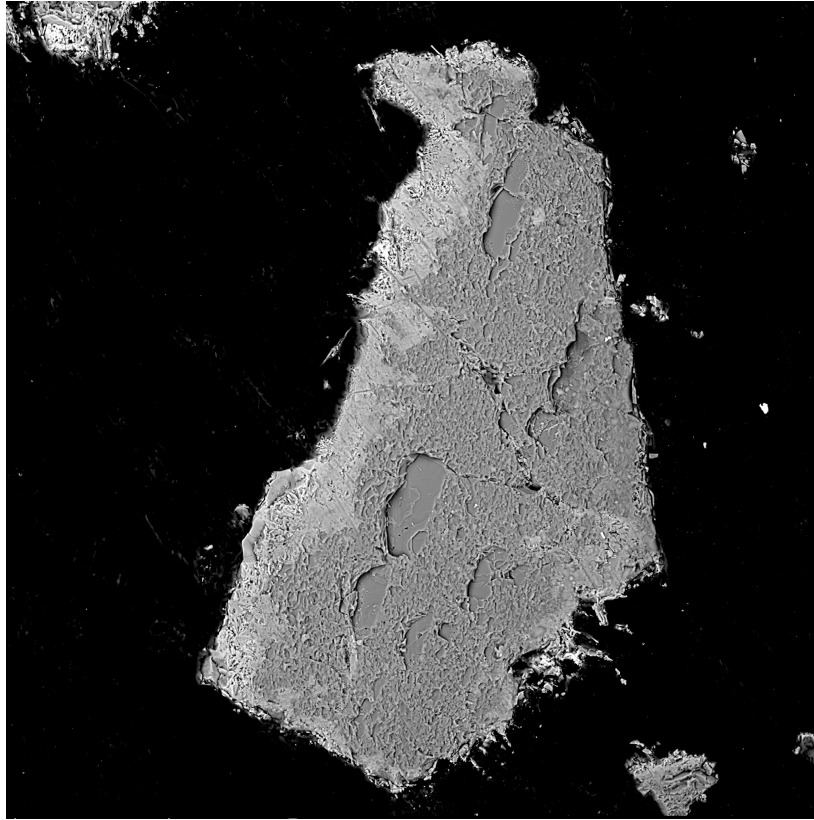




CHALMERS



Lageruppbyggnad runt alkalifältspat vid exponering av askkomponenter

- en undersökning av fältspat som bäddmaterial vid
förgasning av biomassa

Kandidatarbete vid Kemi och Kemiteknik

Jon Ahlgren, Liam Hultén, Clara Lindqvist,
Emmy Mäkitalo, Benjamin Storm & Pontus Wageborn

Institutionen för Kemi och Kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2019

KANDIDATUPPSATS

Lageruppbyggnad runt alkalifältspat vid exponering av askkomponenter

- en undersökning av fältspat som bäddmaterial vid förgasning av biomassa

JON AHLGREN
LIAM HULTÉN
CLARA LINDQVIST
EMMY MÄKITALO
BENJAMIN STORM
PONTUS WAGEBORN



CHALMERS

Institutionen för Kemi och Kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2019

Lageruppbyggnad runt alkalifältspat vid exponering av askkomponenter
- en undersökning av fältspat som bäddmaterial vid förgasning av biomassa

JON AHLGREN
LIAM HULTÉN
CLARA LINDQVIST
EMMY MÄKITALO
BENJAMIN STORM
PONTUS WAGEBORN

© JON AHLGREN, LIAM HULTÉN, CLARA LINDQVIST,
EMMY MÄKITALO, BENJAMIN STORM, PONTUS WAGEBORN, 2019
Handledare: Pavleta Knutsson, Kemi & Kemiteknik, Robin Faust, Kemi & Kemiteknik
Examinator: Britt-Marie Steenari, Kemi & Kemiteknik

Kandidatuppsats
Institutionen för Kemi & Kemiteknik
Chalmers Tekniska Högskola
SE-412 96 Göteborg

Typsättning i L^AT_EX
Göteborg, Sverige 2019

Abstract

Layer formation on alkali feldspar from exposure of ash components

- a study of feldspar as bed material in gasification of biomass

A study about the ash-layer formation on alkali feldspar, which is a possible bed material for indirect gasification of biomass, has been conducted. During this study, feldspar was treated with the ash components calcium and magnesium in the form of chloride salts in order to fabricate an ash-layer. The samples were then exposed to either solid potassium carbonate or gaseous potassium hydroxide during one day in an oven at 820°C. Feldspar was also treated the same way and exposed to solid potassium carbonate in the same oven for three days. The exposed samples were analysed with a scanning electron microscope coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS) and X-ray powder diffraction (XRD) in order to determine how the salt exposure affected the formation of the ash layer.

The results showed that potassium-rich layers only are formed during the exposure with gaseous potassium hydroxide. During this exposure, Na-feldspar also transitioned to K-feldspar which has a higher thermal stability. Adding calcium and magnesium to the sample before inserting it into the oven resulted in an outer grown ash-layer. That layer is believed to work as a diffusion barrier that prevents potassium from diffusing to the outside of the particle. This, combined with the occurrence of high-melting-point potassium calcium silicates, is believed to be the reason to why feldspar does not show signs of agglomeration, which has been established in earlier studies. The potassium calcium silicates have been formed by gas phase interactions with potassium and have in earlier studies been established to contribute to the release of potassium hydroxide during gasification conditions, which is crucial to the catalytic activity of feldspar.

The conclusions presented above indicate that feldspar is a good alternative to olivine and silica sand, which are bed materials used during indirect gasification of biomass. Further studies on the mobility of potassium in feldspar must however be performed to determine its influence on the catalytic activity.

Sammanfattning

En studie om asklageruppbyggnad kring alkalifältspat vid indirekt förgasning av biomassa har genomförts. I studien har fältspat förbehandlats med askkomponenterna kalcium och magnesium i form av kloridsalter för att bilda ett asklager. Proven exponerades sedan för kaliumhydroxid i gasfas eller kaliumkarbonat i fast fas under ett dygn i en ugn med temperaturen 820 °C. Samma försök genomfördes också under tre dygn, dock endast med exponering av kaliumkarbonat i fast fas. Exponerade prov undersöktes sedan i ett svepelektronmikroskop med energidispersionsröntgen-detektor (SEM-EDS) och röntgendiffraktometer (XRD) för att få en bild av hur exponeringen av metallerna påverkat bildandet av asklagret.

Resultaten visade bland annat att kaliumrika asklager bara bildas då fältspat exponeras för kalium i gasfas. Vid dessa betingelser omvandlas också Na-fältspat till mer termiskt stabilt K-fältspat. Vid förbehandling med kalcium- och magnesiumklorid bildas ett yttre lager av kalcium och magnesium som sannolikt fungerar som en diffusionsbarriär för kalium. Detta kombinerat med förekomsten av kalium-kalciumsilikat med hög smältpunkt förmodas vara anledningar till att fältspat uppvisat låg tendens till att agglomerera, vilket har fastställts i tidigare studier. Det kalium-kalciumsilikat som bildas vid gasfasinteraktioner med kalium har i tidigare studier fastställts bidra till frisättningen av kaliumhydroxid under förgasningsförhållanden. Detta är en avgörande förutsättning för fältspats katalytiska aktivitet vid förgasning av biomassa.

Rapportens slutsatser tyder på att fältspat kan vara ett bra alternativ till olivin och kiselsand vid förgasning av biomassa. Ytterligare studier på kaliums mobilitet i lagret behöver genomföras för att säkerställa kaliums inverkan på den katalytiska aktiviteten.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Bakgrund	1
1.2	Syfte	2
2	Teori	2
2.1	Fluidiserad bädd och bäddmaterial	3
2.2	Förgasningsprocessen och tjärbildning	3
2.3	Olika typer av fältspat och dess kristallstrukturer	4
2.4	Agglomeration av bäddmaterial i en fluidiserad bädd	5
2.5	Bildandet av asklager och dess sammansättningar i olivin och fältspat	5
2.5.1	Mekanismen bakom asklageruppbyggnaden på olivin och lagrets sammansättning	5
2.5.2	Mekanismen bakom asklageruppbyggnaden på fältspat och lagrets sammansättning	6
2.6	Katalytiska reaktioner och kaliums bidrag till den katalytiska aktiviteten	6
3	Experimentell uppställning	7
3.1	Instrumentbeskrivning	7
3.1.1	Svepelektronmikroskop och energidispersionsröntgendetektor (Phenom ProX)	7
3.1.2	Röntgendiffraktometer (D8 ADVANCE)	8
3.2	Utförande	9
3.2.1	Förbehandling och exponering	9
3.3	Analys	11
3.3.1	Svepelektronmikroskop	11
3.3.2	Röntgendiffraktometer	11
4	Resultat och diskussion	11
4.1	Förbehandling genom exponering av kalcium- och magnesiumklorid	11
4.1.1	Fältspat utan förbehandling	12
4.1.2	Fältspat förbehandlat med kalciumklorid	13
4.1.3	Fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid	14
4.2	Exponering med kaliumkarbonat i fast fas	16
4.2.1	Exponering av fältspat med kaliumkarbonat i fast fas under ett dygn	16
4.2.2	Exponering av fältspat med kaliumkarbonat i fast fas under tre dygn	19
4.3	Exponering med kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn	20
4.3.1	Observation av förändring i partiklar från Na-fältspat till K-fältspat	20
4.3.2	Analys av kaliumlager på fältspat utan förbehandling	23
4.3.3	Analys av kaliumlager på fältspat förbehandlat med kalciumklorid	23
4.3.4	Analys av kaliumlager på fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid	24
4.4	Askkomponenters påverkan på kaliumlagret	27
4.5	Kaliumlagrets betydelse för fältspat som bäddmaterial	28
5	Slutsatser	30

Referenser

- A Flödesschema för förbehandling, exponering och analys.
- B Fältspat förbehandlad med kalcium- och magnesiumoxid
- C Tabell över uppvägda mängder till samtliga förbehandlingar och exponeringar
- D Uppvisade faser i XRD
- E Röntgendiffraktogram för ren- och förbehandlad fältspat
- F Tabell över lagertjocklek
- G EDS-linjeanalyser för prov exponerade för kaliumkarbonat i fast fas
- H Röntgendiffraktogram för prover exponerade för kaliumkarbonat i fast fas
- I Röntgendiffraktogram för prover exponerade för kaliumkarbonat i fast fas under tre dygn
- J Röntgendiffraktogram för prover exponerade för kaliumhydroxid i gasfas
- K EDS-linjeanalys för prov exponerat för kaliumhydroxid i gasfas

1 Inledning

Ett stort problem i dagens samhälle är de stora koldioxidutsläpp som orsakas av användningen av fossilt bränsle [1],[2]. Överskottet av koldioxid bidrar till den globala uppvärmningen och en del av lösningen är att byta ut nuvarande fossilt bränsle till förnyelsebara alternativ i material- och energiproduktion. Biomassa är, mot denna bakgrund, ett bra alternativ eftersom den kan anses vara koldioxidneutral [1],[2].

1.1 Bakgrund

En viktig råvara inom industrin är syntesgas. Syntesgas är en blandning av huvudsakligen kolmonoxid och vätgas som används i stor utsträckning inom olika processer så som framställning av flytande kolväten genom Fischer-Tropsch-processen. Den används även inom andra processer som till exempel tillverkning av metanol och ammoniak samt vid el- och värmeproduktion [3]. Framställning av syntesgas sker till stor del genom förgasning av fossila bränslen, men ett alternativ är att framställa syntesgas genom förgasning av biomassa [3],[4].

Indirekt förgasning av biomassa anses vara ett av de mest effektiva sätten att omvandla biomassa till syntesgas. Det är en metod som med fördel sker i en fluidiserad bäddreaktor [5]. I reaktorn tillsätts fast bränsle till en bädd som kan bestå av olika typer av bäddmaterial. Luft strömmar genom bädden och får den att bete sig som en fluid. Detta ger upphov till god omblandning mellan luft och bränsle samt en jämn värmefördelning [6]. Vid indirekt förgasning kopplas en förbränningsreaktor och en förgasare samman och cirkulation av bäddmaterial används för att transportera värme från den exoterma förbränningen till den endoterma förgasningen [7].

Vid förgasning bildas, utöver den önskade syntesgasen, tjärkomponenter som kan täppa igen ledningar och förstöra till exempel värmeväxlare då tjäran kondenserar nedströms i processen [2],[8]. Tjära är ett samlingsnamn för tyngre, ofta aromatiska, kolväten [9]. Den andel biomassa som blir tjära vid förgasning innebär även en energiförlust då detta innebär att en mindre andel biomassa omvandlats till syntesgas [9]. Att finna sätt att reducera andelen tjära som bildas vid förgasning är därför av intresse och har varit i fokus i många studier.

Tidigare har kiselsand använts som bäddmaterial i fluidiserade bäddar [6]. Problemet med kiselsand är dock de oorganiska alkalikomponenterna från bränslet, främst kalium och natrium, som bildar silikater med låg smältpunkt tillsammans med kiselsanden, vilket leder till agglomeration [6]. Agglomeration innebär att partiklarna formar kluster som uppkommer på grund av att klubbiga lager formas runt bäddpartiklarna vid höga temperaturer och får partiklarna att klumpas ihop [10]. Detta kan leda till defluidisering, det vill säga att den fluidiserade bädden förstörs, vilket i sin tur leder till att processen behöver stoppas [6],[10].

Ett mineral som visat liten tendens att agglomerera och som dessutom uppvisat katalytisk aktivitet vid reduktion av tjära är det naturligt förekommande mineralet olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) [5],[11]. När olivin används som bäddmaterial i en fluidiserad bädd bildas kalciumrika lager runt partikeln som resultat av interaktionen mellan biomassans aska och olivinet [7]. Dessa lager ökar bäddmateriallets katalytiska aktivitet med minskad andel tjära som följd. Användning av olivin som bäddmaterial vid förgasning av biomassa har visat sig reducera mängden tjära med upp till

80 % [2]. Nackdelen med olivin som bäddmaterial är att det är dyrt och innehåller tungmetaller som till exempel krom och nickel, vilka överförs till askan [5],[7]. Detta hindrar vidare användning av askan som till exempel gödningsmedel. Tungmetallerna innebär även en ytterligare kostnad vid avfallshantering eftersom speciella deponier krävs [12].

Ett annat naturligt mineral, fältspat, har i en tidigare undersökning av Berguerand [8] visats reducera andelen tjära lika bra som olivin. Fältspat ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) innehåller dessutom inga tungmetaller och skulle därför kunna vara ett bra alternativ till olivin [13]. En nackdel med fältspat är dock att det innehåller alkalimetallerna kalium och natrium. Eftersom alkalimetallföreningar har låg smältpunkt finns därför risk för agglomeration vid användning av fältspat som bäddmaterial [10].

Fältspat är ett möjligt alternativ till olivin, men har inte undersökts i samma utsträckning som olivin. Mer forskning skulle därför krävas om fältspat ska kunna användas kommersiellt som bäddmaterial vid förgasning av biomassa. Eftersom fältspats katalytiska aktivitet är en viktig egenskap för användning av mineralet som bäddmaterial är det relevant att undersöka faktorer som bidrar till den katalytiska aktiviteten. I tidigare studier har kalium och kalcium uppvisat tjärareducerande katalytisk aktivitet vid förgasning av biomassa [1],[5],[12]. Det är därför av intresse att undersöka dessa ämnens interaktion med fältspat. Kalium har föreslagits bidra mer till den katalytiska aktiviteten i förhållande till kalcium på grund av sin högre mobilitet [1],[14]. Eftersom kalium även är en anledning till agglomeration blir förståelsen för dess interaktion med partiklar och andra askkomponenter viktig. Att undersöka hur asklagrena byggs upp runt fältspatpartiklarna och hur kalium interagerar med olika askkomponenter är därför i fokus i detta projekt.

1.2 Syfte

Syftet med projektet är att undersöka om fältspat är en god ersättare till olivin som bäddmaterial för indirekt förgasning av biomassa. Detta görs genom att undersöka förutsättningar för katalytisk aktivitet i asklagret kring fältspat. Undersökningen fokuserar främst på hur asksammansättning, exponeringstid och kaliums aggregationstillstånd påverkar lageruppbyggnaden.

2 Teori

I teoridelen presenteras teorin bakom olika processer som förgasning och fluidiserad bädd samt olika fenomen som tjärbildning och agglomeration. Även fältspat som bäddmaterial och som mineral samt kaliums bidrag till den katalytiska aktiviteten beskrivs mer i detalj.

2.1 Fluidiserad bädd och bäddmaterial

Indirekt förgasning äger rum i en fluidiserad bäddpanna av typen dual fluidized bed (DFB) [2]. I en fluidiserad bäddpanna förs bränslet in till en bädd av inerta solida partiklar, exempelvis sand [6],[15] och fluidiseras genom att en gas som oftast är luft strömmar genom bädden. Fluidiseringen ger en bra fördelning av syret och en jämnare temperaturfördelning. Det finns två typer av fluidiserade bäddar – cirkulerande (CFB) och bubblande (BFB) där en viktig skillnad mellan de två är gashastigheten [16]. I en BFB används lägre gashastighet vilket ger små bubblor som stiger genom en vätskeliknande bädd till skillnad från CFB:n där gashastigheten är högre och en del av bäddmaterialet följer med gasen och recirkuleras sedan.

En DFB består av två reaktorer, en förbränningsreaktor och en förgasare där en bädd cirkulerar mellan de två reaktorerna. [17]. Bädden fungerar både som katalysator och värmebärare där värmen från den exoterma förbränningsreaktorn förs vidare till den endoterma förgasaren. Till sammans med bädden följer också värme, syre, aska och oförbränt bränsle. Förgasningsreaktorn är en BFB där torkning, pyrolys och förgasning av största delen av bränslet sker, med ånga som fluidiseringsmedie [18]. Förgasningsprocessen beskrivs utförligt i sektion 2.2. Förbränningsreaktorn är en CFB där luft används som fluidiseringsmedie och resterande delen av bränslet förbränns. Bäddmaterialet har en central roll i den fluidiserade bäddreaktorn. Ett fungerande bäddmaterial kräver flera olika egenskaper. Enligt He m. fl [19] fungerar de flesta porösa material med rätt storlek, densitet och hög smältpunkt som bäddmaterial. Utöver de egenskaperna är det relevant, för att få ett bra resultat under förgasningen, att materialet är katalytiskt aktivt, har en hög värmeöverföringskapacitet, klarar de mekaniska förhållandena i en fluidpanna och är enkelt att återvinna.

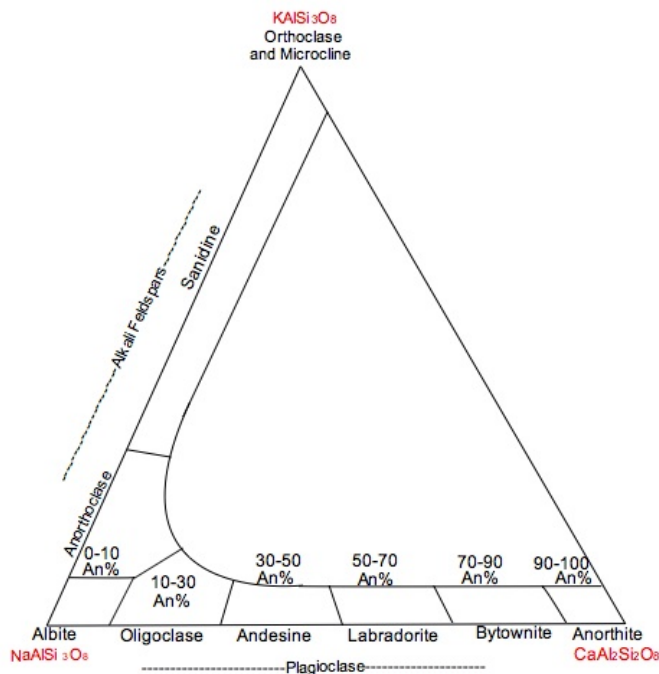
2.2 Förgasningsprocessen och tjärbildning

Förgasning är en process som kan omvandla bland annat biomassa till syntesgas genom ett antal steg [20]. Biomassan torkas först och genomgår sedan pyrolys, där termisk nedbrytning vid hög temperatur förkolnar biomassan och frigör en gasblandning. Oxidation av både gasblandningen och biomassan höjer temperaturen samt bildar en ny gasblandning bestående av CO, CO₂ och H₂O. Oxidationen leder till att temperaturen ökar och att syrehalten i minskar vilket gör det möjligt att förgasa den förkolnade biomassan till CO₂, H₂ och H₂O. Den CO₂ som bildats vid förbränningen reduceras också till CO och H₂O via vatten-gas-shiftreaktionen [21]. Under dessa processer bildas också tyngre kolväten som inte reagerar vidare till syntesgas. De kondenserar på tillgängliga ytor i apparaturen vilket leder till ansamlingar av tjära [20].

Det finns ett antal tekniker som kan användas för att minska andelen tjära i en förgasningsanläggning. De kan delas in i två huvudtyper [20]. Om tjära tas bort under förgasningsprocessen är det en primär metod och borttagning av tjära efter förgasningen är en sekundär metod. De primära metoderna använder katalysatorer och/eller additiv i kombination med lämpliga processbetingelser och en lämplig reaktordesign för att reducera tjärbildningen. Sekundära metoder innefattar krackning av tjära efter förgasningen eller att tjäran renas mekaniskt från utflödet [20] [22]. Om en primär metod fungerar bra behöver den inte kompletteras med en sekundär metod och leder också till att råvaran utnyttjas bättre eftersom en viss andel inte går förlorad som tjära [9].

2.3 Olika typer av fältspat och dess kristallstrukturer

Fältspat är en mineralgrupp bestående av kalium (K-fältspat), natrium (Na-fältspat) eller kalcium (Ca-fältspat) tillsammans med aluminiumsilikater. Dessa tre komponenter kan forma olika blandningar [13]. En blandning av Na-fältspat och Ca-fältspat kallas plagioklas och en blandning av K-fältspat och Na-fältspat kallas alkalifältspat. Blandningen av K-fältspat och Na-fältspat är endast stabil vid höga temperaturer och separerar vid lägre temperaturer [23]. Figur 1 visar ett diagram över fältspats olika former.



Figur 1: Diagram som visar sammansättningen hos fältspat [24]

Den fältspat som används i Chalmerspannan är alkalifältspat. Alkalifältspat förekommer i två olika kristallsystem, triklina fältspat och monoklina fältspat [25],[26]. De triklina fältspatstrukturerna kallas mikroklin och anortoklas och de monoklina kallas ortoklas och sanidin [13],[23]. Anortoklas och sanidin är blandningar av Na-fältspat och K-fältspat medan ortoklas är en monoklin K-fältspat som är stabilt vid medelhöga temperaturer. Mikroklin är ett triklint K-fältspat som är stabilt vid låga temperaturer, under 500 °C [23]. Natrium förekommer endast i små mängder i mikroklin och ortoklas. Mellan de två varianterna av K-fältspat är mikroklin mer termodynamiskt stabil än ortoklas och båda varianterna av K-fältspat är stabilare än Na-fältspat, kallat albit [27].

