



STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Reduktion av svavelemission genom kalkinjektion i förbränningsanläggningens eldstad - reaktionskinetisk studie

Gunnar Svedberg
Daniel Simonsson

166

**Reduktion av svavelemission genom
kalkinjektion i förbränningsanläggningens
eldstad - reaktionskinetisk studie**

Gunnar Svedberg, KTH

Daniel Simonsson, KTH

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNIK FÖRSKNING
BOX 6405 · 113 82 STOCKHOLM · TEL. 08/ 34 09 80

Okt 1984
ISSN 0348-758X

REDUKTION AV SVAVELEMISSION GENOM KALKINJEKTION I
FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGENS

ELDSTAD -
INLEDANDE REAKTIONSKINETISK STUDIE

mars 1984

Gunnar Svedberg
Inst. för kemisk apparatteknik
KTH, Stockholm

Daniel Simonsson
Inst. för kemisk teknologi
KTH, Stockholm

Arbetet har utförts på uppdrag av
Stiftelsen för värmeteknisk forskning,
Värmeforsk Projekt B64.

REDUKTION AV SVAVELEMISSION GENOM KALKINJEKTION
I FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGENS ELDSTAD —
INLEDANDE REAKTIONSKINETISK STUDIE

SAMMANFATTNING

Injektion av kalksten i eldstaden är en metod för minskning av svavelutsläppen vid framför allt koleldning som röner stort intresse. De väsentligaste faktorerna vid ett sådant förfarande är: typ av kalksten, partikelstolrlek, temperatur, uppehållstid och blandningsförhållanden.

Huvuddelen av i litteraturen presenterade data gäller stora kalkstenspartiklar ($\geq 100 \mu\text{m}$), relativt låga förbränningstemperaturer ($\leq 900^\circ\text{C}$) och långa uppehållstider (minuter och längre). Kunskaperna om de reaktionskinetiska förhållandena är dock fortfarande bristfälliga speciellt när det gäller pulvereldning av kol med mindre partiklar, högre temperaturer och kortare uppehållstider.

Kalcineringsreaktionen är relativt väl känd vid långsam kalcinering av relativt stora partiklar. Förloppen vid snabb kalcinering av fina partiklar är betydligt mindre kända. Litteraturuppgifter visar att 0.1 mm-stora kalkstenspartiklar kan kalcineras på storleksordningen 1 s vid ca 100°C . Motsvarande tid för $10 \mu\text{m}$ -partiklar är av storleksordningen tiondelar av sekunder. Detta kan jämföras med de uppehållstider på storleksordningen 2-3 s som gäller för de pannor som är aktuella.

Sulfateringsreaktionen påverkas kraftigt av att bildat CaSO_4 sätter igen poröppningarna och sänker reaktionshastigheten. En överslagsberäkning visar att tillgänglig uppehållstid i pannan kan vara begränsande för utnyttjandet av kalken. En fullständigare analys kan göras med hjälp av tidigare framtagna modeller och datorprogram.

Det är svårt att dra säkra slutsatser om olika kalkstenars lämplighet för svavelbindning vid kolpulvereldning utgående från existerande data. De unga, porösa svenska kalkstenarna torde generellt sett vara lämpligare än de äldre och tätare.

För att öka kunskaperna om reaktionsförloppen vid inblåsning av kalksten i eldstad föreslås laboratorieexperiment i falltubsugn.

REDUKTION AV SVAVELEMISSION GENOM KALKINJEKTION I
FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGENS ELDSTAD —
INLEDANDE REAKTIONSKINETISK STUDIE

SAMMANFATTNING

Injektion av kalksten i eldstaden är en metod för minskning av svavelutsläppen vid framför allt koleldning som röner stort intresse. De väsentliga faktorerna vid ett sådant förfarande är

- typ av kalksten
- partikelstorlek
- temperatur
- uppehållstid
- blandningsförhållanden

Huvuddelen av i litteraturen presenterade resultat gäller stora kalkstenspartiklar ($\gtrsim 100 \mu\text{m}$), relativt låga förbränningstemperaturer ($\lesssim 900^\circ\text{C}$) och långa uppehållstider (minuter och längre). Kunskaperna om de reaktionskinetiska förhållandena är dock fortfarande bristfälliga.

Vid pulvereldning är förbränningstemperaturen väsentligt högre och uppehållstiderna mycket kortare. Mindre kalkstenspartiklar måste användas för att uppnå avsedda effekter. Temperaturer över ca 1150°C gör dels att sintring av materialet kan riskeras, dels att bildat kalciumsulfat sönderfaller och åter frigör svaveldioxid. Få resultat finns presenterade och väsentligt ökade kunskaper om reaktionsförloppen krävs för att optimala processer skall kunna tas fram.

Kalcineringsreaktionen är relativt väl känd vid långsam kalcinering av relativt stora partiklar. Förloppen vid snabb kalcinering av fina partiklar är betydligt mindre kända. Omlagringen av en ursprungligen bildad finporös struktur av CaO till en grovporösare struktur kan ha stor inverkan på resultatet.

Litteraturuppgifter från såväl fullskaleförsök som laboriemätningar visar att 0.1 mm-stora kalkstenspartiklar kan kalcineras på storleksordningen 1 s vid ca 1000°C. Motsvarande tid för 10 µm-partiklar av storleksordningen: tiondelar av sekunder. Detta kan jämföras med de uppehållstider på storleksordningen 2-3 s som gäller för de pannor som är aktuella.

Sulfateringsreaktionen påverkas kraftigt av att bildat CaSO_4 sätter igen poröppningarna och sänker reaktionshastigheten. En grov analys har gjorts av hur den totala reaktionen påverkas. En överslagsberäkning av erforderliga reaktionstider vid olika temperaturer visar att tillgänglig uppehållstid i pannan kan vara begränsande för utnyttjandet av kalken. En fullständigare analys kan göras med hjälp av tidigare framtagna modeller och dataprogram.

Det är svårt att dra säkra slutsatser om olika kalkstenars lämplighet för svavelbindning vid kolpulvereldning utgående från existerande data. De unga, porösa svenska kalkstenarna torde generellt sett vara lämpligare än de äldre och tätare.

För att öka kunskaperna om reaktionsförloppen vid inblåsning av kalksten i eldstad föreslås laboriemexperiment i falltubs ugn. Existerande apparatur för flashpyrolys vid institutionen för kemisk teknologi, KTH bör kunna modifieras för studier av snabb kalcinering. Parallellt med det experimentella arbetet bör arbete med matematisk modellering bedrivas. Arbetet bör samordnas med verksamheten vid Studsvik Energiteknik AB där försök med inblåsning i eldstad kan utföras.

- - - - -

SO₂ CONTROL BY LIMESTONE INJECTION INTO THE FURNACE –
AN INTRODUCTORY STUDY OF REACTION KINETICS

SUMMARY

Direct furnace injection limestone is currently considered as a very interesting SO₂ control approach for coal-fired boilers. SO₂ removals are depending mainly on

- type of limestone
- limestone particle size
- temperature
- residence time
- degree of mixing in the furnace

Most of the results presented in the literature are concerning large limestone particles ($\gtrsim 100 \mu\text{m}$) at relatively low combustion temperatures ($\lesssim 900^\circ\text{C}$) and with long residence times (minutes or longer). More information is required about the reaction kinetics in particular when pulverized coal is being fired.

The calcination reaction kinetics are rather well known for slow calcination of large particles. Much less is known about rapid calcination of small particles. From the literature data it is concluded that $100 \mu\text{m}$ particles calcine in about 1 s at 1000°C , while $10 \mu\text{m}$ particles calcine in some tenths of a second. These times could be compared with the residence times in the boilers of interest which are in the order of 2-3 s.

The sulfation reaction is heavily affected by plugging of the pores during the calcium sulfate formation. Rough calculations show that the available residence time in the boiler may be limiting for the limestone utilization. A more complete analysis is possible to make using available computer models.

Of the Swedish limestones, the young, more porous ones are probably more suitable for injection than the older limestones.

Laboratory experiments are proposed to increase the understanding of process fundamentals.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	sid.
1 Bakgrund	1
2 Målsättning	3
3 Beskrivning av kalkstenar	3
4 Kemiska och fysikaliska delsteg vid kalcinering	
– Sulfatering	5
4.1 Allmänt	5
4.2 Kalcineringens kinetik	8
4.3 Sulfateringsreaktionen	9
5 Diskussion och slutsatser	16
6 Resultatsammanfattning	19
7 Förslag till fortsatt arbete	20
8 Referenser	21

Bilaga: Lindner B., Simonsson D.,
Comparison of Structured Models for Gas-Solid
Reactions in Porous Solids Undergoing Structural
Changes.
Chemical Engn. Science vol.36, no 9, 1981,
pp. 1519-1527.

1

BAKGRUND

Injektion av kalksten i eldstaden är en metod för minskning av svavelutsläppen vid framför allt koleldning som röner stort intresse. Under 1960-talet och början av 1970-talet gjordes såväl i Europa som i Förenta Staterna och i Japan demonstrationsförsök i full-skala med inblåsning av svavelbindande sorbenter i eldstaden. Svavelavskiljningsgrader på 20-50 % rapporterades från dessa försök.

De relativt låga avskiljningsgrader som erhöles och de stora variationer som noterades mellan olika pannor beror framför allt på följande faktorer:

- o Sorbenter (vanligen kalksten) inblåstes för nära eller direkt i förbränningszonen, vilket förorsakade sintring och inaktivering av sorbenten.
- o Sorbenten omblandades dåligt med förbränningsgaserna.
- o Den fundamentala förståelsen för svavelbindningsprocessen saknades. Samtidigt som injektionsförsöken gav dåligt resultat, utvecklades metoderna för rökgasavsvavling kraftigt.

Under senare år har intresset för processen med injektion av sorbent i eldstäder åter ökat. Ett antal lyckade försök i olika delar av världen har bidragit till detta. Vidare har utvecklingen av låg- NO_x -brännare givit förbättrad möjlighet för svavelavskiljning i eldstaden. Ytterligare ett väsentligt skäl är den möjlighet som injektionsprocesserna erbjuder att kunna installeras i redan existerande förbränningsanläggningar.

Trots det relativt stora antalet undersökningar som finns redovisade i litteraturen vad gäller reaktioner mellan svaveldioxid (SO_2) och kalk, är kunskaperna om de grundläggande reaktionsförloppen bristfälliga. Det är nödvändigt att öka kunskaperna om framför allt reaktionskinetik, värmetransport och masstransport i samband med de aktuella processerna.

Många studier finns presenterade där kalcineringsreaktionen, dvs avdrivning av koldioxid (CO_2) från kalksten, och sulfateringsreaktionen, dvs upptagning av SO_2 på kalk (CaO), studerats som separata steg vanligen i en utrustning med termovåg. Partiklarna har i stort sett alltid varit millimeterstora och endast långsam uppvärmning har varit möjlig vid kalcineringen.

Förhållandena vid förbränning i fluidiserad bädd är sådana att en god svavelbindning till en tillsatt sorbent är förhållandevis lättare att erhålla än vid pulvereldning. Ett relativt stort antal arbeten finns redovisade i litteraturen gällande avsvavling i fluidiserad bädd. Det finns dock ett antal för svavelbindningen viktiga faktorer som skiljer sig väsentligt mellan förbränning i fluidiserad bädd och pulverförbränning. Dessa faktorer är

- partikelstorleken
- temperaturen
- uppehållstiden

Huvuddelen av i litteraturen presenterade resultat rör förbränning i fluidiserade bäddar med tillsats av relativt stora kalkstenspartiklar ($\gtrsim 100 \mu\text{m}$), relativt låga förbränningstemperaturer ($\lesssim 900^\circ\text{C}$) och långa uppehållstider (minuter och längre).

Tidigare studier har visat att typen av kalksten har stor betydelse. Jämförelser mellan olika kalkstenar vad gäller deras förmåga att binda SO_2 i fluidiserade bäddar finns presenterade i litteraturen. Däremot finns i stort sett inga motsvarande data för pulvereldning.

Stiftelsen för värmeteknisk forskning har uppdragit åt Gunnar Svedberg och Daniel Simonsson vid institutionerna för kemisk apparatteknik resp. kemisk teknologi, KTH att göra en inledande reaktionskinetisk studie av avsvavling med olika kalkstenar vid kolpulvereldning. Samråd har skett med främst Leif Olausson, Statens Vattenfallsverk och Niklas Berge, Studsvik Energiteknik AB. Nedan presenteras resultatet av arbetet.

2 MÅLSÄTTNING

Målet för det här redovisade arbetet har varit att ta fram ett första underlag för att kunna fastlägga optimala processbetingelser med avseende på bl a partikelstorlek och temperaturförhållanden vid avsvavling genom kalkinjektion i eldstad. Möjligheterna att bedöma olika kalkstenars lämplighet har också studerats utgående från främst transport- och reaktionskinetiska förhållanden.

3 BESKRIVNING AV KALKSTENAR

Grundämnena kalcium (Ca) och Magnesium (Mg) utgör två av huvudbeståndsdelarna i jordskorpan. Vanligast förekommer ämnena i karbonatform och kallas då generellt för kalksten. En klassificering av kalkstenar kan göras efter ursprung, kemisk sammansättning, struktur hos stenarna samt geologiskt bildningssätt. Kemiskt består kalkstenar huvudsakligen av kalciumkarbonat (CaCO_3) med större eller mindre inslag av magnesiumkarbonat (MgCO_3) samt en varierande halt av föroreningar (Kirk-Othmer, 1967).

CaCO_3 förekommer som mineralet kalцит i kalksten. Ett annat vanligt mineral är dolomit, $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$, som i rent tillstånd består av ca 46 % MgCO_3 och ca 54 % CaCO_3 (motsvarande ca 22 % MgO och ca 30 % CaO). När halten av MgO understiger 16-17 % brukar man inte längre tala om dolomit utan använder i stället beteckningen dolomitisk kalksten.

De största mängderna svensk kalksten bryts idag på Gotland (ca 2 Mton/år) och i Dalarna (ca 0.4 Mton/år). Mindre kvantiteter bryts också bl a i Skåne, Värmland, Södermanland och Närke. Dolomit bryts framför allt i Närke (ca 0.25 Mton/år) och Västmanland (ca 0.25 Mton/år).

Åtta olika svenska kalkstenar och dolomiter ingick i en studie som utförts vid institutionen för oorganisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet (Andersson et al., 1982). Målet för den undersökningen var att bestämma svenska kalkstenars förmåga att binda svaveldioxid (SO_2) under förhållanden som närmast gäller vid förbränning i fluidiserade bäddar.

Följande egenskaper hos kalkstenar påverkar förmågan att binda SO_2 :

- Struktur och sammansättning hos kalkstenen
- Porositet
- Aktiv yta
- Porstorleksfördelning
- Innehåll av ämnen som katalyserar svavelbindningsreaktionen
- Innehåll av andra föroreningar som t ex påverkar sintringsegenskaper

En kalkstens kristallinitet och kristallitstorlek har visats påverka den porstruktur som erhålls vid kalcinering (Borgwardt et al., 1972). Porösa kalkstenar med små kristalliter och relativt oordnad struktur är mer reaktiva än perfekt kristallina kalkstenar med stora kristalliter (Potter, 1969).

