



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



**Rapport**

**R59:1990**

**Värmeväxlare för svåra  
miljöer**

**Förstudie**

**Lars Hillert**

V-HUSETS BIBLIOTEK, LTH



15000

400135465

**Byggforskningsrådet**

R59:1990

TEKNISKA HOGSKOLAN I LUND  
SEKTIONEN FOR VAG- OCH VATTEN  
BIBLIOTEKET

# VÄRMEVÄXLARE FÖR SVÅRA MILJÖER

## FÖRSTUDIE

Lars Hillert

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag  
870638-6 från Statens råd för byggforskning till  
Energiprojekt AB, Göteborg.

## REFERAT

Syftet med studien har varit att belysa möjligheterna att välja rätt material i värmeväxlare i svåra miljöer.

För att klara svåra miljöer fordras andra material än de traditionella ståltyperna. Studien behandlar framför allt fem olika alternativa materialområden, nämligen

- o emaljer
- o termiskt sprutade skikt
- o glas
- o glaskeramer
- o keramiska material

Informationen i rapporten är huvudsakligen av teknisk art och sammanställes från tidningsartiklar, konferensrapporter, böcker och firmabroschyrer.

Rapporten ger också en bild av den snabba utvecklingen som sker i framförallt USA, Västeuropa och Japan inom värmeväxlareområdet.

Tonvikten har lagts på de använda materialen och deras uppträdande i olika miljöer.

I Bygghörsningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R59:1990

ISBN 91-540-5228-9

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

**gotab** Stockholm 1990

## VÄRMEVÄXLARE FÖR SVÅRA MILJÖER

### INNEHÅLL

	SAMMANFATTNING	sid	1.
1	INLEDNING	sid	4.
2	UTFÖRANDEFORMER OCH ANVÄNDNINGSSOMRÅDEN	sid	5.
3	KONTAKTMEDIER I VÄRMEVÄXLARE	sid	9.
4	VÄGGMATERIAL I VÄRMEVÄXLARE	sid	11.
5	KORROSION	sid	14.
6	UTVECKLINGSTENDENSER FÖR VÄRMEVÄXLARE FÖR SVÅRARE MILJÖER	sid	20.
7	VÄRMEVÄXLARE MED EMALJER	sid	25.
8	VÄRMEVÄXLARE MED TERMISKT SPRUTADE SKIKT	sid	48.
9	VÄRMEVÄXLARE MED GLAS	sid	65.
10	VÄRMEVÄXLARE MED GLASKERAMER	sid	78.
11	VÄRMEVÄXLARE MED KERAMISKA MATERIAL	sid	81.
12	FÖRSLAG TILL KOMMANDE FoU-PROJEKT	sid	127.
13	FIGURBILAGOR	sid	128.

## Förord

Nedanstående utredning om värmeväxlare för svåra miljöer sammanställdes vintern 1987 - 88.

Avsikten med rapporten har varit att ge en bild av den snabba utveckling av dessa typer värmeväxlare, som f.n. sker i framförallt USA, Västeuropa och Japan.

Verksamheten i Sverige inom detta område har hittills varit blygsam, men kan förväntas öka kraftigt inom de närmaste åren, när behovet av energiåtervinning kommer att bli mer akut.

Informationerna i rapporten är huvudsakligen av teknisk art och har hämtats från tidskriftsartiklar, konferensrapporter och böcker och i viss mån från firmabroschyrer.

Tonvikten har lagts på de använda materialen och deras uppträdande i olika miljöer.

Vissa försök har också gjorts att skaffa fram upplysningar om kostnaderna för tillverkning och drift av vissa av värmeväxlarna, men denna del av utredningen är ej komplett.

Arbetet har möjliggjorts genom anslag från Statens råd för byggforskning, för vilket undertecknad vill framföra sitt tack.

Jag är också stort tack skyldig professorerna Bernt Bäckström och Thore Berntsson, CTH, Göteborg för värdefulla bidrag och råd vid sammanställningen av rapporten.

Stockholm december 1989

Lars Hillert

## SAMMANFATTNING

Värmeväxlare för svåra miljöer är aktuella i många olika sammanhang. På grund av ökande krav att spara energi i samband med kärnkraft-avvecklingen och ökande miljökrav blir det under de kommande åren angeläget att dels åstadkomma återvinning av värme i alla de fall, där det är tekniskt möjligt och ekonomiskt gynnsamt, dels införa rening av rökgaser i en helt annan utsträckning än hittills.

Detta kräver bl a tillgång till värmeväxlare, som kan fungera vid de aktuella, ofta starkt korrosiva miljöerna, t ex:

- surt rökgaskondensat
- sura gaser vid måttlig temperatur: upp till ca 700°C
- korrosiva gaser vid högre temperaturer: ca 700 - 1300°C
- syrehaltiga saltlösningar vid temperaturer över 100°C
- korrosiva arbetsmedier till absorptionsvärmepumpar vid relativt höga temperaturer

För att klara sådana svåra miljöer fordras andra material än de traditionella ståltyperna. Denna studie behandlar framförallt fem olika alternativa materialområden, som är av intresse i svåra miljöer, nämligen: emaljer, termiskt sprutade skikt, glas, glaskeram och keramiska material.

Såvitt känt är användningen av dessa material hittills i Sverige obetydlig. Däremot är såväl USA som Västeuropa och Japan aktiva inom området med ett stort antal sådana värmeväxlare i drift och fortsatta utvecklingsarbeten pågår.

**Emaljerat kolstål** användes dels som rekuperativa plattvärmeväxlare, dels som regenerativa roterande värmeväxlare för värmeåtervinning ur rökgaser, även sådana som innehåller  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  och  $\text{HCl}$ . Återvinningen kan ske från 300 och ner till 50°C och emaljen klarar det sura kondensatet med svavelsyra, salpetersyra och saltsyra.

Ett annat användningsområde är återvärmning av renade rökgaser från ca 50°C med hjälp av den varma rökgasen eller via värmebärare. Emaljerna har stor korrosionssäkerhet. De tål alla syror upp till ca 130°C och alla alkaliska lösningar upp till ca 60°C liksom de flesta saltlösningar och organiska ämnen och många syror upp till ca 180°C med undantag för fluorider.

Emaljer med hög halt kiselsyra förenar god korrosionssäkerhet vid måttliga temperaturer, speciellt mot sura miljöer, med stor hårdhet och

nötningshållfasthet samt ger släta ytor, som ej smutsas så lätt och är lätta att rengöra.

Det är sannolikt att emaljernas korrosionsbeständighet kan ytterligare förbättras genom att man ändrar deras sammansättning och uppbyggnad och gör en s k skiktkomposit.

### **Termiskt sprutade skikt på kolstål**

Framförallt tunna skikt av aluminiumoxid eller kromoxid kan med olika metoder fås så täta och hållfasta, att de kan utgöra ett gott korrosionsskydd. Skikten tycks kunna motstå alla lösningar av syror, alkalier och salter upp till åtminstone 100°C och sannolikt betydligt högre, med undantag för fluorider, liksom gaser upp till kanske 500°C.

Några praktiska erfarenheter av sådana värmeväxlare tycks dock ännu ej ha offentliggjorts.

En närmare kartläggning av denna typ av korrosionsskydd med tanke på användning i värmeväxlare för olika svåra miljöer, vore av stort intresse.

### **Glas**

Värmeväxlare av borsilikatglas med mycket hög halt kisel syra användes i svåra miljöer i framförallt de industrier, där man förutom korrosionsbeständighet, fordrar produktrenhet, synlighet eller litet underhåll dvs i kemisk, farmaceutisk, livsmedels- och färgindustrin.

Dessa värmeväxlare finns av såväl tub- som spiraltyp och kan användas upp till 250°C utom de med PTFE-packning, där temperaturen ej får gå över ca 200°C.

Glaset har en slät och smutsavvisande yta, som är lätt att rengöra.

Korrosionsbeständigheten är god: Materialet klarar rökgaser med fukt,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  och  $\text{HCl}$  upp till 250°C och rökgaskondensat med  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  och  $\text{HCl}$ .

Det klarar vidare saltlösningar upp till 200°C, 55-70%-ig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vid 60 - 150°C samt  $\text{NaOH}$ -lösningar (upp till 50%-ig) till 50°C.

Däremot angripes glasets av

- 70 - 90%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vid 60 - 150°C
- 5 - 50%-ig  $\text{NaOH}$  över 50°C
- $\text{HF}$



### Material av glaskeramtyp,

t ex MAS (korderit) eller LAS, med hög mekanisk och termisk hållfasthet, som oftast tillverkas och formas med glasmeter och som innehåller en hög andel fina kristaller, är lämpliga till vissa typer värmeväxlare för svåra miljöer, t ex regenerativa roterande värmeväxlare, där temperaturväxlingarna är stora.

### Keramiska material

Keramiska material har på grund av sin stora tålighet mot höga temperaturer, oxidation och angrepp av starkt korrosiva medier, fått en kraftigt ökad användning i olika typer värmeväxlare för svåra miljöer, framförallt i USA, men även i Västeuropa och Japan.

Fem olika typer av keramiska värmeväxlare tycks vara aktuella, tre generativa och två rekuperativa:

- Två volymer med fyllkroppar, t ex av tegel, som omväxlande värms och kyles
- Roterande värmeväxlare, t ex av korderit, som omväxlande passerar det varma och det kalla mediet.
- Fluidiserad bädd, där ett kornformigt material, t ex av aluminiumoxid, uppvärms, transporteras, och sedan avkyles.
- Tubvärmeväxlare, t ex av något kiselkarbidmaterial.
- Plattvärmeväxlare av typen kompakt "honungskaka" av t ex korderit.

Med de keramiska värmeväxlarna kan man genomföra en effektiv och direkt värmeåtervinning ur rökgaser, alltifrån höga temperaturnivåer på t ex 1 300°C ner till utkondensering av vatten tillsammans med olika sura föroreningar såsom svavelsyra, salpetersyra och saltsyra.

Keramiska värmeväxlare kan också utnyttjas för andra högttemperaturändamål såsom i exempelvis gasturbiner med förorenade bränslen. Även vid värmepumpar med starkt korrosiva medier och relativt höga temperaturer, t ex öppna absorptionssystem, kan keramiska värmeväxlare tänkas bli användbara.

Ytterligare användningsområden är vid kemiska processer med starkt korrosiva ämnen. Sålunda tål t ex kiselkarbid alla syror, utom HF, i alla koncentrationer upp till kokpunkten. Den potentiella marknaden för keramiska värmeväxlare anses vara mycket stor och möjligheter finns att med sådan utrustning återvinna mycket stora energimängder till acceptabla kostnader.

## 1. INLEDNING

Med värmväxlare menas en apparat som har till uppgift att överföra värme från ett medium till ett annat.

De tekniska kraven på en värmväxlare är att den skall uppta minsta möjliga volym och ha största möjliga värmeyta med minsta möjliga tryckfall och ha största möjliga värmegenomgångskoefficient.

Till detta kommer att den skall ha lång livslängd och låg totalkostnad eller med andra ord vara optimal för det aktuella användningsområdet.

Med stigande energipriser kan förutses ett ökat behov av värmväxlare för utvinning -återvinning från svåra medier såsom korrosiva och partikelhaltiga gaser och vätskor.

Detta gäller exempelvis vid förbränningsanläggningar för olika bränslen såsom olja, gas, kol med olika svavelhalt, ved, flis med olika fukthalt och avfall med långtgående kylning av rökgaserna.

De mest skilda typer och storlekar av värmväxlare är aktuella för värmeåtervinning i olika situationer särskilt inom industrin för nyttiggörande av sk spillvärme.

En värmväxlarens vägg har ofta den ena kontaktytan mot det varma kontaktmediet och den andra mot det kalla mediet och åtminstone ett av medierna kan vara korrosivt och/eller ha andra "svåra" egenskaper.

Ofta är dessa båda kontaktytor av samma material, dvs värmväxlarens vägg är homogen. Ibland kan dock ytorna vara av olika material genom att väggen t ex är ytbehandlad eller ytbelagd på olika sätt på en eller båda sidor.

Värmegenomgångskoefficienten för hela värmväxlaren bör vara så stor som möjligt, vilket bl a innebär att väggen bör vara tunn och ha stort värmeledningstal samt att konstruktionen bör vara sådan, att värmeytan dels ej så lätt förorenas av smuts och beläggningar och dels är lätt att regelbundet rengöra, sota.

En annan faktor, som påverkar värmväxlarens värmegenomgångskoefficient, är värmeövergångskoefficienten, dvs hur effektivt värmets kan transporteras mellan medier och värmväxlarevägg.

Avsikten med denna studie är att belysa några möjligheter att utveckla värmväxlare, som klarar relativt höga temperaturer och korrosiva kontaktmedier till acceptabla kostnader.

## 2. UTFÖRANDEFORMER OCH ANVÄNDNINGSSOMRÅDEN

### 2.1 Utförandeformer och benämningar

Värmeväxlare kan utförandemässigt vara

- av enkel platt- eller tubtyp eller mer komplicerad, t ex i spiralform, veckad, korrugerad, rullad eller försedd med kanaler av olika slag
- av typen medström, motström eller korsström
- rekuperativ eller regenerativ

En kombination eller blandning av olika typer ur strömningssynpunkt kan ibland förekomma i en och samma apparat.

Med "rekuperativ" menas en värmeväxlare där de bägge medierna kontinuerligt strömmar på vardera sidan om den mediaskiljande väggen, genom vilken värmets överförs från det värmeavgivande till det värmeupptagande mediet på grund av den rådande temperaturskillnaden.

Med "regenerativ" menas en värmeväxlare där det värmeavgivande mediet under en tidsperiod strömmar förbi en värmeupptagande och ackumulerande yta som under en därpå följande tidsperiod passerar av det värmeupptagande mediet. Karakteristiskt är således att samma yta växelvis berörs av de två medierna. Antingen kan medieströmmarna periodiskt kastas om i två parallella fasta växlare eller kan en rörlig värmeväxlare växelvis bringas i kontakt med de två medieströmmarna. Exempel på det senare är den mycket välkända s k Ljungström-förvärmaren för värmeöverföring från rökgaser till förbränningsluft och den s k Munters-växlaren ofta använd i ventilationssammanhang för värmning av tilluft med hjälp av avluft. Den senare kan också förses med hygroskopisk ytbeläggning för samtidig fuktöverföring och värmeväxlaren benämnes då ofta entalpiväxlare.

I detta sammanhang är rekuperativa värmeväxlare i första hand av intresse men även regenerativa sådana förekommer givetvis i "svåra" miljöer och en del av de behandlade materialfrågorna är då aktuella.

## 2.2 Användningsområden

Värmeväxlare i allmänhet förekommer inom de mest skiftande användningsområden och antalet olika tillämpningar är mycket stort. I det följande ges några exempel på användningsområden för värmeväxlare i "svåra" miljöer.

### 2.2.1 Rökgaskylning

Det finns ett stigande intresse för långtgående kylning av rökgaserna från olika typer av förbränningsanläggningar. Detta är särskilt aktuellt vid bränslen, som ger höga fukthalter i rökgaserna och därmed en påtaglig möjlighet att höja verkningsgraden om vattenångan kan kondenseras och en del av det latent värmnet därmed nyttiggöras.

Med naturgas som bränsle talas ofta om s k "kondenserande pannor" dvs pannor som är utrustade med kyltor för kylning till temperaturer under daggpunkten för vattenångan i rökgaserna. Naturgas betraktas allmänt som ett mycket "rent" bränsle men trots detta visar erfarenheten att kyltorerna där kondensation sker liksom efterföljande rökgaskanaler bör utföras av mer korrosionsbeständiga material än enbart kolstål. Cr-Ni-legerade stål, s k rostfritt stål, väljes ofta.

Vid "våta" bränslen såsom grönflis, torv m fl krävs också beständigare material och materialkraven stiger avsevärt i förbränningsanläggningar för avfall där rökgaserna innehåller bl a HCl och HF.

Krav ställs numera på höggradig rening av rökgaserna. Vid exempelvis avfallsförbränning används ofta s k "våta" reningsmetoder dvs stoft, syror och andra skadliga ämnen avlägsnas genom tvättning av gaserna med vatten i s k skrubbers. Värmeutvinningen kan då ske genom kylning av det cirkulerande tvättvattnet och materialkrav kommer då att ställas på värmeväxlare för vatten/vatten.

Även vid torra eller s k halvtorra reningsmetoder är det av intresse att efter reningen ytterligare kyla rökgaserna så att vattenånga och delar av kvarvarande sura ämnen fälls ut på kyltorerna.

Efter en kylning till kondensation är gasen fuktmättad och för att undvika vattenutfällning i efterföljande gasberörda anläggningsdelar eller i omgivningen krävs ibland att rökgasflödet "torkas" genom återvärmning. Därför erforderliga värmeytor arbetar också i en miljö som ofta kan anses som "svår".

### 2.2.2 Spillvärme från processer

För återvinning av spillvärme från processer av olika slag krävs att på olika sätt förorenade gas- och/eller vätskeflöden kyls genom växling till en värmebärare, vanligen vatten eller luft. Avluft från torkprocesser kan i vissa fall ge problem av samma karaktär som rökgasflöden. Även förhållandevis "ren" luft kan i samband med kondensutfällning på kyltorna ställa krav på materialet om korrosionsskador skall kunna undvikas eller hållas på en acceptabel nivå.

Detsamma gäller ofta spillvärme i exempelvis kylvattenflöden, som är syrehaltigt och därmed angriper vissa "enkla" material. Även vid kylning av renat vatten från ett konventionellt reningsverk för kommunalt avloppsvatten kan idag ganska få material betecknas som tjänliga.

Förutom risken för korrosionsangrepp måste också förekomsten av föroreningar som kan ge upphov till slitage och/eller beläggningar av olika slag givetvis också beaktas.

### 2.2.3 Kylvatten och köldbärare

För borttagning av överskottsvärme från processutrustning av olika slag används ofta grund- eller ytvatten då tillgång på sådant finnes med tillräckligt låg temperatur för att tillgodose det aktuella kylbehovet. Sådant "naturligt" vatten kan tyvärr ha sådana egenskaper att särskilda krav ställs på materialet i värmväxlarytorna. Ytvatten är exempelvis ofta syrehaltigt och kan också innehålla besvärande föroreningar.

Detsamma gäller i vissa länder kylvatten, som återkyls i öppna kyltorn där det bringas i direkt kontakt med uteluften varvid luftföroreningarna, exempelvis stoft, svavel- och klorföreningar, tas upp av vattnet samtidigt som det syresätts.

Vatten, som återkyls i öppna kyltorn, ger därför en "svår miljö" för värmväxlare, rörledningar och övriga apparater i kylvattensystemet. Likartade förhållanden gäller för s k evaporativa kondensorer.

Vid temperaturer lägre än 0°C måste andra köldbärare än rent vatten väljas. Ofta utnyttjas saltlösningar såsom kalcium- eller natriumklorid. I slutna system där inblandning av luft med säkerhet kan undvikas kan normala konstruktionsmaterial användas utan nämnvärda bekymmer. Om så inte är fallet måste beständigare material sökas. S k inhibitorer, dvs korrosionshämmande tillsatser, utnyttjas ofta som ett komplement i både köld- och värmebärare resp arbetsmedier i sorptionsprocesser.

## 2.2.4 Arbetsmedier i kyl- och värmepumpprocesser

De vanliga arbetsmedierna i "mekaniska" kyl- och värmepumpprocesser - de s k köldmedierna - arbetar normalt i slutna system och normala material är oftast beständiga mot köldmedierna i rent tillstånd. Låga halter av vatten och/eller luft (syre) kan emellertid i vissa fall ställa till stora bekymmer och riskerna härav måste därför beaktas.

Som arbetsmedier i s k slutna absorptionsprocesser för kyl- och värmepumpändamål utnyttjas kombinationer av medier - mediapar. De vanligaste mediaparen i sammanhanget är litiumbromid/vatten och ammoniak/vatten. En absorptionsanläggning består av de fyra huvudkomponenterna förångare, absorbator, generator och kondensor, som samtliga kan betecknas som värmeväxlare. Därtill kommer ett antal mer konventionella värmeväxlare för vätska/vätska eller gas/gas, som krävs för att anläggningen skall fås att fungera med acceptabelt energiutbyte.

I samtliga dessa värmeväxlare är det givetvis ett krav att materialet är beständigt mot arbetsparets medier eventuellt med en viss ofrånkomlig halt av oönskade föroreningar t ex luft (syre).

Därtill kommer krav på beständighet hos materialen i värmeväxlarnas utsida, som berörs av köld- och värmebärare enligt följande.

Värme transporteras till den kalla sidan - förångaren - med hjälp av en köldbärare som i enklaste fallet är "neutralt" vatten. Vid lägre temperaturer kan det vara fråga om t ex kalciumkloridlösning vars egenskaper måste beaktas.

Absorbator och kondensor kyls med en värmebärare, vanligen vatten, som dock i vissa fall kan vara aggressivt.

Generatoren värms antingen med en värmebärare, hetvatten eller ånga, eller värms av rökgaserna från en gas- eller oljebrännare.

De olika förekommande interna och externa medierna, temperaturerna etc, ställer givetvis varierande krav vid valet av material i de olika komponenterna.

### 3. KONTAKTMEDIER I VÄRMEVÄXLARE

Kontaktmediet, miljön, på en värmväxlarens kalla resp varma sidor kan ha mycket olika sammansättning och beror på i vilket system värmväxlaren arbetar.

De olika, mer eller mindre svåra, korrosiva miljöer, som materialet i olika värmväxlare måste kunna tåla utan nämnvärd korrosion, kan bestå av olika frätande ämnen vid olika koncentrationer och olika temperaturer, t ex följande:

#### 3.1 Organiska ämnen

av olika slag, ett eller flera i blandning, ibland utspädda med vatten. De kan vara i vätskeform och i gasform, t ex alkoholer och glykoler samt ha olika temperaturer.

Vätskorna kan vara med eller utan syre från inlöst luft samt vara med eller utan tillsats av korrosionsinhibitorer.

#### 3.2 Vatten med olika salter

av olika koncentrationer, t ex NaCl, CaCl<sub>2</sub>, LiBr m fl. Lösningarna kan vara med eller utan syre från inlöst luft samt vara med eller utan tillsats av korrosionsinhibitorer. I många fall gör man en justering av pH-nivån.

Aktuella temperaturer är upp till 125 °C och i vissa fall ännu högre. En variant är t ex 65 %-ig LiBr vid 150 °C.

#### 3.3 Sura vattenlösningar

med olika pH-nivå, d v s olika koncentration av syror såsom: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, (HF) en eller flera samtidigt.

Aktuella temperaturer är upp till 125 °C och i vissa fall ännu högre.

Ett exempel är rökgaskondens vid 100 °C med H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> och ibland även HCl och HNO<sub>3</sub> (och kanske t o m HF). Ett specialfall är 55-70 %-ig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eller 70-90 %-ig H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vid 60 - 150 °C.

### 3.4 Alkaliska vattenlösningar

med olika pH-nivå, d v s olika koncentration av t ex  $K_2CO_3$ ,  $NH_3$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ .

Aktuella temperaturer är upp till  $125\text{ }^\circ\text{C}$  och i vissa fall ännu högre. Specialfall vid absorptionstekniken är 40-55 %-ig  $NaOH$  eller 45-60 %-ig  $KOH$  vid 60-150 ° eller högre temperaturer.

### 3.5 Oorganiska gaser

alltifrån

- luft med viss fukthalt till
- rökgaser med enbart  $CO_2$ ,  $CO$  och  $H_2O$  eller
- rökgaser med även mera korrosiva ämnen såsom  $SO_x$ ,  $HCl$ ,  $NO_x$  och kanske t o m  $HF$ .

Rökgaserna kan även innehålla nötande partiklar, t ex sk flygaska. Aktuella temperaturer är upp till  $800\text{ }^\circ\text{C}$  och ibland ännu högre.

En intressant frågeställning är givetvis, vilka av alla dessa olika miljöer, som måste betraktas som mindre svåra, t ex de som ur korrosionssynpunkt klaras av någorlunda billiga metaller eller skyddsskikt, som pålägges med andra metoder än termisk sprutning eller emaljering.



#### 4. VÄGGMATERIAL I VÄRMEVÄXLARE

Det väggmaterial, som är billigast i värmväxlare, är kolstål, som dels är billigt som råmaterial dels är gynnsamt att forma till konstruktioner, förmånliga för värmeöverföring och kan fogas och tätas enkelt med t ex svetsning.

Andra metalliska väggmaterial, som är dyrare, men i vissa fall mer korrosionssäkra, är aluminium, koppar, legerat stål, titan etc. Bland de icke-metalliska materialen återfinns glas, glaskeram, keramer, plaster och grafit. De flesta av dessa material samt många fler, såsom oxider, emalj m fl kan också läggas som tunna skyddsskikt på kolstålets yta.

Rent allmänt har man följande krav på väggmaterialet till värmväxlare. Det måste:

- vara tillräckligt värmeledande
- vara tillräckligt kemiskt beständigt
- vara tillräckligt värmebeständigt
- tåla thermochocker
- tåla värmeutvidgningen
- ha tillräcklig mekanisk hållfasthet
- kunna bearbetas och formas
- vara tillräckligt tätt
- vara tillräckligt billigt.

Ett sätt att jämföra de olika alternativa väggmaterialen med varandra är att göra upp en tabell med deras olika fysikaliska och kemiska egenskaper. Mätvärden på många av dessa olika egenskaper återfinns för de flesta materialen på olika ställen i litteraturen, dock i många fall med starkt varierande siffror.

Orsaken till dessa avvikelser kan vara:

- olika mätmetoder och försöksbetingelser
- olika temperaturer vid mättillfällena
- olika tillverkningsmetoder för materialen, dvs de har olika sammansättning och uppbyggnad: kornstorlek, faser, porositet

I nedanstående tabeller har en del av de mätvärden medtagits, som refereras i kapitel 7-11.

	Densitet kg/m <sup>3</sup>	Draghållf. MPa	Böjhållf. MPa	Tryckhållf. MPa	Elastic.- modul GPa
Koppar	8900	115-260			120
Aluminium	2700	50-110			70
Kolstål	7800	400-800	800	360	90-200
Rostfritt stål	8000	600			200
Grafit	1800-2300	9-22	22-39	42-78	7-10
Glas	2200	14-69	50	1380	65
Emalj	2500	40		180	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3800-4000	200-310	240-650	3000-3800	390
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5200		260		103
ZrO <sub>2</sub>	5400-5700	190-350	65-575	314-1800	120-200
Kordierit	2000-2500	124	5-196	250-360	12-138
SiC-Si	3100	120	170-400		345-410
SiC	3000	250-310	310-505	2500-3000	380-480
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> reakt.sintr.	2400-2800	140	190-300	1000	130-245
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintr.	2800-3200		260-780	1600-3900	210-560
Epoxi	1100-1400	28-90	117	138	2,4
Polypropen	900	20-35		40	1,4
Teflon, PTFE	2100	14-35		12	0,4

	Värmelednings- tal $\lambda$ W/m · K vid 20°C	Värmeut- vidgnings- koeff. $\alpha$ $10^{-7} \cdot K^{-1}$	Spec. värme- kapacitet J/kg · K	Hårdhet HV GPa
Koppar	400	165-183	385	0,49
Aluminium	200-230	238	900	0,15
Kolstål	50-63	110-130	510	1,7
Rostfritt stål	15-20	144-180	500	1,5
Grafit	65-180	13-30		
Glas	1	33	838-4106	5,8
Emalj	1	88-100		6,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-30 (20°C) 3-5 (800°C)	75-88	900	16,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-33	80	670-879	28,4
ZrO <sub>2</sub>	2-15 (20°C) 2 (800°C)	32-98	400	12,3
Kordierit	1-4	7-20	880-955	
SiC-Si	50-85	44	900-950	
SiC	31-70	44-48	629-1000	22,6
Si <sub>2</sub> N <sub>4</sub> reakt. sintr.	9-30	30	700	8,8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintr.	12-32	34	700-750	14,7-19,6
Epoxi	0,2	550	1050	
Polypropen	0,2	800-1500	1900	0,06
Teflon, PTFE	0,25	1000	1000	

## 5. KORROSION

Med korrosionssäkrare värmeväxlare skulle man kunna:

- öka livslängden på värmeväxlaren
- utnyttja mera korrosiva, men effektivare medier
- använda högre temperaturer, vilket kan öka effektiviteten ytterligare

De ytor, som blir utsatta för korrosion i en värmeväxlare, kan:

- vara rör utvändigt
- vara rör eller kanaler invändigt
- vara veckade ytor av olika slag
- vara platta skivor
- ha andra geometrier, speciellt vid regenerativa system
- vara andra ytor i systemet än de direkt värmeväxlande, t ex höljenas insidor, tätningar, pumpar, ventiler, svetsfogar etc.

Olika metoder finns att öka korrosionssäkerheten eller värmebeständigheten hos en värmeväxlare. t ex följande:

### 5.1 Påverkan på den korrosiva miljön.

Den korrosiva miljön kan påverkas genom

- att temperaturen ändras (sänkes)
- att korrosiva ämnen avlägsnas i det gasformiga kontaktmediet, innan detta når värmeväxlaren, t ex att  $\text{SO}_x$  och  $\text{NO}_x$  neutraliseras med  $\text{CaO-Ca(OH)}_2\text{-CaCO}_3$  eller att fuktnivån sänks genom torkning
- att korrosiva ämnen avlägsnas från ett vatten, t ex  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  eller  $\text{Na}^+$  med jonbytare (avsaltning, avhärdning)
- att fasta partiklar avlägsnas med filtrering, mekaniskt eller med elektrofilter
- att olika kemiska ämnen tillsättes för att
  - ändra pH-nivån, t ex neutralisering till  $\text{pH}=7$  eller  $8-8,5$  med  $\text{NaOH}$  eller  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
  - minska syrehalten, genom avluftning eller på annat sätt, t ex tillsats av sulfit eller hydrazin
  - korrosionsinhibera
- att biocider tillsättes för att förhindra biologisk påväxt.

## 5.2 Ändring av kontaktmaterialet

genom användning av ett skyddsskikt på stålplåten.

Detta kan man erhålla genom behandling eller beläggning av ytan, så att denna blir mera korrosionsskyddad. Detta kan leda till en sänkning av värmegenomgångskoefficienten och även påverka ytbeskaffenheten med ökad risk för försmutsning. Före påläggningen av ett sådant ytskydd krävs i regel en viss förbehandling av stålytan.

Det finns en rad olika påläggningsmetoder och de pålagda materialen kan vara:

- metaller (Al, Zn, AlNi, FeCrAl, NiCoCrAlY, etc)
- oxider ( $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , etc)
- andra oorganiska material såsom fosfater, kromater, karbider, nitrater
- plaster av olika slag.

Bland de mer intressanta påläggningsmetoderna märks:

- termisk sprutning (TS), med vilken metod man kan lägga på de flesta material från metaller och oxider m m till plaster
- emaljering, som endast användes för påläggning av oxidiska, huvudsakligen glasiga (amorfa, icke kristalliserade) material.

I samtliga fall gäller att skyddsskiktet måste vara tillräckligt tätt (porfritt) och tjockt för att kunna förhindra att det korrosiva mediet tränger igenom och angriper det underliggande stålet.

Ett annat krav är givetvis att själva skyddsskiktet måste kunna motstå korrosionsangrepp från det aggressiva mediet.

Båda dessa processer: diffusion och kemiska angrepp, ökar i regel med stigande temperatur.

Ytterligare ett krav på ett pålagt skyddsskikt är att det måste ha en tillräckligt kraftig bindning mot underlaget, d v s stålplåten.

En av de faktorer som kan äventyra bindningen är skiktets värmesutvidningskoefficient, som ej får skilja sig alltför mycket från plåtens.

De faktorer som gynnar bindningen är:

rengöring och uppruggningar av plåtytan genom blästring före påläggningen, god utsmältning av det pålagda materialet, i vissa fall förvärmning av plåten, i andra fall en värmebehandling efteråt etc.

Ännu en viktig egenskap hos det pålagda skiktet är dess mekaniska hållfasthet, som möjliggör att det kan motstå erosion och slitage och andra typer mekaniska påkänningar.

Skiktets inverkan på värmeväxlarens värmeöverföringskoefficient,  $k$ , bestäms av dess värmeledningsstal,  $\lambda$ , och dess tjocklek,  $d$ . Det gäller givetvis att få så högt värde på  $\lambda/d$  som möjligt, vilket innebär att man vid oxidiska material och i ännu högre grad vid plastmaterialen måste begränsa skiktjockleken.

( $\lambda$  för kolstål  $\cong 50$ ; för rostfritt stål  $\cong 20$ ; för oxider  $\cong 2-10$  och för plaster  $\cong 0,2$  W/m K.)

Detta gäller speciellt i de fall, där värmeväxlarens värmeöverföringskoefficient är stor före påläggningen av skiktet, t ex vid effektiv värmeväxling mellan två vätskor.

