DELPROGRAM TILLÄMPAD FÖRBRÄNNINGSTEKNIK 753

RT-flis och rötslam. Problemidentifiering relaterad till bäddsintring och emissioner vid eldning i FB

Boo Ljungdahl och Frank Zintl

värmeforsk
VÄRMETEKNISK FORSKNING OCH UTVECKLING

RT-flis och rötslam. Problemidentifiering relaterad till bäddsintring och emissioner vid eldning i FB

Boo Ljungdahl och Frank Zintl

TPS Termiska Processer AB

B9-901

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

tps Branschforskning

TPS BRANSCHFORSKNINGSPROGRAM FÖR ENERGIVERK 99/00

RT-flis och Rötslam. Problemidentifiering relaterad till bäddsintring och emissioner vid eldning i FB

Boo Ljungdahl och Frank Zintl

TPS Termiska Processer AB, Juni 2001

Rapport nr TPS-00/29

TPS Termiska Processer AB
Studsvik, 611 82 Nyköping
Tel: 0155-22 13 00, Fax: 0155-26 30 52
E-post: tps@tps.se

Sammanfattning

I detta arbete har möjligheterna att elda RT-flis och rötslam i fluidbädd studerats. För RT-flis har arbetet koncentrats mot att ringa in vilka ämnen i bränslet som specifikt ger problem med driftstörningar i form av t ex bäddsintring. För rötslam har det även varit intressant att belysa hur emissionerna påverkas samt hur mycket som är möjligt blanda in vid sameldning med RT-flis.

Jämviktsberäkningar och termodynamiska beräkningar har kombinerats med förbränningsförsök dels i en mindre 10 kW FB, och dels i en större 500 kW FB.

Bly och zink, främst från olika målarfärger, kan konstateras vara de två ämnen, som utöver alkali i RT-flis, utgör en risk för bäddagglomerering. Bly tillsammans med kvarts kan bilda lågsmältande former av blykristall. Zink utgör främst ett problem om bädden av någon anledning efter längre tids drift vid oxiderande förhållanden växlas om till reducerande förhållanden. I detta fall kan mängden smält metalliskt zink temporärt bli så hög att en kritisk bäddagglomerering hinner ske innan gasformig zink avdrivits. Klor och svavel har hög affinitet till framför allt bly, men också zink, och bildar lättflyktiga föreningar. Detta innebär att problembilden flyttas från bäddagglomerering mot påslagsbildning. Aluminium utgör ingen direkt risk för bäddagglomerering, men kan indirekt orsaka driftsproblem om smält aluminium stelnar t ex på luftdysor. Blockeras några dessa kan bädden defluidiseras och sintra lokalt.

Sameldning av RT-flis och rötslam förväntas inte ge ökad risk för vare sig bäddagglomerering eller påslag. Däremot ökar emissionen av både NO_x och SO_2 i proportion till bränsleblandningens innehåll av kväve och svavel. För att kontrollera dessa emissioner fordras därför att såväl SNCR som kontinuerlig tillsats av kalk till bädden utnyttjas.

En maximal inblandning av ca 20% mekaniskt avvattnat slam rekommenderas för att inte äventyra utsläppen av oförbränt. För att ta hand om hela destruktionsbehovet av rötslam fodras en installerad effekt om ca 160 GWh per 100 000 invånare och år. Detta är inte orimligt mycket, förutsatt att olika förbränningstekniker kan användas, men står i konkurrens med andra avfallsbränslen. Detta, tillsammans med att askan från rötslammet troligen inte kommer att friklassas, gör att sameldning med andra avfallsbränslen troligen kommer att bli aktuellt.

Fosfat i rötslam ligger från början stabilt bundet som amorft järnfosfat, och stannar i denna from i såväl botten- som flygaska vid förbränning i FB.

Resultaten från detta arbete tyder inte på någon tillkommande negativ effekt av att samelda RT-flis och rötslam. Respektive bränsles beskrivna problembild kvarstår dock. En möjlig effekt är dock att rötslammets svavelinnehåll förskjuter problembilden från bäddagglomerering mot påslagsbildning vid sameldning.

Nyckelord: Fluid-bädd, aska, sintring, slam, förbränning, sameldning.

Summary

In this project the possibilities of firing sewage sludge and demolition wood in fluidised beds have been investigated. The focus in demolition firing has been on defining what species in the fuel will give operational problems i.e. sintering of the bed. For sewage sludge firing there has also been an interest in finding the influence on the gaseous emissions and on finding proper mixing ratios when co-firing with demolition wood.

Equilibrium and thermodynamic calculations have been combined with combustion experiment in a 10 kW_{th} and in a 500 kW_{th} fluidised bed combustor.

Lead and zinc, primarily stain from colours, was the two species that besides alkali easiest created agglomerates of bed material. Lead in combination with quarts could form low melting crystals. The major problem with zinc is when the stoichiometric conditions in the bed are changed after a long period of oxidising to reducing. Under these conditions can the concentration of melted zinc temporarily become so high that critical agglomeration takes place before it is vaporised. Chlorine and sulphur reacts easily with lead but also zinc and form low melting compounds. These will move the problem from bed sintering to fouling on the heat transfer surfaces. Aluminium gives no direct risk for sintering but can indirectly create operational problems when melted metal solidifies on air nozzles. If there is a local blocking of those the bed can be de-fluidised and local sintering can follow due to bad heat transfer from the stagnant section.

Co-firing of demolition wood and sewage sludge will not produce any specific problem with bed agglomeration or fouling, rather reduce these problems. However the emissions of NO_x and SO_2 will increase due to the nitrogen and sulphur content of the sludge. To control these emissions the use of SNCR and limestone feeding to the bed is recommended. A maximum of 20% mechanically dewatered sludge is recommended in the fuel mixture in order not to risk any increase of unburnt gases or particles.

To incinerate the sewage sludge under those conditions there will be a capacity need in the order 160 GWh_{th} per 100 000 inhabitants and annum. This is reasonable if different types of combustion equipment can be used but will in competition with incineration/combustion of other waste streams. As the sewage sludge ash will contain considerable amounts of trace elements the fuel will most likely be considered a waste fuel and therefore the co-firing will be restricted to waste plants.

The phosphate in sewage sludge will be found as the initial iron-phosphate both in bottom and fly ash.

The results from the present investigation indicates no negative consequences of cofiring sewage sludge and demolition wood more than a dilution of the phosphate in the ash which may make the recycling of the material more difficult. The sulphur content of the sludge may change the conditions to a slightly higher risk for fouling and low temperature corrosion.

Innehållsförteckning

1 Bakgrund 5
2 Målsättning 7
3 Genomförande 7
3.1 RT-flis 7
3.2 Rötslam 7
4 Experimentuppställning 8
4.1 10 kW FB för sintrings- och påslagsförsök 8
4.2 500-750 kW FB 8
5 Bränslen och normer 9
5.1 Sammansättning av RT-flis 9
5.2 Sammansättning av Rötslam 10
5.3 Allmänna normer för eldning av avfallsbränslen 11
6 Grundläggande 12
6.1 Sintringsmekanismer 12
6.1.1 Aerodynamiska aspekter 14
6.2 Ångtryck för bly och zinkgruppen 14
6.3 Jämviktsberäkningar 16
6.3.1 Kalium och Natrium 17
6.3.2 Barium 19
6.3.3 Zink 19
6.3.4 Bly 21
6.3.5 Aluminium 23
6.4 Beräkning av nyckeltal för rötslam 24
6.5 Termodynamiskt möjlig inblandning av rötslam 27
7 Resultat RT-flis 30
7.1 Referensfall utan tillsats av någon förening 31
7.2 Samtida tillsats av aluminium, barium, bly och zink 31
7.3 Aluminium 33
7.4 Bly 34
7.5 Zink 35
8 Resultat rötslam 35
8.1 Försök i 10 kW FB 35
8.1.1 Emissioner 37
8.1.2 Bäddmaterial och flygaska 38
8.2 Försök i 500 kW FB, 50/50 träpellets/rötslam 42
8.2.1 Genomförda försök med traverserande mätningar 43
8.2.2 Prov med tillsats av ammoniak 48
9 Diskussion 49
9.1 RT-flis 49
9.2 Rötslam 52
9.3 Tillämpning 55
10 Slutsatser 55
11 Referenser 56

Bilagor:

Bilaga 1, Sammansättning för rent trä och RT-flis
Bilaga 2, Sammansättning rötslam och slam från pappersindustrin
Bilaga 3, Sammansättning rötslam från Käppala
Bilaga 4, Medelvärden under olika driftperioder i 500 kW FB
Bilaga 5, Analys av bottenbädd och flygaska vid försök i 10 kW FB

1 Bakgrund

RT-flis

Redan idag är det ur ett ekonomiskt perspektiv mycket intressant för flera värmeverk att elda så kallat returflis, här definierat som ”*trä som fyllt någon funktion i samhälle eller industri, vanligen som byggmaterial, innan det blev bränsle*”. Detta utgör till stora delar av rivningsvirke och importeras idag i stora mängder ifrån hela Europa. Att detta är ekonomiskt möjligt tillskrivs de höga deponiavgifterna i Europa. I Mellaneuropa är RT-flisen än så länge ett avfallsproblem medan det här är intressant som bränsle. De svenska kraven på att sortera ut brännbart material ur avfall och senare deponeringsförbud av detta (se Tabell 2) kommer skapa ett stort kapacitets-behov av att kunna bränna denna typ av bränsle.

RT-flisen är till sin natur ett inhomogent bränsle, med stora variationer i sin sammansättning. Det är väl känt att det i vissa pannor och under vissa förutsättningar kan skapa driftproblem, främst i form av påslag. Påslagsbildning och bäddsintring i FB/CFB-pannor är normalt mycket nära kopplade till varandra. Detta pekar på risken för att även problem med bäddsintringar kan förväntas i denna typ av pannor.

För alla bränslen är det känt att den främsta källan till påslag/bäddsintring är bränslets innehåll av alkali, kombinerat med förekomst av klor och svavel. I RT-flis kan andra problemskapande föreningar också tänkas finnas i signifikant utsträckning. Ur det perspektivet är det mycket intressant att försöka ringa in vilka föreningar som är troliga att utgöra störst risk för driftstörningar. Ur förbränningssynpunkt torde inte RT-flis bjuda på så många överraskningar då den övervägande delen av bränslet består av torrt trä. Problem utöver påslag/bäddsintring är främst kopplade till själva bränslehanteringen.

Rötslam

De svenska avloppsverken producerar årligen ca 200 000 ton slam (torrsubstans). Ca 70% av denna mängd rötas. För att kunna återcirkulera näringsämnen så har mycket arbete lagts ner de senaste åren på att försöka rena slammet från oönskade tungmetaller. En grupp bestående av LRF, VAV och SNV har ställt samman en kravspecifikation för att kunna återföra slammet till jordbruksmark. Gränsvärden för spårämnen och riktvärden för organsiska beståndsdelar sammanställs i Tabell 1 nedan. Idag klarar ca 1/3 av producerat rötslam de krav ställs på kvalitén. För att slutligen få lägga ut slammet krävs också att metallinnehållet i åkermarken kontrolleras och inte överstiger fastställda gränsvärden. Årligen sprids slam på ca 0.5% av den åkerarealen.

Tabell 1. Gräns- och riktvärden för föroreningar i slam som ska användas på åkermark.
Limit and normal values for pollutants in sludge for use on farmland.

Spårämne	Gränsvärde [ppm_{TS}]	Förening	Riktvärde [ppm_{TS}]
Bly	100	Nonylfenol	50
Kadmium (Cd)	2	Toulen	5
Koppar (Cu)	600	PAH	3
Krom (Cr)	100	PCB	0.4
Kvicksilver (Hg)	2.5		
Nickel (Ni)	50		
Zink (Zn)	800		

Myndigheterna intar samtidigt en allt mer restriktiv hållning till deponering. I renhållningsförordningen (SFS 1998:902) pekas ett antal styrmedel ut, vilka successivt kommer att införas.

Tabell 2. Kommande regler för avfallshantering och deponering.
Approaching directives for waste handling and deposition.

År	Åtgärd
2000	Skatt på avfall som deponeras
2002	Krav på att sortera ut brännbart avfall
2002	Förbud mot att deponera brännbart avfall
2005	Förbud mot att deponera organiskt material, inklusive slam

Av detta framgår att om inte återföringen till jordbruksmark kan ökas så finns ett incitament till att destruera upp till 140 000 ton_{TS} rötslam per år i Sverige. På kort sikt, d.v.s. fram till år 2005, vinns att kostnaden för deponiskatt kan minskas kraftigt. I det sammanhanget bör det poängteras att skatten betalas i proportion till mängden avfall inklusive vatteninnehållet. Mekaniskt avvattnat slam innehåller omkring 85% vatten och torrsubstansen omkring 45% aska. Detta innebär att en destruktion av rötslammet kan minska deponiskatten med över 90%.

Det bör påpekas att myndigheterna i första hand vill påskynda en utveckling där kvalitén på slammet i första hand förbättras så att en större mängd kan spridas direkt på åkermark.

Ingen förbränning av rötslam sker för närvarande i Sverige. Ett fåtal försök med sameldning på rost har utförts där inblandningen varit 10-20% fuktigt slam. I övriga världen är förbränning, näst efter deponering, den vanligaste metoden att ta hand om slammet. Här dominerar dock utpräglade destruktionsugnar anpassade för rötslammet. Fluidiserade bäddar är en bland flera använda metoder.

Vid sameldning rapporteras inga direkta problem, men en ökning av NO_x-, SO_2- och stoftemissionen kan noteras, se Tabell 3.

Tabell 3. Rapporterad påverkan på emissioner vid sameldning med slam på rost [1, 2].
Reported influence on emissions from co firing of sludge in grate fired boilers.

	Fukthalt	**Normal inblandning**	**Maximal inblandning**	**CO**	**NO_x**	**SO_2**	**Stoft**
	[%]	**[%]**	**[%]**	**[mg/m^3_n]**	**[mg/m^3_n]**	**[mg/m^3_n]**	**[mg/m^3_n]**
Martin	60-75	-	20	oförändrad	-	+100	+250
Von Roll	65-85	5	15	oförändrad	Något mer	+100	+500
Ansaldo Völund	65-82	8	10				

Nedan ställs några slutsatser ifrån tidigare utförda arbeten [1, 2, 3] samman:

- Höjd SO_2 i rökgaser ökar risken för korrosion samt mängden sulfat i avloppsvatten (rökgaskondensering).
- Förbränning av torkat slam kan orsaka beläggningar på kokarytor i eldstaden. En granulering av rötslammet motverkar detta.
- Askans innehåll av fosfat ökar i både botten- och flygaska.

- Flygaskans innehåll av spårämnena Zink, kadmium och kvicksilver ökar.

I första hand är det antagligen intressant att i Sverige kunna samelda rötslam tillsammans med annat lämpligt bränsle. Lämpligt basbränsle bestäms av rötslamsaskans kvalité. Om denna kommer att innehålla olika föreningar över rådande gränsvärden för askåterföring är det mest intressant att samelda med ett basbränsle som har samma problem. Om så inte är fallet bör istället ett rent biobränsle användas.

Sameldning har fördelen att investeringskostnaderna blir låga. Nackdelen är att basbränslets aska kan bli förorenad, och därför inte kan återföras till åkermark eller skog. Utsläpp av NO_x och SO_2 kan också öka så mycket att löpande NO_X/SO_2 avgifter stiger signifikant eller att investeringar måste göras i reningsutrustning. Med tanke på förbudet att deponera brännbart avfall år 2002 kan tillgången till pannor också bli begränsande. Rena destruktionsanläggningar utgör en ny investeringskostnad, men kan antagligen betala sig i ett längre perspektiv om deponiavgifter och skatter är höga.

2 Målsättning

Målsättningen med detta projekt är att studera hur RT-flis och rötslam kan eldas i fluidiserade bäddar. För RT-flis är det främst risken för driftstörningar i form av bäddsintringar som varit intressant, medan det för rötslam också varit av intresse att belysa påverkan på emissioner och möjlig inblandning vid sameldning.

3 Genomförande

Arbetet har i huvudsak genomförts genom att dela upp det i två bränsleberoende delar, RT-flis och rötslam, där det delvis varit olika saker som undersökts. Detta fråntar dock inte faktum att det kan finnas klara fördelar med att samelda bränslena.

3.1 RT-flis

Inledningsvis har de båda bränslenas typiska sammansättning fastslagits med målsättningen att ringa in typiska föroreningar med förhöjd halt som kan förväntas skapa problem.

Jämviktsberäkningar har sedan utförts för att identifiera vid vilken kombination av halt, temperatur och miljö som problem kan förväntas.

Tillämpade sintringsförsök har utförts med rent träbränsle som tillförts typiska mängder av föroreningar vilka vanligen påträffas i RT-flis. Effekten på främst sintringstid (se metodbeskrivning i avsnitt 4.1) undersöktes.

Tillsammans bildar jämviktsberäkningarna och de tillämpade försöken en grund för att kunna ge riktlinjer för vilka mängder av föroreningar som kan anses vara acceptabla ur främst sintringssynpunkt, men också i viss mån påslagsbildning.

3.2 Rötslam

Avsikten med undersökningarna av detta bränsle har främst varit att identifiera om det kan förväntas ge risk för bäddsintringar dels om det eldas ensamt och dels om det sameldas med vanligt förekommande träbränslen, en typisk GROT.

Nyckeltal för att bedöma benägenhet till sintring har använts, vilka tagits fram i tidigare års Branschforskning. Sameldningsförsök både i 10 kW och 500 kW FB har utförts.

Möjligheten till sameldning har också studerats teoretiskt med hjälp av förbränningsberäkningar, dels i form av påverkan på förbränningstemperatur och dels i ljuset av ökade bränsle- och askflöden.

4 Experimentuppställning

4.1 10 kW FB för sintrings- och påslagsförsök

Sintringsförsöken utfördes i en 5-10 kWth experimentell FB-rigg. Dess inre diameter är 0.1 m och den totala höjden är 2.5 m. Hela eldstaden är keramiskt isolerad. Från botten upp till 1.5 meter är det utvändigt isolerat med ett keramiskt fibermaterial. Ovanför 1.5 m omges eldstadsschaktet av en elektriskt värmd ugn för att kunna minimera värmeförlusterna och styra rökgasernas temperatur. Ugnen kan värmas till ca 1000°C. Genom detta kan en del av skalningseffekterna kompenseras, och förhållandena mer efterlikna de i en fullstor anläggning.

Bäddtemperaturen kan styras oberoende av andra förbränningsförhållanden med hjälp av att förvärma förbränningsluften (upp till 600°C) eller via en luft/vattenkyld slinga i bädden. Luftförvärmningen anpassas automatiskt för att uppnå önskad bäddtemperatur med hjälp av en regulator. Kylningen av bädden ställs in manuellt. Tillsammans ger detta en mycket stabil kontroll av bäddtemperaturen. Det är också möjligt, om så önskas, att tillföra gasol tillsammans med primärluften som stödbränsle. Temperaturen i eldstadens övre del styrs till stor utsträckning av vilken temperatur som den omkringliggande ugnen ställs in på. På så vis kan även denna temperatur styras tämligen oberoende av övriga förbränningsförhållanden.

En del av förbränningsluften kan tillföras som sekundärluft vid 0.5 meters höjd, men inte förvärmd. Sekundärluftregistret består av 4 stycken tangentiellt riktade dysor i en kontraktion med 0.05 m diameter. Tillsammans skapar detta mycket goda omblandningsegenskaper.

Bränsle tillförs genom ett fallrör som mynnar 0.15 meter ovanför botten av eldstaden. Bränsleflödet styrs med hjälp av en varvtalsstyrd skruvmatning.

Rökgaserna analyseras kontinuerligt med avseende på O_2, CO_2, CO, SO_2, NO and NO_2 i eldstadens utlopp. Våtkemisk bestämning av NH_3 och HCN är också möjlig. Provtagnings- och analysmetoden följer standard given av Värmeforsk [4]. Koncentrationen av N_2O kan bestämmas genom diskret provtagning och analys på gaskromatograf. Denna metod finns närmare beskriven i [5] och har frekvent använts i tidigare arbeten [6].

Den kontinuerligt analyserade rökgassammansättningen, tillsammans med temperaturen mätt vid höjd 0.25 m, 0.6 m, 0.7 m, 1.2 m och 2.5 m, registreras varje sekund och sparas som 10 sekunders medelvärden. Primär- och sekundärluftflöden avläses manuellt.

Jämfört med en fullstor FB är bäddhöjden mycket lägre (ca 0.1 m) samtidigt som effekttätheten är av samma storleksordning. Detta innebär att ackumuleringen av aska i bädden är accelererad. I en fullstor FB är bäddhöjden mellan 0.5-1 m, vilket innebär en accelererad ackumulation med en faktor 5-10. Med andra ord motsvarar 5 timmars drift i försöksriggen mer än ett dygns drift i en fullstor FB.

4.2 500-750 kW FB

En 500-750 kW FB byggd som en tvådimensionell utskärning av en större FB-panna användes vid försöken. Ett stort djup-breddförhållande används för att kunna återskapa den normalt sett utpräglade stråkbildning som kan erhållas även i denna lilla skala. Detta är mycket viktigt då stråkbildning i FB-pannor (speciellt när högflyktiga bränslen eldas) är en utav de viktigaste aspekterna att ta hänsyn till vad gäller emissionsbildning och lokala övertemperaturer.

Försökuppställningen representerar samma storleksordning för djup och höjd som en fullstor FB-panna, medan bredden är mycket mindre. I en sådan geometri blir väggytan oproportionerligt stor vilket medför att väggeffekter som utsläckande av reaktioner blir överrepresenterade. För att delvis överbrygga detta problem är de första 4 m höjd helt keramiskt infodrad. Kyltuber finns 0.05 m in i murningen. Med detta arrangemang upprätthålls en relativt hög väggtemperatur.

De första 2 meter eldstadshöjd har tvärsnittet 2 x 0.33 m. Eldstaden smalnar sedan av via bakväggen för att vid 4m höjd ha tvärsnittet 0.33 x 0.33 m. Ovanför 4 meters höjd består eldstaden av ett utvändigt isolerat stålrör (253MA). Vid 8 meters höjd böjs rökgasstråket av 90 in i ett gitter av U-balkar, vilka skiljer av den grövsta partikelfraktionen. Därefter följer en rökgaskylare av typen eldrör. Rökgaserna passerar sedan genom en cyklon vilken sedan följs av ett textilfilter. Normalt återcirkuleras inget avskiljt material till eldstaden. En illustration av pannan ges till exempel i Figur 24 på sidan 44.

Bränsle tillförs via ett fallschakt och blåsbord i frontväggen mynnande 1 meter ovanför botten av eldstaden. Blåsbordet ger goda möjligheter att styra hur långt in som bränslet kastas in över bädden. Tekniken finns utförligare beskriven i [7]. Normalt sett eldas pannan med pelleterat bränsle.

Primärluft tillförs via tre separata, lika stora, zoner av botten. I varje av dessa zoner finns det också möjligheter att tillföra recirkulerad rökgas. Sekundärluft kan tillföras både ifrån front- och bakvägg vid höjd 1 m och 2 m. Varje register består av två horisontellt riktade ∅ 50 mm dysor.

Som tidigare diskuterats är för samma effekttäthet hastigheten med vilken aska ackumuleras i bädden direkt proportionell mot bäddhöjden. Vid de nu genomförda försöken var den statiska bäddhöjden omkring 0.4 meter vilket är ungefär hälften mot vad som är brukligt. Detta innebär att ackumuleringen av aska accelererats med ungefär en faktor 2.

Rökgasernas sammansättning efter cyklonen analyserades kontinuerligt med avseende på O_2, CO_2, CO, THC, SO_2 och NO. Dessutom togs prov på NH_3 med hjälp av våtkemisk metod följande Värmeforsk mätstandard [4] och diskreta prov för analys av N_2O med gaskromatograf, metod beskriven i [5].

Mätningar av lokal gassammansättning och temperatur kan göras på ett flertal höjder med hjälp av sugpyrometer. Gasen analyserades med avseende på O_2, CO_2, CO, NO_2 och NO.

Rökgassammansättningen, uppmätta temperaturer och luftflöden registrerades var tredje sekund och sparades som 30 sekunders medelvärden.

5 Bränslen och normer

I detta avsnitt redovisas typisk sammansättning av RT-flis och Rötslam. Ur sintringssynpunkt är det dels intressant att fastslå förväntade askhalter och förekomst av alkali, men också att se om det är några föroreningar som finns i signifikant förhöjda halter. Ur emissionssynpunkt, förutom stoft, är det främst intressant att studera förekomst av bränslebundet kväve, flykthalt och värmevärde. Kapitlet avslutas med ett avsnitt som behandlar vilket regelverk som gäller vid förbränning av dessa bränslen.

5.1 Sammansättning av RT-flis

Vad definitionen RT-flis (returträ flis) egentligen avser kan diskuteras. I ett skandinaviskt perspektiv undantas t ex spill från trävaruindustri medan detta kanske inte är självklart i ett europeiskt perspektiv. I Värmeforsks rapport 668 [8] har man valt följande definition:

”Trä som fyllt någon funktion i samhälle eller industri, vanligen som byggnadsmaterial, innan det blev bränsle”.

