

Belægningsdannelse og korrosion under nyttiggørelse af halm til kraftvarmeproduktion

Danmark har de sidste 20 år haft en førende status i verden mht. nyttiggørelse af halm til kraftvarmeproduktion. Det skyldes bl.a., at den danske forskning meget tidligt har taget udgangspunkt i et mere aggressivt kemisk miljø i kedlerne end andre internationale studier. Her gives en status på forskningen.

Af lektor Flemming J. Frandsen, DTU Kemiteknik, DTU

CHEC Forskningsprogrammet ved DTU Kemiteknik har de sidste 20 år bidraget væsentligt til nyttiggørelsen af halm til kraftvarmeproduktion i Danmark. Det er gjort i tæt samarbejde med DONG Energy, Vattenfall og andre forskningsinstitutioner, bl.a. DTU Mekanik.

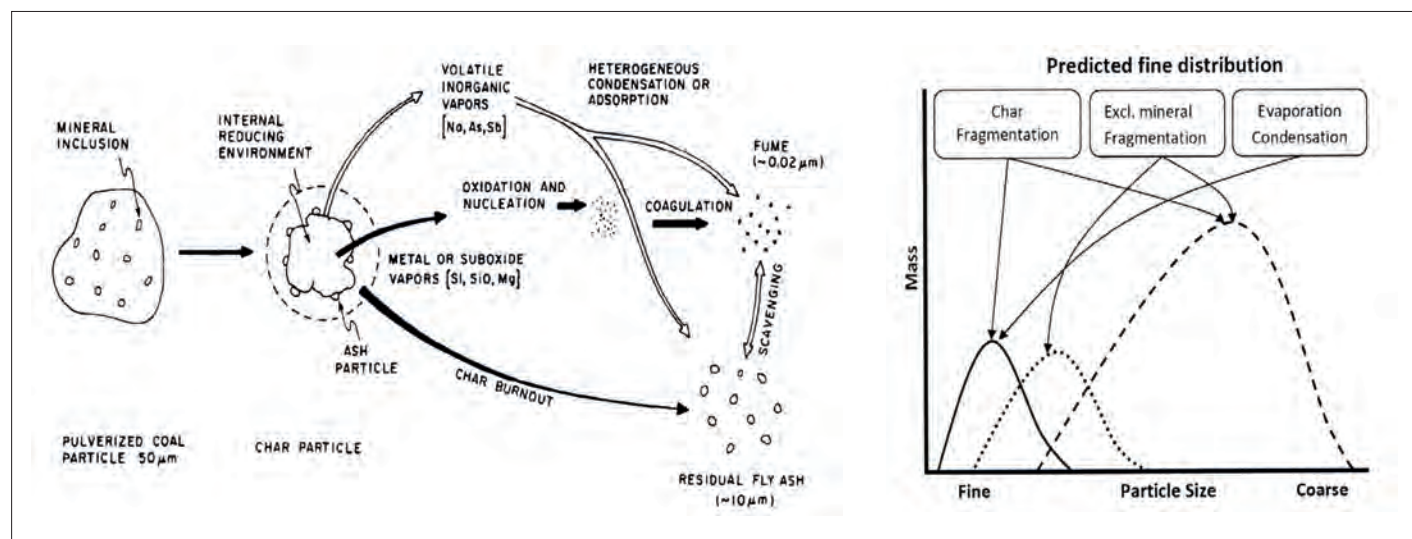
Efter de to globale oliekriser i 1970'erne kom der øget fokus på alternative brændsler. Et fokus der støt blev øget op igennem 1990'erne og frem til i dag, hvor sammenhængen mellem global opvarmning og afbrænding af fossile brændsler er blevet åbenlys [1]. Dertil har liberaliseringen af elmarkedet ført til en stærkt øget efterspørgsel efter billige brændsler, som måske nok er CO₂-neutrale, men som ofte også har væsentligt lavere kvalitet og brændværdi end f.eks. kul og olie [2].