2.4 Agglomeration av bäddmaterial i en fluidiserad bädd

Agglomeration är ett problem som kan uppstå vid högttemperatursomvandling, så som förgasning av biomassa i en fluidiserad bädd. Det innebär att partiklar formar kluster, vilket i sin tur kan leda till att bädden defluidiseras [10]. Problemet uppstår på grund av yttre, klibbiga lager som bildas på partiklarna i den fluidiserade bädden [6]. Den klibbiga ytan uppstår som en följd av den låga smältpunkten hos alkalisilikatföreningar som bildas då främst kalium och natrium från biomassa interagerar med kisel [6]. Visser [28] har föreslagit att agglomeration sker enligt två olika mekanismer. Det kan antingen uppstå som följd av att ett klibbigt lager bildas runt kornen i bäddmaterialet eller att föreningar i biomassans aska smälter vid drifttemperaturen och får kornen att klibba samman [10],[29]. I fallet där kiselsand används som bäddmaterial uppstår agglomeration genom den förstnämnda mekanismen: kaliumsilikatlagrets låga smältpunkt resulterar i att bäddmaterialets partiklar klibbar samman [4]. Vid användning av olivin, som är motståndskraftigare mot agglomeration än kiselsand, uppstår agglomeration snarare på grund av den andra mekanismen. Det innebär att bäddmaterialet agglomererar på grund av att smält aska, i form av alkalisilikater, binder samman partiklarna [10],[4]. Berguerand m. fl. [30] har visat att fältspat inte uppvisar tecken på agglomeration vid förgasning av biomassa.

2.5 Bildandet av asklager och dess sammansättningar i olivin och fältspat

För att bilda en uppfattning om funktionen och sammansättningen av asklagret kring olivin presenteras nedan ett urval från tidigare undersökningar. Även resultat från studier som behandlar fältspat presenteras. Dessutom hittas en jämförelse med kiselsand i avsnittet.

2.5.1 Mekanismen bakom asklageruppbyggnaden på olivin och lagrets sammansättning

Ett inre och ett yttre asklager har påvisats formas runt olivin, båda rika på kalcium [9],[10],[31]. Det inre består till största del av kalciumsilikater som bildas i lagret under förgasningen och det yttre lagret får en sammansättning som liknar den hos askan [31]. Fenomenet med två lager har även visats i tester med kiselsand [31], där det uppvisats ett inre lager innehållandes kaliumsilikater och ett yttre lager innehållandes kalciumsilikater [10]. Halten av kalium och kalcium ökar runt partikeln under förgasningen vilket visar på att det är komponenter från biomassan som till största del ingår i lagret [8],[31]. Viktiga komponenter i interaktionen mellan askan och bäddmaterialet är kalium, kalcium och kisel [31].

Några olika förslag på mekanismen bakom uppbyggnaden av asklager finns i litteraturen. Kuba m. fl. [4] föreslår att mekanismen bakom lageruppbyggnaden på olivin är att biomassan interagerar med bäddpartikeln i en fast-fast reaktion, där kalciumjonerna substituerar magnesium- eller järnjonerna i olivinet kristallstruktur. De utbytta jonerna avges i sin tur som oxider. Olivinlagret byggs upp med tiden och således beror storleken på lagret på hur lång tid bäddmaterialet spenderat i bädden. Som exempel observerade Kuba m. fl. [4] att det först efter 24 respektive 32 timmar gick att urskilja ett yttre respektive inre lager och att det yttre lagret med tiden i bädden blev tjockare. Det har även uppmärksamats att kalciumhalten i olivinpartiklarna påvisat ett tidsberoende [9].

Silikater är mer benägna att bilda föreningar med kalcium än med kalium under lagerbildandet runt olivin och som en följd kan förbränning i en kalciumrik miljö leda till att asklagret saknar

kalium [31]. Kalium har också visat en låg tendens till att reagera med olivin [4] och eftersom alkalimetaller generellt har en låg smältpunkt är smältpunkten högre för de lager som bildas vid användning av olivin än för andra bäddmaterial som reagerar med kalium [4]. Ett försök [9] där kaliumkarbonat tillsattes i förgasningsprocessen vid användning av olivin har visat att andelen tjära i gasen minskade. Tillsatsen i försöket påverkade inte sammansättningen av komponenterna i själva partiklarna, men det observerades ett tunt kaliumlager utanpå de två lager som normalt bildas. I detta tredje bildade lager fanns både kalium och kalcium i oxidform och detta lager skulle enligt Knutsson m. fl. [9] vara anledningen till att tjärainnehållet minskade.

2.5.2 Mekanismen bakom asklageruppbyggnaden på fältspat och lagrets sammansättning

Ett försök [19] som tidigare gjorts för att undersöka potentialen hos fältspat som bäddmaterial har visat på en positiv effekt på tjärareduceringen som en följd av de kalciumrika lager som bildas runt partiklarna vid förbränning. Det har i andra försök visats att asklagret runt fältspat byggs upp med tiden [8],[30],[32]. En studie av Berguerand m. fl. [8] fann att det var efter fyra dagar i bädden som aktiviteten var som högst. I studien observerades även ett kaliumrikt lager runt Na-fältspater efter ett dygn i pannan. Vidare visades att ett lager bestående av kalcium, magnesium, kalium och natrium på utsidan av både K-fältspat och Na-fältspat bildades efter fyra dagar.

He m. fl. [19] observerade ett tunt lager av okänd sammansättning runt K-fältspat och efter tre dygn uppvisades två tydliga lager. Ett inre som till största del bestod av kalcium, kisel och aluminium och ett yttre som dominerades av kalcium, kisel och magnesium. Det har i ett antal studier [8],[19] observerats att kalciumhalten i hela lagret ökar med tiden under förgasningen. Kaliumet i K-fältspat har även visats minska i halt inåt mot partikeln [19].

I studien av He m. fl. [19] har det även föreslagits en mekanism för lagerbildningen hos K-fältspat som innefattar tre olika faser. Den första fasen sker i början av förgasningen då en smälta av K-silikater kommer från askan och fastnar på partikelytan varpå olika askkomponenter, bland annat bestående av magnesium och kalcium, fångas i kaliumsilikatsmältan. Det inre lagret bildas som följd av att kalcium förångas och sedan kondenserar då den lämnar den varmaste zonen i ugnen och diffunderar in i K-partikeln. Kompositionen i detta inre lager liknande den kring kiselsand. Utanpå kalciumlagret stannar kalcium- och magnesiumföreningar och bildar ett yttre lager. I fas två blir den drivande kraften för diffusion så liten att resterande kalcium blir kvar i kaliumsmältan som resultat. I den tredje fasen, som uppkommer efter två veckor, minskar tillväxthastigheten av hela lagret som följd av att lagerytans avstånd till partikeln blir så långt att den drivande kraften minskar.

2.6 Katalytiska reaktioner och kaliums bidrag till den katalytiska aktiviteten

Det finns en grupp potentiella tjäranebrytande reaktioner där kalium och kalcium kan vara katalytiskt aktiva, till exempel ångreformering, hydrodealkylering och krackning [30]. Utöver detta existerar även jämviktsreaktioner som till exempel vatten-gas-shiftreaktionen där det observerats att kalciumoxid är katalytiskt aktivt [33]. Det är dock inte fastställt om det är jämvikts- eller de

tjäranedbrytande reaktionerna som har högst påverkan på mängden tjära som finns i reaktorn efter förgasningen.

Under förgasningsprocessen där kaliumkarbonat tillsatts har kalium beräknats övergå till kaliumhydroxid och kaliumoxid eftersom dessa salter är mer termodynamiskt stabila [9]. Vilches m. fl. [14] har föreslagit att kaliumhydroxid är en av de viktigare komponenterna i den katalytiska processen vid tjäradreducering. Detta delvis på grund av sin mobilitet och tack vare att kaliumhydroxid kan röra sig i gasfas. Novaković m. fl. [34] har föreslagit att kaliumhydroxid frisläpps från system av kalium-kalciumsilikater.

3 Experimentell uppställning

Följande avsnitt är indelat i instrumentbeskrivning, utförande och analys som beskriver respektive instrument som använts i arbetet, hur arbetet genomförts och hur proverna hanterats.

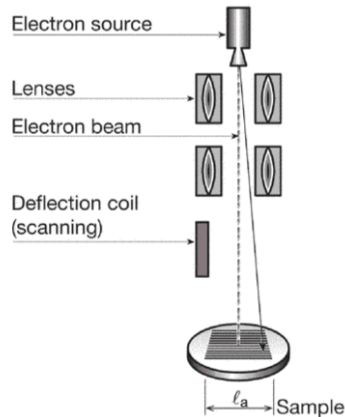
3.1 Instrumentbeskrivning

Denna del redogör för instrument som har använts under arbetet, närmare bestämt svepelektron- och energidispersionsröntgenmikroskop samt röntgendiffraktometer.

3.1.1 Svepelektronmikroskop och energidispersionsröntgendetektor (Phenom ProX)

När ett prov studeras i ett svepelektronmikroskop (SEM) avfyras en elektronstråle från en elektronkanon mot ett prov med hjälp av en potentialskillnad mellan en katod och en anod. Detta sker antingen genom termojonisk emission eller med en fältemissionskanon (FEG). Vid termojonisk emission värms kanonen upp till sådan temperatur att elektronernas kinetiska energi höjs tillräckligt för att lämna kanonens yta och gå mot anoden. Vid fältemission sänks ytenergin med ett elektriskt fält till sådan nivå att elektronerna lämnar ytan [35]. FEG ger högre upplösning eftersom elektronerna kan fokuseras mer precist, men förutsätter att omgivningen runt ytan är försatt i vakuum [36]. Elektronerna går igenom elektromagnetiska linser som fokuserar strålen mot provet, vilket demonstreras i Figur 2 [37]. På så sätt formas en belyst punkt [38].

I eller innan objektlinserna sitter en skanningspole som med ett elektromagnetiskt fält riktar om elektronerna i ett mönster så att de kan skannas över provets yta [39]. En del av elektronerna kolliderar med atomkärnorna i provet och repelleras. I arbetet används ett svepelektronmikroskop med backscatterdetektion, vilket innebär att elektronerna som kolliderat med en atomkärna och därigenom reflekterats är de som detekteras. Hur många kollisioner en atomkärna får utstå beror på dess storlek, vilket innebär att detektorns utslag bli större om atomkärnan är större. Ett större utslag kan observeras som ett ljusare område i bilden framtagen av mikroskopet [38].



Figur 2: Schematisk bild av svepelektromikroskop [37]

SEM kan kombineras med ett energidispersionsröntgendetektor (EDS). Likt SEM-analys avfyrs under EDS-analys en elektron mot ett prov. Vid kollision med en avfyrad elektron hamnar en elektron i provet i sitt exciterade tillstånd. När elektronen sedan återgår till sitt icke-exciterade tillstånd emitteras en röntgenstråle med en våglängd som är karakteristisk för atomen. Detta kan användas för att identifiera och kvantifiera vilka grundämnen som är närvarande i ett prov [40]. Analys kan sedan utföras på dator med hjälp av mjukvaran Prosuite som är inbyggd i Phenom ProX. Med funktionen för EDS-punktanalys kan element identifieras och kvantifieras i en vald punkt på provytan. Funktionen för EDS-linjeanalys används för att identifiera element och koncentration. En yta av provet kan också skannas i helhet med en så kallad intensitetsmapping.

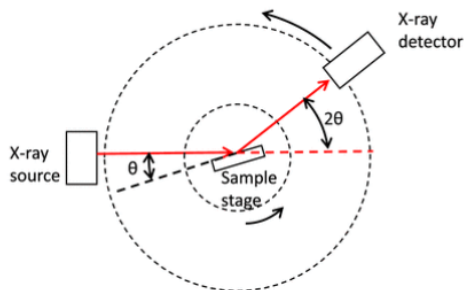
3.1.2 Röntgendifraktometer (D8 ADVANCE)

I en röntgendifraktometer (XRD) bestrålas ett prov med röntgenstrålning från en röntgenkanon samtidigt som provet roterar horisontellt och vertikalt för att låta kanonen bestråla provet från ett stort antal vinklar. Röntgenkällan består typiskt av en metallyta, vanligtvis koppar [41], där elektroner på ytan exciteras då de beskjuts av en elektronkanon, typiskt en termojonisk kanon [42]. Under deexcitation emitteras röntgenstrålning mot provet [43]. På grund av rotationen träder strålningen in i provet från ett flertal vinklar. Provet i fråga är i regel kristallint och består därmed av lager från vilka röntgenstrålningen kan reflekteras ut ur provet. Avståndet mellan lagren beror på avståndet mellan atomerna i kristallen vilket i sin tur beror på kristallstrukturen i materialet. Detta kan utnyttjas för att avgöra kristallstrukturen genom att avlossa röntgenstrålning vars våglängd, som är 0.15418 nm, är lik lageravståndet i den föreslagna kristallstrukturen. Om avståndet mellan lagren och röntgenstrålarnas våglängd är lika kommer strålningen ligga i fas då den lämnar provet och träffar en detektor som roterar samtidigt som röntgenkanonen [41]. På så vis beter sig kristallagren som ett diffraktionsgitter och toppar från röntgenstrålningen som ligger i fas kan detekteras via den ökade intensiteten [44] hos detektorn. När röntgenkällan roteras runt provet uppnås konstruktiv interferens enligt Braggs ekvation [45]

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

där θ betecknar vinkeln provet beskjuts från med 0° som parallellt med prov, d avståndet mellan

kristallagren, λ röntgenstrålens våglängd och n ett positivt heltal. Utifrån vinklarna vid vilken en intensitetstopp detekteras och dessa intensitetstoppars höjd bildas ett fingeravtryck som kan jämföras med fingeravtryck från en databas tillgänglig i programvaran DIFFRAC.SUITE EVA för att identifiera kristallstrukturerna i provet. I ett prov finns typiskt ett antal olika mineraler med olika kristallstrukturer och därmed ett antal olika toppar vid olika vinklar mellan röntgenkanon och prov. Beroende på hur intensiv signalen är vid olika vinklar kan därmed mängdförhållandet mellan olika kristallstrukturer undersökas [44]. Röntgendiffraktometerns uppbyggnad demonstreras i Figur 3 [46].



Figur 3: Schematisk bild av röntgendiffraktometer [46].

3.2 Utförande

Detta avsnitt beskriver hur det laborativa arbetet utförts inklusive förbehandling, exponering i ugn och efterföljande analys.

3.2.1 Förbehandling och exponering

Tolv prover förbereddes i deglar för exponering i ugn vid 820 °C. Av dessa var fyra stycken ren fältspat, fyra stycken förbehandlade med kalciumklorid och fyra stycken förbehandlade med kalcium- och magnesiumklorid. Förbehandlingen bestod av ett dygns exponering med tillsatt klorid. Tre prover, en från varje kategori, exponerades ej vidare och användes som referenser. Tre prover exponerades i ett dygn för kaliumkarbonat i fast fas i ett dygn efter förbehandling och tre prover behandlades likadant i tre dygn. Tre separata prover exponerades i ett dygn med kaliumhydroxid i gasfas. Kalcium är närvarande i störst mängd vid verklig förgasning av biomassa [8], vilket är motiveringen till att mer kalcium blandades in än magnesium i proverna där båda är närvarande, samt att andra prover är helt utan tillsatt magnesium. För överskådlighets skull märktes prover som exponerats enligt Tabell 1. Ett flödesschema för alla exponeringar finns även tillgängligt i Bilaga A.

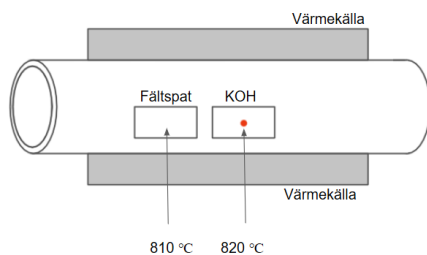
Till prov 1.1 tillsattes inga saltkomponenter och inget lager förväntades då bildas på partiklarna. Detta prov användes som referens från vilken lageruppbyggnaden för resterande prover studerades. De första exponeringarna utfördes med kalciumoxid (CaO) och magnesiumoxid (MgO). Under dessa exponeringar bildades inget lager runt fältspatspartiklarna, se Bilaga B för bild. På

Tabell 1: Märkning av exponeringsprover. Fördelningen av kalcium och magnesium är med avseende på vikt.

Ca/Mg	Referens	Kalium (fast)	Kalium (gas)	3 dygn
0/0	1.1	1.2	1.3	1.4
1/0	2.1	2.2	2.3	2.4
0.9/0.1	3.1	3.2	3.3	3.4

grund av detta exponerades istället nya prover med kalciumklorid (CaCl_2) och magnesiumklorid (MgCl_2). Till 2.1 till 2.4 tillsattes lika stor volym kalciumklorid som volym fältspat för att ge ett överskott med kalcium så att maximal lagerupbyggnad kunde uppnås. Till 3.1 till 3.4 tillsattes samma mängd kalciumklorid tillsammans med magnesiumklorid, som tillsattes i sådan mängd att den utgjorde en tiondel av den sammanlagda massan kalcium och magnesium. Kalciumklorid och magnesiumklorid tillsattes till deglarna med fältspaten och blandades runt med spatel. Samtliga prover sattes i en $820\text{ }^\circ\text{C}$ varm ugn i ett dygn.

Efter denna exponering behandlades prov 1.2 till 3.2 samt 1.4 till 3.4 med kaliumkarbonat (K_2CO_3). Kaliumkarbonat tillsattes i dubbelt så stor volym som tillsatt magnesiumklorid. Dessa prover stoppades sedan in i samma ugn igen. 1.2 till 3.2 var exponerade i en dag i ugnen medan 1.4 till 3.4 exponerades tre dagar. Exponering 1.3, 2.3 och 3.3 utfördes med kaliumhydroxidtabletter enligt Figur 4 i en rörugn. Kaliumhydroxid vägdes upp och lades i en degel i sådan mängd att den inte var en begränsande komponent under exponeringen. Den tillsattes i tablettform där fyra tabletter som totalt vägde cirka 400 mg uppskattades ge ett överskott. Det var dock tveksamt om detta utgjorde ett överskott då endast små mängder kaliumhydroxid kvarstod efter exponeringen. Fältspat tillsattes till en separat degel i en sådan mängd att fältspatet utan överskott täckte ytan av degeln. Temperaturprofilen med avseende på plats i rörugnen var ojämn med maxtemperatur vid $820\text{ }^\circ\text{C}$. Punkten i ugnen där temperaturen var som högst identifierades med termometer och avståndet dit från röröppningen mättes. Degeln med kaliumhydroxid sattes sedan in detta avstånd minus halva båtens längd med hjälp av en metallstav för att säkerställa att degelns mitt stod i rörugnens varmaste område. Därefter sattes fältspatsprovet in i rörugnen samma sträcka som kaliumhydroxiddegeln minus sin egen längd för att försäkra att deglarna hamnade så nära varandra som möjligt. Detta placerade fältspatet i ett kallare område med temperatur runt $810\text{ }^\circ\text{C}$. På grund av den lägre temperaturen kondenserade kaliumhydroxiden då den nådde fältspatprovet och kunde sedan diffundera in i fältspatet.



Figur 4: Schematisk bild av rörugn.

I Bilaga A visas fullständig exponeringshistorik för varje prov och Bilaga C redogörs uppmätta vikter för samtliga prover.

3.3 Analys

Analysavsnittet beskriver den provberedning och de analyser med SEM-EDS och XRD som utfördes.

3.3.1 Svepelektronmikroskop

Uppbyggnaden av asklagret undersöktes med svepelektronmikroskop. Analysen krävde att provet suspenderades i epoxiplast som sedan slipades för att få en jämn yta så att partiklarnas tvärsnitt kunde studeras. Innan insättning i svepelektronmikroskopet användes ljusmikroskop för att kontrollera att dessa villkor uppfyllts. Saltpartiklarna kan identifieras eftersom de i svepelektronmikroskopet är ljusare än epoxyt partiklarna på grund av salternas högre atomnummer [38]. En lyckad lagerbildning innebär därmed att ett ljus lager runt fältspatspartiklarna kan observeras i svepelektronmikroskopet på grund av askpartiklarnas tyngre atomkärnor som orsakar en högre intensitet. Med hjälp av EDS-punktanalys mättes koncentrationer av element i partikeln och lagret. EDS-Linjeanalys användes för att visa en tydlig bild av vilka komponenter som bildat lager och hur tjockt ett lager blivit. Med hjälp intensitetsmapping kunde en helhetsbild av en partikel eller en del av en partikel erhållas.

3.3.2 Röntgendiffraktometer

Kristallstrukturen undersöktes med XRD-analys. Efter att ha mortlats tillsammans med etanol stoppades provet in i röntgendiffraktometern och bestrålades. Diffraktogrammen analyserades sedan med programvaran DIFFRAC.SUITE EVA där relevanta strukturer identifieras för att avgöra vilka kristallstrukturer och kompositioner som var närvarande i varje prov.

4 Resultat och diskussion

Som nämndes i avsnitt 1.1 har fältspat som bäddmaterial observerats vara katalytiskt aktivt vid förgasning av biomassa [8]. Kalium har setts påverka den katalytiska aktiviteten hos bäddmaterial, men även dess förmåga att agglomerera. Vilches m. fl. [14] har även föreslagit att kaliumhydroxid är en av de viktigare komponenterna i den katalytiska processen vid reduktion av tjära. Detta har undersökts vidare i denna studie och resultatet presenteras i följande avsnitt. Bland annat behandlas förbehandlingen av kalcium- och magnesiumklorids påverkan på lagersammansättning, agglomeration, morfologi och fältspatets upptag av kalium. Betydelsen av kaliums aggregations-tillstånd vid lagerbildning undersöks efter att de förbehandlade fältspatpartiklarna exponerats för kaliumkarbonat i fast fas och kaliumhydroxid i gasfas. Resultaten jämförs med varandra och diskuteras utifrån tidigare studier.