Samlingsbegreppet RT-flis (returträ flis) täcker därmed ett stort område av elementar-sammansättning för bränslet. Framför allt kan föroreningarna variera inom ett vitt område.

Främsta ursprungskällan för RT-flis är rivningsvirke. Förekomst av spik, elledningar och färgrester är därför att förvänta. Det bör också hållas i minnet att materialet inte har sitt ursprung i nutid, utan i många fall 50-100 år bakåt i tiden. Detta gör att bränslet mycket väl kan vara förorenat med material som idag inte används.

I databasen PHYLIS [9] kan man få en sammanställning av olika bränslens typiska sammansättning. I bilaga 1 redovisas en typisk sammansättning för rivningsvirke. För att se vilka föroreningar som är signifikanta kan en jämförelse med rent trä göras, vars typiska sammansättning också redovisas i bilaga 1.

En jämförelse visar att det främst är halterna av aluminium (Al), bly (Pb), barium (Ba), järn (Fe) och zink (Zn) som är kraftigt förhöjda. Detta är en tydlig indikation på att de främsta källorna till föroreningarna är färgpigment och spik. En förhöjd halt kisel kan troligen ha sitt ursprung i rester av murbruk. Sammanfattningsvis gäller:

Aluminium: Antas främst härstamma ifrån metalliskt aluminium, med sitt ursprung i olika konstruktionsdelar (fönsterramar, handtag etc.)

Barium: Har ofta använts som vitpigment och fyllnadsmedel i färg.

Bly: Ingår främst som vitpigment i målarfärg, t.ex. blyvita. Metalliskt bly kan dock förekomma från kapslingar av gamla elledningar.

Zink: Antas ha sitt ursprung endera ifrån färgpigment i målarfärg, t.ex. $BaSO_4$*ZnS, eller ifrån galvaniserad spik.

Vad som inte framgår i bränsleanalysen är att är förhöjda halter av klor (Cl) kan förekomma. Detta är fallet om RT-flisen också är förorenad av plast.

Om RT-flisen innehåller träskyddsmedel är detta vanligen baserat på CCA-impregnering. Detta impregneringsmedel innehåller koppar (Cu), krom (Cr) och arsenik (As). Ett problem som uppmärksammats i samband med träskyddsmedel är att kopparfraktionen kan katalysera bildandet av dioxiner [10].

5.2 Sammansättning av Rötslam

I detta arbete har vi studerat rötslam, även om också olika industrislammer kan vara av intresse. De senare kan dock vara mycket anläggningsspecifika, och därför svåra att undersöka i ett mera generellt perspektiv.

Rötslam innehåller oorganiska beståndsdelar (sand, vägdamm etc.), biomassa (celler från mikro-organismer), konditionerare (polyelektrolyter, metallklorider m.m.), kalk (för stabilisering), tungmetaller, dioxiner och endokrinala substanser (hormoner etc).

I likhet med RT-flis kan en god översikt av rötslammets typiska elementarsammansättning fås i databasen PHYLLIS [9]. Detta görs i bilaga 2 där också exempel på typisk slam ifrån pappers-industrin redovisas.

Experimentell har ett rötslam ifrån Käppala (Lidingö) använts. Bränsleanalys för denna redo-visas i bilaga 3.

Rötslam innehåller dels en mycket stor del vatten, dels en mycket stor andel aska i torrsubstansen. Fukthalten ut från rötkammaren är från början > 90%. Centrifugering kan minska fukthalten till ca 75% och torkning ned till ca 45%.

Askhalten är i torrt bränsle omkring 43%, vilket ger mycket stora askflöden in i systemet.

En jämförelse av rötslammet ifrån Käppala med träbränsle ger för handen att rötslam förvisso innehåller signifikant mera toxiska metaller, dock inte mer än att en mindre inblandning av rötslam endast kommer att påverka det totala utsläppet marginellt. I Tabell 4 nedan redovisas en jämförelse mellan de mest avvikande grundämnena.

Tabell 4. Jämförelse av halter av spårämnen i torrt bränsle mellan typiskt träbränsle och rötslam från Käppala.
Comparison of trace element content for dry fuel in wood and sewage sludge from Käppala.

Ämne	Kemisk beteckning	Träbränsle [mg/Kg$_{TS}$]	Rötslam [mg/Kg$_{TS}$]
Arsenik	As	1,5	4,1
Barium	Ba	145,9	342
Kadmium	Cd	0,4	1,0
Kobolt	Co	1,1	6,4
Krom	Cr	5,8	43,4
Koppar	Cu	18,4	447
Kvicksilver	Hg	0,2	0,9
Nickel	Ni	4,3	16,6
Bly	Pb	14,9	30,5
Tenn	Sn	1,5	20,7
Strontium	Sr	11	161
Vanadin	V	0,5	29,8
Zink	Zn	20	494

En signifikativ skillnad är mängden fosfor i bränslet. Halten fosfor i trä är ca 0.05% i torrt bränsle, medan den i rötslammet är ca 4.5%. Större delen av fosfor i rötslam ligger dock stabilt bundet som järnfosfat ($FePO_4$).

Fosfor är en ändlig resurs, varför det är önskvärt att separerar den från askströmmarna. Den stabila bindningen till järnfosfat försvårar dock detta.

5.3 Allmänna normer för eldning av avfallsbränslen

EU-kommissionen håller på att utarbeta direktiv om förbränning av avfall. Det finns ännu inget beslut, men liggande förslag ratificeras troligen, dock med vissa smärre förändringar.

Rent träbränsle kommer att undantas ifrån detta direktiv men trä som förorenats av halogenerade organiska ämnen eller tungmetaller omfattas. Direktiven beräknas träda i kraft år 2002 för nya anläggningar och 2006 för gamla. Kommissionens ursprungliga förslag från 1998 finns redovisat i [11] med ändringar (1999-07-01) finns i [12]. Följande citat plockas från ovanstående två dokument:

Förbränningsanläggningarna skall arbeta med en så hög förbränningsgrad att den totala mängden organiskt kol i slaggen och bottenaskan är mindre än 3 procent av utgångsmaterialets torrvikt eller att glödgningsförlusterna maximalt är 6 procent.

Alla förbränningsanläggningar skall utformas, utrustas, byggas och drivas på ett sådant sätt att temperaturen hos rökgaserna efter den sista inblåsningen av förbränningsluft höjs på ett kontrollerat och homogent sätt, även under de mest ogynnsamma förhållanden, till minst 850°C uppmätt i omedelbar närhet av eldstadens innervägg, och hålls på den nivån under minst två sekunder. Vid förbränning eller samförbränning av farligt avfall som innehåller mer än 1 procent halogenerade organiska ämnen, uttryckt i klor, skall temperaturen vara minst 1100°C.

Alla förbränningsanläggningar skall vara utrustade med stödbrännare. Dessa brännare skall starta automatiskt när temperaturen hos rökgaserna sjunker under 850°C respektive 1100°C efter den sista inblåsningen av förbränningsluft. De skall också användas under anläggningens start- och stoppförlopp för att säkerställa att en temperatur av 850°C respektive 1100°C upprätthålls under hela dessa förlopp och så länge som oförbränt avfall finns kvar i förbränningskammaren.

Stödbrännarna får under start- och stoppförloppet, eller när temperaturen hos rökgaserna sjunker under 850°C respektive 1100°C, inte matas med bränsle som kan orsaka större utsläpp än de som uppstår vid förbränning av gasolja, enligt definitionen i artikel 1.1 i rådets direktiv 75/716/G, flytande gas eller naturgas.

För RT-flis och slam kan därmed kraven sammanfattas till:

- Minst 2 sekunders uppehållstid efter sista luftregister vid temperatur över 850°C.
- Krav på stödbrännare som automatiskt kan säkerställa ovanstående.

Strängare krav på både gas- och partikelemissioner kommer också att ställas. För samtliga föroreningar, inklusive dioxiner och furaner gäller att mätmetoder enligt CEN-standard framtagna på kommissionens uppdrag ska användas. För förbränningsanläggningar större än 300 MWh produktion föreslås de gränsvärden som redovisas i Tabell 5.

Tabell 5. Gränsvärde vid förbränning i större anläggningar.
Emission limits at combustion in large plants.

Förorenande ämne	**K [mg/m^3 vid 11% O_2]**	**Kommentar**
SO_2	200 eller >95% avsvavling	Dygnsmedelvärde
NO_x	350	-"-
CO	Bestäms vid tillståndsprövning	
Stoft	30	-"-
Cd+Tl	0.05	provtagning 0.5-8 timmar
Hg	0.05	-"-
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+ V	0.5	-"-
HCl	10	-"-
HF	1	-"-
TOC	10	-"-
NH_3	10	-"-
Dioxiner och furaner (ng/m^3)	0.1	provtagning 6-8 timmar

6 Grundläggande

6.1 Sintringsmekanismer

Defluidisering av bädden relateras till att partikelstorleken blivit allt för stor för att gashastigheten igenom bädden ska kunna hålla denna fluidiserad. Detta kan orsakas av att bädden successivt anrikas på grövre askpartiklar, men också på att bäddmaterialet agglomererar samman till större partiklar.

Inom Branschforskningsprogrammet har vi de senaste åren studerat tendenser och mekanismer samt möjliga motåtgärder till bäddagglomerering. Två huvudmekanismer kan identifieras:

- Förglasning
- Saltsmältor

I följande stycke ges en kort sammanfattning av de två mekanismerna. En mera utförlig genomgång av dessa finns i [13].

Vid förgasning bildas en kemisk reaktion mellan den tillförda askan (eller delar av denna) och bäddmaterialet. En klibbig smälta täckande hela eller delar av partikelytan uppstår. Exempel på vanligt förekommande smältor av denna typ är kaliumsilikat, som kan ge smältor vid temperaturer lägre än de som normalt föreligger i en FB-bädd. Det är främst lättmetalljonerna kalium och natrium som är kritiska tillsammans med silikat, men även i viss mån kalk..

Vid saltsmältor är det askan i sig som under blir flytande och fastna på bäddmaterialets yta, helt eller delvis. Även i detta fall är det främst lättmetalljonerna K, Na, Ca och Mg som är kritiska. De saltbildande motjonerna är främst svavel, klor (fosfor) bildande klorider och sulfater.

Läget för inbindningen av klorid till saltsmältorna i bädden kompliceras av att alkalikloriderna är flyktiga. I regel är det bara små mängder klorid som kan hållas kvar inne i eldstaden. Läget för inbindningen av svavel kompliceras av att svavlet primärt bildar svaveldioxid, som av kinetiska skäl bara långsamt och delvis oxideras vidare till den sulfatgenererande svaveltrioxiden. Läget för fosfat kompliceras av att fosfat vid höga temperaturer kan bilda oorganiska oligomerer och polymerer av typ metafosfat och pyrofosfat.

Situationen kompliceras ytterligare av att lättmetallerna inte har samma reaktivitet och bindningsförmåga för dessa sura reaktionspartner. Ett mycket grovt och förenklat försök att ”gradera” de sura och alkaliska reaktanterna efter förmågan att binda sina motparter kan se ut så här:

Sura gaser rankade efter förmågan att binda alkaliska lättmetalloxider:

$$SO_3 > HCl > P_2O_5 > SO_2 > CO_2$$

Alkaliska lättmetalloxider kan på motsvarande sätt rankas efter förmågan att binda de sura gaserna:

$$K_2O \approx Na_2O > CaO > MgO$$

När en bäddagglomerering beror på en kemisk reaktion mellan bäddmaterial och bränslekomponenter kan effekten med stor sannolikhet påverkas genom val av bäddmaterial med annan kemisk sammansättning. Orsakas agglomereringseffekten däremot av bildningen av en klibbig saltsmälta handlar det om en ren fysikalisk effekt, som ej engagerar bäddmaterialets kemiska egenskaper. Även här finns det vissa chanser att genom ett skickligt val av bäddmaterialet kunna förebygga sintringar. Ansatsen är dock den precis omvända jämfört med sintring genom förglasningsangrepp.

Vid sintring genom förglasningsangrepp är avsikten med att byta bäddmaterialet att hitta ett inert material, som ej reagerar med de aggressiva askkomponenterna.

Vid sintring (agglomerering) av bäddmaterial på grund av bildning av saltsmältor gäller det istället att hitta ett aktivt bäddmaterial, alternativt additiv, som ingriper i processen och delvis deltar i reaktionerna. Förhoppningen är då att hela det komplexa reaktionssystemet kan förskjutas i riktning mot en kemisk sammansättning där mindre (eller ingen) smälta bildas.

6.1.1 Aerodynamiska aspekter

Avgörande för om bildad smälta leder till en defluidisering är om krafterna mellan partiklarna är större än yttre krafter i form av omrörning i av bädden.

Klassiskt beskrivs FB-bädden med den s.k. tvåfasteorin. Förenklat innebär denna teori att upp till minsta fluidiseringshastighet passerar all gas bädden via kanaler mellan partiklarna. I detta fall finns i praktiken därför inga krafter som kan bryta eventuella agglomerat. Den luft som tillförs i överskott av den som erfordras för fluidisering passerar i form av bubblor. Dessa ger upphov till lokalt kraftig omblandning och krafter verkande för att kunna bryta agglomerat.

Ett mått på de brytande krafterna är den relativa fluidiseringshastigheten, W_{rel}:

$$W_{rel} = \frac{W_g - W_{mf}}{W_{mf}}$$

Wg = gashastighet [m/s]
W_{mf} = minsta fluidiseringshastighet [m/s]

Den minsta fluidiseringshastigheten bestäms dels av bäddmaterialets densitet och dels av dess storleksfördelning. Därmed särskiljs följande parametrar som viktiga:

Parameter (ökande)	Defluidiseringstid
Fluidiseringshastighet	ökar
Partiklarnas diameter	minskar
Partiklarnas densitet	minskar

En annan aspekt, som bland annat Arena [14, 15] tagit, upp är betydelsen av bäddmaterialets uppehållstidsfördelning i olika delar av bädden. Bäddcirkulationen karakteriseras av att partiklar dras uppåt i bubblornas vak, sprids i ytan då bubblorna briserar, och dras nedåt i bubbelfria regioner. I de nedåtgående stråken är de brytande krafterna mycket små. Ju längre tid partiklar tillbringar i dessa stråk desto större agglomerat hinner bildas. Tiden det tar för två ”kladdiga” partiklar att häfta vid ska ställas mot tiden i det nedåtgående stråkets mera stagnerade förhållanden. Risken för att dessa sedan att dessa stråk inte hinner brytas upp i de uppåtgående står i sin tur i proportion mot styrkan, och uppehållstiden, i de uppåtgående stråken.

6.2 Ångtryck för bly och zinkgruppen

Det är intressant att ställa ångtrycket för olika föreningar i askan i förhållande till hur mycket av ämnet som tillförs eldstaden. Är mängden mindre än vad gasen kan bära sker ingen ackumulering i bädden utan ämnet kan transporteras bort i gasfas. Om en större mängd tillförs sker en ackumulering.

Ångtrycket för olika föreningar ökar med stigande temperatur. För en fluidbädd är en temperatur mellan 800-900°C mest intressant. För problematiken med påslag och högtemperaturkorrosion är ångtryck runt 500°C också av intresse och slutligen kan det vara intressant att se ångtryck omkring 150°C för att få en uppfattning om risken för emissioner i skorsten och kondensering på flygaska.

Ur sintringssynpunkt är det främst zink, bly och aluminium som är intressanta. Det är också mycket intressant att studera ångtrycken för olika tungmetaller för att se i vilken form dessa kommer att finnas. Ur påslagssynpunkt är ångtrycket för olika alkaliföreningar intressant. Mängden av olika föreningar som rökgasen kan bära beror på rådande luftöverskott. Förutsatt att trycket är opåverkat kan en gas med högre luftöverskott bära mera av en viss förening. Ångtrycket är konstant men volymen (molflödet) har ökat.

För enkelhetens skull har vi här använts stökiometriska förhållanden som bas vid alla beräkningar. För det typiska RT-flis som redovisas i bilaga 1 är den stökiometriska rökgasmängden ca 199 mol/$kg_{bränsle}$ respektive. För torrt rötslam, bilaga 2 är den ca 161 mol/$kg_{torrt\ bränsle}$.

I Tabell 6 nedan redovisas ångtryck för Pb, Zn, Cd och Hg vid olika temperaturer. Vi ser att i zinkgruppen (Zn, Cd och Hg) sjunker kokpunkten med stigande atomnummer. Det samma gäller även för smältpunkten. I Tabell 7 anges motsvarande volymsandel i rökgaserna (mol%) vid atmosfärstryck.

För RT-flis kan alla ämnena i zinkgruppen förväntas koka bort. Sänks rökgastemperaturen till 500°C riskeras att zink börjar kondensera, särskilt med hänsyn till de stora variationerna i halten i bränslet. Vid 150°C har större delen av både zink och kadmium kondenserat, medan nästan all kvicksilver fortfarande kan föreligga i gasfas. Vid 900°C förväntas allt bly kokas bort, men med tanke på fluktuationerna kan förekomma en del ackumulering i bädden vid 800°C. När rökgastemperaturen sänks 500°C har materialet kondenserat och orsakar påslagsproblem.

För rötslam indikeras ännu mindre risk för bäddsintring. Maximala halter av de diskuterade ämnena är mindre än för RT-flis. Problem med påslag vid 500°C av dessa metaller finns inte heller. Bly kan förvisso kondensera, men mängden är liten. I likhet med RT-flisen kondenserar zink och kadmium vid 150°C medan kvicksilver fortfarande föreligger i gasfas.

I ovanstående resonemang har vi bara diskuterat rena metaller (och blyklorid). Situationen är i realiteten mera komplex och för att ta hänsyn till att metallerna också kan föreligga i olika föreningar har jämviktsberäkningar utförts. Dessa redovisas i nästa avsnitt.

Tabell 6. Ångtryck (Pa) för Pb, $PbCl_2$, Hg, Cd och Zn.
Vapour pressure (Pa) for Pb, $PbCl_2$, Hg, Cd and Zn.

Förening	150°C	500°C	800°C	900°C
Pb	0	0,0021	5,99	36,28
$PbCl_2$	0	31,62	15116	58663
Zn	0	200,1	30899	95387
Cd	0,0017	1874,5	144490	375166
Hg	326,9	815572	10475024	18352838

Tabell 7. Maximal andel i gasfas (mol%) av Pb, $PbCl_2$, Hg, Cd och Zn vid atmosfärstryck.
Maximum gas content (molar %) of Pb, $PbCl_2$, Hg, Cd and Zn at ambient pressure.

Förening	150°C	500°C	800°C	900°C	Maximal RT-flis	Maximal Slam
Pb		0.000002	0,0059	0,0358	0,0035	0.0003
$PbCl_2$		0,03	14,92	57,9	-	
Zn	0	0,1975	30,5	94,1	0,079	0.008
Cd	0.000002	1,850	100	100	0.000012	0.000008
Hg	0,32	100	100	100	0.000004	0.000002

6.3 Jämviktsberäkningar

En metod att identifiera under vilka förutsättningar som sintring och påslag kan förväntas är att utföra jämviktsberäkningar med bränslets asksammansättning i en relevant förbränningsmiljö. Med denna metod kan smält, förångnings- och kondensationsfaser snabbt identifieras. Att beräkna jämvikter för större system av föreningar är i praktiken omöjligt att göra för hand. I detta arbete har istället beräkningsprogrammet HSN [16] använts. Fortfarande är maximalt antal föreningar begränsat och ett urval får göras. Dessutom identifierades efter hand att vissa felaktigheter i termodynamisk indata föreligger i den databas som följer med programvaran. Fel tycks föreligga i kolsystemet, vilket för detta arbete spelar mindre roll, men även i zinksystemet.

För beräkningar av FB-bädden tillkommer problemet att skatta hur mycket av bäddens kisel som ska ses som reaktiv. Vi kan dock utgå ifrån att det under alla förutsättningar finns kisel i överskott.

Beräkningar utfördes för den RT-flis som redovisas i bilaga 1. Inga specifika beräkningar har utförts för rötslam, då övriga resultat i arbetet indikerat att detta bränsle inte förväntas ge några sintrings- eller påslagsproblem.

För RT-flisen sattes fukthalten till 20%. För att studera effekten av förbränningsförhållanden utfördes beräkningar vid både överstökiometri (SR = 1.2) och understökiometri (SR = 0.6). Spårämnena Al, Ba, Ca, K, Na, Pb och Zn togs med i beräkningarna. I förekommande fall har mängden klor och svavel varierats. Övriga ämnen har behandlats som inerta. I förekommande fall har kisel satts till.

I Tabell 8 nedan redovisas den indata som använts vid beräkningarna. Beräkningar har gått till på så vis att alla ämnen utom de specifikt undersökta har hållits på låg nivå, och de undersökta på hög. Detta ger inge fullständig undersökning av samverkan etc, men begränsningen har varit nödvändig för att inte konsumera allt för mycket av projektets medel i denna del.

Tabell 8. Indata för jämviktsberäkningar.
Input data for equilibrium calculations.

		låg nivå	**hög nivå**
C	[mol/kg bränsle]	31,940	31,940
H	[mol/kg bränsle]	44,356	44,356
N	[mol/kg bränsle]	0,123	0,123
O	[mol/kg bränsle]	20.000	20.000
H_2O	[mol/kg bränsle]	11,099	11,099
S	[µmol/kg bränsle]	27449	27449
Cl	[µmol/kg bränsle]]	56000	56000
Al	[µmol/kg bränsle]	4448	100815
Ba	[µmol/kg bränsle]	7	5825
Ca	[µmol/kg bränsle]	41916	259481
K	[µmol/kg bränsle]	3701	14235
Na	[µmol/kg bränsle]	2541	8541
Pb	[µmol/kg bränsle]	5	12100
Zn	[µmol/kg bränsle]	50	16370
Si*	[µmol/kg bränsle]	1 000 000	1 000 000

* Kisel tillförd i överskott för att simulera bäddmaterial.

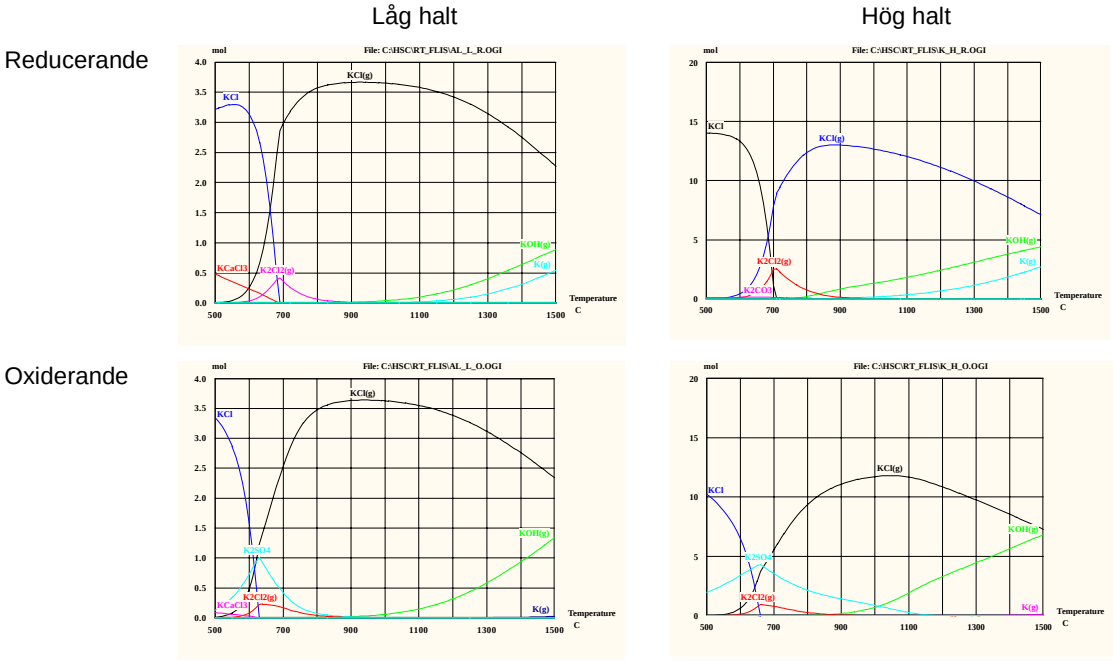
Förbränningsluft		SR = 1.2	SR = 0.6
O_2	[mol/kg bränsle]	39,666	19,833
N_2	[mol/kg bränsle]	150,870	75,43

6.3.1 Kalium och Natrium

Kalium och natrium beter sig på ett mycket snarlikt sätt. Med detta i minne redovisas här bara resultat för kaliumsystemet.

Inget kisel i systemet

En första serie beräkningar utfördes utan något kisel i systemet. Fyra jämvikter fastställdes ur kombinationen hög och låg kaliumhalt samt under- och överstökiometri. I grunddata föreligger klor i överskott jämfört med kalium. Klor fungerar som en mycket effektiv transportör av kalium till gasfas. Under alla förhållanden finns större delen av kalium i gasfas redan vid 700°C, vilket då visar på potentiella problem med påslag vid kylning av gasen snarare än sintring i bädden. Vid oxiderande förhållanden finns kaliumsulfat i fast form kvar vid något högre temperaturer. Smälta av denna kan förorsaka agglomerering av bäddmaterialet. Att kaliumsulfat i detta fall inte finns vid en lägre temperatur beror på att svavel då istället föreligger som karbonat.