Dolomiter har ett lägre kalciuminnehåll än kalkstenar. Detta kompenseras dock åtminstone till en del av att dolomiter vid kalcinering erhåller en fördelaktigare struktur.

Generellt sett bör kalkstenar med hög porositet och stor aktiv yta vara lämpade för svavelbindning vid förbränning. Även porstorleksfördelningen är dock en väsentlig parameter beroende på att de allra minsta porerna snabbt igensätts och därmed inte kan utnyttjas i särskilt hög grad.

4. KEMISKA OCH FYSIKALISKA DELSTEG VID KALCINERING-SULFATERING

4.1 Allmänt

Det totala reaktionsförloppet vid torr SO_2 -rening med kalksten är sammansatt av en serie kemiska och fysikaliska delsteg:

I Kalcinering

- 1) Värmetransport från omgivande gas och flamma till kalkstenspartikelns ytteryta
- 2) Värmetransport in i partikeln
- 3) Kemisk reaktion: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ($\Delta H = 178 \text{ kJ/mol}$)
- 4) Diffusion av bildad CO_2 genom CaO -skikt
- 5) Transport av CO_2 bort från partikeln

II Sulfatering

- 6) Transport av SO_3 ($\text{SO}_2 + 1/2 \text{ O}_2$) till partikeln
- 7) Diffusion av SO_3 in i den porösa CaO/CaSO_4 -strukturen
- 8) Reaktion: $\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$ ($\Delta H = -501 \text{ kJ/mol}$)
- 9) Transport av bildat värme ut genom partikeln
- 10) Värmetransport från partikeln till dess omgivning.

I ovanstående schema har kalcineringen och sulfatering tänkts ske i distinkta delsteg. I själva verket är det av vital betydelse huruvida detta verkligen är fallet. Det kan tänkas att viss sulfatering sker innan kalcineringen är tillräckligt fullständig.

De olika delstegens inverkan på totalförloppets hastighet kan analyseras var för sig.

Materie- och värmetransport mellan en partikel och dess omgivning sker med hastigheter som kan förutsägas med hjälp av empiriska korrelationer av typen

$$\text{Sh} = 2 + K \cdot \text{Sc}^{1/3} \cdot \text{Re}^{1/2} \quad (\text{materietransport})$$

och

$$\text{Nu} = 2 + K \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{1/2} \quad (\text{värmeförlopp})$$

Diffusion av CO_2 resp. SO_3 i den porösa partikeln kan behandlas med hjälp av diffusionsekvationer där den effektiva diffusionskoefficienten, D_{eff} , ingår som avgörande parameter. D_{eff} beror av den porösa strukturen enligt sambandet

$$D_{\text{eff}} = D \frac{\epsilon}{\tau}$$

där ϵ = porositeten och τ en vindlingsfaktor (tortuositet) som beror av den porösa strukturen ($\tau \approx 1,5 - 6$) D är diffusionskoefficienten i fri gas av aktuell temperatur.

Porstrukturen bestämmer inte bara diffusionshastigheten genom ovanstående samband utan har dessutom en helt avgörande inverkan på vilken diffusionsmekanism som är den dominerande.

Vid grova porer överväger ordinär diffusion av den typ som förekommer i den fria gasfasen. Om porerna är små och/eller fyllda med en gas av låg densitet kommer molekyler att oftare kollidera med porväggarna än med varandra, som vid ordinär diffusion. Molekyler som träffar porväggen adsorberas momentant och reflekteras sedan i en slumpvis riktning. En koncentrationsgradient längs poren medför då ett nettoflöde av komponenten i den riktning i vilken dess koncentration avtar. Denna transportmekanism kallas Knudsendiffusion. Vid ren Knudsendiffusion i en rak cylindrisk por med radien $r(\text{m})$ gäller

$$D_K = 97 \cdot r \sqrt{T/M} \quad [\text{m}^2/\text{s}]$$

Eftersom antalet kollisioner mellan gasmolekyler är försumbart i jämförelse med kollisionerna mot porväggen tillkommer här ingen term för volymströmning.

Knudsendiffusion kan tänkas spela en stor roll vid snabbkalcinering, då en mer finporös struktur troligen erhålls under dessa betingelser.

I sammanhanget kan även nämnas ytdiffusion som en tredje transportmekanism i porösa strukturer. Vid de höga temperaturer som råder vid kalcineringen bör dock ytdiffusionen inte utgöra något nämnvärt bidrag till materietransporten.

De båda kemiska reaktionerna (delstegen 3 och 8) sker med

specifika hastigheter, som förutom det sedvanliga beroendet av partialtryck och temperatur även är kraftigt beroende av de strukturförändringar som sker till följd av reaktionen. Speciellt tycks den specifika arean (m^2/g) vara en viktig parameter vad gäller reaktiviteten. Porstorleksfördelning är också en viktig egenskap. Som tidigare nämnts har porstorleken en avgörande inverkan på diffusionsmekanismen. Många undersökningar har också visat att sulfateringskapaciteten ökar med ökad andel grövre porer. En analys av strukturens och strukturförändringens inverkan på reaktiviteten kan bygga på en utvärdering av experimentella kinetiska data med hjälp av lämpliga matematiska modeller som tar hänsyn till de olika parametrarnas inverkan.

Efter denna översiktliga genomgång av de olika delstegen i det studerade reaktionsförloppet granskas i följande avsnitt de kemiska reaktionsstegen mer ingående. De fysikaliska delstegen (materie- och värmetransport från omgivande gas till partikeln) inverkan vid kalcinering framgår av nedanstående figur. Som framgår av figuren bör detta steg inte vara begränsande.

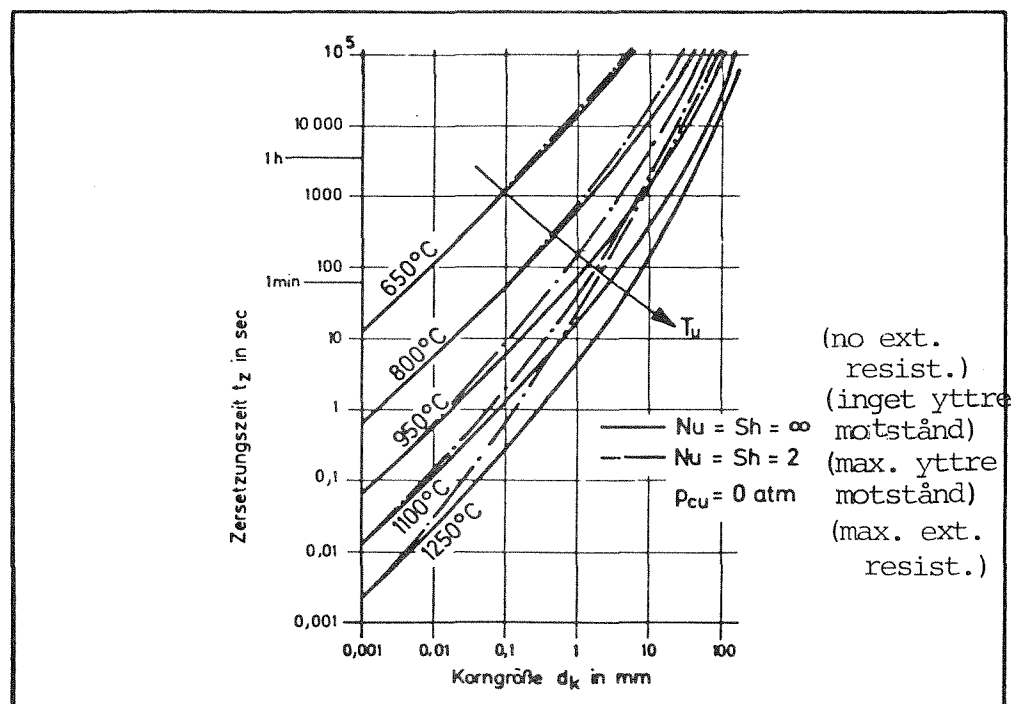


Fig. 1 Beräknade kalcineringsstider för finporig kalksten som funktion av temperatur och kornstorlek. (Vosteen, B., Dissertation TU, Braunschweig 1980)

Calcination rate for limestone with small pore sizes vs. temperature and particle size.

4.2 Kalcineringsens kinetik

Bränning av kalksten enl. reaktionen $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ är en industriell kemisk process med gamla anor och är därmed tämligen väl studerad. En genomgång av litteraturen om kalcineringsens kinetik visar att de allra flesta publicerade arbeten är utförda under förhållanden som inte gäller vid kalkstensinsprutning i eldstad. Det rör sig vanligtvis om timplång kalcinering av mm-stora kalkstenspartiklar. Den mest relevanta artikel vi funnit är skriven av Borgwardt (Aug. 1983), som studerat kalcinering av två sorters kalksten med partikelstorlekar från 1 till 90 μm över temperaturintervallet 516 till 1000 $^{\circ}\text{C}$. Borgwardt kunde visa att kalcineringshastigheten är proportionell mot kalkstens B.E.T.-area. B.E.T.-arean hos den CaO som bildas vid snabb kalcinering är 50-90 m^2/g .

Borgwardt's data och andra litteraturuppgifter (t.ex. från Lurgi) visar att kalcinering av små (0,1 mm) partiklar till en 80 %-ig omsättning kan ske på storleksordningen 1 s vid en temperatur kring 1000 $^{\circ}\text{C}$. Partiklar av storleken 10 μm kan kalcineras på tiondelar av sekunder vid samma temperatur.

Några motsvarande studier av sulfateringen i den på så vis bildade kalciumoxiden finns däremot inte rapporterade.

Som tumregler vid kalkbränning gäller att bränning vid låga temperaturer ger en "mjukbränd" kalk. Densiteten för kalksten är 2,71 g/cm^3 medan densiteten för kalciumoxid är 3,32 g/cm^3 . Vid bränning av kompakt kalksten bildas kalciumoxid med en maximal porositet av 55 % och en skenbar densitet av 1,5 g/cm^3 . Den initialt bildade finporösa strukturen om-lagras efterhand genom kristalltillväxt varvid även por-storleksfördelningen förändras.

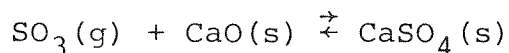
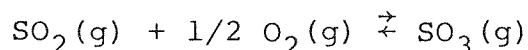
Vid högre temperaturer sker en samtidig sintring av kalken vilket ger en tätare struktur och en "hårdbränd" kalk. En lång reaktionstid vid hög temperatur ger slutligen en kompakt struktur, "dödbränd" kalk. Bestämning av kalciumoxidens reaktivitet genom släckning i vatten visar att den optimala

bränntemperaturen ligger kring 1000 °C. Reaktiviteten kan korreleras ungefärligen linjärt till porositeten som i sin tur uppvisar ett linjärt samband med specifika arean.

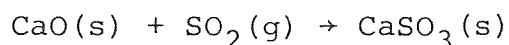
Kalcineringshastigheten beror förutom av kalkstensstrukturen (främst porositet och specifik area) och temperaturen även av partialtrycket för koldioxid. Vid ett partialtryck av 0,15 bar, vilket ungefärligen uppstår vid kolförbränning, är jämviktstemperaturen 760 °C. Denna temperatur måste alltså överskridas med marginal för att reaktionshastigheten skall bli tillräckligt hög. Borttransporten av CO₂ genom de porer som bildas i kalkpartikeln är dock förbunden med en partialtrycksgradient, som medför att partialtrycket av CO₂ vid reaktionszonen i partikelns inre kan vara betydligt högre. Det ökade partikeltrycket kräver en högre dissociationstemperatur. En ökning av partikeltrycket till 1 atm innebär en ökning av jämviktstemperaturen till 890 °C. Temperaturgradienter har uppmätts i större kalkpartiklar (1 cm) av Hills (1968).

4.3 Sulfateringsreaktionen

Svaveldioxiden binds i den brända kalken genom reaktionerna



Det är inte säkerställt att all svaveldioxid oxiderats av överskottssyre i gasfasen. Eventuellt sker en del av denna reaktion i porerna. En del författare har också påpekat möjligheten att SO₂ reagerar direkt med kalken enligt



Möjligheten att denna reaktion sker kan ha konsekvenser för deponeringen av den förbrukade kalken, som alltså kan komma att innehålla sulfit.

Ett avgörande fenomen vid sulfateringsreaktionen $\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$ är den volymförändring av den fasta fasen som sker. CaO har molvolymen 16,9 cm³/mol medan CaSO₄ har molvolymen

52,2 cm³/mol. Den bildade produkten ockuperar alltså en mer än tre gånger så stor volym som den reaktant den bildades från. Allmänt gäller för en porös partikel med begynnelseporositeten ϵ_0 som genom kemisk reaktion bildar en produkt med en volym som är α gånger större än den reaktantvolym som den bildades från att

$$\frac{1 - \epsilon(t)}{1 - \epsilon_0} = \alpha + (1 - \alpha)(1 - X)$$

där X = omsättningen.

Då $\alpha > 1$ minskar porositeten till följd av reaktionen. Är α tillräckligt stort kan porositeten helt försvinna. I vårt fall är $\alpha = 3,09$. Enligt tidigare är maximal begynnelseporositet för bränd kalk, $\epsilon_0 = 0,55$ (+ ev. några procentenheter från den kalksten varifrån kalciumoxiden bildades).

Insättes dessa båda värden i sambandet ovan så fås porositeten $\epsilon = 0$ vid omsättningen $X = 0,58$. Den teoretiskt maximala omsättningen är alltså 58 %.

Detta maximalvärde gäller dock under förutsättning att reaktionen är jämnt fördelad längs partikelradien. Den begränsade diffusionshastigheten i porerna gör i själva verket att reaktionen blir olikformigt fördelad med ett maximum vid partikelns ytteryta. Konsekvensen av denna olikformiga fördelning av reaktionshastigheten innebär att pormynningarna pluggas igen av reaktionsprodukten medan de inre delarna är långt ifrån maximalt utnyttjade. I praktiken kan därför endast betydligt mindre än hälften av kalciumoxidens stökiometrisk kapacitet utnyttjas.

Fördelningen av reaktionshastigheten, som alltså bestämmer den praktiska utnyttjningsgraden, kan bestämmas med hjälp av matematiska modeller som tar hänsyn till samspelet mellan kemisk reaktion och pordiffusion i en porös partikel med volymetriska förändringar. Ett flertal sådana modeller har presenterats i litteraturen under senare år. De allra flesta behandlar sulfatering av kalciumoxid i fluidiserad bädd, d.v.s. vid lägre temperatur och för större partiklar än vid insprutning i eldstad. Den initiala fördelningen av reak-

tionshastigheten bestäms av den dimensionslösa parametergruppen.

$$\phi = R_0 \sqrt{\frac{k S_0}{D_0}}$$

där R_0 = partikelns radie

k = ytrelaterad hastighetskonstant, m/s

S_0 = specifik area, m^{-1}

D_0 = effektiv diffusionskoefficient, m^2/s

Ju lägre värdet på denna storhet är desto jämnare är reaktionshastighetens fördelning. Mindre partiklar innebär alltså jämnare fördelning och högre utnyttjandegrad. Ökad temperatur medför ökning av både k och D_0 . Den förra ökar dock snabbare, varför reaktionshastigheten blir mer ojämnt fördelad vid högre temperaturer.