Slutligen krävs av skiktet i en del fall att det skall vara tillräckligt värmetåligt, så att det ej smälter eller förstöres på annat sätt (fasomvandling, oxidation m m) vid högre temperatur. Kostnadsaspekterna har givetvis också betydelse. Skiktets material och påläggningsoperationen får ej innebära en alltför stor fördyring av värmeväxlaren. Användningen av olika skyddsskikt kan i viss mån begränsa konstruktionsmöjligheterna hos värmeväxlarna, beroende på de olika skiktuppläggningsmetoderna respektive tillverkningsmetoderna för värmeväxlarna. (Se resp kapitel nedan)

Ett problem i detta sammanhang är också användningen av olika typer tätningar.

### 5.3 Övergång till annat konstruktionsmaterial än kolstål

såsom:

- annan metall; Cu, Al, legerat stål, NiCr-legeringar, Ti
- plast (termoplast eller hårdplast; med eller utan fyllmedel)
- grafit
- glas
- glaskeram
- keramiska material (antingen oxidkeram såsom stengods, porslin, aluminiumoxidkeramik, zirkoniumoxidkeramik: med stabilisator såsom  $Y_2O_3$ , MgO eller CaO; eller en nitrid - eller karbidkeram såsom en sialon,  $Si_3N_4$  eller kiselkarbid.

Vid utbyte av stålet i värmeväxlarväggarna mot dessa andra mera korrosionssäkra material för att klara korrosiva miljöer gäller i stort sett samma synpunkter som vid beläggning av stålet med olika tunna skyddsskikt beträffande kraven på god värmeledning, liten godstjocklek, diffusionstäthet, mekanisk hållfasthet, värmestålkighet samt rimliga kostnader. Vad konstruktionsändringar beträffar kan dessa i vissa fall bli omfattande, vilket bl a sammanhänger med ändrade formnings- och fogningsmöjligheter. Ett problem är även här tätningar.

Vid regenerativa värmeväxlare tillkommer dessutom kraven att materialet skall ha tillräcklig termochocksäkerhet samt hög specifik värmekapacitet.

#### 5.4 Korrosionsinhibitorer

För de flesta system vätska/metall finns ett stort antal korrosionsinhibitorer föreslagna i litteraturen och många av dessa har provats i praktiken, varav en del i värmeväxlarsammanhang [5.1] och [5.2].

Vid valet av inhibitortillsats för en viss vattenlösning som kontaktmedium i en värmeväxlare måste man ta hänsyn till följande faktorer:

- temperaturen
- syrehalten
- pH-nivån
- närvaron av katjoner såsom  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  m fl
- närvaron av anjoner såsom  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  m fl
- eventuell närvaro av biocider eller klor
- närvaron av dispergeringsmedel för att förhindra utfällningar
- eventuell giftighet.

De flesta inhibitorer påverkas nämligen kraftigt av dessa faktorer. På samma sätt är de också oftast specifika för en viss metall, t ex kolstål, och är ej alls så verksamma vid andra metaller, t ex rostfritt, koppar, brons, mässing, aluminium etc.

Flera effektiva och tidigare mycket använda inhibitorer, t ex kromat, kan i vissa fall inte längre användas p g a sin hälsovådighet. Många nya inhibitorer har emellertid tillkommit under senare tid och användningen av inhibitorer har ökat starkt, varför situationen för närvarande tycks vara ganska svåröverskådlig.

Inhibitorer kan indelas på flera olika sätt, t ex efter vilken del av korrosionsprocessen, som de hämmar: anodiska, katodiska eller dubbelverkande, eller också efter mekanismen för själva inhiberingsprocessen:

- inhibitorer som utfälls och bildar tjock beläggning på metallen (olämplig till värmeväxlare). Hit hör de flesta organiska katodiska inhibitorer, t ex  $\text{Ca}^{++}$  och  $\text{Zn}^{++}$
- inhibitorer som reagerar med metallen och bildar en beläggning (också olämplig till värmeväxlare) Hit hör många organiska anodiska inhibitorer som är passivatorer och ofta fungerar som oxidationsmedel, t ex kromater, nitriter, borater och fosfater.
- inhibitorer som adsorberas och bildar en mycket tunn film på metallen utan att reagera med denna (mer lämplig). Hit hör de flesta organiska inhibitorer, som i regel bildar mycket tunna adsorberade skyddsskikt på metallen genom kemisk adsorption [5.2], t ex dodecylamin, bensoat, ligninsulfonat, ytaktiva kelatbildare, fosfonat (AMP), fosfonat (HEDP), bensotriazol och tolyltriazol

Nedan ges några exempel på korrosionsmätningar, som utförts på kolstål efter tillsats av sådana organiska inhibitorer till kontaktmediet:

- enligt US Patent 4,311,024 (1982) hölls en 22 % vattenlösning av litiumbromid i kontakt med en plåt av kolstål i 200 timmar vid 160 °C sedan man gjort följande tillsats av inhibitorer:
  - 0,2 % litiumhydroxid
  - 0,05 % litiumnitrat
  - 0,08 % tolyltriazol
 varvid korrosionsangreppet blev 280 mg/dm<sup>2</sup> [5.1]
- ett luftat vatten med 25 mg Cl<sup>-</sup>/lit och en hårdhet på 110 mg CaCO<sub>3</sub>/lit hölls i kontakt med en plåt av kolstål i 100 timmar vid 50 °C sedan man gjort följande tillsats av inhibitorer:
  - fosfonat HEDP 20 mg/lit
  - bensotriazol 10 mg/lit

härvid erhöles 95 %:s inhibitorverkan [5.2].



## 5.5 Korrosionsegenskaper hos de nya kontaktmaterialen

I kapitlet 7-11 redovisas bl a de informationer, som i utredningen framkommit om korrosionsegenskaperna hos de alternativa material, som skulle kunna ersätta kolstål som kontaktmaterial i värmeväxlare för svåra miljöer, nämligen:

- emaljer
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skikt
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -skikt
- $\text{ZrO}_2$ -skikt
- borsilikatglas
- kordierit-glaskeram
- kordierit
- SiC
- Si-SiC
- $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintrad (sialon)
- $\text{Si}_3\text{N}_4$  reaktionssintrad
- $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{ZrO}_2$ .

Samtliga dessa material har visat sig vara mera motståndskraftiga än kolstål mot olika typer korrosiva kontaktmedier eller mot högre temperaturer. I några fall avviker resultaten av korrosionsmätningar, utförda på olika håll, betydligt från varandra. Förklaringen härtill kan vara att materialen tillverkats med olika metoder eller att mätmetoderna varit väsentligt olika.

## 5.6 Referenser

- [5.1] = "Corrosion Inhibitors: Development since 1980": Chem. Tech. Review No 223. Collie. Noyes ndc, Noyes Data Corp. 1983.
- [5.2] = Korrosionsinstitutet. K I Rapport 1986:5 "Korrosionsinhibitorer för kylsystem"

## 6. UTVECKLINGSTENDENSER FÖR VÄRMEVÄXLARE FÖR SVÅRARE MILJÖER

### 6.1 Etablerade värmeväxlare för svårare miljöer

I sådana värmeväxlare, där miljön är alltför korrosiv för att kolstål skall kunna klara korrosionen, har man sedan länge försökt övergå till dyrare metaller såsom Cr-Ni-stål, inconel, koppar, titan eller till grafit, som också är en god värmeledare. En tredje alternativ materialgrupp är plasterna, antingen kompakta eller i form av tunna skyddsskikt på stålplåten. Dessa användes till vissa typer värmeväxlare, trots sin mycket dåliga värmeledningsförmåga.

Med samtliga dessa alternativa material har det utvecklats etablerade värmeväxlare för olika speciella ändamål, där värmeväxlare av kolstål visat sig olämpliga eller oanvändbara p g a korrosionsangrepp.

Beskrivning av sådana värmeväxlare finns bl a i:

- [9:10 sid 267] - grafit (se 6.2) och teflon (se 6.3)
- [11:1] - legerade stål, titan.

Samtliga dessa material, d v s dyrare metaller, grafit och plaster har dock sina klara nackdelar, som begränsar användningen av de värmeväxlare vari de ingår: måttlig korrosionssäkerhet, högt pris eller dålig värmeledning.

En annan materialgrupp, som har väsentligt bättre korrosionssäkerhet än kolstål och som därför skulle vara ett lämpligt alternativ, är andra oorganiska material än metaller, t ex oxider, karbider, nitrider etc.

### 6.2 Värmeväxlare av grafit

Grafitvärmeväxlare är dyra och användes framförallt vid mycket korrosiva miljöer såsom vid värmning, kylning, förångning respektive kondensering av saltsyra, svavelsyra och fosforsyra, men även vid speciellt korrosiva saltlösningar och vid diverse organiska vätskor såsom koltetraklorid, bensen eller alkoholer. Då dessa värmeväxlare ej ger några metalliska föroreningar, har de också fått en viss användning i livsmedels- och farmaceutisk industri.

Grafiten har hög korrosionsbeständighet, men tål ej HF över 60 %, HNO<sub>3</sub> över 20 % eller H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> över 96 % [9:10 sid 267].

Enligt Corning, QVF Glastechnik, BRD, tål deras grafitmaterial, Korobon, följande kemikalier:

	<u>Koncentr.</u>	<u>Temp.</u>
HF	0-50 %	upp till kokpunkten
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0-50 %	upp till kokpunkten
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	50-83 %	upp till 140 °C
HNO <sub>3</sub>		obeständig
HCl	alla	upp till kokpunkten
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-70 %	upp till 160 °C
	70-80 %	140-160 °C
	80-85 %	70-140 °C
Saltlösningar	alla	upp till 170 °C
NH <sub>4</sub> OH	alla	upp till kokpunkten
KOH, NaOH	0-5 %	upp till kokpunkten
KOH, NaOH	5-50 %	upp till 70 °C
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	alla	upp till kokpunkten

Till grafitvärmväxlarnas fördelar hör vidare materialets goda värmeledningsförmåga (3 gånger så hög som för stål) samt låga värmeutvidgning, vilket ger stort motstånd mot termochocker.

Andra fördelar är att grafiten ej så lätt förorenas på ytorna samt att den lätt kan bearbetas till fina toleranser.

På marknaden finns en rad olika grafitmaterial att välja mellan, där framförallt porositeten varierar från ganska täta material till mycket porösa. Grafiten i en värmväxlare måste emellertid i regel vara ogenomtränglig för kontaktmediet, d v s oftast en vätska, varför man är tvungen att fylla igen genomgående porer med en impregneringsplast, t ex en fenolharts eller någon PTFE (teflon)-baserad kemikalie.

Dessa impregneringsmaterial begränsar sedan i viss mån korrosionsbeständigheten och arbetstemperaturen, som är maximum 180 °C. En nackdel med grafitvärmväxlarna, förutom den höga kostnaden, är materialets låga mekaniska hållfasthet, speciellt dess känslighet för slag, som kräver försiktig hantering alltifrån tillverkning till transport, installation och drift.

Av samma anledning användes relativt stora väggjocklekar.

Grafitvärmeväxlare förekommer i olika konstruktioner:

- tubvärmeväxlare med skal av stål, där tuberna kan ha dimensionerna  $d_i = 22,2$  mm och  $d_y = 31,7$  mm eller  $d_i = 38,1$  mm och  $d_y = 50,8$  mm, och totala ytan upp till  $1300$  m<sup>2</sup>. De kan användas upp till  $620$  kPa med vätskor och  $450$  kPa med ånga upp till  $180$  °C
- andra tubvärmeväxlare finns av kaskadtyp med rördiameter på  $25$ - $100$  mm, där rören arrangerats i en vertikal kaskad, förenade med U-böjar
- blockvärmeväxlare med solida block av grafit, som perforerats med borrhå, parallella, runda hål i två olika riktningar, en för varje kontaktvätska
- plattvärmeväxlare finns av olika typer och storlekar.

Ett speciellt grafitmaterial för plattvärmeväxlare är DIABON F, som består av grafit och fluor-polymerer. (Alfa-Laval Thermal -SIGRI i BRD - AB Zander & Ingeström.)

### 6.3 Värmeväxlare av teflon

Teflonvärmeväxlare är väsentligt billigare än sådana av grafit och är därför ett intressant alternativ vid starkt korrosiva miljöer (9:10, sid 272).

P g a de begränsade formningsegenskaperna hos teflon, PTFE, förekommer dock denna värmeväxlartyp endast som rör och endast i små rördimensioner:

$d_y$	$d_i$
2,5 mm	2 mm
3,18 mm	2,5 mm
6,35 mm	5,08 mm.

Rören är fixerade i perforerade skivor av teflon på lämpligt avstånd från varandra och den korrosiva vätskan kan antingen ledas genom rören eller utanpå dem. I det senare fallet bekläder man stålskalet med teflon.

Teflonvärmeväxlarna har en slät yta och smutsas därför ej ner så lätt. Rörens tunna väggar samt den stora sammanlagda kontaktytan kompenserar teflonens mycket låga värmeledningsförmåga.

Till nackdelarna hos denna värmeväxlartyp hör bl a följande:

- finns endast i små dimensioner
- användningstemperaturen begränsad till under 175 °C
- är tryckkänslig vid stigande temperatur.

De mindre rörstorlekarna tål endast 0,3 MPa övertryck vid 93 °C och de något tjockare rören ännu mindre tryck. Vid temperaturer över 93 °C tål de ännu mindre tryck:

- kan ej användas för vätskor som innehåller suspenderade partiklar p g a de små rördimensionerna
- svårt att upptäcka ett läckande rör. Att byta ut enstaka trasiga rör är ej möjligt
- rören är svåra att rengöra från utfällningar och andra föroreningar.

#### **6.4 Materialval**

I denna förstudie inom området "nya" material lämpade för korrosionsutsatta komponenter - värmeväxlare har valts att koncentrera intresset på möjligheterna att använda oorganiska, icke-metalliska material för att klara olika korrosiva, svåra värmeväxlar miljöer.

Detta innebär då fem nya olika alternativa vägar till materialval i sådana värmeväxlare, nämligen:

##### **6.4.1 Kolstål med ett tunt emaljskikt**

t ex 0,15 mm i en i stort sett traditionell värmeväxlarkonstruktion. (Se kap. 7)

##### **6.4.2 Kolstål med tunna, termiskt sprutade skikt**

t ex 0,15 mm av främst oxiderna  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  och  $ZrO_2$  (med stabilisatorer:  $Y_2O_3$ , MgO eller CaO) i en i stort sett traditionell värmeväxlarkonstruktion. (Se kap. 8)

### 6.4.3 Glas

Man bör här i konstruktionen ta hänsyn till såväl de möjligheter som de begränsningar, som finns med denna materialtyp. (Se kap. 9)

### 6.4.4 Glaskeramer

Även här måste man i konstruktionen ta hänsyn till materialets speciella krav. (Se kap. 10)

### 6.4.5 Keramiska material

Även här finns speciella möjligheter och begränsningar. (Se kap. 11)

Inom samtliga dessa fem nya materialområden pågår en utveckling för att bli förbättra materialens korrosionsegenskaper och anpassa dem till olika tekniska tillämpningar och då bli till olika typer värmeväxlare för svåra miljöer. Vilka miljöer, som då skall betraktas som svåra och vilka som mindre svåra är ganska godtyckligt. Ett sätt är att kalla de miljöer för svåra, som ej klaras av någorlunda billiga metaller eller av skyddsskikt, som pålägges med andra metoder än termisk sprutning eller emaljering.

## 7. VÄRMEVÄXLARE MED EMALJER

### 7.1 Amerikanska synpunkter på emaljer för korrosiva miljöer

#### 7.1.1 Emaljer i värmeväxlare

Enligt amerikanska - [7:1], [7:2], [7:13], [7:17], [7:19], och [7:26] - uppgifter har emaljerade värmeväxlare en rad fördelar, som gör dem konkurrenskraftiga för ett antal viktiga användningsområden. Den viktiga principen är att man kombinerar de metalliska värmeväxlarnas fördelar (hållfast konstruktion, formbarhet, låg kostnad, åtminstone vid mjukt stål, god värmeledning osv) med några viktiga fördelar hos glas och speciellt borsilikatglas (hård repsäker yta, stort korrosionsmotstånd samt rena, släta, lätt rengjorda ytor).

Olika typer emaljerade plattvärmeväxlare är särskilt lämpliga, när miljön är så korrosiv, att man inte kan använda kolstål eller vanliga typer rostfritt stål. Detta är t ex fallet vid sådan värmeåtervinning från kokare, ugnar och heaters, där man får rökgaskondens av vatten och svavelsyra på de värmetransporterande ytorna.

I de fall, där bränslets svavelhalt ligger över 0,05 % sker en kondensation av svavelsyra, om temperaturen på värmeväxlarens yta ligger under 116-132 °C. Det är ekonomiskt gynnsamt att kyla rökgaserna så långt ner, då mycket värme återvinnes vid kondensation. Följaktligen är det av stort ekonomiskt intresse att konstruera värmeväxlare som kan arbeta pålitligt i en miljö av kondenserande rökgaser.

Förutom i rekuperativa plattvärmeväxlare användes emalj som skydd mot sura kondens i regenerativa luftförvärmare för kraftvärmeverk (s k roterande värmeväxlare av Ljungströmtyp, som förflyttar sig mellan den kalla och den varma gasen).

Några användningsområden för emaljerade plattvärmeväxlare av kolstål är följande:

#### -- koleldade kokare:

emaljen har utmärkt motstånd mot erosion av askan, vilket är viktigt i detta fall liksom dess släta yta, som minskar föroreningarna och underlättar rengöringen, vilken kan ske on-line med sotblåsning eller vattenspolning

#### -- oljeeldade kokare:

oljeeldningen ger en rökgas med en relativt hög sur dagpunkt (127-149 °C) och ett mycket korrosivt kondensat. Dessa värmeväxlare förses i regel med ett vattenspolningssystem, som kan användas on-line för att avlägsna syra och smuts

-- **svartlutkokare:**

förbränningsgaserna innehåller här upp till 2 % ask-partiklar med en hög nedsmutsningstendens. Det är här möjligt att klara rengöringen av emaljytorna on-line genom sotblåsning med ånga

-- **vattenförvärmare:**

man förvärmer här det ingående vattnet till kokaren genom att den emaljerade värmeväxlaren sänker rökgastemperaturen till t ex 49 °C genom kondensering.

Före emaljeringen behandlas stålplåten på olika sätt: avfettning, syrabehandling och eventuellt nickelpåläggning.

Påläggningen av den finmalda emaljblandningen som vattenslam kan ske med dopning, sprutning eller elektroforetiskt. Det finns också en ny, elektrostatisk torrsprutningsmetod. Ofta lägger man först på en grundemalj, som har speciellt god vidhäftning mot stålet. Efter bränning pålägges så ett skikt av täckemalj, som därefter fastbrännes vid samma temperatur (810-830 °C).

Man kan också nöja sig med endast ett emaljskikt, s k engångsemaljering, t ex med en tjocklek på 0,1-0,3 mm.

Genom ändring av emaljens sammansättning kan man i viss mån anpassa dess korrosionsegenskaper till olika förekommande miljöer: syra, alkali, vatten, ånga: livsmedelssyror upp till 500 °C i köksspisar, varma alkaliska vattenlösningar i tvättmaskiner samt vatten och ånga i varmvattenberedare.

En emalj är ett till stor del glasigt (amorft), men delvis kistalliserat material, som har smält fast i form av ett tunt ytskikt på en metall.

Emaljens huvudbeståndsdelar är  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  och  $\text{K}_2\text{O}$ , medan man ofta gör tillsatser av sådana ämnen som  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}$  och  $\text{ZrO}_2$ . Dessutom förekommer  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$  och  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  för att öka vidhäftningen mot plåten.

Vid sura angrepp reagerar många emaljer så att ett ytterst tunt ytskikt blir påverkat, varefter angreppet stoppas upp. Detta gäller t ex för 5-50 %-ig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  och 5-50 %-ig  $\text{HCl}$ .

Det finns emaljerade plattvärmväxlare utan svetsar i den värmeöverförande delen. Plåtarna är släta utan korrugeringar eller fenor. De har distansbrickor för att fixera plattorna på lika avstånd från varandra. Alla kanter bör ha stora radier. Plattorna är förbundna i en flytande konstruktion med elastiska fjädrar mellan dem, vilket ger en jämn fördelning av belastningen och tillåter en värmeutvidgning. Detta flytande plattpaket är sedan inneslutet i en styv ram. Det är givetvis viktigt att hela den exponerade plåtytan blir fullständigt och jämnt täckt med emalj och



att emaljskiktet är fritt från porer, avhopp och andra skador.

Ett tjockare eller dubbelt emaljskikt är naturligtvis säkrare mot korrosionsangrepp, men är å andra sidan dyrare att applicera och är dessutom mindre värmeledande, varför man bör göra en kompromiss vad skiktjockleken beträffar.

Enligt [11:1:1], [11:2:4], [7:2] och [7:3] är ett viktigt problem med emaljer i sura miljöer att emaljskiktet måste vara oskadat och ej innehålla gasblåsor, för tunt emaljerade fläckar eller bitar, som slagits av på grund av olyckshändelser.

#### Olika materialegenskaper hos emaljer jämfört med andra material

	Nöttnings- hållf. i sek. med sand + vatten	Värmeutvidgn.- koeff. $\alpha$ 0-90 °C $10^{-7} \cdot K^{-1}$	Värmeledn. tal $\lambda$ w/m · K
Emalj	240	88	1
Rostfritt stål	120	144	20
Polyester	60	200	0,1

	Syrabeständighet vid pH = 1,5 tim		Alkalibeständighet vid pH = 10,5 tim	
	90 °C	20 °C	90 °C	20 °C
Emalj	1	13	2	>40
Rostfritt stål	1	5	2	>40
Polyester	32	>40	30	>40

	Tryckhållf. MPa	Draghållf. MPa	E-modul GPa
Stål	180	180	200
Polyester	200	150	6
Emalj	180	40	40

En viktig detalj vid konstruktionen av en emaljerad värmväxlare är hur plåtarna respektive rören skall monteras ihop i konstruktionen efter emaljeringen så att den värmväxlande ytan blir tillräckligt stor liksom värmegenomgångstalet.

En annan fråga är tätningsproblemet; gummi, silikon, PTFE: vilka kvaliteter kan klara tätning, temperatur, glidning vid temp. - ändringar, korrosion mm.

Frågan är också om man kan svetsa fast plåtar respektive rör och sedan emaljera hela paketet.

Vissa emaljeringssvårigheter kan finnas vid hörn, hål, krökar och skarpa kanter.

### 7.1.2 Korrosionsprovning av syrafast emalj

Battelle, Ohio, [11:2:43] har uppmätt korrosionsbeständigheten hos en syrafast emalj i kontakt med surt kondens från rökgaser från förbränning av svavelhaltig olja vid värmeåtervinning från värmecentraler för bostadsuppvärmning.

Kondensvätskan innehöll 5 ppm Cl<sup>-</sup> + 76 ppm SO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 7 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup> och hade pH = 1,5. Korrosionsdjupet blev endast 13 µm per år. (Jämför också [7:26] och [7:27])

### 7.1.3 Syrafasta emaljer för kökspisar m m

Andra områden än till värmväxlare, där emaljerat kolstål användes, är följande: varmvattenberedare, kemiska reaktionskärl, luftförvärmare, kökspisar, tvättställ, badkar, tvättmaskiner, diskmaskiner, kylskåp, frysskåp, hushållsgods, fasadplåtar (även i aluminium) samt solfångarpaneler.

Pemco Products, Mobay Chemical Corp., Baltimore, MD, USA har gjort en utredning [7:17 om syrafasta emaljer till pyrolytiska köksspisar.

Man har funnit den bästa lösningen vara att belägga stålplåten med två skikt ovanpå varandra och sedan göra en engångsbränning. Det understa skiktet läggs tunt, t ex 0,03 mm, av en emalj med god vidhäftning mot plåten, medan det övre skiktet läggs tjockare, t ex 0,10 mm, av en betydligt syrafastare emaljtyp med följande sammansättning:

	Grundemalj som binder mot plåten	Syrafast täckemalj
RO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	30-45 %	35-55 %
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	15-30 %	10-14 %
R <sub>2</sub> O (Li <sub>2</sub> O; Na <sub>2</sub> O; K <sub>2</sub> O)	12-30 %	12-25 %
RO (CaO; BaO; ZnO)	7-20 %	3-7 %
RO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> ; ZrO <sub>2</sub> )	0-4 %	2-6 %
Fluorider	2-6 %	2-4 %
Bindande och färgande oxider (CoO; NiO; MnO <sub>2</sub> ; CuO; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2-10 %	0,5-5 %

Den syrafasta emaljtypen har högre halt SiO<sub>2</sub> och lägre halter B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samt CaO; BaO och ZnO, medan grundemaljen har högre halter bindande oxider: CaO och NiO. (Jämför också [7:15] och [7:18])

#### 7.1.4 Emaljer till varmvattenberedare

Enligt [7:4] är det dominerande materialet i varmvattenberedare i USA emaljerad plåt med en årstillverkning på 5 miljoner st (1985).

Kranvattnet, särskilt i de stora städerna, är korrosivt, beroende på att det innehåller salter, luft, kolsyra och steriliseringsmedel, t ex klor. Dessutom blandas ofta vatten med olika hårdhet från olika områden, varvid bildad kolsyra kan hindra uppkomsten av ett korrosionsskyddande skikt på metallytor. I USA är temperaturen i varmvattenberedarna under 65 °C. I regel svetsas apparatens olika delar ihop först efter emaljeringen. Plåten är varmvalsad och 2-3 mm tjock. På utsidan läggs endast ett tunnare emaljskikt. Om plåtens båda sidor beläggs med tjocka emaljskikt, riskerar man att få fiskfjällsavhopp p g a vätgasttrycket.

Plåten förbehandlas med blästring och betning.

Påläggningen av emaljslickern kan ske antingen för hand genom ihällning eller automatiskt med hjälp av vakuum. Man använder numera mest engångsemaljering, som endast kostar hälften så mycket som traditionell emaljering med en grund- och en täckemalj, där ju grunde-maljens uppgift var att binda mot såväl plåten som täckemaljen (hade låg ytspänning och förmåga att lösa upp bildad järnoxid).

Med de engångsemaljer, som nu utvecklats, anser man att en lämplig kompromiss har nåtts i emaljens egenskaper för att klara såväl bindningen mot plåten som korrosionsangreppen från det 65 °C varma vattnet.

Ännu en fördel anses vara att man med engångsemaljering kan lägga tunnare skikt, så att kritiska ställen i konstruktionen, såsom svetsfogar, kanter och hörn med små radier, får minskad tendens till avspjälkning.

Emalj till varmvattenberedare skall efter tre veckors kokning i vatten ej förlora mer i vikt än 3,5 g/m<sup>2</sup>.

## 7.2 Engelska synpunkter på emaljer för korrosiva miljöer

Den engelska firman Cannon Industries Ltd, som tillverkar emaljerade produkter, har genom sin svenska agent Chemteam lämnat prisuppgifter på emaljerade plattor och rör av mjukt stål, nämligen:

-- plattor 500 x 500 x 2 mm, emaljerade på ena sidan, 0,2 mm:  
pris: GBP 10:65/st

-- rör  $d_e = 42,2 \times 3,5$  mm; 2 m långa, emaljerade på utsidan, 0,2 mm  
pris: GBP 15:00/st.

Om en syrafast emalj från firma TI Vitreous Enamels Ltd, frita 6485/0, användes, så uppges denna vid kontakt med 25 %-ig kokande svavelsyra endast angripas under de första 12 timmarna, varefter ett effektivt skyddsskikt bildats med hög SiO<sub>2</sub>-halt.

Totala angreppet blir då  $5 \text{ g/m}^2 = 5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ . Med en emaljdensitet på 2,5 skulle detta ge ett angrepp av  $5 \times 10^{-4} / 2,5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 = 0,002 \text{ mm}$ . I en artikel om Cannons korrosionssäkra emaljerade produkter för kemiska processer [7:12], deras s k 7000-serie, omtalas att de är av typen borsilikatglas. P g a att emaljens värmeutvidgningskoefficient är lägre än stålets kommer emaljen att under nedsvälningen efter bränningen sättas under permanent tryckpåkning, vilket kraftigt ökar dess

hållfasthet, speciellt vid slag, men även vid termochockpåkänningar. (Emaljens tryckhållfasthet är ju väsentligt större än dess draghållfasthet).

Ett annat viktigt förhållande är att emaljen reagerar med stålytan så att en kraftig bindning uppstår mellan dessa båda material, nämligen av storleksordningen 90 MPa. Trots detta är emellertid emaljen ett relativt sprött material, om den utsättes för stötar. Likaså bör alltför kraftiga termochockpåkänningar undvikas såväl genom upphettning som avkylning.

Korrosionsegenskaper hos Cannon-emaljer av 7000-serien:

Emaljens höga  $\text{SiO}_2$ -halt gör den beständig mot alla syror utom fluorvätesyra. Den klarar härvid alla syrakoncentrationer upp till 130 °C. Över denna temperatur har syror av koncentrationen 10-30 % visat sig mest aggressiva, medan ännu högre koncentrationer ej påverkar emaljen nämnvärt förrän över 250 °C. Vid fosforsyra får dock koncentrationen ej överstiga 85 %. Vad fluorvätesyra beträffar tål emaljen endast lösningar som ligger under 0,002 %.

Cannon-emaljernas korrosionsbeständighet mot alkalier är något sämre. De klarar dock alla alkaliska lösningar upp till 60 °C och alkaliska lösningar med pH under 12 upp till 100 °C.

Beträffande motståndet mot rent vatten och vattenånga säger man att emaljens alkalijoner lakas ut och bildar en alkalisk lösning, som sedan angriper emaljen, om lösningen ej bortskaffas eller dess pH-värde sänks.

Slutligen ger man en lista över vilka ämnen, som denna emaljtyp anses tåla. Förutom de flesta organiska material upp till 175 °C, tål emaljen vattenlösningar av följande ämnen upp till angiven temperatur:

-- ättiksyra	175 °C
-- ammoniak	100 °C
-- kalciumhydroxid	100 °C
-- klorvatten	175 °C
-- järnklorid	175 °C
-- magnesiumsulfat	175 °C
-- salpetersyra	175 °C
-- kaliumbikarbonat	100 °C
-- natriumnitrat	175 °C
-- svavelsyra	175 °C

Cannon har även publicerat [7:11] en undersökning av hur egenskaperna hos en borsilikatemalj påverkas av dess sammansättning. Dessa resultat sammanfattas i följande tabell, som dock ej ger hela sammansättningen eller alla varianterna.

Täck- emaljens samman- sättn. vikts-%	RO = BaO + MgO RO <sub>2</sub> = TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> Rest = SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					Värme- utv.- koeff. 20-400° 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>	Termo- chock- mot- stånd	Korrosionsmotstånd	
	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	RO	RO <sub>2</sub>			% vikts- förlust i 20 %- ig HCl kokande:	angrepp i mm/år av 20 %- ig HCl kokande:
S	3,2	15,4	--	--	11,0	98	165	0,52	0,08
A2	3,2	15,4	3,0	-	11,0	104	140	0,34	-
A3	3,2	14,4	5,0	-	11,0	122	-	0,47	-
B3	2,2	11,4	5,0	-	11,0	92	-	-	-
B4	1,2	9,4	8,0	-	11,0	86	195	0,1	0,05
C2	3,2	15,4	--	3,0	11,0	94	-	-	-
D3	1,3	9,4	8,0	-	8,9	90	220	-	-
D5	1,3	9,3	8,0	-	10,0	94	220	-	0,06
Grund- Emalj						82	8		

Genom att byta ut SiO<sub>2</sub> mot K<sub>2</sub>O erhöj man en ökning av värme - utvidgningen, vilket medförde att termochocksäkerheten minskade p g a minskad förspänning hos emaljen. Någon samtidig försämring av motståndet mot syraangrepp kunde dock ej konstateras. Om man istället ökade K<sub>2</sub>O-halten på bekostnad av Li<sub>2</sub>O och Na<sub>2</sub>O, sjönk värmeutvidgningen och ökade termochocksäkerheten liksom syrabeständigheten.

Genom att använda en grundemalj med något lägre värmeutvidgning än täckemaljen anser man att spänningsfördelningen mellan stål, grund- och täckemalj blir gynnsammare ur hållfasthetssynpunkt. Grundemaljen får härigenom större tryckförspänning än täckemaljen.

Man har också utvecklat kristalliserade emaljer, s k glaskeramiska emaljer, (jämför kap 7.3.1 sid 38 och kap 10 sid 78 om glaskeramer) där framförallt faserna Li<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> och Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> finns som kristaller. Genom att variera sammansättningen hos emaljen samt bränntemperaturen kan man i viss mån välja egenskaper hos denna emaljtyp, som bildar

kristallerna vid den ordinarie täckemaljbränningen.

Man har sålunda kommit fram till en kristalliserad emalj, som har stor beständighet mot korrosion och termisk chock samtidigt som den har höga värden på nötningsbeständighet och slaghållfasthet.