Halm er et CO₂-neutralt brændsel, som indeholder høje koncen-

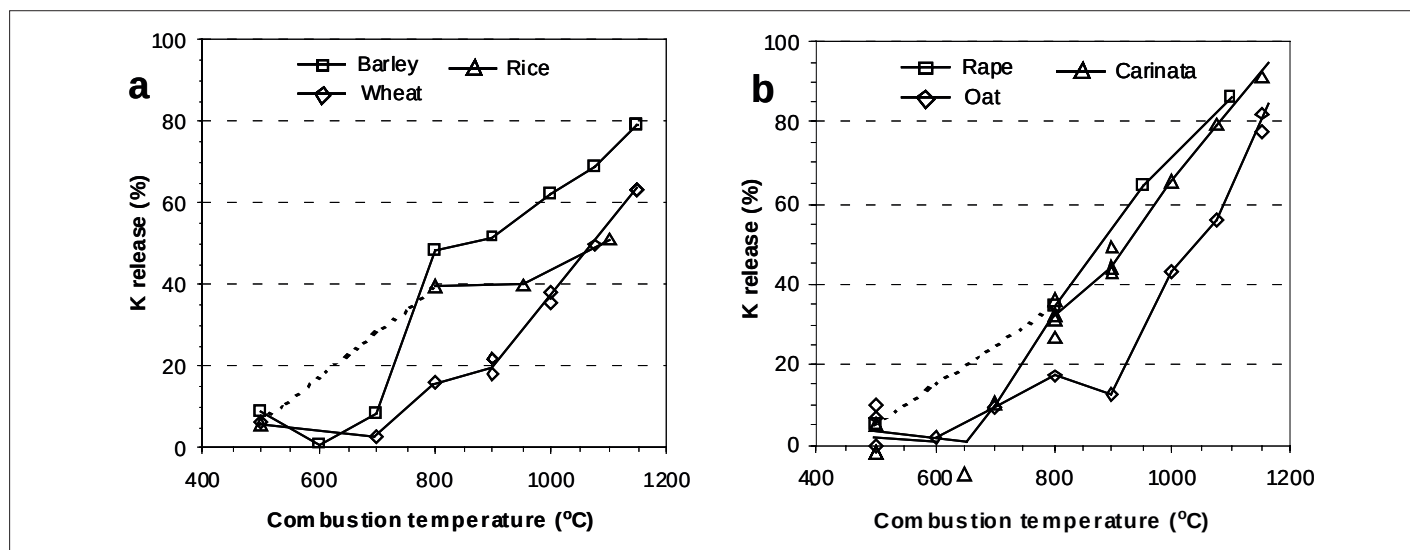
trationer af mikro- og makronæringsstoffer, bl.a. K, Si and Cl [3].

Ved forbrænding af halm på rist frigøres der en stor del af K sammen med næsten al Cl, hvilket fører til belægningsdannelse med et højt KCl-indhold. Det er problematisk, da SO₂ fra røggassen potentielt kan reagere med KCl og derved frigive høje koncentrationer af Cl tæt ved hedepladerne i disse kedler, hvilket kan give massiv korrosion, hvis metaltemperaturen er for høj.

På de rene halmfyrede kedler er det lykkedes at øge damptemperaturen i slutoverhederen fra ~450°C til de nuværende ~[520-540°C], hvilket har givet en markant højere elvirkningsgrad i disse kedler. Samtidig er det lykkedes at samfyre halm med kul, i suspensionsfyrede kedler, med væsentligt højere elvirkningsgrader end de lidt mindre ristefyrede anlæg. Det har den store kemiske fordel, at K frigivet fra halm i brænderne indbindes kemisk i kulasken, som K-aluminiumsili-



Figur 1. Dannelse af flyveaske og aerosoler fra faste brændsler [18].



Figur 2. Andelen af brændsels-K som frigives til gasfasen under fixed-bed forbrænding, som funktion af forbrændingstemperaturen. a) Si-rige brændsler. b) Si-fattige brændsler [19].

kater, hvorved Cl frigives som HCl(g). Derved undgår man, at klorene sætter sig som kemisk aggressivt KCl i inderbelægningerne på de samfyrte kedler.

På dette område har Danmarks indsats været helt unik. Fra begyndelsen eksperimenterede vi med samfyring af op imod 20% halm (på energibasis) med 4-6% aske i. Til sammenligning handlede de fleste internationale studier om samfyring af kul med 1-5% træflis med 0,5-1% aske i. Den danske forskning har altså taget udgangspunkt i et væsentligt mere aggressivt kemisk miljø i kedlerne end mange af de internationale studier.