Reaktantens koncentrationsfördelning i partikeln bestäms av differentialekvationen

$$(1/z^2) \frac{d}{dz} (z^2 \frac{dC}{dz}) = - \phi^2 r$$

med randvillkoren $dC/dz = 0$ vid $z = 0$

och $C = 1$ vid $z = 1$ ($C = c/C_0$)

$z = R/R_0$ och r är en dimensionslös reaktionshastighet

$$r = r_{SO_3} / (k C_0 S_0) \quad \begin{array}{l} r_{SO_3} = \text{reaktionshastighet (mol m}^{-3}\text{s}^{-1}) \\ C_0 = \text{koncentration av } SO_3 \text{ utanför} \\ \text{partikeln (mol/m}^3\text{)} \end{array}$$

Lösningen av differentialekvationen ger alltså koncentrationsfördelningen från vilken sedan reaktionshastighetsfördelningen och en medelreaktionshastighet för hela partikeln kan beräknas. Den senare kan relateras till den reaktionshastighet som skulle erhållits om all inre yta vore fullt tillgänglig utan materietransportbegränsningar, d.v.s. koncentrationen i porerna är överallt lika med den i omgivande gas. Detta förhållande kallas effektivitetsfaktor, η , och kan visas bero av reaktionsförhållandena enligt följande samband:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

Hartman och Trnka (1980) har i en artikel uppskattat värden på diffusionskoefficient och hastighetskonstant över temperaturintervallet 800-950 °C. Aktiveringsenergin för reaktionen anges till 79,6 J/mol.

Följande räkneexempel visar pordiffusionens inverkan vid 950 °C.

$$d_p = 50 \text{ } \mu\text{m} \quad (R_o = 25 \cdot 10^{-6} \text{ m})$$

$$S = 60 \text{ m}^2/\text{g} \quad (\text{enl. Borgwardt, Aug. 83}) \approx 2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

$$k = 11,6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$D = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Dessa data ger $\phi = 4$, vilket ger effektivitetsfaktorn $\eta = 0,56$. Om partikelstorleken sänks till $d_p = 10 \text{ } \mu\text{m}$ blir $\phi = 0,8$ och $\eta = 0,95$. De mindre partiklarna utnyttjas alltså mycket effektivare.

Ovanstående räkneexempel gäller det initiala utnyttjandet av partikeln, d.v.s. innan ett sulfatskikt bildats på CaO-ytan genom vilket SO₃ sedan måste diffundera. Vidare har ett värde på diffusionskoefficienten använts, som inte säkert gäller för den finporösa kalk som fås vid snabbkalcinering. Medelporradien kan uppskattas från specifika arean m.h.a. sambandet

$$\bar{r} = \frac{2\varepsilon}{S\rho}$$

Med $\varepsilon = 0,55$, $S = 60 \text{ m}^2/\text{g}$ och $\rho = 0,45 \cdot 3,3 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ fås $\bar{r} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ (120 Å). Vid denna porstorlek dominerar Knudsendiffusion. Enl. tidigare formel är för SO₃ vid 1223 K diffusionskoefficienten $D_k = 4,55 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Antag att $\varepsilon/\tau = 0,25$, varför $D_{\text{eff}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Detta värde är c:a 8 ggr mindre än det ovan använda. Thieles modul, ϕ , blir då 11,5 ($d_p = 50 \text{ } \mu\text{m}$) resp. 2,3 ($d_p = 10 \text{ } \mu\text{m}$) vilket ger $\eta = 0,25$ resp. $\eta = 0,85$.

Räkneexemplet visar vilken stor betydelse porstrukturen har för kalkens utnyttjningsgrad. Det är dessutom väl känt från flera tidigare experimentella studier att den bästa material-

utnyttjningen fås med kalk som har hög andel större porer ($> 0,1 \mu\text{m}$). Vid snabb kalcinering (hela eller delar av sekunder) hinner förmodligen inte strukturen omlagras, så att större porer bildas. Denna hypotes styrks även av det faktum att en bränd kalk med mycket hög specifik area bildas vid snabb kalcinering.

Vid omsättningen av CaO till CaSO_4 bildas ett sulfatskikt ovanpå kalciumoxiden. För att reaktionen skall kunna fortgå krävs att reaktanten SO_3 diffunderar genom den fasta sulfatfasen. Diffusionskoefficienten för denna materietransport genom produktskiktet anges av Hartman och Trnka till $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ vid 950°C .

Vid 75 % av maximal teoretisk omsättning av CaO -partikeln har porradien minskat till hälften. Med $\bar{r}_0 = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ enligt ovanstående uppskattning ur värdet på specifika arean blir alltså porradien $\bar{r} = 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ vid 75 % omsättning. Sulfatskiktets tjocklek, δ , är alltså $= \bar{r}_0 - \bar{r} = 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$. För diffusion genom ett cylindriskt skal med tjockleken δ och ytterradien r_0 gäller för materietransporten per ytenhet av ytterytan att dess hastighet kan uttryckas som en transportkoefficient $k_m = D_s / r_0 \ln(r_0 / (r_0 - \delta))$. Med våra värden insatta fås $k_m = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. Detta värde kan jämföras med värdet på hastighetskonstanten k , som också råkar vara $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ vid 950°C . En total hastighetskonstant, K , som tar hänsyn till såväl kemisk reaktion som diffusion genom sulfatskiktet kan beräknas enligt

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m}$$

I vårt räkneexempel har alltså den resulterande hastighetskonstanten minskat till hälften vid 75 % av igenpluggning av porerna med sulfat. Porositeten har samtidigt minskat till 25 % av den ursprungliga, varigenom den effektiva diffusionsiviteten i porerna minskat med ungefär samma faktor. Thieles modul kommer därför att minska något med ökad omsättning. Slutsatsen blir alltså att den totala reaktionshastigheten avtar kraftigt med ökande omsättning av CaO -partikeln (är mindre än hälften vid 75 % omsättning) samtidigt som reaktionsfördelningen blir mer olikformig med ett maximum i por-

mynningarna. Den senare effekten innebär att pormynningarna pluggas igen av sulfat innan de inre delarna hunnit utnyttjas så långt som möjligt.

De data som använts i räkneexemplet kan även utnyttjas för en uppskattning av nödvändig reaktionstid för fullständig omsättning. På grund av igenpluggning av porerna med bildad CaSO_4 kan enligt tidigare mindre än 60 % av kalciumoxiden utnyttjas. Mot slutet minskar dock reaktionshastigheten kraftigt varför kalkens utnyttjningsgrad i praktiken knappast överstiger 50 %.

Reaktionshastigheten kan beskrivas med hastighetsekvationen

$$r_{\text{SO}_3} = -kC_{\text{O}}S_{\text{O}} \quad (\text{mol/m}^3/\text{s})$$

med $C_{\text{O}} = 0,01-0,03 \text{ mol/m}^3$ och med värden på k och S_{O} enligt ovan fås $-r_{\text{SO}_3} = 2,4-7,2 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3/\text{s}$.

Kalciumoxidens molära densitet är $59,2 \cdot 10^3 \cdot (1-\epsilon_{\text{O}}) \text{ mol/m}^3$. Minimal reaktionstid fås då ur sambandet $-r_{\text{SO}_3} \cdot t = 59,2 \cdot 10^3 \cdot (1-\epsilon_{\text{O}})$. Det vill säga nödvändig reaktionstid vid 950°C är av storleksordningen 1-5 s. Denna reaktionstid är längre än uppehållstiden i överhettaren. För att uppnå en tillfredsställande utnyttjning av kalken måste den alltså sprutas in i eldstadsutrymmet, vilket dels ger en högre temperatur och därmed en högre reaktionshastighet och dels en större total uppehållstid. Driftserfarenheter från direkt insprutning i flamman pekar på riskerna för sintring av kalciumoxiden vid de höga temperaturer som råder där. Optimal reaktionstemperatur vid en given uppehållstid är en avvägning mellan en högre reaktionshastighet vid högre temperatur och en lägre sintringshastighet vid lägre temperatur. Några sådana optimeringsstudier finns ännu inte redovisade i litteraturen. Som exempel kan nämnas att en ökning av temperaturen från 950°C till 1100°C ger en ökning av reaktionshastigheten med en faktor tre utan att sintringen bör vara ett problem. Det kan därför vara rimligt att anta att erforderlig reaktionstid vid kalkstensinsprutning i eldstaden är av storleksordningen 1 s.

En fullständig analys av förändringarna i struktur och reaktionshastighet samt deras inbördes samband kräver mer sofistikerade beräkningar baserade på någon matematisk modell som tar hänsyn till pordiffusion, kemisk reaktion, diffusion genom sulfatskiktet och förändringar i porositet, sulfatskiktets tjocklek och den reagerande ytans storlek.

En lämplig modell av detta slag har tidigare tagits fram vid Inst. för Kemisk Teknologi, KTH, där även ett datorprogram finns tillgängligt. Modellens uppbyggnad framgår av bifogade artikel (Bilaga 1, Lindner, B., Simonsson, D., Comparison of Structural Models for Gas-Solid Reactions in Porous Solids Undergoing Structural Changes, Chem. Engng. Sci., vol. 36, no 9, 1981, p. 1519-1527).

Vid en bedömning av förutsättningarna för att genomföra kalcinering och sulfatering i en eldstad är temperaturförhållanden och uppehållstider av mycket stor betydelse. Följande överslagsmässiga data gäller två pannor av det slag som är aktuella för svavelbindning genom kalkstensinblåsning (Arup, Götaverken Energy System, pers. komm. 1984) :

- Medeltemperaturen i eldstadsutrymmet fram till överhettaren är i storleksordningen 1400-1500°C.
- Upehållstiden för förbränningsgaserna i motsvarande utrymme är i storleksordningen 2 s.
- Temperaturen vid ingången till överhettaren är i storleksordningen 1000°C och vid utgången från överhettaren i storleksordningen 800-900°C.
- Upehållstiden för gaserna i överhettaren är i storleksordningen 0.3-0.5 s.
- Efter ytterligare några tiondels sekunder är gastemperaturen nere under 700°C varefter någon nämnvärd svavelbindning knappast sker.

Dessa data kan grovt sett antas gälla för merparten av de pulvereldade pannor där kalkinblåsning kan komma ifråga.

Kalcineringsförloppet finns väl beskrivet i litteraturen när det gäller långsam kalcinering av millimeterstora kalkstenspartiklar. De mycket färskas resultat som Borgwardt presenterat (aug. 1983) angående snabbkalcinering av mikrometerstora partiklar har ökat kunskaperna om de förlopp som är aktuella vid injektion i en pulvereldad anläggning.

De lyckade försök med kalkinjektion som gjorts under senare år visar att uppehållstider och temperaturer i pulvereldade pannor kan vara gynnsamma för svavelbindning. Litteraturuppgifter visar också, som ovan nämnts, att kalcinering av 0.1 mm kalkstenspartiklar kan ske på storleksordningen 1 s vid temperaturer omkring 1000°C , medan 10 μm -partiklar kalcineras på tiondelar av sekunder.

Vid högre kalcineringstemperaturer kan sintring vara ett problem. Normalt anses sintring ske vid ca 1250°C (Chugtai et al., 1983). Data från Chalmers visar dock att sintring kan uppkomma vid så låg temperatur som ca 1150°C eller möjligen ännu något lägre (Lindqvist och Leckner, 1984). Detta tyder på att man om möjligt bör undvika att den inblåsta kalkstenen når denna temperatur i en eldstad. Även andra skäl, t ex risken att sönderdela bildat kalciumsulfat (CaSO_4), talar för att temperaturer över ca 1150°C bör undvikas. Vid snabb kalcinering kan dock mycket korta uppehållstider vid högre temperaturer eventuellt tillåtas.

Den kalciumoxid (CaO) som först bildas vid snabb kalcinering har mycket stor aktiv yta och små porer. Mycket litet är känt om egenskaperna hos denna finporösa kalk och hur snabbt den omlagras till en grovporösare struktur. Denna omlagring kan ha stor betydelse för kalkens förmåga att binda svavel.

Stort intresse visas i bl a Förenta Staterna och Västtyskland för flerstegsbrännare för minskning av kväveoxidbildningen vid förbränning. I sådana eldstäder råder förhållanden med reducerande atmosfär eller lågt syreöverskott. Svavlet kan därvid bindas som kalciumsulfid (CaS) resp. kalciumsulfid (CaSO_3) (Borgwardt et al., 1983). Detta kan ha stor inverkan på såväl svavelavskilningsgraden som restprodukternas egenskaper. I föreliggande inledande studie har dessa reaktionsförlopp enbart studerats mycket översiktligt.

Sulfateringen påverkas kraftigt av att den bildade produkten (CaSO_4) ockuperar en mer än tre gånger så stor volym som den

reaktant (CaO) som den bildades från. Den begränsade diffusionshastigheten i porerna gör att sulfateringsreaktionens hastighet blir störst i pormynningarna vilka därigenom sätts igen. Den totala reaktionshastigheten avtar därmed kraftigt med ökad omsättning av partikeln. En överslagsberäkning av erforderliga reaktionstider vid olika temperaturer visar att tillgänglig uppehållstid i pannan kan vara begränsande för utnyttjandet av kalken. En lämplig modell för en noggrannare analys av dylika förlopp finns framtagna vid institutionen för kemisk teknologi, KTH.

I en fluidiserad bädd sker en successiv avnötning av de yttersta skikten av partiklarna. Detta är fördelaktigt för sulfateringsprocessen genom att de igensatta porerna därigenom åter kan tänkas bli öppna. Det är dock inte klarlagt i vilken mån en sådan mekanism existerar vid inblåsning i en pulvereldad anläggning.

Det är svårt att dra några säkra slutsatser om olika kalkstenars lämplighet för injektion i en pulvereldad panna utgående från kalkstenarnas ursprungliga egenskaper eller deras visade grad av lämplighet för användning i en fluidiserad bädd. Det torde dock vara helt klart att en hög porositet hos kalkstenen är fördelaktig. Detta medför nämligen en högre porositet hos den kalcinerade produkten och en högre sulfateringskapacitet. En större utgångsporositet ger också en större aktiv yta och därigenom en högre kalcineringshastighet.

Svenska kalkstenars lämplighet för svavelbindning under förhållanden som närmast liknar de som gäller vid förbränning i fluidiserade bäddar har undersökts vid Chalmers Tekniska Högskola (Andersson et al., 1982). De unga, porösa kalkstenarna (från Limhamn och Ignaberga) som ingick i den undersökningen visade sig vara lämpligast av åtta undersökta stenar. Dessa kalkstenar torde också tillhöra de som är lämpligast för inblåsning vid pulvereldning.