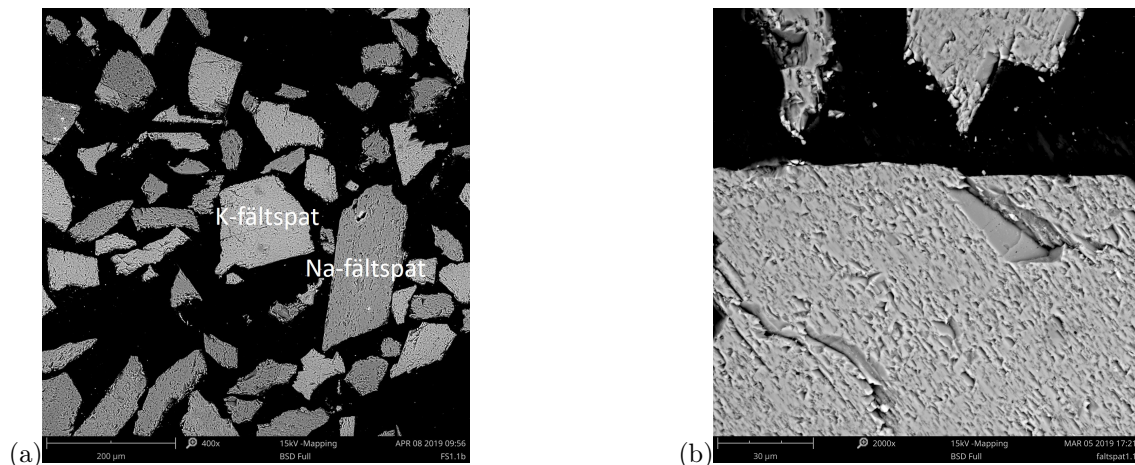
4.1 Förbehandling genom exponering av kalcium- och magnesiumklorid

Följande avsnitt behandlar resultaten av analyser utförda på ren fältspat samt fältspat exponerat för kalcium- och magnesiumklorid i olika massförhållanden. Bildade lagers morfologi undersöktes

med SEM-mikrografer. Kontrast och utseende på lagren som formats vid olika förhållanden, samt eventuell agglomeration som uppstått i proverna diskuteras. Ämnesdistributionen och tjockleken på de observerade lagrena undersöktes med EDS och resultat från XRD användes för att dra slutsatser om vilka faser elementen förekom i. Se Bilaga D för full redogörelse för faser som detekterades i XRD för samtliga prover.

4.1.1 Fältspat utan förbehandling

SEM-mikrograferna av ren fältspat som varit i en ugn under ett dygn i 820 °C visar ojämna partiklar med skarpa kanter, se Figur 5. Partikelstorleken i provet var ojämnt fördelad med partiklar som både var under 100 μm och över 100 μm , upp mot 500 μm . I bilderna tagna från SEM-analysen skiljer sig partiklarna också när det gäller kontrast, vilket innebär att de har olika sammansättningar. Både de ljus- och mörkgrå partiklarna var kompakta och uppvisade få sprickor.

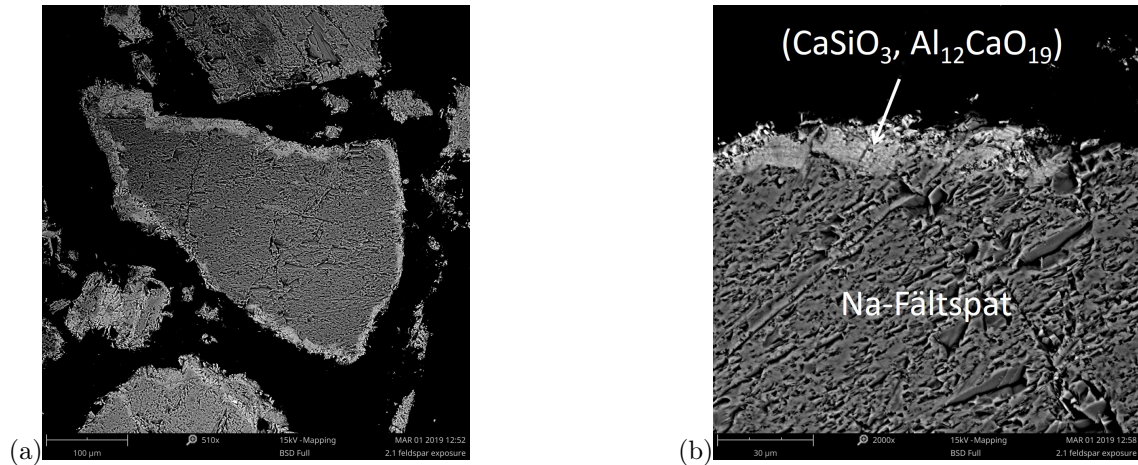


Figur 5: SEM-mikrografer som visar tvärsnitt av fältspatpartiklar som varit i en ugn vid 820 °C i ett dygn. a) Tvärsnitt av ett prov innehållande K-fältspat och Na-fältspat. b) Ytan på en representativ K-fältspatpartikel.

EDS-analys av fältspatpartiklarna visade att de ljusgrå partiklarna (K-fältspat) hade en genomsnittlig kaliumkoncentration på 15 atom-% och att de mörkgrå partiklarna (Na-fältspat) hade en motsvarande kaliumkoncentration på 1 atom-%. Partiklarna dominerades (förutom syre) av kisel, aluminium och natrium eller kalium beroende på partikeltyp. XRD-analys visade att provet innehöll mikroklin ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) [47], albit ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) [48] samt kvarts (SiO_2) [49]. Mikroklin och albit är naturligt förekommande faser i fältspat och förekomsten av kvarts kan förklaras av att provet också innehöll kiselpartiklar. Se Bilaga E för fullständigt diffraktogram på proverna som inte har exponerats för någon form av kalium.

4.1.2 Fältspat förbehandlat med kalciumklorid

Fältspatpartiklar exponerade för kalciumklorid under ett dygn vid 820 °C uppvisade ett sprucket, ojämnt lager som i SEM-mikrografen kan ses som ett band runt partiklarna med ljusare kontrast, se Figur 6. Lagret runt Na-fältspat är i genomsnitt tjockare (17 μm) än det runt K-fältspat (14 μm), se Bilaga F för tabeller över lagertjocklek. Delen av lagret som är i kontakt med partikeln är jämn och följer partikeln, medan delen av lagret som är längst ut är sprucket. Agglomeration har uppstått i provet vid ett fåtal platser men inga stora kluster av partiklar hade bildats.

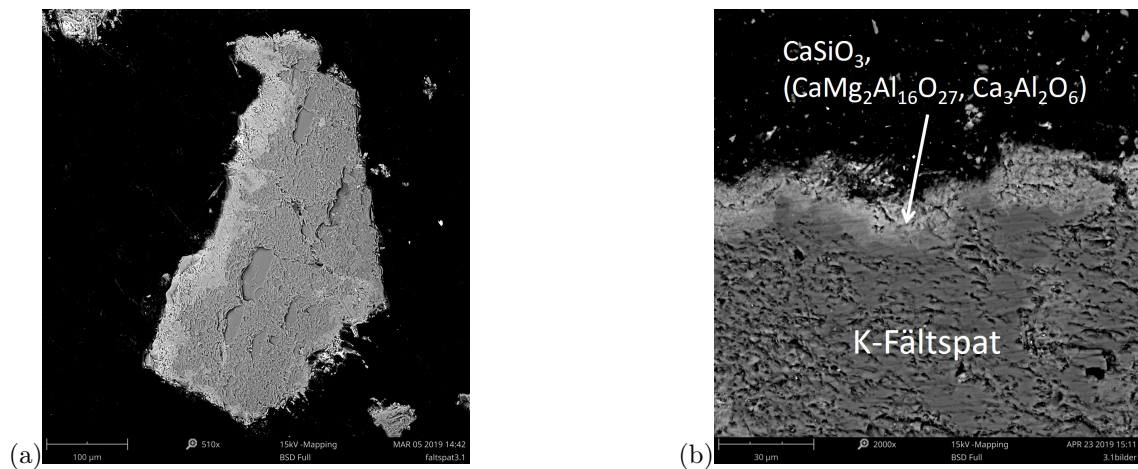


Figur 6: SEM-mikrografer på tvärsnitt av fältspat exponerat för kalciumklorid vid 820 °C under ett dygn. a) Tvärsnitt av ett prov innehållande en Na-fältspatpartikel med kalciumlager. b) Ytan på en representativ Na-fältspatpartikel med kalciumlager.

EDS-analys av partiklarna visade att kalciumhalten i det formade lagret var 21 atom-% för Na-fältspat och 37 atom-% för K-fältspat. Skillnaden i kalciumkoncentrationen beror på att lagret är mer kompakt i K-fältspat. XRD-analys visade en klar förekomst av fältspats naturliga faser och att kiselklorid (SiCl_4), kalcium-aluminiumoxid ($\text{Al}_{12}\text{CaO}_{19}$) och wollastonit (CaSiO_3) [50] kan förekomma i provet. Resultaten från EDS och XRD tyder på att kalcium i lagret kan förekomma som wollastonit eller kalcium-aluminiumoxid. Kiselklorid har bildats från kvarts eller kisel i fältspat samt klor som fanns i det tillsatta saltet.

4.1.3 Fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid

Då kalcium- och magnesiumklorid interagerade med fältspat bildades inte två olika, distinkta lager, utan istället bildades ett lager innehållande både kalcium och magnesium, se Figur 7. Två olika fall av lagerbildning observerades. Na-partiklar fick ett tjockare lager ($16\ \mu\text{m}$) medan K-partiklarna endast uppvisade otydliga, tunnare lager ($11\ \mu\text{m}$) som inte täckte hela partikeln. Yttre delen av lagret var sprucket och ljusare än inre delen av lagret närmast partikel, vilket också kan ses i Figur 7. Det inre lagret hade ett ojämnt gränsskikt mot partikeln. Likt provet där fältspat exponerats för endast kalciumklorid uppstod agglomeration på ett fåtal ställen, men ingen större partikelagglomeration observerades i övrigt.



Figur 7: SEM-mikrografer på tvärsnitt av fältspatpartiklar exponerat för kalcium- och magnesiumklorid vid $820\ ^\circ\text{C}$ i ett dygn. a) Tvärsnitt av prov innehållande en Na-fältspatpartikel exponerad för kalcium- och magnesiumklorid. b) Ytan på en representativt K-fältspatpartikel med lager anrikat med kalcium- och magnesiumklorid.

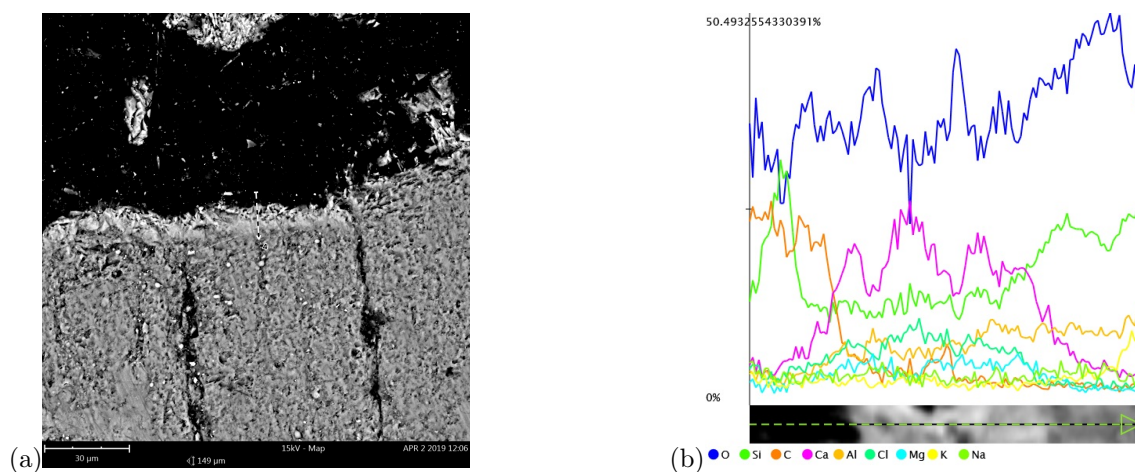
I tidigare studier har magnesium till största del observerats på utsidan av det kalciumrika lagret [19],[32]. Att resultatet avviker från partiklar som används i en panna är en följd av att magnesiumtillförseln i pannan är kontinuerlig. I arbetet har partiklarna endast exponerats för en begränsad mängd, vilket kan ha lett till att lageruppbyggnaden begränsats. Även tiden i ugnen förefaller vara en begränsande faktor som minskat magnesiumtätheten, eftersom de tidigare studierna visat på en ökning av magnesiumhalten med tiden [8],[19].

Lagret runt Na-fältspat dominerades (förutom syre) av kisel, aluminium och kalcium. Runt K-fältspat dominerades lagret av kalcium, kisel, aluminium, klor och magnesium. EDS-analys visade en viss skillnad mellan lagersammansättningarna i Na- och K-fältspat. I Tabell 2 visas halten av de tillsatta komponenterna kalcium och magnesium samt kalium.

Tabell 2: Atom-% (syre borträknat) kalcium (Ca), kalium (K) och magnesium (Mg) förbehandlade med kalcium- och magnesiumklorid. Siffrorna i tabellen presenteras som K-fältspat/Na-fältspat.

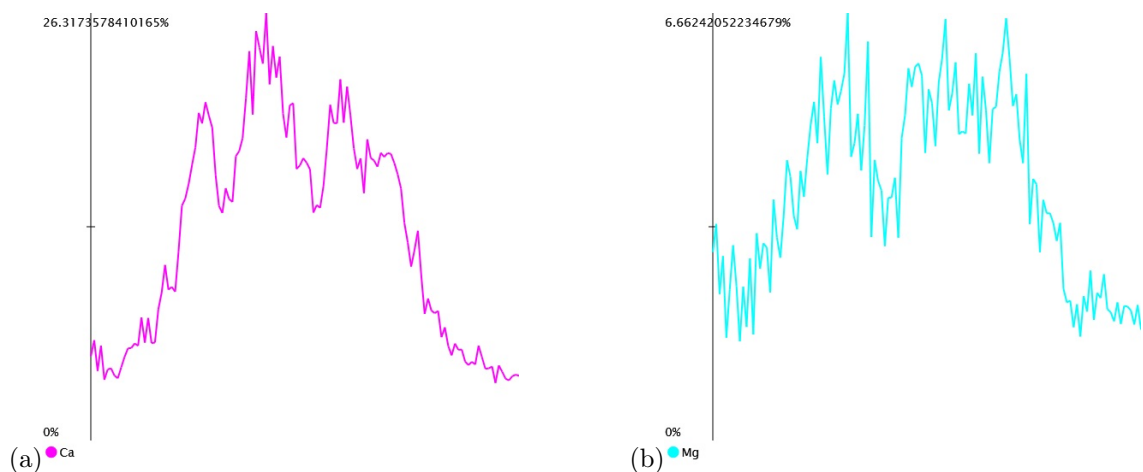
	Yttersta lagret	Inre lagret	I partikeln
Ca	29 / 26	32 / 15	3 / 2
K	3 / 1	2 / 2	20 / 1
Mg	3 / 0	6 / 0	0 / 0

Tabell 2 visar att magnesium ligger i lagret runt K-fältspat, men inte runt Na-fältspat. Na-fältspat verkar däremot bilda två lager med olika kalciumhalt. XRD-analys visade att provet innehåller de naturliga faserna i fältspat och sannolikt wollastonit (CaSiO_3). Förekomsten av kiselklorid (SiCl_4), kalcium-aluminiumoxid ($\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_6)$) och kalcium-magnesium-aluminiumoxid ($\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$) är mer osäker. Aluminiumoxiderna har bildats från aluminium och kalcium som förekommer naturligt i fältspat och från tillsatt kalcium och magnesium. Detta kombinerat med EDS-analysen tyder på att kalcium sannolikt förekommer som wollastonit i lagret. Andra faser som kan förekomma i lagret är kalcium-aluminiumoxid och kalcium-magnesium-aluminiumoxid. I Figur 8 visas en EDS-linjeanalys som gjordes i ett av lagren samt förändringar av de ämnen som ingick.



Figur 8: Representativ EDS-linjeanalys av lager på en K-fältspatpartikel exponerad för kalcium- och magnesiumklorid. a) Mikrograf på ytan där EDS-linjeanalys utfördes. b) Variation av halt över linjen för samtliga ämnen som ingick i lagret.

Figuren av EDS-linjeanalysen visar att den högsta andelen kalcium fanns i den yttre delen av lagret, vilket förklarar den ljusare kontrasten där. Variationen i magnesiumkoncentration är konstant i förhållande till kalciumkoncentrationen genom lagret. Eftersom det är ljusare kontrast längre ut i lagret kan detta tyda på att det finns mer wollastonit vid ytterkanten av lagret. Detta visas närmare i Figur 9.



Figur 9: EDS-linjeanalyser av kalcium- och magnesiumfördelningen i lagret på en K-fältspatpartikel exponerat för kalcium- och magnesiumklorid. a) Kalciumfördelning i lagret efter exponering av kalcium- och magnesiumklorid. b) Magnesiumfördelning i lagret efter exponering av kalcium- och magnesiumklorid.

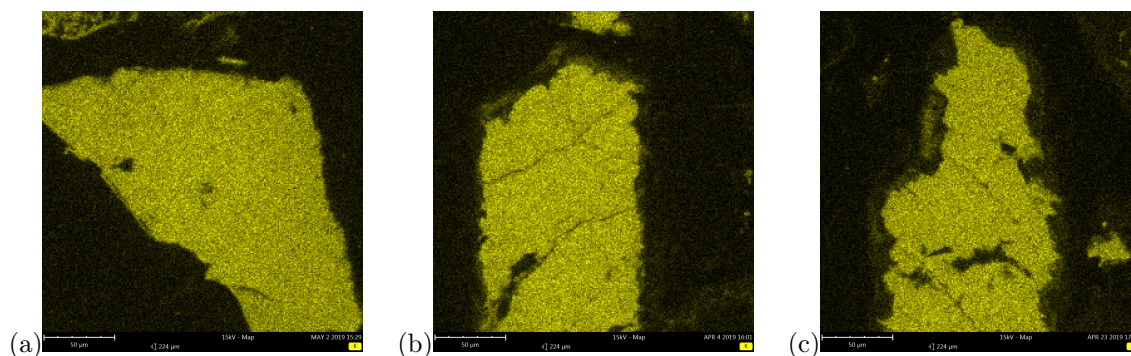
Det figuren visar tyder på att magnesiumfördelningen följer kalciumfördelningen i lagret då de två kalciumtopparna som befinner sig på samma ställe som magnesiumtopparna. Observationen stöds av XRD-analysen som visade att magnesium förekommer som kalcium-magnesium-aluminiumoxid ($\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$) i provet.

4.2 Exponering med kaliumkarbonat i fast fas

Som nämndes i avsnitt 1.1 är kaliums interaktion med bäddmaterialet och andra askkomponenter viktig. De partiklar som förbehandlades med kalcium- och magnesiumklorid samt det icke förbehandlade materialet exponerades därför med kaliumkarbonat i fast fas.

4.2.1 Exponering av fältspat med kaliumkarbonat i fast fas under ett dygn

Vid tillsats av kaliumkarbonat i fast fas bildades inget synligt kaliumlager i något av försöken. I Figur 10 visas hur kalium fördelades över K-fältspatpartiklarna i de tre exponeringarna som gjordes under ett dygn med kaliumkarbonat i fast fas.



Figur 10: EDS-intensitetsmappar som visar kaliumfördelningen i tre prover med olika förbehandling som exponerats för kaliumkarbonat i fast fas. Figuren visar att kalium fördelat sig jämnt över partiklarna. En liten skillnad syns i lagret på de partiklar med förbehandling där kaliumhalten minskar. a) K-fältspat utan förbehandling. b) K-fältspat förbehandlat med kalciumklorid. c) K-fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid.

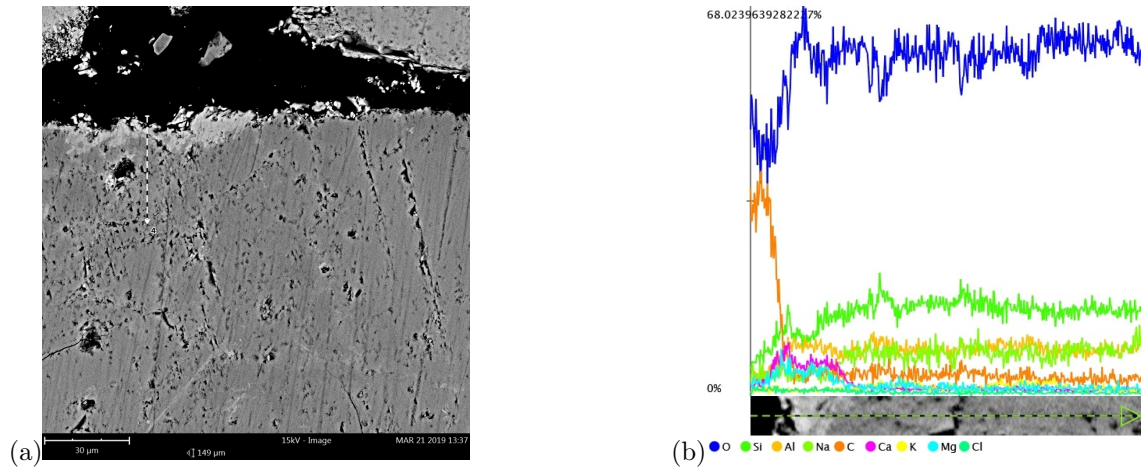
Figur 10 visar att kalium fördelades jämnt över partiklarna. Detta tillsammans med EDS-analyserna av halterna visar att inget kaliumlager bildats. EDS-analysen på fältspat utan förbehandling som exponerades för kaliumkarbonat i fast fas (Figur 10), visade på samma kaliumhalt genom partikeln som provet med fältspat utan förbehandling och exponering. Analys av haltförändringen av kalium kan ses i Bilaga G. I XRD-analysen uppvisades fältspats naturliga faser samt kvarts. Se Bilaga H för fullständigt diffraktogram för proven som har exponerats för kaliumkarbonat i ett dygn. Resultaten tyder på att kaliumkarbonatexponeringen inte haft någon mätbar påverkan.

På partiklarna i det prov som utöver exponering av kaliumkarbonat i fast fas också förbehandlats med kalciumklorid bildades ett lager som dominerades (förutom syre) av kalcium, kisel och aluminium. EDS-analys visade att lagret kring K-fältspat och Na-fältspat innehöll 25 respektive 26 atom-% kalcium. Detta innebar en minskning i kalciumkoncentration i K-fältspat vid jämförelse med de partiklar som endast förbehandlats med kalciumklorid, se avsnitt 4.1.2. Denna har tidigare setts öka med tiden [19] och eftersom ingen förändring i lagertjocklek kan urskiljas, se Bilaga F, så beror det inte på en utsmetning av lagret. Någon närmare undersökning kring förändringen av övriga ämnen i lagret har inte gjorts och vad som orsakat minskningen är därför svårt att avgöra. EDS-linjeanalys för kalcium och kalium i lagret kan ses i Bilaga G.

