-%	0,34
Mangan, Mn, vikt-%	0,23
Titan, Ti, vikt-%	0,02
Magnesium, Mg, vikt-%	4,52
Kalcium, Ca, vikt-%	3,18
Barium, Ba, vikt-%	0,04
Natrium, Na, vikt-%	0,29
Kalium, K, vikt-%	19,0
Fosfor, P, vikt-%	14,6
Zink, Zn, vikt-%	0,17

På inaskat prov vid 550 ° C

Askans smältförlopp i reducerande atmosfär, temperatur i °C

- Mjukningstemperatur (initial deformation temp.), IT	1270
- Sfärtemperatur (sphere temp.), ST	1330
- Halvsfärtemperatur (hemispherical temp.), HT	1330
- Flyttemperatur (fluid temp.), FT	1360

Resultat - Askor

På torrt prov

	2	3	4	5
Aska, vikt-%	90,9	93,7	51,6	64,6
Svavel, S, vikt-%	0,06	0,04	0,32	0,21
Klor, Cl, vikt-%	0,02	0,01	0,09	0,10
Aluminium, Al, vikt-%	8,46	14,0	0,16	0,45
Kisel, Si, vikt-%	16,8	19,0	5,76	10,0
Järn, Fe, vikt-%	0,58	0,26	0,21	
Mangan, Mn, vikt-%	0,19	0,14	0,14	0,21
Titan, Ti, vikt-%	0,26	0,43	0,01	0,02
Magnesium, Mg, vikt-%	3,25	2,24	2,05	3,48
Kalcium, Ca, vikt-%	2,85	1,68	8,91	2,39
Barium, Ba, vikt-%	0,01	0,01	0,01	0,01
Natrium, Na, vikt-%	0,33	0,30	0,71	0,26
Kalium, K, vikt-%	11,1	8,62	6,86	12,0
Fosfor, P, vikt-%	8,60	6,22	6,01	9,44
Zink, Zn, vikt-%	0,05	0,04	0,03	0,07

Resultat på torrt filterstoff

	6	7	8	9
Oförbränt som glödförlust, mg	37	20	66	43

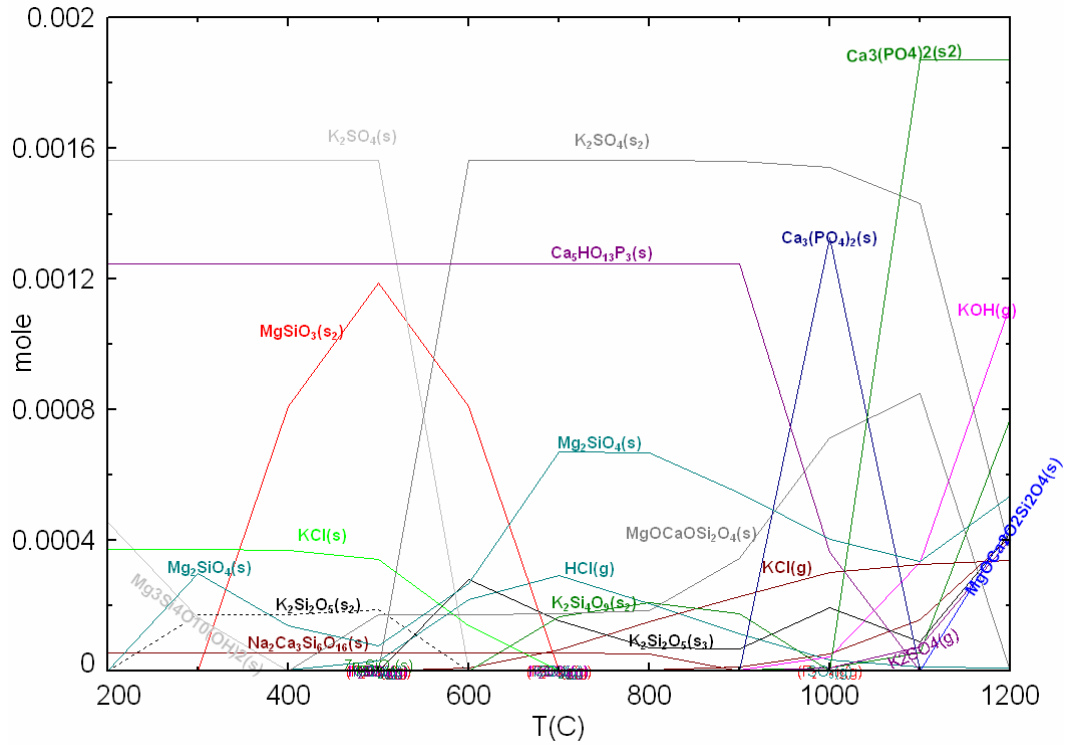
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Kemi och Materialteknik - Oorganisk analytisk kemi