I föreliggande rapport har bl a inverkan av fyra väsentliga parametrar diskuterats. Dessa parametrar är

- temperatur i förbränningsutrymmet
- partikelstorlek hos kalkstenen
- specifik area hos kalkstenen
- uppehållstid i förbränningsutrymme

Nedan ges en översiktlig sammanfattning av hur låga resp. höga värden på dessa parametrar inverkar på den svavelreduktion som erhålls.

Parametrer	Lågt parametervärde	Högt parametervärde
Temperatur i förbränningsutrymme	Långsam kalcinering, låg sulfateringshast. Lång uppehållstid krävs.	Snabb kalcinering, hög sulfateringshast. Kort uppehållstid räcker. Risk för sintring och sönderdelning av CaSO_4 om temp. $\gtrsim 1150^\circ\text{C}$.
Partikelstorlek hos kalksten	Snabb kalcinering. God kalkutnyttjning. Hög materialkostnad.	Långsam kalcinering. Dålig kalkutnyttjning. Lägre materialkostnad.
Specifik area hos kalksten	Långsam kalcinering, låg sulfateringshast. Dålig kalkutnyttjning.	Snabb kalcinering, hög sulfateringshast. God kalkutnyttjning.
Uppehållstid i förbränningsutrymme	Kräver hög temperatur och små partiklar.	Räcker med moderat temp. och större partiklar.

För att öka kunskaperna om reaktionsförloppen vid inblåsning av kalksten i eldstad bör laboratorieexperiment i falltubsugn genomföras. Därigenom kan temperaturer och uppehållstider kontrolleras. För att uppnå snabb kalcinering kan förmodligen den utrustning för flashpyrolysis användas som finns vid institutionen för kemisk teknologi, KTH. Viss modifikation krävs dock.

Parallellt med det experimentella arbetet bör arbete med matematisk modellering av reaktionsförloppen bedrivas. De redan framtagna modellerna och dataprogrammen är därvid av stort värde.

En samordning bör ske med verksamheten vid Studsvik Energiteknik AB. I Studsvik finns bl a möjligheter att studera reaktionerna i en eldstad. Dessutom pågår där annan närliggande forskning som är av stort intresse för det fortsatta arbetet.

Samråd bör vidare ske med institutionerna för kemisk apparatteknik, KTH, oorganisk kemi, CTH samt energiteknik, CTH. Vid kemisk apparatteknik studeras andra torra processer för svavelbindning. Oorganisk kemi vid CTH har lång erfarenhet av analyser av den typ av material som det här är fråga om. Energiteknikinstitutionens fortsatta försök med tillsats av kalkstenar till den fluidiserade-bädd-pannan vid CTH är av stort intresse för det vidare projektarbetet. Den kunskap som samlats och som kommer att inhämtas vid CTH gällande större kalkstenspartiklars beteende vid de relativt låga temperaturen och de långa uppehållstider som råder i fluidiserade bäddar kan på ett utmärkt sätt kompletteras av det föreslagna arbetet vid KTH. Pågående arbeten vid instituttet för kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole bör följas.

I samband med föreliggande arbete har Leif Olausson, Vattenfall och Gunnar Svedberg, KTH föreslagit en idé om att i ett separat steg före eldstaden förkalcinera kalkstenen. Förutsättningarna för detta bör studeras ytterligare. Förberedande kontakter har tagits med företag som levererar utrustning av den typ som kan vara lämplig.

REFERENSER

- 1 Andersson E., Blid C., Lindqvist O., Nielsen B-M.,
Svenska karbonatstenars kapacitet att absorbera svavel-
dioxid vid atmosfärstryck.
Rapport no A8201, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs
Universitet, 1982.
- 2 Arup J., Götaverken Energy System.
pers. kommunikation, feb. 1984.
- 3 Borgwardt R.H., Harvey R.D.,
Properties of Carbonate Rocks Related to SO₂ Reactivity.
Sci. Techn., vol.6, no 4, 1972, pp.350-360.
- 4 Borgwardt R.H.,
Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone
Particles.
Report EPA/IERL-RTP-P-580, U.S. Environmental Protection
Agency, Aug. 1983.
- 5 Borgwardt R.H., Roache N.F., Bruce K.R.,
Surface Area of Calcium Oxide and Kinetics of Calcium
Sulfide Formation.
Report from U.S. Environmental Protection Agency and
Northrop Environmental Services, Inc., late 1983.
- 6 Chughtai M.Y., Michelfelder S.,
Schadstoffeinbindung durch Additive-Einblasung um die
Flamme.
Brennstoff-Wärme-Kraft, vol.35, no 3, 1983.
- 7 Hartman M., Tranka O.,
Influence of Temperature on the Reactivity of Limestone
Particles with Sulfur Dioxide.
Chem. Engng. Sci., vol.35, 1980, p.1189-1194.

forts.

- 8 Hills A.W.D.,
The Mechanisms of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate.
Chem. Engn. Sci., vol.23, 1968, p. 297.
 - 9 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology;
2nd ed., vol.12. John Wiley & Sons, New York, 1967.
 - 10 Lindner B., Simonsson D.,
Comparison of Structured Models for Gas-Solid Reactions in Porous Solids Undergoing Structural Changes.
Chem. Engng Sci., vol.36, no 9, 1981, pp. 1519-1527.
 - 11 Lindqvist O., Leckner B., Institutionerna för oorganisk kemi resp. energiteknik, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg. Pers. kommunikation, febr, 1984.
 - 12 Potter A.E.,
Sulfur Oxide Capacity of Limestones.
Ceram. Bull., vol.48, 1969, pp. 269-282.
-

COMPARISON OF STRUCTURAL MODELS FOR GAS-SOLID REACTIONS IN POROUS SOLIDS UNDERGOING STRUCTURAL CHANGES

BENGT LINDNER and DANIEL SIMONSSON*

Department of Chemical Technology, Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm 70, Sweden

(Received 8 September 1980)

Abstract—In many gas-solid reactions the porous solid undergoes structural changes due to differences in molar volume between solid reactants and solid products. In this paper some new models are proposed which take into account the effects of structural changes on the reaction rate. The models differ in their geometric descriptions of the initial structure of the porous solid but they all take into consideration the decreasing diffusion rate in the growing ash layer and the decreasing gas-solid interfacial area at swelling of the solid structure during reaction.

The different models are compared with each other and with previously suggested models. A model that regards the initial solid structure as an aggregate of truncated spheres in contact with each other as in the initial stage of sintering seems to be the most realistic and flexible model of those investigated.

This model has been used to predict conversion-time curves for the sulfation of limestone. The predicted curves are in good agreement with experimental results reported in literature. It is also shown that a semi-empirical approach can give essentially the same results with less numerical effort.

1. INTRODUCTION

Heterogeneous reactions between a porous solid and a gas are of considerable importance in many industrial chemical and metallurgical processes. This class of reaction systems has therefore been extensively studied in later years. The subject has been reviewed by Szekely *et al.*[1]. Especially the development of the grain model[2] has given an effective tool for the analysis of non-catalytic gas-solid reactions with a solid product. In its original version this model assumes that no structural changes occur during the reaction. In many gas-solid reactions, however, the solid undergoes structural changes due to swelling or shrinkage. One important example is the reaction between SO_2 , O_2 and limestone or dolomite in a dry process for the removal of SO_2 from flue gases. A model for a reaction of this type must take into account the structural changes that occur during reaction due to the greater molar volume of the solid product, which ultimately leads to an incomplete conversion of the solid.

Ramachandran and Smith[3] have analyzed the effects of such structural changes by means of a single-pore model accounting for changes in pore geometry during reaction. In another approach[4] the same authors have proposed a modified grain (or particle pellet) model to account for the combined effects of sintering and density changes. The sintering was assumed to affect the diffusivity in the macropores but not the diffusivity through the product layer formed around the particles. The individual particles in the pellet were assumed to retain their original spherical shape during the course of the reaction.

Ranade and Harrison[5] also have modified the grain model to account for the structural changes due to the combined effects of sintering and reaction. The specific

surface areas of solid reactant and product respectively were considered to vary with time according to empirical relationships.

Georgakis *et al.*[6] have presented a changing grain size model similar to that of Ref. [4] which accounts for density changes during the reaction by means of a volumetric relation between grain size and local conversion. The rate expression is derived upon the implicit assumption that the individual grains grow independently with no overlapping.

In this paper different models are suggested which take into account not only a changing grain size and changing porosity but also the effect of the decreasing fluid-solid interfacial area due to overlapping of growing product layers.

2. GENERAL MODEL CONSIDERATIONS

An analysis of noncatalytic reactions in porous solids must above all take into account the two major steps:

—Diffusion of gaseous reactants into and gaseous products out of the porous pellet through its pores.

—Chemical reaction between gaseous and solid reactants, accompanied in most cases by structural changes.

While the interaction of pore diffusion and chemical reaction has been extensively studied in heterogeneous catalysis, the special feature of noncatalytic gas-solid reactions is that the solid is itself a reactant and that its structure and reactivity changes with conversion. Various models for noncatalytic gas-solid reactions have been proposed in the literature[1]. The most promising one for porous solids is probably the grain (or particle pellet) model. It regards the solid as a porous spherical pellet consisting of spherical nonporous particles, which react according to the unreacted shrinking core model. The local reaction rate in the pellet is thus governed by ash layer diffusion and chemical reaction at the surface of the unreacted core of the particle. Before a complete

*Author to whom correspondence should be addressed.

model for the diffusion and reaction in the porous pellet can be derived the expression for local reaction rate must be discussed.

3. EXPRESSIONS FOR LOCAL REACTION RATE

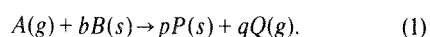
When, as in the reaction between limestone, O_2 and SO_2 , a solid product is formed which occupies a greater volume than the converted solid reactant the solid structure will grow in all directions except those in which further growth is hindered by growth from other directions. The reaction rate is affected by these structural changes in several ways. Firstly the surface area of the solid reactant changes with conversion and the surface reaction rate per unit volume changes accordingly. Secondly a growing ash layer decreases the diffusion rate of gaseous reactants in two ways:

—The increasing ash layer thickness gives an increasing length of the diffusion path.

—Compared to the assumption of retained original shape the overlapping of growing ash layers gives a decreasing surface area through which ash layer diffusion can occur. At a certain conversion this also means that the reduced area for ash layer growth must be compensated by an increased thickness, which further retards the diffusion according to the point above.

These various effects can be taken into account in several ways. Different structural models can, however, be expected to give different results. It is therefore of interest to compare different possible models and their results.

The common starting point for the various models discussed below is a variable specific surface area of the solid reactant, S_2 , and a variable specific surface area of the phase boundary between the ash layer and the pore space, S_1 . Initially these two surfaces are the same and equal to S_0 , which can be measured experimentally by the BET method. The distance between the two surfaces (thickness of the ash layer) can be denoted by L . Assume an irreversible, first order gas-solid reaction according to the general stoichiometry



The reaction rate per unit volume of the pellet can thus be written as

$$r_A = -kc_{A,s}S_2. \quad (2)$$

If pseudo steady state is assumed this reaction rate at the reactant surface must be equal to the ash diffusion rate which can be written in the general form

$$r_A = -D_s(c_A - c_{A,s})S_{av}/L \quad (3)$$

where S_{av} is some average value of the cross-sectional area for diffusion. It can easily be shown that for spherical symmetry this is a geometric mean

$$S_{av} = \sqrt{(S_1S_2)}(\text{sphere}) \quad (4)$$

while for cylindrical symmetry it is a logarithmic mean

$$S_{av} = \frac{S_1 - S_2}{\ln(S_1/S_2)}(\text{cylinder}). \quad (5)$$

Elimination of $c_{A,s}$ between eqns (2) and (3) gives the volumetric reaction rate as determined by intrinsic kinetics and ash layer diffusion

$$r_A = -\frac{c_A}{\frac{1}{kS_2} + \frac{L}{D_sS_{av}}}. \quad (6)$$

A dimensionless reaction rate can be defined as

$$-\bar{r} = \frac{-r_A}{kc_{A0}S_0} = \frac{C}{S_0/S_2 + \frac{LS_0}{l_0\beta S_{av}}} \quad (7)$$

where

$$\beta = \frac{D_s}{kl_0}$$

l_0 is a characteristic distance which is chosen here to be the particle radius related to S_0 according to the expression for spherical particles

$$l_0 = (1 - \epsilon_0) \frac{3}{S_0}. \quad (8)$$

In equation (7) the terms in the denominator denote the relative resistances to chemical reaction and ash layer diffusion respectively. The parameter β gives the relative importance of chemical reaction and diffusion respectively.

Equation (7) is a general rate equation for the local kinetics of gas-solid reactions. It is assumed that the reaction is first order with respect to the gaseous reactant. It remains to take into account the role of the solid phase, which is characterized by the dimensionless groups S_2/S_0 and $l_0S_{av}/(LS_0)$.

The surface areas S_1 , S_2 and S_{av} and the ash layer thickness L varies with conversion according to relationships that are specific for each structural model. A general requirement for these models can be formulated, however, since the local reaction rate at a point in the pellet must tend to zero either with complete conversion of the solid reactant (S_2 tends to zero) or with pore closure (S_1 and thus S_{av} tends to zero). The latter effect is possible when density differences are large enough and leads not only to annihilation of the interfacial area through which gaseous reactants can diffuse into the ash layer but also to an annihilation of pores through which gaseous reactants can diffuse further into the pellet.

The single pore model[3] does not fulfill the first part of this basic requirement, since the surface area of the unreacted solid (S_2) is predicted to increase monotonically with conversion. The changing grain size model (CGSM) predicts a monotonically decreasing surface area of the solid reactant. It also takes into account the effect of decreasing porosity on the diffusion into the pellet. On the other hand it does not take into account the

effect of the decreasing gas-solid interfacial area (S_1). The reaction rate of an individual grain is derived in the CGSM model [4,6] upon the assumption of retained spherical shape, which actually means that the gas-solid interfacial area (S_1) monotonically increases with conversion.

The shortcomings of these previous models make it interesting to derive and analyze structural models which fully satisfies the basic requirements above. Three different models based upon different characterizations of the solid structure will next be discussed in order.

3.1 Cylindrical pores with random intersections (RPM)

This is initially a model for gasification of porous solids [7]. Its basic assumption is that the solid contains uniform cylindrical pores with random intersections. Petersen's original model can easily be modified to take into account the structural changes due to an expanding ash layer, Fig. 1. After a certain conversion the pore radius has decreased from an initial pore radius r_0 to r_1 , while the surface of unreacted solid is at a radial distance of r_2 . Thus

$$L = r_2 - r_1. \quad (9)$$

Following Petersen's derivation [7] S_1 and S_2 can both be expressed according to the relation

$$S = \frac{\epsilon_0}{r_0} (2G - 3\zeta) \zeta / (G - 1) \quad (10)$$

with $\zeta_1 = r_1/r_0$ and $\zeta_2 = r_2/r_0$ respectively.