XRD-analysen visade att provet innehöll pseudowollastonit (CaSiO_3) medan kalium-kalciumsilikat ($\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$) och anortit ($(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$) kan förekomma. Förekomsten av kalium-kalciumsilikat tyder på att kalium, kalcium och kisel reagerat, men mängden detekterad kalium-kalciumsilikat är mycket låg jämfört med andra komponenter och det är därför tvivelaktigt om strukturen faktiskt förekommer i provet. Detta stödjer resultaten från EDS-analyserna i lagren där kalium endast återfanns i små mängder även efter exponeringen.

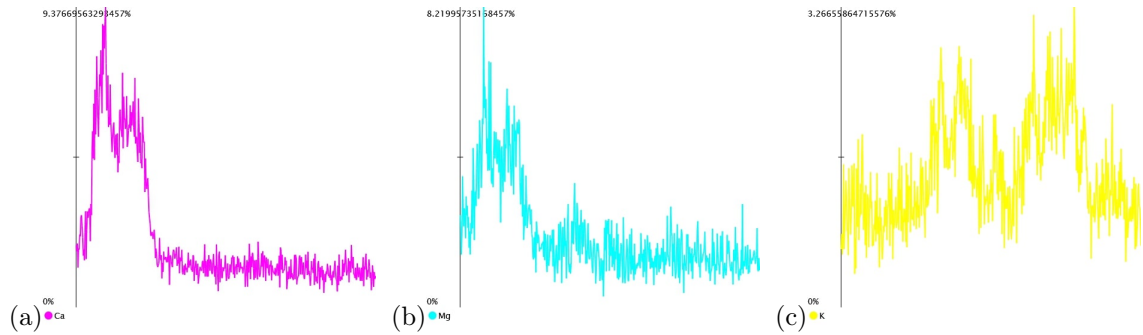
De prov som exponerades för kalciumklorid, magnesiumklorid och kaliumkarbonat i ett dygn bestod av ett lager som dominerades (förutom syre) av kisel, kalcium och aluminium. Komponenterna med högst halt var kisel och kalcium. I ett fåtal punkter var även magnesium en dominerande kom-

ponent. I Figur 11 visas en EDS-linjeanalys från lagret på en K-fältspatpartikel samt förändringen av lagerkomponenter.



Figur 11: SEM-mikrograf som visar en av linjerna som drogs för att analysera lagret runt partiklarna samt distributionen av samtliga komponenter. a) SEM-mikrograf av lagret och den linje som analysen utfördes vid. b) EDS-linjeanalys som visar variationen för samtliga ämnen över lagret.

Enligt Figur 11 drogs linjen från utsidan av partikeln och innanför det bildade lagret. Figur 12 visar hur de tillsatta ämnena kalcium, magnesium och kalium varierande längs linjen efter att kaliumkarbonat hade tillsatts i fast fas.



Figur 12: Kalcium-, magnesium- och kaliumhaltens variation från den yttersta delen av lagret till partikeln med EDS-linjeanalys. Kalcium och magnesium bildar lager. Kaliumhalten är relativt konstant med lite mindre svängningar. a) Kalciumfördelning efter exponering med kaliumkarbonat i fast fas. b) Magnesiumfördelning efter exponering med kaliumkarbonat i fast fas. c) Kaliumfördelningen efter exponering med kaliumkarbonat i fast fas. Ingen tydlig lager-topp kan observeras.

XRD-analysen visade på fältspats naturliga faser och kalcium-aluminium-klorasilikat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_4$) medan enstatit (MgSiO_3), kalium-kalciumsilikat ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) och kalcium-magnesiumkarbonat ($\text{Ca}_{0.758}\text{Mg}_{0.242}\text{CO}_3$) kan förekomma i provet. Det kalcium som förekommer i lagret kan därmed

finnas i faserna kalcium-aluminium-klorsilikat och kalium-kalciumsilikat. Förekomsten av kalium-kalciumsilikat är dock tvivelaktig på grund av de låga mängderna som detekterades. Förekomsten av kalcium-magnesiumkarbonat tillsammans med EDS-analys tyder på ett överlapp av kalcium och magnesium i lagret.

Lagret runt K-fältspat innehöll 5 atom-% magnesium, 31 atom-% kalcium och 4 atom-% kalium. På Na-partiklarna var motsvarande värden 1 atom-% magnesium, 29 atom-% kalcium och 1 atom-% kalium. Magnesiumhalten i lagret runt Na-fältspat ökade jämfört med provet med samma förbehandling men som inte hade exponerats för kaliumkarbonat. Detta stämmer överens med diskussionen i avsnitt 4.1.3. Haltökningen kan förklaras med att en del kalcium- och magnesiumklorid fanns kvar efter förbehandlingen. Det skulle innebära att kalcium- och magnesiumklorid fortsatte att interagera med fältspatet under den efterföljande exponeringen med kaliumkarbonat i fast fas.

4.2.2 Exponering av fältspat med kaliumkarbonat i fast fas under tre dygn

Samma exponering med kaliumkarbonat i fast fas utfördes sedan under tre dygn eftersom ett dygn inte var tillräckligt för att bilda något kaliumlager. Inte heller efter tre dygn kunde någon förändring i kaliumhalt i lagret vid jämförelse med de icke-exponerade proverna observeras. Resultatet från dessa exponeringar liknade det som visas i Figur 10 och kan ses i Bilaga G.

Efter tredygnsexponeringen av ren fältspat med kaliumkarbonat detekterades endast dess naturliga faser. I Bilaga I kan fullständigt diffraktogram ses för proverna som exponerades för kaliumkarbonat i tre dygn. Kaliumexponeringen i fast fas har därmed inte inneburit någon strukturförändring även efter tre dygn.

XRD-analys av fältspat förbehandlat med kalciumklorid som exponerats för kaliumkarbonat i tre dygn visade förekomst av fältspats naturliga faser och natrium-aluminium-klordioxid ($\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{ClO}_{0.5}$), med möjlig förekomst av kalciumklorid-aluminiumsilikat ($\text{Ca}_{11}(\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_4\text{O}_2\text{Cl}$). EDS-analysen visade att det tunna lagret runt både Na-fältspat och K-fältspat till största del bestod av kisel, kalcium och aluminium. Även klor återfanns i partiklarnas lager. Innehållet av kalcium, natrium och klor i lagret kan förklara förekomsten av kalcium-klorid-aluminiumsilikat och det är troligen i denna fas som ämnena sitter i lagret.

Lagren runt båda partikeltyperna i provet som hade förbehandlats med kalcium- och magnesiumklorid dominerades (förutom syre) av kalcium, kisel och aluminium, följt av magnesium. Det mest utmärkande i provet var att magnesiumkoncentrationen hade ökat runt Na-fältspat vid jämförelse med partiklarna som endast hade exponerats för kalcium- och magnesiumklorid i ett dygn. Denna hade ökat från 0 atom-% efter förbehandlingen med kalcium- och magnesiumklorid (Tabell 2) till 1 atom-% efter kaliumkarbonatexponeringen och sedan till 5 atom-% (avsnitt 4.2.1) efter tre dygn. Resultaten med den ökande magnesiumkoncentrationen liknar det som observerats av He m. fl. [19] och som diskuterades i 4.1.3.

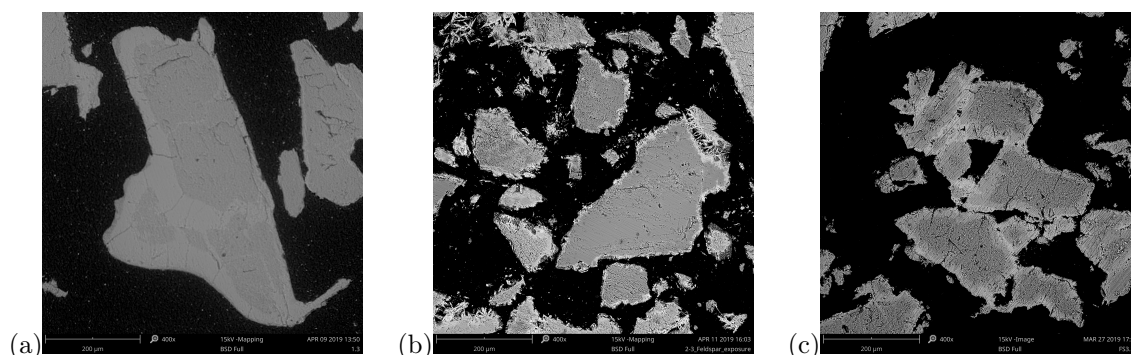
Diopsid ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), kalciumsilikat (CaSiO_3) och fältspats naturliga faser kunde detekteras med XRD medan enstatit (MgSiO_3) kan förekomma. Diopsid, enstatit och kalciumsilikat utgör troligtvis lagret som bildats. Eftersom ingen av dessa strukturer innehåller kalium tyder detta på att kalium inte bildat lager.

4.3 Exponering med kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn

Eftersom inga kaliumlager kunde observeras när kaliumkarbonat tillsattes i fast fas utfördes nya exponeringar under ett dygn med kaliumhydroxid i gasfas. Resultaten från denna typ av exponering avvek från de som visades i fastfas-exponeringarna. I följande avsnitt redovisas och diskuteras resultaten från exponeringen av ren fältspat, samt förbehandlad fältspat, med kaliumhydroxid.

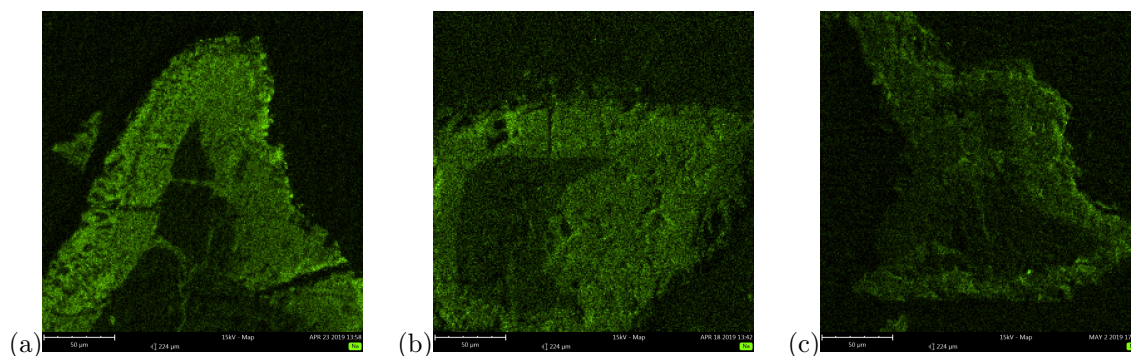
4.3.1 Observation av förändring i partiklar från Na-fältspat till K-fältspat

I mikrograferna från SEM-analysen av prover exponerade för kaliumhydroxid (Figur 13) observerades endast en grå kontrastfärg, till skillnad från tidigare prov där det fanns ljusare K-fältspatpartiklar och mörkare Na-fältspatpartiklar. Resultatet tyder på att partiklarnas innehåll har påverkats av kaliumhydroxidexponeringen.



Figur 13: SEM-mikrografer som visar fältspatpartiklar i prover exponerade för kaliumhydroxid i gasfas. Samtliga partiklar har samma kontrast, till skillnad från partiklar som inte exponerats för kaliumhydroxid i gasfas, där både mörkgrå Na-fältspat och ljusgrå K-fältspat återfinns. a) Fältspat utan förbehandling exponerat för kaliumhydroxid i gasfas. b) Fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas. c) Fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas.

EDS-analysen visade att partiklarna antingen innehöll inget eller ytterst låg koncentration natrium till skillnad från tidigare observationer av endast förbehandlad fältspat (avsnitt 4.1) och fältspat exponerat för kaliumkarbonat i fastfas (avsnitt 4.2). Natrium observerades istället till största del i partiklarnas lager. I Figur 14 visas natriumdistributionen i partiklar som exponerats för kaliumhydroxid i gasfas.



Figur 14: EDS-intensitetsmapping som visar natriumfördelningen i de tre prover som exponerats för kaliumhydroxid i gasfas. Natrium hittas i partiklarnas lager och inte inuti partiklarna som vid exponeringar i fast fas. a) Fältspat utan förbehandling exponerat för kaliumhydroxid i gasfas. b) Fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas. c) Fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas.

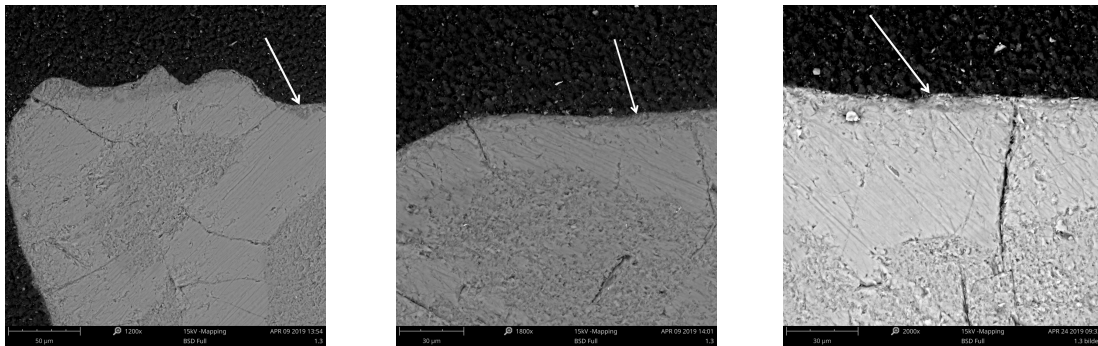
Bland partiklarna som förbehandlats var det lägre andel natrium närvarande i partiklarna än i ren fältspat. Natriumfördelningen i atom-% visas i Tabell 3 för ren fältspat samt fältspat med lager rika på kalcium (Ca) och magnesium (Mg). Den högre natriumhalten i lagret runt ren fältspat beror troligen på att det finns färre komponenter i lagret.

Tabell 3: Natriumhalt i atom-% (syre borträknat) för inre, tjockare lagret efter gasfas-exponering under ett dygn med kaliumhydroxid.

Förbehandling	Lagret	I partikeln
-	15	9
Ca	5	1
Ca,Mg	4	1

Resultatet som presenteras i tabellen kan kopplas till XRD-analyserna. Dessa visar både att förekomsten av Na-fältspat, albit ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), är lägre i provet med fältspat utan förbehandling som exponerats för kaliumhydroxid i gasfas jämfört med referensprovet med endast fältspat. Trenden för alla prov som exponerats för kaliumhydroxid i gasfas är att förekomsten av albit sjunker något vid förbehandling med kalciumklorid och sedan ytterligare då fältspat förbehandlats med både kalcium- och magnesiumklorid. Detta visas i diffraktogrammen för respektive prov som finns i Bilaga E och J.

Bland partiklarna som inte hade förbehandlats med någon askkomponent återfanns minst en partikel av Na-fältspat via SEM-EDS. Samtliga partiklar i provet innehöll natrium till skillnad från partiklarna som förbehandlats med kalcium- och magnesiumklorid, som innehöll försumbart lite natrium. På en del partiklar utan förbehandling observerades ett tunt yttre lager ovanpå det tjocka asklagret, som verkade vara en början till natrium- eller kaliumlager. Figur 15 visar partiklar med natrium- eller kaliumlager utanpå det inre, kaliumrika lagret.



Figur 15: SEM-mikrografer på tre partiklar av ren fältspat som exponerats för kaliumhydroxid i gasfas där ett yttre lager bildats på utkanten av det vanliga kaliumlagret.

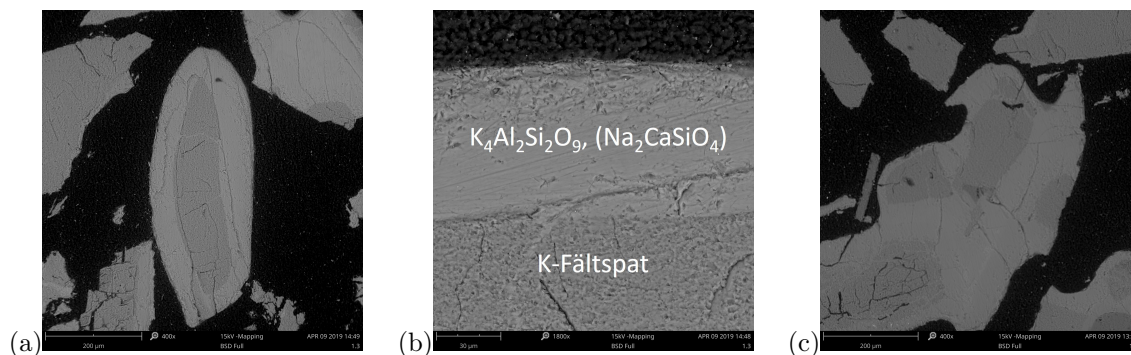
Det tunna lagret dominerades (förutom syre) av kisel och kalium vars halt översteg den som observerades i det tjocka lagret närmare partikeln. Kaliumhalten varierade från 25 atom-% till 45 atom-%. I några av de undersökta partiklarna bestod det tunna, yttre lagret istället av en något mindre dominerande del natrium tillsammans med kisel. Natriumhalten observerades mellan 23 atom-% och 31 atom-%. Det är möjligt att det yttre lagrets sammansättning kan ge information om partiklarnas tidigare struktur. Natrium från Na-partiklarna kan möjligen migrerat till lagret efter det bytts ut av kalium. Det skulle innebära att partiklar med yttre natriumlager tidigare var Na-fältspat.

Fenomenet observerades inte efter någon annan gasfas-exponering där asklager redan fanns tillgängliga runt partiklarna. Skillnaden kan bero på att ingen diffusionsbarriär bildats runt den fältspat som inte förbehandlats vilket medför att natrium lättare kan bytas ut, samt migrera längre ut i lagret. Det förklarar däremot inte varför mer natrium hittades i ren fältspat än i partiklarna med magnesium- och kalciumlager. En enkel förklaring är att det tillsattes ett större underskott av kalium till provet med rena fältspatpartiklar vilket ledde till att en större andel natrium blev kvar i partiklarna. En jämförelse av kvoten mellan uppvägd kaliumhydroxid och fältspat som kan ses i Bilaga C bekräftar att denna är mindre för ren fältspat än för fältspat som förbehandlats.

En annan möjlig förklaring skulle kunna vara att avsaknaden av diffusionsbarriär inte bara underlättar för natrium att migrerar ut ur partikeln, utan även att återigen migrera in i partiklarna. Denna förklaring anses inte lika trovärdig eftersom K-fältspat har en högre termodynamisk stabilitet än Na-fältspat [27] vilket betyder att partiklarna inte bör återgå till Na-fältspat. Berguerand m. fl. [8] har i ett försök observerat ett liknande resultat där kalium diffunderade in i Na-partiklar samtidigt som ett kaliumrikt lager bildades runt partiklarna. Studien visade i likhet med detta resultat även att lagren bestod av en betydande del natrium. Resultaten tillsammans tyder på att kaliumhydroxid i gasfas inte bara bildar ett lager runt fältspat, utan att det också kan nå in i partiklarnas mitt. Det tyder på att kaliumhydroxid har en hög mobilitet. Att natrium återfanns i partiklarnas lager tyder på att kalium inkorporeras i kristallstrukturen inuti partiklarna varpå natrium trängs ut.

4.3.2 Analys av kaliumlager på fältspat utan förbehandling

Till skillnad från fältspat exponerat för kaliumkarbonat i fast fas uppvisade fältspat exponerat för kaliumhydroxid i gasfas ett tjockt kaliumlager. Figur 16 visar fältspat exponerat för kaliumhydroxid i gasfas. Partikeln har ett tjockt, jämnt och kompakt kaliumlager som omger hela partikeln.

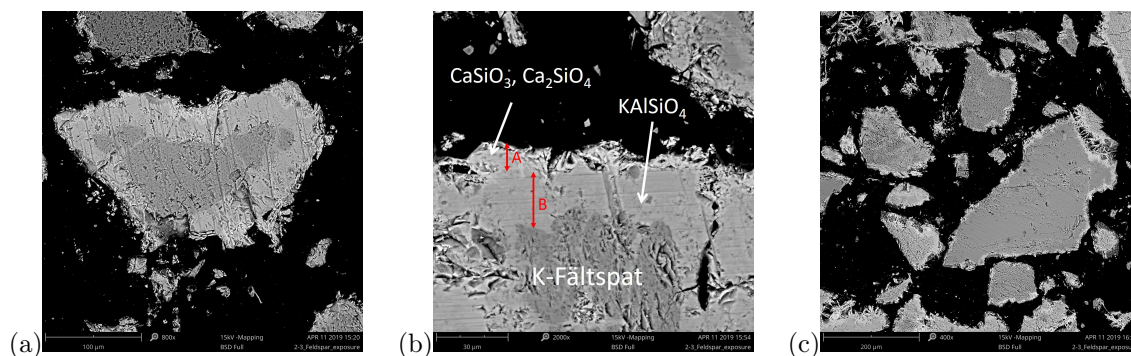


Figur 16: SEM-mikrografer på fältspat exponerat för kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn i 820 °C. a) Tvärsnitt av prov innehållande fältspatpartiklar exponerade för kaliumhydroxid. b) Ytan på en representativ fältspatpartikel med lager anrikat med kalium. c) SEM-mikrograf som visar agglomeration som uppstått i provet.

Det observerade lagret i Figur 16 dominerades (förutom syre) av kisel, kalium, aluminium och natrium. Kiselhalten var alltid högst följt av kalium. EDS-analys visade att kaliumhalten ökade från 21 atom-% i partiklarna till 30 atom-% i lagret. XRD-analys visade att provet sannolikt innehöll kalium-aluminiumsilikat ($K_4Al_2Si_2O_9$) och mikroklin samt att natrium-kalciumsilikat (Na_2SiO_4), kaliumsilikat (K_4SiO_4) och albit kan förekomma i provet. Se Bilaga J för fullständigt diffraktogram av proverna som exponerades av kaliumhydroxid. Resultatet från båda analyserna tyder på att dessa nya silikater finns i de tjocka lager som bildats. I provet har agglomeration uppstått på ett flertal ställen, se Figur 16. Alkalisilikater, som kaliumsilikat, har låg smältpunkt vilket kan orsaka agglomeration [10]. Kaliumlagrena som bildats kan därför vara anledningen till agglomerationen som uppstått.

4.3.3 Analys av kaliumlager på fältspat förbehandlat med kalciumklorid

Mikrografer av fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas uppvisar ett tjockt, kompakt inre lager och ett tunnare, yttre lager som visas i Figur 17. Det yttre lagret har ljusare kontrast än det inre, tjockare lagret i figuren, vilket tyder på olika sammansättning i de två observerade lagren.



Figur 17: SEM-mikrografer på fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn i 820 °C. a) Tvärsnitt av prov innehållande fältspatpartiklar förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumhydroxid. b) Ytan på en representativ fältspatpartikel. A) Yttre kalciumrikt lager. B) Inre kaliumrikt lager. c) SEM-mikrograf som visar flera partiklar i provet.