Aske og belægningsdannelse i kedler

Det primære formål med et kraftværk er at omdanne kemisk energi bundet i brændsler til termisk energi i en røggas. Den termiske energi overføres til en dampkreds, der indeholder en turbine, som producerer elektricitet. Desværre er der selv i moderne anlæg en række potentielle emissions- og driftsproblemer forbundet med termisk omsætning af brændsler.

De fleste faste og flydende brændsler, dvs. kul, olie og biomasse (halm, træ, etårige energigrøder m.v.) indeholder ubrændbare uorganiske metalforbindelser. Under termisk omsætning af brændslet dannes der flyveaske, aerosoler eller gasformige komponenter.

En del af den dannede aske vil – afhængigt af den aktuelle forbrændingsteknologi – blive revet med op gennem fyrrummet. Her kommer den i kontakt med hedeplader, hvilket kan føre til belægningsdannelse. Det er uønsket af flere årsager: Det giver en nedsat varmeovergang fra røggassen til dampkredsen, dvs. en nedsat effektivitet. Et andet

problem er at belægningerne ofte indeholder store mængder Cl- og S-holdige salte. De kan især i biomasse- og affaldsfyrede kedler være ekstremt korrosive. Dvs. hedepladerne angribes kemisk og nedbrydes. Endelig kan belægningsdannelsen medføre utilsigtet nedlukning af kedlen med henblik på at rense den. Hvilket er dyrt.

Ved termisk omsætning af brændsler er der to hovedreaktionsveje for dannelse af aske. Mineralinklusioner undergår under koksudbrænding fase transformationer og danner askedråber, der flyder sammen. Processen påvirkes i høj grad af fragmentering af såvel koks som mineralinklusioner samt af afkastning af askedråber under koksudbrænding (figur 1).

En del af de askedannende grundstoffer er organisk associeret i brændslet. De frigives under brændslets termiske omsætning og danner i gasfasen f.eks. metalsulfater og/eller klorider. Det er bl.a. afhængigt af brændslets S/Cl-forhold, temperatur og gassens lokale luft-brændselsforhold (figur 2). Under afkøling af røggassen vil forskellige metalsulfater og -klorider dels danne kluster af gasmolekyler, og dels kondensere heterogent på overfladen af flyveaskepartikler. Køles gassen for hurtigt eller er der ikke flyveaskepartikler nok, til at alle metalsulfater og -klorider (figur 3 og 4, side 34) kan kondensere heterogent, opstår der et overskud af gasformige metalsulfater og klorider. Dette overskud fører til dannelse af endnu større klumper af gasmolekyler. Når overmætningen når en vis grænse, er der dannet en ny makroskopisk fase i gassen (en spontan, homogen kernetdannelse). Kernerne, som dannes, er ekstremt små, dvs. med middeldiameter på nogle få nm, men de dannes i meget stort antal. Så snart de første små kerner af en ny fase dannes, begynder de at kolliderer med hinanden. ►

Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

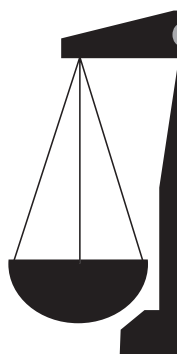
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret

Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email: nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk



LUFTSTRÅLE SIGTEAPPARAT AS 200 JET

Retsch
Solutions in Milling & Sieving

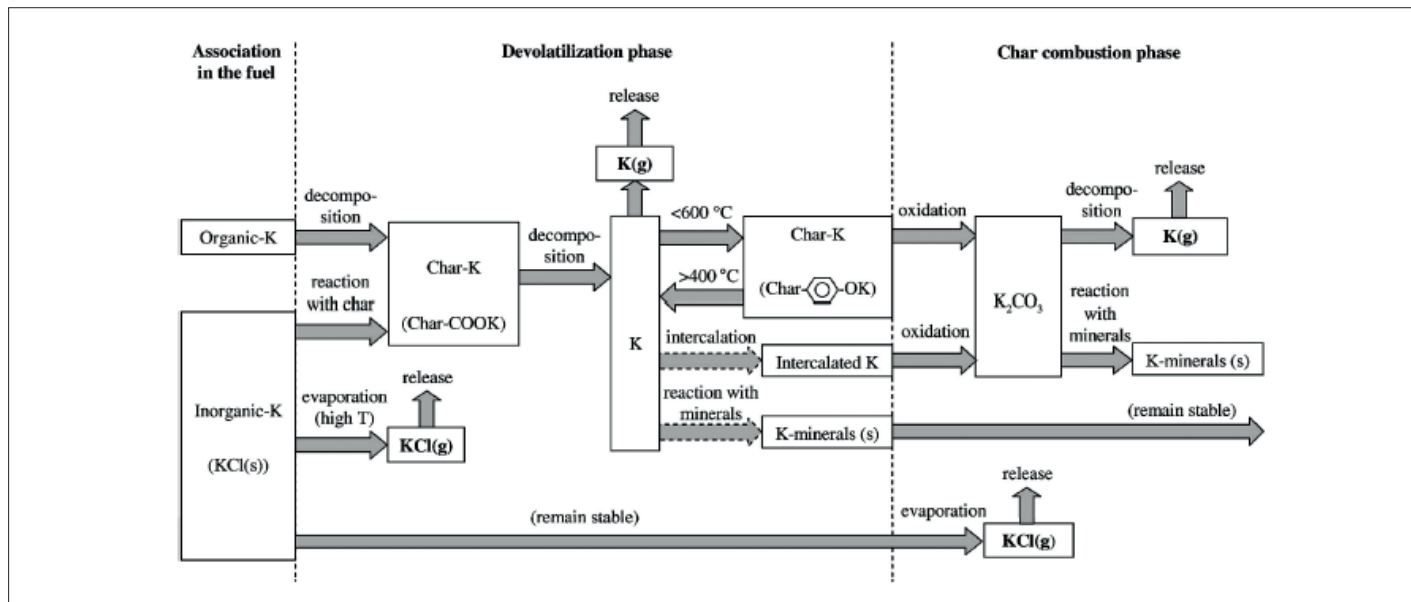
- Hurtig sigtning af fint pulver
- Præcise, reproducerbare resultater
- Stort måle område fra 10 µm til 4 mm

Nyhed!



SKANLAB

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk



Figur 3. Mulige reaktionsveje for organisk associeret K og KCl under pyrolyse og forbrænding af biomasse [20].

Processen betegnes koagulation, og fører til dannelse af den submikrone aske i den bimodale flyveaskestørrelsesfordeling omtalt herover [4,5].

Der er tre primære mekanismer for transport af gasformige askeforbindelser, aerosoler og residualaskepartikler fra en røggas hen til en hedeflade i et forbrændingsanlæg:

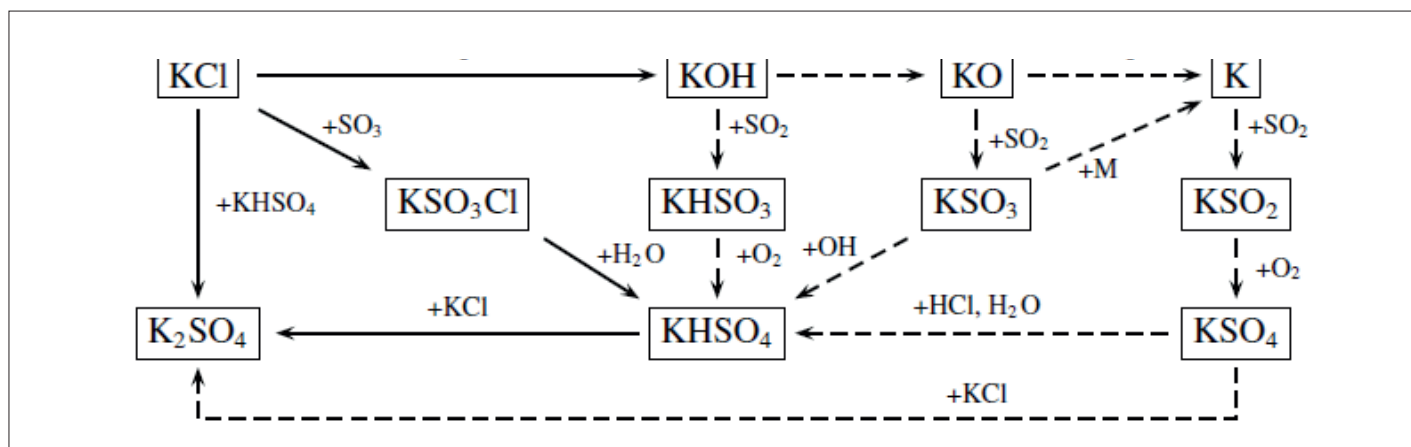
- Diffusion: gasser og små partikler
 - Termoforese: accelereret partikeldiffusion modsat en temperaturgradient
 - Inertial impaktion: residualaskepartikler
- Belægninger opbygges f.eks. på en tør røroverflade i tre trin [6]:
- Der dannes først et tyndt lag af belægning med en dendritisk (meget porøs) struktur ved direkte kondensation og/eller lille partikeldiffusion og termoforese på/til røroverfladen.
 - Dernæst begynder det tynde lags belægning at fange store partikler, som pga. deres inerti ikke kan følge gasflowet rundt om røret. Der dannes små øer af store partikler på overfladen af det tynde lag kondensat.
 - Inertial impaktion tager over som den kontrollerende mekanisme. Opbygningen af belægning accelererer. I takt med at belægningen bliver tykkere, begynder de enkelte lag i belægningen at sintre (de konsolideres), og temperaturen begynder at stige på belægningens overflade.