The parameter G is given by the equation

$$(4/27)\epsilon_0 G^3 - G + 1 = 0. \quad (11)$$

The initial pore radius can be determined from the initial specific surface area:

$$r_0 = \frac{\epsilon_0}{S_0} (2G - 3)/(G - 1). \quad (12)$$

Since basically cylindrical symmetry is assumed the logarithmic mean should be the best measure of the cross-sectional area for diffusion

$$\frac{S_{av}}{S_0} = \frac{1}{(2G - 3)} \frac{(2G - 3\zeta_1)\zeta_1 - (2G - 3\zeta_2)\zeta_2}{\ln \left[\frac{(2G - 3\zeta_1)\zeta_1}{(2G - 3\zeta_2)\zeta_2} \right]}. \quad (13)$$

Conversion can be related to ζ_2

$$X = \frac{\epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \left[\zeta_2^2 \left(\frac{G - \zeta_2}{G - 1} \right) - 1 \right]. \quad (14)$$

The relation between ζ_1 and ζ_2 is given by a volumetric balance

$$\epsilon_0 \left(\zeta_2^2 \frac{G - \zeta_2}{G - 1} - \zeta_1^2 \frac{G - \zeta_1}{G - 1} \right) = \alpha X (1 - \epsilon_0). \quad (15)$$

Equation (9), (10) and (13)–(15) can be used together with eqn (7) to give the dimensionless reaction rate.

3.2 Network model (NM)

An "inversed" random pore model can easily be derived by interchanging the roles of pores and solid matrix see Fig. 2. Here the solid reactant is assumed to consist of cylindrical rods with random intersections. The initial radius is r_0 . The only necessary modification is to substitute ϵ_0 with $(1 - \epsilon_0)$ in eqns (10)–(12). Equations

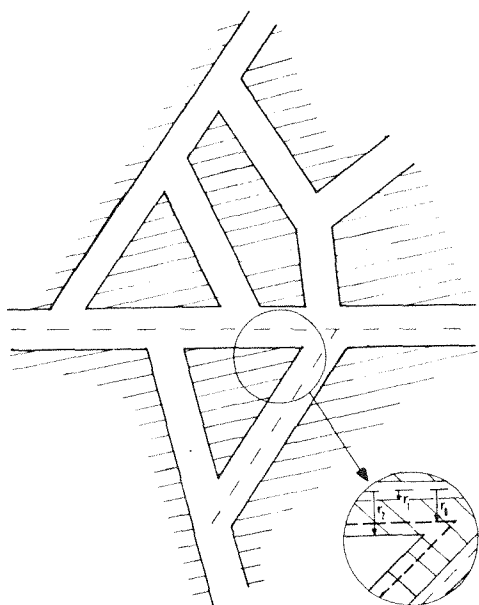


Fig. 1. Model of a porous solid with random-pore intersections. (After Petersen [7]). Encircled detail shows structural changes.

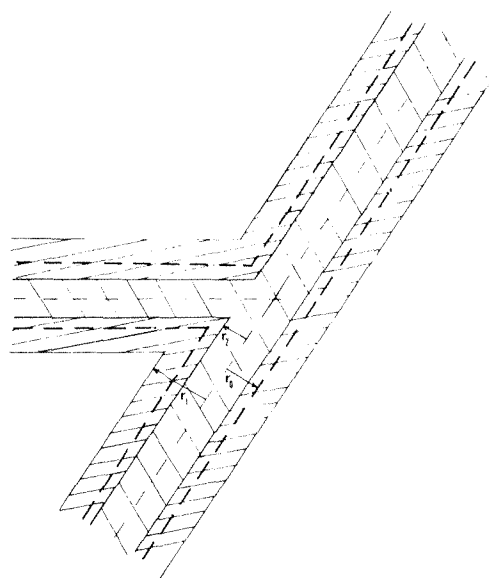


Fig. 2. Model of a porous solid with random intersections of cylindrical rods.

tion (14) is modified to

$$X = 1 - \zeta_2^2 \left(\frac{G - \zeta_2}{G - 1} \right) \quad (16)$$

while eqn (15) is changed to

$$\zeta_1^2 \frac{G - \zeta_1}{G - 1} - \zeta_2^2 \frac{G - \zeta_2}{G - 1} = \alpha X. \quad (17)$$

3.3 Partially sintered spheres model (PSSM)

One disadvantage of the original grain model is that its basic assumption of spherical particles in contact with each other only in geometric points is most often far from the real condition in solid structures (see for example photographs of Borgwardt and Harvey[8] or Rao and Cutler[9] as regards calcined limestone).

A more realistic model would be to consider the initial solid structure to consist of aggregates of spheres in an initial stage of sintering. The concepts and notations of this model are visualized in Fig. 3.

It is assumed that each particle is, in average, in contact with n other particles of the same initial radius r_0 . The "degree of sintering" is given by the distance d from the centre to the plane of contact. Assuming N particles per unit volume gives by geometric considerations

$$1 - \epsilon_0 = N \left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{n}{3} \pi (r_0 - d)^2 (2r_0 + d) \right) \quad (18)$$

and

$$S_0 = N(4\pi r_0^2 - n2\pi r_0(r_0 - d)). \quad (19)$$

Elimination of N gives

$$S_0 = \frac{3(1 - \epsilon_0)(2 - n(1 - \lambda))}{r_0 \left[2 - n(1 - \lambda)^2 \left(1 + \frac{\lambda}{2} \right) \right]} \quad (20)$$

where $\lambda = d/r_0$. Equation (20) permits the evaluation of

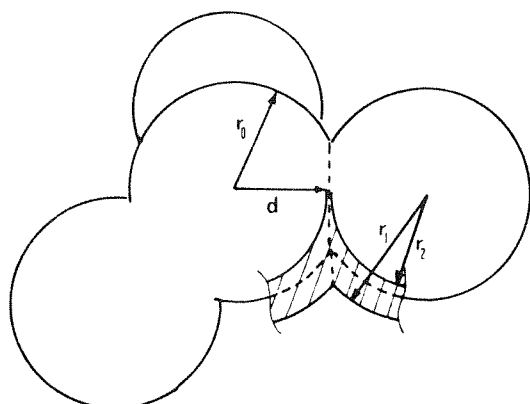


Fig. 3. Schematic illustration of the partially sintered spheres model.

r_0 from BET-measurements of S_0 after the values of n and λ are known. The parameter λ can be roughly estimated from microscopic pictures of the solid structure. The parameter n can be estimated from eqns (21) and (23) below.

Assuming that the number of particles per unit volume is constant during reaction, eqn (18) gives

$$\frac{1 - \epsilon}{1 - \epsilon_0} = \frac{g_1^3 - \frac{n}{4}(g_1 - \lambda)^2(2g_1 + \lambda)}{1 - \frac{n}{4}(1 - \lambda)^2(2 + \lambda)}. \quad (21)$$

In analogy with eqn (20)

$$S_1 = \frac{3(1 - \epsilon_0)(2g_1^2 - ng_1(g_1 - \lambda))}{r_0 \left[2 - n(1 - \lambda)^2 \left(1 + \frac{\lambda}{2} \right) \right]}. \quad (22)$$

It is required that the specific surface area S_1 tends to zero with the porosity which gives

$$n = \frac{2g_{1,f}}{g_{1,f} - \lambda}. \quad (23)$$

Equation (23) and eqn (21) together with $\epsilon = 0$ give the value of the parameter n .

The specific surface area S_2 of remaining solid reactant can be expressed in a similar way as S_1

$$S_2 = \frac{3(1 - \epsilon_0)(2g_2^2 - nf(g_2, \lambda))}{r_0 \left[2 - n(1 - \lambda)^2 \left(1 + \frac{\lambda}{2} \right) \right]} \quad (24)$$

where

$$f(g_2, \lambda) = \begin{cases} g_2(g_2 - \lambda) & \text{for } g_2 > \lambda \\ 0 & \text{for } g_2 \leq \lambda \end{cases}$$

The conversion can be written

$$X = 1 - \frac{g_2^3 - \frac{n}{4}F(g_2, \lambda)}{1 - \frac{n}{4}(1 - \lambda)^2(2 + \lambda)} \quad (25)$$

where

$$F(g_2, \lambda) = \begin{cases} (g_2 - \lambda)^2(2g_2 + \lambda) & \text{for } g_2 > \lambda \\ 0 & \text{for } g_2 \leq \lambda \end{cases}$$

In eqns (24) and (25) it is assumed that the unreacted core of the particle shrinks with the same rate from all directions accessible from the ash layer. This holds for the case of kinetic control but is an approximation at diffusion control.

The average surface area for ash layer diffusion, S_{av} , is estimated by means of eqn (4), valid for spherical symmetry.

The relation between g_1 and g_2 is given by a volumetric

balance.

$$g_1^3 - g_2^3 - \frac{n}{4}[(g_1 - \lambda)^2(2g_1 + \lambda) - F(g_2, \lambda)] = \alpha X \left(1 - \frac{n}{4}(1 - \lambda)^2(2 + \lambda)\right). \quad (26)$$

If the value of n is set equal to zero, the equations above will be reduced to those for the changing grain size model.

4. COMPARISON OF THE MODELS

The various models discussed above have different expressions for the quantities in the general rate equation, eqn (7).

Since the mass transfer and kinetic resistances are additive they can be analysed separately.

According to eqn (7) the relative change in the intrinsic surface reaction rate due to structural changes is proportional to S_2/S_0 . This quantity is depicted in Fig. 4 for the various models. This figure shows that the surface area of the solid reactant is predicted to decrease faster with conversion according to the grain model than for the RPM model and the Network Model. The PSSM model predicts a curve that coincides with that for the grain model when $\lambda = 1$ and with the identical curves of the RPM and the Network Model when λ tends to zero. An interesting feature in Fig. 4 is that the reaction surface area can be predicted by the RPM, NM and PSSM models to initially increase with conversion. This is a useful feature of a structural model and is of great interest for gasification reactions. Furthermore, with the PSSM model the parameter λ can be adjusted to predict various types of relative changes of the reactive surface area.

The diffusion rate is, according to eqn (7), proportional to $S_{av} l_0/(S_0 L)$. This quantity is depicted in Fig. 5. The comparison is based upon the same initial porosity and the same initial specific surface area, S_0 .

Figure 5 shows that all the different models, except for the CGSM model and the PSSM model with $\lambda = 1$, predict almost exactly the same diffusion rates. The differing curve of the CGSM model is due to the fact that this model does not account for the overlapping of ash layers which should give a decreasing surface area of the pores. Consequently the local reaction rate of the individual grain does not approach zero at pore closure. This fact makes this model less realistic. The difference between the curves of the PSSM model with $\lambda = 1$ and the CGSM model can be solely attributed to the effect of overlapping ash layers. The ash diffusion rate is sensitive to the parameter λ only at values near one.

It can be concluded from Figs. 4 and 5 and the discussion above that the RPM, NM and PSSM models are all more realistic models than the CGSM model. The PSSM model has the further advantages that its characterization of the solid structure is more realistic and that the parameter λ makes the model more flexible. In the complete model for the porous pellet the reaction rate given by the PSSM model will therefore be used. The predicted curves of total conversion vs time will be

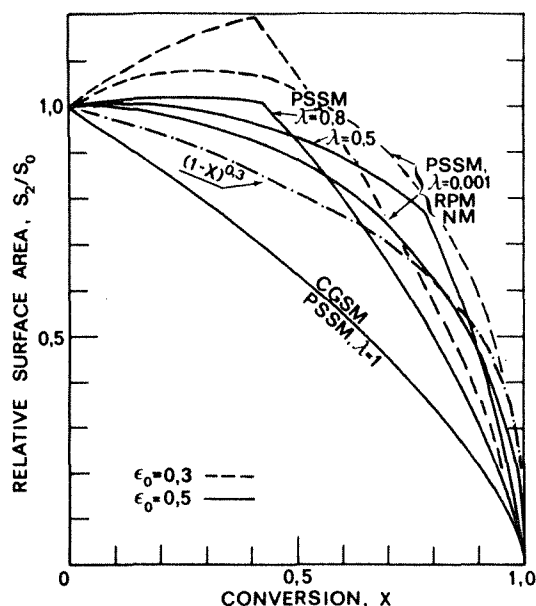


Fig. 4. Changes in solid reactant reactivity with conversion as predicted by different structural models for two different porosities.

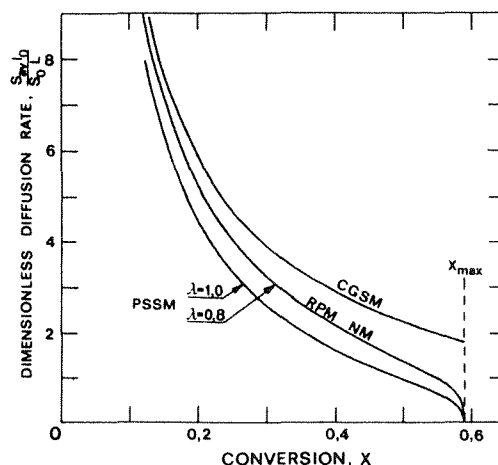


Fig. 5. Changes in ash diffusion rate as predicted by different structural models for $\epsilon_0 = 0.5$, and $\alpha = 2.7$.

compared with those already presented for the CGSM model[6].

5. MODEL EQUATIONS FOR THE PELLET

The equations presented above are valid for a point in the pellet, where the concentration of A is constant and equal to c_{A0} ($C = 1$). When the pore diffusion resistance can be neglected these equations also govern the behaviour of the pellet as a whole. It is more realistic, however, to consider the case of a nonuniform reaction distribution within the pellet. The interaction of pore diffusion and local kinetics is determined by a differential material balance for the gaseous reactant A , assuming

that the pseudo steady state approximation is valid

$$\frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \delta \frac{dC}{dz} \right) = -\phi^2 r \quad (27)$$

where

$$\phi = R_0 \sqrt{\left(\frac{kS_0}{D_0} \right)}$$

Boundary conditions are:

$$\begin{aligned} z=0: & \quad dC/dz = 0 \\ z=1: & \quad C = 1. \end{aligned}$$

The parameter $\delta = D_{\text{eff}}/D_0$ takes into account the effect of structural changes on the diffusivity. The most common approach is to express this quantity as a function of the quotient ϵ/ϵ_0 . Ramachandran and Smith[4] have derived an expression that takes into account both density variations and sintering of the product. The dimensionless reaction rate $\bar{r}$ in eqn (27) is given by eqn (7) with terms corresponding to the actual model. To introduce time in the calculations the rate of change of g_2 can be related to the reaction rate of A .

$$r_B = S_2 \frac{dg_2}{dt} r_0 C_{B0} = br_A \quad (28)$$

or

$$\frac{dg_2}{dt^*} = \frac{S_0 \bar{r}}{S_2} \quad (29)$$

where

$$t^* = \frac{kC_{A0}bt}{r_0C_{B0}}$$

initial conditions are

$$g_2 = g_1 = 1 \text{ for } t = 0. \quad (30)$$

For each value of g_2 corresponding values of g_1 and X

can be calculated by means of the equations derived specifically for each model. These equations together with eqns (7) and (28)–(30) now permit simulation of the gradual conversion and reaction distribution within the porous pellet.