Sammansättning:

Li <sub>2</sub> O	13,5 %
K <sub>2</sub> O	5,5 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 %
ZnO	6,5 %
RO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> )	4,2 %
SiO <sub>2</sub>	68,8 %

Värmeutvidgn.koeff.: 20-500 °C  $95 \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$

Termochockmotstånd: 220 °C

Korrosionsmotstånd,  
angrepp av 20 %-ig  
kokande HCl: 0,4 mm/år

(Jämför även [7:16])

Ytterligare ett utvecklingssteg, som Cannon arbetat med [7:12] är kompositemaljer, som består av flera skikt ovanpå varandra, t ex 4 st, som värmebehandlats flera gånger, t ex i 6 separata bränningar. Man kan med denna princip framställa emaljer, som har en glasig, mycket korrosionsbeständig och slät yta samt därunder ett mera utkristalliserat material, som ger kompositemaljen hög mekanisk och termisk hållfasthet, bland annat p g a låg värmeutvidgning stor tryckförspänning.

Även andra engelska korrosionsundersökningar med syrafasta emaljer i kontakt med svavelsyrakondens från rökgaser under daggpunkten, t ex 100 °C och 0,1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, har visat mycket små angrepp [7:27] och [7:29].

Enligt [7:27] är det viktigt att emaljen har låg porositet och ej är mekaniskt skadad på ytan, t ex genom slag.

## 7.3 Tyska synpunkter på emaljer för korrosiva miljöer

### 7.3.1 Bayer AG, Leverkusen, BRD

Enligt [7.4] kräver nu de västtyska myndigheterna att man vid förbränning av fossila bränslen reducerar emissionen av svavelsyra med mer än 90 % från den 1 juli 1988 i värmeverk på över 300 MW. De svaveldioxidhaltiga rökgaserna genomgår en huvudsakligen våt neutralisering med kalciumhydroxid eller natronlut, varvid bildas  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gips) respektive  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  samt en svavelfattig rengas vid 50 °C, som därefter upphettas till 80 °C innan den går ut i skorstenen.

Denna återuppvärmning avser att förhindra kondens i skorstenen och därmed ökad korrosion och den utförs i regel med regenerativa värmeväxlare, varvid en värmeväxling sker mellan den 130-260 °C varma svavelhaltiga rökgasen från kraftverkspannor och den i motström förda, kalla (50-60 °C) rengasen, som härvid värmes till 80-100 °C.

För denna värmeväxlartyp användes i BRD huvudsakligen emaljerat stål.

De emaljerade plåtarna har här olika starkt profilerade mönster för att öka kontaktytan. En knippa plåtar kan sålunda ha en sammanlagd yta på 30 000 m<sup>2</sup> i en sådan värmeväxlare. Emaljen pålägges i ett enda skikt på 0,10-0,30 mm och emaljytan måste efter bränningen vara jämn och porfri. Slaghållfastheten måste efter DIN 51155 och temperaturväxelsändigheten  $5 \times 450 \text{ }^\circ/20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vad syrabeständigheten beträffar hos den i undersökningen använda speciella Bayeremaljen, så har man en våt testmetod, trots att denna typ av värmeväxlare endast utsättes för gaser med SO<sub>2</sub>. Testmetoden följer DIN 51157 och använder 30 %-ig svavelsyra, kokande i 6 timmar och angreppet får ej vara större än 2 g/m<sup>2</sup>.

Den stora västtyska emaljfirman Bayer AG uppger att man för den här undersökta emaljtypen [7:4] (jämför också [7:24], [7:5], [7:6]), har visat att korrosionstidkurvan är linjär vid kontakt med svavelsyra, åtminstone i början av förloppet och man anger ett värde på 2,5 g/m<sup>2</sup> efter 6 timmar vid 30 %-ig kokande svavelsyra. ( $2,5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$  och  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ , d v s 0,001 mm:s angrepp vid densiteten 2,5.)

Hur långt fram i tid denna kurva sedan är rätlinjig framgår ej klart, men mätningar från andra håll visar att den ganska snart böjer av p g a skyddsskiktets bromsande effekt.

Då emaljens syrabeständighet starkt påverkas av dess sammansättning, måste man långtidstesta en ny emaljtyp under realistiska förhållanden för att säkerställa dess korrosionsegenskaper.



Man anser att syrabeständigheten förbättras framförallt av hög  $\text{SiO}_2$ -halt, men även av låg halt alkali ( $\text{Na}_2\text{O}$  och  $\text{K}_2\text{O}$ ), som ju lätt löses ut av syror. Emaljfrittorna bör därför innehålla så hög halt  $\text{SiO}_2$  som möjligt (De s k frittorna är försmälta glaser av olika sammansättning, som användes som halvfabrikat vid tillverkning av emaljer). Detta brukar ofta åstadkommas genom en kvartstillats vid emaljeringen (ända upp till 20 %). Denna kvarts löses sedan delvis upp i emaljen vid bränningen, t ex till 50 %, medan resten kvarstår oupplöst i kristalliserad form. I ett sådant fall medför en ökning av bränntemperaturen en ökad inlösning av kvartsen i emaljen (där den hamnar i glasdelen) med en ökning av emaljens syrabeständighet som följd.

Ett säkrare sätt att höja  $\text{SiO}_2$ -halten i emaljen är dock att tillsätta hela mängden redan vid den ursprungliga tillverkningen, d v s smältningen av frittorna.

Vid emaljering av värmeväxlare för svåra miljöer är det speciellt viktigt att skiktjockleken blir jämn, att hela plåtytan blir emaljerad, sålunda även kanter, hörn och hål, att ytan blir slät och jämn och att alla fel av typen porer, nålstick, avhopp m m kan undvikas. Förutom av alkalier, kan emaljens syrabeständighet försämrans av vissa andra tillsatser, t ex av fosfater, som därför måste undvikas.

Vid avstängning av sådana värmeväxlare som normalt endast möter  $\text{SO}_2$  i gasform, kan man få kondens och bildning av svavelsyra, vilket man måste undvika om den använda emaljtypen ej tål denna syra. Man har inom Bayer den uppfattningen att svavelsyrakoncentrationer mellan 5 och 60 % har nästan samma korrosionsangrepp på emaljer.

Vid syrafasta emaljer är  $\text{SiO}_2$ -halten i emaljglaset så hög att syraangreppet endast löser ut alkali från ett mycket tunt ytskikt som sedan p g a sin mycket höga  $\text{SiO}_2$ -halt bildar ett spärrskikt som stoppar vidare angrepp.

Bayer AG har lämnat en prisuppgift på sin syrafasta emalj nämligen DEM 5:40 per kg för följande frittorna:

Fritta	GS 1522: 40%
"-	PK 8535-10: 10%
"-	PK 8535-11: 50%
"-	Kvarts H226: 15%

Ett företag, som använder denna emalj i Sverige, dock ej till värmeväxlare, är Nibe-Verken i Markaryd.

### 7.3.2 Andra tyska uppgifter

Synpunkter på emaljer till varmvattenberedare lämnas i [7:7], [7:8], [7:9], [7:10], [7:21], [7:22] och [7:23].

Emaljen består huvudsakligen av ett silikatglas, som vid angrepp av en sur vätska förlorar framförallt  $\text{Na}_2\text{O}$  och  $\text{K}_2\text{O}$  [samt i viss mån  $\text{CaO}$  och  $\text{MgO}$  i ytan) varvid det uppstår ett tunt ytskikt, som stoppar vidare angrepp.

Vid angrepp av en alkalisk vätska däremot löses hela emaljen ut kontinuerligt, emedan nätverksbildarna ( $\text{SiO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  m fl) angräps och nätverket brytes ner, varvid även de andra emaljbeståndsdelarna går i lösning.

Emaljen är alltid mer eller mindre inhomogen. I glaset finns olika utkristalliserade beståndsdelar tillsammans med en viss mängd mer eller mindre ofullständigt upplösta korn från den ursprungliga emaljpulverblandningen, t ex av olika ingående emaljfritter, kvarts m m samt porer av olika storlek och form. Korrosionsbeständigheten kan följaktligen ökas hos emalj, om man lyckas göra den mera homogen med olika åtgärder såsom att undvika svårupplösta tillsatser i kvarnsatsen, t ex kvarts, och i stället arbeta med ett fåtal försmälta homogena fritter, som vid emaljbränningen löses i varandra.

Man ger följande exempel på industriemalj för varmvattenberedare för direkt-engångsemaljering:

	Direktemaljfritter	
	nr 1.	nr 2.
$\text{SiO}_2$	51,8 - 57,5 %	52,8 - 57,6 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	12,5 - 12,0 %	12,3 - 11,6 %
$\text{Na}_2\text{O}$	11,7 - 12,6 %	14,0 - 14,8 %
$\text{K}_2\text{O}$	0,25 - 0,18 %	0,11 - 0,08 %
$\text{CaO}$	3,48 - 4,14 %	3,35 - 3,91 %
$\text{MgO}$	0,48 - 0,79 %	0,41 - 0,67 %
$\text{TiO}_2$	2,86 - 2,39 %	3,75 - 3,07 %
$\text{ZrO}_2$	12,0 - 6,5 %	9,3 - 4,95 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,76 - 1,15 %	0,46 - 0,30 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,07 - 0,03 %	0,06 - 0,03 %
$\text{MnO}$	0,28 - 0,26 %	0,44 - 0,41 %
$\text{CoO}$	1,19 - 1,06 %	1,22 - 1,07 %
$\text{NiO}$	0,44 - 0,50 %	0,52 - 0,58 %
$\text{ZnO}$	1,12 - 0,92 %	1,09 - 0,88 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,11 - 0,05 %	0,16 - 0,07 %

	<u>Emalj 1.</u>	<u>Emalj 2.</u>
Fritta 1	50 %	50 %
Fritta 2	50 %	50 %
Lera	7 %	7 %
Kvarn-tillsats		
SiO <sub>2</sub>	10 %	20 %

Man anger slutligen följande korrosionsmätningar:

	Temp °C	Tid	Angrepp		
			Emalj 1 g/m <sup>2</sup>	Emalj 2 g/m <sup>2</sup>	Emalj 2 mm
Vatten	100	6 veckor	0,8	1,1	0,0004
Ånga	100	6 veckor	83	60	0,0240
Citronsyra 6 %-ig	100	24 h	0,9	1,0	0,0004
NaOH-lösn. 10 %-ig	80	24 h	6,9	8,5	0,0034

Ytterligare tyska synpunkter på emaljer till varmvattenberedare finns i [7:14]:

De tyska varmvattenberedarna är i regel hopsvetsade innan de emaljeras. Vattentemperaturen är ofta hög, upp till 90 °C. Tidigare var tvågångsemaljering förhärskande, men på senare år har direktgångsemaljering börjat tillämpas.

Emaljytans kvalitet skall klara fordringarna i DIN 4753, som bl a berör ytjämnhet, bindning metall-emalj, slaghållfasthet, termochocksäkerhet samt korrosionssäkerhet mot varmvatten samt mot saltsyra.

I [7:3] och [7:20] diskuteras egenskaperna hos korrosionssäkra emaljer för den kemiska industrin.

Ökad halt av SiO<sub>2</sub> och B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anses öka syrabeständigheten, medan en ökning av ZrO<sub>2</sub> ökar alkalibeständigheten.

Emaljens värmeutvidningskoefficient bör justeras in så att den resulterande tryckförspänningen ger tillräckligt termochockmotstånd.

Följande emaljegenskaper anses typiska:

-- densitet	2 500 kg/m <sup>3</sup>
-- tryckförspanning	80 Pa
-- slaghållfasthet	6 Nm
-- hårdhet HV 0,5	6,0 GPa
-- värmeutvidgn.koefficient, 20-400 °C	95-100 x 10 <sup>-7</sup> · K <sup>-1</sup>
-- termochockmotstånd, Δt	200 °C
-- <u>syrabeständighet</u>	tål alla koncentrationer mellan 180 °C och 300 °C beroende på syratyp, med undantag för HF och H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
-- angrepp av 20 %-ig kokande HCl	0,15 g/m <sup>2</sup> x dag
-- <u>alkalibeständighet</u>	tål alkaliska lösningar i alla koncentrationer upp till 50°C samt vid pH 11-12 upp till 100°C
-- angrepp av NaOH-lösning 80°C	2 g/m <sup>2</sup> x dag
-- angrepp av vatten	tål upp till 150°C
-- angrepp av vatten 100°C	0,1 g/m <sup>2</sup> x dag
-- användningstemperatur för den emaljerade apparaten	upp till 300°C.

De traditionella syrafasta emaljerna enligt ovan är glasiga med endast en obetydlig mängd kristalliserade faser. En förutsättning för att deras egenskaper skall kunna bibehållas är att de ej användes vid så hög temperatur att en kraftig utkristallisering sker. (Jämför också [7:20]).

Kristalliserade emaljer, s k glaskeramiska emaljer (Jämför kap. 10 sid. 78 om glaskeramer), förekommer också och kan även göras korrosionsbeständiga. Idén är här att man gör en extra värmebehandling efter den ordinarie emaljbränningen och gör denna vid en sådan, lägre temperatur, att emaljskiktets glas utkristalliserar stora mängder av en önskvärd fas,

som har speciella egenskaper, t ex låg värmeutvidgning, stor korrosions-säkerhet eller stor mekanisk hållfasthet p g a att kristallerna är så små. Man ger då emaljen speciella sammansättningar t ex inom systemen:

- $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  med kristallfasen  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$
- $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  med kristallfasen  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ .

För att t ex vinna i mekanisk hållfasthet måste man här pruta något på korrosionsegenskaperna och t ex få följande egenskaper hos den kristalliserade emaljen:

- tryckförspanning 100 Pa
- slaghållfasthet 10 Nm
- hårdhet HV 0,5 6,2 GPa
- värmeutvidgn.koefficient 20-400 °C  $90-95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
- termochockmotstånd över 200 °C
- syrabeständighet  
   . angrepp av 20 %-ig kokande HCl 0,3 g/m<sup>2</sup> x dag
- alkalibeständighet  
   . angrepp av NaOH-lösning 80 °C 3 g/m<sup>2</sup> x dag.

#### 7.4 Holländska synpunkter på emaljer för korrosiva miljöer

En av de största emalj tillverkarna, Ferro, Rotterdam, Holland, tillverkar en speciell emaljt看, som användes för emaljering av stålplåt till värmeväxlare, t ex vid Atag i Holland och Bertrams i BRD.

Denna emalj består av de båda frittorna 3340 och 3341 och har följande egenskaper:

- vidhäftning enligt DEZ Merkblatt MB-F 6.2
- angrepp av 30 %-ig kokande  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 6 h: 0,24 g/m<sup>2</sup>
- syrabeständighet enligt DIN ISO 2722: klass AA
- kokningsprov i vatten enligt DIN ISO 2744, 48 h: 2 g/m<sup>2</sup>
- termochockbeständighet: 450 °C.

## 7.5 Tjeckiska synpunkter på emaljer för korrosiva miljöer

För att skydda skorstenar mot svavelsyrainnehålliga kondens från rökgaser använder man i Tjeckoslovakien emaljerade stålrör. [7:19].

De beskrivna rören har en maximal längd på 6 m och en diameter på 500-1050 mm. Stålet innehåller maximalt 0,12 % kol för att vätefel, fiskfjällsavhopp, skall kunna undvikas vid den tillämpade direktemaljeringen. Rören emaljeras på båda sidor. Man anser det bli viktigt att eventuella svetsfogar är av god kvalitet.

Den använda emaljen har en god syrabeständighet. Sålunda löser kokande, 15 %-ig svavelsyra endast ut 4 g/m<sup>2</sup> på 6 timmar.

[7:28] diskuterar emaljerade mufflar för avgaser.

## 7.6 Svenska synpunkter på emaljer för korrosiva miljöer

IVF gjorde 1977 en utredning om emaljering [7:25], som bl a innehåller ekonomiska beräkningar.

Såvitt hittills framkommit tillverkas inga värmeväxlare inom landet med ytor av emalj. Däremot tillverkas eller användes produkter för andra ändamål, där emaljytor blir utsatta för korrosiva ämnen, t ex varmvattenberedare, spisar, tvättmaskiner, badkar m m.

De inhemska tillverkarna av dessa produkter köper då emaljen utifrån, huvudsakligen från de tre stora leverantörerna:

- Bayer, BRD
- Ferro, Holland
- Escol, England.

### 7.6.1 Emaljerande företag

Ett antal företag inom landet utför emaljering och en del av dessa mottar också uppdrag om legoemaljeringar:

1. Gustavsberg VVS AB, Gustavsberg
2. Nibe-Verken, Markaryd
3. Sydemalj, Ronneby
4. Ifö Sanitär, Mörrum
5. Elektrolux, Motala
6. Enertech Industri, Norrahammar
7. CTC, Ljungby
8. Trebema, Kalmar.

Vid en förfrågan till Gustavsberg har man lämnat följande prisuppgifter på emaljering på lego:

600 kr/m<sup>2</sup> för stålemaljering och 450-500 kr/m<sup>2</sup> för aluminiumemaljering. Detta gäller för plana plåtar.

### 7.7 Emaljernas värmeledning

Då emaljerna, liksom glas, har ett relativt litet värmeledningstal,  $\cong 1 \text{ W/m} \times \text{K}$ , i jämförelse med  $\cong 50$  för kolstål och  $\cong 15$  för rostfritt stål, är det viktigt att man begränsar emaljskiktets tjocklek, så att värmeväxlarens totala värmeomgångstal ej minskas nämnvärt.

Detta har främst betydelse om det ena eller båda kontaktmedierna är en vätska, d v s har en hög värmeövergångskoefficient, t ex  $1000 \text{ W/m}^2 \times \text{K}$ . Vid värmeväxling mellan t ex rökgaser och förbränningsluft med värmeövergångskoefficienter på t ex  $60 \text{ W/m}^2 \times \text{K}$  har däremot den värmeöverförande väggens och emaljens värmeledningstal ingen avgörande betydelse för den totala värmeöverföringen.

Av följande tabell framgår att man vid 0,15 mm:s tjockt emaljskikt ej får någon nämnvärd sänkning av värmeomgångskoefficienten vid gas/gas eller vätska/gas och en sänkning på 10 % vid vätska/vätska:

Vägg-material	Tjocklek i m.	Värme- ledn- tal W/m <sup>2</sup> ·K	Termiskt motstånd; m <sup>2</sup> · K/W					Värme- genomgångs- koefficient W/m <sup>2</sup> · K			
			Gas/Vägg	Vätska/Vägg	Vägg/Luft	Vägg/Vätska	Vägg/Metall		Vägg/Skikt	Summa	
Kolstål	1	50	1/60	1/60	1/60	0,001/50	0,0000	0,0334	29,9		
Emalj	0,15	1	0,0167		0,0167						
Kolstål + Emalj	1,15	1/60	0,0167	1/60	0,0167	0,001/50	0,0000	0,00015/1	0,0002	0,0336	29,8
Kolstål	1	50		1/1000	1/60	0,001/50	0,0000			0,0177	56,5
Emalj	0,15	1		0,0010	0,0167						
Kolstål + Emalj	1,15			1/1000	1/60	0,001/50	0,0000	0,00015/1	0,0002	0,0179	55,9
Kolstål	1	50		1/1000	1/60	0,001/50	0,0000			0,0020	500
Emalj	0,15	1		0,0010							
Kolstål + Emalj	1,15			1/1000	1/60	0,001/50	0,0000	0,00015/1	0,0002	0,0022	455



## 7.8 Slutsatser

Emaljerade värmeväxlare av olika typer användes i svåra miljöer i USA, Tyskland, England m fl länder för återvinning eller utvinning av värme i olika situationer, framförallt inom temperaturområdet under 300 °C.

Emaljen kommer här i kontakt med olika korrosiva ämnen, framförallt av sur karaktär, såsom svavelföreningar,  $SO_x$ - $H_2$   $SO_4$  och kväveföreningar  $NO_x$ - $HNO_3$  m m. I många fall är de korrosiva ämnena i vätskeform, t ex kondens från rökgaser vid eldning med svavelhaltiga bränslen.

Sålunda använder man i USA rekuperativa emaljerade plattvärmeväxlare för värmning av luft eller vatten med hjälp av utkondensering av sura rökgaser vid temperaturer från 150 °C och neråt, t ex i värmecentraler för bostadsuppvärmning.

En annan värmeväxlartyp vid sådan utkondensering är regenerativa luftförvärmare, s k Ljungströmsförvärmare. Emaljytorna tål syran samt erosionen från askan och är lätta att rengöra.

I Tyskland använder man emaljerade plattvärmeväxlare för återvärmning av den renade gasen från 50-60 °C till 80-100 °C, innan den går ut i skorstenen, med hjälp av den 130-260 °C varma svaveldioxidhaltiga rökgasen.

De nuvarande emaljerna med hög halt kiselsyra tål alla syror vid alla koncentrationer upp till 130 °C, utom fluorvätesyra, liksom alla typer alkaliska lösningar av alla koncentrationer upp till 60 °C och alla alkaliska lösningar med pH under 12 upp till 100 °C. Vidare tål dessa de flesta saltlösningar, utom fluorider, upp till 175 °C, liksom de flesta organiska ämnen och många syror.

Genom att variera emaljens totala sammansättning, påläggning och värmebehandling kan man tillverka emaljskikt med olika struktur och därmed ge dem olika önskade egenskaper.

Sålunda kan man bygga upp emaljbeläggningen av ett enda skikt eller av ett antal olika skikt ovanpå varandra med olika struktur (komposit). Varje skikt kan sedan bestå av en glasig och en eller flera kristalliserade faser (glaskeramikemalj om de kristalliserade faserna dominerar).

De egenskaper, som man kan påverka på detta sätt, är:

- värmeutvidgningen, som sedan bestämmer tryckförspanningen och därmed den mekaniska och termiska hållfastheten, t ex slaghållfastheten, nötningshållfastheten och termochockbeständigheten
- korrosionsbeständigheten mot främst syror, alkalier och vatten.

Då den emaljerade värmväxlarkonstruktionen består av rör eller plattor av kolstål, på vars ytor man smält fast ett tunt emaljskikt, kan i stort sett relativt billiga och etablerade tillverkningsmetoder användas, vilket är en fördel för kostnaderna.

En annan fördel är att man genom att anpassa emaljens uppbyggnad i viss mån kan skräddarsy den för ett visst speciellt ändamål, t ex en speciell korrosiv miljö eller mekanisk påfrestning.

Emaljerna tycks här ha stora utvecklingsmöjligheter.

Emaljerna förenar god korrosionssäkerhet vid måttliga temperaturer med stor hårdhet och nötningshållfasthet samt släta ytor, som ej smutsas ner så lätt och är lätta att rengöra.

## 7.9 Referenser

- [7:1] = A. J. Hayes: "Industrial Heat Exchangers", conf. proc. 1985. Am Soc. Metals: sid 381-4: Cullen Hackler: "Porcelain enameled flat plate heat exchangers - Engineering and application"
- [7:2] = O Schaus: "Study of materials to resist corrosion in condensing gasfired equipment" in Vol II: Proceedings of symposium on condensing heat exchangers, Atlanta, Georgia, March 3-4, 1982.
- [7:3] = A. Mozhaeva: "Study of the chemical stability of enamel coatings". Chem. Petrol Eng. 9-10, 690 (1969)
- [7:4] = W. Podesta, Bayer AG, Leverkusen, BRD: "Korrosionsbeständige Emaillierungen für regenerative Wärmetauscher": Mitteilungen des Vereins Deutscher Emailfachleute 35 (1987) [10], 129-140.
- [7:5] = R. Lorentz: Mitt. Verein Deut. Emailfachl 31 (1983), 161
- [7:6] = W. Joseph: Mitt. Verein Deut. Emailfachl 26 (1978), 195
- [7:7] = H. Hennieke: "Chemischer Angriff auf Emaillierungen in Warmwasserboilern", Sprechsaal 118, No 7 (1985), 612-620.
- [7:8] = Hennieke: "Physical surface changes of hot watertank enamel by chemical attack " I-III. Mitt. Verein. Deutsch. Emailfachleute. I. 1984, 32 [11], 149-151.
- [7:9] = II. 1984, 32 [12], 165-177
- [7:10] = III. 1985, 33 [1], 1-6
- [7:11] = Partridge: "Improved enamels for chemical plant": Vitreous Enammeler 1983, 34 [2], 29-45
- [7:12] = R. Robertson: "Some properties of borosilicate glass-steel composites used on chemical plant". Vitreous Enameller 1984, 35 [2], 40-48

- [7:13] = Behrenbeck: "Glassy and crystalline vitreous enamel for the chemical industry as material against corrosion and abrasion". Vitreous Enameller 1985, 36 [2], 43-49
- [7:14] = Weisenhaus: "Enameling of hot water tanks": Vitreous Enameller 1986, 37 [1], 1-7, 26.
- [7:15] = Updike: "Residential heating systems - design consideration for coating of residential heat exchangers". Ceram. Eng. Sci. Proc. 1986, 7 [5-6], 700-701.
- [7:16] = Faust: "Glass-ceramic enamels for high-temp. applications". Ceram. Eng. Sci. Pro. 1986, 7 [5-6], 702-709.
- [7:17] = Biller: " Porcelain enamel powders for pyrolytic oven and acid-resistant applications- variations and limitations". Cer. Eng. Sci. Proc. 1986, 7 [5-6], 663-667.
- [7:18] = McCloskey: "Porcelain enamel vs competitive materials - a comparison for laundry appliance use". Ceram. Eng. Sci. Proc. 1986, 7 [5-6], 696-699.
- [7:19] = Bouse: "New enamel types for protecting steel against low-temp. corrosion by S in exhaust gases" Silikattechik 1983, 34 [11], 336
- [7:20] = W. Henniecke: Über Beziehungen zwischen Gefüg und einige Eigenschaften von Apparateemails". Mitt. Verein. Deutsch. Emailfachleute: 23 [1975], 44ff, 47ff, 92ff, 137ff.
- [7:21] = A. Nowak: " Vergleichende Untersuchungen über di Bestimmung des chemischen Oberflächen - angriffs von Emails". Mitt. Verein. Deutsch. Emailfachleute: 18 (1970), 30-35.
- [7:22] = H. Scholze: "Glas-Natur-Struktur und Eigenschaften". Verlag Springer, Berlin 1977.
- [7:23] = A. Dietzel: "Emaillierung". Springer Verlag, Berlin 1981, sid 61, 73.
- [7:24] = W. Stegmaier: "Email und Emailieren". Handbuch der Keramik 1979. Verlag Schmidt, BRD.

- [7:25] = IVF-Resultat 77627 (sep. 1977). "Emaljering-alternativ ytbehandlingsmetod"
- [7:26] = Advances in Ceramics Vol 18 (1986). Eppler: "Glazes and enamels", sid 65-78
- [7:27] = C. Morris: "A review of factors influencing acid dewpoint corrosion in fossil fuel fired steam generating plant": UK National Conference 1981.
- [7:28] = Nalepa: "Protective ceramic coatings for exhaust flues in combustion engines". Szklo Ceram 1985, 36 [1], 22-24.
- [7:29] = W. M. Cox: "An examination of vitreous enamelled coatings for service in acid dewpoint environments". April 22, 1983. Part of the CAPSUS/UMIST-investigation in GB.

## 8. VÄRMEVÄXLARE MED TERMISKT SPRUTADE SKIKT

### 8.1 Termiska sprutmetoder

Ett sätt att klara korrosionen hos värmeväxlarens kontaktytor vid svåra, korrosiva miljöer och vid högre temperaturer är att förse de billiga, värmeledande metallytorna av kolstål med ett tunt, termiskt sprutat, korrosionssäkrare ytskikt, t ex av tjockleken 0,10-0,15 mm. Värmeväxlaren kan då vara av en traditionell konstruktion, vilket är förmånligt, bl a ur kostnadssynpunkt.

För att pålägga sådana tunna korrosionsskyddande skikt finns ett antal olika termiska sprutmetoder att välja mellan, som alla möjliggör olika skikt tjocklekar av ett stort antal olika material: metaller, oxider, karbider, nitrider och plaster eller blandningar mellan dessa.

Förutom förbättring av de rena korrosionsegenskaperna kan avsikten med påläggning av termiskt sprutade (TS-) skikt vara att förbättra sådana egenskaper som motståndet mot nötning och slitage eller att fungera som skydd mot överhettning eller oxidation. Även dessa faktorer är aktuella i vissa typer av värmeväxlare.

Vid all termisk sprutning matas tillsatsmaterialet i pulver- eller trådform genom en pistol, vars värmekälla: gaslåga, ljusbåge eller plasma, smälter materialet och slungar de smälta dropparna med hög hastighet mot det objekt, som skall beläggas, d v s plåten. Materialet stelnar snabbt och bindes härvid mot ytan av plåten, som då blir uppvärmd till max 250 °C. Denna temperatur är så låg, att plåtkonstruktionen i regel ej riskerar att bli deformerad.

#### 8.1.1 Flamsprutning

På pistolen finns en pulverbehållare, vars ventil öppnas, varvid pulvret suges ner i en central kanal och transporteras med en bärgas fram till munstyckets centrum. Flamman smälter pulver-partiklarna och transporterar dessa mot plåten.

Partikelhastigheten = 35 -- 150 m/s.

Temperaturen i värmekällan = 3'000 °C.

Man kan också flamspruta tråd, som då passerar brännarmunstycket, varvid smälta bildas, som finfördelas av en omkringslutande tryckluftström, som sedan slungar partiklarna mot plåten. Partikelhastigheten kan här bli 180 m/s. Det finns också en ny metod, s k höghastighetsflamma (JET-KOTE), som ger partikelhastigheter på 550-800 m/s.

### 8.1.2 Ljusbågssprutning

Två trådar matas genom skilda kontaktmunstycken, varefter trådarna möts och en ljusbåge bildas, som långsamt smälter dem. I sprutans centrum löper en kanal, där luft under högt tryck träffar smältan. Luftströmmen finfördelar smältan och slungar härvid partiklarna mot plåten.

Partikelhastigheten = 120 - 150 m/s.

Temperaturen i värmekällan = 5'500 °C.

### 8.1.3 Plasmasprutning

Pistolen består av ett vattenkyld kopparmunstycke som anod och en likaså vattenkyld katod. En plasmagas, t ex Ar, He, N<sub>2</sub>/He, Ar/H<sub>2</sub> eller Ar/He, matas förbi ljusbågen, varvid gasen joniseras och en plasmastråle bildas. Den kraftiga värmeutveckling och expansion, som då sker, smälter det med en bärgas insprutade pulvret och transporterar de smälta dropparna med stor hastighet mot plåten.

Partikelhastigheten = (vid 40 kW) 120 - 300 m/s  
(vid 40-80 kW) 300 - 600 m/s.

Temperaturen i värmekällan = 10'000-25'000 °C.

En nyare variant av metoden är vakuumplasmasprutning.

Vid samtliga sprutmetoder måste plåten först rengöras genom avfettning och blästring.

Sprututrustningarna är ofta automatiserade med datastyrda robotar.

(Jämför [8:2], [8:14], [8:18], och [8:23]).

## 8.2 Tillsatsmaterial

Ett stort antal olika produkter finns på marknaden avsedda för termisk sprutning av tunna skikt på metalliska underlag, där skikten består av oxider, som kan motstå olika typer korrosiva miljöer i vätske- eller gasform vid olika temperaturer.

Många av dessa skikt består av enbart oxider, främst Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (stabiliserad med Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO eller CaO), SiO<sub>2</sub> eller TiO<sub>2</sub> med en eller flera oxider närvarande samtidigt.

I vissa fall gör man tillsatser av metaller, såsom Al, Cr, Ni, Si, (B) till oxiden.

Andra skikt består av olika metallegeringar, som på sin yta bildat ett tunt skyddsskikt av en oxid, främst  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  och  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eller ibland  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . I vissa fall användes under det oxidiska skiktet ett metalliskt s k bindskikt, som har till uppgift att förbättra bindningen mot underlaget, d v s plåten, och på så vis öka förbandets bindhållfasthet. För att vidhäftningen mot underlaget skall vara tillfredsställande, anser man att bindhållfastheten hos skiktet bör vara minst 40 MPa.

Förutom tillfredsställande bindning mot underlaget, måste TS-skiktet också ha tillräcklig hållfasthet självt, d v s en sådan sammanhållning, att det ej skadas i den använda situationen (nötning, slitage etc). (Jämför [8:6], [8:13], [8:23:1], och [8:24])

### 8.3 TS-skiktens värmeledning

Då de termiskt sprutade skikten (TS-skikten) av oxidtyp liksom glas och emalj har ett relativt litet värmeledningstal,  $1 \text{ W/m} \times \text{K}$  i jämförelse med 50 för kolstål och 15 för rostfritt stål, är det viktigt att man begränsar TS-skiktets tjocklek så att värmeväxlarens totala värmegenomgångstal ej minskas nämnvärt. Detta har främst betydelse om det ena eller båda kontaktmedierna är en vätska, d v s har en hög värmeövergångskoefficient, t ex  $1000 \text{ W/m}^2 \times \text{K}$ . Vid värmeväxling mellan t ex rökgaser och förbränningsluft med värmeövergångskoefficienter på t ex  $60 \text{ W/m}^2 \times \text{K}$  har däremot den värmeöverförande väggens och TS-skiktets värmeledningstal ingen avgörande betydelse för den totala värmeöverföringen.

Precis som vid emaljskikt, se tabellen på sid 42, får man vid påläggning av ett 0,15 mm:s tjockt TS-skikt på stålplåten ej får någon nämnvärd sänkning av värmegenomgångskoefficienten vid gas/gas eller vätska/gas och en sänkning på 10 % vid vätska/vätska.