EDS-analys av lagret visade att det tjocka lagret (B) till största del bestod av kalium. Övriga dominerande komponenter var kisel och aluminium, men även kalcium i några partiklar. Det yttre, tunnare lagret (A) bestod av en större andel kalcium. En sammanställning av halterna (syre borträknat) i lager och partikel visas i Tabell 4.

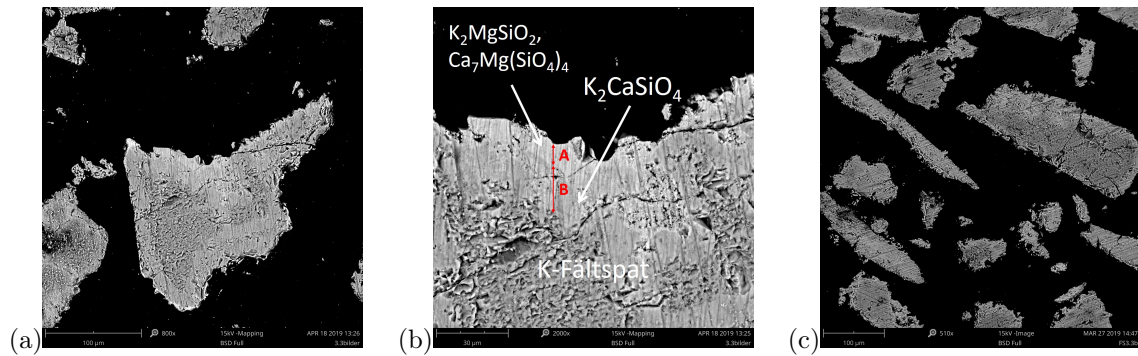
Tabell 4: Atom-% (syre borträknat) av kalcium och kalium i K-fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerad för kalium i gasfas under ett dygn.

	Yttersta lagret	Inre lagret	I partikeln
Ca	13	3	11
K	35	35	23

Tabell 4 visar att kalciumhalten var högst i den yttre delen av lagret samt avtagande in mot partikeln och att kaliumhalten i lagret var konstant. XRD-analysen visade att provet innehöll wollastonit (CaSiO_3), aluminiumoxid (AlO), larnit (Ca_2SiO_4) [51] kalium-aluminiumsilikat ($\text{K}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$) och mikroklin (K-fältspat) samt möjlig förekomst av albit (Na-fältspat). XRD-resultatet tillsammans med resultatet från EDS-analysen tyder på att kalium förekommer i både det yttre och det inre lagret som kalium-aluminiumsilikat och att kalcium främst förekommer i det yttre lagret som wollastonit och larnit.

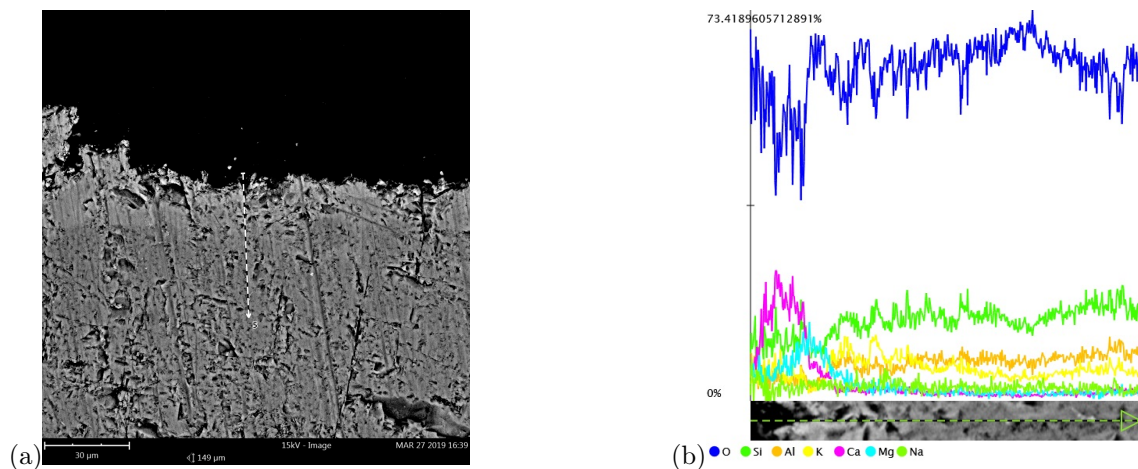
4.3.4 Analys av kaliumlager på fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid

Mikrografer av fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas uppvisar ett inre och ett yttre lager med ungefär samma tjocklek, se Figur 18. Det yttre lagret har ljusare kontrast än det inre lagret, vilket tyder på olika sammansättning i de två observerade lagrena.



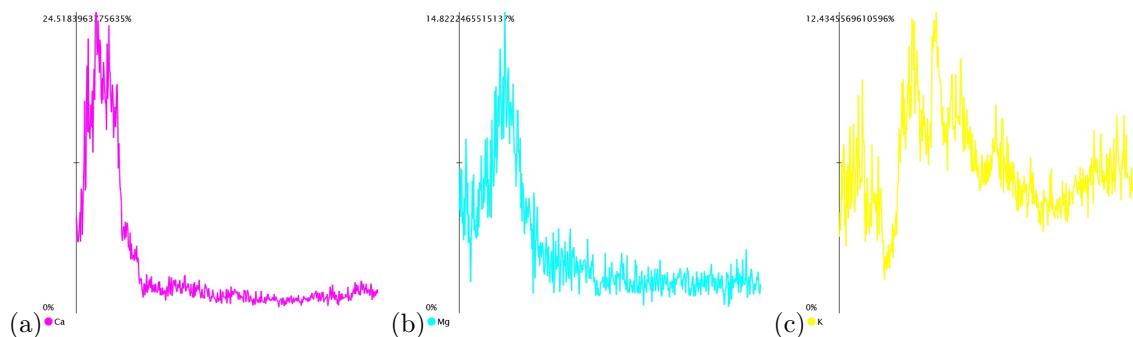
Figur 18: SEM-mikrografer på fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn i 820 °C. a) Tvärsnitt av ett prov innehållande fältspatpartiklar förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid och exponerat för kaliumhydroxid. b) Ytan på en representativ fältspatpartikel. A) Yttre kalciumrikt lager. B) Inre kaliumrikt lager. c) SEM-mikrograf som visar flera partiklar i provet.

EDS-analys av lagret visade att det yttersta lagret till största del bestod av kalcium och kalium, men att det även innehöll magnesium, se Figur 19. I det inre lagret minskade kalciumhalten drastiskt samtidigt som kaliumhalten nästintill fördubblades. Även magnesiumhalten minskade där kalciumhalten minskade. XRD-analys visar på sannolik förekomst av kalium-magnesiumsilikat (K_2MgSiO_2), kalium-kalciumsilikat (K_2CaSiO_4), samt bredigit ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$) [52] och att kalcilit ($KAlSiO_4$) [53] kan förekomma. Resultatet från både SEM- och XRD-analysen visar att det inre kaliumrika lagret består av kalcilit och kalium-kalciumsilikat samt att det yttre lagret består av bredigit och kalium-magnesiumsilikat.



Figur 19: SEM-mikrograf och EDS-linjeanalys för lagret runt partiklarna samt distributionen av samtliga komponenter. a) Bild på lagret och den linje som analysen utfördes vid. b) Variation över linjen för samtliga ämnen som ingick i lagret.

Linjen drogs från utsidan av partikeln, till en punkt innanför det bildade lagret. Figur 20 visar mer ingående hur de tillsatta ämnena kalcium, magnesium och kalium varierade längs linjen i Figur 19.



Figur 20: EDS-linjeanalyser för en partikel som förbehandlats med kalcium- och magnesiumklorid samt exponerats för kaliumhydroxid i gasfas. Bilderna visar att kalcium- och magnesiumhalten minskar inåt i partikeln. Kaliumhalten har sin högsta topp innanför kalcium och magnesium och minskar sedan mot partikeln. a) Kalciumfördelning efter gasfasexponeringen. En topp visas i det yttre lagret. b) Magnesiumfördelning efter gasfasexponeringen. En topp visas i det yttre lagret precis innanför kalciumtoppen. c) Kaliumfördelningen efter gasfasexponeringen. Toppen visas innanför lagret med högst kalcium- och magnesiumhalt.

EDS-linjeanalyserna visade att två lager med skilda sammansättningar bildats. I det yttre hade både kalcium och magnesium de högsta topparna, medan kalium hade den högsta i det inre lagret. I Tabell 5 visas den syrefria atom-% av kalcium, magnesium och kalium som hittades i provet. Bilder på fler EDS-linjeanalyser från provet kan ses i Bilaga K.

Tabell 5: Atom-% (syre borträknat) kalcium (Ca), magnesium (Mg) och kalium (K) i K-fältspat med kalcium- och magnesiumlager exponerad för kalium i gasfas under ett dygn.

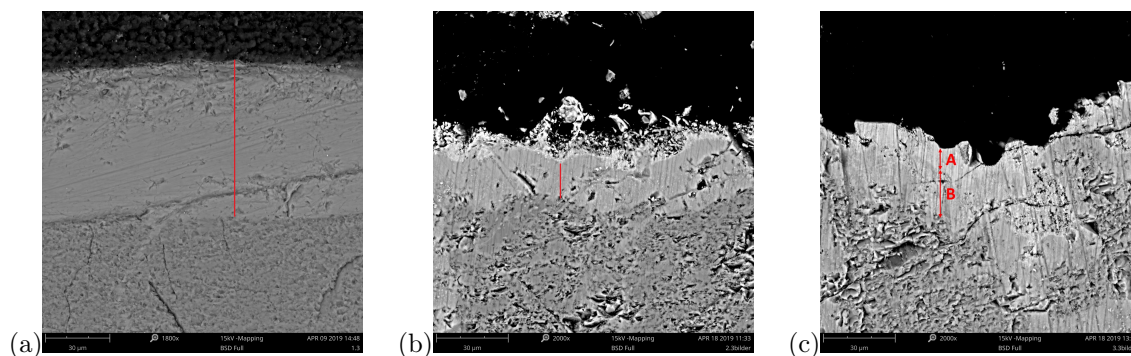
	Yttersta lagret	Inre lagret	I partikeln
Ca	40	6	0
Mg	8	4	0
K	17	27	21

EDS-analysen visar att det yttre lagret består av kalium, magnesium och kalcium, och enligt XRD-analysen är dessa troligen i form av kalium-magnesiumsilikat (K_2MgSiO_2), kalium-kalciumsilikat (K_2CaSiO_2), kalcilit ($KAlSiO_4$) [53] och bredigit ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$) [52]. EDS-analysen visade att det inre lagret till störst del bestod av kalium, men även till viss del kalcium, vilket tyder på att det inre lagret är ett kaliumrikt lager i form av kalium-kalciumsilikat. Kalium-kalciumsilikat (K_2CaSiO_4) detekterades dessutom i större mängd jämfört med motsvarande prov som exponerats för kalium i fast fas vilket påvisar att kaliumlagret består av denna fas.

En tidigare studie [8] har visat att det inre kaliumrika lagret uppstår först, följt av ett kalciumrikt lager. En annan studie [54] visade ett liknande resultat vid lagerbildningen kring kiselsand. Resultatet från kaliumhydroxidexponeringarna av förbehandlat fältspat påvisade att ett inre kaliumrikt lager uppstår även när det sedan tidigare finns lager av kalcium och magnesium.

4.4 Askkomponenters påverkan på kaliumlagret

Då fältspat exponeras för kaliumhydroxid i gasfas bildas ett kaliumlager. Figur 21 visar skillnaden i tjocklek på lagrena beroende på om partikeln hade ett tidigare lager eller inte. Från mikrograferna i Figur 21 är det tydligt att kaliumlagret blir tjockast när det inte finns ett tidigare lager på fältspatpartikeln.

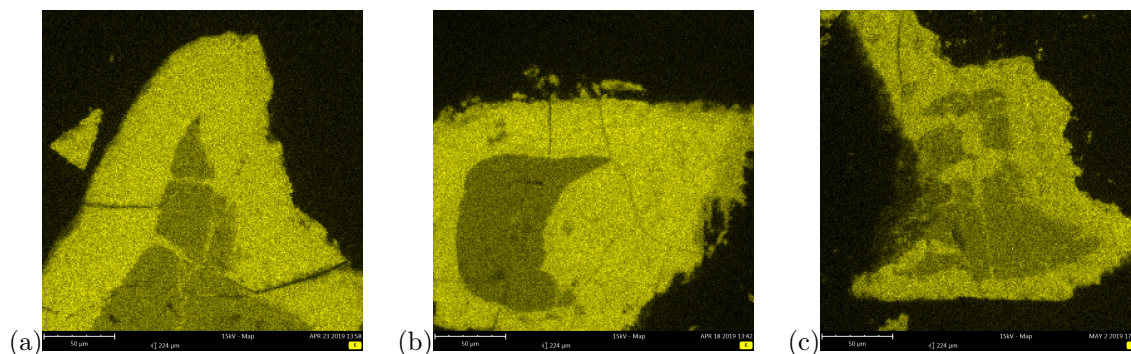


Figur 21: SEM-mikrografer som visar skillnad i tjocklek och utseende av kaliumlager beroende på hur fältspatpartiklarna i de olika proverna förbehandlats innan exponering av kaliumhydroxid i gasfas. a) Ytan på en representativ fältspatpartikel utan förbehandling. Linjen visar vart kaliumlagret är. b) Ytan på en representativ fältspatpartikel som förbehandlats med kalciumklorid. Linjen visar kaliumlagret. c) Ytan på en fältspatpartikel som förbehandlats med kalcium- och magnesiumklorid. A) Kalcium-magnesiumlager, B) Kaliumlager.

Fältspatpartiklar förbehandlade med kalciumklorid (Figur 21b) har ett tunt kalciumlager utanför kaliumlagret. Kaliumlagret på fältspatpartiklar förbehandlat med kalciumklorid är tunnare än kaliumlagret som bildats runt fältspatpartiklar som inte förbehandlats (Figur 21a). Detta kan bero på att kalciumlagret agerar som en diffusionsbarriär och hindrar kaliumhydroxid från att passera. Fältspat behandlat med kalcium- och magnesiumklorid (Figur 21c) har ett mycket tunnare kaliumlager. Detta kan visa på att kalcium och magnesium bildar en ännu mer kompakt diffusionsbarriär än endast kalcium vilket gör det svårare för kaliumhydroxid att passera den och bilda ett kaliumrikt lager. Att kalcium- och magnesiumlagret fungerar som en diffusionsbarriär styrks ytterligare av att mindre mängd natrium tycks migrera ut ur partiklarna när de har ett tidigare lager, vilket diskuterades i avsnitt 4.3.1. Diffusionsbarriären kan förutom att bidra till skyddet mot agglomeration också bidra negativt till materialets katalytiska aktivitet. Eftersom barriären förhindrar diffusion av kaliumhydroxid in till partikeln och uppbyggandet av kaliumlagret, kanske även kaliums tillgänglighet i lagret minskar. Om så är fallet hindras potentiellt kalium från att ta sig till ytan och bidra till den katalytiska aktiviteten.

Resultatet från SEM-analysen visade på mindre agglomeration i provet där kaliumlagret omges av ett kalcium- och magnesiumlager än där det omges av endast ett kalciumlager. Mest agglomeration uppstod i provet utan förbehandling med ett yttre natrium- eller kaliumrikt lager, som nämndes i avsnitt 4.3.1. Liknande resultat går att finna i litteraturen [54].

I Figur 22 visas hur kaliuminnehållet fördelas i partiklar med olika lager som exponerats för kalium i gasfas.



Figur 22: EDS-intensitetsmappar som visar kaliumfördelningen i de 3 prover som exponerats för kaliumhydroxid i gasfas. a) K-fältspat utan förbehandling. b) K-fältspat med förbehandling av kalciumklorid. c) K-fältspat med förbehandling av kalcium- och magnesiumklorid.

De tre EDS-intensitetsmapparna visar samma resultat. Ett kaliumlager bildas runt partiklarna under exponering av kaliumhydroxid i gasfas. Resultatet i figuren kan också jämföras med resultatet som visas i Figur 14. Det kan då observeras att den största delen natrium migrerat ut i det bildade kaliumlagret. Kaliumfördelningen i detta prov kan även jämföras med det prov där kaliumkarbonat tillsattes i fast fas i Figur 10, där inget kaliumlager går att urskilja.

4.5 Kaliumlagrets betydelse för fältspat som bäddmaterial

Resultaten från de utförda experimenten visar på att kaliumhydroxid interagerar med fältspat via en gasfasinteraktion och bildar ett kaliumlager på insidan av det kalcium- och magnesiumrika lagret. Experimenten visar även att kaliumlager inte uppstår runt fältspatpartiklarna när de exponeras för kaliumkarbonat i fast fas. Det bildade kaliumlagret är tjockast ($56 \mu\text{m}$) då partikeln inte omges av ett tidigare lager. Kaliumlagret är tunnare då partikeln omges av ett kalciumrikt lager ($40 \mu\text{m}$) och ännu tunnare när partikeln omges av ett kalcium- och magnesiumrikt lager ($8 \mu\text{m}$). Kalciumlagrets tjocklek har observerats minska vid uppbyggnaden av ett kaliumlager. Kalciumlagret på partiklar som inte exponerats för kaliumhydroxid har en genomsnittlig tjocklek på $11 \mu\text{m}$ medan kalciumlagret på en partikel exponerat för kaliumhydroxid är $6 \mu\text{m}$. Eftersom kalciumhalten i kalciumlagret är oförändrad (ca 30 atom-%) kan resultatet tyda på att kalium tar kalciums plats i lagerstrukturen.

Resultatet från SEM-analysen visar på mindre agglomeration i provet där kaliumlagret omges av ett kalcium- och magnesiumlager än där det omges av endast ett kalciumlager. Mest agglomeration uppstod i provet utan förbehandling med ett yttre natrium- eller kaliumrikt lager, som nämndes i avsnitt 4.3.1. Liknande resultat går att finna i litteraturen [54].

meration uppstår i provet med endast kaliumlager med ett yttre natrium- eller kaliumrikt lager, som nämndes i avsnitt 4.3.1. Liknande resultat går att finna i litteraturen [54]. Eftersom ingen agglomeration observerades i prover som inte har kaliumlager kan detta visa på att kaliumlager är en orsak till agglomeration. Resultatet tyder på att kalciumlagret bildar en diffusionsbarriär och att kalcium- och magnesiumlagret bildar en mer kompakt diffusionsbarriär än endast kalciumlagret. Undersökningarna visar även att mindre agglomeration uppstår när ett kalciumlager innehållande magnesium omger kaliumlagret än när laget endast innehåller kalcium. Berguerand m. fl. [8] har visat att agglomeration inte uppstår vid användning av fältspat som bäddmaterial i en fluidiserad bädd. Förklaringen till detta kan vara att kaliumlagret, vars låga smältpunkt skulle givit upphov till agglomeration [6], omges av ett skyddande kalcium- och magnesiumlager som förhindrar agglomeration. Eftersom exponeringarna skett i ugn utan fluidisering finns det troligtvis en ökad tendens till agglomeration på grund av partiklarnas brist på rörlighet. För en definitiv slutsats bör magnesiums påverkan på agglomeration därför undersökas direkt i en fluidiserad bädd.

He m. fl. [54] har i en studie om asklageruppbyggnad runt kiselsand visat att smältpunkten ökar då kalcium inkorporeras i det kaliumrika lagret. XRD-analys av fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid, exponerat för kaliumhydroxid i gasfas, tyder på att det kaliumrika lagret bland annat förekommer som kalium-kalciumsilikat. Resultatet styrker att det kaliumrika lagret skyddar mot agglomeration. När kalium frisläpps har den vidare föreslagits vara extra viktig för den katalytiska aktiviteten [14]. Dessutom har Novaković m. fl. [34] föreslagit att kaliumhydroxid frisläpps från system av kalium, kalcium och kisel. Förekomsten av kalium-kalciumsilikat i det kaliumrika lagret fungerar alltså inte bara som ett skydd mot agglomeration. Det bidrar även till frisättning av kaliumhydroxid som är avgörande för den katalytiska aktiviteten vid reducering av tjära.

5 Slutsatser

På grund av att kalium både bidrar till den katalytiska aktiviteten och agglomeration är det viktigt med förståelse för dess interaktion med bäddmaterial och andra askkomponenter vid indirekt förgasning av biomassa. I denna studie undersöktes fältspat som bäddmaterial i kombination med kalcium, magnesium och kalium som askkomponenter. Efter att genomförda experiment analyserats och jämförts med litteratur kan följande slutsatser dras.

- När fältspat exponeras för kalcium- och magnesiumklorid bildas lager rika på kalcium och magnesium.
- Resultatet visar att kalcium och magnesium inte bildar två distinkta lager. Tidigare studier har visat att det bildas ett magnesiumlager utanför kalciumlagret. Orsaken till resultatet kan bero på ett underskott av magnesium tillsattes vid försöken.
- Det bildas tjockare lager runt Na-fältspat än runt K-fältspat efter ett och tre dygn.
- Fältspat interagerar inte med kaliumkarbonat i fast fas. När det istället exponeras för kaliumhydroxid i gasfas bildas ett inre kaliumrikt lager. Detta sker även om partikeln redan förbehandlats med kalcium- och magnesiumklorid.
- Som en följd av kaliumhydroxidens goda mobilitet i gasfas tränger den också in i partiklarna och omvandlar Na-fältspat till mer termodynamiskt stabilt K-fältspat.
- De yttre kalcium- och magnesiumrika lagrena fungerar sannolikt som en diffusionsbarriär. Enbart ett kalciumrikt lager är inte en lika effektiv barriär. Resultaten tyder på att diffusionsbarriären är en bidragande faktor till fältspats låga tendens att agglomerera.
- Förekomsten av kalium-kalciumsilikater i lagret kan även vara en anledning till fältspatets låga benägenhet till att agglomerera. Detta som en följd av att kalcium inkorporeras i kaliumsilikatstrukturen och bidrar till en förhöjd smältpunkt.
- I de kaliumlager som bildas vid gasfasinteraktionen förekommer kalium som kalium-kalciumsilikater. Denna fas har föreslagits bidra till frisättningen av kaliumhydroxid, vilket är en avgörande komponent för den katalytiska aktiviteten.

Slutsatserna tyder på att fältspat kan vara ett bra alternativ till olivin och även kiselsand eftersom det varken innehåller tungmetaller eller uppvisar agglomeration. Det bildas också kaliumrika lager som har föreslagits vara en avgörande förutsättning för den katalytiska aktiviteten av bäddmaterial. Ytterligare undersökningar av kaliums mobilitet i lagret krävs dock för att fastställa dess betydelse för den katalytiska aktiviteten.