6. NUMERICAL PROCEDURE AND RESULTS

The differential equation, eqn (27), was solved by means of the orthogonal collocation method[10]. The time derivative in eqn (29) was approximated by a forward finite difference. The written computer program could be run in two different modes. In the first case it uses a value of S_0 (from, e.g. BET-measurements) as the structural input parameter. From this value r_0 can be calculated by means of eqn (20). In the second case it uses an estimated value of r_0 (from, e.g. X-ray diffraction or microscopic examinations) and the value of S_0 is conversely given by eqn (20).

The overall conversion of the pellet was predicted as a function of reaction time for both the CGSM and the PSSM model. Input parameter values were taken from the article of Georgakis *et al.*[6] and are summarized in Table 1. Figure 6 shows that the PSSM model predicts a curve that is in better agreement with the experimental points reported by Borgwardt[11]. The CGSM model predicts a curve with a too early cut-off due to plugging of the pore mouths. The reason is that the CGSM model works with a rate expression for the individual grain which does not tend to zero at pore closure. The PSSM model on the other hand does not predict any complete pore plugging over the finite time interval. The reason is that with this model an infinite time is required to give total pore plugging, since the local reaction rate tends to zero when the conversion approaches its maximum value. Figure 6 also shows the effects of different values of λ .

7. A SEMIEMPIRICAL MODEL

The RPM, NM and PSSM models are based upon different, fairly realistic assumptions. However, the more detailed description of the solid structure at the same time means a more complex model. Although the computational problems of these models are of minor significance with modern computers, the higher complexity nevertheless means increased execution times

Table 1. Experimental data and model parameters for Fig. 6 (from [6])

<i>Experimental data</i>	
Bulk gas concentration, C_{A0}	$2.63 \times 10^{-5} \text{ kmole/m}^3$
Grain radius (for $\lambda = 1$), r_0	$0.882 \times 10^{-6} \text{ m}$
Initial porosity, ϵ_0	0.54
α	3.09
Pellet radius, R_0	$6.5 \times 10^{-4} \text{ m}$
Concentration of solid reactant, C_{B0}	59.2 kmole/m^3
<i>Model parameters</i>	
Reaction rate constant, k	$6.6 \times 10^{-2} \text{ m/s}$
Diffusivity through the pore, (D_0/ϵ_0)	$0.75 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusivity through the product layer, D_s	$2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Tortuosity	1.
$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	

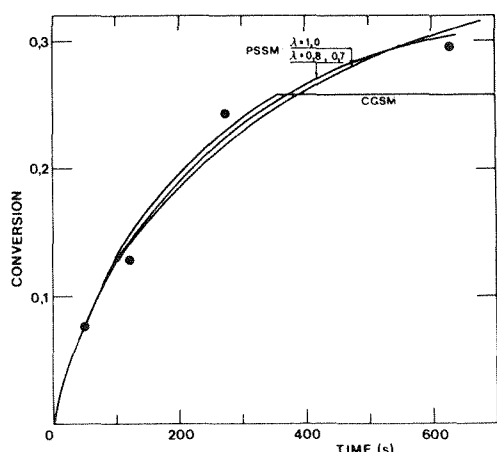


Fig. 6. Overall conversion of CaO pellets predicted by the CGSM model and the PSSM model. The figure also shows the effect of different values of λ at the same initial specific surface area. Parameter values are taken from [6]. Experimental points from [11].

when they are used repeatedly in models for the complete pellet, which in turn are used in complete reactor models. It should therefore be of interest to investigate whether the essential features of these models could be taken into account in a simpler model, taking some advantage of the results already obtained for the models above. The starting point for a semiempirical model is again eqn (7), where the denominator is a sum of the two "resistances" due to chemical reaction at the surface and ash layer diffusion respectively.

The reaction term S_2/S_0 should, according to Fig. 4, decrease from a value of 1 to 0 when the conversion of the solid reactant increases from 0 to 1. A simple expression that satisfies this basic requirement is the reaction order concept discussed by Ishida and Wen[12]

$$S_2/S_0 = (1 - X)^m. \quad (31)$$

The value of m is significant of the structural geometry. Thus, a pellet consisting of completely spherical particles corresponds to $m = 2/3$. Long, cylindrical particles correspond to $m = 0.5$, while particles in the form of flat plates correspond to $m = 0$. The so called volumetric model[12] works with $m = 1$. It can thus be concluded that m should be bounded within the interval $0 \leq m \leq 1$. Figure 4 shows that the intersections of the geometric forms in the RPM, NM and PSSM models decrease the value of m compared to the corresponding non-overlapping grains. A practical value of m around 0.3 seems reasonable for many practical cases.

The form of eqn (31) with $0 \leq m \leq 1$ is, however, suitable only in cases where the reactant surface area decreases monotonically with increasing conversion. In order to predict surface areas exhibiting a maximum, an important feature at gasification reactions, piecewise functions may be used or the exponent m can be expressed as an initially negative but increasing function of the conversion, e.g. $m = aX^\gamma - \mu$ (32) where $0 < a - \mu \leq 1$ to give m reasonable values when complete

conversion is reached. This relation implies a changing shape factor, which seems reasonable for reactions with significant structural changes.

The diffusion term in eqn (7), $l_0 S_{av}/(LS_0)$, goes from infinity to zero when X increases from zero to $X_{\max}$, the maximum possible conversion, see Fig. 5. The generally valid relation between conversion and porosity (when no thermal sintering occurs) is given by volumetric considerations as

$$X = \frac{1}{\alpha - 1} \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{1 - \epsilon_0}. \quad (33)$$

The maximum possible conversion is obtained when the pores are clogged, $\epsilon = 0$, or when the solid reactant has been consumed. Thus

$$X_{\max} = \min \left(\frac{\epsilon_0}{(\alpha - 1)(1 - \epsilon_0)}, 1 \right) \quad (\alpha > 1). \quad (34)$$

It follows from this equation that $X_{\max} < 1$ when $\alpha > 1/(1 - \epsilon_0)$.

A simple expression that fulfils the requirements postulated above is

$$l_0 S_{av}/(LS_0) = \kappa \left(\frac{X_{\max} - X}{X} \right)^{\gamma_2} \quad (35)$$

Suitable values of κ and γ_2 can be estimated from curves like those in Fig. 5.

Optimal values of κ and γ_2 are functions of $X_{\max}$ and hence of α . With $\alpha = 3.09$ and $\epsilon_0 = 0.54$ ($X_{\max} = 0.56$) $\kappa = 3.16$ and $\gamma_2 = 0.62$ a fairly good fit is obtained in Fig. 7. At the extreme with $\alpha = 1$ (no dimensional changes, $X_{\max} = 1$), $\kappa = 4.1$ and $\gamma_2 = 0.77$ are satisfactory values.

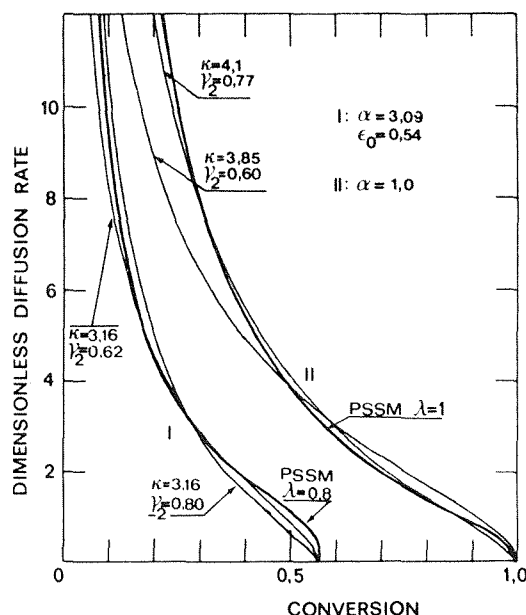


Fig. 7. Comparisons of ash diffusion rate curves predicted by the PSSM model and the semiempirical model.

The intervals in which κ and γ_2 should be searched for are thus fairly narrow.

The errors associated with the semiempirical approximation are expected to decrease when the kinetic model is used as a submodel in a larger model. It is therefore suggested that in many practical applications, especially in reactor calculations, the rate expression can be written in the form

$$\bar{r} = \frac{r_A}{kc_{A0}S_0} = C \left(\frac{1}{(1-X)^m} + \frac{1}{K} \left(\frac{X}{X_{\max} - X} \right)^{\gamma_2} \right). \quad (36)$$

By definition of reaction rate

$$r_B = br_A = -c_{B0}(1 - \epsilon_0) \frac{dX}{dt}. \quad (37)$$

Equation (37) and the left equality of eqn (36) give

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\tau} \bar{r} \quad (38)$$

where

$$\tau = \frac{c_{B0}(1 - \epsilon_0)}{bk c_{A0}S_0}. \quad (39)$$

Equation (38) gives the local conversion rate. In order to obtain the overall conversion of the pellet eqns (33), (36) and (38) must be coupled to the pellet equation (27). Solving these equations gives curves in Fig. 6 with optimal parameters in eqn (36) which cannot be distinguished from those predicted by the PSSM model.

The estimation of the adjustable parameters τ , m , γ_2 and K can be aided by the following considerations. An initial guess of the parameter τ can be made by using the relation

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_{X=0} = \frac{1}{\tau}. \quad (40)$$

When pore diffusion effects in the pellet can be neglected τ can be directly estimated from the initial slope of the observed conversion time curve. When pore diffusion effects are significant τ can be estimated from the relation

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_{X=0} = \frac{\eta}{\tau}. \quad (41)$$

Where η is the effectiveness factor, which can be estimated from known values of the Thiele modulus ϕ according to well-known procedures in the field of heterogeneous catalysis [13]. From the estimated value of τ the rate constant k can be estimated by means of eqn (39). Reasonable values of the exponents m and γ_2 have already been discussed: $m \approx 0.3$ and $\gamma_2 = 0.6-0.8$.

It can be recommended to use $\gamma_2 = 0.7$ as a standard value. This would leave only κ and τ as primary adjustment parameters. The coefficient K can be identified as

the product

$$K = \kappa\beta. \quad (42)$$

β is defined above as a measure of the relative importance of chemical reaction and ash diffusion respectively. The value of κ is about 3-4, while the value of β is expected to be unknown. It should be expected to have a low value when ash layer diffusion is of a dominant importance and a high value when the surface reaction is controlling the kinetics. K is thus the only parameter in the model that is generally not fixed beforehand within a narrow interval, but must be determined by successive trial and error to give a good agreement between predicted and observed conversion-time curves. This problem is on the other hand the same at the determination of β in any of the theoretical models.

When an optimal value once has been assigned to K by curve fitting, β can be approximately estimated from eqn (42) and from this quantity the ash layer diffusion coefficient can be estimated after the rate constant has been estimated from the value of τ .

8. CONCLUSIONS

While earlier proposed models for gas solid reactions with structural changes [3, 4, 6] do not take into account the decreasing gas-solid interfacial area due to growing and overlapping product layers, it has been demonstrated in this article that this feature is of great importance. Three different structural models, all taking this effect into account, have been analyzed for a comparison. All three models give almost identical results for low values of the parameter λ in the so called partially sintered spheres model. This indicates that the choice of an idealized structural description is less important, provided only that the limiting conditions for ash layer diffusion and surface reaction are properly taken into account.

The PSSM model is more flexible and in many cases physically more realistic than other models. While this model should be relevant at studies of more fundamental character, it is recommended to use instead a semiempirical kinetic model in applications, such as reactor design calculations. The loss in overall accuracy can in most cases be negligible while the execution time will be reduced.

NOTATION

C	dimensionless concentration, c_A/c_{A0}
c_A	concentration of gaseous reactant in the pore, kmol/m ³
c_{A0}	bulk concentration of gaseous reactant, kmol/m ³
$c_{A,s}$	concentration of gaseous reactant at the surface of the solid reactant, kmol/m ³
c_{B0}	concentration of solid reactant, kmol/m ³
D_{eff}	effective diffusion coefficient in the pellet, m ² /s
D_0	effective diffusion coefficient at time $t = 0$, m ² /s
D_s	diffusion coefficient of the solid product layer, m ² /s
d	distance neck-particle center, m
G	parameter characterizing the random pore model
g_1	dimensionless grain radius, r_1/r_0
g_2	dimensionless radius of unreacted grain core, r_2/r_0
K	parameter in the empirical rate equation, $\kappa\beta$
k	reaction rate constant, m/s

L	ash layer thickness, m
l_0	characteristic distance, $3(1 - \epsilon)/S_0$, m
m	"reaction order" of solid reactant
N	number of particles per unit volume
n	number of contact points per particle
R	radial distance in the pellet, m
R_0	radius of the spherical pellet, m
r_A	volumetric reaction rate of A, $\text{kmole m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_0	initial grain radius, m
r_1	grain radius, m
r_2	radius of unreacted grain core, m
S_0	initial specific surface area, m^{-1}
S_1	specific surface area of the product layer, m^{-1}
S_2	specific surface area of unreacted grain cores, m^{-1}
S_{av}	average specific cross-sectional area for diffusion, m^{-1}
t	time, s
t^*	dimensionless time, $kc_{A0}bt/(r_0c_{B0})$
X	conversion of solid reactant
z	dimensionless radial distance in the pellet, R/R_0

Greek symbols

α	volume ratio solid product/solid reactant
β	$D_p/(kl_0)$
γ	exponent in empirical rate equation
δ	D_{eff}/D_0
ϵ	local porosity
ϵ_0	initial porosity
ζ_1	dimensionless pore radius, r_1/r_0
ζ_2	dimensionless radial distance, r_2/r_0
η	effectiveness factor

κ	coefficient in the empirical equation for ash diffusion rate
λ	d/r_0
τ	characteristic time, $c_{B0}(1 - \epsilon_0)/(bkc_{A0}S_0)$
ϕ	Thiele modulus, $R_0\sqrt{(kS_0/D_0)}$

REFERENCES

- [1] Szekeley J., Evans J. W. and Sohn H. Y., *Gas-Solid Reactions*. Academic Press, New York 1976.
- [2] Szekeley J. and Evans J. W., *Chem. Engng Sci.* 1970 **25** 1091.
- [3] Ramachandran P. A. and Smith J. M., *AIChE J.* 1977 **23** 353.
- [4] Ramachandran P. A. and Smith J. M., *Chem. Engng J.* 1977 **14** 137.
- [5] Ranade P. V. and Harrison D. P., *Chem. Engng Sci.* 1979 **34** 427.
- [6] Georgakis C., Chang C. W. and Szekeley J., *Chem. Engng Sci.* 1979 **34** 1072.
- [7] Petersen E. E., *AIChE J.* 1975 **3** 443.
- [8] Borgwardt R. H. and Harvey R. D., *Environ. Sci. Technol.* 1970 **4** 59.
- [9] Rao W. R. and Cutler I. B., *Glass Ceram. Bull.* 1975 **22** 66.
- [10] Villadsen J. and Michelsen M. L., *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1978.
- [11] Borgwardt R. H., Isothermal reactivity of selected calcined limestones with SO_2 . *Paper Pres. Int. Dry Limestone Injection Process Symp.* Raducah, Kentucky, June 1970.
- [12] Ishida M. and Wen C. Y., *Chem. Engng Sci.* 1971 **26** 1031.
- [13] Satterfield C. N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. MIT Press, Cambridge, Mass 1970.