Vid användning av metalliska TS-skikt, med väsentligt större värmeledningstal än  $1 \text{ W/m} \times \text{K}$ , påverkas värmegenomgångskoefficienten ännu mindre.

Å andra sidan får man en kraftigare sänkning av värmegenomgångskoefficienten, om man använder TS-skikt av plaster, vars värmeledningstal ju ligger på en mycket lägre nivå:  $0,1 \text{ W/m} \times \text{K}$ . Vid vätska/gas får man en sänkning av 10 % och vid vätska/vätska 60 %.



## 8.4 Skiktens struktur

När de smälta partiklarna av tillsatsmaterialet med hög hastighet träffar plåtens yta, stelnar de mycket snabbt. Avkylingshastigheten ligger på  $10^6$ - $10^7$  °C/s och stelningstiden på  $10 \mu$  s vid plasmametoden. [8:19]

Skiktet får en laminär struktur, då de smälta, sfäriska dropparna plattas ut, när de träffar plåten. Det snabba stelningstiden gör dels att porer lätt bildas mellan partiklarna, då vätskeflytning ej sker, dels att det i många fall bildas metastabila faser. Dessutom medför det att skiktet blir finkornigt.

Det är givetvis viktigt att de enskilda partiklarna bindes till varandra och att det bundna aggregatet sitter tillräckligt fast mot underlaget.

Övergången från de äldre ljusbågs- och flamsprutmetoderna till plasma-sprutmetoden har kraftigt förbättrat kvaliteten hos många skikttyper, beroende på dels den högre temperaturen, 10-25000 °C, hos tillsatsmaterialet och dels den högre hastigheten, 600 m/s. En fördel är också att uppvärmningen av substratet blir mindre. Detta möjliggör också större matningar av materialet.

Skiktets kvalitet kan också ytterligare förbättras genom att man inför en inert skyddsgas eller vakuüm.

För att skiktet skall få en tillräcklig mekanisk bindning mot substratet, fordras att man genom en effektiv blästring rengjort och ruggat upp ytan. I vissa fall är detta ej tillräckligt utan man måste dessutom lägga på ett extra, metalliskt bindskikt mellan substratet och ytskiktet.

Spänningar kan uppstå i skiktet, dels p g a skillnad i värmeutvidningskoefficient mellan skikt och substrat och dels p g a skillnader i stelningshastighet mellan nedre och övre delar av skiktet.

### 8.4.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-skikt

Vid plasmasprutning av ren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhålles de metastabila faserna kubisk gamma- och spinellliknande delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ibland bildas också eta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samt något alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> p g a ofullständig utsmältning.

Enligt [8:15] skall det vid sprutning av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildas enbart gammafasen. Om man upptäcker en del alfa-fas i skiktet, beror detta på rester av osmälta droppar p g a för låg temperatur (effekt) eller för stor kornstorlek.

Skiktet av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + vissa mängder TiO<sub>2</sub> består enligt [8:20] och [8:21] av metastabila gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samt beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub>. (Jämför [8:15:2])

### 8.4.2 Whiskerstillsats

[8:10] har studerat plasmasprutade skikt av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  som förstärkts med 1,5-5,0 % whiskers av  $\text{Si}_3\text{N}_4$  respektive  $\text{SiC}$  ( $0,2-0,5 \mu\text{m} \times 50-300 \mu\text{m}$  respektive  $0,05-0,20 \mu\text{m} \times 10-44 \mu\text{m}$ ) och konstaterat en avsevärd ökning av såväl adhesionen som slagsegheten och termochocksäkerheten.

### 8.4.3 $\text{ZrO}_2$ -skikt

För att  $\text{ZrO}_2$ -skikt skall kunna användas vid högre temperatur, måste materialet vara stabiliserat, d v s vara tillsatt med antingen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  eller  $\text{MgO}$ , vilket förhindrar en oönskad fasomvandling med åtföljande volym-sändring och därmed sprickbildning.

Ren  $\text{ZrO}_2$  är monoklin vid  $20^\circ\text{C}$  och tetragonal över  $1100^\circ\text{C}$ . Genom tillsats av lämpliga mängder  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  eller  $\text{MgO}$  bildas istället kubisk form, som är stabil. Man kan också göra en partiell stabilisering till tetragonal fas.

[8:3] har i skikt av  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabiliserad  $\text{ZrO}_2$  konstaterat huvudsakligen tetragonal fas och vid  $\text{CaO}$ -stabiliserad  $\text{ZrO}_2$  kubisk fas.

Även [8:4] har i skikt av delvis stabiliserad  $\text{ZrO}_2$  (med 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) uppmätt mest tetragonal fas, 84 %, samt 7 % kubisk och 9 % monoklin fas. Vid värmebehandling  $827^\circ$  ökade andelen kubisk fas samtidigt som värmeledningstalet sjönk, eftersom det är lägre för kubisk än för tetragonal fas.

Man uppger vidare att värmeledningstalet för TS-skikt av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respektive  $\text{ZrO}_2$  är lägre än för motsvarande sintrade material, beroende främst på deras lamellstruktur. Även E-modulen för TS-skikten är lägre än för de sintrade materialen.

$\text{ZrO}_2$ -skikt är mjukare än  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skikt och har lägre värmeledningstal. (Jämför [8:2], [8:15:1], och [8:16]).

Enligt [8:15] är skikt av  $\text{ZrO}_2 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$  respektive  $\text{ZrO}_2 + (5-10)\% \text{CaO}$  efter värmebehandling vid  $1300^\circ$  kubiska.

Enligt [8:11] som undersökt plasmasprutade,  $0,05-0,20 \text{ mm}$  tjocka, termiska barriärskikt av  $\text{ZrO}_2$  med olika stabiliseringsmedel ger varianten med 20 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bättre resultat vid termisk cykling än 24 %  $\text{MgO}$  respektive 30 %  $\text{CaO}$ .

[8:8] har också undersökt dessa tre system och funnit varianten  $\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$  vara bäst beträffande termisk utmattnings och partikelerosion, beroende på lägre porositet.

#### 8.4.4 Oxidiska ytskikt på metaller

Enligt [8:15:3] bildas vid  $< 1000$  °C ett tätt och segt skyddsskikt på ytan av termiskt sprutade skikt av  $\text{Co} + 29\% \text{Cr} + 6\% \text{Al} + 1\% \text{Y}$ .

Enligt [8:23:5] kan vid värmebehandling vid  $1000$  ° av ett toppskikt av  $\text{ZrO}_2 + 20\% \text{Y}_2\text{O}_3$  och ett underliggande skikt av  $\text{Ni-Cr-Al-Y}$  bildas ett tätt skyddsskikt av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mellan de båda ursprungliga skikten.

Enligt [8:23:2] och [8:1] bildas på ytan av plasmasprutade skikt av  $(\text{Fe} + 22\% \text{Cr} + 6\% \text{Al})$  ett skyddsskikt av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  med stråk av  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### 8.4.5 Snabbkylda metaller med amorf struktur

På grund av den extremt snabba avkylningen får man i vissa av de plasmasprutade skikten en amorf, glasig struktur hos vissa legeringar. Detta är t ex fallet med materialet Metco 700 som består av  $\text{Ni-Cr-Mo-W-B-C}$ .

#### 8.5 Porositet

En viktig egenskap hos skikten, speciellt för deras korrosionsmotstånd, är porositeten. Den ur korrosionssynpunkt farligaste typen av porositet är den genomgående, medan den sk slutna porositeten ej på samma sätt kan öka genomträngligheten för den korrosiva vätskan eller gasen.

Det är följaktligen av stor betydelse att studera porbildningen och försöka optimera material och sprutmetod för att få ner porositeten på så låg nivå som möjligt. Ett tillräckligt tätt skikt hindrar ju det korrosiva mediet att tränga in i och igenom skiktet och angripa substratet. Samtidigt förbättras såväl värmeledningsförmågan som de mekaniska egenskaperna.

En genomgång av de olika litteraturkällorna har givit följande synpunkter på vilka olika möjligheter det finns att minska porositeten hos ett plasmasprutat skikt:

1. Högre temperatur vid sprutningen, dvs högre effekt och kortare sprutavstånd.
2. Förvärmning av substratet.
3. Värmebehandling efteråt, t ex till  $1000$  °C.
4. Laserbehandling efteråt av skiktet kan ge ett tunt men tätt skyddsskal.

5. Skyddsgasatmosfär eller vakuum (lågtryckskammare) ger mindre mängd instängd gas.
6. Finkornigare pulver.
7. Skiktjockleken.
8. Efterbehandling med HIP (högisostatisk pressning).
9. Tillsats av ämnen, som ger en exoterm reaktion och därmed temperaturhöjning, t ex  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  eller  $\text{BSi} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ .
10. En mera lättsmält keramisk sammansättning med bredare sintringsintervall, t ex tillsats av  $\text{TiO}_2$  eller  $\text{SiO}_2$  till  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eller en mer eller mindre glasig sammansättning.
11. Impregnering, s k tätning, av skiktet efteråt med antingen
  - a) en plast såsom fenol-harts (tål 205 °C), epoxi (tvåkomponent), polyimid, PVC, teflon eller
  - b) ett oorganiskt material såsom silikon eller vattenglas  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  vilka tål högre temperaturer. Efter värmebehandling kvarstår då  $\text{SiO}_2$  i porerna eller
  - c) en nitratlösning av Al, Y eller Zr, som vid värmebehandling övergår i oxider.

Vid påläggning av dessa tätningsmaterial försvinner de in i skiktet utan att lämna någon synbar hinna kvar på ytan. Den värmeisolerande effekten blir därför försumbar.

Härdplasterna (fenol-harts, epoxi) tål i regel organiska lösningsmedel till skillnad från termoplasterna (PE, PVC, PA). Teflon är dock mycket kemikaliebeständig.

Det är uppenbart att utvecklingen går mot att utnyttja flera av ovanstående möjligheter att minska porositeten än vad man hittills har gjort. Detta skulle ge TS-skikt av många flera olika sammansättningar så låg porositet att de blir intressanta för användning i korrosionssammanhang, t ex i värmväxlare.

De material och metoder, som för närvarande finns på marknaden, ger mycket olika skiktporositet. Det finns sålunda t ex ganska täta skikt av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respektive  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (med 1,5-3 respektive 0,5-1 %:s porositet före tätning genom impregnering), medan andra material och metoder kan ge porositeter på t ex 5-9 % [8:15]. Storleken hos porerna i ett  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skikt har uppmätts till 0,04-0,20  $\mu$  m.

## 8.6 Korrosionsegenskaper

Nedan följer ett antal allmänna synpunkter på TS-skikt av korrosionsintresse:

Enligt [8:14] är de vanligaste keramiska TS-materialen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  och  $\text{ZrO}_2$ . Flamsprutning är billigare än plasmaspjutning, men ger i regel något större porositet.

### 8.6.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skikt

$\text{Al}_2\text{O}_3$  är billig och lättsprutad och skiktet blir hårt och slitstarkt och har, av oxidkeramerna, den bästa tåligheten mot erosion.

Genom att blanda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  med  $\text{TiO}_2$  får man ett tätare skikt och en slätare yta, men en något lägre hårdhet.

### 8.6.2 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -skikt

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  är den oxidkeram, som har bäst hårdighet mot abrasivt slitage, men den anses vara svårare att spruta än  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Varken  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eller  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -skikt bör användas över  $500^\circ\text{C}$  p g a risken för fasomvandling, som försämrar egenskaperna.

Vid termisk sprutning av ovanstående oxider i skiktjocklekar på 0,2-0,6 mm får man i regel en viss porositet (1-15 %). Skiktens vidhäftning ligger inom 20-70 MPa och grundmaterialets temperatur bör ligga under  $170^\circ\text{C}$  vid påläggningen.

Ett sätt att avlägsna skiktets restporositet är att impregnera det med flytande fenolharts, vilket dock kan leda till att skiktets temperaturtålig-  
het sjunker.

Ett annat sätt är att värmebehandla ytan med laser, vilket uppges kunna åstadkomma helt porfria skikt.

Tillsatser av  $\text{TiO}_2$  till  $\text{Al}_2\text{O}_3$  har enligt [8:20] och [8:21] visat sig ge en sänkning av porositeten. En efterföljande värmebehandling sänkte porositeten ytterligare.

(Se vidare under punkt 8.5 ovan - Porositet.)

### 8.6.3 Korrosionsmätningar

1. [8:25] har uppmätt korrosionsbeständigheten hos ett antal plasmасprutade skikt i olika kemikalier i vattenlösning vid temperaturer under 100 °C:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Metco 105), tätad med plast

Tål: NH<sub>4</sub>Cl; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; HAc; [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>; HCl utsp.; HNO<sub>3</sub>; NaHSO<sub>4</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %-ig; KCl; KOH; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; NaCl; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10-95) %-ig; saltvatten; (våt SO<sub>2</sub>)

Tål

inte: HF samt NH<sub>3</sub> och (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>, när skikten i de sista fallen endast tätats med vax.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Metco 106), tätad med plast

Tål: NH<sub>3</sub>; NH<sub>4</sub>Cl; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; HAc; (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; HCl utsp.; HNO<sub>3</sub>; NaHSO<sub>4</sub>; H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> 85 %-ig; KCl; KOH; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>; NaCl; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10-95 %-ig); saltvatten; (våt SO<sub>2</sub>)

Tål

inte: HF

ZrO<sub>2</sub> (Metco 143), tätad med plast

Tål: NH<sub>4</sub>Cl; HAc; HCl utsp.; KCl; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; NaCl; saltvatten; (våt SO<sub>2</sub>)

Tål

inte: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; NH<sub>3</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>; HF; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>; HNO<sub>3</sub>; NaHSO<sub>4</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; KOH; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 %-ig

#### Kommentarer

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- och Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-skikten tål tydligen alla kemikalier utom HF, medan ZrO<sub>2</sub>-skiktet är mera känsligt och ej tål varken starkare syror eller alkalier eller vissa saltlösningar.

Dessa resultat sammanhänger givetvis starkt med respektive skikts porositet (se ovan under avdelning porositet om olika metoder att minska denna) samt med vilken tätningsmetod som använts (oorganiska tätningsmetoder kan vara mera effektiva än ovan använda plastmetoder).

2. [8:23:6] har utfört korrosionsförsök med olika plasmасprutade skikt efter tätning på olika sätt. Skikten visade sig kunna motstå följande syror utan korrosion:

Korrosionsmedium	Skikt	Tättningsmedel
10 %-ig HNO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 13 % TiO <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10 % Ni + 20% NiCr	- SA, AP, 185, BP, ZE AP, 185, BP
10 %-ig HCl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 12 % TiO <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20 % NiCr	BP, 185 SA, BP, AP, 185, ZE 185
10 %-ig H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NiCr Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 13 % TiO <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AP, SA BP BP

AP = fenolharts lufttorkande	tål 205°C
BP = " värmehärdande	tål 205°C
SA = silicon	tål 205°C
185 = vax	tål 80°C
ZE = epoxi	tål >205°C

3. [8:5] menar att "termisk sprutning kan ge ytan på olika maskindelar förbättrat korrosionsmotstånd till ett resonabelt pris".

Man har med två olika plasmاسprutade skikt utfört nötningskorrosionsprov mot en stålskiva i dels KOH och dels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Följande resultat erhöles efter 4 km:s nötningssträcka (≈ 1 timma) av en kropp med  $\phi$  9,9 mm och lasten 20 N vid rumstemperatur:

Skikt	Avnötning	
	0,1-n KOH	0,1-n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 % TiO <sub>2</sub>	0,002 g	0,001 g
ZrO <sub>2</sub> + 13 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002 g	0,0005 g

Detta motsvarar en avnötning av endast 1-5  $\mu$  m av skiktet.

4. [8:7] har studerat korrosionen i 50 dagar vid rumstemperatur i 3,5 %ig Na Cl-lösning hos plasmasprutade skikt av
- .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0,3 och 0,1 mm
  - .  $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$  : 0,3 mm och
  - . Al: 0,1 mm + (33 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 67 % Al) : 0,1 mm  
+ (67 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 33 % Al) : 0,1 mm som lagts på ett substrat av ett stål med 1,38 % Cr; 1,03 % C; 0,70 % Si; 0,40 % Mn.

#### Resultat:

"De undersökta oxidiska skikten utan tätningsmedel fungerade som fysisk barriär och minskade kraftigt på korrosionen, men kunde inte stoppa den helt. Tillsatser av Al till  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skiktet visade sig vara ett effektivt korrosionsskydd, varvid Al bedömdes fungera som "offeranod".

Ett annat sätt att förhindra korrosion visade sig vara att täta ytan av skiktet med antingen "vinylkloridharts" (PVC) eller oorganiska ämnen såsom  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{nSiO}_2$  (vattenglas) +  $\text{TiO}_2$ , vilket senare alternativ tål högre temperatur.

5. Enligt [8:17] är det nödvändigt att täta igen den porositet, som finns i 0,15 mm tjocka, plasmasprutade  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -skikt för att förhindra att saltvatten tränger igenom och orsakar korrosion hos underliggande metalliska material. Sådan tätning anser man kunna ske genom impregnering med en lämplig plast.
6. Enligt [8:18:1] kan porositeten hos olika plasmasprutade skikt avlägsnas genom termisk eftertätning eller impregnering med teflon.
- Sålunda kan ett skikt av  $\text{W}_2\text{C} - \text{Ni} - \text{Cr} - \text{B} - \text{Si}$  på stål, med termisk eftertätning motstå HCl och  $\text{HNO}_3$ .
7. Enligt [8:18:2], som undersökt muffar av rostfritt stål med plasmasprutade 0,38 mm tjocka skikt av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eller  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ , tålde dessa utspädd  $\text{HNO}_3$  i 1000 timmar utan korrosion.
8. Enligt [8:22] kan fukt genomtränga porösa skikt av  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  och  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$  och orsaka korrosion i underliggande metall. Man kan emellertid förhindra detta genom att vidtaga olika åtgärder för att minska skiktporositeten, främst täta igen den öppna porositeten genom plastimpregnering.
9. Enligt [8:23:5], som värmebehandlat ett substrat av Inconel 600 + ett bindskikt av (Ni + 23 % Cr + 6 % Al + 0,4 % Y) + ett toppskikt av ( $\text{ZrO}_2 + 20\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) vid  $1000^\circ$ , så bildas härvid ett icke poröst  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skikt mellan NiCrAlY - och  $\text{ZrO}_2$ -skikten, vilket skyddar de underliggande skikten för korrosion.



10. Enligt [8:15:3] ger ett plasmasprutat skikt av Co + 29 % Cr + 6 % Al + 1 % Y ett gott korrosionsskydd mot syre och svavelvid 982°C p g a att det bildas ett tätt och segt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-skal på ytan.
11. Enligt [8:23:2] och [8:1] har ett ljusbågs- eller flamsprutat skikt av (Fe +22 % Cr +6 % Al) visat sig kunna skydda kokartuber för korrosion av svavel och syre upp till 1200°C. Skiktet oxideras delvis under sprutningen, varvid det bildas ett skyddsskikt av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> med stråk av Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, som är resistent mot de flesta svavelföreningar.
12. Enligt [8:21] är korrosion av tuberna i ångproducerande kokare ett problem i pappers-, kraft- och kemisk processindustri. Fritt svavel bildas och angriper kolstålet vilket också SO<sub>2</sub> gör. Ett ljusbågssprutat skikt av en legering med 43 % Cr + 53 % Ni + 4 % Ti har visat sig klara denna korrosion på grund av att det bildas ett segt inert skyddsskikt av Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> på ytan.
13. Enligt [8:23:4] kan termiska barriärskikt mellan 1000°C och 1200°C byggas upp av plasmasprutade skikt på två alternativa sätt, antingen MCrAlY som bindskikt + ett keramiskt toppskikt av 80% ZrO<sub>2</sub> + 20% MgO, 92% ZrO<sub>2</sub> + 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eller 80% ZrO<sub>2</sub> + 20% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eller ett antal skikt ovanpå varandra av metall + oxider där halten oxider ökar mot ytan.
14. Enligt [8:23:3] kan man med vakuumpasmametoder spruta skikt av sådana materialkombinationer som t ex MCrAlY + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, där man genom att variera Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-halten kan avväga skiktets egenskaper: värmeledningsförmåga, slitstyrka och motstånd mot oxidering.

## 8.7 Kostnadsberäkningar

Vid diskussioner med Metco Scandinavia AB i Vårby har följande priser framkommit på beläggning med termiskt sprutade skikt.

De objekt, som skall sprutas, antages vara antingen plana plåtar eller rör av dimensionen minst  $\phi$  20 mm med utvändigt beläggning.

Beräkningarna har utförts på skikt med tjockleken 0,15 mm och är endast ungefärliga. Samma kostnader gäller för såväl plana plåtar som rör.

	<u>Kostnad, SEK/m<sup>2</sup></u>
Avfettning	8
Blästring	18
Sprutning med ljusbåge eller flamma	70 + 15 + material
Sprutning med plasma	70 + 70 + material
Värmebehandling 500°C	25
Värmebehandling 1000°C	50
Tättningsmedel	25

Materialåtgången:

Ett skikt på 0,15 mm x 1 m<sup>2</sup> har volymen 150 cm<sup>3</sup> och vikten = (150 x dens./1000) gram.

<u>Material</u>	<u>Densitet, kg/m<sup>3</sup></u>	<u>Skiktets vikt i gram</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 300	495
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 200	780
ZrO <sub>2</sub>	5 600	840
Ni-Cr-Co-Al	7 000	1050
Al	2 700	405

<u>Material</u>	<u>Beteckning</u>	<u>Kg-pris</u>	<u>Materialkostnad i SEK/skikt</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metco 105	88	44
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metco 106	362	282
ZrO <sub>2</sub>	Metco 143	593	498
Ni-Cr-Co-Al	Metco 461	424	445
Al	Metco 54	208	84

Totalkostnaden för beläggning av 1 m<sup>2</sup> plåt med ett skikt på 0,15 mm genom avfettning + blästring + plasmasprutning + tätning skulle då bli: 8 + 18 + 70 + 70 + 25 = 191 kr + materialkostnaden, d v s för:

-- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>235 SEK</u>
-- Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>473 SEK</u>
-- ZrO <sub>2</sub>	689 SEK
-- Ni-Cr-Co-Al	636 SEK
-- Al	275 SEK

De ur kostnadssynpunkt mest intressanta alternativen är tydligen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respektive  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , eventuellt tillsatt med vissa mängder Al. Vid framställning av sådana skikt skulle då material och påläggningsmetod liksom efterbehandling optimeras för att bringa ner skiktens porositet och därmed genomsläpplighet och korrosionsbenägenhet till ett minimum.

På grund av skillnaden i värmeutvidgning mellan stålet och TS-skiktet kan spänningar uppstå, som kan minska skiktets förmåga att motstå termochocker och slagpåkänningar.

## 8.8 Slutsatser

Med de termiska sprutmetoder, som utvecklats under senare år, tycks det vara möjligt att på de värmeväxlande ytorna i värmeväxlare av kolstål av konventionell konstruktion lägga på tunna skikt, t ex 0,15 mm, av material, som är så korrosionssäkra, att värmeväxlare skulle kunna användas vid betydligt svårare miljöer än tidigare. Detta innebär en relativt billig lösning där stålet står för konstruktionens hållfasthet och TS-skiktet för korrosionssäkerheten. Det ur teknisk och ekonomisk synpunkt mest intressanta materialet tycks då vara aluminiumoxid, eventuellt tillsatt med vissa mängder metallisk aluminium. Ett alternativ till detta tycks vara kromoxid + aluminium.

En förutsättning för de goda korrosionsegenskaperna är dock att påläggningen och efterbehandlingen utföres så, att skikten blir tillräckligt täta.

En rad olika åtgärder finns nu för att klara detta: förvärmning, hög spruttemperatur, kort sprutavstånd, skyddsgas eller vakuum, finkornigt pulver, tillsats av ämnen som ger exoterm reaktion, tillsats av flussande ämnen, värmebehandling efteråt och slutligen impregnering eller s k tätning av skiktet efteråt för att blockera en eventuellt närvarande obetydlig restporositet med antingen en plast eller hellre ett kiselsyrhaltigt material, som tål högre temperatur.

TS-skikt av Y-stabiliserad  $\text{ZrO}_2$  kan användas som värmebarriär vid  $1000^\circ\text{C}$ . Däremot tycks användningen av TS-skikt av  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (och kanske också  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ej vara problemfri över  $500^\circ\text{C}$ .

Några praktiska erfarenheter av TS-sprutade skyddsskikt i värmeväxlare för svåra miljöer tycks dock ännu ej ha offentliggjorts. Olika publicerade korrosionsmätningar tyder dock på att både aluminiumoxid- och kromoxid-systemen tål starka lösningar av såväl syror som alkalier och salter.

En närmare kartläggning av denna typ av korrosionsskydd med tanke på användning i värmeväxlare för olika svåra miljöer, vore av stort tekniskt intresse, bl a för att konstatera vid vilka temperaturer och korrosiva ämnen detta korrosionsskydd är verksamt.

## 8.9 Referenser.

- [8:1] = Kompendium från svetskommissionens och Svetstekniska Föreningens nordiska konferens om "Termisk sprutning" i Trollhättan 4-5 november 1987.
- [8:2] = P. Meyer: "Historical review and update to the state of the art of automation for plasma coating processes", Thin Solid Films 118 (1984) 445-456.
- [8:3] = P. Fauchais: "Correlation of the physical properties of sprayed ceramic coatings to the temperature and velocity of the particles travelling in atmospheric plasma jets". Thin Solid Films 121 (1984), 303-316.
- [8:4] = R. Mc Pherson: "A model for the thermal conductivity of plasma-sprayed ceramic coatings". Thin Solid Films 112 (1984), 89-95.
- [8:5] = O. Knotek: "On the properties of plasma-sprayed oxide and metal-oxide coatings". Thin Solid Films 118 (1984), 457-466.
- [8:6] = Ding Chuanxian: "Plasma-sprayed wear resistant ceramic and cermet coating materials". Thin Solid Films 118 (1984), 485-493.
- [8:7] = Bunzo Tsujino: "On the corrosion resistance of plasma-sprayed ceramic coats in neutral solution". Thin Solid Films 135 (1986), 51-57.
- [8:8] = G. Johner: "Thermal barrier coatings for jet engine improvement". Thin Solid films 119 (1984), 301-315.
- [8:9] = R. Sivakumar: "Phase stability and thermal shock resistance of plasma-sprayed MgO/ZrO<sub>2</sub> coatings". Materials Letters Vol.3 (1985), [9-10], 396-400.
- [8:10] = N. Iwamoto: "Characterization of plasma-sprayed and whisker-reinforced alumina coatings" J. Mater. Sci. 22 (1987), 1113-1119.
- [8:11] = Florin Vasiliu: "Thermal stability of plasma-sprayed zirconia coatings as related to substrate selection". Am. Ceram. Soc. Bull. 64 [9], 1268-71 (1985).
- [8:12] = H Kuribayashi: "Effects of HIP treatment on plasma-sprayed ceramic coating onto stainless steel." Am. Ceram. Soc. Bull. 65 [9], 1306-10 (1986).

- [8:13] = S. Stecura: "Advanced thermal barrier system bond coatings for use on nickel-, cobalt- and ironbase alloy substrates". *Thin Solid Films* 136 (1986), 241-256.
- [8:14] = L. Askengren: "Termisk sprutning av keramiska material" *Ytforum* 6 (1987), 17-18.
- [8:15] = General aspects of thermal spraying. 9th Intern. Thermal Spraying Conf. The Hague 19-23 May 1980. Nederlands Instituut voor Lastechniek, 1980.
- [8:15:1] = Sid. 267-270: Iwamoto: "Fundamental studies on behaviors of stabilizers for zirconia."
- [8:15:2] = Sid. 306-309: Iwamoto: "Crystallographical considerations on sprayed alumina"
- [8:15:3] = Sid. 334-343: R. Smith: "Low pressure plasma spray coatings for hot corrosion resistance"
- [8:16] = Duwez: "Zirconia - yttria system" *J. Electrochem. Soc.* 9 (1951) 356.
- [8:17] = Eighth Intern. Thermal Spraying Confer. 1976 Miami Beach, USA. Preprints. Amer. Welding Soc. sid 407-416 J Cummings: "Royal Navy experiences with sprayed coatings in service and on test".
- [8:18] = Thermische Spritztechnik 1977. DVS Berichte 47. Deutscher Verband für Schweisstechnik Vorträge der intern. DVS-Sondertagung in Essen 27 September 1977.
- [8:18:1] = sid. 63-71: A Neumann: "Thermisches Spritzen im Apparatebau der chemischen Industri".
- [8:18:2] = sid. 103-107: R. Brown: "Einige Anwendungsbeispiele zum Einsatz thermisch gespritzten Schichten in aggressiver Umgebung."
- [8:19] = Advances in surface coating technology. Intern. Conf. London 13 February 1978. The welding institute. Sid 1-14: S. Safai: "Plasma sprayed coatings: their ultra microstructure."
- [8:20] = Longo: U S Patent 1133, 607, 343 (1971).
- [8:21] = Durmann: "Plasma sprayed alumina-titania composite": *Amer.Ceram.Soc. Bull.* 48 (2) 1969, 221-224.

- [8:22] = Thermal spraying. 10 th Intern. Thermal Spraying Conference in Essen 1983. Deutsch Verlag für Schweißtechnik. sid 197-200: Y. Arata: "Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic coated stainless steel at high humidity."
- [8:23] = Advances in thermal spraying. Proceed 11th Intern. Thermal Spraying Conf. Montreal 1986.
- [8:23:1] = Sid. 3-17: M. Thorpe: "A new coating for corrosion protection in boilers."
- [8:23:2] = Sid. 19-28: S. Gustafsson: "Thermal coating as corrosion protection in boilers."
- [8:23:3] = Sid: 73-82: H. Gruner: "Vacuum plasma sprayed composite coatings."
- [8:23:4] = Sid: 277-286. G. Schwier: "Plasma spray powders for thermal barrier coating."
- [8:23:5] = Sid: 445-454: G. Tremouilles: "Plasma coated metal-zirconia interface."
- [8:23:6] = Sid: 577-581: W. Milewski: "Influence of tightening means on structure and some properties of plasma sprayed coatings."
- [8:24] = R. Tolokan: "ASME Report 85 - GT-96 (1985).
- [8:25] = Handbook of Coating Recommendations av METCO, Perkin-Elmer 1985. Metco Inc, Westbury, N.Y. USA.

## 9 VÄRMEVÄXLARE MED GLAS

### 9.1 Glasets värmeledning

Ett sätt att klara korrosionen hos värmeväxlarnas kontaktytor vid svåra, mera korrosiva miljöer och vid något högre temperatur är att byta ut de billiga rören av kolstål mot sådana av glas. Glasvärmeväxlare har i regel en liten kontaktyta beroende på att de är uppbyggda av raka eller spiralformade släta glaströr, tuber, som är inneslutna i ett skal av glas eller stål. [9:10]. De skivor, som håller glaströren, är gjorda av glasfylld PTFE (poly-tetra-fluor-etylen) eller av en stålplåt inbäddad i glasfylld PTFE eller ibland av aluminiumoxidkeramik. Rören är oftast tätade med en O-ring i en ränna i hållarskivor. Varje tubhål i hållarskivan är delvis gängat och en gängad PTFE-packning tätar mot O-ringen. Vid lågtrycksanvändning kan man istället för O-ringen använda en tätningsfilm av PTFE-klätt silikongummi.

Dessa glasvärmeväxlare användes i korrosiv miljö, t ex i kontakt med syror, som skall kondenseras eller kylas.

På grund av glasets sämre värmeledning får en sådan värmeväxlare under vissa omständigheter en något lägre effektivitet. Å andra sidan har glaset, förutom den större korrosionssäkerheten, även några andra fördelar:

- Det har en slät och smutsavvisande yta, som är lätt att rengöra.
- Det är genomsiktligt och ytornas eventuella nedsmutsningsgrad kan lätt konstateras.
- Det är visserligen dyrare än kolstål, men är billigare än många av de speciella metaller och legeringar, som krävs för att klara korrosivare miljöer.
- Den nedsmutsning, som ofta drabbar metalliska värmeväxlarytor, sänker värmegenomgångskoefficienten så mycket i dessa fall, att det betydligt renare glasalternativet ej får nämnvärt sämre värden. Man försöker naturligtvis samtidigt begränsa glasväggens tjocklek så mycket som möjligt.
- Den släta och rena glasytan ger höga värden på värmeöverföringen i kontaktfilmen mot glasytan.

Glasets lägre värmeledningstal i jämförelse med metaller framgår av följande tabell:

Värmeledningstal, W/m x K

-- Glas	1
-- Koppar	400
-- Aluminium	200
-- Kolstål	50
-- Rostfritt stål	20

Om man antar att glas ersätter kolstål av samma väggjocklek, 1 mm, skulle värmeomgångskoefficienten för värmeväxlaren ändras på följande sätt, se nedanstående tabell:

- Vid gas och luft på de båda sidorna minskas koefficienten endast obetydligt, från 29,9 till 29,1.
- Vid vätska på ena sidan och luft på den andra minskar koefficienten fortfarande ganska litet, från 56,5 till 53,5.
- Först vid vätska på båda sidorna får man en avsevärd sänkning nämligen från 500 till 333.