Der skelnes mellem to typer af belægninger - slagging og fouling.

Slagging dannes ved afsætning af silikatrige partikler i selve fyrrummet, hvor den primære varmetransport-mekanisme er stråling. Hvis man kigger på en slagging-belægning i et mikroskop, kan man ikke skelne enkeltpartikler fra hinanden i belægningen. Partiklerne er helt sintret sammen til aske, muligvis fyldt med en masse store gaslommer. Fouling derimod dannes i kedlens konvektive træk ved en mindre udtalt sammensintring af residualaskepartikler. I en sådan belægning kan man i et mikroskop tydeligt skelne de enkelte partikler i belægningens struktur [6].

Kontakt mellem en varm røggas og en hedeplade i et anlæg til termisk omsætning af brændsler fører til, at metallet oxideres, og der dannes en beskyttende oxidfilm på hedepladen. Desværre er der flere kemiske forbindelser, som kan gennembrænge oxidlaget og give direkte kemisk angreb på det underliggende metal. Traditionelt har man i kulfyrede anlæg fokuseret på S-baseret korrosion og CO-korrosion. S-baseret korrosion skyldes afsætning af sulfater, primært af alkalisalte og efterfølgende reaktion med metaller under dannelse af jernalkali-trisulfater. CO-korrosion skyldes som oftest en dårlig opblanding mellem brændsel og forbrændingsluft, der fører til at visse zoner i f.eks. fyrrummet eksponeres til høje koncentrationer af CO, som kan føre til betydelig metalkorrosion [7].

De senere års fokus på forbrænding af CO₂-neutral biomasse har ført til øget opmærksomhed omkring Cl-korrosion af overhedere ved høj temperatur (> 500°C). Belægninger i halmfyrede kedler har et me- ►



Figur 4. Reaktionsveje for K i fribordet over rist fyret med K-rig biomasse (21).

Laboratorieundersøgelser af aske og belægningskemi

I vores laboratorier på DTU har vi bl.a. studeret:

- Frigivelse af kritiske askedannede grundstoffer som K, S og Cl fra bl.a. halm og træflis [12,13,14].
- Samfyring af kul og halm, herunder belægningsopbygning og udbrænding som funktion af kultype.
- Karakterisering af askers smelte og flyde egenskaber [15].
- Kemisk karakterisering af asker og belægning bl.a. vha. Scanning Elektron Mikroskopi (SEM) [9,16].