Rapportförteckning

SVF-1	Temperaturbeständighet hos olika filtermaterial Monica Eiborn, AB ASEA-ATOM, Västerås Sept 1972	SVF-23	Gasttemperaturmätare Sugpyrometer L Strömberg, Institutionen för Energiteknik, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg Juli 1975
SVF-2	Undersökning av temperaturstabilitet hos olika jon-bytande material Olle Tjälldin, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1972	SVF-24	Filterability of corrosion products formed between carbon steel and water. Influence of temperature and oxygen content T Kelén, I Falk, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1975 (Revised and translated edition of SVF-12)
SVF-3	Bedömning av möjlig kloridupptagning i blandbäddfilter Olle Tjälldin, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1972	SVF-25	Ljud från skorstenar. Experimentell studie av rökgasparametrarnas och vindens inflytande på rikt faktorn B Egerborg, IFM Akustikbyrån, Stockholm Jan 1976
SVF-4	Litteraturvärdering avseende järnhaltiga korrosionsprodukters löslighet i vatten Tormod Kelen, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1972	SVF-26	Materialprovningar i avluftad 20 % NaOH och 20 % NaOH – 5 % NaCl-lösning vid 325° C. Slutrapport Bo J E Johansson, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1976
SVF-5	Partiell kondensation av ånga R Sundby, J Tavast, Stal-Laval Turbin AB, Finspång Sept 1972	SVF-27	Korrosionsproblem i PWR-reaktorers ånggeneratorer L Dahl, B Johansson, AB Atomenergi, Studsvik J Svensson, Statens Vattenfallsverk, Sept 1976
SVF-6	Värmeflödesmätare för mätning av värmebelastning i ugnar B Leckner, L Strömberg, Institutionen för Energiteknik, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg Sept 1972	SVF-28	Experimentell undersökning av strömningsmotstånd och värmeöverföring i en eldstadstüb Lars Nilsson och Lennart Gustafson, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1976
SVF-7	Värmeöverföring och strömningsmotstånd i eldstadstuber Lars Nilsson, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1972	SVF-29	Uppmätta bullernivåer i kraft- och värmeverk. Sammanställning Stig Söderqvist, Bo Egerborg, IFM Akustikbyrån AB, Stockholm Sept 1976
SVF-8	Bildning, effekter och kontroll av kväveoxider vid eldning med olja i ickemobila anläggningar Carl-Eric Holmqvist, Statens Vattenfallsverk, Stockholm Sept 1972	SVF-30	Prediktering av ventilbuller Krister Dovstam, Stig Söderqvist, IFM Akustikbyrån AB Stockholm Sept 1976
SVF-9	Studier av korrosionsangrepp i värmeväxlartuber utsatta för Östersjövatten J Arvesen, S Henrikson, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1972	SVF-32	Undersökning av flashavgasning med och utan återcirkulation Björn Kjellström, Institutionen för Ångteknik, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm Juni 1977
SVF-10	Egenskapsförändringar i svetsförbindningar med olika höglegerade varmhållfasta stål Staffan Malm, Uddeholms AB, Hagfors Sept 1972	SVF-33	Undersökning av igensättning i dysor S Svennerby, AB Svenska Maskinverken Sept 1976
SVF-11	Experimentell undersökning av strömningsmotstånd och värmeöverföring i en eldstadstüb L Nilsson och L Gustafson, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1973	SVF-34	Kondensatreningsfilters upptagningsförmåga av korrosionsprodukter vid praktisk kraftverksdrift Bengt Edwall, Sydsvenska Kraftaktiebolaget, Malmö Sept 1976
SVF-12	Filterbarheten hos korrosionsprodukter från kolstål i vatten. Inverkan av temperatur och syrehalt T Kelén, I Falk, AB Atomenergi, Studsvik Juni 1974	SVF-35	Rökgassidiga beläggningar i ångpannor vid samtidig eldning med bark och olja Torsten Simmons, Holmens Bruk AB, Norrköping Sept 1976
SVF-13	Alternativa bränslen till brännolja i värme- och värmekraftanläggningar B Gustafsson, Institutionen för Ångteknik, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm Juni 1974.	SVF-36	Inverkan av FeSO ₄ -dosering på hårdigheten mot erosionskorrosion hos Cu-legeringar i Östersjövatten Sture Henrikson, Maths Åsberg, AB Atomenergi, Studsvik Rolf Holm, Gränges Metallverken, Västerås Sept 1976
SVF-14	Dosering av polyakrylat för reducering av pannvattnets fosfathalt och minskning av beläggningar i tuber L Ahnrbom, Ångpanneföreningen, Stockholm Juni 1974	SVF-37	Anrikning på värmeöverförande ytor R Gustafsson, T Kelén, AB Atomenergi, Studsvik Juni 1977
SVF-15	Kontinuerlig analysator för låga kloridhalter. Resultat av långtidsprovning i Karlshamnsverket R Lundqwist, AB Atomenergi, Studsvik Mars 1975	SVF-38	Utredning av riskerna för galvanisk korrosion om kondensorer med tubplåtar av SIS 2343 förses med titantuber. Litteraturstudie och erfarenhetsinventering Sture Henrikson, AB Atomenergi, Studsvik Maj 1977
SVF-16	Anrikning av vattenlösliga ämnen vid värmeöverförande ytor i ångpannor och ånggeneratorer. En kritisk litteraturstudie T Kelén, AB Atomenergi, Studsvik Mars 1975	SVF-39	Laboratorieundersökning av riskerna för galvanisk korrosion vid övergång från tuber av Al-mässing till tuber av titan Sture Henriksson, Maths Åsberg, AB Atomenergi, Studsvik Maj 1977
SVF-17	Svensk skiffer som fossil energikälla. Teknologiska möjligheter och utvecklingsbehov L Chambert, Sydkraft, Malmö Mars 1975	SVF-40	Valve noise and vibration Uno Ingard, Lincoln, Massachusetts Maj 1977
SVF-18	Korrosionsförsök i Östersjövatten med värmeväxlare av olika metalliska material S Henriksson, AB Atomenergi, Studsvik L Knutsson, Gränges Essem, Finspång Maj 1975	SVF-41	Regler för materialanvändning efter 1 % krympning Agneta Oden, Institutet för Metallforskning, Juni 1977
SVF-19	Kemisk rengöring (betning) jämte skyddsskiktbildning. Redogörelse för laboratorieundersökningar, utförda vid AB Atomenergi L Ahnrbom, Ångpanneföreningen, Stockholm L Dahl, M Åsberg, Å Berg, AB Atomenergi, Studsvik Maj 1975	SVF-42	Behov av värmebehandling till följd av kallbearbetning av överhettarrör Hans Törnblom, Sandvik AB, Sandviken Sept 1977
SVF-20	Studium av strömningsinstabiliteter vid kondensationsstötter omkring Ma 1.0 O Sandin, Institutionen för Ångteknik, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm Maj 1975	SVF-43	Provning av ferrit-austenitiskt compoundrör i försöksångpannan i Studsvik Lennart Egnell, Sandvik AB, Sandviken Sept 1977
SVF-21	Inverkan av vibrationer på värmeväxlartuber. Litteraturundersökning B Oddving, J Wiberg, AB Atomenergi, Studsvik Maj 1975	SVF-44	Heat transfer from flames to the surrounding walls Lars Strömberg, Chalmers Tekniska Högskola Juni 1977
SVF-22	Gasgeneratorer med snabb fluidiserad bädd. Reserapport. Besök i USA för diskussioner angående kolgasifiering N Berge, B Gustafsson, Institutionen för Ångteknik, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm Juli 1975	SVF-45	Kemisk miljö i trånga spalter och spalteffekter vid spänningskorrosionsprovning Jaroslav Pleva, Korrosionsinstitutet, Stockholm Jüri Tavast, Stal-Laval Turbin AB, Finspång Sept 1977
		SVF-46	Gasgenerator med snabb fluidiserad bädd, Studier av kall modell N Berge, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm Sept 1977

Rapportförteckning (forts.)

- | | |
|--|---|
| <p>SVF-47 Undersökning av askagglomerering i fluidiserad bädd
O Mårdsjö, H Johansson, Kungl Tekniska Högskolan,
Stockholm Sept 1977</p> <p>SVF-48 Behov av avspänningsglödning efter svetsning av varmhåll-
fast stål typ 1 Cr 0,5 Mo
Arne Anderdahl, Per Sjölin, AB Svenska Maskinverken, Kallhäll
Sept 1977</p> <p>SVF-49 Partiell kondensation av ånga. Fortsatta undersökningar
Jüri Tavast, Stal-Laval Turbin AB, Finspång Sept 1977</p> <p>SVF-50 Tom's effekt i fjärrvärmesystem
Lars Ahrnbom, Ulf Hagstrand, Ångpanneföreningen,
Stockholm Sept 1977</p> <p>SVF-51 Laboratorie- och driftprovning av svetsförbindningarmellan
olika legerade varmhållfasta stål
Knut Heurling, Uddeholms AB, Hagfors Sept 1977</p> <p>SVF-52 Tillämpning av olika provtagningsmetoder och deras inverkan
på resultaten av vattenkemiska analyser vid försöksångpannan
i Studsvik
Ivan Falk, Lennart Dahl, AB Atomenergi, Studsvik Sept 1977</p> <p>SVF-53 Korrosionsinitierad sprickbildning i vattenberörda delar i
ångpannor
Göran Eklund, Institutet för Metallforskning Sept 1977</p> <p>SVF-54 Rökassidiga beläggningar vid barkeldning. Forsatta mätningar
jänte utredning om termodynamiska jämvikter
Torsten Simmons, Holmens Bruk AB, Norrköping Sept 1977</p> <p>SVF-55 Möjligheter till ökad återföring av primärångkondensat i
massfabriker
Lars Löwenberg, Ångpanneföreningen, Stockholm Sept 1977</p> <p>SVF-56 Riktlinjer för provning av jonbytare
Lars Ahrnbom, Ångpanneföreningen, Stockholm Sept 1977</p> <p>SVF-57 Problem i samband med barkeldning
Orvar Ryding, Sundsvall Dec 1977</p> <p>SVF-58 Pågående svensk forskning och utveckling rörande energiom-
vandlingsanläggningar med fluidiserad bädd. Vad återstår för
att nå kommersiella tillämpningar?
Bernt Gustafsson, AB Fjärrvärme, Trosa Mars 1978</p> <p>SVF-59 Vätgasmätning i ångpannor. Litteratur- och intervjuundersökning
Lars Ahrnbom, Ångpanneföreningen, Stockholm Juli 1978</p> <p>SVF-60 Korrosion och korrosionsskydd i kondensorer
Lennart Dahl, Studsvik Energiteknik AB, Nyköping Juli 1978</p> <p>SVF-61 Ljudalstring i ångledningar. Resultat av mätning och analys av
buller i fyra kraftstationer
Lennart Emanuelsson, Stig Söderqvist, Per-Otto Walter,
IFM Akustikbyrån, Sept 1978</p> <p>SVF-62 Korrosionsinhibitorer för hetvattensystem. Litteraturstudie
och marknadsinventering
Anders Thorén, Lars Bergström, Korrosionsinstitutet Sept 1978</p> <p>SVF-63 Transformer Noise and Vibration Bibliography
Nils-Åke Nilsson, Göran Westerberg, IFM Akustikbyrån,
Sept 1978</p> <p>SVF-64 Corrosions Problems in PWR Steam Generators. Final Report
of Tests at pH 4, 6 and 8
Bo Rosborg, Barbro Majlgren, Studsvik Energiteknik AB,
Sept 1978</p> <p>SVF-65 Akustiska mätningar på tre ångventiler i värmekraftcentralen i
Studsvik. Jämförelse mellan uppmätta och predikterade ljud-
nivåer.
Stig Söderqvist och Per-Otto Walter, IFM Akustikbyrån,
Sept 1978</p> <p>SVF-66 Beräkningar och mätningar av trycktransienter i fjärrvärme-
ledningen från Ågesta till Farsta
Sture Lindahl, Sydkraft, Febr 1979</p> <p>SVF-67 Creep deformation, creep damage accumulation and residual
life prediction for three alloyed CrMo-steels
Anatoly Kondyr, Rolf Sandström and Anders Samuelsson,
Institutet för Metallforskning, Febr 1979</p> <p>SVF-68 Drifterfarenheter från havsvattenkylda kondensorer i
svenska kärnkraftverk
Sture Henrikson, Studsvik Energiteknik AB, Febr 1979</p> | <p>SVF-69 Elektronisk kontroll av skyddsskikt på värmeväxlartuber av
kopparlegeringar
Sture Henrikson, Studsvik Energiteknik AB, Mars 1979</p> <p>SVF-70 Analys av oorganisk sulfid, cystein och glutation i kylvatten
samt analys av oorganiska sulfider i fasta beläggningar.
Litteraturundersökning
Igor Flis och Gunnar Johansson, Göteborgs Universitet
April 1979</p> <p>SVF-71 Avsvavling av rökgas. Sammanställning av Battelle-rapporter
1977/78
Eyvind Foss, Ångpanneföreningen, Maj 1979</p> <p>SVF-72 Application of Low Cycle Fatigue data to thermal cracking
Lars Lundberg and Rolf Sandström, Institutet för Metall-
forskning, Juni 1979</p> <p>SVF-73 Höglegerade rostfria stål för saltvattenapplikationer. Utred-
ning av korrosionshårdigheten med tanke på användning i
värmekraftverkens kylsystem
Sture Henrikson, Studsvik Energiteknik AB, Aug 1979</p> <p>SVF-74 Avskalningsmetoder för bestämning av oxidmängden på
vattensidan av panntuber
Lennart Dahl, Studsvik Energiteknik AB, Juni 1979</p> <p>SVF-75 The residual lifetime of creep deformed components.
Microstructural observations for Mo- and Cr-Mo-steels
Rolf Sandström and Sten Modin, Institutet för Metallforsk-
ning, Sept 1979</p> <p>SVF-76 Karaktärisering av kylvattnets korrosivitet vid olika kust-
förlagda kraftverk
Maths Åsberg, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1979</p> <p>SVF-77 Ventilbuller i form av toner. Resultat av mätning och analys
i fyra fall
Bengt Axefors, Stig Söderqvist, Per-Otto Walter, Mats Öhlné,
IFM Akustikbyrån, Sept 1979</p> <p>SVF-78 Utprovning av deponeringsinhibitorer för industriångpannor
Ivan Falk, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1979</p> <p>SVF-79 Driftserfarenheter med matarpumpar i svenska och utländska
kraftverk
Ulf Arvidsson, Statens Vattenfallsverk, Sept 1979</p> <p>SVF-80 Undersökning av scavengerfilter och svag anjonbytare för
reduktion av organisk substans
Folke Persson</p> <p>SVF-81 Bullerdosmätningar vid kraftvärmeverk
Hans Buxbaum, Statens Vattenfallsverk, Okt 1979</p> <p>SVF-82 Maximal driftstemperatur för deponeringsinhibitorer för
magnetit, typ Na-polyakrylat. Slutrapport
Ivan Falk, Studsvik Energiteknik AB, Okt 1979</p> <p>SVF-83 Kondensatåterföring, Fabriksundersökning
Lars Löwenberg, Ångpanneföreningen, Mars 1980</p> <p>SVF-84 Förstudie rörande kemiproblem vid lagring och transport av
vattenburen värme i berg
Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Mars 1980</p> <p>SVF-85 Kylvattnets korrosivitet vid olika kustförlagda kraftverk
Börje Grönwall, Studsvik Energiteknik AB, Mars 1980</p> <p>SVF-86 Low Cycle Fatigue of 1Cr0,5Mo AT 530°C
Influence of hold times
Lars Lundberg and Lars Erik Larsson, Institutet för Metall-
forskning, April 1980</p> <p>SVF-87 Effect of notches and multiaxiality on low cycle fatigue life
and its application to component design
Lars Lundberg, Institutet för Metallforskning, April 1980</p> <p>SVF-88 Kvalitetsbedömning av kol
Roy Carlson, Statens Vattenfallsverk, Mars 1980</p> <p>SVF-89 The residual lifetime of creep deformed material. Micro-
structural changes occurring during creep of a 12 % Cr Mo VW-
steel
Rolf Sandström, Sonja Karlsson and Sten Modin, Institutet för
Metallforskning Maj 1980</p> <p>SVF-90 Korrosionsinhibitorer för värmesystem. Delrapport 1. Inven-
tering av tillgängliga inhibitorer
Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Maj 1980</p> |
|--|---|

Rapportförteckning (forts.)