Ovanstående beräkning förutsätter dock att värmeöverföringen mellan vätska och vägg är lika i de båda alternativen kolstål och glas. Nu hävdas emellertid från flera håll [9:2] att glasets slätare och renare yta medför att värmeövergångskoefficienten blir väsentligt högre i detta fall än vid kolstål och andra metaller.



Vägg-material	Tjocklek i m.	Värme- ledn.- tal W/m.K	Termiskt motstånd; $m^2 \cdot K/W$				Värme- genomgångs- koefficient $W/m^2 \cdot K$	
			Gas/Vägg	Vätska/Vägg	Vägg/Luft	Vägg/Vätska		Vägg
Kolstål	1	50	1/60 0,0167		1/60 0,0167	0,001/50 0,0000	0,0334	29,9
Glas	1	1	1/60 0,0167		1/60 0,0167	0,001/1 0,0010	0,0344	29,1
Kolstål	1	50		1/1000 0,0010	1/60 0,0167	0,001/50 0,0000	0,0177	56,5
Glas	1	1		1/1000 0,0010	1/60 0,0167	0,001/1 0,0010	0,0187	53,5
Kolstål	1	50		1/1000 0,0010		1/1000 0,0010	0,0020	500
Glas	1	1		1/1000 0,0010		1/1000 0,0010	0,0030	333

Praktiska försök har t ex visat [9:2] att det är möjligt att vid ångkondensering med glasvärmeväxlare nå samma totala värmegenomgångskoefficient,  $550 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ , som vid kolstål.

Vid förvärmning av luft med hjälp av rökgaser har man också fått lika stora värmegenomgångskoefficienter,  $23 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ , i de båda fallen kolstål och glas.

Enligt [9:2] får man följande totala värmegenomgångskoefficienter med borsilikatglas:

<u>Operation</u>	<u>Typ av värmeväxlare</u>	<u><math>\text{W/m}^2 \cdot \text{K}</math></u>
Vätskekyllning	Kondensor	227
Kondenserande ångor	Kondensor	284
Ånguppvärmning	Kondensor	284
Förångande vätskor	Kokare	427
Kyllning av svavelsyra	Kaskadkylare	143

## 9.2 Borsilikatglas

På marknaden finns sedan många år en teknisk, korrosionsbeständig glastyp, borsilikatglas, som bl a användes i värmeväxlare.

Den största tillverkaren tycks vara Corning Glass Works i USA med sin Pyrex-kvalitet, men även Schott i BRD och Saint Gobain i Frankrike tycks tillverka såväl glas som värmeväxlare av denna typ.

Sammansättningen är enligt [9:4]:

-- $\text{SiO}_2$	80,5 %
-- $\text{Na}_2\text{O}$	4,0 %
-- $\text{K}_2\text{O}$	0,5 %
-- $\text{B}_2\text{O}_3$	13,0 %
-- $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0 %

(Jämför också [9:1], [9:2] och [9:3].)

Glastypen är standardiserad under beteckningen:

US spec. DD-G541B Type I: Class A och ISO: 3585.

Diverse fysikaliska egenskaper hos borsilikatglaset framgår av följande tabell:

	Enl [9:2]	Enl [9:3]	Enl [9:4]
-- Densitet, kg/m <sup>3</sup>	2230		2230
-- Spec. värmekapacitet, J/kg · K	838		4106
-- Värmeledningstal, W/m · K	1,13	1,17	
-- Värmeutvidgn.-koeff. 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>	33	33	32
-- Draghållfasthet, MPa	69	14	>4
-- Tryckhållfasthet, MPa	1380		>100
-- Elasticitetsmodul, GPa	68	65	63

### 9.3 Corning Glass Works

Enligt [9:2] är borsilikatglaset på grund av sin låga alkalihalt och höga SiO<sub>2</sub>-halt kemiskt stabilt och katalytiskt inert. Det angripes endast av HF, konc. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> samt starka alkalier vid hög temperatur. Det tål alltså såväl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> som HCl och HNO<sub>3</sub>.

Vidare har det god förmåga att motstå termochocker på grund av sin låga värmeutvidgningskoefficient,  $\alpha$  :

	$\alpha, 10^{-7} \times K^{-1}$
-- Borsilikatglas	33
-- Kvartsglas	7
-- Soda - kalkglas	85
-- Kolstål	50

Corning anger följande korrosionsmätningar med sitt borsilikatglas av typ Pyrex [9:1]:

-- Glaset klarar:

· 10 %ig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

· 5-50 %ig NaOH under 50°C

- saltlösningar vid 200°C
- rökgaser med fukt, HCl, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> upp till 250°C
- rökgaskondens med H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HCl
- 55-70 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vid 60° - 150°C

Däremot klarar glaset inte:

- 70-90% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vid 60°C - 150°C
- 5-50 % NaOH över 50°C
- HF.

Allmänt anses glaset klara 250°C men en begränsande faktor är PTFE-packningarna, som bara tål 200°C.

-- Korrosionsmätningar i lösningar av NaOH respektive HCl enligt [9:2]:

<u>Konc.</u>	<u>Temp.</u>	<u>Tid</u>	<u>Viktsförlust mg/cm<sup>2</sup></u>
0-50 % NaOH	40°C	1h	0,003
	51°C		0,006
	65°C		0,017
	75°C		0,050
	100°C		0,500
5 % HCl	80°C	72h	0,0005
Ånga		96h	0,002

Corning tillverkar kompletta värmeväxlare av borsilikatglas med alla tillbehör såsom packningar m m. De har två huvudtyper: tub- och spiralvärmewäxlare, den förra med värmeöverföringsytor på upp till 12 m<sup>2</sup>.

Man tillverkar rör mellan  $\phi$  15 och  $\phi$  600 mm i längder mellan 75 och 3000 mm. Väggtjockleken ökar med dimensionen:

<u><math>\phi</math> i mm</u>	<u>vägg i mm</u>	<u>arbetstryck i bar</u>
15	0,7	4,0
40	1,5	4,0
80	3,0	3,0
150	6,0	2,0
300	12,0	0,7

- Vid spiralvärmväxlare finns inget tätningsproblem, då spiralbatteriet är glassmält ihop med hållaren till ett stycke.
- Vid tubvärmväxlare kan såväl rör som skal vara av glas, men man kan också välja andra olika materialkombinationer, t ex:
  - skalet av: mjukt stål
  - andra metaller
  - gummibelagt stål
  - teflonbelagt stål
  - rören av: titan
  - rostfritt stål
  - Monel
  - andra metaller.

Här användes ofta tätningar av teflon (PTFE).

- Spiralvärmväxlarna finns i olika varianter t ex. för användning som kondensor eller kokare.
- Maximal arbetstemperatur: 200°C
- Maximal temp.skillnad över spiralen: 120°C

Corning anger följande värden på värmegenomgångskoefficienten hos sina olika glasvärmväxlare:

<u>Tubvärmväxlare</u>	<u>W/m<sup>2</sup> · K</u>
-- Vätska-vätska	
. vatten-vatten	580--696
. vatten-organ.vätska	290--696
. vatten-olja	87--406
-- Vätska-gas	
. vatten - luft	29--290
-- Kondensering	
. vatten - vatten	696-1044
. vatten - organ.vätska	464--696
-- Förångning	
. ånga - vatten	580-1044

Spiralvärmväxlare som kondensor:

<u>Mantelsidan</u>	<u>Spiralsidan</u>
Ånga som skall kondenseras	kylvatten 290
Vätska	kylvatten 174
Gas	kylvatten 58

### Spiralvärmväxlare som kokare

Medelvärden 290-370

#### Prisuppgifter:

Från firma Chemteam i Göteborg har prisuppgifter erhållits på glasrör och värmväxlare av Cornings tillverkning:

1. Glasrör PS 1,5/2000: med  $\phi$  40 mm; 2 m långt och 1,5 mm tjockt. Pris SEK 530:-/st.
2. Glasrör PS1/2000 med  $\phi$  25 mm; 2 m långt och 1,0 mm tjockt. Pris: SEK 394:-/st.
3. Värmväxlare RGG6/3: med glas i skal och rör;  $\phi$  14 mm samt 1,0 mm tjocka med värmeöverförande ytan = 3 m<sup>2</sup>; längd 2,5 m. Pris: GBP 2862/st.
4. Värmväxlare RGG12/12: med glas i skal och rör;  $\phi$  14 mm samt 1,0 mm tjocka med värmeöverförande ytan = 12,5 m<sup>2</sup>; längd = 2,9 m: Pris: GBP 6964/st.

#### 9.4 Schott Process Systems

Schott [9:4] har i stort sett samma synpunkter som Corning ovan vad beträffar borsilikatglasets sammansättning, korrosionsbeständighet och värmetålighet.

- Vid större rördiametrar tillåtes ej så höga tryck. 4 bar kan användas vid små dimensioner, men vid viktiga industriella storlekar på värmväxlaren begränsar man trycket till 1 bar.

Man tillverkar tre typer glasvärmväxlare : tub-, spiral- och hybridvärmväxlare:

Tubtypen: påstås vara den populäraste värmetransportutrustningen i den kemiska processindustrin. Består av en knippa glasrör inlagda i ett skal. Rören är i vardera ändan fixerade i en tätningsplåt, som också har till uppgift att skilja rörsidans vätska från skalsidans.

Rören är individuellt tätade i den PTFE-beklädda plåten med PTFE-packningar. Skalet är av glas, liksom ändstyckena. Vid 3-pass typ användes ändstycken av rostfritt stål, vilket ökar rörsidans arbetstryck till 3 bar oberoende av skaldiametern.

För att öka hastigheten och tvärflödet hos skalsidans vätska, användes halvmånformade tvärställda skivor av PTFE. Dessa och rören är förenade till en kompakt stabil enhet inne i skalet. Denna typ av värmeväxlare finns i storlekar från 2,5 till 25 m<sup>2</sup>:s värmeöverföringsyta med skaldiametrar från 150 till 300 mm.

Spiraltypen: har en slinga av glasrör inne i skalet och fastsmält i detta så att inget läckage kan uppstå mellan slingans vätska och skalets. Hopsmältningpunkterna måste vara fria från spänningkoncentrationer. Maximala arbetstrycket i slingan är 3 bar och är en funktion av skalets diameter. Värmeöverförande ytan kan variera mellan 0,3 och 15 m<sup>2</sup>.

Värmewäxlare av såväl tub- som spiraltyp kan skyddas mot slagskador genom att svepas in i glasfiberarmerad polyester.

Hybridtypen: Här använder man dels glas, dels andra material t ex

- . glasskal med metallbajonett, korg- eller doppslingvärmare eller också
- . rör och ändstycken av glas samt skal av andra material såsom fiberglas, stål, rostfritt stål eller andra legeringar.

Dessa konstruktioner användes när högre tryck eller andra faktorer hindrar användningen av en konstruktion av enbart glas.

-- Man uppger följande värden på värmegenomgångskoefficienten för sina värmewäxlare:

Tubtypen kondensering W/m<sup>2</sup> · K

vattenånga - vatten	696
organ.ånga - vatten	580
organ.ånga - olja	499

Tubtypen vätska - vätska

vatten - vatten	545
org. vätska - vatten	418
org. vätska - olja	151
20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - vatten	476
98,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 55 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	348

Spiraltypen

kondenserande ånga - kylvatten	371
avkylning av vätska - kylvatten	255
avkylning av gas - kylvatten	81

- Industriell användning av glasvärmväxlare:
  - När man har något av följande krav:
    - Korrosionsbeständighet
    - Produktrenhet
    - Genomsiktighet
    - Litet underhåll
- Följande industrier använder glasvärmväxlare:
  - Kemisk och petrokemisk (korrosion)
  - Farmaceutisk (Korrosion och produktrenhet)
  - Livsmedels- och bryggeri
  - Färgämnes (insyn, släta ytor)
  - Pilot plant (korrosion och insyn)

### 9.5 Saint Gobain

Enligt broschyr från denna firmas dotterbolag: Air Industrie Thermique i Courbevoie, Cedex i Frankrike tillverkar de tubvärmväxlare av borsilikatglas. Dessa värmväxlare klarar korrosionen från förbränningsgaserna vid svavelhaltiga bränslen.

- Vid statisk dragpåkänning tål glasrören 14 MPa, vilket dock aldrig uppnås i deras luftvärmväxlare med vertikal placering av rören.
- De visar fotografier på sin stora värmväxlare: "Glass air heater" i EDF Thermal Power station vid Loire sur Rhône III med 13 100 st vertikala glasrör och PTFE-beklädda hållarskivor (av stål).

Även de betonar att värmegenomgångskoefficienten är ungefär lika för värmväxlare i glas och stål vid användning i rökgaser och luft. Man tillägger att glaset sedan har den fördelen att ytan kan hållas renare till skillnad från stål, där nedsmutsning efter en tid kan försämra värmegenomgången.

- Man anser att borsilikatglaset kan användas vid gastemperaturer upp till 450°C. Glaset mjuknar vid 600°C. Maximalt tillåten temperaturskillnad mellan glasets yttre och inre ytor är 130°C. Vid vätskor kan man dock på grund av gränsskikten, tillåta en temperaturskillnad på 280° vid en väggjocklek på 3 mm.
- Glasrörens dimensioner varierar mellan  $\phi$  30 och 80 mm och längden upp till 12 m.
- Glasrörens ena ända är utformad som en krage.
- Värmväxlarnas viktigaste del är tätningen vid förbindelsen mellan glasrören och de med hål försedda hållarskivorna. Denna tätning utföres med en speciell krage av PTFE, som dels tillåter glasrören att expandera och dels skyddar dem mot mekaniska påkänningar såsom drag, böjning och vridning. Hållarskivorna av stål är dessutom beklädda med PTFE-folier. Detta system uppges klara 250°C.



## 9.6 Synpunkter från andra håll

- Enligt [11:1:1] är borsilikatglas ett bra materialalternativ vid kondenserande värmeväxlar miljöer. Det har utmärkt motstånd mot sur korrosion och användes därför för beklädnad av rökgaskanaler i kraftstationer (Jämför [9:8])
- [9:7] och [9:9] beskriver användningen av borsilikatglasrör som komponent i kondenserande värmeväxlare i bryggeriindustrin, där korrosiv svavelsyra bildas vid mältningen.
- Olika undersökningar [9:5] har visat att borsilikatglas har stort korrosionsmotstånd mot vatten vid 20° - 260°C. (Jämför [9:6])
- Emalj av sammansättningar, som liknar borsilikatglaset, har visat sig ha god korrosionsbeständighet [7:12].

## 9.7 Fördelar och nackdelar med glasvärmeväxlare

En sammanställning av fördelar och nackdelar hos glasvärmeväxlare har gjorts i [9:10]:

### Fördelar:

- Kan motstå mycket korrosiva vätskor. Man kan ha korrosiva vätskor på både tub- och mantelsidan om man använder ett glasskal.
- Den mycket släta ytan ger nästan ingen nedsmutsning. Detta kompenserar för glasets lägre värmeledning jämfört med stål.
- Lätt att rengöra, underhålla och sätta ihop. Kan rengöras med starka kemikalier vid behov. Eventuellt trasiga eller läckande rör kan lätt bytas ut.
- I de fall, där föroreningar av metall måste undvikas t ex vid farmaceutisk, livsmedels- eller bryggeritillverkning kan detta klaras med helglaskonstruktioner.
- Kostnaden per ytenhet anses vara lägre än vid rostfritt stål eller aluminium.
- Visuellt insyn i processen är möjlig vilket gör att man snabbt kan se om t ex nedsmutsning sker.
- Vakuum kan vid behov kopplas in på såväl tub- som skalsidan.

### Nackdelar:

- Finns i regel endast tillgänglig på marknaden i små dimensioner, upp till 50 m<sup>2</sup>:s kontaktyta. Det verkar dock som om Saint Gobain tillverkat större storlekar, se pkt. 9.5.
- De större storlekarna finns bara med raka rör och fixerade tubhållarskivor.
- Användningstemperaturen är begränsad till 180°C.
- Trycket är begränsat från vakuum till 0,62 MPa och minskar med ökande manteldiameter.
- Värmeväxlaren har låg slaghållfasthet.

### 9.8 Slutsatser

Glasvärmeväxlare med borsilikatglas med mycket hög halt kiselsyra användes i svåra miljöer i de industrier, där man, förutom korrosionsbeständighet, fordrar produktrenhet, synlighet eller litet underhåll, d v s i kemisk, farmaceutisk, livsmedels- och färgämnesindustrin. Dessa värmeväxlare finns av såväl tub- som spiraltyp. Dessutom har olika hybridtyper utvecklats med såväl glas som andra material samtidigt. Glasvärmeväxlarna kan användas upp till 250°C utom de med PTFE-packning, där temperaturen ej får gå över 200°C.

Glaset har en slät och smutsavvisande yta, som är lätt att rengöra, vilket är förmånligt för värmeöverföringen.

Korrosionsbeständigheten är god: Materialet klarar såväl rökgaser med fukt, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> och HCl upp till 250°C som rökgaskondens med H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HCl.

Det klarar vidare saltlösningar till 200°C, 55-70 %-ig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vid 60-150°C samt NaOH-lösningar (upp till 50 %-iga) till 50°C.

Däremot angripes borsilikatglaset av:

- 70-90 %-ig H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vid 60-150°C
- 5-50 %-ig NaOH över 50°C
- HF

**9.9 Referenser**

- [9:1] = Katalog "Corning 1984" och "Corning Heat Exchangers" från Corning Process System och Corning Glass Works, USA.
- [9:2] = K. J. Molineux: "Glass as a material of construction for chemical plant". Brit. Chem. Eng. & Proc. Tech. Feb. 1972 Vol. 17, No 2 och Dec. 1971, Vol. 16, No 12.
- [9:3] = Broschyr; " Glass Tube Heat Exchangers": Air Industrie Thermique (ett Saint Gobain-bolag): 19 Avenue Dubonnet 92411 Courbevoix, France.
- [9:4] = A. J. Hayes: "Industrial Heat Exchangers Conf. Proc. 1985". Amer. Soc. Metals: sid. 385-9. James Muoio (0-1/ Schott Process Systems Vineland, N. Y.): "Glass as a material of construction for heat transfer equipment".
- [9:5] = S. Yamanaka: "Reaction of pyrextype borosilicate glass with water in autoclave": Journ. Non - Crystalline Solids 70 (1985), 279-290.
- [9:6] = US Patent 4,513,814: Wallstein: "Glass pipe heat exchanger".
- [9:7] = Anon: "Corning Glass gets million-dollar order for glass-tubes energy recovery system": Industry News, Am. Glass Rev. Juni 1982.
- [9:8] = D. M. Berger: "Evaluation of linings for SO<sub>2</sub> scrubber service "Journ. Coatings Technol. 54 [688], 47-55 (1982).
- [9:9] = M. J. Ruston: "Borosilicate glass - Its use in waste heat recovery": Advances in energy productivity. Proceedings of the 5th World energy engineering congress 1982.
- [9:10] = J. Gupta: "Fundamentals of heat exchanger and pressure vessel technology" sid. 271-72 Hemisphere Publ. Corp., Washington och Springer-Verlag, Berlin.

## 10. VÄRMEVÄXLARE MED GLASKERAMER

Föremål, som består av materialet glaskeramer, tillverkas på samma sätt som glasföremål, dvs genom smältning och glasformning, vilket möjliggör en långt driven automatisering. Därefter genomgår dock glaskeramerna ytterligare en process, nämligen en värmebehandling, som gör att materialet kristalliserar och får en kraftigt ökad mekanisk hållfasthet.

Om man väljer en sådan glassammansättning, att en fas med låg värmeutvidgning kristalliserar ut, får materialet dessutom ett högt termochockmotstånd.

På grund av tillverkningsmetoden blir glaskeramerna helt täta. Kristallerna får ofta en mycket finkornig struktur.

En rad olika system och ämnen har använts som glaskeramer. De två klassiska med låg värmeutvidgning är:

MAS:  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  med kordierit:  
 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  som kan användas upp till  $1150^\circ\text{C}$  och

LAS:  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  med  $\beta$ -eukrytit:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   
 och  $\beta$ -spodumen:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ,  
 som kan användas upp till  $700^\circ\text{C}$ .  
 (Det ursprungliga Corning Glass-materialet av denna typ kallades Pyroceram).

- Vid tillverkningen av sinterglaskeramer använder man en något anorlunda metod, nämligen nedmalning av det smälta och avkylda glaset till pulver samt formning med keramiska metoder såsom pressning eller gjutning. Med denna metod kan man bl a få en viss, ibland önskad porositet hos materialet. Vidare har man större frihet beträffande sammansättningen.

(Jämför [10:1], [10:2] och [10:4]).

Korrosionsbeständigheten har undersökts hos olika glaskeramer.

- Glaskeramer inom systemet  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  lagda som emaljer på stål har i [7:11] undersökts på korrosionsegenskaperna vid kontakt med 20 %ig kokande HCl, varvid man för de bättre varianterna funnit ett angrepp på  $\approx 0,5$  mm per år.
- [7:13] har hos glaskeramer inom systemet  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  lagda som emaljer på stål uppmätt angreppet av 20 %-ig kokande HCl och funnit värdet  $0,3\text{g}/\text{m}^2 \times \text{dag}$  medan man för NaOH-lösning vid  $80^\circ\text{C}$  funnit  $3\text{g}/\text{m}^2 \times \text{dag}$ . I båda fallen anser man att glaskeramerna har "stor kemisk resistens".

- [7:12] anser att glaskeramens korrosionsbeständighet alltid måste bli något begränsad eftersom materialet är fasseparerat och därför i regel innehåller en fas med sänkt  $\text{SiO}_2$ -halt, som är mera känslig för kemiska angrepp.
- [10:3] har konstaterat att en roterande regenerator av LAS tål svavelhaltiga rökgaser, men korroderar i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigt rökgaskondens.
- [10:5] har studerat korrosionsbeständigheten hos  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  mot  $\text{HCl}$ -lösningar. Förbättringar erhöles när man införde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och  $\text{CaO}$  i sammansättningen.
- Battelle, Ohio, [11:2:4] har uppmätt korrosionsbeständigheten hos en kordierit av glaskeramtyp i kontakt med surt,  $41^\circ$ -igt kondens från rökgaser från förbränning av olja. Kondensvätskan innehöll 5 ppm  $\text{Cl}^-$  + 76 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  + 7 ppm  $\text{NO}_3^-$  och hade  $\text{pH}=1,5$ . Korrosionsdjupet blev endast  $58 \mu\text{m}$  per år.

### Värmeväxlare

På grund av glaskeramernas goda hållfasthets- och termochockegenskaper torde de vara lämpliga till vissa typer värmeväxlare, framför allt av regenerativ typ, där materialet utsättes för stora termochocker. En sådan konstruktion är t ex den, som utvecklats av Midland-Ross och Corning Glass, (se kap 11), där rotorn rör sig mellan varm rökgas och kall förbränningsluft. Materialet uppges här vara alternativt MAS och LAS. Det framgår dock ej klart av artiklarna hur deras rotorerna är framställda. Formningen sker troligen med glassmälta, men skulle också ha kunnat utföras keramiskt, d v s med extrudering med organiska tillsatser, på liknande sätt som GTE Sylvania och Coors tillverkar sina plattvärmeväxlare av kordierit. [11:34 sid 240]

### Slutsatser

Material av glaskeramtyp med hög mekanisk och termisk hållfasthet, som oftast tillverkas och formats med glasmeter och som innehåller en hög andel fina kristaller, är lämpliga till vissa typer värmeväxlare för svåra miljöer, t ex regenerativa rotorerna, där temperaturväxlingarna är stora.

**Referenser**

- [10:1] = Beall: "Glass-ceramics": Advances in ceramics Vol. 18 (1986) 157-173 Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA.
- [10:2] = US Patent 4,235,617 (1980): Rao: "Fabrication of rotary heat exchangers made of Mg-Al-silicate glassceramic".
- [10:3] = Day: "Chemical reactivity in ceramic heat exchangers". J. Eng. Power 1979, 101(2), 270-274.
- [10:4] = US Pat. 4,489,774: Ogawa: "Rotary cordierite heat regenerator highly gas tight and method of producing same".
- [10:5] = Salman: "Leaching of some glass-ceramic materials by acid solution"  
J Non-Cryst. Solids 1986, 83 (1-2), 114-125.

## 11 VÄRMEVÄXLARE MED KERAMISKA MATERIAL.

### 11.1 Olika keramiska material. Värmeledning.

Ett sätt att klara korrosionen hos värmväxlarens kontaktytor vid svåra, mera korrosiva miljöer och vid högre temperaturer är att byta ut de billiga värmeledande ytorna av kolstål mot någon typ av keramiskt material. På grund av den lägre värmeledningsförmågan hos vissa av de keramiska materialen får en del keramiska värmväxlare under speciella omständigheter en något lägre effektivitet. Å andra sidan har de här aktuella keramiska materialen, förutom den väsentligt bättre korrosions-säkerheten i kontakt med olika gas- eller vätskeformade korrosiva ämnen, även den fördelen att de tål väsentligt högre temperatur än kolstål och andra tänkbara alternativa metaller. Dessutom har de stor mekanisk och termisk hållfasthet även vid höga temperaturer. Vid användning av keramiska material som kontaktmaterial i värmväxlare måste man i konstruktionen ta hänsyn till såväl de möjligheter som de begränsningar, som finns med denna materialgrupp. Vid rekuperativa värmväxlare måste sålunda konstruktionen göras sådan, att kontaktytan blir tillräckligt stor samtidigt som väggjockleken måste vara liten. Dessutom måste konstruktionen vara sådan, att de olika elementen kan tillverkas med keramiska formningsmetoder och att de sedan kan fogas ihop till en tillräckligt tät konstruktion. De keramiska materialens värmeledningstal i jämförelse med metaller framgår av följande tabell:

	Värmeledningstal i W/m · K vid 20°C
Koppar	400
Aluminium	200
Kolstål	50
Rostfritt stål	20
Kiselkarbid	80
Kiselnitrid	30
Kordierit	4
Zirkoniumoxid	2
Aluminiumoxid	20

Om man antar att det keramiska materialet ersätter kolstål av samma vägg tjocklek, 1 mm, skulle värmegenomgångskoefficienten för värmeväxlaren ändras på följande sätt:

- Vid gas och luft på de båda sidorna är koefficienten nästan oförändrad.
- Vid vätska på ena sidan och luft på den andra minskar koefficienten i det ogynnsammaste fallet med mindre än 3 %. (Jämför kap. 9.1 om glas).
- Först vid vätska på båda sidorna får man vid vissa av de keramiska materialen en egentlig sänkning av koefficienten, nämligen vid kordierit, där den sänks med 13 % och vid zirkoniumoxid, där den sänks med 20 % (se tabell).



Väggmaterial material	Tjocklek i m.	Värmelednings- tal W/m <sup>2</sup> K vid 20°C	Termiskt motstånd; m <sup>2</sup> · K/W			Värme- genomgångs- koeff. W/m <sup>2</sup> ·K
			Vätska/Vägg	Vägg/Vätska	Vägg	
Kolstål	1	50	1/1000 0,0010	1/1000 0,0010	0,001/50 0,0000	0,0020 500
Rostfritt stål	1	20	"-	"-	0,001/20 0,0001	0,0021 476
Kiselkarbid	1	100	"-	"-	0,001/100 0,0000	0,0020 500
Kiselnitrid	1	30	"-	"-	0,001/30 0,0000	0,0020 500
Aluminium oxid	1	20	"-	"-	0,001/20 0,0001	0,0021 476
Kordierit	1	4	"-	"-	0,001/4 0,0003	0,0023 435
Zirkonium- oxid	1	2	"-	"-	0,001/2 0,0005	0,0025 400
(Glas och emalj	1	1	"-	"-	0,001/1 0,0010	0,0030 333

Rent allmänt kan man rada upp följande principiella fördelar och nackdelar med keramiska material:

#### Fördelar

- hög mekanisk hållfasthet
- tål höga temperaturer
- termochocksäker
- korrosionsbeständig
- tål oxidation
- stor hårdhet
- tål slitage
- låg densitet
- billiga råmaterial
- ej strategiska material
- massproduktion
- hög värmekapacitet

#### Nackdelar

- dålig seghet
- svår att bearbeta
- dålig pålitlighet
- komplicerad fabrikationsteknik
- svår att förbinda
- dyra färdigprodukter

-- En rad olika keramiska material kan tänkas vara användbara i värmeväxlare, t ex tegel, stengods, porslin, aluminiumoxidkeramik, zirkoniumoxidkeramik, kiselkarbid, kiselnitrid, magnesiumoxid-material, magnesiumaluminiumsilikat (kordierit, MAS,  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , litiumaluminiumsilikat (spodumen, LAS,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), aluminiumtitanat, etc.

-- På dessa keramiska material ställs då speciellt följande krav:

De skall:

- vara någorlunda billiga
- kunna formges, fogas och bearbetas till rimlig kostnad och till en värmeväxlarkonstruktion, som har acceptabla tekniska prestanda.
- ha en så god värmeledning, att väggarna ej måste göras så tunna, att de blir svåra att tillverka eller får för låg hållfasthet.
- kunna tåla den aktuella temperaturen
- kunna tåla närvarande korrosiva ämnen
- ha tillräcklig mekanisk hållfasthet
- ha tillräcklig termochocksäkerhet

## 11.2 Keramiska värmeväxlartyper

-- Ett speciellt användningsområde för de keramiska materialen är till värmeväxlare av regenerativ typ, speciellt för höga temperaturer. Värmen lagras här i väggmaterialet, som omväxlande kyles och värmes. Denna värmeväxlartyp arbetar periodiskt och främst med gaser. Den har två kärl med väggmaterialet utformat som en fyllning.

- En något annorlunda konstruktion användes vid direkt värmeväxling i skrubber med kyltorn med t ex vatten/luft med samtidig rening av gasen. Stort torn och keramiska fyllkroppar ger stor kontaktyta mellan vätska och gas.
- En annan typ av regenerativ värmeväxlare, där keramiska material användes, är vid rörlig och fluidiserad bädd, där materialet först förvärmes med heta gaser och därefter överföres till en reaktionsdel, där värmen avges till det medium, som skall uppvärmas.
- Ytterligare en variant av regenerativa, keramiska värmeväxlare är den roterande typen där det keramiska materialet först passerar det varma mediet och därefter det kalla.

Förutom dessa olika typer regenerativa keramiska värmeväxlare, finns det två huvudtyper rekuperativa värmeväxlare, nämligen typen kompakt honungskaka och tubtypen. [11:33]:

Honungskaketypen (plattvärmeväxlare) har små kanaler för flödet, t ex 6x16 mm och de varma resp kalla flödena går vinkelrätt mot varandra. Detta medger större kontaktyta per volym än vid tubtypen. Det mest använda materialet är magnesiumaluminiumsilikat. Ett visst luftläckage på  $\approx 5\%$  är vanligt.

Tubtypen (rörvärmeväxlare): Tuberna är i regel fixerade i en hållarskiva i varje ände med hjälp av en individuell tryckbelastning på varje tub på luftingångssidan. En av de två strömmarna, luft eller rökgas, flyter genom tuberna, medan den andra går tvärs över knippet med tuber. För att antalet och storleken av tuberna ej skall bli för stort har man oftast ökat den värmetransporterande ytan genom att förse tuberna med veck av olika slag.

Energibesparingen är så stor, att en keramisk värmeväxlare ofta har en återbetalningstid på under 2 år.

Det vanligaste materialet till de keramiska rören är kiselkarbid, antingen reaktionsbunden, kiseltätad eller sintrad av alfatytp.

Tubvärmeväxlaren användes främst för värmeåtervinning från rökgaser, från förorenade bränslen och i konstruktioner vid högttemperatur-användning av utvunnen solenergi. Ytterligare ett användningsområde är vid kemiska processer.

Vad korrosionen beträffar finns en principiell skillnad mellan platt- och rörvärmeväxlare, som beror på deras olika vägg tjocklek. På de tunna plattorna på t ex 0,6 mm kan man tolerera en korrosion på 0,05 mm per år, medan man på de tjockare rören på t ex 1,5 mm kan tolerera 0,1 mm/år.

### 11.3 Utvecklingslinjer och användningsområden för keramiska värmeväxlare i USA.

Keramiska värmeväxlare har börjat utvecklas under senare år och denna utveckling tycks ledas av USA, där den sedan mer än 10 år stöds av två statliga organisationer, DOE (US Department of Energy) och GRI (Gas Research Institute). Dessa båda organisationer samarbetar med industrin och ger bidrag till ett antal konkreta projekt. DOE:s egentliga uppgift är att medverka till att man sparar energi, medan GRI framförallt skall stimulera användningen av naturgas.

Först i utvecklingen tycks ha legat värmeväxlare av emaljerad plåt (se kap 7) och av glas (se kap 9), medan värmeväxlare av rent keramiska material först nyligen blivit så avancerade, att de med framgång kunnat provas i stor skala.