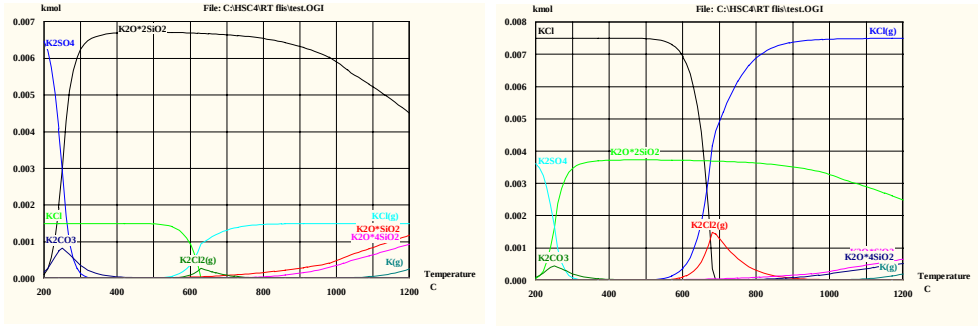
Figur 1. Beräknade jämviktshalter för Kaliumföreningar enligt förhållanden i Tabell 8.
Calculated equilibrium concentrations for K-species according to conditions in table 8.

Kisel inkluderat i systemet

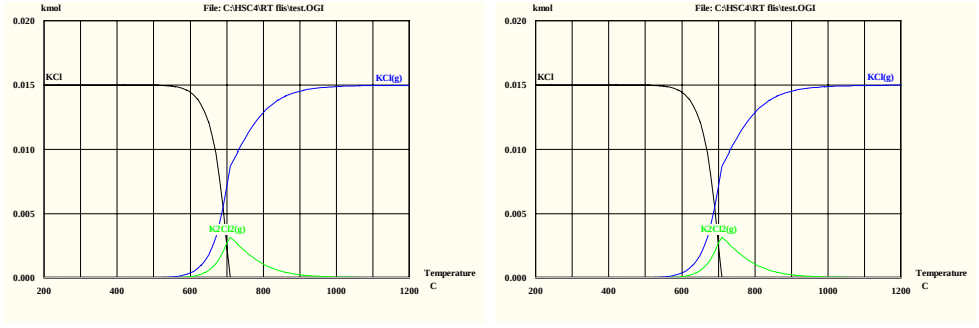
För att också återspegla de välkända lågsmältande kalium-kisel föreningarna utfördes beräkningar där förhållandet Si/K sattes till 100. Kalium (och natrium) bildar lätt föreningar med kisel. Det är dock först när kalium föreligger i överskott i förhållande till klor som signifikanta mängder kaliumsilikater kan bildas. Mängden klor intar därför en nyckelroll, och bestämmer i stor utsträckning om kalium och natrium ska förorsaka problem med bäddsintring eller påslag.

För att illustrera detta visas jämviktsberäkningar för ett kaliumsystem vid olika K/Cl förhållanden: Beräkningar har utförts för en fast kaliumhalt - 0.015 mol/kg – och varierande mängd klor. Resultaten redovisas i Figur 2 och Figur 3.

Förenklat kan man säga att vid överskott av klor kan i första hand problem med påslag vid nedkylning av rökgasen förväntas (överhettare, konvektion). Omvänt kan det vid underskott av klor förväntas att problem med bäddagglomerering kan uppstå. För att avgöra det senare måste det dock först undersökas vilka eutektika som finns mellan de stabila föreningarna som erhålls ur jämviktsdiagrammen.

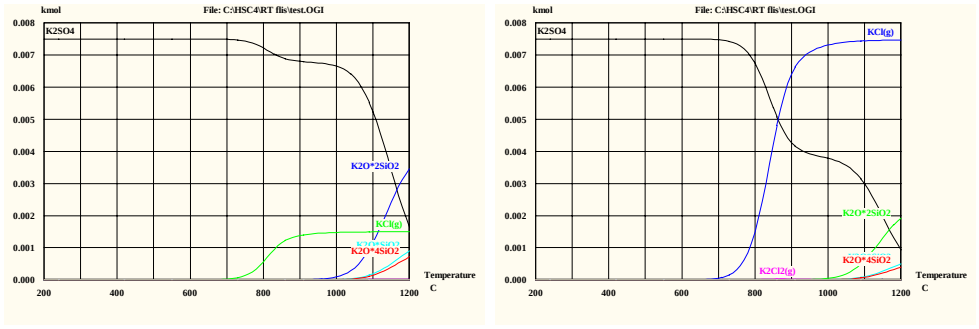


1:10 1:2

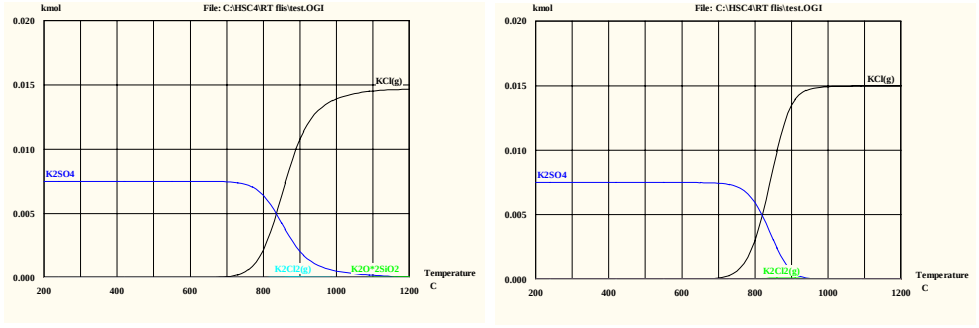


1:1 2:1

Figur 2. Beräknad jämviktshalt som funktion av Cl:K förhållande vid konstant Si:K = 100:1. Reducerande förhållanden, SR = 0.6.
Calculated equilibrium concentrations as function of Cl:K ratio at constant Si:K=100:1. Reducing conditions, SR=0.6.



1:10 1:2



1:1 2:1

Figur 3. Beräknad jämviktshalt som funktion av Cl:K förhållande vid konstant Si:K = 100:1. Oxiderande förhållanden, SR = 1.2.
Calculated equilibrium concentrations as function of Cl:K ratio at constant Si:K=100:1. Oxidising conditions, SR=1.2.

6.3.2 Barium

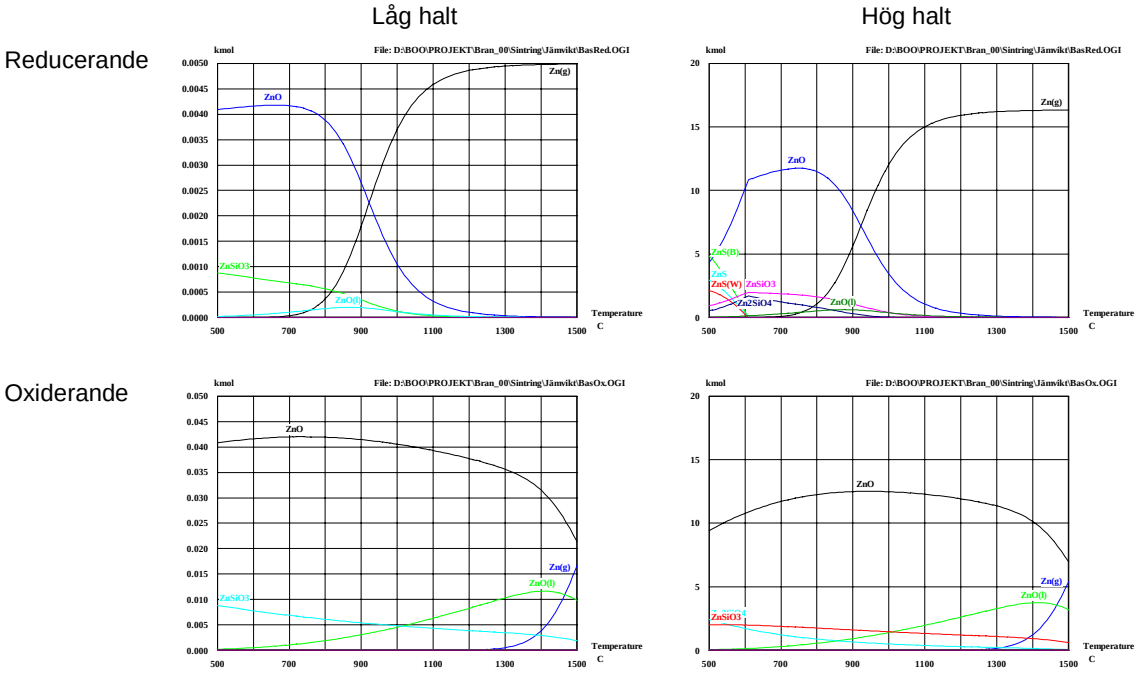
Ångtrycket för barium är så lågt att det för hela det undersökta temperaturområdet inte sker någon signifikant förångning av bariumföreningar. Det finns heller ingen smält fas inom undersökt temperaturintervall för undersökta föreningar. Det finns en möjlighet till att bariumsulfat kan bilda blandfaser, t.ex. $BaSO_4$ – Na_2SO_4, med lägsta smältpunkt (eutektikum) under 900°C. Dessa blandfaser är dock inte sannolika.

6.3.3 Zink

Zink är känt att kunna ge problem med påslag i pannor. Bland annat studier av SYCON [17] har visat att omslag från reducerande- till oxiderande förhållanden kan ge upphov till att zinkbeläggningar.

Vid reducerande förhållanden är andelen zink, föreliggande som metallisk zink i gasfas, mycket högre än vid oxiderande förhållanden. SYCON drar härav slutsatsen att det vore bättre om förbränningsgaserna hölls i oxiderande miljöen längre tid vid förbränningstemperatur, innan de kyls, m a o vid en inte lika utpräglad stegvis förbränning. Tanken är att zink då hinner övergå till fast zinkoxid (ZnO) innan kylning och på så vis undviks kondensation av zink på kylytorna. Det framgår inte i artikeln för vid vilka stökiometrier som SYCON utfört sina beräkningar.

Vi har utfört beräkningar med HSN-programmet som ger snarlika resultat. Fall med både låg och hög halt zink beräknades vid både under- och överstökiometri (SR = 0.6 och 1.2). Vid beräkningarna har ett kraftigt överskott av kisel antagits. Resultaten redovisas i Figur 4.



Figur 4. Beräkning av jämviktshalt för Zn-föreningar enligt förhållanden givna i Tabell 8. Si räknat som 1 mol/$kg_{bränsle}$ (Si:Zn = 20000 eller 61).
Calculated equilibrium concentrations for Zn-species according to conditions in table 8. Si calculated as 1 mol/kg_{fuel} (Si:Zn=20000 or 61).

Det räcker med att förhållandena är svagt reducerande/oxiderande för att kunna se denna senförändring? Orsaken är att zinkoxid är lätt reducerad till metalliskt zink, som har ett högt ångtryck. Vid reducerande förhållanden drivs därför zink av i gasfas. Detta kan ske redan vid temperaturer över ca 700°C. Vid oxiderande förhållanden är zinkoxid förhärskande. Smält-

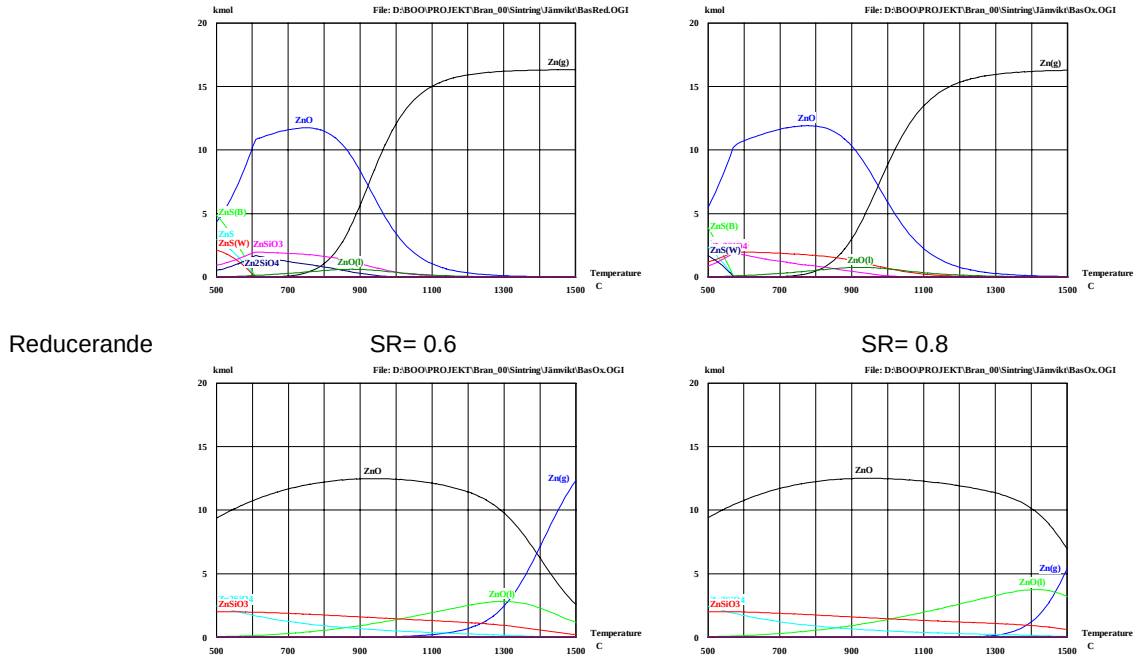
temperaturen är hög, men HSN-programmet beräknar att en inte obetydlig mängd smälta bildas. I Figur 5 visas exempel på jämvikt räknad vid SR=0.6, 0.8, 1.0 och 1.2. Den stora skillnaden finns mellan stökiometri 0.8 och 1.0.

Det bör hållas i minnet att beräkningarna ger jämviktsförhållandena, d v s tillståndet efter en oändlig tid. I realiteten genomgår ämnena flera tillståndsförändringar på vägen mot jämvikt. Att gå ifrån oxiderande förhållanden till reducerande innebär därför troligen att den reducerade zinkoxiden först övergår i fast zink, som övergår i flytande och slutligen gasformig fas. Härvidlag kan en stor andel flytande zink uppstå om man efter en längre tids drift vid oxiderande förhållanden i bädden övergår till reducerande förhållanden. Detta skulle därför ge en större risk för bäddagglomerering (sintring). Scenariot blir påtagligt först vid temperaturer över ca 900°C.

Den zinksilikat som erhålls smälter först vid höga temperaturer, >1400°C, och är därför ofarlig för bäddsintring. Zinksulfat är inte stabil över 600°C, vilket också framgår av beräkningarna. Den utgör alltså inget problem för bäddsintring, men kan utgöra en av produkterna då zink kondenserar ut på t.ex. överhettare (påslag).

Zink är förväntad att ha en hög affinitet till klor. Detta har dock inte kunnat visas med jämviktsberäkningarna. Om detta återspeglar det verkliga förhållanden, eller är ett beräkningsfel, har inte kunnat avgöras.

Sammanfattningsvis kan det konstateras att zink troligen inte utgör något problem för bäddsintring så länge som driften är stabil. En längre tids drift vid luftöverskott följd av ett plötsligt omslag till luftunderskott kan dock ge problem med att zinksmälta i bädden om mycket zinkoxid tidigare hunnit ackumuleras. Smältan kan mycket väl ge upphov till bäddagglomerering följd av sintring. Drift med luftunderskott i bädden driver av större delen av tillförd zink i metallisk form, vilken sedan kan kondensera på kallare ytor, jämför med kapitel 6.2. Om uppehållstiden i slutförbränningszonen är tillräckligt lång kan dock större delen hinna oxideras till fast zinkoxid innan den träffar kylytorna, och är i sådana fall oskadliggjord.

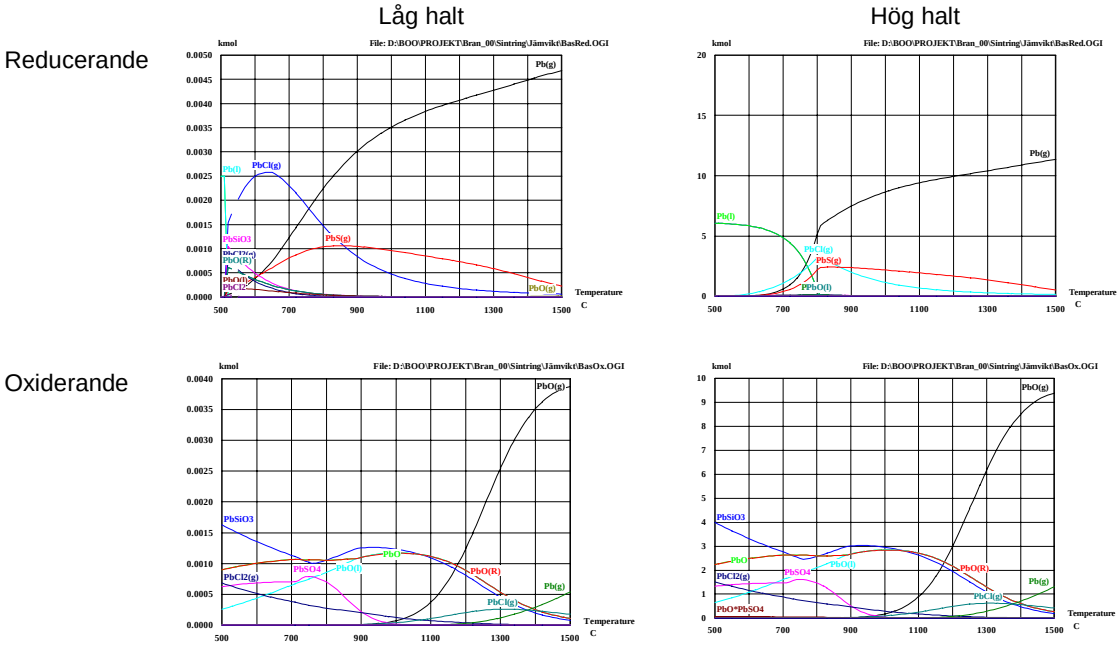


Figur 5. Jämviktshalter för zink som funktion av stökiometri, hög dosering av zink enligt Tabell 8. Si räknat som 1 mol/$kg_{bränsle}$ (Si:Zn 61).
Calculated equilibrium concentrations for Zn-species as function of stochiometric ratio, high addition of Zn according to conditions in table 8. Si calculated as 1 mol/kg_{fuel} (Si:Zn= 61).

6.3.4 Bly

Som vi tidigare visat i avsnitt 6.2 så är ångtrycket för metalliskt bly tillräckligt högt vid förbränningstemperatur för att driva av det mesta i gasfas. I likhet med zink kan dock blyet förväntas föreligga som blyoxid under oxiderande förhållanden, vilken har betydligt lägre ångtryck. Under reducerande förhållanden förväntas däremot en större del drivas av tidigt som metalliskt bly.

Om kisel i överskott inkluderas i HSN-programmet predikterar denna att allt bly binds som $PbSiO_4$ vid alla temperaturer, och oberoende av stökiometri. Med största sannolikhet är detta ett beräkningsfel där den termodynamiska datan för $PbSiO_4$ är felaktig. Denna förening plockades därför bort vid fortsatta beräkningar. Med dessa förutsättningar utfördes sedan beräkningar för fallen med låg och hög halt bly, både för under- och överstökiometriska förhållanden. Resultaten redovisas i Figur 6.



Figur 6. Beräknad jämviktshalt för Pb-föreningar enligt förhållanden givna i Tabell 8. 1 mol/$kg_{bränsle}$ Si antagit vid beräkning.
Calculated equilibrium concentrations for Pb-species according to conditions in table 8. Si calculated as 1 mol/kg_{fuel}.

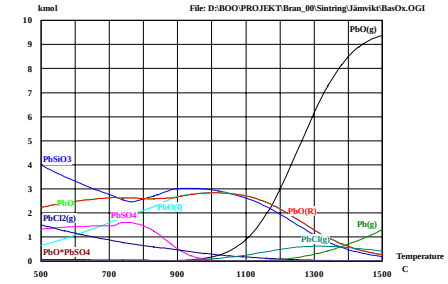
Vid reducerande förhållanden framgår att vid låg halt tillfört bly förångas allt redan vid låga temperaturer. Ökas halten tillförd bly föreligger bly i form av metallisk smälta upp till ca 750°C. Vid luftöverskott däremot framgår det att blysilikat och blyoxid blir stabila också vid relativt höga temperaturer. En påtaglig mängd bly föreligger som flytande blyoxid, PbO(l) vid typiska bäddtemperaturer. En förångning av bly blir inte signifikant förrän vid temperaturer över ca 1100°C.

Förångningen vid reducerande förhållanden begränsas av ångtrycket vid lägre temperaturer. Under dessa omständigheter sker, i relativa termer, en tidigare förångning då mindre bly doseras. I absoluta tal finns dock inte denna skillnad. Vid oxiderande förhållanden kan ingen skillnad ses överhuvudtaget.

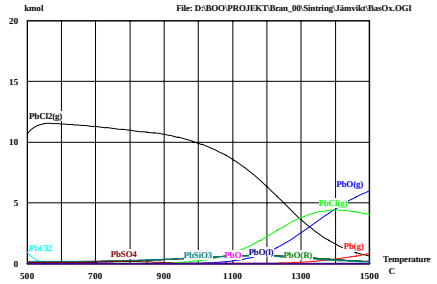
Under reducerande förhållanden flyttas problemet till påslagsbildning eftersom allt bly förångas vid vanliga förbränningstemperaturer, men kan börja kondensera vid temperaturer för t.ex. överhettare.

Den blyoxid som finns flytande vid oxiderande förhållanden kan förväntas kunna orsaka agglomering av bäddmaterial, och därför utgöra en risk för bäddsintring. Temperaturområdet denna fas finns inom tycks vara relativt oberoende av dosering, och avgörande blir därför den absoluta mängden bly som tillförs bädden.

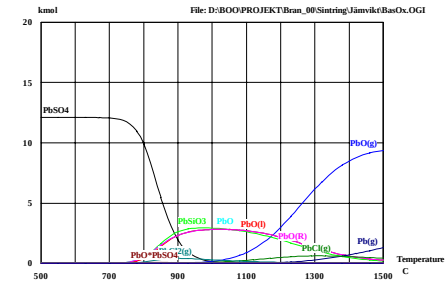
Bly har i likhet med kalium och natrium hög affinitet till klor och svavel. Finns det klor eller svavel i överskott kan en betydande del av blyet förångas vid lägre temperaturer än vad som annars varit fallet. På så vis kan mängden smälta vid typisk bäddtemperatur undertryckas om en hög blydosering också följs av förhöjd klor eller svavelhalt. Detta visas i Figur 7 där fallet med hög dosering av bly under oxiderande förhållanden beräknats också för 1% klor och svavelhalter i bränslet. Som framgår påverkar mängden svavel mest vid temperaturer under typiska bäddtemperaturer – 800-900°C – medan klor förångar en betydande del bly inom detta temperaturintervall.



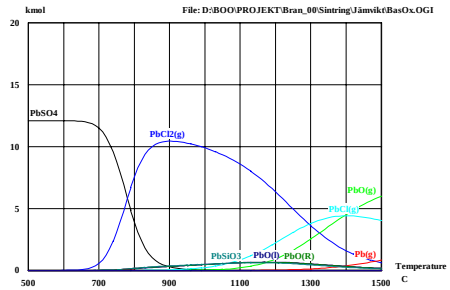
27449 µmol S/kg$_{bränsle}$; 56000 µmol Cl/kg$_{bränsle}$



27449 µmol S/kg$_{bränsle}$; 750000 µmol Cl/kg$_{bränsle}$



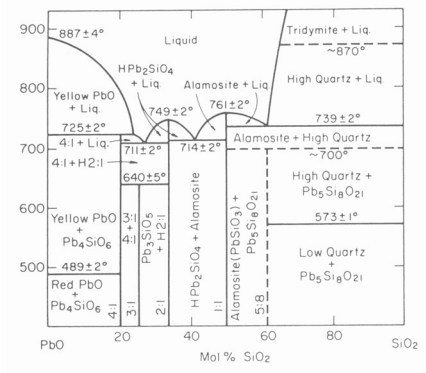
83178 µmol S/kg$_{bränsle}$; 56000 µmol Cl/kg$_{bränsle}$



83178 µmol S/kg$_{bränsle}$; 750000 µmol Cl/kg$_{bränsle}$

Figur 7. Beräknad jämviktshalt blyföreningar som funktion av mängd klor och svavel. SR=1.2.
Calculated equilibrium concentrations for Pb-species as function of Cl and S. SR=1.2.

En blandning mellan blyoxid och kvarts ger också förutsättningar för att s.k. kristallglas ska kunna bildas. Partiell eller hel smälta finns för alla blandningsförhållanden av bly och kvarts över ca 750°C, se fasdiagram i Figur 8 nedan. Risken för agglomerering av bädden kan därför vara stor.