Referenser

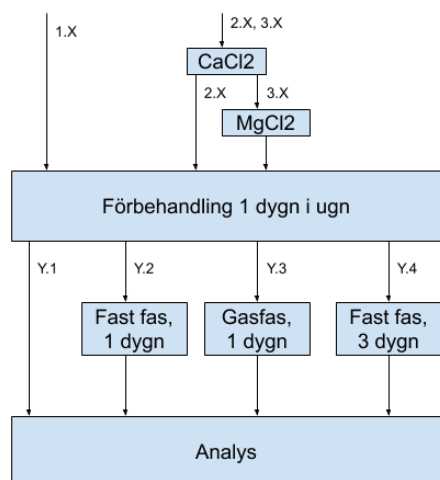
- [1] Marinkovic J m. fl. "Characteristics of olivine as a bed material in an indirect biomass gasifier". I: *Chemical Engineering Journal* 279 (2015), s. 555–566. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.061.
- [2] Kirnbauer F m. fl. "The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier". I: *Fuel* 95 (2012), s. 553–562. ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.066.
- [3] Lv P m. fl. "Bio-syngas production from biomass catalytic gasification". I: *Energy Conversion and Management* 48.4 (2007), s. 1132–1139. ISSN: 0196-8904. DOI: 10.1016/j.enconman.2006.10.014.
- [4] Kuba M m. fl. "Mechanism of Layer Formation on Olivine Bed Particles in Industrial-Scale Dual Fluid Bed Gasification of Wood". I: *Energy & Fuels* 30.9 (2016), s. 7410–7418. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01522.
- [5] Kuba M m. fl. "Thermal Stability of Bed Particle Layers on Naturally Occurring Minerals from Dual Fluid Bed Gasification of Woody Biomass". I: *Energy & Fuels* 30.10 (2016), s. 8277–8285. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01523.
- [6] Bartels M m. fl. "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention". English. I: *Progress in Energy and Combustion Science* 34.5 (2008), s. 633–666. ISSN: 0360-1285. DOI: 10.1016/j.peccs.2008.04.002.
- [7] Mauerhofer A.M m. fl. "Influence of different bed material mixtures on dual fluidized bed steam gasification". I: *Energy* 157.C (2018), s. 957–968. DOI: 10.1016/j.energy.2018.05.158.
- [8] Berguerand N och Berdugo Vilches T. "Alkali-Feldspar as a Catalyst for Biomass Gasification in a 2-MW Indirect Gasifier". I: *Energy & Fuels* 31.2 (2017), s. 1583–1592. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02312.
- [9] Knutsson P m. fl. "Role of potassium in the enhancement of the catalytic activity of calcium oxide towards tar reduction". I: *Applied Catalysis B: Environmental* 229 (2018), s. 88–95. ISSN: 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.02.002.
- [10] Elled A-L, Åmand L-E och Steenari B-M. "Composition of agglomerates in fluidized bed reactors for thermochemical conversion of biomass and waste fuels: Experimental data in comparison with predictions by a thermodynamic equilibrium model". I: *Fuel* 111 (2013), s. 696–708. ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.03.018.
- [11] Nationalencyklopedin. olivgrupper - Uppslagsverk - NE.se [Internet]. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/olivgrupper>. [citerad 26 feb 2019]. 2019.
- [12] Marinkovic J. Choice of bed material : a critical parameter in the optimization of dual fluidized bed systems. Doktorsavhandlingar vid Chalmers tekniska högskola. Ny serie: 3995. Göteborg : Chalmers University of Technology, 2016., 2016. ISBN: 9789175973142.
- [13] Loberg B och Shaikh N.A. fältspater - Uppslagsverk - NE.se [Internet]. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/fältspater>. [citerad 26 feb 2019]. 2019.
- [14] Berdugo Vilches T m. fl. "Bed material as a catalyst for char gasification: The case of ash-coated olivine activated by K and S addition". I: *Fuel* 224 (2018), s. 85–93. ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.03.079.

- [15] Basu P. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC Press, 2006. ISBN: 9781420005158.
- [16] Normann F m. fl. *Energiteknik*. Chalmers Tekniska Högskola, 2017.
- [17] J.M Ahlström m. fl. “Bark as feedstock for dual fluidized bed gasifiers—Operability, efficiency, and economics”. I: *International Journal of Energy Research* 43.3 (2019). cited By 0, s. 1171–1190. DOI: 10.1002/er.4349.
- [18] Kern S, Pfeifer C och Hofbauer H. “Gasification of wood in a dual fluidized bed gasifier: Influence of fuel feeding on process performance”. I: *Chemical Engineering Science* 90 (2013), s. 284–298. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2012.12.044.
- [19] He H, Skoglund N och Öhman M. “Time-Dependent Layer Formation on K-Feldspar Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Fuels”. I: *Energy & Fuels* 31.11 (2017), s. 12848–12856. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02386.
- [20] Valderrama Rios M.L m. fl. “Reduction of tar generated during biomass gasification: A review”. I: *Biomass and Bioenergy* 108 (2018), s. 345–370. ISSN: 0961-9534. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.12.002.
- [21] James G. Speight. “Chapter 8 - Hydrocarbons from Synthesis Gas”. I: *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Utg. av Speight J.G. Boston: Gulf Professional Publishing, 2011, s. 281–323. ISBN: 978-0-7506-8632-7. DOI: 10.1016/B978-0-7506-8632-7.10008-8.
- [22] Devi L, Ptasiński K.J och Janssen F.J.J.G. “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes”. I: *Biomass and Bioenergy* 24.2 (2003), s. 125–140. ISSN: 0961-9534. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [23] S.K. Haldar och Josip Tišljarić. “Chapter 2 - Basic Mineralogy”. I: *Introduction to Mineralogy and Petrology*. Utg. av Haldar S.K och Tišljarić J. Oxford: Elsevier, 2014, s. 39–79. ISBN: 978-0-12-408133-8. DOI: 10.1016/B978-0-12-408133-8.00002-X.
- [24] Wickert A modifierade från den italienska versionen av Zimbres E. [Internet] licensierade under CC BY-SA 3.0. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Feldspar_series.jpg. [nedladdad 16 april 2019]. 2019.
- [25] Nationalencyklopedin. triklina kristallsystem - Uppslagsverk - NE.se [Internet]. <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/triklina-kristallsystemet>. [citerad 27 mars 2019]. 2019.
- [26] Nationalencyklopedin. monoklina kristallsystem - Uppslagsverk - NE.se [Internet]. <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/monoklina-kristallsystemet>. [citerad 27 mars 2019]. 2019.
- [27] P.M. Huang och M.K. Wang. “MINERALS, PRIMARY”. I: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Utg. av Daniel Hillel. Oxford: Elsevier, 2005, s. 500–510. ISBN: 978-0-12-348530-4. DOI: 10.1016/B0-12-348530-4/00464-1.
- [28] H Visser. “The influence of fuel composition on agglomeration behaviour in fluidised bed combustion”. I: (jan. 2004).
- [29] He H. “Layer Formation on Bed Particles during Fluidized Bed Combustion and Gasification of Woody Biomass”. Diss. Luleå University of Technology, Energy Science, 2017. ISBN: 978-91-7583-885-4.

- [30] Berguerand N m. fl. "Use of alkali-feldspar as bed material for upgrading a biomass-derived producer gas from a gasifier". I: *Chemical Engineering Journal* 295 (2016), s. 80–91. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.060.
- [31] Kirnbauer F och Hofbauer H. "Investigations on Bed Material Changes in a Dual Fluidized Bed Steam Gasification Plant in Güssing, Austria". I: *Energy & Fuels* 25.8 (2011), s. 3793–3798. DOI: 10.1021/ef200746c.
- [32] Kuba M m. fl. "Thermal Stability of Bed Particle Layers on Naturally Occurring Minerals from Dual Fluid Bed Gasification of Woody Biomass". I: *Energy & Fuels* 30.10 (2016), s. 8277–8285. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01523.
- [33] Kuba M m. fl. "Influence of bed material coatings on the water-gas-shift reaction and steam reforming of toluene as tar model compound of biomass gasification". I: *Biomass and Bioenergy* 89 (2016). Biomass Bioenergy special issue of the 23rd European Biomass Conference and Exhibition held in Vienna, June 2015, s. 40–49. ISSN: 0961-9534. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.11.029.
- [34] Novaković A m. fl. "Release of Potassium from the Systems KCaSi and KCaP". I: *Energy & Fuels* 23.7 (2009), s. 3423–3428. DOI: 10.1021/ef8010417.
- [35] Piqué A och D Chrisey. 11.3.1 The Electron Gun. 2002.
- [36] D Holt och B Yacobi. 3.8 Field Emission Gun Scanning Transmission Electron Microscopy. 2007.
- [37] Colpaert H. 6.1.1 Secondary Electrons. <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011QKEH1/metallography-steels/secondary-electrons>. 2018.
- [38] Moore J.H och Spencer N.D. Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Volumes 1 - 3. Institute of Physics, 2001. ISBN: 978-0-7503-0313-2.
- [39] ASM International Handbook Committee. 40.2.4 Detectors and Image Formation. 1986.
- [40] M Nakio m. fl. 5.5.2.1 Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy. 2018.
- [41] Richard C, Selley L och Robin M. Encyclopedia of Geology, Volumes 1 - 5. Elsevier, 2005. ISBN: 978-0-12-636380-7.
- [42] D Liming. 16.4.3.1 X-ray Sources. 2006.
- [43] Stephen A. Campbell. 9.4 X-ray Sources. 2008.
- [44] Martin E Daintith J. Dictionary of Science (6th Edition). Oxford University Press, 2010. ISBN: 978-0-19-956146-9.
- [45] Totemeier T.C Gale W.F. Smithells Metals Reference Book (8th Edition). Elsevier, 2004. ISBN: 978-0-7506-7509-3.
- [46] Patience G.S. 11.4.3 Crystal Size. 2018.
- [47] mindat.org. Microcline: Mineral information, data and localities. [Internet]. <https://www.mindat.org/min-2704.html>. [citerad 11 april 2019]. 2019.
- [48] mindat.org. Albite: Mineral information, data and localities. [Internet]. <https://www.mindat.org/min-96.html>. [citerad 11 april 2019]. 2019.
- [49] mindat.org. Quartz: Mineral information, data and localities. [Internet]. <https://www.mindat.org/min-3337.html>. [citerad 11 april 2019]. 2019.

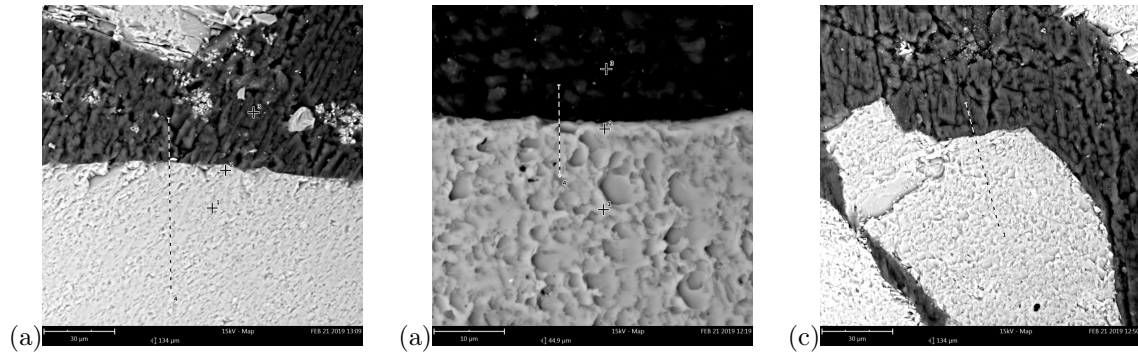
- [50] mindat.org. Wollastonite: Mineral information, data and localities. [Internet]. <https://www.mindat.org/min-4323.html>. [citerad 11 april 2019]. 2019.
- [51] mindat.org. Larnite: Mineral information, data and localities. [Internet]. <https://www.mindat.org/min-2333.html>. [citerad 17 april 2019]. 2019.
- [52] mindat.org. Bredigite: Mineral information, data and localities. [Internet]. <https://www.mindat.org/min-762.html>. [citerad 6 maj 2019]. 2019.
- [53] mindat.org. Kalsilite: Mineral information, data and localities. [Internet]. <https://www.mindat.org/min-2142.html>. [citerad 6 maj 2019]. 2019.
- [54] He H, Boström D och Öhman M. "Time Dependence of Bed Particle Layer Formation in Fluidized Quartz Bed Combustion of Wood-Derived Fuels". I: *Energy & Fuels* 28.6 (2014), s. 3841–3848. DOI: 10.1021/ef500386k.

A Flödesschema för förbehandling, exponering och analys.



Exponeringshistorik för varje prov. X betecknar 1 till 4 och Y betecknar 1 till 3. Samma märkning som i Tabell 1 används.

B Fältspat förbehandlad med kalcium- och magnesiumoxid



Mikrografer från första exponeringsförsöket. Inga tydliga lager bildades vid exponering av kalcium- och magnesiumoxid.

C Tabell över uppvägda mängder till samtliga förbehandlings- och exponeringar

Förklaring av beteckningar:

X.1 = ej exponerade för kalium

X.2 = exponerade för kaliumkarbonat i fast fas under ett dygn

X.3 = exponerade för kaliumhydroxid i gasfas

X.4 = exponerade för kaliumkarbonat i fast fas under tre dygn

1.X = ren fältspat

2.X = förbehandlade med kalicumklorid

3.X = förbehandlade med kalcium- och magnesiumklorid

FS = uppvägd fältspat

Förbehandlad FS = den FS som togs från den ursprungliga mängden till gasfasexponering

Massa anges i gram.

Prov	FS	Ca	Mg	K(s)	K(g)	Förbehandlad FS
1.1	2.996	0	0	0		-
2.1	1.495	0.715	0	0	0	-
3.1	1.505	0.64	0.078	0	0	-
1.2	3.001	0	0	0.034	0	-
2.2	1.501	0.718	0	0.039	0	-
3.2	1.503	0.648	0.073	0.049	0	-
1.3	3.001	0	0	0	0.395	0.396
2.3	1.495	0.714	0	0	0.392	0.283
3.3	1.498	0.647	0.076	0	0.395	0.379
1.4	2.997	0	0	0.054	0	-
2.4	1.503	0.707	0	0.055	0	-
3.4	1.504	0.644	0.074	0.059	0	-

D Uppvisade faser i XRD

Uppvisade faser från XRD av referensproverna. Parentes innebär att endast små mängder detekterades.

	Ren FS	FS med Ca	FS med Ca och Mg
Na-fältspat ($\text{Na[AlSi}_3\text{O}_8]$)	X	X	X
K-fältspat (KAlSi_3O_8)	X	X	X
Kvarts (SiO_2)	X		X
Kiselklorid (SiCl_4)		(X)	(X)
Wollastonit (CaSiO_3)		(X)	X
Kalcium-aluminiumoxid ($\text{Al}_{12}\text{CaO}_{19}$)		(X)	(X)
Kalcium-magnesium-aluminiumoxid ($\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$)			(X)

Uppvisade faser från XRD av fastfasproverna. Parentes innebär att endast små mängder detekterades.

	Ren FS	FS med Ca	FS med Ca och Mg
Na-fältspat ($\text{Na[AlSi}_3\text{O}_8]$)	X	X	X
K-fältspat (KAlSi_3O_8)	X	X	X
Kvarts (SiO_2)	X	X	
Kalium-kalciumsilikat ($\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$)		(X)	(X)
Pseudowollastonit (CaSiO_3)		X	
Anortit ($(\text{Ca, Na})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$)		(X)	
Enstatit (MgSiO_3)			(X)
Kalcium-magnesiumkarbonat ($\text{Ca}_{0.758}\text{Mg}_{0.242}\text{CO}_3$)			(X)
Kalcium-aluminium-kloridsilikat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_4$)			X

Uppvisade faser från XRD av gasfasproverna. Parentes innebär att endast små mängder detekterades.

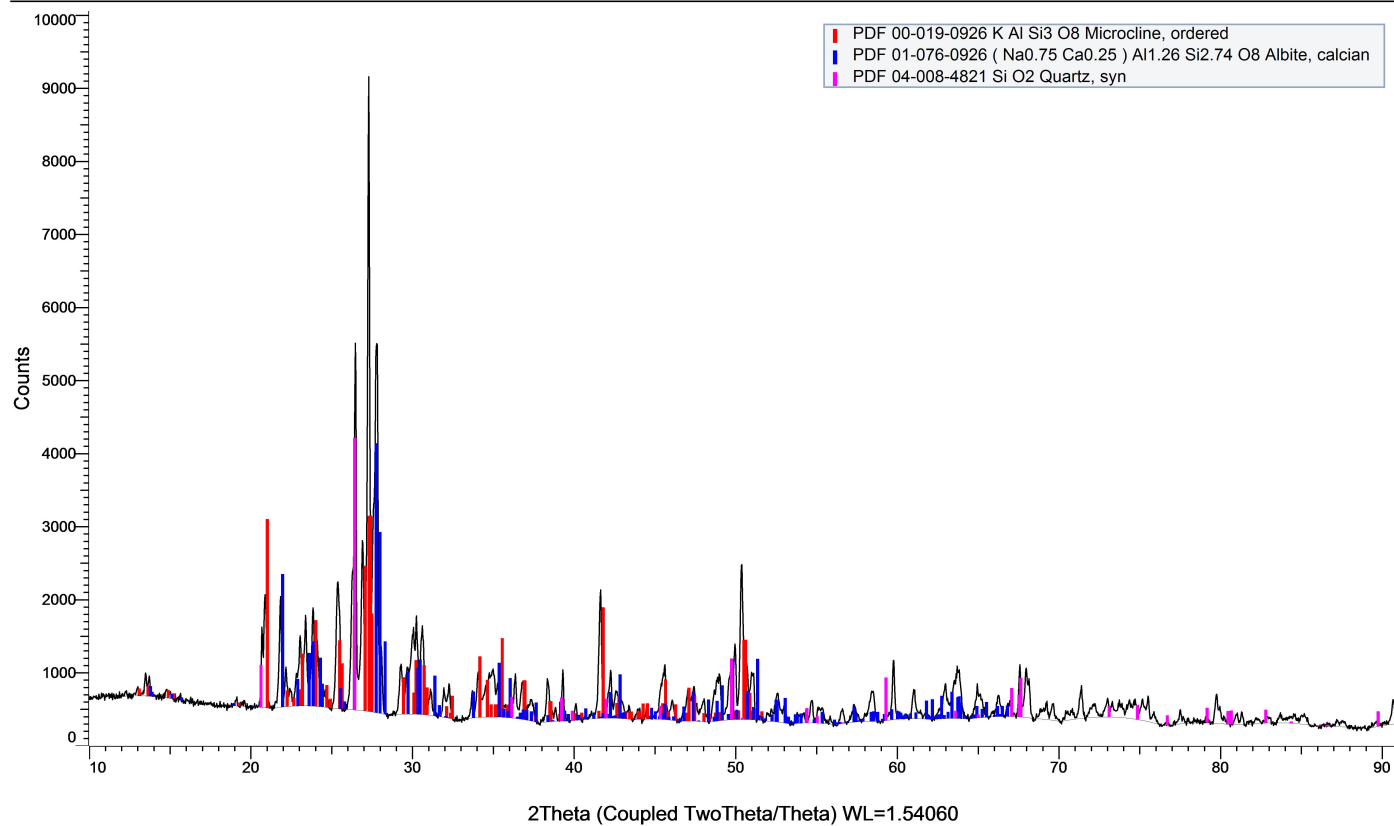
	Ren FS	FS med Ca	FS med Ca och Mg
Na-fältspat ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)	(X)	(X)	(X)
K-fältspat (KAlSi_3O_8)	X	X	X
Kalium-aluminiumsilikat ($\text{K}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$)	X	X	
Kalium-kalciumsilikat (K_2CaSiO_4)			X
Kaliumsilikat (K_4SiO_4)	(X)		
Natrium-kalciumsilikat (Na_2SiO_4)	(X)		
Wollastonit (CaSiO_3)		X	
Aluminiumoxid (AlO)		X	
Larnit (Ca_2SiO_4)		X	
Kalium-magnesiumsilikat (K_2MgSiO_2)			X
Bredigit ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$)			X
Kalcilit (KAlSiO_4)			(X)

Uppvisade faser från XRD av tredygnspöverna. Parentes innebär att endast små mängder detekterades.