Användningsområdet för de keramiska värmeväxlarna är framförallt i sådana situationer, där temperaturen är alltför hög eller miljön alltför korrosiv för att metalliska material skall kunna motstå angreppen. Detta är fallet vid värmeväxling i många kemiska processer samt vid återvinning av spillvärme från korrosiva gaser, eller från gaser på relativt hög temperaturnivå.

Metalliska värmeväxlare har två begränsningar, nämligen den dåliga temperaturtåligheten och känsligheten för korrosion i många medier. Kolstål anses tåla max. 425°C i en värmeväxlare och rostfritt stål max. 650°C. Rökgaser vid högre temperatur måste då spädas ut med luft innan de når värmeväxlaren, vilket i regel innebär en effektförlust.

Vad korrosionen beträffar kan syre ge oxidation, varvid ett skikt bildas, som i vissa fall kan fördröja en vidare oxidation, men oftast i stället ger en avskalning. Vidare kan svavel i form av  $\text{SO}_x$  eller  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ge kraftig korrosion.

Vid en övergång till olika keramiska material förbättras situationen väsentligt i båda dessa avseenden.

En utredning [11:2:1] har visat att man i USA har en mycket stor potentiell marknad för keramiska värmeväxlare, speciellt inom stål-, glas-, aluminium- och kopparindustrierna.

Sedan de nu introducerats på marknaden, kommer de sannolikt att öka kraftigt under de närmaste åren allteftersom man blir mer medveten om deras fördelar och allteftersom deras konstruktioner, material och tillverkningsmetoder förbättras.

Möjligheter finns att på detta sätt utvinna eller återvinna mycket stora energimängder.

Ett av de största användningsområdena för värmeväxlare är inom stålindustrin [11:1:1]. Genom förvärmning av förbränningsluft med hjälp av återvinning från rökgaser kan man här förbättra ekonomin kraftigt. Samtidigt ökar förbränningstemperaturen, vilket möjliggör effektivare smältprocesser.

Man använder härvid såväl rekuperativa som regenerativa värmeväxlare. Med metalliska rekuperatorer förvärmer man luft till 230-480°C, medan man med keramiska regenerators når upp till 650-1150°C. Rökgasernas temperatur ligger då i området 1090-1320°C utan utspädning och på 815-1260°C med utspädning.

Det dominerande materialet i dessa rekuperatorer är i USA olika typer rostfritt stål, medan olika icke-järnlegeringar, t ex Inconel, endast förekommer i omkring 10 % av fallen.

Ett fel, som förekommer i sådana rekuperatorer av olika typer av kromstål, är sprickor, som uppstått vid bildningen av spröd sigmafas.

Keramiska regenerators har visat sig ha en rad fördelar såsom större tålighet för höga temperaturer och mindre känslighet för spänningar på grund av värmeutvidgning och användningen av denna typ av värmeväxlare ökar därför i stålindustrin.

Även inom glasindustrin [11:1:2] har värmeväxlare stor betydelse för ekonomin. Man använder i USA såväl metalliska rekuperatorer som keramiska regenerators, men har under de sista 10 åren även utvecklat keramiska rekuperatorer. Dessa senare tål hög temperatur, 1100°C, samt den typ av korrosion, som är aktuell i glasindustrin. Ännu en fördel är att denna typ värmeväxlare genom att den arbetar rekuperativt därmed kontinuerligt ger den förvärmade luften en mera konstant temperatur. De keramiska rekuperatorerna har ytterligare två fördelar framför regenerators, nämligen att de ej utsätts för lika stora termochocker och att konstruktionen är väsentligt billigare. De flesta av dessa keramiska rekuperatorer är uppbyggda av någon form av galler med trånga passager för genomströmningen av rökgaserna.

De utvecklingsprojekt som DOE deltagit i [11:1:3], [11:2:1] och [11:2:2] har hittills lett till dels två keramiska rekuperatorer (en med plattor (GTE) och en med tuber (Hague)), som redan introducerats på marknaden och dels fyra keramiska värmeväxlare, som fältprovas för närvarande: två med fluidiserad bädd (Aerojet och Thermo-Electron) och två tubrekuperatorer (Babcock-Wilcox och AiResearch).

### 11.3.1 GTE Sylvania (Towanda, PA, USA) (GTE Products Corp.)

Rekuperatorer med 1,3 mm tjocka keramiska plattor av en "blandoxid", som är termochockbeständig och som tål 1370°C.

Plattorna bindes ihop till ett block, genom vilket de varma rökgaserna passerar en gång, medan förbränningsluften ledes genom en trefaldig väg, vilket gör att den blir effektivt uppvärmd.

Dessa rekuperatorer kan förvärma förbränningsluft till 648°-815°C från rökgaser på 1150°-1340°C.

De klarar rena eller måttligt korrosiva rökgaser och tillverkas i olika storlekar ner till 28 liters volym för olika ugnstyper.

Över 300 sådana rekuperatorer finns för närvarande i drift, varav 175 stycken i 38 fabriker i USA. De har utvecklats i samarbete med Coors, Asahi Glass och GRI och är beskrivna i [11:1:11], [11:2:11], [11:26], [11:32] och [11:34].

Det använda keramiska materialet, "blandoxiden", uppges vara kordierit (MAS), dvs ett magnesium-aluminium-silikat,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , som har följande fördelar:

- . är lättillverkat
- . har låg värmeutvidgning
- . har god termochockbeständighet
- . har god korrosionsbeständighet

Som tätningsmaterial använder man keramiska fibrer.

Man anger bl a följande värden för denna typ av värmeväxlare:

Värmeyta:	5,6	-	13,9	m <sup>2</sup>
Flödeshastighet:	70	-	565	m <sup>3</sup> /h
Effekt:	73	-	590	kW
Yta per volym:	33			m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

Den använda kordieriten har följande egenskaper:

Värmeutvidgning 0-800°C:	$20 \cdot 10^{-7}$	K <sup>-1</sup>
Böjhållfasthet:	5,5	MPa
Värmeledningstal:	4,5	W/m · K
Spec.värme kap 20-100°C:	880	J/Kg · K

### 11.3.2 Hague International (South Portland, Maine, USA)

Keramisk rörrekuperator typ CERHX.

Dessa användes redan allmänt för värmeåtervinning från olika typer rökgaser (vid 980-1540°C). Uppges vara överlägsna konventionella metallvärmväxlare. De kan förvärma förbränningsluft till 648-815°C.

De klarar rena eller måttligt korrosiva rökgaser och är beskrivna i [11:1:10], [11:2:5], [11:31] och [11:34].

De är vidare avsedda för effekter på 1170 kW och uppåt. Återbetalningstiden uppges vara 1-2 år.

30 sådana värmväxlare användes för närvarande inom stål- och aluminiumindustrin i USA, Kanada och Japan.

De 1,2 m långa keramiska rören är placerade horisontalt mellan två keramiska sidoväggar med en högtemperaturpackning mellan rör och vägg samt fjäderbelastade för att värmeutvidgningen skall kunna fångas upp. De varma rökgaserna strömmar runt rören utsida och upphetar den kalla luften inne i rören.

En rekuperator består av 8 rader av sådana rör med 24 stycken rör i varje rad. Man har under åren förbättrat det keramiska materialet i rören. Först använde man SiC, som bundits med kalciualuminat, som bara tålde 1093°C. Därefter övergick man till reaktionsbunden SiC, som tålde högre drifttemperatur: 1538°C. Ännu ett material var "nitrid-oxinitrid-bunden kiselkarbid" ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{ON}_2\text{-SiC}$ ) i form av gjutna veckade rör. Slutligen övergick man 1985 till en "blandoxid", dvs en kordieritvariant, som ger större livslängd, bl a beroende på bättre termochockbeständighet.

Korrosionsbeständigheten är god, även mot klorföreningar.

Sotblåsning med tryckluft, som tar två minuter, utföres regelbundet.

Enligt [11:34] är materialet i rören i stället fosfatbunden SiC (troligen ett tidigare alternativ).

### 11.3.3 Aerojet Energy Conversion Company (Sacramento, Cal., USA)

FBWHRS (fluid bed waste heat recovery system).

Denna konstruktion har utvändigt veckade stålrör (med diameter 50 mm) som ligger horisontellt i kontakt med en 50 mm hög bädd av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-korn, som svävar i en ström av 590°C varma rökgaser.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kornen på 0,4 mm förmår hålla rörytorna rena även om rökgasen har en starkt nedsmutsande tendens. Dessutom ökar de värmeöverföringen avsevärt på grund av sin snabba rörelse och stora kontaktyta mot gasen. Denna typ värmväxlare användes därför framför allt vid smutsiga rökgaser.

Den fältprovas för närvarande och är beskriven i [11:1:8] och [11:2:13]. Man uppger att det 1985 fanns 37 stycken liknande värmväxlare i drift i hela världen under handelsnamnet "Fluidfire".

Bränslebesparingen uppges till 40 %.

### 11.3.4 Termo-Electron Corp (Waltham, Mass., USA) FBWHRS.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-partiklar cirkulerar här mellan två olika fluidiserade bäddar.

Konstruktionen fältprovas för f. n. och är beskriven i [11:1:9] och [11:2:14].

Den användes för värmväxling mellan smutsiga, korrosiva rökgaser och förbränningsluft, som skall förvärmas. I ett exempel uppvärmdes en rökgas på 1115°C förbränningsluften till 659°C, vilket motsvarar en temperaturverkningsgrad på 57 %.



**11.3.5 Babcock-Wilcox**  
(Lynchburg Research Center, Lynchburg, Va, USA)

HTBDR (high temperature burner duct recuperator).

Denna värmeväxlartyp innehåller 50 stycken hängande bajonettuber (typ "rör i rör") av SiC med diam. = 90 mm, längden = 1,9 m och vägg tjockleken 6 mm. Den är avsedd för 2900 kW-ugnar och kan förvärma förbränningsluften till 1090°C från rökgaser på 1200-1425°C.

Den fältprovas f. n. i samarbete med Solar Turbines och är beskriven i [11:1:3], [11:2:8] och [11:34].

Tuberna är upphängda i kragar av ett keramiskt fibermaterial (och försedda med tätningar av samma material) i en vattenkyld metallplåt på ett sådant sätt, att de kan röra sig fritt vid värmeutvidgning.

Man provar f. n. fyra olika typer SiC till rören: Si-bunden, rekristalliserad, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bunden och sintrad.

De egenskaper som i denna typ av konstruktion anses viktigast hos de keramiska rören, är framför allt:

- . motstånd mot termochocker
- . korrosionsmotstånd
- . ogenomtränglighet
- . mekanisk hållfasthet
- . lätthet att tillverka

### 11.3.6 AiResearch Manufacturing Company (Torrance, Cal., USA)

HTBDR.

Rekuperator som innehåller 440 stycken horisontella SiC-rör med  $d_o = 38$  och  $d_i = 31$  mm och längden = 1,3 m. (Ingår också i den s k Cameronrekuperatorn.) Den är avsedd för 2900 kW-ugnar och kan förvärma förbränningsluften till 1100°C från rökgaser på 1315°C.

Den fältprovas f. n. och är beskriven i [11:1:5], [11:2:7] och [11:34].

Efter den keramiska tubrekuperatorn har man kopplat en metallisk plattvärmeväxlare i serie. Rökgaserna på 1315°C går först genom den keramiska delen och kyles här till 1010°C. De spådes därefter med kalluft till 815°C och får sedan gå in i metalldelen, där de kyles ner till 370°C. Luften, som skall förvärmas, uppvärms till 700°C av metalldelen och därefter till 1100°C av den keramiska delen.

Denna värmeåtervinning ger en bränslebesparing på över 50 %.

Rören är av Sohio/Carborundums kvalitet Hexoloy SA, som är ett sintrat alfa-kiselkarbidmaterial. De är internt veckade och har ett korsformigt tvärsnitt samt är arrangerade i två knippen och fixerade i skivor och väggar av Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bunden SiC, som bildar en ask runt rören och som bestämmer genomströmningsvägarna för rökgaserna. Dessa skivor dirigerar också förbränningsluftens vägar. SiC-rören är fixerade i väggarna med hjälp av ett segt cement av glastyp, som tillåter värmeutvidgningsrörelser mellan rören och väggarna. Dessutom användes keramiska fibertätningar i övergångarna.

En av fördelarna med denna konstruktion är den goda värmeöverföringen, beroende på dels stor kontaktyta hos de internt veckade SiC-rören och dels stor värmeledningsförmåga hos SiC-materialet.

Regelbunden rengöring av rören sker med högtrycksånga eller vattenlans.

DOE anser att rekuperativa värmeväxlare av kolstål ej kan användas över 425°C och av rostfritt stål ej över 650°C på grund av snabb oxidering av rökgasen. Vid närvaro av korrosiva ämnen i gasen är maximala temperaturen ännu lägre. Genom att sänka rökgastemperaturen med luftutspädning kan man visserligen öka livslängden hos stålvärmeväxlarna, men samtidigt minskas den energimängd som kan återvinnas. Ett stort problem vid korrosiva, smutsiga rökgaser är den kraftiga nedsmutsningen av metallytorna i sådana stålvärmeväxlare.

Vid högre temperaturer är keramiska värmeväxlare överlägsna de metalliska. Man använder i regel rekuperativa system; plattor eller rör vid någotsånär rena rökgaser, men regenerativa system, om rökgaserna är smutsiga.

Under de närmaste åren planerar DOE att stödja sex nya projekt inom området: "utveckling av keramiska värmeväxlare", nämligen

- två tubvärmeväxlare för hög temperatur
- två avancerade konstruktioner med fluidiserad bädd samt
- två värmeväxlare med kompositmaterial. Den ena av dessa är en Babcock-Wilcox-konstruktion med en keramisk fiber-komposit i form av hängande U-rör med ovalt tvärsnitt.

### 11.3.7 Termo-Electron Corporation

CVD Composite Heat Exchanger är den andra kompositkonstruktionen. Den består av plattor av fibergrafit, som CVD-belagts med ett keramiskt material. Denna konstruktion uppges tillåta komplicerade geometrier till en relativt låg kostnad.

DOE är också engagerad i sådana delpjekt som:

- laser-bearbetning (borrning) av keramiska material
- utvärdering av keramiska skyddsskikt i rekuperatorer (jämför kapitel 8)
- utveckling av nya korrosionsbeständiga keramiska material
- utveckling av en rörextruderingsmetod för förstärkt oxidkeramik.

De utvecklingsprojekt, som GRI understött [11:1:4], [11:2:1] och [11:2:3] har dels varit några samarbetsprojekt, där även DOE deltagit, t ex

- Komplet keramisk rekuperator (plattvärmeväxlare) för rökgastemp. 1150-1370°C: GTE, Coors, Asahi Glass.
- Keramisk rörvärmeväxlare för 1200-1425°C: Babcock-Wilcox, Solar Turbines, Hague Intern, C. and H. Combustion, AiResearch, Asahi Glass.
- Keramisk rekuperator med SiC-rör: AiResearch Manufacturing Co.

Man har också samarbetat med enstaka industrier, vilket lett till dels tre keramiska värmeväxlare (en rekuperator (AiResearch) och två regenera-torer (Midland-Ross och HotWorks)), som redan introducerats på marknaden och dels fyra keramiska värmeväxlare, som ännu fältprovas (Norton, Coors, KVB och Solar).

### 11.3.8 Airesearch Manufacturing Company (Torrance, Cal., USA)

Keramisk plattvärmväxlare avsedd för värmeåtervinning ur rökgaser.

Den är beskriven i [11:1:7] och kan arbeta med rökgastemperaturer på upp till 1350°C och förvärma förbränningsluft till 1100°C, vilket ger en bränslebesparing på över 50 %.

Denna rekuperator är uppbyggd av ett antal gjutna veckade keramiska skivor, där veckens geometri är sådan, att rökgaserna och förbränningsluften strömmar genom separata kanaler, när skivorna staplats intill varandra, varannan av varje sort.

Skivorna är tätade i kanterna med en keramisk fiberisolering.

Skivornas yttermått är 0,6 x 1,2 m och 55 stycken sådana staplas intill varandra stående vertikalt och hålls ihop av en fjäderbelastad ytterskiva. Vikten är 1500 kg och volymen 1,07 m<sup>3</sup>.

Vid en rökgastemperatur på 1343°C och en uppvärmning av luften från 38 till 1093°C strömmade 1,15 kg rökgaser per sekund och 1,09 kg luft per sekund genom denna värmväxlare.

Skivorna hade tillverkats av Norton Comp. of Worcester, Mass. genom precisionsgjutning och bestod av deras Si-SiC-material NC-430.

### 11.3.9 Midland-Ross Corporation, Energy Technology Division (Toledo, Ohio, USA)

Regenerator av typ roterande keramisk värmväxlare där det keramiska värmetransporterande materialet rör sig mellan det varma och kalla mediet, dvs mellan rökgasen och förbränningsluften.

Denna typ, som är beskriven i [11:2:15] och [11:34] samt US Pat. 4'321'961, kan klara rökgastemperaturer från 500°C upp till 1350°C och är ekonomisk vid ugnar på t ex 17000 kW och stora gasmängder, t ex 700 kg/min, där den termiska effekten uppges vara 66-70 % och återbetalningstiden ca 1 år.

Det använda keramiska materialet är av en typ med låg värmeutvidgning, nämligen magnesiumaluminiumsilikat (kordierit), alternativt litiumaluminiumsilikat (LAS).

Det framgår ej klart av artiklarna hur deras värmväxlare är framställd, dvs om formningen skett med keramiska metoder eller möjligen över en glassmälta som glaskeramer [jämför kap. 10].

### 11.3.10 HotWorks Ltd

Kompakta, regenerativa värmeväxlare för 1370°C, som är utprovade och kommersiellt tillgängliga för förvärmning av förbränningsluft. Andra sätt att tillgodogöra sig värmen från värmeväxlarna är att värma processmaterial eller producera ånga.

Man anser att metallrekuperatorer ej kan användas över 870°C och endast om rökgasen saknar korrosiva ämnen såsom sura föroreningar, smälta salter, m.m.

Ugnar med stora volymer i stål-, aluminium-, koppar- och glasindustrin kan förses med stora keramiska rörrekuperatorer, som klarar även mycket korrosiva rökgaser.

I de flesta fall är det keramiska materialet här SiC, antingen reaktionsbunden eller sintrad.

I de nya värmeväxlarprojekt, som GRI nu stöder, har man följande utvecklingslinjer:

- öka livslängden hos keramiska komponenter vid höga temperaturer
- öka korrosionsbeständigheten hos de keramiska komponenterna vid användning i olika industriella miljöer
- minska tillverkningskostnaden för de keramiska komponenterna
- förbättra värmeväxlarens effektivitet, framförallt genom att öka temperaturtåligheten till 1300°C.

Bland dessa projekt kan nämnas:

### 11.3.11 Norton Comp. Industrial Ceramics (Worcester, Ma, USA)

Detta är en keramisk rekuperator för korrosiva rökgaser med billiga, gjutna eller extruderade Si-SiC-rör (50-100 mm i diameter och 1,2 m långa och med väggtjockleken 4,8 mm) i samarbete med C. and H. Combustions (Sanford, Mi, USA).

Den fältprovats f. n. och är beskriven i [11:1:14], [11:2:6] och [11:2:10].

De 1037°C varma rökgaserna passerar på utsidan om rören, medan förbränningsluften, som uppvärms till 426°, går inne i rören. Rören är släta på utsidan, men har i vissa fall veckad insida. Rening av rören utvändigt sker regelbundet genom sotblåsning med tryckluft.

Vad beträffar det keramiska materialet i rören planerar man att använda kiselbunden SiC i de apparater, som utsätts för högst temperatur och nitridbunden SiC vid lägre temperaturer.

Prov planeras även med internt veckade rör av dels SiC från Carborundum Co och dels mullit från Coors Porcelain Co.

Man anser att det finns följande svårigheter med keramiska rör jämfört med rör av metall:

- större skörhet: får ej i onödan utsättas för drag- eller vridpåkänningar; måste därför ha tillräcklig vägg tjocklek
- måste tätas tillfredsställande keramik-keramik
- måste kunna massfabriceras så att kostnaden ej blir för hög
- måste monteras så att värmeutvidgningen kan upptas utan att spänningar uppstår: "flytande" inspänning
- kan tätas i kontaktytorna med keramiskt fibermaterial.

### 11.3.12 Coors Porcelain Co (Golden, Colorado, USA)

Komplett keramisk plattrekuperator, innehållande en "blandoxid" med låg värmeutvidgning, avsedd för värmeåtervinning utan luftutspädning i olika typer ugnar med rökgastemperaturer från 870 och upp till 1100°C. För effekter under 0,3 MW.

Är beskriven i [11:1:6], [11:1:13] och [11:2:12]:

Det keramiska materialet uppges ha följande egenskaper.

Värmeutvidgningskoefficient:	$7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Böjbrothållfasthet:	24 MPa
Elasticitetsmodul:	55 GPa
Värmeledningstal:	1,3 W/m · K
Specifik värmekapacitet:	955 J/kg · K
"Smältpunkt":	1700°C

Denna värmeväxlarkonstruktion består av torrpressade plattor, som i obränt tillstånd bearbetats i en datorstyrd fräsautomat för att ta upp lämpliga kanaler för luften respektive rökgasen. Därefter har man staplat sådana plattor ovanpå varandra, varannan avsedd för luftgenomströmningen och varannan för genomströmningen av rökgasen. Dessa båda strömmar går vinkelrätt mot varandra. Slutligen har hela stapeln bränts och bildat ett monolitiskt block.

I en variant av denna konstruktion är kanalerna för luften 15 x 2,5 mm och för rökgasen 15 x 6 mm.

En variant, som kallas Ceratherm och som arbetar vid upp till 1370°C, finns installerad i åtta olika industriföretag i USA.

Man har också gjort andra, mera speciella konstruktioner avsedda för gasturbiner i samarbete med General Motors.

Vad materialutvecklingen beträffar startade Coors med kordierit, som hade hög mekanisk hållfasthet, men var för sprött vid höga temperaturer. Man modifierade då sammansättningen (och döpte om materialet till "blandoxid") så att den mekaniska hållfastheten sänktes, medan segheten och spricksäkerheten vid termochock ökade.

### 11.3.13 KVB Inc (Irvine, Cal, USA)

Värmeåtervinning vid rökgaskondensat.

### 11.3.14 Solar Turbines Inc (San Diego, Cal, USA)

Är beskriven i [11:1:12], [11:2:9] och [11:34].

Rekuperator för värmeåtervinning ur klorid- och fluoridhaltiga avgaser från aluminiumsmältugnar. Består av 16 stycken 1,6 m långa vertikalt hängande rör av SiC-Hexoloy med vägg tjockleken 4,8 mm och ytterdiametern 44 mm, i vilka den luft strömmar, som skall uppvärmas. Avgaserna passerar på rörens utsida. Avsedda för ugnar på 6000 kW. Rören är lätta att rengöra och byta ut. De är fästade i kragar av rostfritt stål i en rostfri skiva och i centrum av varje SiC-rör mynnar ett rostfritt rör, genom vilket den luft strömmar, som skall förvärmas. Vid en kylning av rökgaserna från 1093 till 871°C uppvärms luften från 57 till 593°C.

### 11.3.15 Coors Porcelain Co (Golden, Col, USA)

Har utvecklat en extruderingsprocess för tillverkning av billiga SiC-rör (reaktionsbundna) för under 20 USD per foot för diametern 1 tum.

Fältförsök pågår i värmeväxlare av AiResearch och Solar Turbines. Beskrives i [11:1:15].

Man uppger följande egenskaper hos materialet:

	RBSC Reaktions- bunden SiC	Finkorning SiC SC-2
Densitet, kg/m <sup>3</sup>	3 000	3 100
Porositet, %	< 3	
Värmeutv.koeff., K <sup>-1</sup>	45·10 <sup>-7</sup>	43·10 <sup>-7</sup>
Värmeledn.tal, W/mK	80	93
Böjbrott hållf, MPa	172	517
Elasticitetsmodul, GPa	345	393

### 11.3.16 Carborundum Co (Niagara Falls, N.Y., USA)

Har utvecklat en metod för plastextrudering av SiC-detaljer av komplex form. Rör av olika typer fältprovas vid höga temperaturer.

På längre sikt tror man inom GRI att mera avancerade keramiska material kommer att bli aktuella för värmeväxling vid höga temperaturer och korrosiva miljöer, såsom:

- kompositer med keramisk matris
- keramiska skyddsskikt (t ex TS-skikt)
- transformationsförstärkt keramik
- keramik med monolitisk struktur

### 11.4 Aktuell översikt över keramiska värmeväxlare i USA: 1987

Det finns över 15 stycken olika huvudtyper av keramiska värmeväxlare som redan är etablerade på marknaden för olika ändamål i USA [11:2:16] och [11:28]. De flesta av dessa användes för återvinning av spillvärme från rökgaser genom förvärmning av förbränningsluft. Ett annat användningsområde är muffling vid processuppvärmning för att hindra rökgaserna att få direkt kontakt med processmaterialet. Ett tredje område är energiomvandling, t ex i gasturbiner till bilar.

Vid återvinning av spillvärme användes tidigt regenerators med tegelfyllning. Senare regenerators består av antingen roterande skivor av keramiska honungskakor eller rörliga bäddar av keramiska korn.

Vid rekuperatormetoderna leder man värmen genom väggen hos ett rör eller en veckad platta, som skiljer den rena, kalla luften från de varma, smutsiga och korrosiva rökgaserna.

Följande fem keramiska rörrekuperators finns nu på marknaden och är långt framme i utvecklingen. De uppges nu alla kunna förvärma förbränningsluft till 537°C genom värmeväxling med smutsiga rökgaser av 1537°C vid effekter mellan 1500 och 6000 kW:

- Hague. 1,2 m långa rör med diametern 100 mm av SiC (med olika bindemedel) hänger horisontalt mellan två SiC-sidoväggar och hålles på plats av ändstycken av SiC samt kraftiga metallfjädrar. Rören kan ha utvändiga veck.



Alcoa i Davenport, IA, använder 1987 denna typ av värmväxlare och förvärmare luft till 649°C med en rökgas på 1316°C med 8 rader av rör med 24 stycken i varje. Bränslebesparingen är 35 % vid 31.8 TkJ. Andra Hague-enheter är 1987 i drift hos Howmet i Lancaster, PA och hos GE Lighting i Hendersville, NC.

- C. and H. Combustion. Rör av Si-SiC med längden 1,2 m eller mer samt diametern 50 mm är fastsatta i hål i sidoväggarna med hjälp av gängade pluggar utan fjädrar, men med ett keramiskt fibermaterial som tätning.

Denna konstruktion användes 1987 av: Southwire Aluminum vid 44,5 TkJ där luft värms till 649°C med rökgaser på 1094°C med 35 % bränslebesparing och vidare av Bodine Aluminum, av Alumax, m. fl.

- AiResearch (Garrett). Sidoväggarna är här 50 mm tjocka SiC-plåtar med hål för rören, vilka hålls fast utan fjädrar och skruvar med en speciell ring av ett glasliknande material som också fungerar som tätning. Rören, av sintrad alfa-SiC, är internt veckade med korsformigt tvärsnitt. Rören är 1,3 m långa och har diametern 38 mm.

Denna konstruktion användes 1987 av bl a Cameron Iron Works, Houston, som förvärmare luft till 1038°C med en rökgas på 1288°C och med en bränslebesparing på 50 %.

- Babcock and Wilcox. Vertikalt hängande bajonettuber av typen rör-i-rör, 1,9 m långa och med diametern 95 mm och vägg tjockleken 6 mm, i Si-SiC, är upphängda i kragar av ett keramiskt fibermaterial. Det inre röret kan vara av SiC, eller av stål vid användning vid lägre temperatur.

Användes vid Band W:s fabrik i Beaver Falls, PA, där man 1987 förvärmare luft till 941°C med rökgaser på 1271°C med 50 stycken rör.

- Solar Turbine. Rör av sintrad alfa-SiC: 1,6 m långa och med diametern 44-69 mm, som hänger vertikalt med hjälp av kragar av stål. I centrum av varje SiC-rör är ett stålrör instuckat, genom vilket den luft strömmar, som skall förvärmas.

Användes 1987 vid Reynolds Aluminum i Sheffield, AL och vid Timco i Lafayette, CA.

- Plattrekuiperatorer har relativt små passager för luften och rökgaserna och är därför begränsade till rena rökgaser och till effekter mellan 150 och 1500 kW.

De tre viktigaste av denna typ är följande:

- GTE. Veckade kordieritplattor, som staplats ovanpå varandra och bundits ihop till ett block på 300 mm i kub, avsett för rökgastemperaturer upp till 1370°C.
- Coors. Liknar GTE:s konstruktion, men är mera termochockbeständig och tål något högre temperatur beroende på att kordieritens sammansättning är modifierad.
- AiResearch. Liknar också GTE, men använder större individuella Si-SiC plattor med fristående veck. Plattorna hålls fast av packningar och tätningar av ett keramiskt fibermaterial. Avsedd för effekten 1500 kW.
- Regenerator av typen roterande keramisk värmväxlare med kordierit har utvecklats av Midland Ross (och Corning Glass).
- Flera regeneratorer med rörliga bäddar av  $Al_2O_3$ -korn har utvecklats. Rökgaserna passerar här genom bädden och avger därvid sin värme.  
  
Detta är fallet med en konstruktion från Aerojet och en från Thermo Electron.
- Keramiska gasturbin-regeneratorer för motorfordon utvecklas av Ford, General Motors och AiResearch, med flera.

De arbetar som roterande värmväxlare och använder i regel kordierit i honungskakekonstruktioner med mycket små celler (0,5 mm) och mycket tunna väggar (0,1 mm). Värmen tas från avgaserna och värmväxlaren upphettas till 815°C. Materialet klarar här såväl högttemperatursaltkorrosionen som den sura korrosionen vid lägre temperatur.

### 11.5 Amerikanska synpunkter på material vid värmeåtervinning ur rökgaser genom kondensering

Vid Battelle, Columbus, Ohio, har man under senare år studerat möjligheterna att genom kondensering återvinna mesta möjliga värmemängd ur rökgaserna från värmecentraler för bl a bostadsuppvärmning [11:2:4]. Bränslet är då framförallt eldningsolja nr 2, som bildar såväl  $SO_x$  från svavelföreningar som HCl från klorföreningar. Dessutom bildas  $NO_x$  genom medverkan av förbränningsluften. (En analys av oljan gav 1600 ppm svavel och 400 ppm klor).

Vid förbränning och kondensering bildas då svavelsyra, saltsyra och salpeter-syra, som är starkt korrosiva mot metalliska material i värmväxlaren.

Vid konventionell värmeväxling och nedkylning av rökgaserna till 200°C kan man uppnå en termisk effektivitet av ca 80 %, medan man vid nedkylning till 40°C och utkondensering av vattenångan kan nå ca 95 %.

Vid övergången från metalliska material i värmeväxlaren till keramiska är det givetvis viktigt att konstatera om det nya materialet har tillräcklig korrosionssäkerhet i den aktuella sura miljön. Dessutom måste man emellertid också i viss mån anpassa konstruktionen efter keramikens avvikande egenskaper, dvs mindre värmeledningsförmåga, större sprödhet samt större svårighet att bearbetas till komplicerad form.

Battelle, Ohio, har nu utfört jämförande korrosionsprovningar vid 41°C i 900 timmar med ett kondensat, som innehöll:

5 ppm Cl<sup>-</sup>  
 76 ppm SO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 7 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 och hade pH = 1,5

Viktsförlusten uppmättes och korrosionsdjupet beräknades för följande 8 olika kommersiella material:

Material	Korrosionsdjup i <u>μ m per år</u>
-Kordierit i form av glaskeramik, magnesiumaluminiumsilikat 2 MgO · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 SiO <sub>2</sub>	58,0
-Mullit 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	8,2
-RBSC-1: reaktionsbunden kiselkarbid: SiC; tät; med 15 % Si	1,9
-RBSC-2: reaktionsbunden kiselkarbid: SiC; tät; med 15 % Si	1,5
-RBSC-3: reaktionsbunden kiselkarbid: SiC; tät; med 15 % Si	1,7
-Sintrad alfa-SiC; tät	3,5
-RBSN: reaktionsbunden kiselnitrid: Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ; 20 % porositet	8,6
-Glasemalj: typ syrafast, lagd på stål	13,3

Samtliga provade keramiska material hade obetydliga korrosionsangrepp i jämförelse med de flesta tänkbara metaller.

Bäst syrabeständighet hade kiselkarbiderna och därefter kom kiselnitriden och mulliten. Emaljen följde sedan tätt efter, medan glaskeramikkordieriten hade något sämre syrabeständighet, men även detta material måste anses acceptabelt ur korrosionssynpunkt.

Vad beträffar de olika alternativa materialens lämplighet till värmeväxlare för kondensering av rökgaser anser man att samtliga typer är acceptabla för detta ändamål, men att kiselkarbiderna är tekniskt mest lämpade, främst på grund av sin större värmeledningsförmåga.

Vad gäller den viktiga egenskapen termochockbeständighet är såväl SiC som Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> och kordierit utmärkta, den första på grund av sin större värmeledning och de båda senare på grund av sin lägre värmeutvidgning.