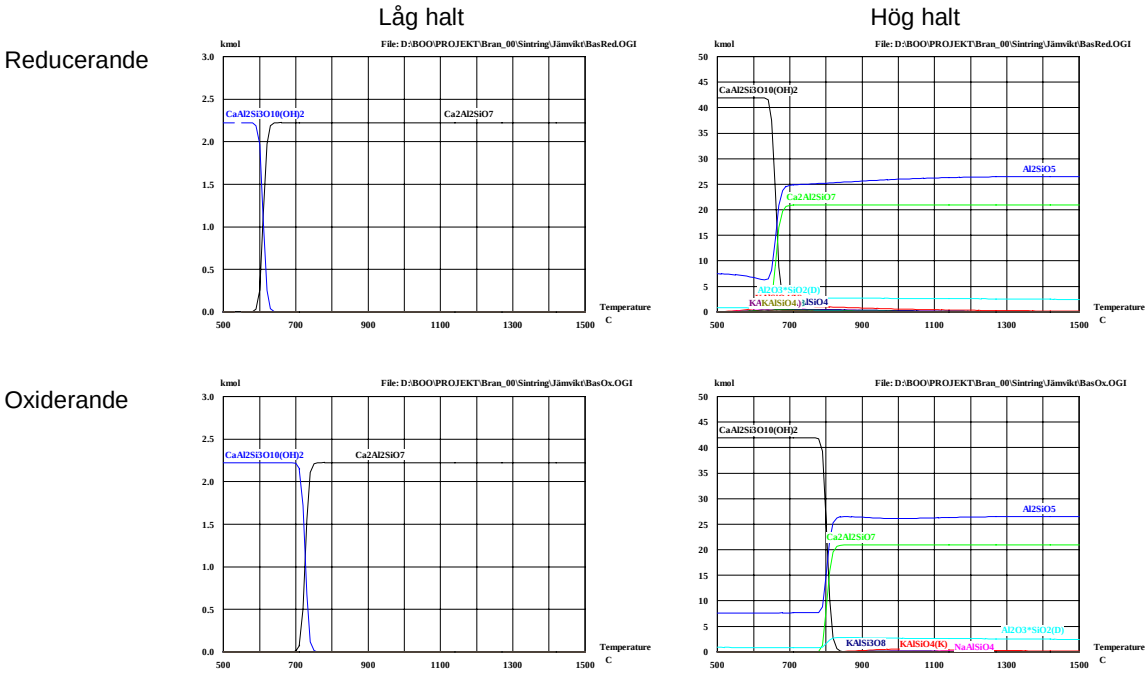
Figur 8. Fasdiagram system PbO – SiO_2.
Phase diagram for the system PbO – SiO_2

6.3.5 Aluminium

Ångtrycket för aluminium är såpass högt inom det undersökta temperaturintervallet, 500-1500°C, att någon förångning av betydelse inte sker. Därmed stannar allt aluminium kvar i fast eller flytande fas.

Metalliskt aluminium har en låg smälttemperatur, 658°C. Som tidigare diskuterats kan en stor del av aluminiumföroreningen vara i metallisk form, t.ex. från fönsterramar. Av denna anledning förväntas aluminiumsmälta finnas i bädden, åtminstone som ett mellanled.

Vid jämvikt binds aluminium till kalcium och kisel som aluminium-kalcium-silikater. De beräkningar som utförts visar detta med tydlighet, se Figur 9. Vilka föreningar som är stabila vid relevanta bäddtemperaturer, 800-900°C, är tämligen oberoende av förbränningsförhållanden. Däremot kan det ses att gränsen för när olika former av aluminium-kalcium-silikater är stabila flyttas, men gränsen är i båda fall väl under bäddtemperaturen. Finns aluminium i överskott i förhållande till kalcium binds överskottet som aluminosilikat. Aluminater och aluminosilikater är mycket stabila och det finns inga eutektikum vid relevanta bäddtemperaturer.



Figur 9. Beräkning av jämviktshalt för Al-föreningar enligt förhållanden givna i Tabell 8. 1 mol/kg$_{bränsle}$ Si antagit vid beräkning.
Calculated equilibrium concentrations for Al-species according to conditions in table 8. Si calculated as 1 mol/kg$_{fuel}$.

Det bör påpekas att oxidationen av aluminium är kinetiskt begränsad. De beräknade jämnviktshalterna är därför med stor sannolikhet missvisande. Det troliga är att om metalliskt aluminium tillförs kommer detta att förbli metalliskt under mycket lång tid. Vid rumstemperatur är de välkänt att aluminiumoxid bildas på ytan, men att detta sedan utgör ett hinder för en oxidation djupare in i metallen.

De problem med bäddagglomerering ”sintring” som kan förekomma, förväntas därför främst härröra sig ifrån metalliskt aluminium. Smält aluminium kan binda samman partiklar till aggregat, men troligen är smältans viskositet allt för låg för detta.

Ett annat, men mindre troligt scenario är att smält aluminium reagerar till fast fas med kalcium och kisel. I samband med denna fasövergång, stelning, kan mycket väl partikelagglomerat bildas.

Slutligen kan aluminiumsmälta stelna omkring kalla ytor. Luftdysorna är en sådan plats, och i värsta fall kan dessa bli igensatta. Droppar av aluminium kan också följa med gasströmmen och stelna på t.ex. överhettare och i konvektionsstråket.

6.4 Beräkning av nyckeltal för rötslam

I tidigare års branschforskningsarbeten inom området sintring och påslag har en samling s.k. nyckeltal för att identifiera förhöjda risker ställts samman. Nyckeltalen är baserade på bränsleaskans sammansättning, och tar ingen hänsyn till samverkan med bäddmaterialet. De redovisas i Tabell 9.

Beräkningen av nyckeltalen förutsätter att vissa data om bränslet är tillgängliga på ett visst sätt. Vad som erfordras är:

- En fullständig analys av bränsleaska (laboratorieaska, 550°C) på kemiska huvudbeståndsdelar (oxider av Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti).
- En analys av bränslet med avseende på fukt, askhalt (550°C), Cl och S i bränslet.

Dessa halter räknas om till en hypotetiskt asksammansättning och till relativa molära halter av de enstaka komponenterna i denna aska. Därvid antas att klor och svavel fullständigt kan räknas in i asksammansättningen. Denna hypotes stämmer inte på grund av klorets och svavlets flyktighet, men det är nödvändigt för konceptet. Bara när man räknar in allt klor och svavel i en och samma ”hypotetiska” aska kan man försöka göra en riskbedömning utifrån en enhetlig produkt.

Förutsättningen för konceptet är att analysdata från bränsle och laboratorieinaskning skall räcka för konceptet. Dessa data kan tas fram störningsfritt och oberoende av anläggning, medan analysdata från verkliga askfraktioner visar upp stora variationer beroende av anläggning och även drifttillfälle. Dessutom kan ett idealiserat koncept med ett förenklat angreppssätt även lättare behandla sameldning och eldning med additiv.

Således bygger konceptet inte på de olika askfraktioner (flygaska, bottenaska) och andra massflöden (förångning av svavel och klor som oxid, klorväte eller salter) som bildas i en verklig förbränning. Istället behandlar konceptet de askbildande grundämnena som om de tillsammans bildar en slags enhets- eller medelaska, där alla askbildare ingår. Denna medelaska återspeglar inte ”verkligheten”, utan är utgångspunkten för verkligheten.

Nyckeltalsberäkningen kan även bygga på asksammansättningar som bildas vid sameldning (askblandningar) eller vid tillsats av additiv. Däremot har det ännu inte varit möjligt att göra samma sak för växelverkan mellan bränsleaska och bäddmaterial eftersom det vid ytreaktioner är okänt hur stor massandel av bäddmaterialet som kan delta.

Tabell 9. Definierade askans nyckeltal.
Definition of key values for the ash.

Nyckeltal	Uttryck	Predikterar
Alkalinitetstal 1:	$\frac{2Ca+3Fe+K+2Mg+Na}{2Si+Al+3P+2Ti}$	< 1: Underskott av alkalinitet > 1: Överskott av alkalinitet
Alkalinitetstal 2:	$\frac{Na+K}{2Si+Al+3P+2Ti}$	< 1: Underskott reaktiv alkalinitet > 1: överskott reaktiv alkalinitet
Alkaliandel i lättmetall	$\frac{Na+K}{2Ca+K+2Mg+Na}$	Andel starkt alkaliska ämnen i total alkalinitet
Saltkvot 1:	$\frac{Cl+2S}{K+Na}$	>1: all fri alkalimetall kan bindas som klorid eller sulfat < 1: all klor och svavel kan bindas till alkali (om all alkali är fritt)
Saltkvot 2:	$\frac{Cl+3P+2S}{K+Na}$	> 1: all fri alkalimetall kan bindas som vattenlöslig salt
Sulfateringstal:	$\frac{2S}{Cl}$	< 1: all klorid kan inte överföras till sulfat > 1: all klorid kan överföras till sulfat
Förångningskvot:	$\frac{Cl}{K+Na}$	> 1: all fri alkali kan förångas som klorid
Fältspattal 1:	$\frac{2Si}{Al}$	< 6: all silikat kan föreligga som eller bilda aluminosilikat eller fältspat > 6: delar av kiselsyra kan bilda lågsmältande alkalisilikat
Fältspattal 2:	$\frac{Al}{K+Na}$	> 1: All alkali är bunden eller kan bindas till de relativt högsmältande aluminiumsilikaterna av fältspattyp
Förglasningstal (sodaglastal)	$\frac{2(K+Na)}{3Si}$	0.5-1: Stor risk för bildning av lågsmältande glasfaser (smältpunkt kring 750 °C; < 0.25: liten risk
Eutektikumstal 1:	$\frac{K}{K+Na}$	Nära 1 eller nära 0: ”bra”, 0.2-0.9: dåligt
Eutektikumstal 2:	$\frac{Ca}{Ca+Mg}$	Nära 1 eller nära 0: bra, nära 0.5 mindre bra. 0,2-0,9: dåligt

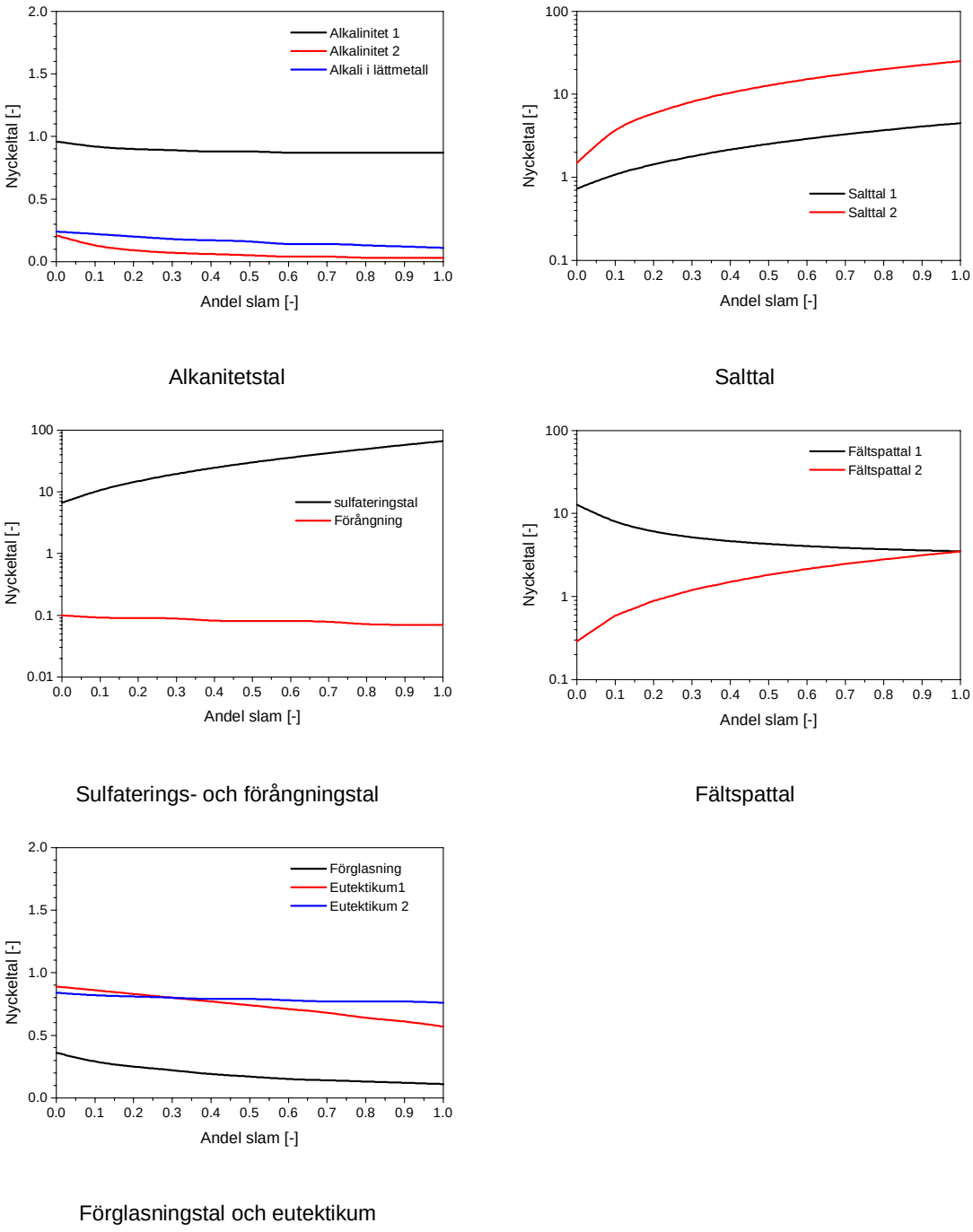
Beräkningar av nyckeltalen har utförts för olika blandningar av ett typiskt rötslam och GROT. Sammansättningen för de båda bränslena redovisas i Tabell 10 nedan:

Tabell 10. Sammansättning för typiskt Rötslam och GROT.
Mineral composition for typical sewage sludge and waste wood.

		Rötslam*	GROT			Rötslam*	GROT
Fukthalt	[%]	67,2	36	MgO	% i aska	1,85	3,12
Aska i TS	[%]	42,8	4	MnO_2	% i aska	0,09	2,10
				Na_2O	% i aska	0,65	0,97
SiO_2	% i aska	18,15	33,20	P_2O_5	% i aska	24,05	5,31
Al_2O_3	% i aska	8,78	4,41	TiO_2	% i aska	0,78	0,15
CaO	% i aska	8,27	22,20	S	% i aska	3,50	1,50
Fe_2O_3	% i aska	30,14	3,11	SO_3	% i aska	inkl i ovan	3,75
K_2O	% i aska	1,33	12,4	Cl	% i aska	0,12	1,00

* se analys bilaga 2

I Figur 10 visas de beräknade nyckeltalen för olika blandningar grafiskt.



Figur 10. Beräknade nyckeltal för blandning av rötslam och GROT.
Calculated key values for mixtures of sewage sludge and waste wood.

En analys av nyckeltalen ger sammanfattat följande:

Något problem relaterat till alkali förväntas inte. Det finns inget överskott på alkali och måttet på lättrörlig alkali (alkalinitetstal 2) ligger långt under gränsvärdet 1. Det troliga är att den alkali som finns främst ligger bunden mineraliskt (t.ex. fältspat) och därmed är ofarlig vid aktuella temperaturer.

De beräknade saltkvoterna visar att om det hade funnits någon fri alkali hade denna kunna bindas som vattenlösliga salter eller nästan helt som klorid eller sulfat.

Sulfateringstalet visar på ett klart överskott av svavel vilket innebär att all klorid kan överföras till sulfat. Därmed är risken för problem med påslag och klorinducerad korrosion på t.ex. överhettare liten.

Fältspattal 1 visar på att risken för att relativt lågsmältande alkalisilikat ska bildas är liten.

Då alkali till större delen är bunden är risken för förglasning egentlige eliminerad. Men även om fritt alkali funnits pekar förglasningstalet på att risken för förglasning hade varit liten.

Rötslammets aska innehåller stora mängder järn som potentiellt tillsamman med kiselsyra och fosfat kan bilda lågsmältande faser. Det mesta av allt järn ligger dock stabilt bundet som $FePO_4$.

6.5 Termodynamiskt möjlig inblandning av rötslam

Hur mycket slam som kan eldas tillsammans med annat bränsle styrs dels av slammets värmevärde, men också av dess förbränningsegenskaper samt hur rökgasflödet påverkas.

Rötslammet avvattnas normalt mekaniskt endera genom filtrering eller centrifugering. Vid filtrering erhålls TS-halter > 15% och vid centrifugering kan den öka upp till 45% [18]. Detta innebär att värmevärdet i alla lägen är positivt, men i många fall mycket lågt. Torrsubstansens kalorimetriska värmevärde (rötat) kan skattas till att vara omkring 12 MJ/kg [18].

Beräkningar har utförts med för blandningar av typisk GROT och Käppala rötslam (se bilaga 2). Bränslenas elementarsammansättning och värmevärde anges i Tabell 11 nedan. En relativt fuktig GROT, 50% fukt, har använts tillsammans med rötslam med typisk fukthalt efter mekanisk avvattning.

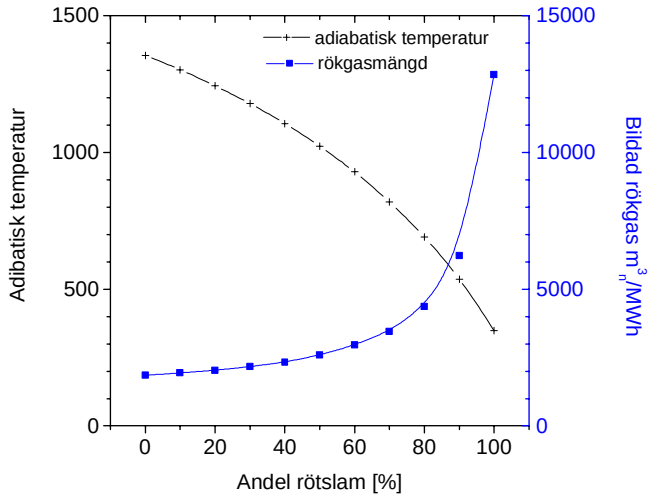
Resultaten redovisas dels i Tabell 12 och i Figur 11. Alla värden är normaliserade till 1 MW levererad effekt ut ur panna. Strålningsförlusten har antagits till 2% och de utgående rökgasernas temperatur till 150°C. Beräknad adiabatisk temperatur, bränsle- luft och rökgasflöden redovisas.

Tabell 11. Bränsleanalys använd vid förbränningsräkning.
Proximate and ultimate fuel analysis used in combustion calculations

		GROT	RÖTSLAM
Fukt	[%]	50	77,2
C	[% TS]	48,4	30
H	[% TS]	5,7	4
N	[% TS]	0,3	3,8
O	[% TS]	39,8	17,9
S	[% TS]	0,03	1,5
Cl	[% TS]	0,02	0,05
aska	[% TS]	5,75	42,75
Hcal	[MJ/Kg TS]	20	13,27
Heff	[MJ/Kg TS]	18,76	12,4
Heff	[MJ/Kg]	8,16	0,94

Tabell 12. Beräknat bränsle- luft och rökgasflöde samt pannverkningsgrad och adiabatisk flamtemperatur för att producera 1 MW. I alla fallen har rökgasförlust baserats på 150°C.
Calculated flows of fuel, air and flue gases, boiler efficiency and adiabatic flame temperature to produce 1 MWth. Flue gas losses based on 150°C.

Andel slam	**[%]**	**100**	**50**	**40**	**30**	**20**	**10**	**0**
P_{in}	[MW]	1,72	1,15	1,13	1,13	1,12	1,12	1,12
Bränsle	[kg/h]	6579	910	772	679	603	545	497
Luft	[m^3n/h]	5967	1693	1583	1522	1467	1429	1397
Rökgas	[m^3n/h]	12846	2587	2332	2172	2037	1937	1854
η_{panna}	[%]	58,2	86,5	87,5	88,3	88,9	89,4	89,8
T_{ad}	[°C]	348	1023	1106	1179	1244	1303	1355



Figur 11. Beräknad adiabatisk förbränningstemperatur och rökgasmängd per producerad MWh som funktion av inblandningsgrad 22% TS rötslam i 50% TS GROT.
Calculated adiabatic combustion temperature and flue gas flow per produced MWh as function of mixture content of 22% dry substans (ds) sewage sludge in 50% ds wood waste.

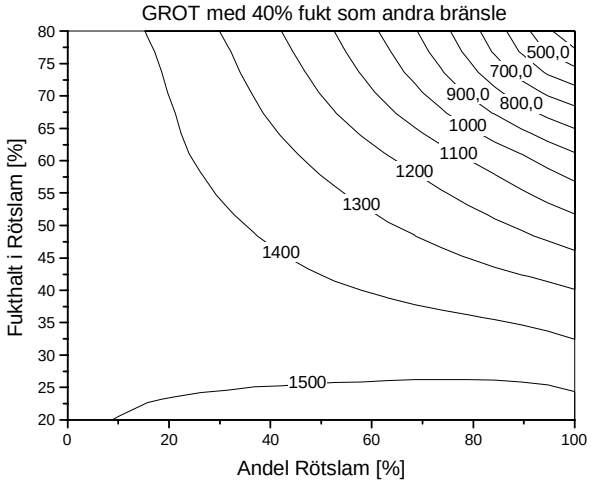
En annan aspekt som kan vara intressant att belysa av hur mycket mer rörslam som kan blandas in om det torkas. En utgångspunkt kan vara att den adiabatiska temperaturen inte får sänkas mer än 100-200°C. Filtrerat rötslam kan antas hålla 20% TS, pressat 45% TS och torkat 20%.

I Figur 12 nedan visas hur den adiabatiska temperaturen ändras då rötslam med varierande fukthalt blandas in med 40% fuktig GROT. Om 100°C sänkt adiabiatisk temperatur är en rimlig gräns för maximal påverkan kan möjlig inblandning av rötslam läsas av genom att följa isometriska kurvan för 1400°C. Detta ska jämföras med bildad rökgasmängd och askflöde, vilket redovisas i Figur 13.

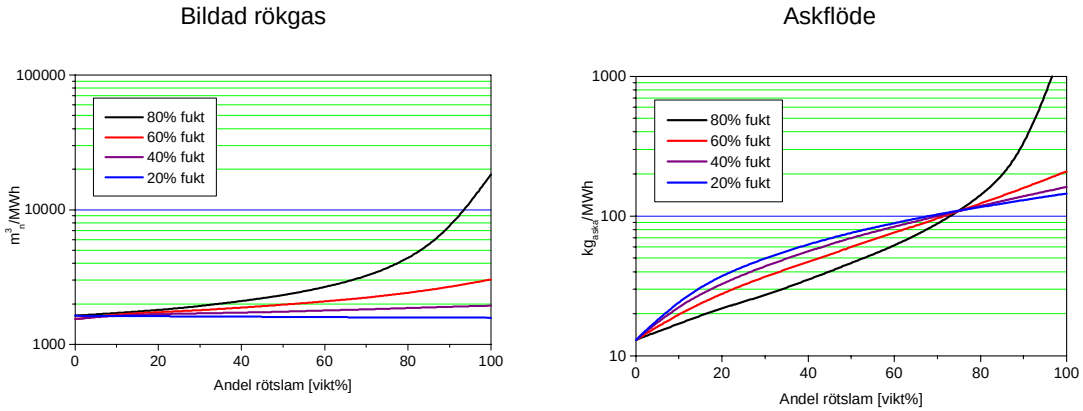
Sett strikt ur förbränningssynvinkel är det främst den adiabatiska temperaturen som är begränsande. Med en tillåten minskning av adiabatisk temperatur på 100°C ser vi att det är möjligt att blanda in ca 20% slam med 80% fukthalt (mekaniskt avvattnat). Om rötslammet är torkat till 30% fukthalt kan det eldas ensamt under dessa förhållanden. Naturligtvis kan fuktigare rötslam eldas, men då får kylytorna i eldstaden minskas.

Mängden bildad rökgas spelar också en avgörande roll, dels för att den begränsar uppehållstiden i eldstaden, men också för att rökgasfläktens kapacitet ofta är begränsande. Det samma gäller för askflöden där olika transportörer kan vara begränsande. Vid 20% inblandning av 80% fuktigt rötslam ökar rökgasflödet med ca 10% och askflödet med ca 60% vid konstant mängd levererad energi. Mängden erforderlig förbränningsluft ökar med ca 5%. Detta borde vara hanterbart. Ytterligare inblandning medför dock att rökgasfläktens kapacitet troligen börjar bli begränsande. Även askflödena kan då börja bli besvärande.

Slutsatsen är att ca 20% inblandning av mekaniskt avvattnat slam torde vara möjligt i en befintlig panna utan att några modifieringar av rökgasfläkt, asktransportörer eller inmurning ska vara nödvändiga.



Figur 12. Beräknad adiabatisk temperatur som funktion av inblandning och fukthalt i rörslam då det blandas med 40% fuktig GROT.
Calculated adiabatic combustion temperature as function of mixing rate and moisture content of sewage sludge in 60% ds wood waste.



Figur 13. Beräknad rökgasmängd och aska som funktion av andel inblandat rötslam och dess fukthalt.
Calculated flows of flue gases and ash as function of mixing rate and moisture content of sewage sludge.