	Ren FS	FS med Ca	FS med Ca och Mg
Na-fältspat ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)	X	X	X
K-fältspat (KAlSi_3O_8)	X	X	X
Kvarts (SiO_2)	X	X	X
Kalcium-klorid-aluminiumsilikat ($\text{Ca}_{11}(\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_4\text{O}_2\text{Cl}$)		(X)	
Natrium-aluminium-kloridoxid ($\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{ClO}_{0.5}$)		X	
Diopsid ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$)			X
Enstatit (MgSiO_3)			(X)
Kalciumsilikat (CaSiO_3)			X

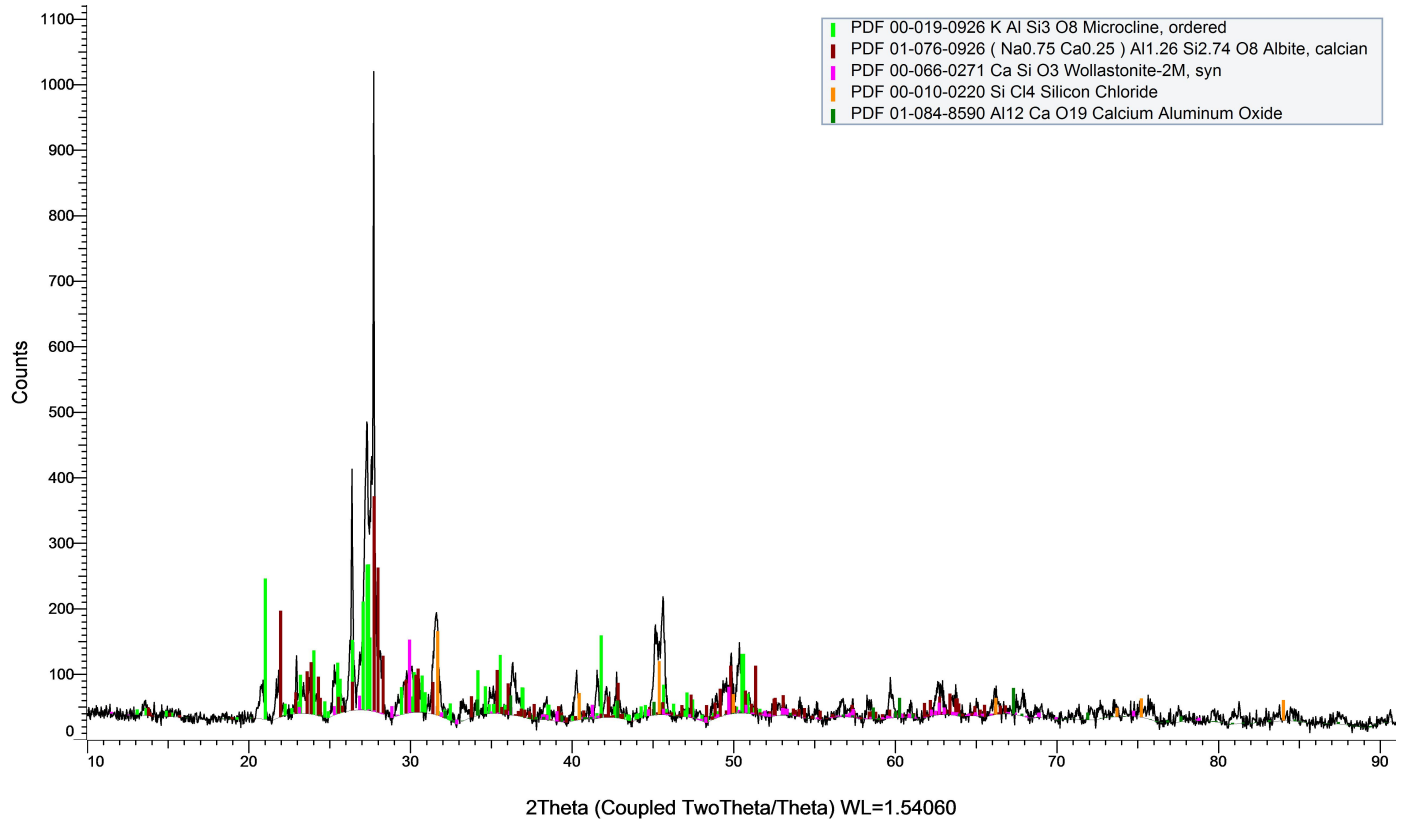
E Röntgendiffraktogram för ren- och förbehandlad fältspat

(Coupled TwoTheta/Theta)



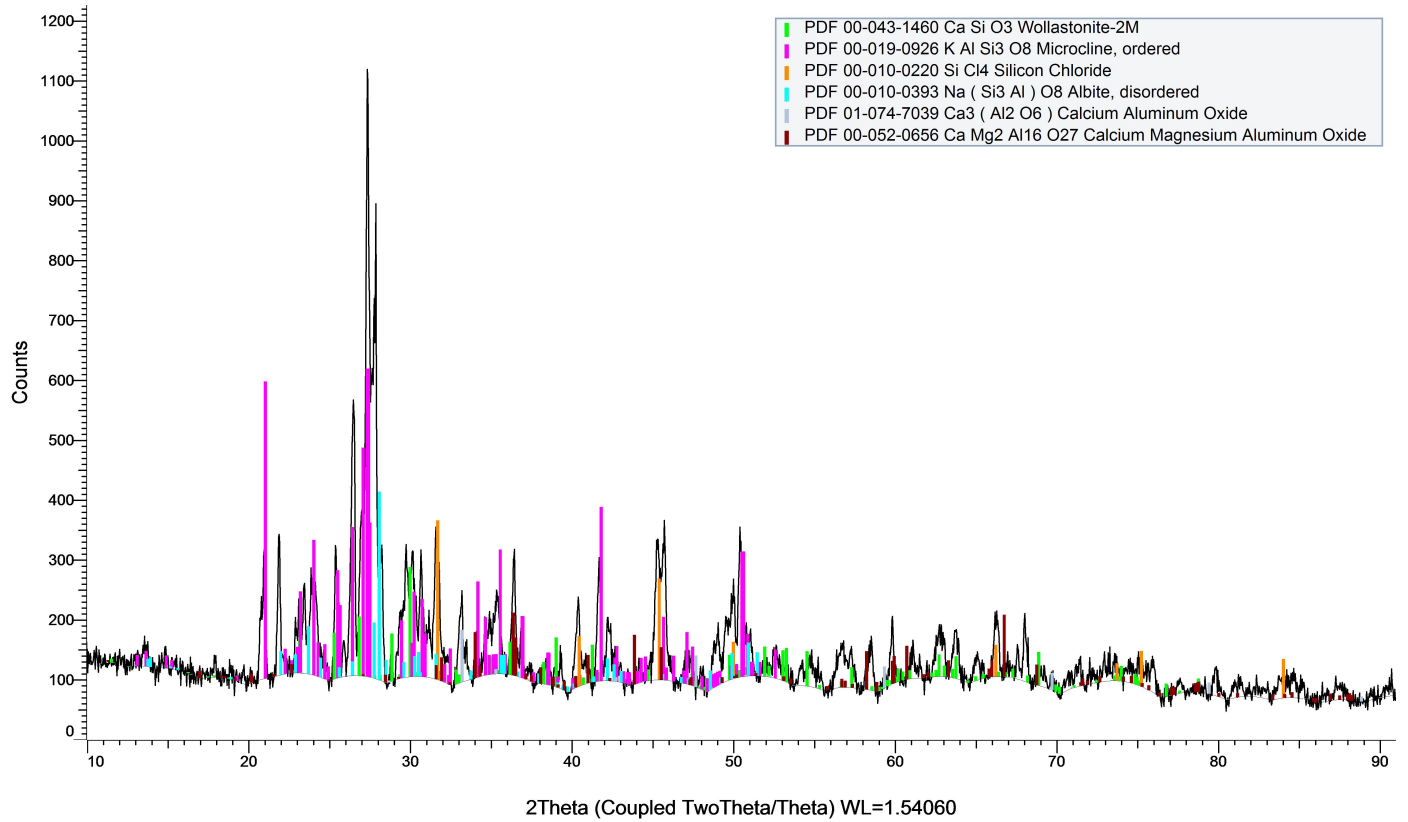
Diffraktogram för ren fältspat som varit i en ugn med temperaturen 820 °C under ett dygn.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Diffraktogram för ren fältspat förbehandlad med kalciumklorid under ett dygn.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Diffraktogram för ren fältspat förbehandlad med kalcium- och magnesiumklorid under ett dygn.

F Tabell över lagertjocklek

Tabellen visar lagertjockleken runt K-fältspat beroende på vilka ämnen fältspatpartiklarna förbehandlats med och om de exponerades för kaliumsalt i fast- eller gasfas.

Kalcium-, magnesium- och kaliumlagers tjocklek runt K-fältspatpartiklar beroende på förbehandling och i vilken fas kalium tillsattes. Lagertjocklek anges i μm och angivna i tabellen i ordningen Ca/Mg/K.

Förbehandling	Ej exponerat för Kalium	Kalium (s)	Kalium (g)
-	-/-/-	-/-/-	56
Kalcium	14/-/-	13/-/-	13/-/40
Kalcium och Magnesium	11/9/-	8/9/-	6/6/8

Prov som endast förbehandlats med kalciumklorid har ett kalciumlager som är 13-14 μm . Lagrets tjocklek verkar oberoende av om partiklarna exponerats för kalium eller inte. Detta tyder på att kalium inte påverkar kalciumlagret. Däremot är kalciumlagret mindre i det fall där magnesium även tillförts provet i jämförelse med proverna då partiklarna endast behandlats med kalcium. Det är även tydligt att kaliumlagret som bildas när fältspat exponerats för kalium i gasfas är betydligt tjockare i provet som endast har ett kalciumlager (40 μm) i jämförelse med provet som har ett magnesium- och kalciumlager (8 μm). Det är även tydligt att det inte bildas ett kaliumlager då partikeln exponeras för kaliumhydroxid i fast fas.

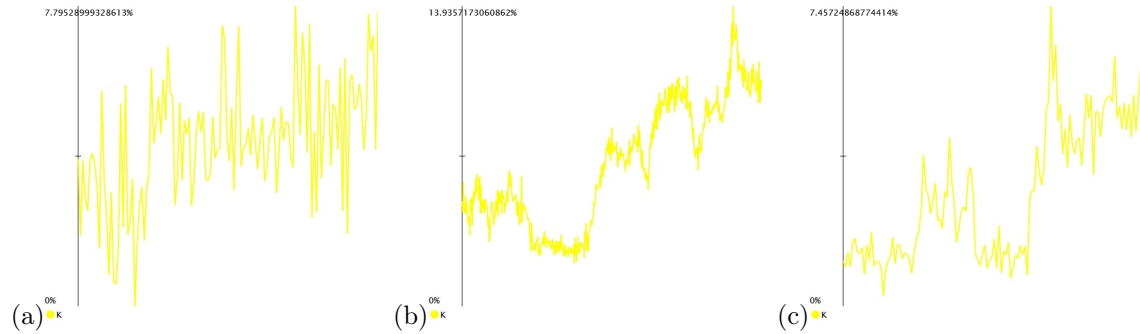
Tabellen nedan visar lagertjocklek för Na-fältspat.

Kalcium-, magnesium- och kaliumlagers tjocklek runt Na-fältspatpartiklar beroende på förbehandling och i vilken fas kalium tillsattes. Lagertjocklek anges i μm och angivna i tabellen i ordningen Ca/Mg/K.

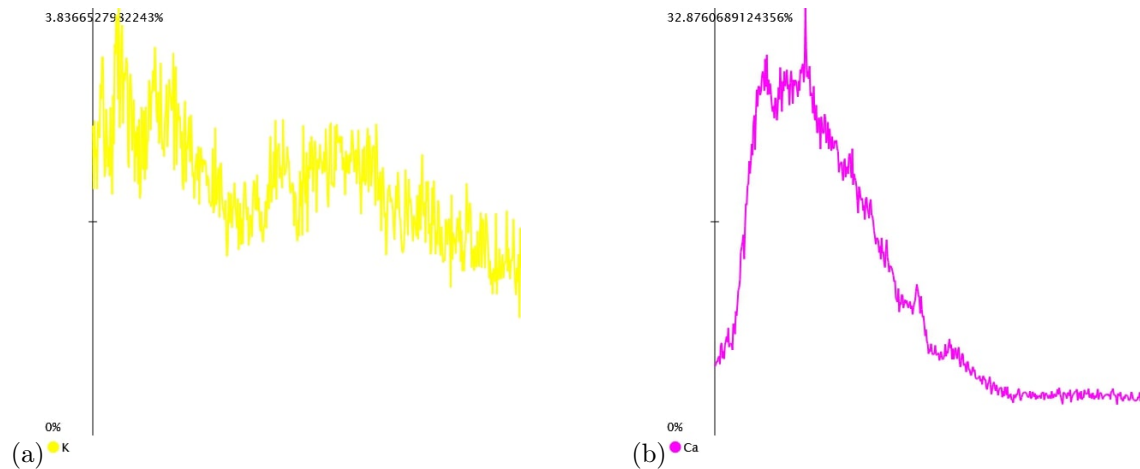
Förbehandling	Ej exponerat för Kalium	Kalium (s)	Kalium (g)
-	-/-/-	-/-/-	-/-/-
Kalcium	17/-/-	19/-/-	-/-/-
Kalcium och Magnesium	16/1/0	16/16/-	-/-/-

Vid jämförelse mellan tabellerna syns det att både kalciumlagret och magnesiumlagret är tjockare runt Na-fältspat än K-fältspat. I prov exponerade för kaliumhydroxid i gasfas fanns det inte Na-fältspat.

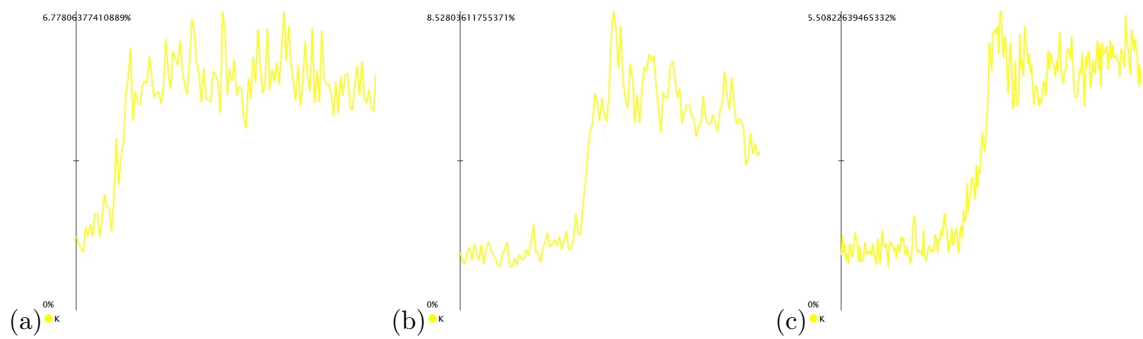
G EDS-linjeanalyser för prov exponerade för kaliumkarbonat i fast fas



EDS-linjeanalysen visar att inga tydliga lager bildades från exponering av kaliumkarbonat i fast fas oberoende av förbehandling. a) Ingen förbehandling. b) Förbehandling med kalciumklorid. c) Förbehandling med kalcium- och magnesiumklorid.



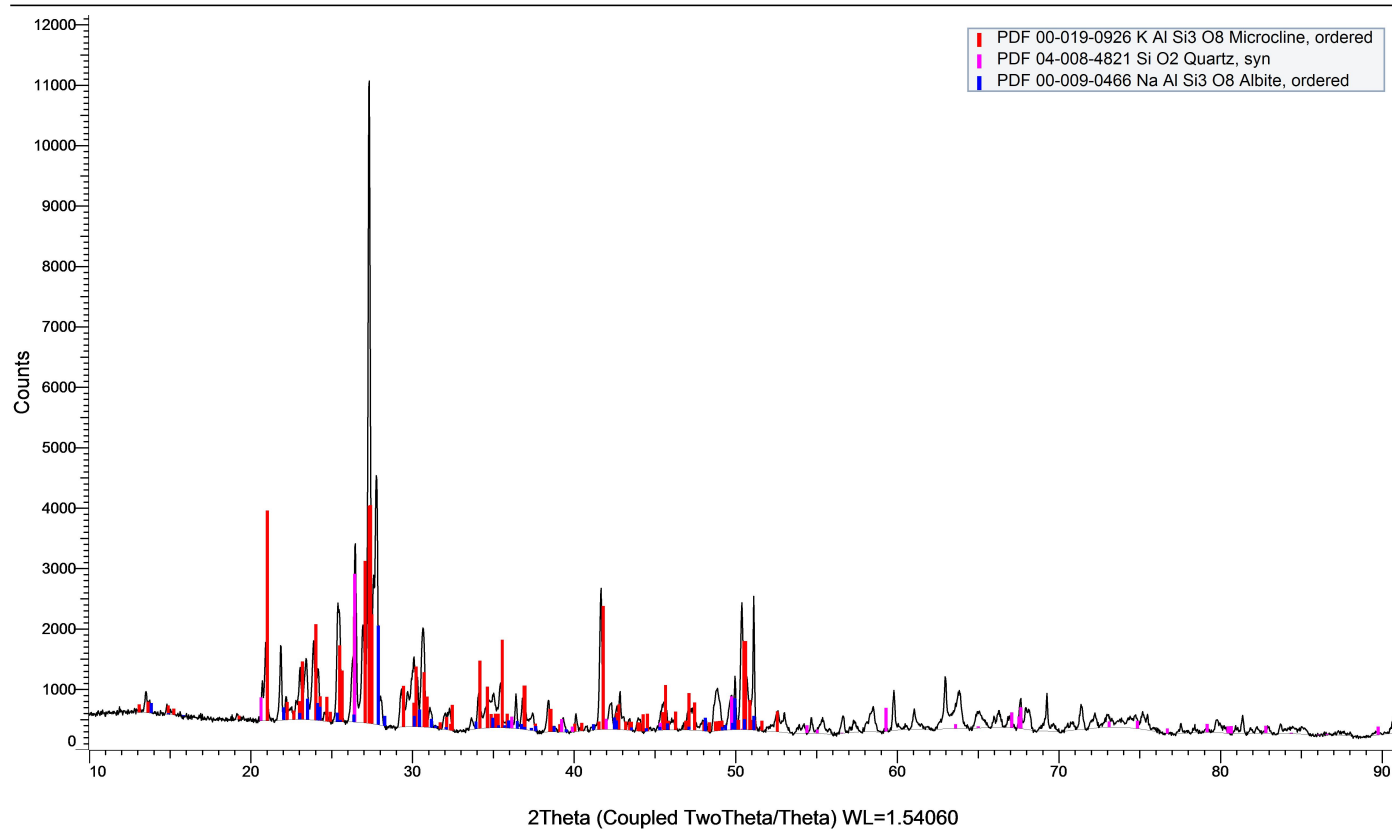
EDS-linjeanalys för en Na-fältspat partikel som förbehandlats med kalciumklorid samt exponerats för kaliumkarbonat i fast fas under ett dygn. a) EDS-linjeanalys för kalium. b) EDS-linjeanalys för kalcium.



EDS-linjeanalysen visar att inget tydligt kaliumlager bildades från exponering av kaliumkarbonat i fast fas oberoende av förbehandling. a) Ingen förbehandling. b) Förbehandling med kalciumklorid. c) Förbehandling med kalcium- och magnesiumklorid.

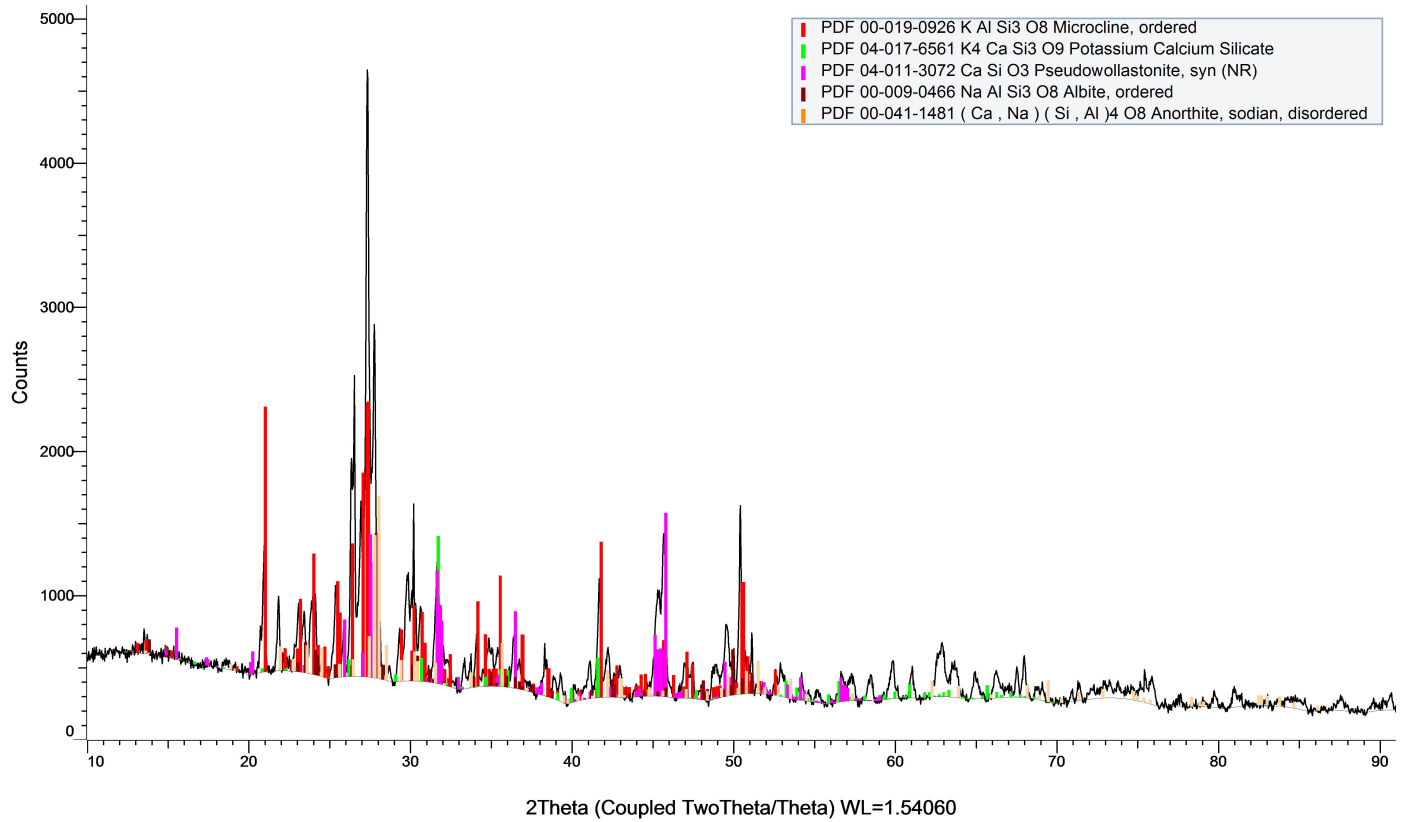
H Röntgendiffraktogram för prover exponerade för kaliumkarbonat i fast fas

(Coupled TwoTheta/Theta)



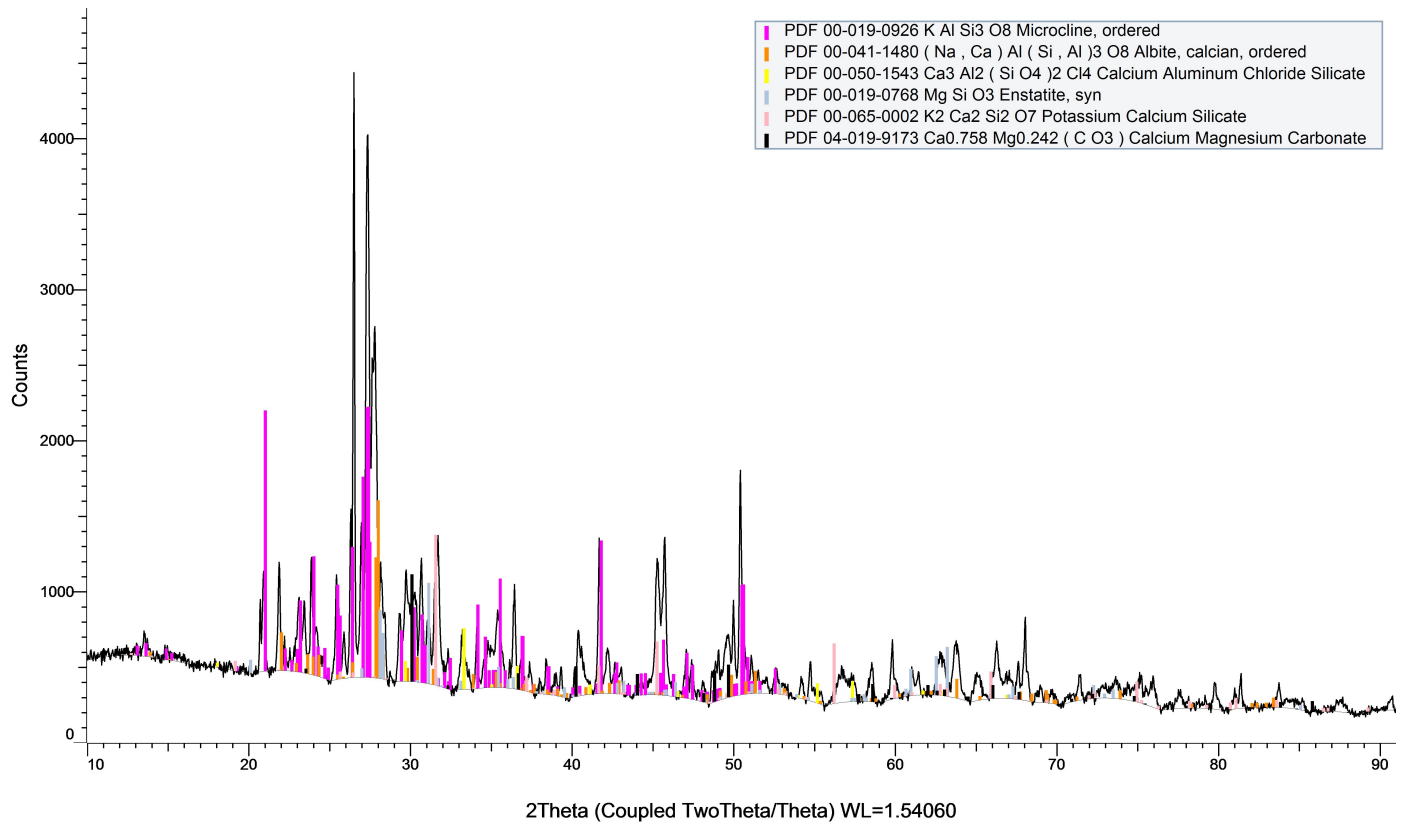
Diffraktogram för fältspat exponerat för kaliumkarbonat i fast fas under ett dygn.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Diffraktogram för fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumkarbonat i fast fas under ett dygn.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Diffraktogram för fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid samt exponerat för kalciumkarbonat i fast fas under ett dygn.