Däremot har mulliten något sämre termochockbeständighet på grund av såväl mindre värmeledning som större värmeutvidgning. Detta kan dock i viss mån kompenseras genom att man minskar vägg tjockleken. Mullit anses vara ett intressant material, bl a på grund av sitt låga pris.

Tidigare undersökningar av ett annat keramiskt material med låg värmeutvidgning, litiumaluminiumsilikat (LAS), har visat att detta har dålig korrosionssäkerhet mot såväl svavelsyra som salter.

[11:2:17] har korrosionsprovat tre typer SiC i kokande svavelsyra i fem månader och konstaterat mycket små angrepp:

1. NC-430 Norton;  
reaktionsbunden Si-SiC
2. Sintrad alfa-SiC;  
Carborundum
3. SC-2. Coors

(Jämför också [7:27])

## 11.6 Jämförelser i USA mellan SiC och Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Keramiska material av typerna kiselnitrid, kiselkarbid och zirkoniumoxid har börjat användas i avancerade värmemaskiner såsom gasturbiner och dieselmotorer [11:3]. Fördelarna med dessa material framför metaller är att de tål högre temperatur, d v s har större mekanisk hållfasthet och oxidationsmotstånd vid de önskade högre temperaturerna samtidigt som de klarar stora påfrestningar av termisk chock.

Motståndet mot termochocker ökar om det keramiska materialet har: låg värmeutvidgning, hög värmeledning, hög mekanisk hållfasthet och låg elasticitetsmodul.

Nackdelarna med dessa keramiska material är framförallt deras varierande kvalitet, dvs otillräcklig jämnhet, reproducerbarhet och pålitlighet: Den mekaniska hållfastheten har en viss spridning, brottsegheten är relativt låg och ytkänsligheten är stor, vilket kan leda till en viss spricktendens.

En viktig faktor är också vilken inverkan bränslets förbränningsprodukter har på de keramiska materialen: oxidation, korrosion, erosion och deposition.

Egenskaperna inom varje materialgrupp varierar kraftigt beroende på sammansättning och tillverkningsmetod, vilket påverkar mikrostrukturen, kornstorleken, porositeten, m m.

Hos kiselnitriderna ökar böjhållfastheten och elasticitetsmodulen med minskad porositet. Reaktionssintrade produkter med 11-14 %:s porositet har följaktligen lägre hållfasthet än de, som sintrats eller varmpressats till under 5 %:s porositet.

Kiselkarbiderna har genomgående större elasticitetsmoduler än kiselnitriderna. Böjhållfastheten hos alla fyra typerna: varmpressad, sintrad alfa, sintrad beta och kiselätad SiC, tycks huvudsakligen bero på kornstorleken (som bör vara liten) och porositeten (som också bör vara liten).

Vad beträffar hållfastheten vid högre temperatur tycks denna hos både  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - och SiC-materialen till stor del bestämmas av vilka intergranulära faser, som finns närvarande, dvs tillsatta sintringshjälpmiddel. Speciellt sänker sådana tillsatser hållfastheten, genom att de vid den aktuella högre temperaturen ger en smälta. Liknande gäller för elasticitetsmodulen.

Såväl  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - som SiC-materialen har relativt låga värden på värmeutvidgningen jämfört med såväl metaller som med de flesta oxidkeramiska material. Detta kan vara en fördel, t ex beträffande termochockbeständigheten hos kompakt material, men kan i andra fall vara en nackdel, t ex vid kombination med något av de material, som har större värmeutvidgning.

Kiselnitriderna har bättre säkerhet mot termochocker än kiselkarbiderna på grund av lägre värmeutvidgning och lägre elasticitetsmodul. Visserligen har kiselkarbiderna bättre värmeledning än kiselnitriderna, men detta räcker ej till som kompensation.

Vad oxidationsbenägenheten beträffar är kiselkarbiderna klart motståndskraftigare än nitriderna, framför allt beroende på den lägre halten av tillsatta, sintringsbefrämjande ämnen. På båda materialtyperna bildas skyddsskikt av  $\text{SiO}_2$ .

KISELKARBIDER	Bulkdens. kg/m <sup>3</sup>	Teor. täthet kg/m <sup>3</sup>	Porositet %	Termochock- tålighet $\Delta T$	Böjhållf. MPa 25°C	Elmodul GPa 25°C	Kornstorlek $\mu$ m	Värmeutv. koeff. $\alpha$ 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>
<u>Sintrad SiC</u>								
General Electric sintrad Beta-SiC Kubisk; 0,5% bor	3030	3220	6	385	441	379	0,5 - 2,0	44
Kyocerad SC-201 sintrad alfa-SiC hexagonal; 0,5 bor	3150	3220	2	325	386	420	1,5 - 5,0	45
<u>Kiselätad SiC</u>								
Norton NC-430 Si/SiC	3110	3220	4	325	207	407	2 - 10	43
Coors Si/SiC SC-2	3100	3100	0	385	310	372	0,5 - 3,5	43

KISELNITRIDER	Bulkdens. kg/m <sup>3</sup>	Teor. täthet kg/m <sup>3</sup>	Porositet %	Termochock- tålighet $\Delta T$	Böjhällf. MPa 25°C	Elmodul GPa 25°C	Kornstorlek $\mu m$	Värmevtv. koeff. $\alpha$ $10^{-7}K^{-1}$
<u>Sintrad Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>								
Kyocera SN-205 5% MgO + 9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2810	3200	13		262	193	0,5 - 1,0	
<u>Reaktionssintrad</u>								
Ford Injection Molded AlResearch slip cast	2750 2850	3200 3200	14 11	400 500	262 262	214 220	0,5 - 2,0	31 30
<u>Sialon</u>								
Bur. Mines sintr. 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3040				241	227		

Allmän jämförelse mellan SiC- och Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-material

	<u>SiC</u>	<u>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>
Mekanisk hållfasthet	medelhög	hög
Värmeutvidgning	hög	låg
Termochockmotstånd	dåligt	bra
Brottseghet	låg	hög
Temp.-stabilitet	hög	försämring av mekan. hållf.
Värmeledningsförmåga	hög	låg
Oxidationsbeständighet	god	påverkas kraftigt av föroreningar
Kryphållfasthet	hög	låg
Inflytande av föroreningar	lågt	andra faser påverkar egenskaperna
Elasticitetsmodul	hög	låg
Brottutseende	trans-granulärt	inter-granulärt



[11:1:16] har utfört en jämförande korrosionsprovning av SiC- och Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-material i förbränningsgaser från kol vid 1000-1425°C och därvid funnit följande: De olika typerna SiC hade små viktsändringar och även små dimensionsändringar. Ett mycket tunt ytskikt av SiO<sub>2</sub> bildades:

	<u>Täthet kg/m<sup>3</sup></u>	<u>Böjhållf. MPa</u>
Carborundum sintrad alfa SiC	3100	309
Norton NC203HP-SiC Varmpressad	3300	505

De olika Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-typerna hade obetydligt större vikts- och dimensionsändringar än SiC:

	<u>Täthet kg/m<sup>3</sup></u>	<u>Böjhållf. MPa</u>
GTE sintrad Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3300	564
Norton NC350 RS-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2500	245

medan den undersökta SiALONen från Greenleaf hade en något större viktsändring.

Vid erosionsprovningar visade sig SiC-materialen starkare än Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

SiC-material, som utsattes för rökgaser från en aluminiumsmältugn, bildade ett skyddsskikt av SiO<sub>2</sub> upp till 954°C. Vid högre temperaturer ökade korrosionen avsevärt, dels genom att alkaliföreningar i gasen bildade slagg med SiO<sub>2</sub>-skiktet och dels genom bortgång av gaserna SiO och CO från SiC [11:1:17].

Oxidationen av SiC vid 1300°C ökade kraftigt vid närvaro av vattenånga och av tillsatta sintringshjälpmiddel [11:1:18].

I en undersökning vid Oak Ridge National Lab., TN, USA [11:25] och [11:27] har man visat att värmväxlarrör av olika typer kiselkarbid (kiselinfiltrerad, trycklöst sintrad, CVD-utfälld) klarar att exponeras i 496 timmar för 1230°C varma förbränningsgaser från en kol-olja-blandning, som ger en sur aska (51 % SiO<sub>2</sub> + 24 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 16 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc). Däremot var resultaten sämre med sialon och Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i rören. Båda materialen reagerade i viss mån med det sura slaggskiktet och vid nedsvälning av anläggningen uppstod sprickor i rören på grund av skillnaden i värmeutvidgning mellan slaggskikt och rör. En motsvarande undersökning, som utfördes med enbart de olika SiC-materialen, men i förbränningsgaser från en koltyp, som gav basisk aska (24 % SiO<sub>2</sub> + 25 % CaO + 13 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 8 % MgO + 9 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc) gav ett helt annat resultat, nämligen att alla SiC-rören blev kraftigt korroderade.

Askans (slaggens) sammansättning var alltså helt avgörande för SiC-materialens förmåga att motstå angrepp vid denna typ av värmväxling.

### 11.7 Amerikanska synpunkter på $ZrO_2$

Vid upphettning genomgår  $ZrO_2$  fasomvandlingar [11:3]:

20-1100°C:	monoklin
1100-2370°C:	tetragonal
>2370°C:	kubisk

Tetragonal -> monoklin vid 1100°C ger 3 %:s volymökning. Vid full tillsats av CaO, MgO eller  $Y_2O_3$  stabiliseras  $ZrO_2$  i kubisk form (FSZ) = fully stabilized  $ZrO_2$ .

$ZrO_2$  har hög värmeutvidgning och låg värmeledning.

Vid mindre tillsatser av CaO, MgO eller  $Y_2O_3$  får man PSZ (= partly stabilized  $ZrO_2$ ), som har kubisk + tetragonal eller monoklin fas.

Nu kan denna tetragonala andel hållas i metastabilt tillstånd i den kubiska matrisen vid rumstemperatur, men omvandlas till den stabila monoklina formen, om materialet utsättes för mekaniska påkänningar. Den åtföljande volymökningen kan härvid stoppa sprickbildning. Sådan TTZ=transformation toughened  $ZrO_2$  har tre gånger så hög hållfasthet och seghet.

PSZ	Täthet kg/m <sup>3</sup>	Böjhållf. MPa	Elastici- tetsmodul GPa	Värmeutv.- koeff. 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>
med MgO	5600	430	192	90
med $Y_2O_3$	5730	575	200	90

Transformationsförstärkning genom tillsats av dispergerad, tetragonal  $ZrO_2$ -fas kan erhållas såväl i material av  $ZrO_2$  som av  $Al_2O_3$  eller  $Si_3N_4$ .

### 11.8 Tyska synpunkter

Utveckling av en keramisk plattvärmväxlare med SiSiC vid Hoechst Ceram. Tec. AG i Frankfurt beskrivs i [11:5] (1987). Man anser att keramiska värmväxlare har två viktiga användningsområden, nämligen dels som värmefåligt material för återvinning av industriell spillvärme över 800°C och dels i ett lägre temperaturområde som korrosionssäkert material i kondenserande värmväxlare. Det keramiska material, som man anser vara bäst, är kiselinfiltrerad kiselkarbid, SiSiC.

Detta material är dels tillräckligt korrosionssäkert och dels säkert mot läckage samtidigt som det bibehåller sin mekaniska hållfasthet ända upp till 1350°C.

Vid sådan värmeåtervinning genom utkondensering av vatten ur rökgaserna och förvärmning av förbränningsluften med hjälp av keramiska värmeväxlare har de två viktigaste utvecklingsproblemen varit den mekaniska utformningen av värmeväxlaren samt tillverkningen av de keramiska detaljerna i produktions skala. På materialets sprödhet måste man undvika dels dragpåkänningar och dels punktbelastningar.

Den keramiska tillverkningstekniken tillåter bara relativt begränsade storlekar hos komponenterna, varför man måste tillgripa speciell fogningsteknik.

En värmeväxlare med effektiv värmeöverföring kan erhållas i en kompakt plattkonstruktion av SiSiC, där varje skiva (0,2 - 4,8 mm tjock) i den laminära stapeln (blocket) är av komplicerad form och har tillverkats genom gjutning med den så kallade tape-metoden och utstansning av hål i ett speciellt mönster efter torkningen men före bränningen. Vid bränningen sintrar sedan de olika plattorna ihop till en enhet, där hålmönstret tillåter passage av det ena mediet vertikalt och det andra horisontalt. (Varannan platta har ett hålmönster och varannan ett annat hålmönster). De båda medierna i värmeväxlaren kan sedan vara gas/gas, gas/vätska eller vätska/vätska.

Denna värmeväxlartyp har yttermått 300x300x150 (13,5 lit) och en värmeöverförande yta på 1,6 m<sup>2</sup> (118,5 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) och väger 17 kg. Vid användning av en sådan värmeväxlare i en härdugn var flödena 490 kg rökgaser/h och 450 kg luft/h och kylades rökgaserna från 1380°C, medan luften värmdes från 25°C till 440°C.

En förutsättning för tillverkning av värmeväxlare av ovanstående typ är tape-gjutmetoden för formning av de keramiska plattorna. Denna metod har bl a beskrivits i [11:2], [11:6],[11:7], [11:8], [11:9] och [11:10]. Det finkorniga pulvret dispergeras med ett deflockuleringsmedel i vatten (eller organisk vätska), varvid tillsättes organiska bindningsmedel och plasticeringsmedel, varefter gjutning sker mot en rörlig yta. Den tunnväggiga, gjutna skivan (0,2 - 4,8 mm) kan sedan torkas och blir då så seg och hållfast, att den kan skäras, hålstansas, böjas och lamineras i många skikt ovanpå varandra. Vid den därpå följande bränningen avlägsnas de organiska tillsatserna och den resulterande hållfasta SiC-kroppen innehåller omkring 10 % porer. Denna porositet utfylles därefter med kisel i en särskild värmebehandling.

Slutprodukten, SiSiC, är helt tät och består av 90 % SiC och 10 % Si och har följande egenskaper:

Densitet:	3 000 kg/m <sup>3</sup>
Gasgenomtränglighet:	0
Värmeledningstal (25°C):	120 W/m · K
Oxidationsbeständighet:	1400°C
Spec. värmekapacitet 20-1000°C:	950 J/kg · K
Värmeutvidgningskoefficient 20-1000°C:	44 x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>
Böjhållfasthet:	400 MPA
Elasticitetsmodul:	370 GPa
Alkaliresistens:	moderat
Syraresistens	god

En motströmsvariant av en värmeväxlare för värmning av vatten genom kylning av rökgaser under daggpunkten, d v s till kondens, finns beskriven i [11:11].

W. Dworak, Feldmühle AG, BRD, har i [11:12] gjort en aktuell översikt över egenskaperna hos de olika keramiska material, som under senare år varit aktuella i Tyskland till motorkomponenter, vilket i många fall är samma material, som är av intresse för värmeväxlare.

	El. modul GPa	Böj- hållf. MPa	Brottseghet $K_{Ic}$ MPa√m	m Weibull- modul	Täthet kg/m <sup>3</sup>	Värmeled- ningsstal W/m·K	Spec. Värmekapac. J/kg·K	Värmeutv. koeff. 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>
Kiselnitrid	170	220	2,5	>10	2500	11	700	30
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	290	650	5,0	>15	3210	32	700	34
Kiselkarbid	> 350	> 300	--	> 10	3050	85	900	44
SiC	410	450	4,5	--	3150	70	1000	46
Aluminiumoxid	360	240	4,4	>12	3780	25	900	80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Transf. förstärkt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> med 12% ZrO <sub>2</sub> 4 μm	340	650	5,3	>15	4150	25	850	81
Zirconia	200	500	8,1	>20	>5730	2,5	400	98
Mg-PSZ								
ZrO <sub>2</sub>	--	1050	9,7	>10	>5970	--	400	93
Y-PSZ								

	<u>RBSN</u>	<u>SSN</u>	<u>SIALON</u>
Porositet, %	25	0 - 5	0 - 5
Densitet, kg/m <sup>3</sup>	2400	3150-3300	3120-3250
Böjhållf. 25°C, MPa	200-250	600-900	600-800
1200°C, MPa	200-250	300-500	300-500
Weibullmodul, m	15	15-20	15-20
Elasticitetsmodul, GPa	150	280	280
Brottseghet, MPa√m		≈ 6	≈ 6
Hårdhet, HV GPa		13,7-15,7	13,7-15,7
Värmeutvidgn. koeff. 20-500°C, 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>	21	25	25
500-1000°C	32	43	40
Värmeledn. tal W/m · K	11	20-30	10-30
Spec. värmekap. J/g · K	0,7	0,7	0,7
Max. användn. temp., °C	1400	900-1200	900-1200

RBSN = reaktionssintrad Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ; porös

SSN = sintrad Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ; tät; med 10-15 % tillsatser

SIALON = SINTRAD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> med >15 % tillsatser av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Mgo, etc.

ZrO<sub>2</sub>-material

Material	Mg-PSZ	Mg-PSZ	Y-Mg-PSZ	Y-TZP
	ZN40	ZN50	ZN60	ZN100
Faser	c, t	c, m	c, t	t
Elasticitetsmodul, GPa	210	210	205	200
Böjbrothållf., MPa	520	580	450	1000
Brottseghet, MPa/m	8,1	9,0	7,2	10,5
Weibullmodulen	25	18	23	10
Hårdhet Vickers, GPa	12,3	9,8	12,3	12,8
Densitet, kg/m <sup>3</sup>	5740	5680	5870	5980
Värmeledn.tal w/m·K	2,1	2,5	2,1	2,5
Värmeutvidgn.koef., 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>	98	70	98	100
Max. anv. -temp, °C	900	400	1300	1100
Temp.-Växel-beständigh., °C	180	240	150	360

Utveckling av en rörvärmeväxlare i SiSiC för ett luftkylt (gasturbin) 20 MW solfångarkraftverk (GAST Sonnenturmkraftwerk) i BRD har beskrivits av Dornier System GmbH [11:13], [11:18]. I projektet har också deltagit firmorna Interatom, MAN och MBB. Reaktionsbunden och med kisel infiltrerad kiselkarbid har här bedömts ha den gynnsammaste egenskapskombinationen av alla tänkbara alternativa material [11:21], [11:22], [11:23]. Detta material har hög mekanisk hållfasthet upp till 1350°C, är oxidationsbeständigt och gastätt samt har hög värmeledningsförmåga och god temperaturväxelbeständighet. Slutligen kan detaljer av SiSiC tillverkas i komplicerade former, som är kommersiellt tillgängliga:

Densitet:	3000 kg/m <sup>3</sup>
Porositet:	0 %
Sammansättning:	90 % SiC 10 % Si
Böjhållfasthet:	25-1350°C: > 300 MPa
Elasticitetsmodul:	25-1350°C: > 350 GPa
Värmeutvidgn.koefficient:	0-1000°C: 45 x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>
Värmeledningstal:	25°C: 200 W/m · K 1000°: 40 W/m · K

Man nämner också att detta material är lämpligt i rekuperatorer för förvärmning av förbränningsluft samt i värmerör vid rökgasavsvavling p g a goda korrosionsegenskaper.

Fordringarna på materialet i GAST-konstruktionen är att det måste vara gastätt och tåla luft vid 1200°C och tåla kraftiga temperaturväxlingar. En god värmeledning är också viktig, då värmeväxlarrören uppvärms inhomogent. Materialet blir gastätt genom att den öppna porositeten fylls igen med metalliskt kisel, som smälter vid 1410°C. De 398 st lodrätt placerade rören har tillverkats genom strängpressning i dimensionerna:  $d_y = 42$  mm,  $d_i = 32$  mm och längden 2,5 m. I ändarna har rören försetts med koniska, slickergjutna övergångsstycken, som fogats ihop med rören i obränt tillstånd, varefter reaktionsintring skett. Man har också utvecklat två olika metoder att hopfoga sintrade detaljer med varandra, nämligen genom diffusionssvetsning utan smältningsfas eller genom högttemperaturlödning med Si-legeringar vid 1380°C.

Materialets goda oxidationsbeständighet beror på att det bildas ett tunt självhelande, passivt SiO<sub>2</sub>-skikt på ytan, som är beständigt vid de förhållanden, som råder i GAST-värmeväxlaren, d v s i luft vid 1200°C. (Under andra förhållanden såsom lägre syrehalt och högre temperatur [11:24] kan flyktig SiO bildas.)

Efter ett års drift uppmättes det bildade SiO<sub>2</sub>-skiktet till 5 μm.

Man har bedömt att två andra, alternativa material, nämligen kiselnitrid och kordierit, vore fullt möjliga att använda i stället för SiSiC, men att det ena, reaktionssintrade Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, har för hög porositet och det andra, kordierit 2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>, har för låg mekanisk hållfasthet för ovanstående speciella användningsområde, d v s långa, hängande rör vid 1200°C i luft.

Med en tysk konstruktion, GEA-Ecoflow, har man 2 års goda driftserfarenheter av värmeåtervinning och rening ur rökgaser genom utkondensering [11:14]. I närheten av dagpunkten och därunder använder man teflonrör, som tål det aggressiva kondensatet av svavelsyra vid användning av svavelhaltiga bränslen.

Elektroschmelzwerk Kempten lämnar följande uppgifter om egenskaperna hos SiC-material [11:16]

		SSiC Trycklöst sintrat
Densitet kg/m <sup>3</sup>	20°C	3140
Böjhållf. 4 pkt, MPa	20°C	430
	1400°C	450
Weibullmodul	20°C	7-10



		SSiC Trycklöst sintrat
E-modul, GPa	20°C	410
Brottseghet MPa $\sqrt{m}$	20°C	4,8
Värmeutvidgn.koefficient $10^{-7}K^{-1}$	20- 500°C	35
	500-1000°C	55
Värmeledn.tal W/m $\cdot$ K	20°C	80
	500°C	50
	1000°C	40
Fritt C %		0,80
Fritt Si %		0,01

Den tyska firman L.C. Steinmüller i Gummersbach har utvecklat en roterande, regenerativ värmväxlare med keramiska värmekroppar i virvelbädd, avsedd för värmväxling mellan två gaser, t ex återuppvärmning av kalla våtrenade rökgaser med hjälp av värme från den varma, orenade gasen [11:17].

Egenskaper hos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> enligt [11:20].

	Porös Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tät Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Densitet, kg/m <sup>3</sup>	2200-2800	3100-3400
Teoret. täthet; %	70-90	95-99
Böjhållfasthet 25°C, MPa	280-330	600-850
Böjhållfasthet 1400°C, MPa	250-330	400-650
Brottseghet K <sub>1C</sub> MPa $\sqrt{m}$	2-4	4-8,5
Värmeutvidgn.koeff. $10^{-7}K^{-1}$	30	29-34
Värmeledningstal 25°C W/m $\cdot$ K	5-20	20-50
Elasticitetsmodul, GPa	120-220	280-330
Vickershårdhet, GPa	1,2-1,6	1,8-2,2

Kritisk temperaturskillnad $\Delta T_c$ vid snabbkylning i vatten: °C	250-500	400-800
--	---------	---------

I [11:29] lämnas en del synpunkter från Rosenthal Technik AG om värmeväxlare av olika slag:

För att få stor kontaktyta och liten vägg tjocklek hos den keramiska värmeväxlaren är det viktigt att man utnyttjar speciella tillverkningsmetoder, dels extrudering, (strängpressning), t ex av moduler av honungskakeform till regenerators med olika cellstruktur och dels tunnfilmsteknik, i båda fallen med största möjliga halt keramiska komponenter i den plastiska blandningen. Vid den senare metoden gör man först folier i olika form: plana, korrugerade eller profilerade och tillverkar sedan komponenter därav med antingen rullteknik (upprullning som wellpapp) eller laminering.

En allmän svårighet vid konstruktioner med keramiska material är dessa materials speciella egenskaper, som gör att konstruktörer sedan gammalt haft en viss osäkerhet, när det gäller keramers mekaniska hållfasthet. Då draghållfastheten är väsentligt lägre än tryckhållfastheten, bör konstruktionerna göras så, att det keramiska materialet alltid utsättes för tryckpåkänningar. Riskabla påkänningar, förutom drag, är även slag, växlande belastningar och spänningskoncentrationer. Keramers sprödhet och avsaknad av plastisk flytning före brott ger lätt upphov till lokala sprickor. För att mäta hållfastheten hos keramiska material fordras statistiska metoder, t ex Weibullmodulen. Det är också viktigt att porositeten är låg: förbättrar mekaniska och termiska egenskaper. Den mekaniska hållfastheten påverkas dessutom kraftigt av mikrostrukturen.

#### Uppgifter från Volkswagen Werk AG 1983 vid föredrag i Japan

	Böjhållf. 500°C MPa	Dens. kg/m <sup>3</sup>	E-modul 1000°C GPa	Värme utv.- koeff. 25-1000°C 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>	Värmeledn.- tal 1000°C w/m · K
S-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	530	3100	300	32	12
RB-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300	2600	180	30	9
S-SiC	450	3150	480	45	40
MAS-kordierit	70	2200	12	6	1
ZrO <sub>2</sub>	600	5700	200	98	2,5

Uppgifter enl. [11:35]

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	SiC infiltr.	$\text{Si}_3\text{N}_4$ RB	SiC oxid.
Böjhållf., MPa	520	310	190	90
m (Weibullmodul)	6	10	12	12
Värmeutv. koeff (20-1000°C), $10^{-7}\text{K}^{-1}$	80	46	27	39
Värmeledn. tal W/m·K	27	45	13	35
Elast. modul, (GPa)	380	170	130	130

### 11.9 Engelska uppgifter om Syalon

Enligt Lucas [11:30] har deras  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -material syalon följande egenskaper:

Böjhållf. 20°	828 MPa
Weibullmodul	15
Draghållf. 20°	400 MPa
Tryckhållf. 20°	> 3500 MPa
Slaghållf. 20°	10 kJ/m <sup>2</sup>
Elast.-modul 20°	$3 \times 10^5$ MPa
Hårdhet 20° VPN, 0,5 kg last	17,7 GPa
Brottseghet, $K_{IC}$	5 MPa√m
Täthet	3200 kg/m <sup>3</sup>
Värmeutv.-koeff.(0-1000°C)	$32 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$
Spec. värmekap.	710 J/kg · K
Värmeledn. tal 20°	20-25 W/m · K

Termoschockmotstånd	510 $\Delta T^{\circ}\text{C}$ snabbkylt i kallt vatten
Slagenergi för brott	10 Nm
Porosity	0,01 %

(Jämför också [11:19].)

### 11.10 Japanska uppgifter från 1983

Den japanska firman Asahi Glass Works tillverkar bl a värmväxlarrör i olika keramiska material, under beteckningarna CERAROI OCH LOTEC:

	Ceraroi $\text{Si}_3\text{N}_4$	Ceraroi SiC
Densitet, $\text{kg/m}^3$	3090 (97 %)	3150 (96 %)
Böjhållfasthet MPa 25°C 1000°C	491 373	589
Tryckhållfasthet MPa 25°C	1570	2158
Elast.modul GPa 25°C	294	412
Brottseghet $K_{\text{IC}}$ MPa $\sqrt{\text{m}}$	4,5	5,1
Hårdhet Vickers GPa 25°C	13.8	25.0
Värmeutv.k. $10^{-7}\text{K}^{-1}$	34	44
Värmeledn.tal $\text{W/m} \cdot \text{K}$ 100°C	19	45
Spec. värmekap. ( $\text{J/kg} \cdot \text{K}$ , °C	754	629
Viktsökn. oxidation luft 24h 1200°C $\text{mg/cm}^2$ 1400°C	0,5	0,2

Korrosion: Både  $\text{Si}_3\text{N}_4$  och SiC angreps av 10 %-ig HF samt av HCl/ $\text{HNO}_3$  3:1 i 1000 timmar vid 25°C, medan de klarade alla andra syror (HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) samt 30 %-ig NaOH vid denna temperatur. Däremot angreps de vid samtliga dessa vätskor vid kokpunkten, dock ej mer än att hållfastheten sänktes med mindre än 30 % vid 20 % HCl, 61 %  $\text{HNO}_3$ , 95 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eller 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  samt 50 % vid 30 % NaOH efter 400 timmar.

		Beta-Kordierit		PSZ
		Lotec-M		Lotec-Z
		1.	2.	ZrO <sub>2</sub>
Bulkdensitet, kg/m <sup>3</sup>		1940	2530	4370
Densitet, kg/m <sup>3</sup>		2470	2530	5390
Porositet, %		21,5	0	18,9
Vattenupptagning, %		11,1	0	4,2
Böjhållf. MPa	25°C	15	196	65
	1000°C	15	157	37
Tryckhållf., MPa	25°C	98	363	314
	1000°C	78	324	235
Elast.-modul, GPa	25°C	17	132	118
	1000°C	15	124	113
Värmeutvidgn.koeff.				
10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>	1000°C	16	23	32
Värmeledn. tal W/m · K				
	25°C	2	3	4
	1200°C	2	3	2

Toshiba Corp; Metal Products Div. Japan

		Pressureless Sintered Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> _____
Densitet, kg/m <sup>3</sup>		3200
Värmeledningstal. W/m · K		15,5
Spec.värme kap. J/kg · K		712
Böjhållfasthet, MPa		785
Tryckhållfasthet, MPa		3924
Värmeutv.-koeff. 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>		34
Elast.-modul, GPa		274
Max. användn.-temp. °C		1200

### 11.11 Synpunkter i STU-utredning 1987

I STU-utredningen 1987 om "konstruktionskeramer" i svensk industri [11:4] anser man att dessa kommer att få ökad användning, bl a i värmeväxlare:

- "keramiska värmeväxlare i västvärlden år 2000: 5 %"
- "särskilt betydelsefullt torde vara keramernas överlägsna styrka och kemiska beständighet vid höga temperaturer och i korrosiv eller erosiv miljö"
- " $\text{Si}_3\text{N}_4$  och SiC tål snabba temperaturväxlingar i gasvärmeväxlare"
- " $\text{Si}_3\text{N}_4$  är lämplig till värmeväxlare p g a hög hållfasthet och korrosionsbeständighet vid hög temperatur samt låg värmeutvidgning och låg densitet och god värmeledning"
- "för keramiska brännkammare har man utvecklat formade och sintrade, tunna skalkonstruktioner med  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eller SiC"
- "användningen av keramer i sodapannor kommer att öka"

### 11.12 Slutsatser

De keramiska materialen har, på grund av sin stora tålighet mot höga temperaturer, oxidation och angrepp av starkt korrosiva medier, fått en kraftigt ökad användning i olika typer av värmeväxlare för svåra miljöer, framförallt i USA, men även i Västeuropa och Japan.

En rad olika keramiska material har härvid kommit till användning i etablerade konstruktioner eller i utvecklingsförsök i olika skalor: tegel, stengods, porslin, aluminiumoxidkeramik, zirkoniumoxidkeramik, kiselkarbid, kiselnitrid, magnesiumoxidmaterial, magnesiumaluminiumsilikat (korderit, MAS), litiumaluminiumsilikat (LAS), aluminiumtitanat, m fl.

Fem olika typer av keramiska värmeväxlare tycks vara aktuella, nämligen tre regenerativa och två rekuperativa:

- Två volymer med fyllkroppar, t ex av tegel, som omväxlande värms och kyles.
- Roterande värmeväxlare, t ex av korderit, som omväxlande passerar det varma och det kalla mediet.
- Fluidiserad bädd, där ett kornigt material, t ex av aluminiumoxid, uppvärms, transporteras, och sedan avkyles.

- Tubvärmväxlare, t ex av något kiselkarbidmaterial.
- Plattvärmväxlare av typen kompakt honungskaka av t ex korderit.

Med de keramiska värmväxlarna kan man genomföra en effektiv och direkt värmeåtervinning ur rökgaser, alltifrån höga temperaturnivåer på t ex 1300°C ner till utkondensering av vatten tillsammans med olika sura föroreningar såsom svavelsyra, salpetersyra och saltsyra, inom temperaturnivån 50 - 150°C. Det återvunna värmnet kan man sedan använda för att förvärma förbränningsluften eller för att producera varmvatten eller ånga.

Keramiska värmväxlare kan också utnyttjas för andra högtemperaturändamål såsom i turbinsystem med förorenade bränslen och vid utvinning av solenergi.

Även vid värmepumpar med starkt korrosiva medier och relativt höga temperaturer, t ex öppna absorptionssystem, kan keramiska värmväxlare bli användbara.

Ytterligare ett användningsområde för keramiska värmväxlare är vid keramiska processer med starkt korrosiva ämnen.

Både kiselkarbid och kiselnitrid tål vid kokpunkten för respektive vätska följande kemikalier:

20%-ig HCl  
 61%-ig HNO<sub>3</sub>  
 95%-ig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 85%-ig H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

medan ett visst angrepp sker av 30%-ig NaOH.

Däremot angrips båda materialen kraftigt av 10%-ig HF samt av kungsvatten, d v s konc. HCl + HNO<sub>3</sub> i förhållandet 3:1.

Fortsatta utvecklingsarbeten med keramiska värmväxlare pågår f n framförallt av industrin i USA med stöd av DOE:US Department of Energy och GRI: Gas Research Institute. Den potentiella marknaden för keramiska värmväxlare anses vara mycket stor, speciellt inom stål-, glas-, aluminium-, och kopparindustrierna, men även inom energiproduktionen.