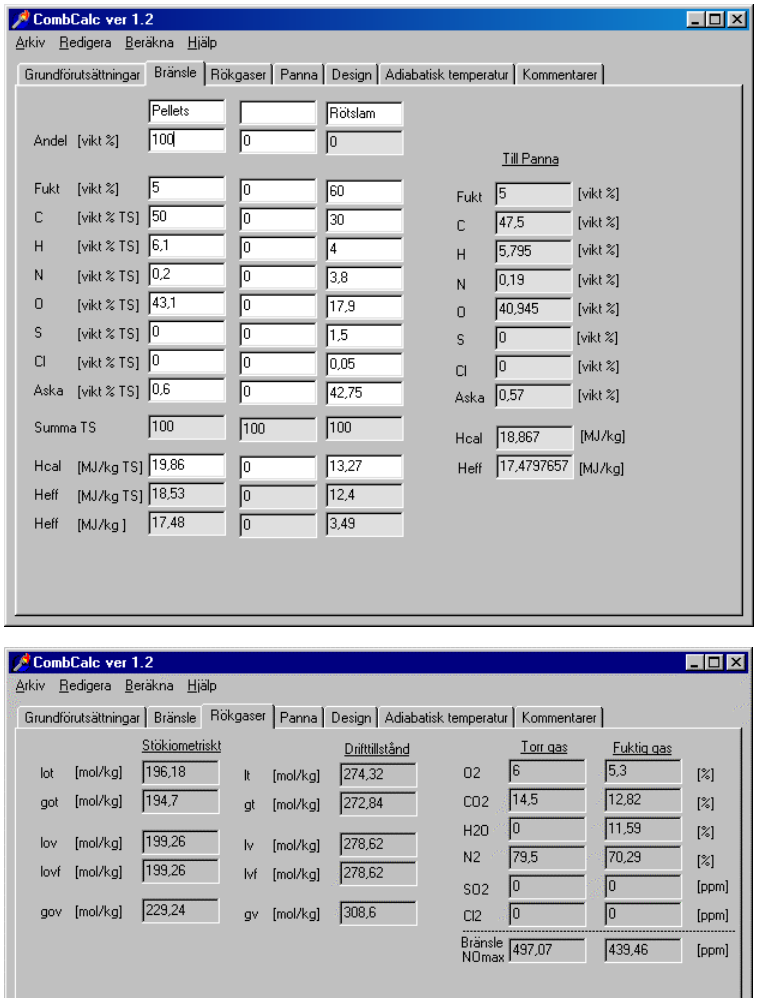
7 Resultat RT-flis

Tillämpade försök utfördes i den 10 kW FB-rigg som beskrivits i avsnitt 4.1. Försöken syftade till att verifiera och komplettera de jämviktsberäkningar som utförts i avsnitt 6.3.

Vid försöken eldades träpellets (Forsjö) under tillsats av olika föroreningar. Bäddtemperaturen hölls konstant till 950°C genom att reglera förvärmningen av primärluften. Flertalet av försöken genomfördes med 100% primärluft. Med tillsats av metalliskt zink utfördes dock försök där också sekundärluft tillfördes för att skapa understökiometriska (reducerande) förhållanden i bädden. Genomgående användes en kvartssand, Baskarp 55, som bäddmaterial.

Vid försöken var mängden förbränningsluft genomgående 8.1 m^3_n/h. Bränsleflödet anpassades sedan så att syrehalten i utgående rökgaser i medeltal hölls vid 6% i torkade gaser. Teoretiskt luftbehov och bildad rökgas redovisas i Tabell 13 nedan. Mängden tillfört bränsle mättes inte, men kan baserat på tabellvärdena beräknas till 1.3 kg/h, motsvarande 7.2 kW tillförd effekt. Vid 950°C är gashastigheten i tomt schakt ca 1.4 m/s.

Tabell 13. Luftbehov och bildad rökgas för Forsjö pellets.
Combustion air and flue gas flow for pelletised wood.



l_{ovf} och l_{vf} avser luftmängd efter uppfuktning och har ingen betydelse här

Försöken genomfördes på följande sätt:

Efter att önskad bäddtemperatur etablerats (950°C) tillfördes föreningarna kontinuerligt i en jämn takt. Försöken pågick sedan tills dess att sintring konstaterats, endera genom plötslig

temperaturförändring eller tryckfall, eller dess att ca 20 timmars drift uppnåtts. I några fall avbröts även försöken på grund av problem med bränslematningen.

Efter testens slut togs prover på bäddmaterialet som analyserades visuellt med hjälp av mikroskop. Ingen analys av sammansättningen har utförts.

Vid testen undersöktes effekten av de föreningar som tidigare identifierats vara relevanta och mera specifika för RT-flis. Dessa var:

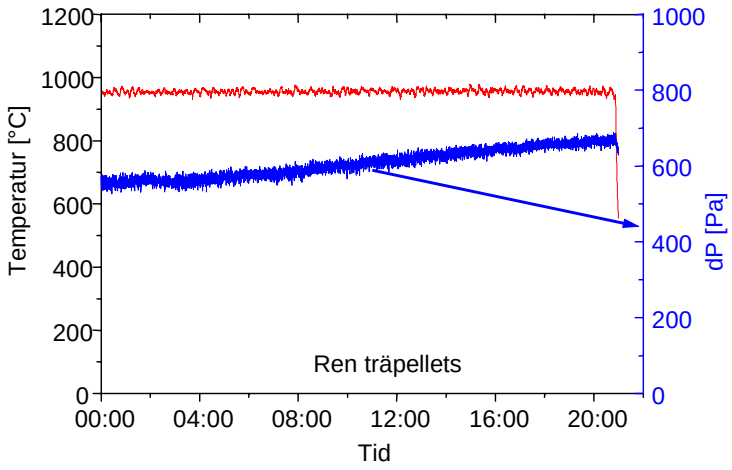
Tabell 14. Experimentellt undersökta föreningar/metaller.
Investigated metal species in experiments.

Förening/metall	Kemisk beteckning
Metalliskt aluminium	Al
Bariumsulfat	$BaSO_4$
Blyvita	$2PbCO_3*PB(OH)_2$
Zinksulfid	ZnS
Metallisk zink	Zn

7.1 Referensfall utan tillsats av någon förening

Referensförsök utan tillsats av någon förening utfördes vid 950°C vid förbränning av 1.3 kg/h Forsjö träpellets vid ca 6% O_2 i torra rökgaser. Försöken avbröts efter ca 20 timmar då ingen tendens till defluidisering kunnat identifieras. Vid visuell analys av bäddmaterialet kunde heller inga partikelagglomerat spåras.

I Figur 14 visas uppmätt temperatur och differenstryck för perioden. Den successiva ökning av differenstryck som kan ses är kopplad till att aska ackumuleras i bädden.



Figur 14. Differenstryck och bäddtemperatur som funktion av tid vid försök med enbart pelleteldning.
Differential pressure and bed temperature vs. time when firing pelletised wood.

7.2 Samtida tillsats av aluminium, barium, bly och zink

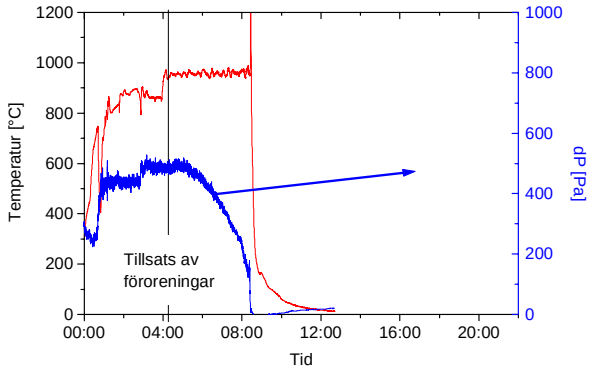
Försöken utfördes vid 950°C vid förbränning av 1.3 kg/h Forsjö träpellets vid ca 6% O_2 i torra rökgaser. En blandning av föroreningar enligt Tabell 15 tillfördes.

Tabell 15. Tillförda metallföreningar till FB-rigg.
Metal species supplied to the FB combustor.

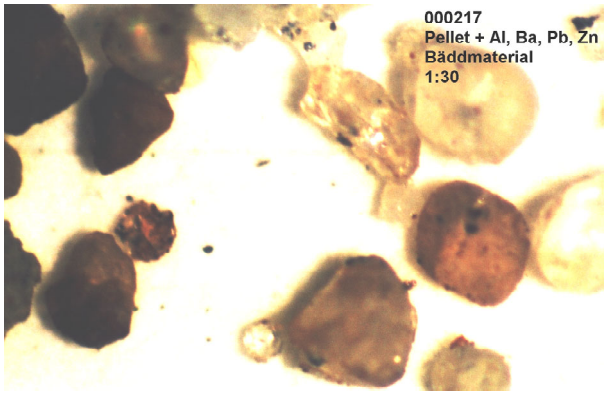
Förorening	Mängd [g/h]
Aluminiumgranulat	8.25
Blyvita	4
Zinksulfid	4.5
Bariumsulfat	8.25
SUMMA	25

Temperatur och differenstryck för försöksperioden redovisas i Figur 15 nedan. Bädden var helt defluidiserad efter ca 4 timmar. Som framgår föregicks detta av ett successivt avtagande differenstryck, vilket tyder på att större partikelaggregat, stora nog att inte fluidiseras, hela tiden bildats. Till slut har kornstorleken i medeltal blivit så stor i bädden att gashastigheten inte längre räckt till för att fluidisera bädden. När så sker minskar värmeöverföringen drastiskt vilket återspeglas i att temperaturen momentant stiger dramatiskt.

Vid analys av bäddmaterialet kunde det också konstateras att det främst bildats mindre aggregat av två till tre partiklar, sammanfogade av bryggor. Detta illustreras i Figur 16.



Figur 15. Differenstryck och bäddtemperatur som funktion av tid vid försök med tillsats av metallföreningar enligt tabell 15.
Differential pressure and bed temperature vs. time when firing pelletised wood with addition of metals as in table 15.



Figur 16. Urval av bildade partikelagglomerat vid tillsats av metallföreningarna.
Selected agglomerates at addition of the metal species.

7.3 Aluminium

Försöken utfördes vid 950°C vid förbränning av 1.3 kg/h Forsjö träpellets vid ca 6% O_2 i torra rökgaser. Vid försöken tillfördes aluminiumgranulat och all förbränningsluft tillfördes genom bädden.

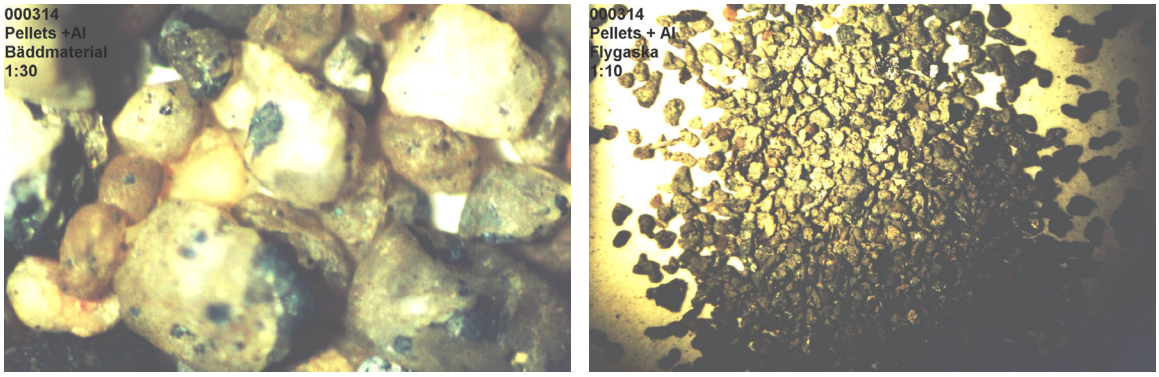
Inga driftstörningar kunde identifieras ens vid mycket höga doseringar.

Vid analys av prover av bäddmaterialet konstaterades aluminium fastklibbat på bäddpartiklarna. Aluminium satt fläckvis på ytan utan att ha bildat några bryggor till andra partiklar. Detta visas i Figur 17. Troligen förekommer aluminium som smälta i bädden ansamlat nära botten. När bädden eldades ned, fortfarande under fluidisering, stelnar aluminium efterhand på partiklarna.

I flygaskan kunde en stor mängd metallisk aluminium observeras. Aluminiumet förelåg som enskilda partiklar med irreguljär form och inte som stelnade droppar (Figur 17). Detta stöder hypotesen att ett passiviserande oxidskikt snabbt kan bildas omkring det tillförda granulatet.

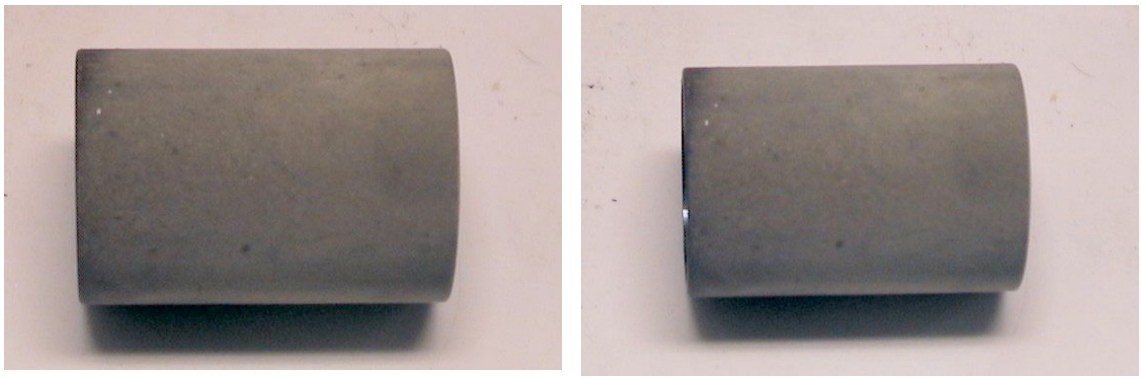
Test med påslagsring tempererad till 550°C utfördes också. Efter ca 3 timmars exponering konstaterades tydliga påslag (Figur 18). Troligen transporteras en mindre mängd flytande aluminium med gasströmmen, och utgör då en uppenbar risk att bilda påslag på kallare ytor.

Resultaten stöder att aluminium inte utgör någon fara för defluidisering, men att det stelnar mot kallare ytor. Stelning mot primärluftdysor kan därvidlag utgöra ett problem, vilket också indirekt skulle kunna orsaka bäddsintringar genom att lufttillförseln lokalt blockeras.



Bottenbädd Flygaska

Figur 17. Urval av bäddmaterial efter tillsats av aluminiumgranulat.
Selected bed material after addition of aluminium granules.



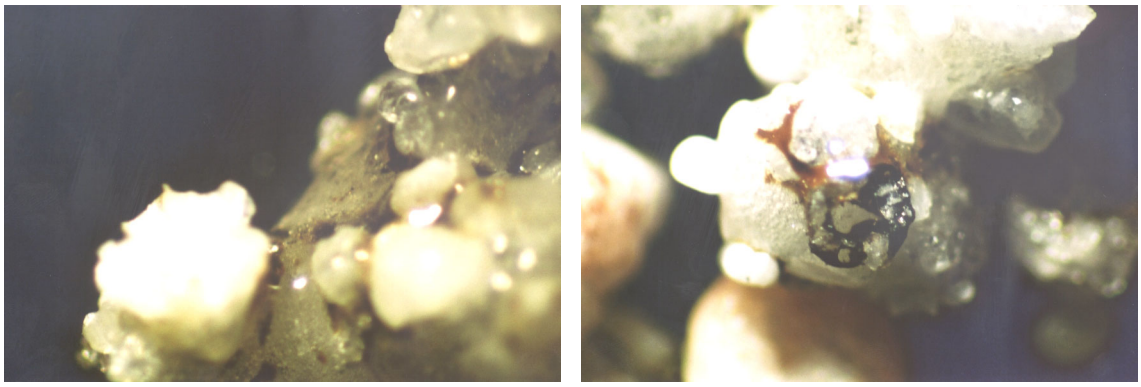
Figur 18. Påslagsring exponerad för gasström då Al tillförts bädden. t=3 tim, T_{yta}= 550°C.
Deposit probe surface after exposure to flue gas when Al was fed to bed. T_{surf}= 550°C, t=3 h.

7.4 Bly

Försöken utfördes vid 950°C vid förbränning av 1.3 kg/h Forsjö träpellets vid ca 6% O_2 i torra rökgaser. Vid försöken tillfördes all förbränningsluft genom bädden.

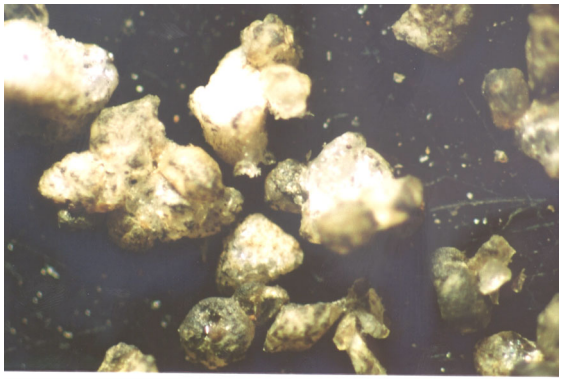
I ett första försök tillfördes pulveriserat blykarbonat doserat i bränslestupet. Tyvärr var blykarbonaten väldigt adhesiv och det mesta fastnade med stor sannolikhet i bränslestupet. Provet avbröts och inga spår av agglomerat eller smälta kunde hittas i bäddmaterialet.

Dagen efter startades ett nytt försök upp med nytt bäddmaterial. Nu erhölls en fullständig defluidisering utan att någon träpellets eller blykarbonat tillförts (vid uppvärmning med gasol). Den troliga orsaken är att blykarbonat ackumulerat i bränslestupet lossnade och tillfördes bädden. Väl inne i bädden reagerade denna med bäddmaterialet för att bilda blykristall. Ett lock av partiklar bildas på bädden, med en mängd större agglomerat under. Ett urval av agglomeraten visas i Figur 19 nedan.



Figur 19. Urval av bäddagglomerat vid tillsats av blykarbonat till bädd av kiselsand.
Selected agglomerates from bed of silica sand at addition of lead carbonate.

För att komma förbi doseringsproblemen utfördes därefter ett försök där istället blyacetat i vätskeform, $Pb(O_2CCH_3)_2$, doserades direkt till bädden. Vid dessa försök kunde konstateras att mindre bäddagglomerat bildades i bädden. Försöken avbröts innan dessa hunnit växa till i sådan mängd att defluidisering uppstått. Ett urval av bäddmaterial visas i Figur 20. Även i detta fall är det troligt att den partiklarna sammanfogas av blykristall.



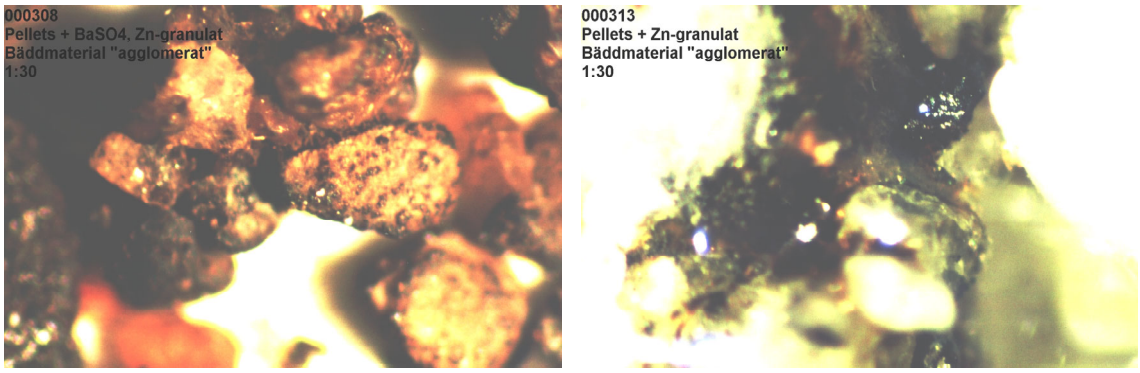
Figur 20. Urval av bäddmaterial efter tillsats av blyacetat till bädd av kiselsand.
Selected bed material from bed of silica sand at addition of lead acetate.

7.5 Zink

Försöken utfördes vid 950°C vid förbränning av 1.3 kg/h Forsjö träpellets vid ca 6% O_2 i torra rökgaser. Vid försöken tillfördes metalliskt zinkgranulat.

Först utfördes försök då all förbränningsluft tillfördes genom bädden. Vid dessa förhållanden kunde inga tecken på defluidisering ses. Vid analys av bäddmaterialet kunde dock mindre aggregat identifieras. Detta illustreras till vänster i Figur 21.

Försök utfördes därefter med hög dosering av zink under oxiderande förhållanden under ca 4 timmar (all luft genom bädden). Med stängd dosering ändrades sedan lufttillförseln på så vis att en utpräglad reducerande miljö i bädden etablerades. Efter ca 1 timmes drift under dessa förhållanden kunde sedan en fullständig defluidisering konstateras. Ett lock av partiklar hade bildats på toppen av bädden. Ett urval visas till höger i Figur 21.



Figur 21. Urval av bäddmaterial efter tillsats av zinkgranulat vid oxiderande (vänster) och reducerande (höger) förhållanden.
Selected bed material from bed of silica sand at addition of zinc granulates at oxidising (left) and reducing (right) conditions.

8 Resultat rötslam

Försök med sameldning har utförts dels i mindre skala, ca 7 kW, och dels en större skala, ca 500 kW. De FB-riggar som använts finns beskrivna i avsnitt 4.

8.1 Försök i 10 kW FB

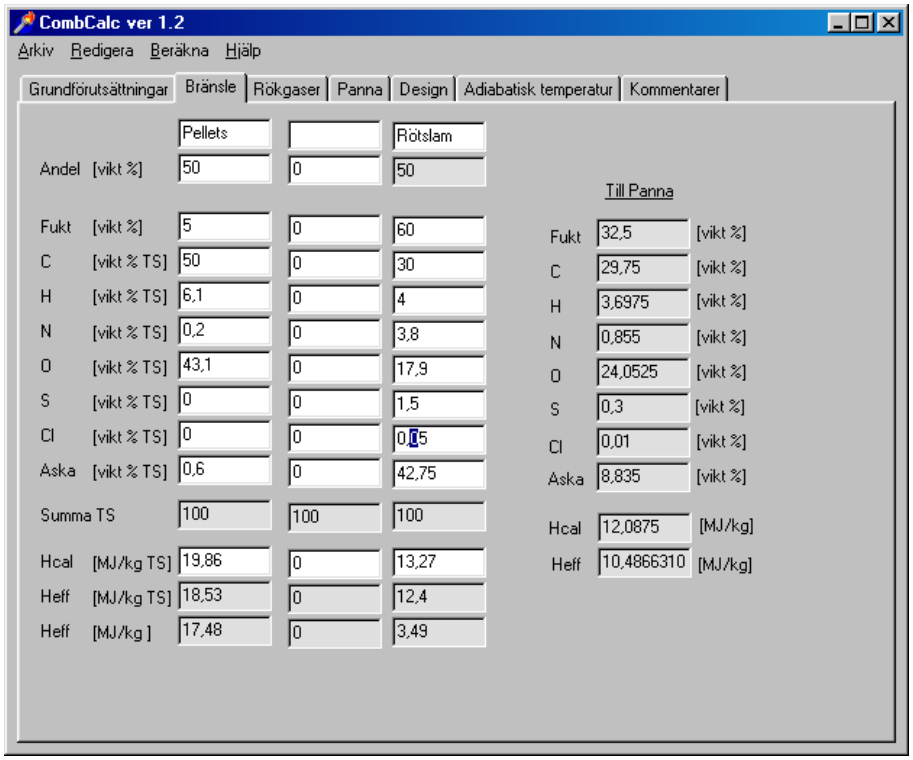
Målsättningen med dessa försök var att fastslå att en hög inblandning av rötslam vid sameldning är möjlig ur sintringssynpunkt och att göra en första sondering på hur emissionerna kan förväntas påverkas.

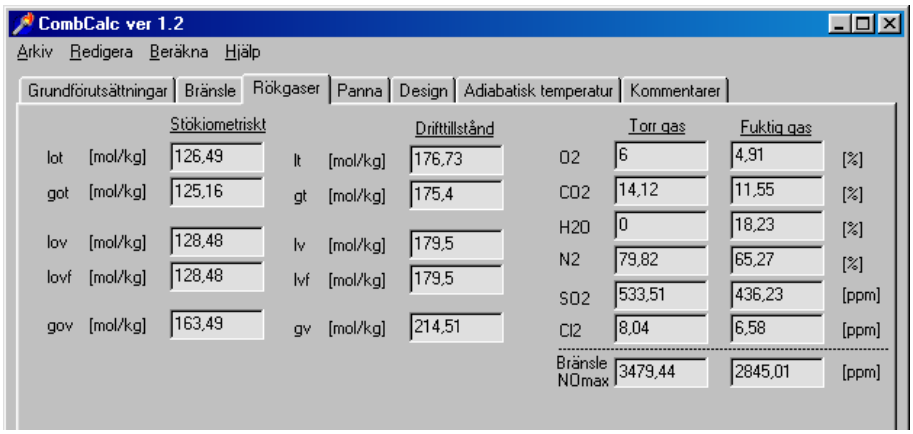
Försök utfördes med rötslam torkat till 60% fukthalt som eldades tillsammans med träpellets (Forsjö) vid ett 50/50 viktförhållande. En högre andel slam medförde både matningsproblem och svårigheter att kunna hålla den önskade bäddtemperaturen 850°C.