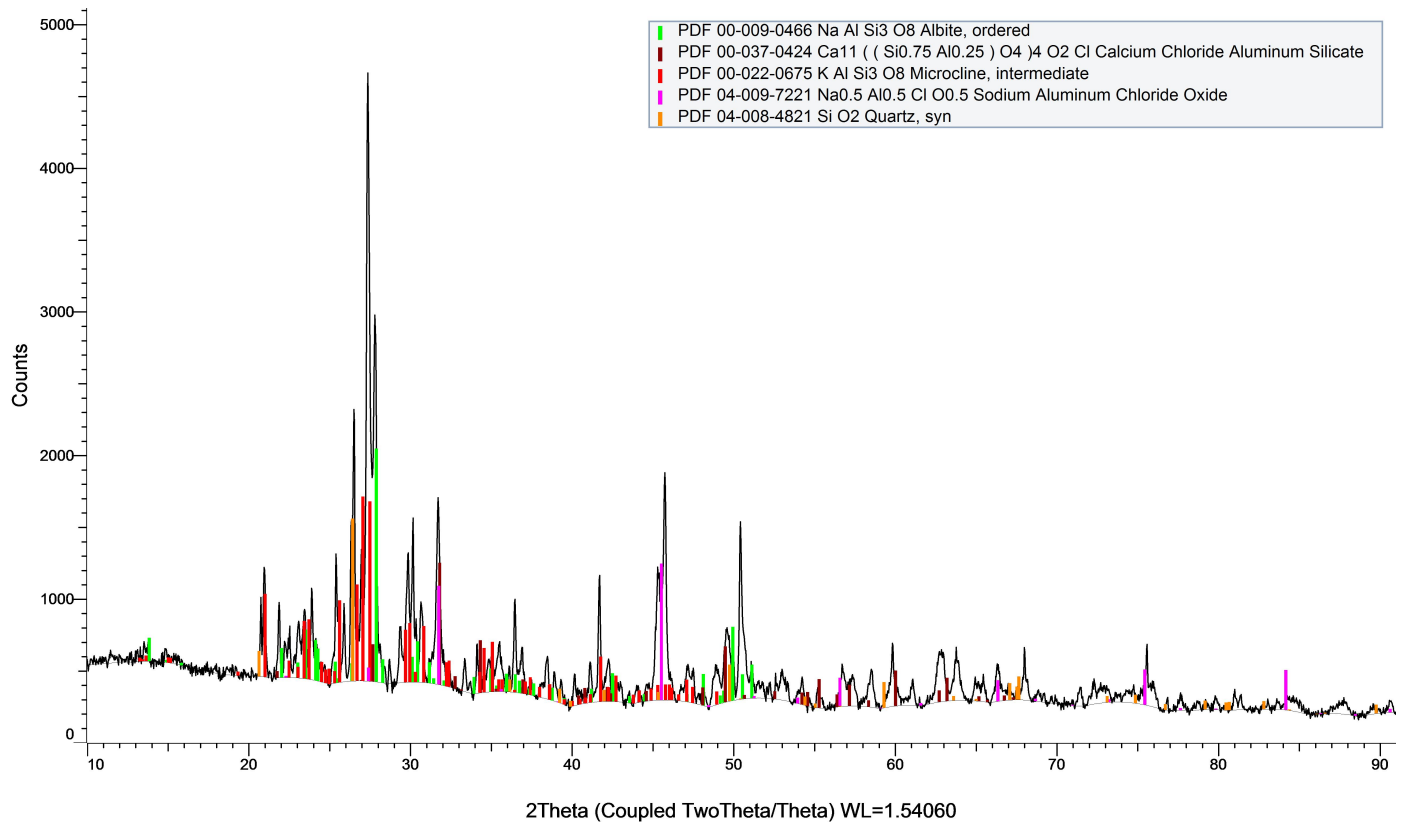
I Röntgendiffraktogram för prover exponerade för kaliumkarbonat i fast fas under tre dygn

(Coupled TwoTheta/Theta)



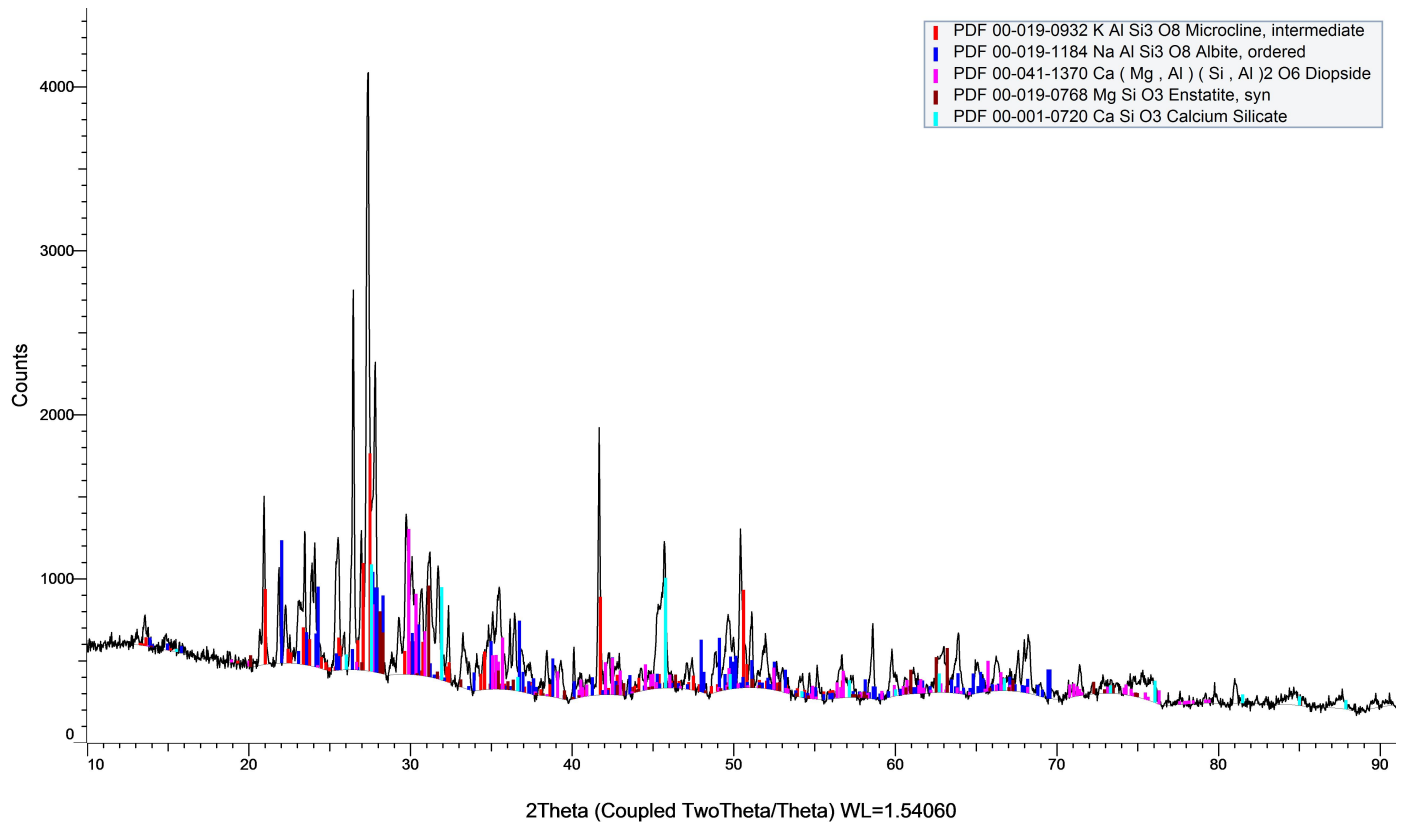
Diffraktogram för fältspat exponerat för kaliumkarbonat i fast fas under tre dygn.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Diffraktogram för fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumkarbonat i fast fas under tre dygn.

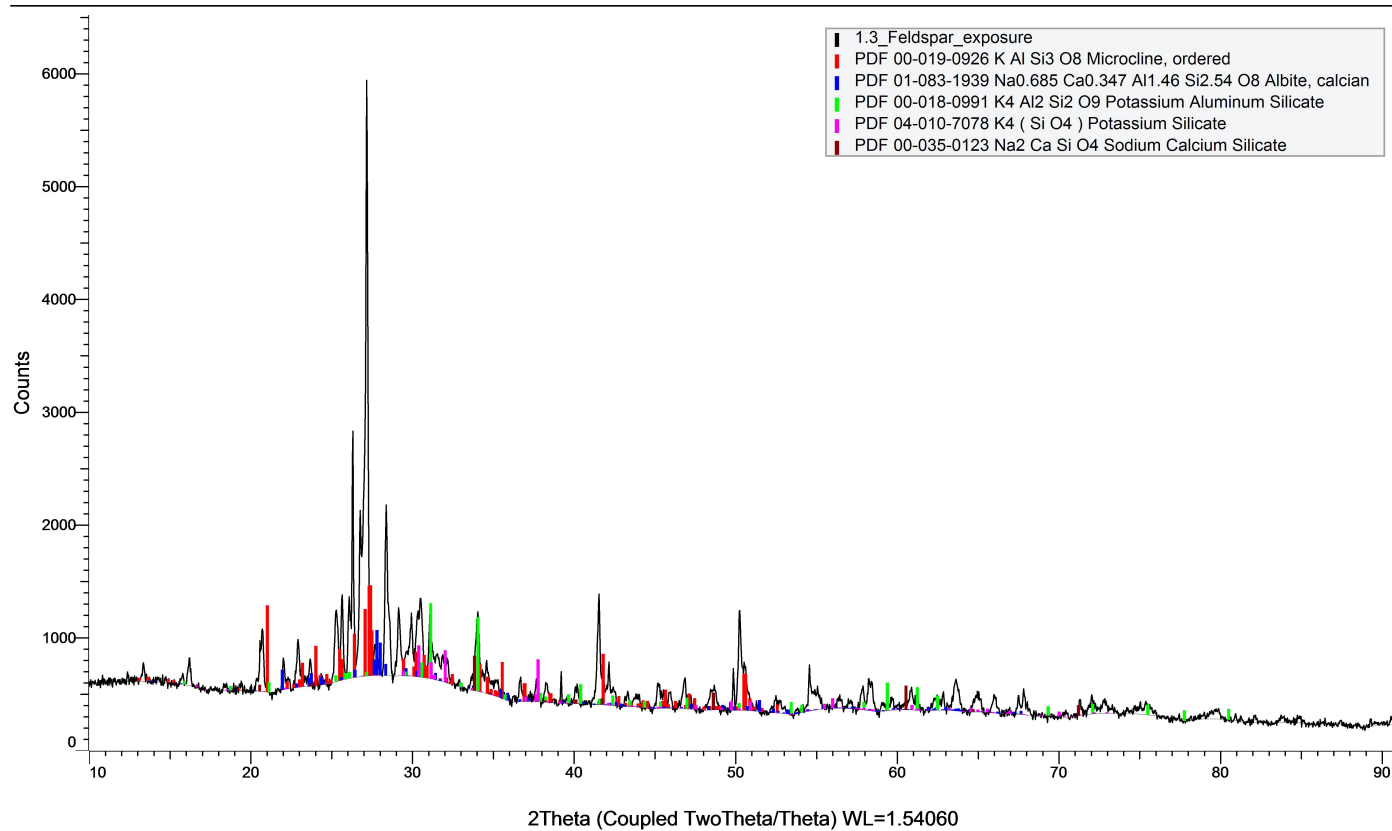
(Coupled TwoTheta/Theta)



Diffraktogram för fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid samt exponerat för kalciumkarbonat i fast fas under tre dygn.

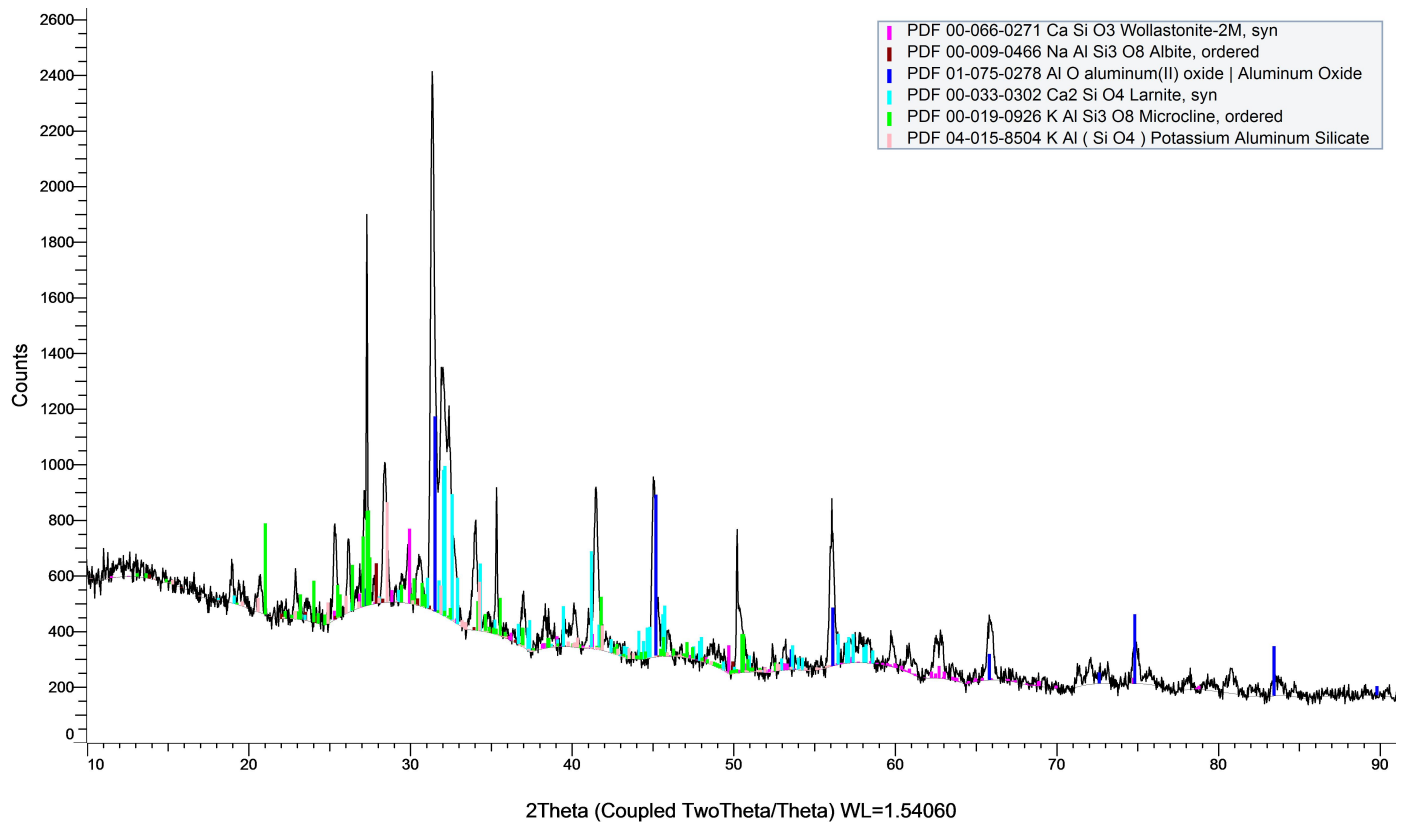
J Röntgendiffraktogram för prover exponerade för kaliumhydroxid i gasfas

(Coupled TwoTheta/Theta)



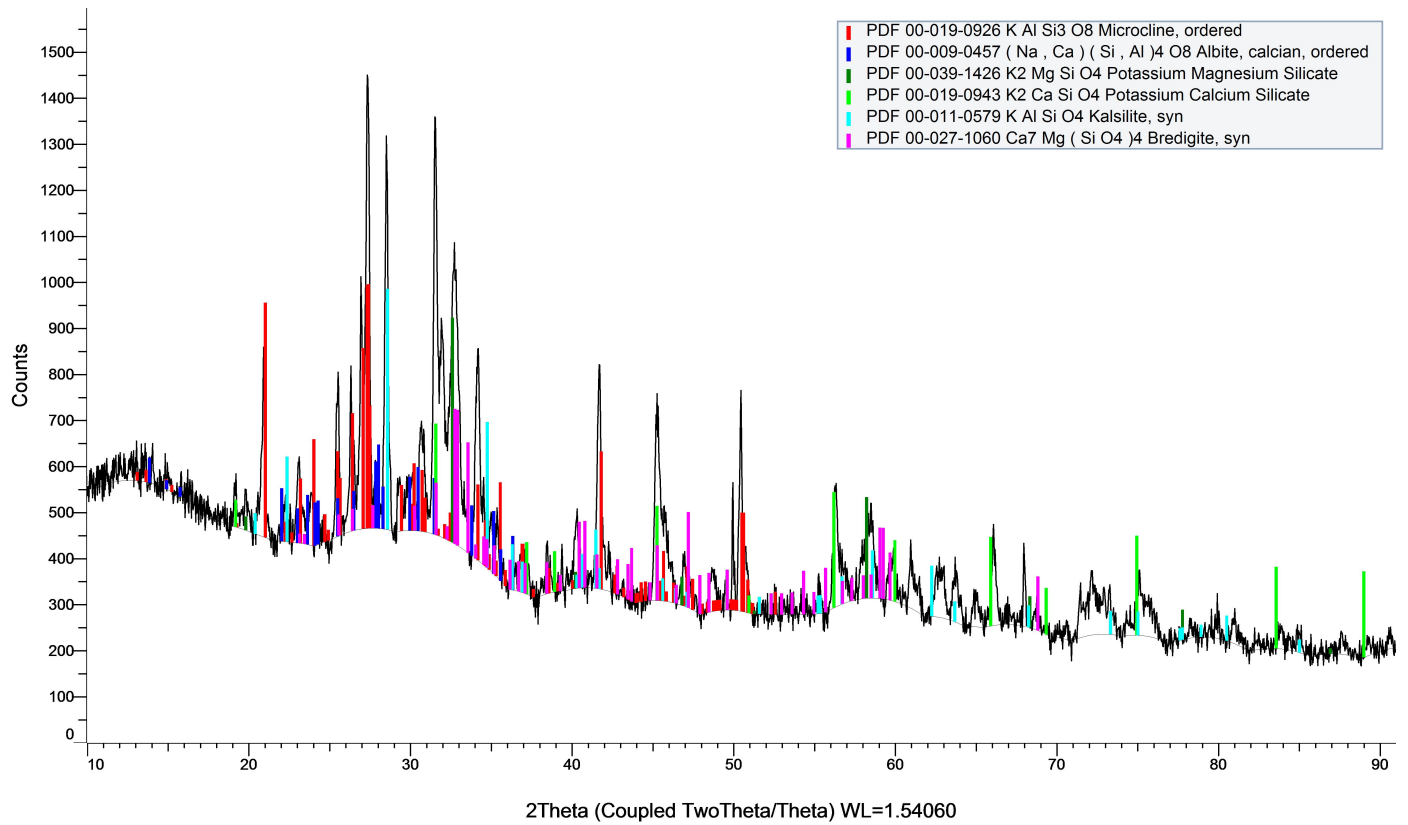
Diffraktogram för fältspat exponerat för kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn.

(Coupled TwoTheta/Theta)



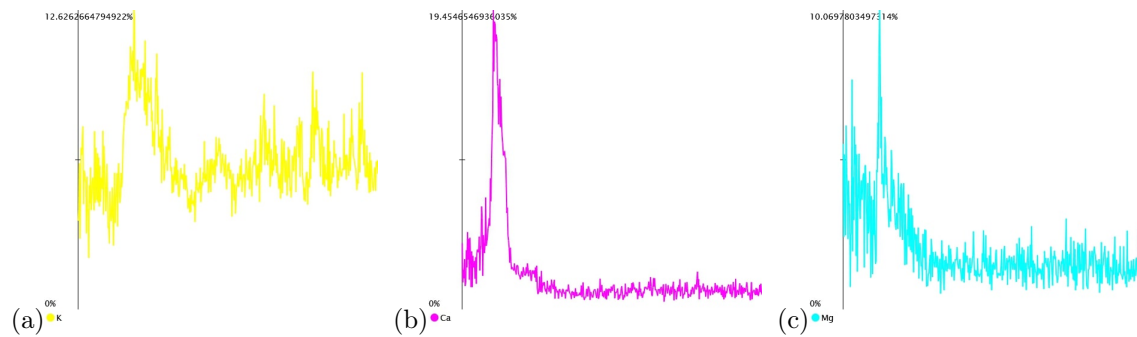
Diffraktogram för fältspat förbehandlat med kalciumklorid och exponerat för kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Diffraktogram för fältspat förbehandlat med kalcium- och magnesiumklorid samt exponerat för kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn.

K EDS-linjeanalys för prov exponerat för kaliumhydroxid i gasfas



EDS-linjeanalys för en partikel som förbehandlats med kalcium- och magnesiumklorid samt exponerats för kaliumhydroxid i gasfas under ett dygn. a) Kalium. b) Kalcium. c) Magnesium.