Vidare har Battelle-Institutet i Ohio studerat olika keramiska material i värmväxlare för värmeåtervinning ur rökgaser från värmecentraler för bostadsuppvärmning, varvid man lett avkylningen till kondensering och bildning av svavelsyra, salpetersyra och saltsyra vid användning av svavelhaltig eldningsolja.

Möjligheter finns att på alla dessa olika sätt och i dessa olika sammanhang med hjälp av keramiska värmeväxlare utvinna eller återvinna mycket stora energimängder.

De fortsatta utvecklingsarbetena med keramiska värmeväxlare tycks följa framförallt nedanstående linjer:

- minska tillverkningskostnaden för de keramiska komponenterna
- öka livslängden vid höga temperaturer
- förbättra tillverkningsmetoderna så att de keramiska materialen får en jämnare och säkrare kvalitet
- förbättra tättnings- och inspänningssystemen
- öka korrosionsbeständigheten hos de keramiska komponenterna vid användning i olika industriella miljöer.

### 11.13 Referenser

- [11:1] = A.J. Hayes: "Industrial heat exchangers", Conf. Proc. 1981, Amer. Soc. Metals
- (11:1:1) = sid. 3-12: E.J. Bugyis: "Heat exchange in the steel industry"
- [11:1:2] = sid. 13-19: D. Denniston: "Waste heat recovery in the glass industry"
- [11:1:3] = sid. 21-27: A.J. Hayes: "The department of energy's advanced heat exchangers program"
- [11:1:4] = sid. 29-36: W.W. Liang: "GRI:s advanced heat transfer systems program"
- [11:1:5] = sid. 39-43: M.G. Coombs: "The design of an industrial ceramic/metallic hybrid recuperator"
- [11:1:6] = sid. 51-56: R.N. Kleiner: "Advanced high performance ceramic heat exchanger designs for industrial heat recovery applications".
- [11:1:7] = sid. 63-68: M.G. Coombs: "A ceramic finned plate recuperator for industrial applications"
- [11:1:8] = sid. 87-93: L.C. Hoffman: "Fluid bed waste heat recovery performance in a hostile environment"



- [11:1:9] = sid. 95-99: K.D. Patch: "Laboratory test results of the fluidized bed waste-heat recovery system"
- [11:1:10] = sid. 133-142: R.M. Woodward: "Ceramic tubular heat exchangers: A summary of 7 years operating experience"
- [11:1:11] = sid. 249-252: K.H. Kohnken: "Ceramic recuperation of forge furnaces"
- [11:1:12] = sid. 253-256: M.E. Ward: "Ceramic recuperator design for an aluminum remelt furnace"
- [11:1:13] = sid. 257-261: C.J. Dobos: "Productivity and efficiency improvements in heat treating and forging industries"
- [11:1:14] = sid. 397-402: B.D. Foster: "Silicon carbide components for heat exchangers design and performance testing"
- [11:1:15] = sid. 403-409: C.J. Dobos: "Reaction bonded SiC components for high temperature energy systems"
- [11:1:16] = sid. 315-321: J.W. Adams: "Corrosion of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and oxide ceramics in coal gas combustion products"
- [11:1:17] = sid. 299-305: C.E. Smeltzer: "An investigation of the hot corrosion of silicon carbide recuperator tubes in aluminum remelt furnace stacks"
- [11:1:18] = sid. 307-314: R.E. Tressler: "Oxidation of silicon carbide ceramics"
- [11:1:19] = sid. 309-313: O.J. Whittlemore: "Olivine. A cost effective heat-exchange medium"
- [11:2] = B Foster: "Advances in ceramics", Vol. 14: "Ceramics in heat exchangers". Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio 1985
- [11:2:1] = sid. 3-14: S. Richlen: "A survey of ceramic heat exchanger opportunities"
- [11:2:2] = sid. 15-20: J. B. Patton: "Ceramics and high-temperature waste-heat recovery"
- [11:2:3] = sid. 21-28: C.J. Dobos: "Advanced heat-transfer systems: GRI strategy and accomplishments"
- [11:2:4] = sid. 359-370: I. Sekercioglu, Battelle, Ohio: "Evaluation of ceramics for condensing heat-exchanger applications"

- [11:2:5] = sid. 31-41: P.W. Ward: "Ceramic tube heat recuperator  
- A user's experience"
- [11:2:6] = sid. 43-48: R.G. Graham: "Development of an air-to-air heat exchanger with all-ceramic internals"
- [11:2:7] = sid. 49-58: M. Coombs: "A high-temperature ceramic recuperator for industrial applications"
- [11:2:8] = sid. 59-70: J.E. Snyder: "Design and materials selection for a high-temperature burner-duct recuperator"
- [11:2:9] = sid. 71-77: M.E. Ward: "Ceramic recuperator design for an aluminum reclamation furnace"
- [11:2:10] = sid. 97-101: R.G. Graham: "Vertical tube-style, all-ceramic, air-to-air heat exchanger"
- [11:2:11] = sid. 103-113: J.L. Ferri: "Selected case histories of the GTE ceramic recuperator"
- [11:2:12] = sid. 115-126: R.N. Kleiner: "Design of a durable, compact ceramic heat exchanger"
- [11:2:13] = sid. 139-150: H. Williams: "Ceramics in fluid bed heat-recovery boilers"
- [11:2:14] = sid. 151-160: W.E. Cole: "Fluidized bed waste-heat recovery system"
- [11:2:15] = sid. 161-169: R.G. Whitbeck: "High-temperature heat wheel for industrial heat recovery"
- [11:2:16] = sid. 255-265: B.D. Foster: "Ceramics in heat exchangers  
- An overview"
- [11:2:17] = sid. 221-226: M. Coombs: "Ceramic heat exchanger  
- Acid vaporizer"
- [11:2:18] = sid. 127-137: M. Coombs: "A ceramic finned-plate recuperator"
- [11:3] = D. Larsen: "Ceramic materials for advanced heat engines"  
- Noyes Publ., USA, 1985, N.J., USA
- [11:4] = STU-utredning 1987. "Konstr. keramer i svensk industri"
- [11:5] = J. Heinrich: "Compact ceramic heat-exchangers: Design, fabrication and testing": Brit. Ceram. Trans. J. 86 [6], 1987, 178-182

- [11:6] = R.E. Mistler: "Tape casting of ceramics. I: G.Y. Onada: Ceramic processing before firing. Wileys, New York 1978, sid. 411-448
- [11:7] = D.W. Richerson: "Modern ceramic engineering". Dekker Inc., New York, 1982
- [11:8] = J.C. Williams: "Doctor-blade process". I: F. Wang: Treatise on materials science and technology. Vol. 9. Academic Press, New York 1976, sid. 173-197
- [11:9] = G. Onada: "The rheology of organic binder solutions". I: G. Onada: Ceramic processing before firing. Wileys, Inc. New York, 1978, sid. 236-251
- [11:10] = J. Heinrich: "Process for manufacturing heat exchangers from ceramic sheets". US Patent 4, 526, 635 (1985). Hoechst Ceram. Tec. AG
- [11:11] = S. Foerster: "Ceramic residential boiler with condensation of combustion water vapour". Int. symp. condensing heat exchangers. Apr. 14-16, 1987, Columbus, Ohio, USA
- [11:12] = W. Dworak: "Ceramic materials for engines". Brit. Ceram. Trans. J. 86 [6], 1987, 170-178
- [11:13] = R. Röttenbacher: "SiSiC - Ein Material für Hoch-temperatur Wärmetauscher", Sprechsaal 116 (3) 1983, 163-167
- [11:14] = W. Voges: "Wärmeaustauscher in der Keramikindustrie": Sprechsaal 118 [4] 1985, 339-345
- [11:15] = G. Schnabel: "Konstruieren mit Keramik", Sprechsaal 119 (12) 1986, 1110-1115
- [11:16] = K. Hunold: "Herstellungsverfahren und Eigenschaften von Siliciumcarbid-Formkörper", Sprechsaal 116 (3) 1983, 158-162
- [11:17] = S. Michalak: "Regenerativ-Wärmeaustauscher mit Wärmeträgern in Wirbelschicht", Sprechsaal: 116 (6) 1983, 491-492
- [11:18] = G. Willmann: "Keramische Werkstoffe für den Wärmetauscher eines Sonnenturm-Kraftwerkes" Sprechsaal 113 (12) 1980, 915-918
- [11:19] = P. Janeway: "Syalon - a whole family of materials", Ceramic Industry Febr. 1985, 24-29

- [11:20] = G. Wötting: "Dichtes Silicium-nitrid", Sprechsaal 119 (4) 1986, 265-271, 119 [7] 1986, 555-561
- [11:21] = G. Adomeit: "Neue Wege in der Mechanik, VDI-Verlag 1981: H. Henseler sid. 135-141
- [11:22] = G. Willmann: Ber. Deutsch. Keram. Ges. 58 (1981), 153
- [11:23] = G. Willmann: Sprechsaal 113 (1980), 915
- [11:24] = D. McKee: J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976), 44
- [11:25] = M. Ferber: "Behavior of tubular ceramic heat exchanger materials in acidic coal ash from coal-oil-mixture combustion": Ceram. Bull. 62 (2) 1983, 236-243
- [11:26] = G. Fay: "Development and potential in the ceramic industry of the high temperature ceramic recuperator body": Ceram. Bull. 62 (9) 1983, 1036-1044
- [11:27] = M. Ferber: "Behavior of tubular ceramic heat exchanger materials in basic coal ash from coal-oil-mixture combustion": Ceram. Bull. 63 (7) 1984, 898-904
- [11:28] = B. Foster: "Ceramics in heat exchangers - An over-view update", Ceram. Eng. Sci. Proc. 8 (12), 75-80 1987
- [11:29] = Pohlman-Maier-Kraut: "Recuperative ceramic heat exchanger gas turbine application": Rosenthal Technik AG, 1977
- [11:30] = Cother: "The development of Syalon ceramics and their engineering applications", Trans. J. Br. Cer. Soc. 81 (1982), 141-144
- [11:31] = Brit. Pat. 1, 538, 254 (1979): "Ceramic heat exchange units", Hague Intern.
- [11:32] = US Pat. 4, 083, 400 (1978): "Heat recuperative apparatus incorporating a cellular ceramic core", GTE Sylvania
- [11:33] = J. Gupta: "Fundamentals of heat exchanger and pressure vessel technology", sid. 259: Hemisphere Publ. Corp., Washington, och Springer-Verlag, Berlin, 1986
- [11:34] = C. Bliem: "Ceramic heat exchanger concepts and materials technology". Noyes Publ., N.J., USA, 1985
- [11:35] = IVA-Rapport 1977, Studium av högtemperaturkeramer i Västtyskland

## 12. FÖRSLAG TILL KOMMANDE FoU-PROJEKT

Den ovan redovisade studien visar bl a

- att det ökande intresset för värmeåtervinning, kylning och rening av rökgaser, sorptionsprocesser, etc. medför hantering av korrosiva medier i ökad utsträckning
- att verkliga erfarenheter i Sverige f n är mycket begränsade
- att det därför är angeläget att ta fram och skaffa erfarenhet av nya material till värmeväxlare för svåra miljöer

I vissa fall finns redan en eller flera utprovade lösningar tillgängliga på marknaden utomlands, men i många fall måste valet baseras på egna utredningar och undersökningar samt ett nära samarbete med råmaterial leverantörer, komponenttillverkare och apparatkonstruktörer.

Då många av dessa problem är gemensamma för leverantörer och nyttjare, vore det rationellt, om det utfördes jämförande studier av alternativa material och konstruktioner för olika användningsområden.

Man skulle då för varje område lämpligen välja ut ett smärre antal olika material och studera deras uppträdande i den aktuella miljön i några olika provapparater i laboratorieskala eller ännu hellre i halvstor skala i verkliga anläggningar. Tyngdpunkten skulle då läggas dels på hur intakta materialen kan hålla sig, dels på själva värmeöverföringen.

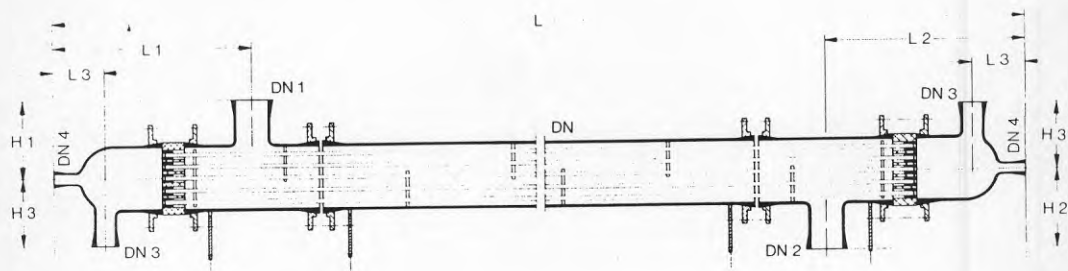
För varje delprojekt skulle kontakt hållas med dels en komponenttillverkare, dels en nyttjare som har intresse för en viss tillämpning.

Med ledning av vad som ovan nämnts föreslås en målinriktad undersökning av vilka konkreta tillämpningsområden som är aktuella i Sverige inom de närmaste åren.

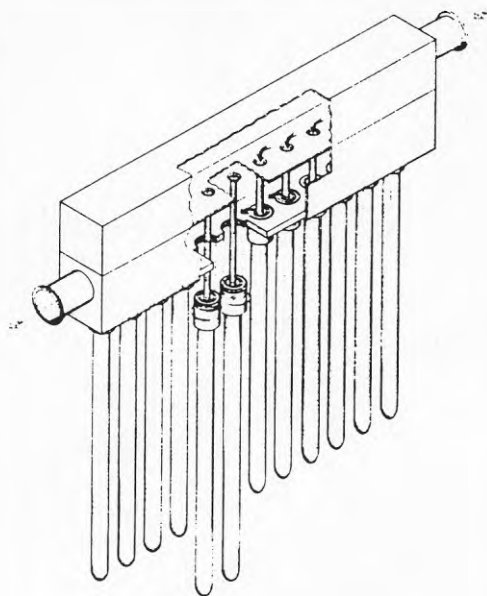
Undersökningen bör leda fram till

- förslag till ett antal lämpliga platser där några konstruktioner kan provas
- en översiktlig bedömning av marknadspotentialen för de föreslagna tillämpningarna
- förslag till en lämpligt sammansatt referensgrupp för utvärdering av erhållna resultat

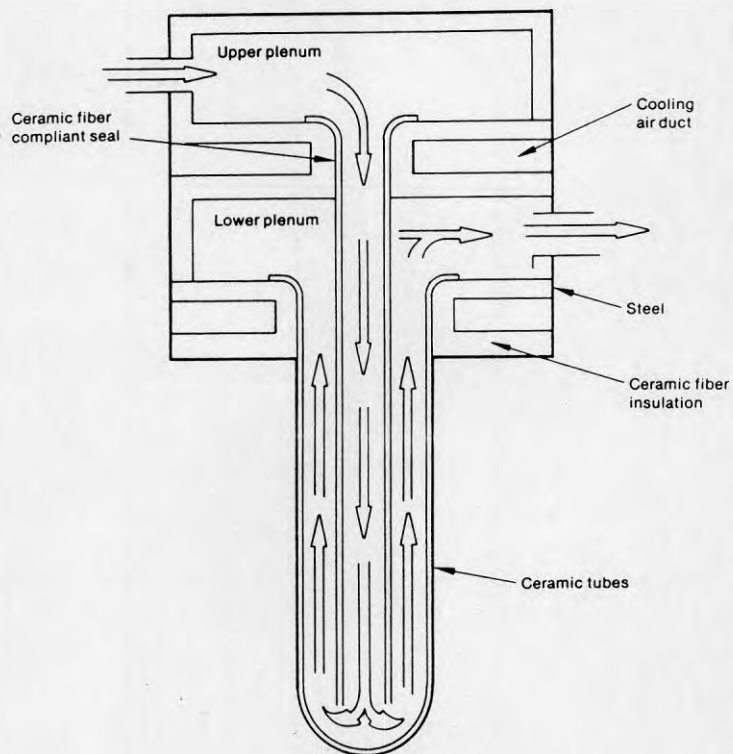
## 13. FIGURBILAGOR.



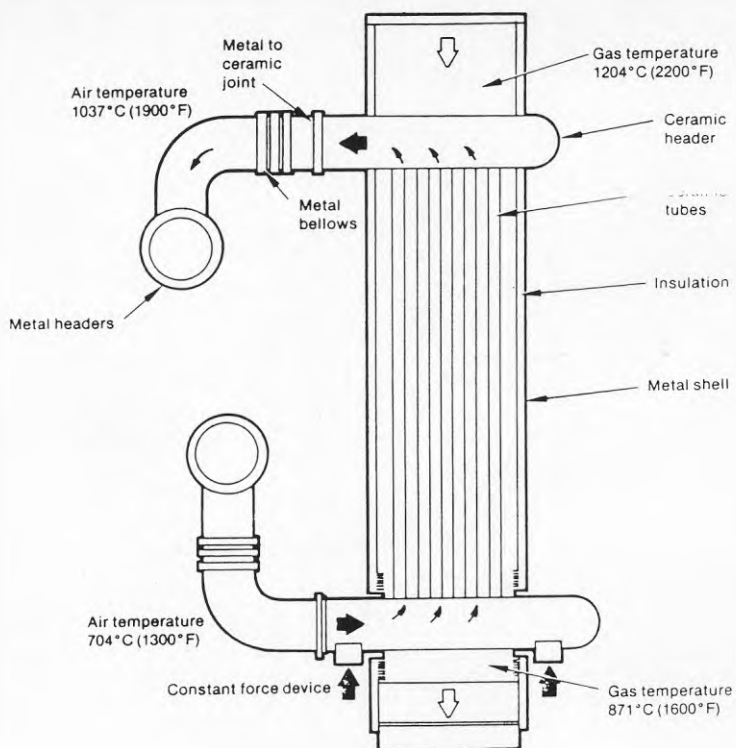
[9:1] Värmeväxlare med glaströr



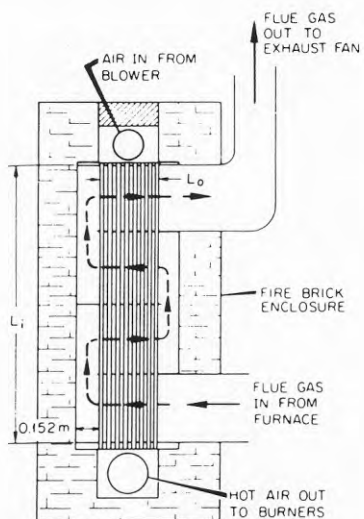
[11:1:12] sid 254. Värmeväxlare med rör av kiselkarbid



[11:34] sid 238. Värmeväxlare med rör av kiselkarbid.

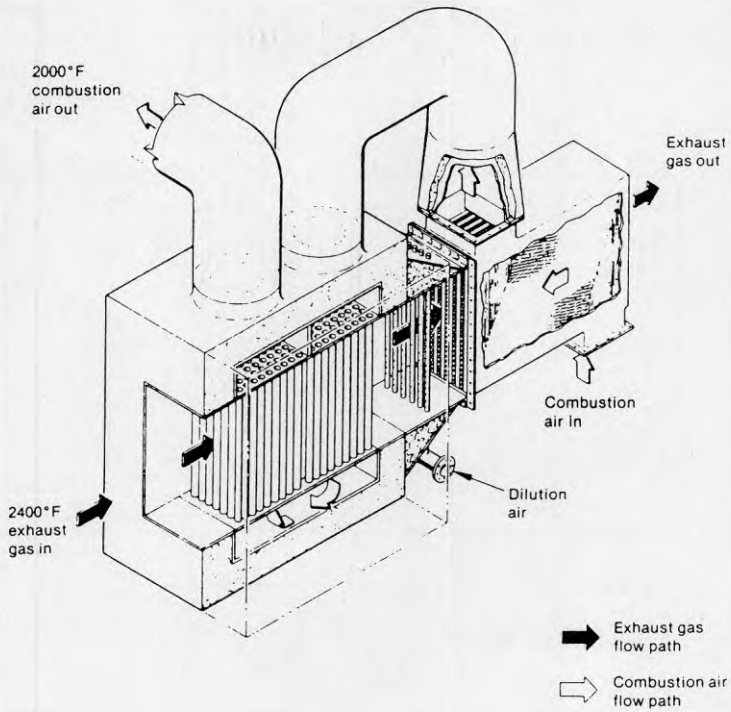


[11:34] sid 22. Värmeväxlare med stående rör av kiselkarbid.

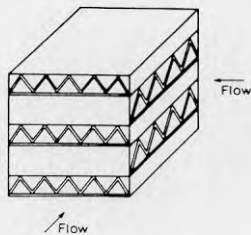


[11:33] sid. 261. Värmeväxlare med stående rör av kiselkarbid.

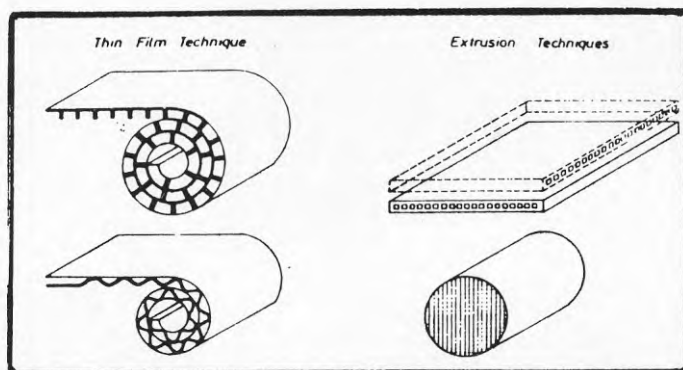




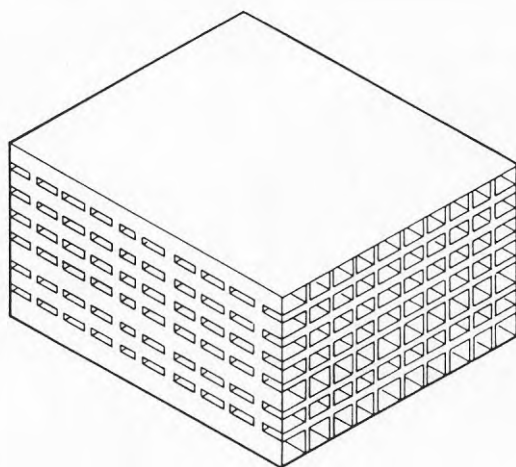
[11:34] sid. 237. Värmeväxlare med rör av kiselkarbid.



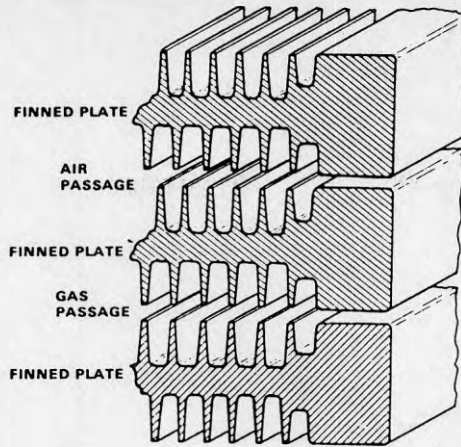
[11:33] sid. 14. Keramisk värmeväxlare av honungskaketyp med triangulära fenor



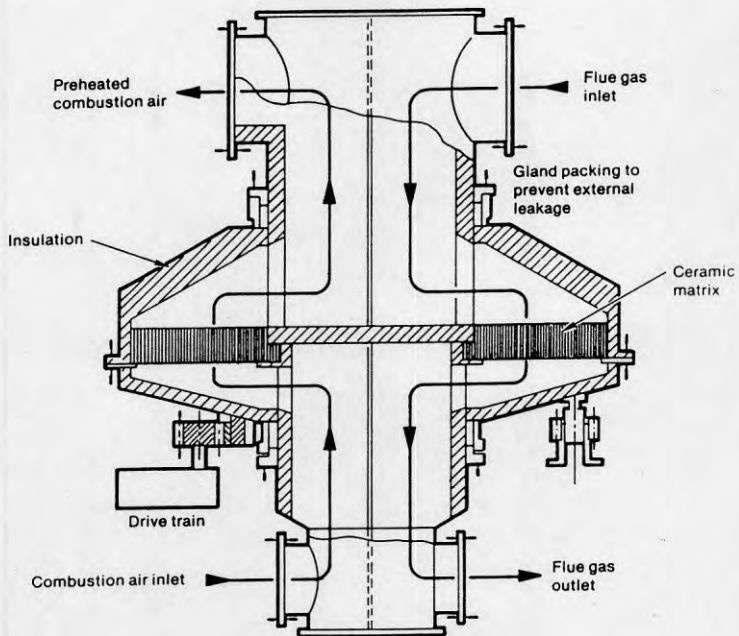
[11:29] sid. 5. Tillverkningsmetoder för keramiska värmeväxlare av honungskaketyp.



[11:34] sid 15. Värmeväxlare av honungskaketyp av kordierit.

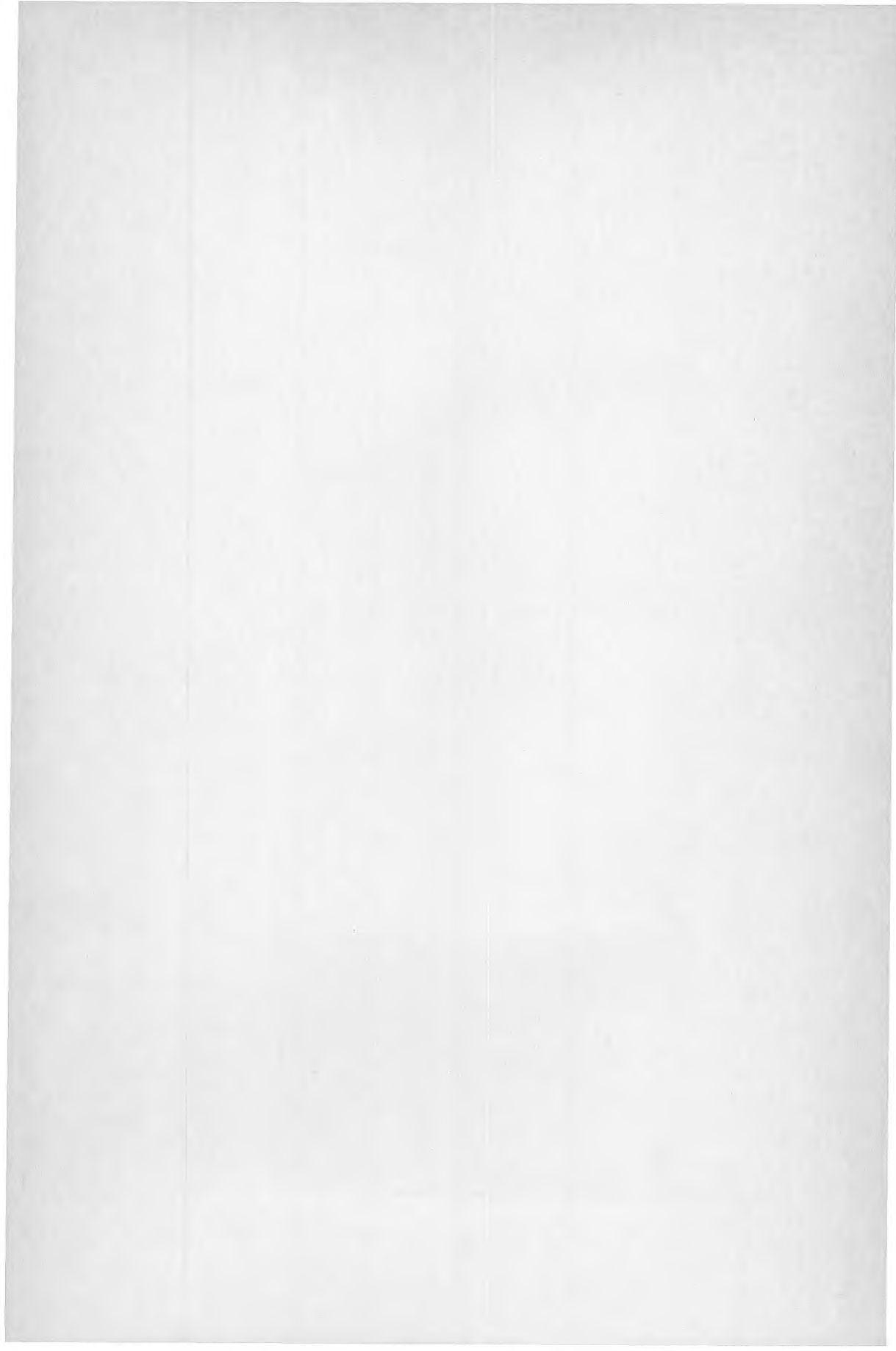


[11:2:18] sid 128. Keramisk värmeväxlare av honungskaketyp med raka fenor.



[11:34] sid. 23. Keramisk värmeväxlare av typen värmehjul.



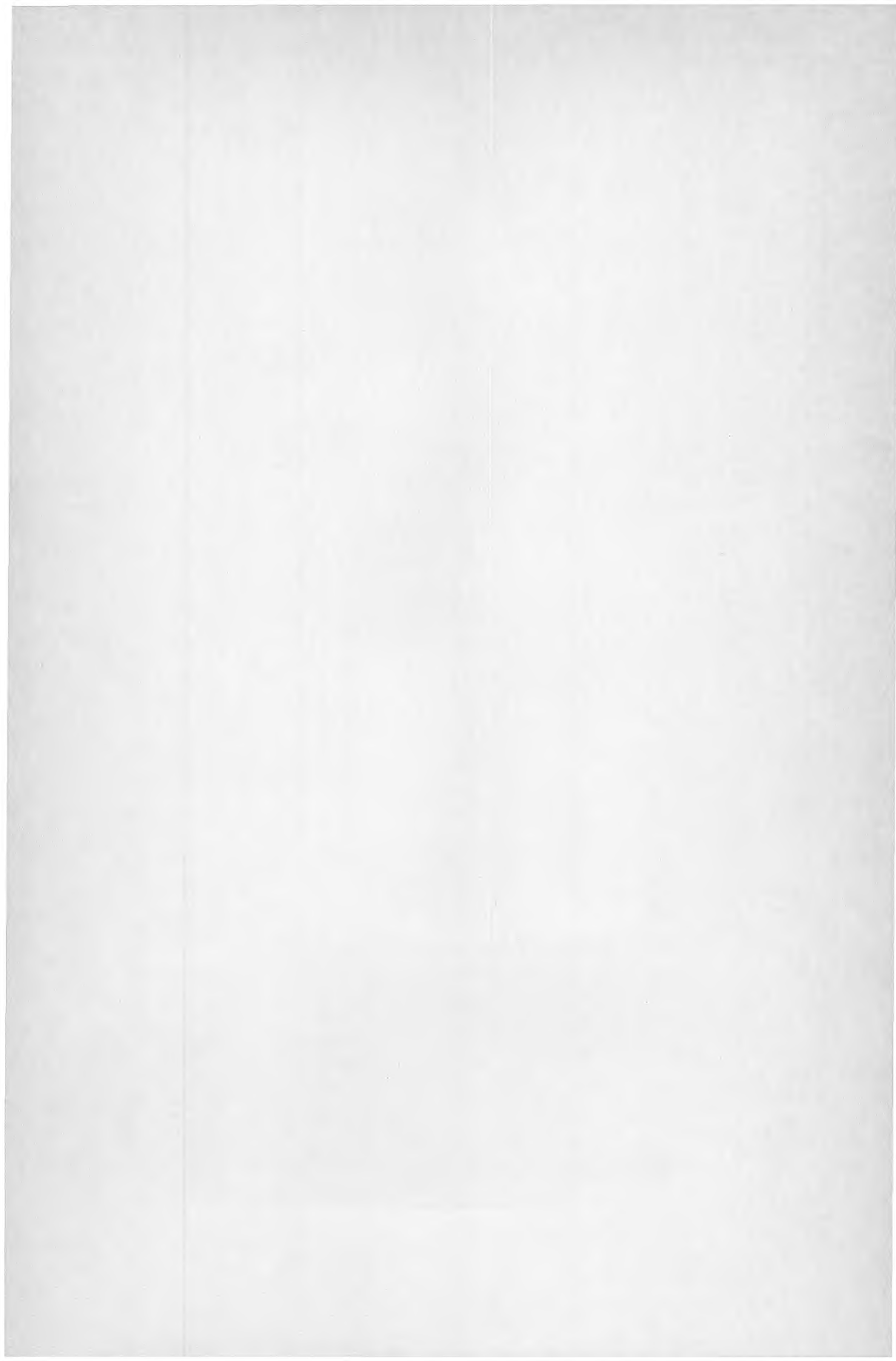














**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 870638-6  
från Statens råd för byggnadsforskning till Enerkiprojekt  
AB, Göteborg.**

**R59:1990**

**ISBN 91-540-5228-9**

**Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm**

**Art.nr: 6801059**

**Abonnemangsgrupp:  
Ingår ej i abonnemang**

**Distribution:  
Svensk Byggtjänst  
171 88 Solna**

**Cirkapris: 62 kr exkl moms**