Vid försöken var mängden förbränningsluft genomgående 8.1 m^3_n/h. Målsättningen var sedan att anpassa bränsleflödet så att syrehalten i utgående rökgaser i medeltal skulle hållas vid 6% i torkade gaser. Teoretiskt luftbehov och bildad rökgas redovisas i Tabell 16 nedan. Mängden tillfört bränsle mättes inte, men kan baserat på tabellvärdena beräknas till 1.88 kg/h, motsvarande 5.5kW tillförd effekt. Vid 850°C är gashastigheten i tomt schakt ca 1.4 m/s. Detta gäller för 6% syre i rökgaser. I praktiken uppnåddes inte detta utan försök utfördes vid både högre och lägre syrehalt.

Vid några av försöken användes påslagssonder för att studera om eldning av rötslam medför någon accelererad bildning av påslag. Materialtemperaturen på provringarna hölls vid 450°C respektive 550°C.

Tabell 16. Luftbehov och bildad rökgas vid sameldning av Forsjö pellets (5% fukt) och Käppala rötslam (60% fukt) i viktförhållande 50/50.
Calculated air supply and flue gas produced when cofiring pelletised wood (MC=5%) and sewage sludge (MC=60%), 50/50 by weight.





Efter att önskad bäddtemperatur etablerats (850°C) tillfördes bränsleblandningen kontinuerligt i en jämn takt. Försöken pågick sedan tills dess att sintring konstaterats, endera genom plötslig temperaturförändring eller tryckfall, eller dess att ca 20 timmars drift uppnåtts. Inte i något fall bröts försöken på grund av sintring. I något fall avbröts försöken i förtid på grund av problem med bränslematningen.

Efter testens slut togs prover på bäddmaterialet som analyserades visuellt med hjälp av mikroskop. Ett urval av proverna analyserades med avseende på elementarsammansättning.

Några prover analyserades också med hjälp av röntgendiffraktion för att fastställa kristallina föreningar.

Försök utfördes både med kiselsand (Baskarp 55) och med kalksten som bäddmaterial. Med kiselsanden utfördes två försök vid 850°C och med kalksten vid ett tillfälle, också vid 850°C. Dessa försök kompletterades med referensförsök där bara träpellets eldades (vid samma luftflöde) dels vid 850°C och dels vid 950°C. Medelvärden för försöksperioderna redovisas i Tabell 17 nedan. Som framgår varierade syrehalten ganska kraftigt. Luftflödet var dock konstant varför tillförd effekt i medeltal kan beräknas, vilket också redovisas i tabellen.

Tabell 17. Sameldning av träpellets och rötslam. Medelvärden vid 95% konfidensnivå.
Cofiring of pelletised wood and sewage sludge. Average values at 95% confidence.

		850°C 50/50 träpellets/rötslam 15/2	850°C 50/50 träpellets/rötslam 16/2	850°C 50/50 träpellets/rötslam 21/2	850°C 100% träpellets	950 °C 100% träpellets
Bäddmaterial		Baskarp 55	Baskarp 55	Kalksten	Baskarp 55	Baskarp 55
Tillförd effekt	[kW]	5.9	3.9	4.6	7.1	6.9
Vikt från början	[kg]	1,1	1,1	0,6		
Drifttid	[h]		7	4		
Tillförd aska	[kg/h]	0.17	0.12	0.14		
Bäddtillväxt*	[kg/h]	-	0.03	0.05	-	-
Antal mätningar	[-]	281	54	340	235	7467
Bäddtemperatur	[°C]	824±2	856±3	841±2	860±1	956±0
T 0.25 m	[°C]	877±2	900±3	853±2	900±1	989±0
T 0.6 m	[°C]	710±7	896±4	675±2	748±2	885±0
T 0.75 m	[°C]	711±9	903±6	656±2	733±2	864±0
T 1.25 m	[°C]	-			-	-
Temp. utlopp	[°C]	489±5	658±1	462±2	562±2	-
O_2	[%]	4.9±0.4	10.3±0.3	8.4±0.2	6.3±0.2	6.7±0
CO_2	[%]	14.2±0.3	9.7±0.3	11.5±0.2	13.7±0.2	13.4±0
CO	[ppm]	>3000	311±71	750±41	199±19	57±2
NO	[ppm]	302±5	257±5	415±9	59±1	72±0
NO_2	[ppm]	18±3	5±0	55±1	15±1	2±0
THC	[mg/m^3_n]	>45	6±7	-	2±1	-
SO_2	[ppm]	492±14	206±7	9±0	19±0	5±0
HCN	[mg/m^3_n]	3	4	1		
NH_3	[mg/m^3_n]	<6	<10	4		
Normaliserat						
CO vid 6% O_2	[ppm]	-	436	893	203	60
NO_x vid 6% O_2	[ppm]	298	367	560	76	78
SO_2 vid 6% O_2	[ppm]	458	289	11	19	5

* baserad på uppmätt differenstryck

8.1.1 Emissioner

Inblandning av rötslam ger i försöksriggen förhöjda utsläpp av CO och kolväten. I det första försöket var både temperaturen ovanför bädden och luftöverskottet lågt. Detta ger extra ogynnsamma förhållanden för utbränning av gaserna, vilket återspeglades i att CO- och THC-

halten låg ovanför detektionsgränsen. Jämfört med referensfallet med bara träpellets, förvisso vid något högre luftöverskott och temperatur, är skillnaden högst signifikant. När både temperatur och luftöverskott höjdes var det möjligt att i princip eliminera ökningen av CO- och kolväten. Klart är att det är svårare att bränna ut rökgaserna då rötslam blandas in med träbränslet. I vilken utsträckning detta får genomslag i emissioner ut ur en anläggning torde dock vara relaterat till i vilken utrustning som förbränningen ske, varför inte allt för vittgående slutsatser av dessa resultat ska dras.

En påtaglig ökad emission av såväl NO_x som SO_2 kunde konstateras vid sameldning.

Vid försöken ökade NO_x ifrån ca 75 ppm till mellan 300-370 ppm. Denna ökning, en faktor 4-5, är relaterad till att mängden bränslekväve tillfört förbränningen ökat kraftigt. Den maximala halten bildad bränsle NO_x, normaliserad till 6% O_2, ökar ifrån 497 ppm om bara träpellets eldas till 3480 ppm om en 50/50 blandning pellets/rötslam eldas. Detta är en relativ ökning av samma storleksordning som uppmätts.

Då en kalkbädd användes kunde en ännu högre NO_x-emission konstateras, 560 ppm normaliserat till 6% O_2. Detta stämmer väl överens med tidigare erfarenheter i FB-pannor, där en signifikant ökning av NO_x ofta observeras om kalk tillsätts bädden.

Med anledning av det höga kväveinnehållet i bränslemixen mättes också halten ammoniak (NH_3) och vätecyanid (HCN) i de utgående gaserna med våtkemisk metod. Inga detekterbara halter kunde dock mätas.

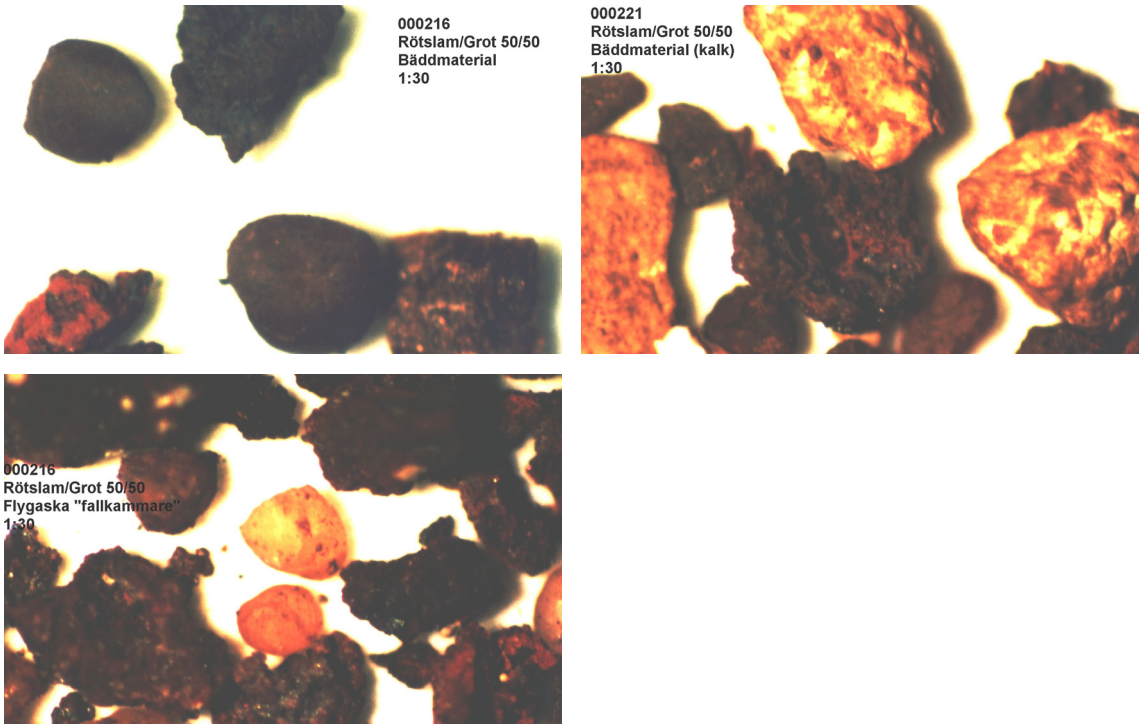
Allt svavel som tillförs förbränningen förväntas bilda SO_2 eller bindas till kalk i form av gips ($CaSO_4$). SO_3 kan också bildas men halten är normalt försumbar. Om allt svavel omsätts beräknas 610 ppm SO_2 normaliserat till 6% O_2. I praktiken uppmättes en lägre halt, 290-460 ppm, vilket visar på en betydande egenbindning av svavel i askan. Det molära förhållandet mellan kalcium och svavel i rötslammet, Ca/S, är 1.2. Det finns alltså ett överskott kalcium i askan. Utnyttjandegraden för askans kalcium att reducera svaveldioxid är mellan 22% och 44%, vilket får sägas vara ett högt värde.

Vid en så hög SO_2 koncentration som 300 ppm ökar syradaggpunkten för svavelsyra kraftigt, och korrosionsproblem i t.ex. ekonomiser och filter kan uppstå.

Om kalk används som bäddmaterial binds nästan all bildad SO_2 till bäddmaterialet som gips. I detta fall föreligger kalk i ett kraftigt överskott vid start. Den relativa mängd som hinner omsättas till gips under försökstiden rubbar inte detta förhållande. Vid en kontinuerlig tillämpning kommer naturligtvis dock kalk att kontinuerligt behöva tillföras. Normalt brukar Ca/S > än 2 vara brukligt.

8.1.2 Bäddmaterial och flygaska

Ingen tendens till agglomerering av bäddmaterialet kunde observeras vid sameldning, men en påtaglig ackumulering av aska i bädden skedde. Bäddmaterialet blev tydligt rostfärgat och en signifikant mängd större och porösa askpartiklar konstaterades. I Figur 22 visas ett typiskt urval av bäddmaterial.



Baskarp 55 Kalcit

Figur 22. Bäddmaterial och flygaska efter sameldning av rötslam och grot, 7h drift med baskarp 55 (vänster), 4h drift med kalcit (höger).
Selected bed material and fly ash samples after cofiring of wood waste and sewage sludge, 7 h with bed material Baskarp 55 (left) and 4 h with bed material limestone (right).

Prover av både bäddmaterial och flygaska analyserades. Prov på flygaska gjordes genom att suga ut en gasström i ugnens utlopp via ett 10/8 mm rör. Gasströmmen passerade först en fallkammare och renades slutligen på ett keramiskt filter.

Prover på bäddmaterial och flygaska avskilt i fallkammare togs från försöken 16/2 då Baskarp 55 användes som bäddmaterial. Motsvarande analyser gjordes för 21/2 då istället kalk användes som bäddmaterial. Dessutom analyserades sammansättningen av material som fastnade på det keramiska filtret 15/2. Proverna analyserades enligt följande.

Tabell 18. Val av analyser för insamlade prover.
Analysis performed on samples.

Datum	Bäddmaterial	Prov	Elementaranalys	Röntgendiffraktion
15/2	Baskarp55	Flygaska ifrån filter	X	
16/2	Baskarp55	Bottenbädd	X	X
16/2	Baskarp55	Flygaska ifrån fallkammare	X	X
21/2	Kalk	Bottenbädd	X	X
21/2	Kalk	Flygaska ifrån fallkammare	X	X

Elementaranalys av aska
Analys av asksammansättning enligt metod MG-2 utfördes och redovisas i bilaga 5.

Vid försöken växte bottenbädden till med mellan 30-50 g/h samtidigt som 120-140 g/h aska tillfördes. Detta innebär att ackumuleringen av aska ifrån bränslet måste ha varit större än 30-50 g/h eftersom den ursprungliga bädden successivt också förloras genom nötning.

Om vi känner bränsleaskans sammansättning, drifttid, bränsleflöde, bäddmassa och koncentration i bädd kan en uppskattning av var askan tar vägen göras enligt:

$$X_{botten} = \frac{m_{bädd} C_{bädd}}{t \dot{m}_{aska} C_{aska}}$$

X_{botten}	Andel av bränslets aska som bildar bottenaska
$m_{bädd}$	bäddmassa
$C_{bädd}$	koncentration i bädd
t	drifttid
m_{aska}	tillfört askflöde
C_{aska}	koncentration i aska

Eftersom detta utgör en överslagsberäkning och askan från träpelleten endast utgör ca 1:30 del, kan denna försummas vid beräkningen. Koncentrationen i rötslammets aska får därmed representera hela askflödets koncentration. I de fall massflödet av en enskild specie är signifikant även ifrån träpellets blir detta förstås missvisande. Kalium och natrium är t.ex. exempel på detta. Beräkningen blir också missvisande om bäddmaterialet själv innehåller signifikanta mängder av enskild specie. Naturligtvis kan därför inte SiO_4 användas som mått i en kvartssand eller CaO i en bädd av kalcit.

Baserat på några olika föreningar redovisas beräknad andel bottenaska i Tabell 19 nedan. Som framgår varierar den beräknade andelen beroende på vilken förening som beräkningen baseras på. Det går ända att utläsa en rimlig andel genom att sortera bort punkter som uppenbart är fel. Bäst uppskattas troligen andelen om den baseras på Fe_2O_3 och P_2O_5.

Vid försöken då Baskarpsand användes som bäddmaterial tycks så mycket som 60-80% av den tillförda askan bildat bottenaska. Vid försöken med kalcit som bäddmaterial beräknas andelen bottenaska vara betydligt lägre, runt 30%. Skillnaden kan delvis förklaras i att betydligt mera större askpartiklar finns kvar i bädden vid försöken med baskarpsanden. I Figur 23 redovisas uppmätt storleksfördelning i bottenbädden. En orsak till detta kan vara att fluidiseringen med kalcit varit betydligt mera intensiv, och därför slagit sönder de större, men mycket porösa, askpartiklarna. Om detta är förklaringen kan antagligen en betydligt lägre andel bottenaska än de beräknade 60-80% förväntas i en större panna, även då kiselsand används.

Mängdförhållandet mellan Fe_2O_3 och P_2O_5 är i det närmaste den samma i bottenbädden som i bränsleaskan. Om något kan det ses en svag utarmning av fosfat vid försöken med Baskarpsand. I flygaskan är mängdförhållandet för försöken med båda bäddmaterialen principiellt den samma som för rötslamsaskan. Resultaten tyder på att den form som järnfosfat ingår i är mycket stabil.

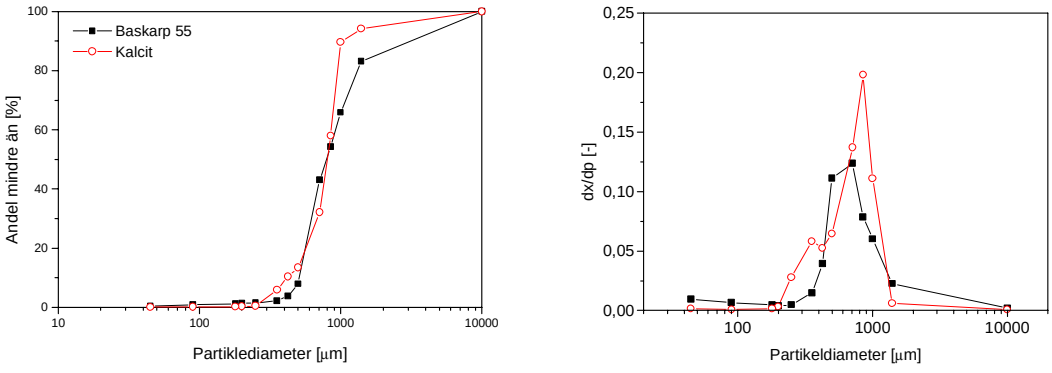
Följande skillnader mellan botten- och flygaska kan identifieras.

- Kalium och natrium anrikas i bottenbädden då kvartssand används. Det motsatta gäller om kalcit används som bäddmaterial.
- Koncentrationen Cd, Co, Cr Cu och Zn är större i flygaskan. Detta kan dock snarast tillskrivas att denna är mindre utspädd med ursprungligt bäddmaterial.

Intressant att notera är också att det sker en större anrikning av bly i flygaskan från kalcitbädden än ifrån kvarssandbädden. Andelen bly i bottenbädden är också större. Möjligen kan detta tillskrivas att kalkbädden binder svavel vilket undertrycket det totala ångtrycket för blyföreningar. Därmed avgår mindre ifrån bädden och redan förångade blyföreningar faller ut tidigare (se avsnitt 6.3.4).

Tabell 19. Beräknad andel av tillförd aska som ackumuleras i bädden (bottenaska).
Calculated fraction of supplied ash accumulated in bed.

	Baskarp 55 [%]	**Kalk [%]**
Förening:		
SIO_4	-	105
CaO	77	-
Fe_2O_3	75	29
MgO	85	82
MnO_2	175	346
P_2O_5	66	28
TiO_2	69	19
Spårämnen:		
Co	82	72
Cr	58	31
Cu	56	28
Hg		
Ni	198	175
Pb	75	217
Zn	94	52
Zr	97	35



ackumulerat fördelning

Figur 23. Uppmätt storleksfördelning för bäddmaterial (skaksikt) vid försök med baskarp 55 sand och vid försök med kalcit.
Measured size distribution for bed material when using Baskarp 55 and limestone for combustion tests.

Röntgendiffraktion
Några av proverna analyseras också med röntgendiffraktion. Metoden används för att analysera i vilken form grundämnena är förenade. Metoden kan dock bara bestämma kristallina föreningar och inte amorfa.

Metoden visar kristallina föreningar som förekommer i halter över ca 1 vikt% i provet. Varje förening ger upphov till ett antal toppar i ett diagram som visar intensitet hos den avböjda strålning mot diffraktionsvinkeln. Den detekterade intensiteten är additiv, det vill säga, en diffraktion från en förening kan överlagras på en diffraktion från en annan förening. Detta kan orsaka viss osäkerhet i identifieringen av komponenter som finns i låg halt. I de fall identifieringen är osäker har en kommentar givits i rapporten nedan.

Baskarp55 som bäddmaterial

I bottenbädden dominerade kvarts. Dessutom fanns fältspat i flera varianter (albit, mikroklin, anortoklas). Signifikanta mängder hematit, Fe_2O_3, kunde hittas samt troligen en liten mängd hauyne ,$(Na,Ca)_{4-8}Al_6Si_6(O,S)_{24}(SO_4,Cl)_{1-2}$, vilken inte kunde återfinnas i flygaskan.

I flygaskan kunde både kvarts och fältspat återfinnas, fast halten var betydligt lägre än i bottenbädden. Däremot var halten hematit betydligt högre i flygaskan än i bottenbädden. Kalk återfanns i form av anhydrit ($CaSO_4$) , en mindre mängd $K_2Ca(CO_3)_2$ samt möjligen mindre spår av kalcit ($CaCO_3$). Det var omöjligt att bestämma om spår av kristalin $FePO_4$ och $Fe_3(PO_4)$ fanns.

Kalksten som bäddmaterial

Bottenbädden domineras av CaO. En betydande del av kalcium föreligger också som anhydrit ($CaSO_4$). Dessutom hittas kvarts och en liten mängd fältspat, albit och mikrolin. Järn återfinns som hematit (Fe_2O_3). Det fanns ingen detekterbar fosfat.

Flygaskan dominerades av kalcit. En betydande mängden av Ca förelåg också som anhydrit. Spår av kalcit återfanns. En stor mängd hematit, betydligt större i flygaskan än i bottenbädden, återfanns. Kvarts och spår av fältspat återfanns.

8.2 Försök i 500 kW FB, 50/50 träpellets/rötslam

Målsättningen med dessa försök var att tillämpat visa på möjligheten att samelda träbränsle och fuktigt rötslam utan att förbränningstemperatur och emissioner påverkas oacceptabelt mycket.

Den termodynamiska analys som redovisas i avsnitt 6.5 visar att så mycket som ca 20% inblandning av 80%-fuktigt rötslam borde vara möjlig i fuktig GROT utan att förbränningstemperaturen påverkas för mycket. Beräkningen visar dock bara på medeltemperaturens påverkan.

Även förbränningsbilden, det vill säga var värmet avges, kan förväntas påverkas så att emissionsbilden kan ändras kraftigt då rötslam sameldas. Lokalt kan tillförseln av vatten bli så hög att en kraftig kylning av bädd och rökgaser sker. Bildning av kväveoxider förväntas öka kraftigt lokalt där rötslammet tillförs. Även halten NO_x i de utgående rökgaserna förväntas öka kraftigt, vilket också kunde konstateras vid testen i den mindre FB-riggen.

Försök utfördes vid oförändrade luftflöden dels med bara enbart Forsjö pellets dels då också rötslam (Käppala) samtidigt tillfördes. Mängden pellets var när den eldades ensamt ca 110 kg/h motsvarande ca 550 kW tillförd effekt. Mängden tillfört rötslam (86% fukthalt) anpassades så att bäddtemperaturen sjönk med ca 100°C. För att åstadkomma detta tillfördes rötslam i ett ungefärligt 50/50 viktförhållande till pellets. Den tillförda effekten var i detta fall ca 490 kW. Vid försöken användes Olivin 55 som bäddmaterial och den statiska bäddhöjden var ca 0.4 m.

Vid alla försök tillfördes sekundärluft 1.0 meter ovanför bädden, ifrån både front- och bakvägg. Luftfördelningen var inställd så att stökiometrin för primärzonen hölls till ca 0.8.

Gassammansättningen i skorstenen uppmättes kontinuerligt. Lokal temperatur och gassammansättning uppmättes i förekommande fall med hjälp av en sugpyrometer.

8.2.1 Genomförda försök med traverserande mätningar

Tre olika försöksperioder där den lokala gassammansättningen och temperaturen mättes utfördes.

1. Referensfall med bara pellets som bränsle.
2. Sameldning av ca 49% pellets och 51% rötslam med 86% fukthalt (Slam 1).
3. Sameldning av ca 45% pellets och 55% rötslam med 86% fukthalt (Slam 2).

Vid dessa försök utfördes lokala mätningar 2 m, 4.5 m och 7.0 meter ovanför botten av eldstaden. I det första fallet utfördes mätningar längs centrum av eldstadens hela djup (2 m). I de två senare fallen utfördes mätningarna i centrum av schaktet (33 x 33 cm).

I Figur 24 – Figur 26 illustreras uppmätt temperatur med termoelement längs eldstadens utsträckning, luftflöden och uppmätta emissioner under de tre olika perioderna. Dessa värden finns också tabellerade i bilaga 4. Den lokalt uppmätta koncentrationen av olika gaskomponenter visas i Figur 27 och i Tabell 20. Försöksperiod Slam 2 var tyvärr tvungen att avbrytas p.g.a. driftavbrott innan mätningar hunnit genomföras vid höjd 4.5 m och 7.0 m.

Referensfall

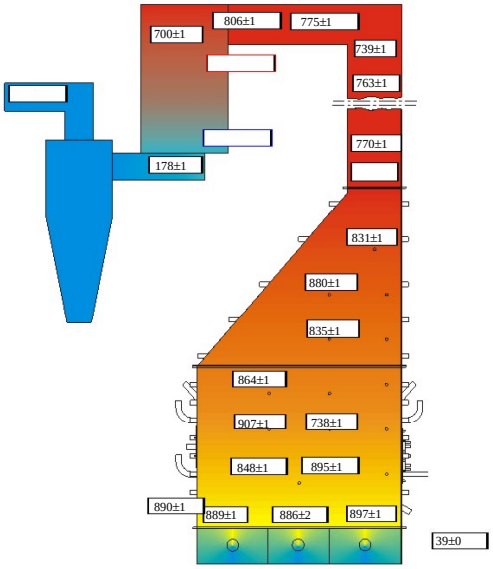
I referensfallet var temperaturen i bädden mellan 885 och 900°C. Den högsta temperaturen uppmättes i området nära bakväggen. Anledningen till detta är att bränslestupets blåsbord spred bränslet på ett sådant sätt att en något större andel av bränslet hamnade mot motstående vägg.