- SVF-91 Förbehandling av spädvatten före jonbytare. Litteraturstudie
Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1980
- SVF-92 Determination of carboxylic acids and phenols in water by extractive alkylation using pentafluorobenzoylation, glass capillary gas chromatography and electron capture detection
Elisabet Fögeqvist, Björn Josefsson and Claes Roos, Department of Analytical and Marine Chemistry, University of Gothenburg, Sept 1980
- SVF-93 Användning av omvänd osmos och ultrafiltrering vid matarvattenberedning. Undersökningar i Ringhals
Jan Svensson, Göran Carlsson, Statens Vattenfallsverk
Dan Jönsson, f d Vattenteknik AB
Gunnar Smith, Vattenteknik AB, Sept 1980
- SVF-94 Ljudavstrålning från skorstenar. Studie av inverkan av rökgasparametrarna hastighet och temperatur
Göran Westerberg, IFM Akustikbyrån, Sept 1980
- SVF-95 Avsvavling av rökgaser. Sammanställning av Battelle-rapporter 1978/79-1979/80
Hans Karlsson, Ingemar Bjerle, Lunds Tekniska Högskola
Nils-Erik Carlstedt, Statens Vattenfallsverk
Göran Ernstson, Stockholms Energiverk, Nov 1980
- SVF-96 Kryphållfasthet hos överhettarrör efter kallbearbetning
Per H Wilhelmsson, H Törnblom, Sandvik AB, Dec 1980
- SVF-97 Toms' effekt i fjärrvärmesystem. Fullskaleförsök å Ågesta/Farsta
Lars Åhrnbom, Ulf Hagstrand, Energikonsult Ångpanneföreningen, Febr 1981
- SVF-98 Inverkan av avståndet till doseringspunkten vid FeSO_4 -dosering till kondensorkylvatten. Undersökningar vid Oskarshamnsverket
Reijo Pulkkinen, OKG, Simpevarp, Febr 1981
- SVF-99 Förslag till ljudkrav för anläggningar inom värme- och kraftindustrin
Göran Westerberg, AB Akustikbyrån, Okt 1982
- SVF-100 Bevakning av föroreningar i kondensat
Folke Persson, Ångpanneföreningen, Dec 1980
- SVF-101 Havsvattenkorrosion - Praktikfall under perioden 3 augusti 1979 - 30 maj 1980
Sture Henrikson, Korrosionsinstitutet, Dec 1980
- SVF-102 Möjligheter att sänka rökgastemperaturen i villapannor
Kjell Henrikson, Lars Wester, Kungliga Tekniska Högskolan
Dec 1980
- SVF-103 Ozonbehandling av vatten för nedbrytning av humusämnen. Diskontinuerlig ozonering av vattenprov i laboratorieskala
Rune Lundqvist, Stefan Westerberg, Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Jan 1981
- SVF-104 Se: SVF-120
- SVF-105 Förbättrat utnyttjande av lågtemperaturvärme i rökgaser
Gösta Karlberg, Studsvik Energiteknik AB, Dec 1980
- SVF-106 Havsvattenkemi kontra korrosionsskador i kustförlagda kraftverk
Svavelvätebildning under stilleståndperioden
Gösta Karlberg, Studsvik Energiteknik AB, Febr 1981
- SVF-107 Utvärdering av fullskaleförsök med kondensortuber av höglegerade rostfria stål i de havsvattenkylda kondensorerna i Ringhals 1
Sture Henrikson, Korrosionsinstitutet, Febr 1981
- SVF-108 Ljudisolering hos rörisoleringar. En experimentell studie med luftljudsexcitering
Göran Westerberg, AB Akustikbyrån, Juni 1981
- SVF-109 Driftserfarenheter av rostfria stål i havsvattenkylda system
Sture Henrikson, Korrosionsinstitutet, Juni 1981
- SVF-110 Referat från the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x -control i Denver okt 1980
Eddie Johansson, Statens Vattenfallsverk
Frank Kressl, Götaverkens Ångteknik AB, Juni 1981
- SVF-111 Pilotprov med våt-torr rökgasavsvavling
Stefan Åhman, AB Svenska Fläktfabriken, Sept 1981
- SVF-112 Jonkromatografi
Tormod Kelen, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1981
- SVF-113 Avskalningsmetoder för bestämning av oxidmängden på vattensidan av pannrör
Ivan Falk, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1981
- SVF-114 Litiumhydroxid som alkaliseringsmedel i konventionella ånganläggningar
Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1981
- SVF-115 Tillsatsmedel vid avfallseldning
Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1981
- SVF-116 Flyktiga aminers fördelningskoefficient, termiska stabilitet och inverkan på koppar
Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Nov 1981
- SVF-117 Kemisk rengöring av Barsebäck 2:s kondensortuber – Erfarenheter
Juri Tavast, Stal-Laval Turbin AB, Nov 1981
- SVF-118 Post weld heat treatment of creep resistant low alloy CrMo IVI steels
Henrik Grahn, Rolf Sandström, Institutet för Metallforskning, Dec 1981
- SVF-119 Litteraturstudie och erfarenhetsinsamling gällande olika gjutjärns hårdighet i havsvatten
Sven Brenner, Korrosionsinstitutet, Dec 1981
- SVF-120 Barkeldning - Rostbelastning vid eldning av barrbark vid olika fukthalter i snedrostugn och cyklonugn
Bo Nordgren, Gunnar Holme, Ångpanneföreningen, Dec 1981
- SVF-121 Reduktion av organisk substans i makroporös svag anjonbytare och scavengerfilter, Fältstudier
Folke Persson, Ångpanneföreningen, Febr 1982
- SVF-122 Driftserfarenheter av korrosion i havsvattenkylda värmväxlare i finska och svenska kraftverk
Sture Henrikson, Korrosionsinstitutet, Febr 1982
- SVF-123 Havsvattenkorrosion - Praktikfall under perioden juni 1980 - december 1981
Sture Henrikson, Korrosionsinstitutet, Febr 1982
- SVF-124 Method for automatic assessment on carbide size distribution in creep deformed 12% CrMoVW, Mo and CrMo-steel
Staffan Hertzman, Rolf Sandström, Metallforskningsinstitutet, Febr 1982
- SVF-125 Rening av ångkol med fysikaliska metoder före förbränning
Roy Carlson, Statens Vattenfallsverk
Eric Forssberg, Tekniska Högskolan i Luleå
Lennart Ryk, LKAB-Kol, Febr 1982
- SVF-126 Metallographical methods for observation of creep cavities in service exposed low alloyed steel
Claes Bengtsson, Metallforskningsinstitutet, Mars 1982
- SVF-127 Tillämpbarheten av kolpetrografiska analysmetoder inom torvforskningen
Roy Carlson, Anders Marklund, Statens Vattenfallsverk
Dag Fredriksson, Sveriges Geologiska Undersökningar, Mars 1982
- SVF-128 Bedömning av vattensidiga beläggningars betydelse för driftsäkerheten hos moderna industripannor och kraftverkspannor
Ivan Falk, Studsvik Energiteknik AB, Juni 1982
- SVF-129 NO_x formation from different coal types in a bench scale reactor under excess air and staged combustion conditions
S L Chen, D W Pershing, M P Heap, Energy and Environmental Research Corporation, Irvine, Ca 92714, Sept 1982
- SVF-130 Bestämning av myrsyra, ättikssyra och propionsyra i vattenångcykeln
Göran Eklund, Birgitta Strömberg, Studsvik Energiteknik AB, Sept 1982
- SVF-131 Toms' effekt i fjärrvärmesystem. Slutrapport
Lars Åhrnbom, Ulf Hagstrand, Svensk Energiplanering, Okt 1982
- SVR-132 Havsvattenkorrosion - Praktikfall under perioden december 1981 - juni 1982
Sture Henrikson, Korrosionsinstitutet, Nov 1982
- SVF-133 Konvertering av koleldade pannor till inhemska bränslen – Värme- och materialbalanser – Värmetekniska aspekter
Artur Olausson, Anders Berglund, Götaverken Ångteknik AB, Nov 1982

Rapportförteckning (forts.)

- 134 Självantändning av ångkol i kollager
Björn Zetterlund, LKAB-Kol Försäljning AB, April 1983
- 135 Typprovning av fjärrvärmekulvertar. Förslag
Tor Rundström, Studsvik Energiteknik AB, April 1983
- 136 Typprovning av mantelrörskarv till fjärrvärme, Förslag
Tor Rundström, Studsvik Energiteknik AB, April 1983
- 137 Korrosion i klorerat havsvatten
Lennart Dahl, Korrosionsinstitutet, April 1983
- 138 Korrosionsinhibitorer för värmesystem
Rolf Sundby, Studsvik Energiteknik AB, Lars Bergström
Stockholms Energiverk, Anders Thoren, Korrosionsinstitutet
April 1983
- 139 Kompositpellets av kol
Lennart Ryd, Roland Drugge, Sten Forsmo,
Valdemar Kristensen, VBB, Juli 1983
- 140 Kvantitativ bestämning av humussyror i naturliga vatten
Björn Josefsson, Nikolaj Plechanov, CTM, Juli 1983
- 141 Tillgänglighet och tillförlitlighet hos larmsystem
Tor Rundström, Studsvik Energiteknik AB. Okt 1983
- 142 Energibesparande åtgärders inverkan på produktionen
av energi i ett fjärrvärmesystem
Carl Mattsson, Bo Jacobsson, ÅF Energikonsult AB
Okt 1983
- 143 Marknads- och teknikinventering av dagens kommersiella
fluidiserade bäddar
Christian Karnik, ÅF Energikonsult AB. Okt 1983
- 144 Power plant noise and vibration. Fans and blowers -
A selected bibliography
Nils Åke Nilsson, Göran Westerberg, IFM Akustikbyrån
Okt 1983
- 145 Power plant noise and vibration. Fans and blowers -
A selected bibliography
Nils Åke Nilsson, Göran Westerberg, IFM Akustikbyrån
Okt 1983.
- 146 Havsvattenkorrosion - Praktikfall Juli 1982 - Juli 1983
Sture Henriksson, Korrosionsinstitutet. Dec 1983
- 147 Skogsbränsle och massavedsproduktion vid terminal
Karin Segerud, Ångpanneföreningen. Dec. 1983
- 148 Dimensionerande rökgashastigheter i skorstenar
Kurt Fransson, Ångpanneföreningen. Dec. 1983
- 149 Emissioner från små oljepannor
Niklas Bardh, Bengt Ahling, Institutet för Vatten och
Luftvårdsforskning. Jan 1984
- 150 Oljeagglomerering av torv
E Forssberg, S Sundberg, Tekniska Högskolan i Luleå
Jan 1984.
- 151 Elektrokemiska mätmetoder -
Teori och instrumentinventering för linjära polarisations-
mätningar.
Ivan Falk, Tormod Kelén, Studsvik Energiteknik AB.
Mars 1984
- 152 Torkningsdata för torv
Lars Waldeim, Malin Zethraeus, Studsvik Energiteknik AB.
Mars 1984
- 153 Driftuppföljning av kolpulver kvarnar.
Holger Sandelowsky, ÅF Energikonsult. Mars 1984
- 154 Fastbränsle - Värmetekniska beräkningsdiagram och
formler. Utdrag ur 133. April 1984
- 155 Analys av anläggningskostnader för fjärrvärmekulvertar.
Birger Abrahamson, Fjärrvärmebyrån AB. April 1984
- 156 Förenklad typprovning av fjärrvärmekulvertar.
Tor Rundström, Studsvik Energiteknik AB
Juni 1984
- 157 Värmepumpar och mottryckskraft. Systemval
och körsätt under olika förutsättningar i process-
industrin.
Börje Nord, Edvard Sandberg, ÅF Energikonsult AB.
Juni 1984.
- 158 Kontinuerlig emissionsmätning
Anna-Karin Hjalmarsson, ÅF Energikonsult,
Juni 1984
- 159 Torv som skogsbränsle på vanderrost och utmat-
ningsrost.
Cleas Sparre, Mikael Palmgren, ÅF Energikonsult.
Juni 1984
- 160 Försök för fastställande av typlastfall vid typprov-
ning av mantelrörskarvar till fjärrvärmekulvertar.
Bernt Oddving, Studsvik Energiteknik.
Juni 1984
- 161 Kvalitetsbedömning av kol för rasteldade anlägg-
ningar.
Mikael Palmgren, ÅF Energikonsult AB.
Juni 1984
- 162 Mottagningsfickor för kol och andra fasta bränslen.
Gunnar Permeus, ÅF Energikonsult.
Juni 1984
- 163 Kolvariationer och leveransuppföljning
Del I Sammanbindande del
Lennart Ryk, VBB
Okt 1984
- 164 Kolvariationer och leveransuppföljning
Del 2 USA Kol
Lennart Ryk VBB
Okt 1984
- 165 Kolvariationer och leveransuppföljning
Del 3 Skånskt stenkol
Lennart Ryk, VBB Kolgruppen
Okt 1984
- 166 Reduktion av svavelemission genom kalk-
injektion i förbränningsanläggningens eldstad
- reaktionskinetisk studie.
Sven Svedberg, Daniel Simonsson, KTH
Okt 1984
- 167 Erfarenheter av korrosionsskydd i havsvatten-
system i de Nordiska länderna
Sture Henriksson, Korrosionsinstitutet
Okt 1984
- 168 Havsvattenkorrosion -
Praktikfall juli 1983 - juli 1984
Sture Henriksson, Korrosionsinstitutet
Okt 1984

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

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37