Conny Haraldsson
 Tekniskt ansvarig

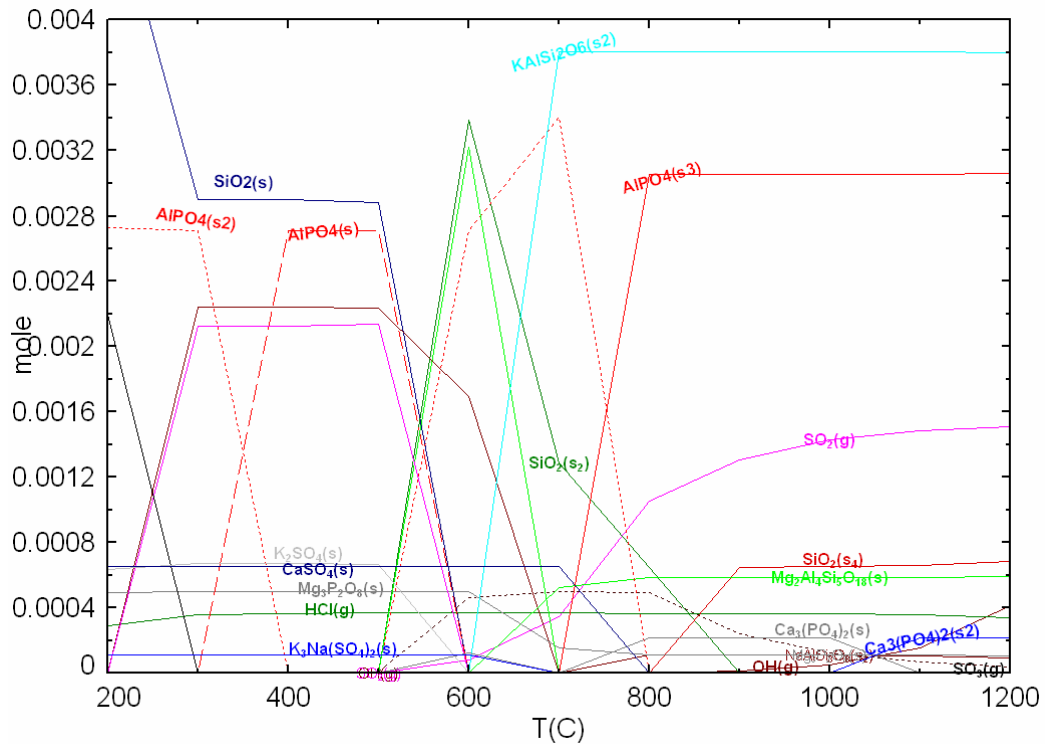
Mathias Johansson
 Teknisk handläggare

Bilaga
 Mätosäkerhet

Bilaga 3 Termodynamiska jämviktsberäkningar



Figur 26 Resultat från termodynamiska beräkningar av kemisk jämvikt för kalkstensfallet, vid oxiderande förhållande motsvarande verklig drift.



Figur 27 Resultat från termodynamiska beräkningar av kemisk jämvikt för fallet med 4 % kaolin, vid oxiderande förhållande motsvarande verklig drift. Notera annan skala på vertikala axeln jämfört med figur för referensfall och kalksten.

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut utvecklar och förmedlar teknik för näringslivets utveckling och konkurrenskraft och för säkerhet, hållbar tillväxt och god miljö i samhället. Vi har Sveriges bredaste och mest kvalificerade resurser för teknisk utvärdering, mätteknik, forskning och utveckling. Vår forskning sker i nära samverkan med högskola, universitet och internationella kolleger. Vi är drygt 850 medarbetare som bygger våra tjänster på kompetens, effektivitet, opartiskhet och internationell acceptans.



SP är organiserat i åtta tekniska enheter och fyra dotterbolag.



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Box 857, 501 15 BORÅS

Telefon: 010-516 50 00, Telefax: 033-13 55 02

E-post: info@sp.se, Internet: www.sp.se

www.sp.se

Energiteknik

SP Rapport 2008:04

ISBN 91-7848-978-91-85829-18-7

ISSN 0284-5172

A Member of