Mätningarna 2 meter ovanför botten visar på ett tämligen jämt luftöverskott över tvärsnittet, bara marginellt över det i de utgående rökgaserna. Samtidigt kan en förhöjd halt CO ses emot bakvägg, vilket tillsammans med en förhöjd temperatur indikerar att en påtaglig andel av flyktförbränningen pågår på denna sida av eldstaden. Halten NO är jämn var tämligen jämn över hela tvärsnittet.

Temperaturen högre som mätts med termoelement högre upp i eldstadsschaktet är missvisande. Strålningsutbytet med väggarna blir allt för dominant, och den uppmätt temperaturen blir långt under rådande gastemperatur. Det är därför bara relevant att jämföra temperaturer uppmätt med sugpyrometern.

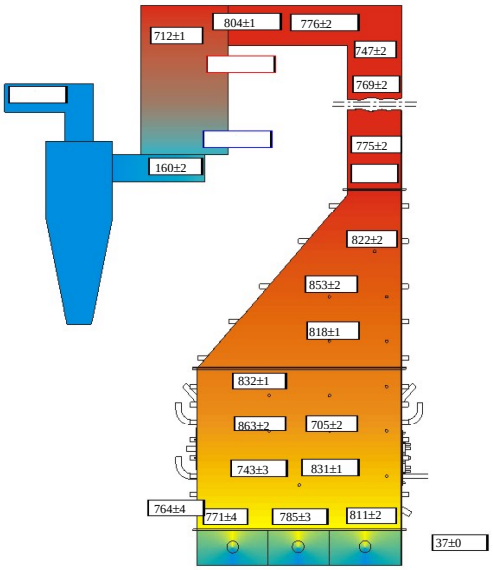
Bädd temperaturen var omkring 885-900°C. På två meters nivå höll gaserna denna temperatur i området nära frontväggen. På eldstadens andra hälft, mot bakväggen ökade temperaturen upp till nästan 1050°C. På 4.5 meters nivå uppmättes temperaturen till 995°C och vid 7.0 m hade den sjunkit till 845°C.

En viss slutförbränning av rökgaserna sker mellan 4.5 och 7 meters nivå. Ingen bildning eller reduktion av kväveoxid tycks ske ovanför 2 meters nivå. Att syrehalten ändras tyder på en viss stråkbildning.



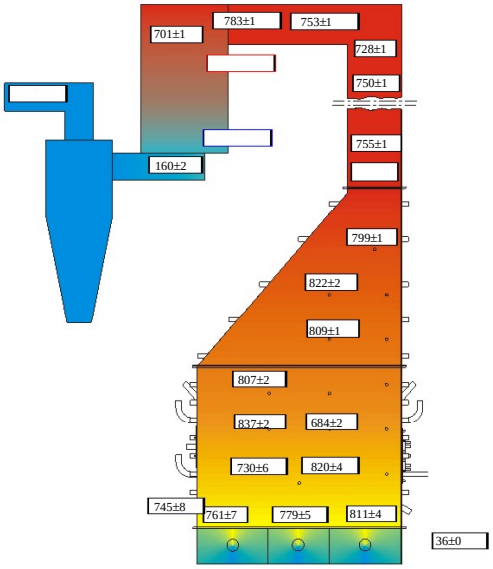
Primärluft	[m^3_n/h]	397±1
Sekundärluft	[m^3_n/h]	222±1
Total	[m^3_n/h]	619±1
Rökgasrecirk.	[m^3_n/h]	100
O_2	[%]	3.88±0.06
CO	[ppm]	30±5
NO	[ppm]	85±1
NO 6% O_2	[ppm]	74
Beräknat		
Pellets	[kg/h]	113
Rötslam	[kg/h]	0
Tillförd effekt	[kW]	552
Bildad rökgas	[m^3_n/h]	696
Adiabatisk temperatur	[°C]	1796

Figur 24. Medelvärden för referensfall med bara träpellets. 95% konfidensnivå.
Average values for the reference case when burning pure wood pellets.



Primärluft	[m^3_n/h]	398±1
Sekundärluft	[m^3_n/h]	223±1
Total	[m^3_n/h]	621±1
Rökgasrecirk.	[m^3_n/h]	100
O_2	[%]	3.87±0.46
CO	[ppm]	25±1
NO	[ppm]	172±6
NO 6% O_2	[ppm]	151
Beräknat		
Pellets	[kg/h]	103
Rötslam	[kg/h]	108
Tillförd effekt	[kW]	490
Bildad rökgas	[m^3_n/h]	823
Adiabatisk temperatur	[°C]	1349

Figur 25. Temperatur, luftflöde och gassammansättning under försöksperiod med pellets och inblandat slam som bränsle (Slam 1). 95% konfidensnivå.
Temperature, combustion air supply and flue gas composition when cofiring pelletised wood and sludge 1. 95% confidence.



Primärluft	[m^3_n/h]	398±1
Sekundärluft	[m^3_n/h]	223±1
Total	[m^3_n/h]	621±1
Rökgasrecirk.	[m^3_n/h]	100
O_2	[%]	4.58±0.24
CO	[ppm]	26±1
NO	[ppm]	183±6
NO 6% O_2	[ppm]	167
Beräknat		
Pellets	[kg/h]	97
Rötslam	[kg/h]	119
Tillförd effekt	[kW]	460
Bildad rökgas	[m^3_n/h]	821
Adiabatisk temperatur	[°C]	1267

Figur 26. Temperatur, luftflöde och gassammansättning under försöksperiod med Pellets och inblandat slam som bränsle (Slam 2). 95% konfidensnivå.
Temperature, combustion air supply and flue gas composition when cofiring pelletised wood and sludge 2. 95% confidence.

Vid en inblandning av ca 50% slam och konstant primärzonsstökiometri minskade temperaturen i bädden med ca 100°C ned till ca 760°C-810°C. Den lägsta temperaturen återfanns i detta fall nära eldstadens bakvägg, i anslutning till doseringen av rötslammet.

Mätningarna 2 meter ovanför botten visade fortfarande på ett relativt jämt luftöverskott (mätpunkt närmast bakvägg troligen relaterad till inläckage) över hela tvärsnittet. Det bör påpekas att syrehalten i skorsten under dessa mätningar varierade mellan 2.4 och 3.1%, med 2.7% i medelhalt. Detta förklarar varför uppmätt syre är lägre än i referensfallet.

Den uppmätta CO-profilen är också likartad den i referensfallet. Detta är inte förvånande då större delen av förbränningen fortfarande är relaterad till att elda träpellets, vilka sprids på samma sätt och tillförs i samma mängd. Förbränning sker egentligen av ca 95 kg torra pellets tillsammans med 15 kg torrt rötslam (ca 9 kg brännbart) till vilket ca 100 kg vatten tillförts.

Rötslammets flyktavgång är tämligen lokal, vilket återspeglas att en kraftigt förhöjd koncentration av NO_x kan ses i området kring doseringen. Samtidigt är koncentration högre över hela tvärsnittet vilket indikerar att bränslet delvis hinner spridas under flyktavgången.

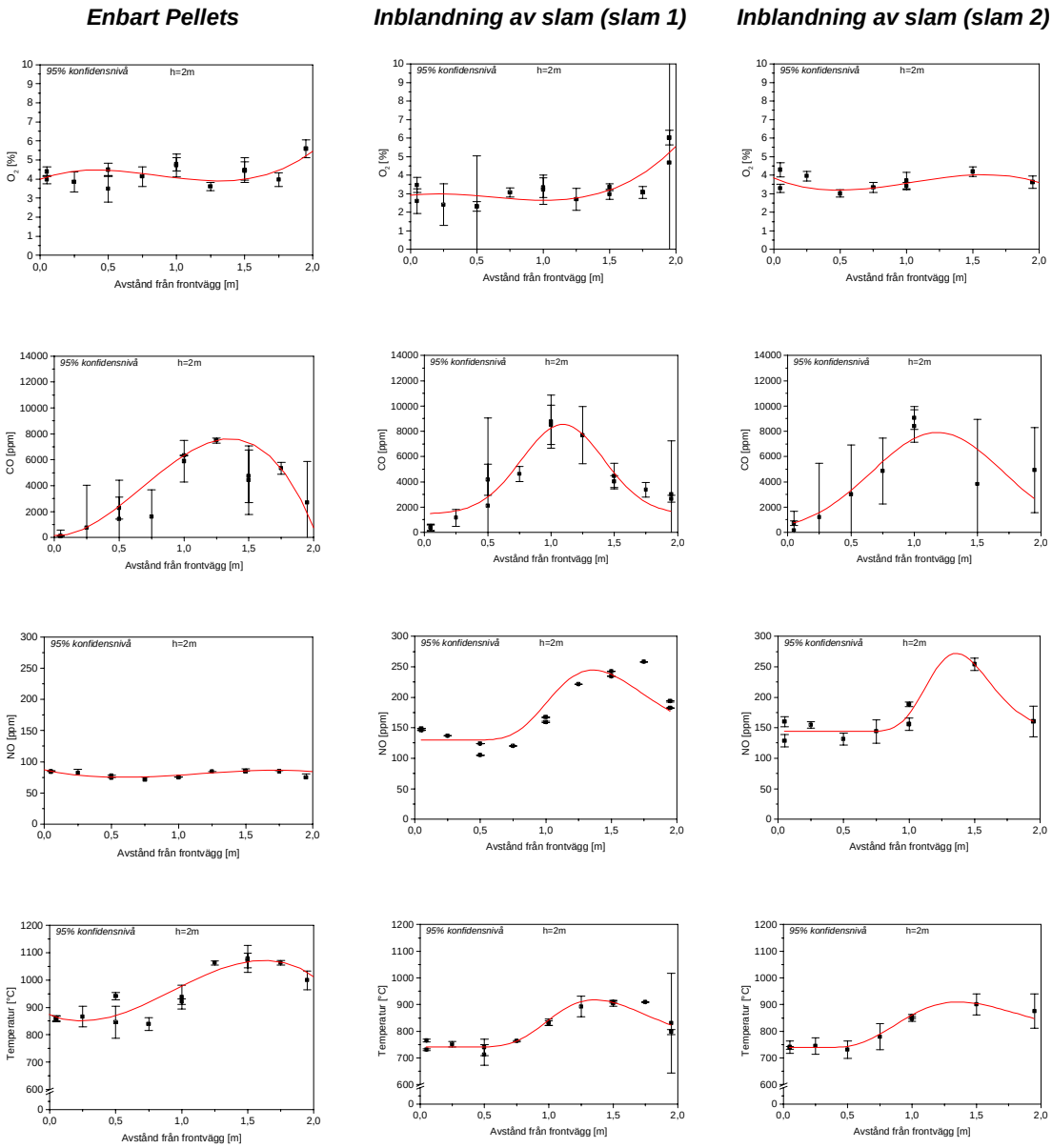
Temperaturen ovanför bädden är generellt lägre än i referensfallet. Minskningen är högre närmare bakväggen (ca 200°C) än vid frontväggen (ca 125°) vilket förklaras av att en betydande del av vattnet förångas i närheten av var rötslammet doseras.

Vid 4.5 meters nivå är temperaturen ca 866°C vilket är ca 125°C lägre än i referensfallet. Gasen är i det närmaste helt utbränd vid 4.5 meters nivå. Skillnaden mot referensfallet tillskrivs att luftöverskottet under mätperioden var högre. Temperaturen sjunker sedan till ca 800°C vid 7 meters nivå.

Vid 4.5 meters nivå är uppmättes NO till ca 182 ppm normaliserat till 6% O_2. Mellan 4.5 m och 7.0 m kan ingen signifikant minskning av NO ses. Jämfört med uppmätta värden i skorsten kan dock en ca 5% reduktion beräknas. Skillnaden mellan de båda mätpunkterna beror antagligen på att även luftöverskottet varierat.

Prov för analys av lustgas med hjälp av gaskromatograf togs. Inga detekterbara halter kunde mätas, dvs halten N_2O var mindre än 0.5 ppm.

Prov för halt ammoniak i rökgaserna togs med våtkemisk metod. Halten bestämdes till 4.3 mg/m^3 motsvarande ca 6 ppm. Halten är förvånande hög med tanke på gasen i det närmaste är helt utbränd. Under dessa förutsättningarna förväntas all ammoniak ha oxiderats till NO eller reducerats till N_2. Möjligen kan det förklaras av stråkbildning, men detta borde i sådana fall också ha återspeglats i halten oförbrända gaser.



SR_1 = 0.79; λ = 1.23 SR_1 = 0.79; λ = 1.23 SR_1 = 0.82; λ = 1.28

Figur 27. Mätningar av lokal gassammansättning och temperatur 2 meter ovanför botten av eldstad. *Measured local gas composition and temperature 2 m above furnace bottom.*

Tabell 20. Lokal temperatur (sugpyrometer) och gassammansättning x och y meter ovanför botten av eldstad. 95% konfidensnivå.
Measured local temperature and gas composition x and y m above furnace bottom. 95% confidence.

Försök	Höjd [m]	O_2 skorsten [%]	Temperatur [^oC]	O_2 [%]	CO_2 [%]	CO [ppm]	NO [ppm]	NO_2 [ppm]
Referens	4.5	3.7+0.5	994+6	3.77+0.33	16.71+0.36	440+660	84+4	11+0
Referens	7	4.1+0.4	845+6	4.44+0.36	16.05+0.42	23+6	84+1	12+0
Slam 1	4.5	5.0+0.4	866+18	4.59+0.38	15.90+0.33	36+6	199+11	18+0
Slam 1	7	5.0+0.4	802+8	4.77+0.38	15.67+0.35	21+2	193+2	23+1

Botten- och flygaska
Någon tendens till bäddsintring kunde inte ses under provperioden. Olika materialprover togs som sedan studerades och fotograferades i mikroskop. Proverna togs ifrån:

- Bäddmaterial
- Avskiljt material i U-balkar
- Avskiljt material i cyklon
- Avskiljt material i textilfilter.

Fotografier på ett representativt urval redovisas i Figur 28.

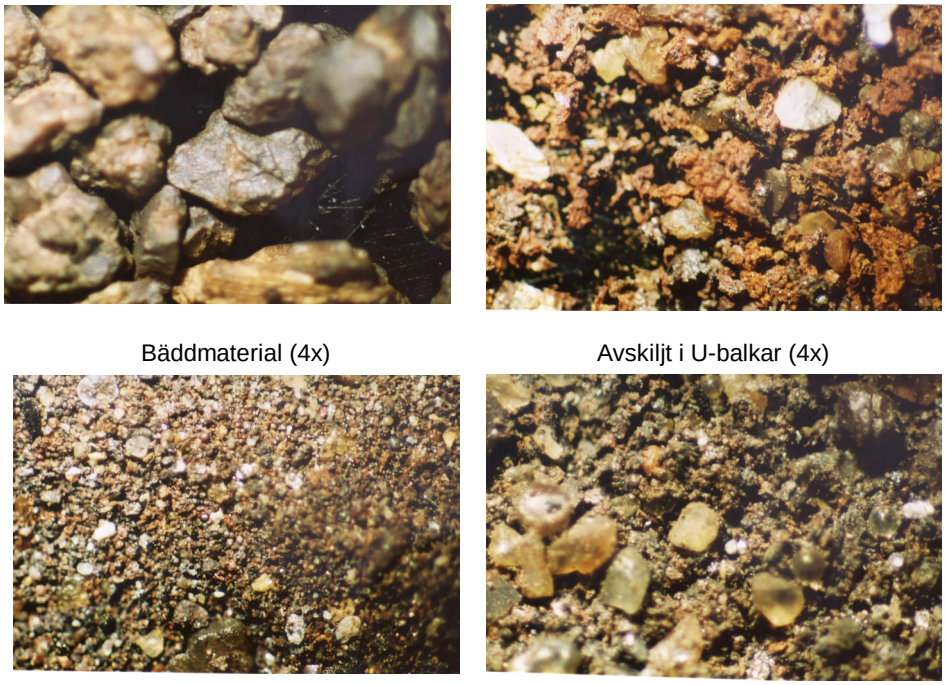
Under hela provperioden användes 500 kg Olivin 55 som bäddmaterial samtidigt som ca 90 kg aska ifrån rötslam och 42 kg aska ifrån träpellets tillfördes.

Bäddmaterialet hade fått en svagt rostartad färg. I övrigt var partiklarna opåverkade. Ingen direkt tendens till att agglomerat skapat kunde ses, och inte heller att något fastnat eller reagerat med enskilda korn. Något enstaka fall av att partiklar vidhäftat på askskelett, sannolikt från rötslammet, kunde konstateras. Antalet var dock så få att de inte kan påverka bäddens egenskaper på något signifikant sätt. Differenstrycket över bädden ökade med ca 300 Pa vilket motsvarar att ca bäddvikten ökade med ca 20 kg under provperioden. Eftersom bäddmaterialet hela tiden successivt slits och transporteras bort innebär detta att mängden ackumulerad aska måste varit större än detta. Askhalten i bädden måste därmed ha varit större än 4%.

Det avskilda materialet från U-balkarna kunde visuellt bedömas innehålla stora mängder askpartiklar. Dessa var kraftigt rostfärgade. U-balkarna har en god avskiljningsgrad för större partiklar, men dålig för små. Ungefär 30 kg material tappades av.

Det avskilda materialet från cyklonen hade också en rostlik färg. Partikelfraktionen avskiljt här var av betydligt mindre kornstorlek än ifrån U-balkarna. Även här tycks subjektivt andelen askpartiklar vara dominerade, karakteriserade av en delvis porös struktur och delvis sintrad struktur. Enstaka genomskinliga stelnade droppar kunde också identifieras. Ungefär 60 kg material avtappades.

Även materialet avskiljt ifrån textilfiltret hade en utpräglad rostfärg. Enstaka större korn av troligen olivinsand återfanns med ett flertal mycket små partiklar. De senare hade en klar sintrad karaktär, men förekom företrädesvis som enskilda korn. Mindre genomskinliga stelnade droppar kunde också ses. Mängden avskiljt material vägdes aldrig, med utgjorde en fylld skottkärra. En massbalans ger att massan måste ha varit ca 22 kg, vilket kan vara rimligt.



Figur 28. Urval av materialprover vid sameldning pellets och rötslam ifrån bädd, U-balksavskiljare, cyklon och filter.
Selected samples of material collected in bed, in U-beam separator, cyclone and filter when cofiring wood pellets and sewage sludge.

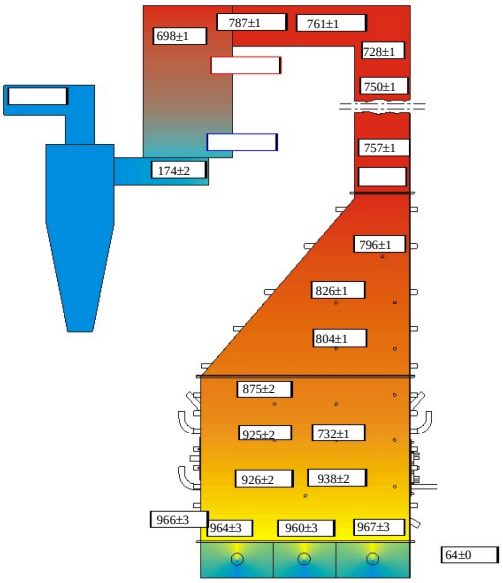
8.2.2 Prov med tillsats av ammoniak

Försöken avslutades med att studera möjligheten att minska NO_x-utsläppet genom att tillföra ammoniak vid lämplig plats, SNCR (Selective None Catalytic Reduction).

Vid dessa försök användes förvärmd förbränningsluft, ca 70°C. En mindre mängd rötslam än tidigare tillfördes. Fukthalten var 86% och flödet uppmättes i slutet av försöksperioden till 30 kg/h. I Figur 29 redovisas medelvärden för hela driftperioden.

Försök med att tillföra 2.45 eller 4.9 kg 25% lösning ammoniak utfördes. I ett försök tillfördes samtidigt en hög dosering av väteperoxid. En mindre dosering omöjliggjordes av att vätskan började koka i sonden. Av denna anledning blev den stökiometriska kvoten tillförd ammoniak i förhållande till mängden kväveoxid, $\frac{NH_3}{NO}$, högre än vad som normalt är brukligt. Detta fick återverkningar i att mängden oreagerad ammoniak i rökgaserna, NH_3-slip, blev allt för hög. I Tabell 21 redovisas resultaten. Som framgår har doseringen av ammoniak varit orimligt hög. Brukligt är att dosera NH_3/NO i storleksordningen 2. Här har kvoten varit mellan 9 och 18. Oberoende av doseringen uppnåddes inte lägre NO än ca 84 ppm normaliserat till 6% O_2. Detta motsvara ungefär 62 mg_{NO2}/MJ. Antagligen sätts gränsen av jämviktshalten i rökgaserna. Jämviktshalten kombinerat med den mycket höga doseringen av ammoniak gör det inte förvånande att en så hög NH_3-slip erhålls. Den tillförda ammoniaken bildar NH_2-radikaler som rekombineras till endera ammoniak eller hydrazin (N_2H_4). Båda föreningarna analyseras som ammoniak i den våtkemiska metoden. Mängden helt oreagerad ammoniak som passerar torde i detta fall vara mycket liten.

Vid en mera normal doseringen bör det vara möjligt att åstadkomma god NO_x-reducering utan allt för hög NH_3-slip. Begränsande för effektiviteten är vid vilken temperatur som ammoniaken tillförs (temperaturfönster), uppehållstid och jämviktshalt.



Primärluft	[m^3_n/h]	418±0
Sekundärluft	[m^3_n/h]	234±0
Total	[m^3_n/h]	652±1
O_2	[%]	5.32±0.20
CO	[ppm]	42±3
Beräknat		
Pellets	[kg/h]	105
Rötslam	[kg/h]	30
Tillförd effekt	[kW]	510
Bildad rökgas	[m^3_n/h]	753
Bildad rökgas	[m^3_n/h torr gas]	634
Adiabatisk temperatur	[°C]	1518

Figur 29. Temperatur, luftflöde och gassammansättning under försöksperiod med Pellets och inblandat slam som bränsle samt tillsats av NH_3 och H_2O_2. 95% konfidensnivå.
Temperature, combustion air supply and flue gas composition when cofiring pelletised wood and sludg. NH_3 och H_2O_2 was added to the combustor. 95% confidence.

Tabell 21. Medelvärden för olika perioder då ammoniak satts till rökgaserna.
Average values for periods when ammonia was supplied to flue gases.

Doserad NH_3	$\frac{NH_3}{NO}$	O_2	CO_2	CO	SO_2	NO	N_2O	NH_3	NO normaliserad till 6% O_2
[l/h]	[l-]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]			[ppm]
2,45	9:1	5,63	14,44	59	45	86	2,6	109	88
4,9	18:1	5,67	14,28	61	53	82		695	84
0	0	5,26	14,78	16	54	127		-	133

9 Diskussion

9.1 RT-flis

Målsättningen med denna del av arbetet har varit att identifiera tänkbara föreningar i RT-flis som kan tänkas orsaka problem med bäddsintringar, samt att belysa när i sådana fall de kan uppkomma.

Fyra föreningar (Al, Ba, Pb, Zn) som finns i förhöjda halter jämfört med vanligt träbränsle identifierades. Aluminium har troligen sitt ursprung ifrån konstruktionsdelar som beslag och fönsterramar. Bly kan till viss del härstamma ifrån gamla höljen till elledningar etc., men har troligen precis som barium och zink sitt ursprung ifrån gamla sorters målarfärger.

Förbränningsförsöken som utförts med träpellets och relevant tillsats av alla dessa ämnen samtidigt visade på risken för bäddsintring. Vid 950°C bäddtemperatur avbröts försöken med bara träpellets efter 20 timmar utan att någon tendens till partikelagglomerat i bäddmaterialet kunde hittas. Då en blandning av alla fyra föroreningarna tillsattes avbröts försöket efter ca 4 timmar på grund av att bädden hade defluidiserat. Detta orsakades av att partikelaggregat, hoplimmade av bryggor, på 2-4 sandkorn hade bildats.

Aluminium

Modellförsöket med tillsats av enbart aluminiummetall (Al, som granulat) visade att aluminium troligen inte kan vara orsaken till den bäddsintring som observerats i första modellförsöket. Aluminiummetall bildar visserligen en metallsmälta i systemet, men denna är troligen för lättflytande vid 950°C för att kunna utgöra ett klibbigt lim mellan bäddsandpartiklar. Mycket av det tillförda aluminiumet återfanns i flygaskan. Efter att försöket avbrutits och bädden kylts kunde en del av aluminiumet återfinnas som stelnad metall, fläckvis på sandkorn. Ingen antändning av aluminium misstänks. Troligen hämmas detta av att bildad aluminiumoxid utgör ett passiviserande skikt, vilket hindrar en djupare oxidation.

Möjligen skull aluminiumsmälta kunna utgöra en risk om bäddtemperaturen av någon anledning sänks kraftigt. Är temperaturen nära aluminiumets smälttemperatur kan det misstänkas att smältans viskositet är så kraftig att den skulle kunna binda samman sandkornen till agglomerat. Eftersom viskositeten avtar med stigande temperatur utgör detta inte något problem vid normal bäddtemperatur.

Slutligen utgör smält aluminium ett problem om det exponeras för kalla ytor, där det i sådana fall stelnar. Det kan därmed utgör ett problem med påslag i eldstaden, men också att det kan sätta igen t.ex. primärluftdysor. Om så sker kan det indirekt orsaka bäddsintring ifall luftförsörjningen till delar av bädden blir kraftigt hämmad.

Bly

Modellförsök med dosering av bly i kemiskt bunden form (karbonat eller acetat) visar att bly kan vara en av orsakerna bakom bildningen av agglomerat av bäddsand, och identifieras därför som ett riskämne.

Agglomeratsbildningen beror sannolikt på ett förglasningsangrepp, en ytreaktion mellan bly och den kiselsyra som utgör huvudbeståndsdelen i bäddsanden. Blykarbonat och blyacetat sönderdelas i förbränningszonen under bildning av blyoxid, vilken kan reagera med SiO_2 under bildning av blysilikater (jfr. Figur 8). Dessa är välkända och har smältpunkter under 740°C, d.v.s. mycket lägre än bäddtemperaturen. Bildningen av en smälta på sandpartiklarna är därmed oundviklig, om inte blyet snabbt avlägsnas ur bädden i gasform, innan det hunnit reagera med sanden. Bildningen av blysilikat används kommersiellt vid framställning av blysilikatglas. En oavsiktlig framställning av sådant glas observeras här.

Det finns en förhoppning att blysilikatbildningen kan undvikas.

Jämviktsberäkningarna visar att det kan finnas två metoder för att kunna kringgå bildning av blysilikat. Båda metoderna utnyttjar möjligheten att kunna transportera bort bly från bädden.

Under reducerande förhållanden omvandlas tillfört bly till metall som har ett högt ångtryck vid rådande temperaturer (se Tabell 6). Det kan därmed destilleras bort ifrån bädden utan att ha hunnit reagera med bäddmaterialet. Slutförbränning vid oxiderande förhållanden sker sedan ovanför bädden.

Vid hög koncentration av klor, genom sameldning eller via tillsats, omvandlas stora delar av blyet till lättflyktig blyklorid, som också kan destilleras bort ifrån bädden utan att hinna reagera med denna.

Båda möjligheterna lider dock av samma nackdelar. Det bly som destilleras bort kommer med stor sannolikhet att ge upphov till påslag av lågsmältande blyrika föreningar längre nedströms i rökgaskanalen. Detta är överhuvudtaget symptomatiskt för bäddsintring/påslag problematiken.

Zink

Jämviktsberäkningarna visar att vid oxiderande förhållanden föreligger i huvudsak zink i stabil fast form som ZnO upp till ca 1300°C. En viss andel ZnO föreligger dock även i smält fas över ca 700°C. Vid reducerande förhållanden däremot blir andelen metallisk Zn i gasfas påtaglig vid temperaturer över ca 700°C, för att helt dominera över ca 1100°C (se Figur 4).

Med detta som bakgrund förväntas egentligen problem främst under reducerande förhållanden eller vid övergång ifrån oxiderande till reducerande förhållanden. Möjligen kan andelen smält ZnO vid oxiderande förhållanden bli problematisk vid högre temperaturer.

Vid reducerande förhållanden drivs zink av i gasfas (jämvikt), men måste passera genom en smält fas. Om bädden hela tiden hålls under reducerande förhållanden blir antagligen andelen smälta låg eftersom zink hela tiden drivs av. Om bädden däremot under en längre tid varit under oxiderande förhållanden har en stor mängd fast ZnO ackumulerats. Vid omslag till reducerande förhållanden kan då andel smälta bli mycket hög innan Zn hunnit drivits av i gasfas. Under sådana förhållanden är förutsättningarna för bäddagglomerering som värst.

De utförda försöken med hög dosering av zink stöder resultaten ifrån jämviktsberäkningarna. Under oxiderande förhållanden kunde inga problem identifieras. Däremot erhölls snabb en fullständig defluidisering då bädden efter längre tids drift under oxiderande förhållanden växlades till reducerande förhållanden. Visuellt konstaterades en sannolik bryggbildning av metallisk zinksmälta. När villkoren plötsligt ändrades kan en snabb reducering av delar av zinkoxid eller andra kemiskt bundna lagringsformer till metalliskt zink ha skett. Det är sannolikt att förångningen av denna zinkmetall och avdrivningen till gasfasen halkat efter, och att zinksmälta tillfälligt ackumulerades i bädden och snabbt orsakade defluidiseringen. Detta avspeglas inte i jämviktsberäkningarna, eftersom en sådan utveckling i så fall varit ett kortvarigt dynamiskt förlopp långt utanför ett jämviktsläge. Några försök under enbart reducerande förhållanden utfördes tyvärr inte.

Slutligen bör jämviktsberäkningarna kommenteras ytterligare. Något förvånande beräknas fast ZnO som stabil förening vid låg temperatur och reducerande förhållanden. Detta kan vid en första anblick verka förvånande. Det bör dock hållas i minnet att beräkningen avser jämvikt, dvs tillståndet efter oändlig tid. Under sådana förutsättningar, vid låg temperatur, beräknas såväl ett högt utbyte av CO_2 som ZnO. Förklaringen är att CO_2 kan verka som oxidationsmedel för Zn. I praktiken blir kinetiken, dvs reaktionshastighen, mycket begränsande för denna oxidation. Det innebär att det troliga scenariot är att större delen av tillförd metallisk zink stannar kvar som detta under uppvärmningsförloppet. Med andra ord bildas Zn-smälta som sedan drivs av i gasfas. Under oxiderande förhållanden finns syre tillgängligt för att direkt reagera med Zn, vilket är en betydligt snabbare reaktion. Andelen Zn-smälta kan därför förväntas vara betydligt mindre under sådana förhållanden. Sammanfattningsvis kan därför den dominerande kondenserade formen av zink förväntas vara metallisk zink under reducerande förhållanden medan zinkoxid förväntas dominera vid oxiderande förhållanden.

Bariumsulfat

Jämviktsberäkningar med barium visar inte på några risker för smälta vid aktuella temperaturer. Med detta som bakgrund avskrevs bariumföreningar som risk och några experiment i FB-riggen utfördes inte.

Sammanfattning
Två av de föroreningar som kan förekomma i RT-flis i stora mängder, bly (Pb) och zink (Zn), kan var för sig ge upphov till driftstörningar i form av aggregatbildning och defluidisering vid FB-eldning. Båda kan även ge upphov till bildning av beläggningar i rökgasreningssystemet.

Med bly är risken att det reagerar med bäddmaterialet, eller kisel i askan, till blysilikat, d.v.s. ett förglasningsangrepp. Smältpunkten för blysilikat är lägre än normala bäddtemperaturer. Viskositeten för smältan är tillräcklig för att hålla samman partikelaggregat.

Med zink är det troliga orsaken till att agglomerat av bäddmaterial bildas smälta av metallisk zink. Under oxiderande förhållanden är problemet troligen litet. Större delen av zink finns i fast form, även om en mindre del smälta av ZnO kan förekomma. Under reducerande förhållanden förväntas zink drivas av i gasfas. Sannolikheten för problem blir störst vid övergång från längre tids drift under oxiderande förhållanden till reducerande förhållanden. Förloppet blir då kinetiskt begränsat och andelen smält zink kan momentant bli mycket hög.

Klor och svavel har hög affinitet till framförallt bly, men även zink. De föreningar som bildas är lättflyktiga och driver av metallerna ifrån bädden. På så vis blir risken för bäddagglomerering mindre ju mera svavel och klor bränslet innehåller. Det bör dock påpekas att detta bara flyttar problemet nedströms i pannan. Riskerna för påslag ökar i motsvarande grad.

Aluminium utgör inget problem för bäddagglomerering. En betydande del förväntas dock föreligga i smälta. Problem kan uppstå om denna stelnar emot kallare ytor som t.ex. luftdysor. I värsta fall kan dessa bli igensatta. Sintring kan då i värsta fall uppstå indirekt på grund av att lufttillförseln lokalt blir allt för låg.

9.2 Rötslam

Risk för sintring och påslag
För rötslam var målsättningen att belysa möjligheten till sameldning av med energirikare bränslen, både termodynamiska gränser och driftbegränsningar orsakade av eventuell bädd-sintring.

En första analys av risk för sintring av blandaskan utfördes med hjälp av de nyckeltal som tidigare tagits fram för biobränslen (se avsnitt 6.4). Dessa beräkningar indikerar att risken för asksintring är mycket liten. Risken minskar till och med ju mera rötslam som blandas in. Nyckeltalen är som sagt framtagna för biobränslen och inkluderar därför främst grundämnen relevanta för detta bränsle. I rötslammet tillkommer andra föreningar. Därvid har t.ex. den höga järnandelen (främst som $FePO_4$) i bränsleaskan varit en osäkerhetsfaktor eftersom det varit oklart hur denna skulle påverka askans inre smältbeteende.

För att utröna detta utfördes försök i 10kW FB. Två bäddmaterial utprovades, sand (Baskarp) och kalk. Som huvudbränsle användes samma träpellets som i försöken med modellering av RT-flis. En bäddtemperatur på 950°C önskades men kunde inte uppnås vid högre inblandning av rötslam. Rötslammet lufttorkades till 60% fukthalt och vid 50% inblandning kunde 850°C bäddtemperatur etableras.

Under dessa förhållanden kunde ingen bäddsintring observeras. En stor del av den tillförda askan ackumulerades dock i bädden, mest beroende på att askpartiklar i stor utsträckning bildades stora nog att inte transporteras bort,. Dessa hade en porös sinterartad struktur. Vid försöken med kalk var andelen bottenaska mindre, beroende på att mindre ”sintrade” askpartiklar återfanns i bädden. Orsaken till detta tillskrivs med största sannolikhet att fluidiseringen varit mera intensiv och att dessa askpartiklar till större utsträckning därför slagits sönder.

Vid de försök som utfördes i den större 500 kW FB-riggen var också andelen ”sintrade” askpartiklar lägre samtidigt som mindre andel bottenaska uppskattades.

Inga påslag kunde heller observeras då kyld provring exponerades för varma rökgaser. Sammantaget kan det därför konstateras att sameldning av rötslam inte förväntas skapa problem med varken bäddsintring eller påslag. Detta stämmer också väl med andras erfarenheter rapporterade i litteraturen.

Fosfat

Parallella försök med bäddsand eller kalk som alternativa bäddmaterial har varit påkallade för att jämföra eventuella sintringstendenser, men även för att undersöka den eventuella, men mindre sannolika, möjligheten att överföra fosfat från stabil järnfosfat till mera lättlösliga Ca-P föreningar. Risken för bäddsintring kan dock avskrivas.

Kemiska analyser av både bottenbädden och av flygaska genomfördes efter försök med båda bäddmaterialen. Analysen omfattade kemisk analys (kvantitativ) och analys med röntgendiffraktion. Den senare detekterar och identifierar närvaro av kristallina ämnen. Resultaten är halvkvantitativa, men icke-kristallina (”röntgenamorfa”) material kan ej detekteras med denna metod.

Några slutsatser kan dras. Den kanske enskilt viktigaste är att järn och fosfat är och förblir hårt kopplade till varandra. Detta talar för en inbindning i askan som det mycket stabila järnfosfat, $FePO_4$. Denna inbindning är sannolikt den dominerande redan i bränslet, eftersom järntillsatsen till avloppsvattnet i reningsverket just avser en utfällning av fosfatandelen som järnfosfat.

Något järnfosfat i kristallin form kunde dock inte påvisas med röntgenundersökningarna. Sannolikt är det så att järnfosfatet bildas i ”röntgenamorf” (statistiskt ordnad) form eftersom fällningen där järnfosfatbildningen sker är snabb. Vid snabba fällningsreaktioner erhålls de utfällda ämnena ofta i röntgenamorfa former, som dessutom är starkt förorenade av ”medfällningar”. I tekniska sammanhang spelar detta ingen roll, eftersom ett kristallint material här ej är av principiellt värde.

Däremot kunde hematit (Fe_2O_3) påvisas i tydliga mängder, och det är sannolikt denna hematit som gav askorna deras roströda färg. Sannolikt tillkom den som en medfällning vid fällning av järnfosfat och gjorde att järnfosfatet färgades rött. Rent järnfosfat är nämligen nästan färglöst, endast svagt gulaktigt. Dessutom har det kunnat fastslås för båda bäddmaterialen att hematit förekommer i större mängd i de flygaskan än i bottenbädden. Samma sak följer också av de kemiska analyserna av dessa olika askfraktionerna.

En annan tolkning skulle vara att järn kanske inte alls föll ut tillsammans med fosfat utan enbart som hematit. Men mot denna hypotes finns ett antal invändningar:

- Dels återfinns fosfat inte heller i någon annan (alternativ) kristallin bindningsform, trots att kemiska analyser påvisar signifikanta halter av både Fe och PO4 i ett blandförhållande i närheten av det stökiometriskt förutsägbara.
- Dels är det orimligt att tänka sig att den gynnade bindningsformen av järn(III) och fosfat i en och samma lösning, nämligen järnfosfat FePO4, inte skulle bildas, trots att detta var själva avsikten med järntillsatsen.
- Dels är det inte alls osannolikt att den snabba tillsatsen av järnreagens och den därav följande snabba utfällningen av järnfosfat verkligen leder till en röntgenamorf fällning istället för en mikrokristallin.

Analyserna av följdprodukterna från förbränningen (askfraktionerna) antyder även att den mest sannolika lagringsform av järn ($FePO_4$), som här ej kunnat påvisas, är ganska okänslig för den kemiska miljö som den utsätts för. Enbart svaga spår på en omvandling av järnfosfat i närvaro

av ett stort överskott kalcit och bränd kalk (CaO) kan skönjas, och även dessa varit mycket otydliga och tveksamma.

Därmed kan antas att bindningen mellan järn och fosfat i den dominerande lagringsformen för båda reaktionspartner ej angrips nämnvärt vid förbränning av rötslam tillsammans med träpellets, vare sig denna blandeldning sker med Baskarpsand eller kalk som bäddmaterial. Detta har konsekvenser för askfraktionerna och tillgängligheten av den fosfatandel som finns lagrad i dem. En fosfatåtervinning, som i och för sig vore önskvärd, är knappast möjlig med enkla kemiska medel. I synnerhet tar inte själva förbränningssteget hand om detta, även när man använder ett så reaktivt bäddmaterial som kalk.

Förbränningsbild och emissioner

Rötslammets förhållandevis höga innehåll av kväve gör att utsläppen av kväveoxider, NO_x, drastiskt ökar då det blandas in med normalt träbränsle. Ökningen stor i proportion till hur mycket mera bränslekväve som tillförs. Används kalk som bäddmaterial ökar NO_x-emissionen ytterligare. Detta faktum är känt sedan tidigare och tillskrivs endera katalyserande effekter eller att radikalbalansen på något sätt påverkas.

Bildningen av NO är en snabb process medan reaktionshastigheten emot jämviktshalten är långsam. Detta förklara varför utbytet av NO_x blir större då mera bränslekväve tillförs trots att jämviktshalten är oförändrad. Vid försöken i 500 kW FB framgår en tydlig ökning av NO i området ovanför matningen av rötslammet.

Ett sätt att öka reaktionshastigheten emot jämvikt är att tillföra ammoniak, s.k. SNCR. De försök som utfördes i 500 kW FB med tillsats av ammoniak skedde olyckligtvis vid en kraftig överdosering, resulterande i orimlig NH_3-slip, men visar ändå tydligt på möjligheten att ändå erhålla rimlig NO_x-emission vid sameldning med rötslam.

Rötslammet innehåller också en betydande del svavel vilket medför att utsläppen svaveldioxid, SO_2, ökar. Vid försöken i 10 kW FB kunde det konstateras att ca 60-80% av tillfört svavel bildade SO_2. Resterande mängd binds till askan, troligen mest som $CaSO_4$. Tillförs kalk tillsammans med bränslet kan större delen av bildat svavel bindas som $CaSO_4$. Normalt dosering är ett Ca/S-förhållande på 2.

En inblandning av rötslam gör det svårare att bränna ut rökgaserna. I 10 kW FB kunde förhöjda halter av både CO och kolväten observeras. Problemet får dock bara genomslag om kombinationen av uppehållstid och temperatur blir allt för låg. Vid en mindre inbladning får det inget genomslag. Försöken i 500 kW FB visade ingen signifikant ökning i utsläppen av oförbränt.

De termodynamiska beräkningarna visar på att ca 20% inblandning av mekaniskt avvattnat slam bör vara en lämplig övre gräns. Försöken i 500 kW FB visar på att det är möjligt att blanda betydligt mera utan att detta påverka förbränningsbilden allt för dramatiskt. Vid tillsatts av rötslam avgår vattenånga först. Detta medför en lokal temperatursänkning. Efterkommande pyrolys av rötslammet tycks fortskrida under tillräckligt lång tid för att bränslet samtidigt ska hinna spridas i betydande omfattning. Ingen tydlig förändring i koncentrationsprofilen för CO kunde egentligen observeras i 500 kW FB. Delvis beror detta på att tillskottet av brännbart ändå blir underordnat huvudbränslet. Viktförhållandet torrsubstans vid försöken var ca 100/15. Ökar andelen rötslam, och pannan är större, måste antagligen hänsyn tas till stråkbildning. Ett mått på inom hur stort område som rötslammets pyrolysgaser avges fås om man tittar på uppmätt koncentrationsprofil för NO. En risk för stråkbildning föreligger alltså, vilket bör tas hänsyn till vid val av doserpunkter (antal och lokalisering).

9.3 Tillämpning

Den årliga produktionen rötslam är ca 200 000 ton torrsubstans. Av detta rötas ca 70% till vilket ca 1/3 uppfyller villkoren för att kunna användas som gödning. Resterande mängd, d.v.s. ca 93 000 ton torrsubstans, utgör alltså ett deponiproblem och kan bli föremål för t.ex. sameldning i värmeverk.

Om vi utgår ifrån att slammet är mekaniskt avvattnat (80% fukt) och jämt fördelat över hela Sverige innebär detta en potential för att samelda ca 5800 ton per 100000 invånare och år. Om vi vidare utgår ifrån maximalt 20% inblandning får vi att det behövs en utbyggd effekt om ca 160 GWh per 100 000 invånare för att klara av att hantera mängderna. Detta kan tyckas vara hanterbart i många större kommuner (förutsatt att annan teknik än enbart FB är möjlig) men man bör hålla i minnet att utrymmet konkurrerar med andra avfallsbränslen.

Flygaskan kommer säkert inte heller att kunna friklassas (i förekommande fall borde rötslammet istället användas direkt som gödning). Därvidlag är det mest intressant att samelda med andra avfallsbränslen, som t.ex. RT-flis.

Baserat på de undersökningar som nu utförts kan ingen tillkommande risk med en sameldning rötslam/RT-flis ses. De problem som lyfts fram för varje enskilt bränsleslag kvarstår dock. Med RT-flis kan en förstärkt risk för sintring och påslagsbildning förekommande beroende på innehållet av bly och zink. Rötslammets relativt höga svavelinnehåll driver problemet mera åt påslag än bäddsintring. Det höga innehållet av kväve i rötslam ger upphov till ökade emissioner av NO_x, om inga sekundära åtgärder vidtas. Det borde dock vara möjligt att erhålla fullt acceptabla NO_x-emissioner om SNCR tillämpas.

10 Slutsatser

Vid eldning av RT-flis jämfört med vanligt träbränsle ökar risken för bäddsintring och påslagsbildning främst på grund av bränslets innehåll av bly och zink. Innehållet av aluminium kan indirekt skapa problem

Bly: Kan vid förhöjda halter ge upphov till blykristallsmältor, främst vid underskott av klor och svavel

Zink: Kan ge problem vid förhöjda halter i askan och vid omslag ifrån oxiderande till reducerande förhållanden i bädden.

Aluminium: Ger troligen inga problem med bäddagglomerering. Möjliga problem är däremot igensättningar av primärluftdysor då smält aluminium stelnar. Detta kan indirekt orsaka defluidisering ifall luftflödet blockeras helt.

Kalium och natrium orsakar naturligtvis också problem med bäddagglomerering och påslag. Dessa problem är dock inte specifika för RT-flis. Med stigande halter av tillfört klor och svavel förskjuts problem från bäddagglomerering mot påslagsbildning.

Fosfaten i rötslammet ligger stabilt bunden som amorft järnfosfat. Vid FB förbränning ändras inte denna bindningsform, oberoende av bäddmaterial, och den återfinns både i botten- och flygaska.

Sameldning med rötslam förväntas inte förorsaka några tillkommande problem med vare sig bäddsintring eller påslagsbildning. Däremot ökar emissionen av NO_x och SO_2 i proportion med bränsleblandningens innehåll av kväve och svavel. Sekundär åtgärder i from av SNCR och tillsats av kalk som additiv kan därför bli aktuella.

Ur förbränningssynpunkt, för att klara villkor för avfallsförbränning och utsläpp av oförbränt, rekommenderas en maximal inblandning av ca 20% mekaniskt avvattnat rötslam (ca 80% fukt).

För att kunna ta hand om hela det förväntade destruktionsbehovet av rötslam kommer en installerad effekt motsvarande ca 160 GWh per 100 000 invånare och år att behövas. Detta är ingen orimligt hög installerad effekt (förutsatt att olika förbränningstekniker kan användas). Utrymmet är dock i konkurrens med andra avfallsbränslen.

Detta, tillsammans med att rötslammets aska antagligen inte kommer att friklassas, gör det intressant att främst samelda rötslam med avfallsbränslen. Vid en sameldning av t.ex. RT-flis och rötslam förväntas inga tillkommande problem än de som identifierats för varje enskilt bränsle. Rötslammets innehåll av svavel driver i viss mån problembilden ifrån bäddagglomerering mot påslagsbildning.

11 Referenser

1 *RVF*
Samförbränning av avfall och rötslam.
Rapport RVF 98:12, 1988.

2 *VA-FORSK*
Slamförbränning.
VA-forsk rapport 99:11, 1999.

3 *Stockholm Vatten*
Provförbränning av avvattnat rötslam.
Birka Energi/Stockholm Vatten AB, rapport nr 31, 1999.

4 *Gustavsson L.*
Värmeforsk Mäthandbok.
Värmeforsk Rapport 580, 1996.

5 *Strömberg B.*
Bestämning av lustgas med gaskromotografi.
TPS report TPS 00/01, 2000.

6 *Zethraeus B, Strömberg B, Rudling L, Malmgren A, Ljungdahl B, Berge N.*
Formation and destruction of N_2O and NO_x during combustion in fluidised bed.
Final report to the Project Emission of Greenhouse gases from coal fired plants, EU-contract JOUF 0047-C (SMA) 1993.

7 *Ljungdahl, B.*
Bränslespridning från fallschakt. Teori och kalla modellförsök.
TPS Branschforskningsprogram för energiverk 1998/99. TPS report 99/24, 1999.

8 *Andersson, A. Tullin, C.*
Förbränning av returflis –kvalitetssäkring och drifterfarenheter.
Värmeforsk, rapport 668, 1999.

9 *ECN, Netherlands Energy Research Foundation.*
Phyllis, database for biomass and waste.
www.ecn.nl/phyllis/

10 *Tullin C., Jermer J.*
Inventering och energiutvinning av träskyddsbehandlat virke i Sverige.
Värmeforsk rapport 653, 1999.

11 *Kommissionen.*
Förslag till rådets direktiv om förbränning av avfall.
Europeiska gemenskapens officiella tidning, 2.12.98, C372/11-26, 1998.

12 **Förslag till rådets direktiv om förbränning av avfall (KOM(98)0558-C4-0668/98-98/0289(SYN)).**
Europeiska gemenskapens officiella tidning, 30.7.1999, C219/249-263, 1999.

13 *Zintl F., Ljungdahl B.*
Sintring i FB och CFB. Prediktiv metodutveckling samt test av additiv och sameldning.
TPS Branschforskningsprogram för energiverk 1998/99, TPS-report TPS-99/23.

14 *Seville J.P.K., Ding Y.L., Stein M.*
Particle motion in bubbling fluidised beds.
Proc III European Conf. on Fluidisation. Toulouse, France 2000.

15 *Arena U. Mastellone M.L.*
The phenomenology of bed defluidoisation during the pyrolysis of food-package plastic waste.
Proc III European Conf. on Fluidisation. Toulouse, France 2000

16 *HSN,*
Calculation of Equilibrium Composition, v. 4.1.
Outokompo Research Oy, Pori, Finland 1974-99.

17 *Skog, E.*
Bränslesimulering ett verktyg för driftoptimering.
Bioenergi, nr 1, 2000.

18 *RVF.*
Samförbränning av avfall och rötslam.
RVF rapport 98:12, ISSN 1103-4092, ISRN RVF-R-98/12-SE, 198.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustrierna behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED STATENS ENERGIMYNDIGHET



VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35