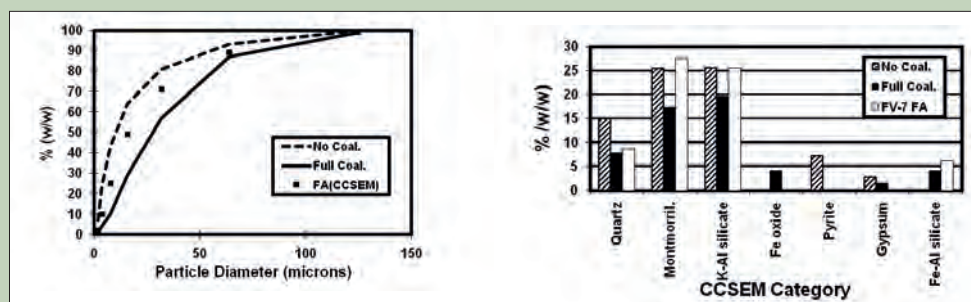
Traditionelt har man på en brændselsprøve fået lavet hhv. en proximat- og en ultimatanalyse. En proximatanalyse angiver brændslets indhold af aske, vand, flygtige bestanddele samt fikseret carbon, mens en ultimatanalyse typisk angiver brændslets indhold af C, O, H, S, og N (samt i nogen tilfælde Cl). Filosofien har været, at et brændsel med et højt askeindhold (typisk mere end 10% på vægtbasis for kul) forventedes at udgøre et potentielt belægningsproblem. Dertil har man traditionelt betragtet brændsler med højt S-indhold, som belægningsproblematisk, mens brændsler med højt Cl-indhold var korrosionsproblematisk. En anden klassisk brændselsanalyse har bestået i, at man afbrændte brændslets organiske matrix under relativt veldefinerede betingelser (dvs. atmosfære og temperatur). Derefter blev den kemiske sammensætning af askeresten bestemt, ligesom man lavede en traditionel askefusionstest. Dvs. man presser et objekt (typisk en konus eller en kubus) af asken, hvorefter man studerer dets formændringer under opvarmning – ved lav hastighed, typisk 20-50°C/s – i et mikroskop. Under opvarmningen noteres forskellige karakteristiske temperaturer. Metoden og dens resultater er meget afhængig af den person, som laver analysen [15].

Der er i princippet tre typer af kemisk associering i brændsler: mineralinklusioner (eksterne eller interne), kationer (forekommer som modioner til f.eks. carboxylsyregrupper i brændslets organiske matrix) og simple salte, som findes opløst i porevand i brændslet.

Mineralinklusioner i et brændsel kan undersøges kemisk vha. en analytisk teknik udviklet igennem de seneste 20 år. En pulverprøve støbes ind i epoxy, skæres igennem og poleres på overfladen. Epoxyblokken anbringes derefter i et Scanning Elektron Mikroskop (SEM) og overfladen bombarderes med en tynd elektronstråle. Under passage igennem prøven frigør elektronerne sekundære elektroner (SE) fra atomer i prøven, hvorefter de selv til sidst forlader prøven som back scatter elektroner (BSE). Sekundær elektronsignalet bruges til at studere prøvens morfologi (overfladestrukturanalyse), mens BSE-signalet

bruges til at detektere forskelle i atomnummer i prøven (faseidentifikation). Ud over SE- og BSE-signalerne udsendes der røntgenstråler fra prøven, som bruges til at identificere dens kemi. Hvis man lader elektronstrålen køre henover den indstøbte og polerede prøve i et bestemt mønster, så kan man faktisk bruge teknikken – der kendes under navnet Computer Controlled Scanning Electron Microscopy (CCSEM) – til at bestemme størrelsesfordeling og kemisk sammensætning af en pulverprøve, f.eks. en flyveaskeprøve eller størrelsesfordeling og kemisk sammensætning af mineralinklusioner i en brændselsprøve.

Den store fordel ved SEM-analyse er, at analysen af røntgensignalet giver en sammenhørende analyse for flere grundstoffer, dvs. man får en speciering af kemien i prøven. En lignende teknik er udviklet til undersøgelse af kemien (specieringen) i belægninger. Ideen er den samme: et stykke belægning indstøbes i en epoxyklods, skæres igennem og poleres. Prøven undersøges og man får en kemisk speciering. Teknikken er kendt som: Scanning Electron Microscopy Point Count (SEMPC). I belægninger er partiklerne ofte helt eller delvist sammen-smeltede, hvorfor man i SEMPC kun får information om den kemiske speciering i prøven (ikke nogen størrelsesfordeling af partiklerne).



Figur 5. Simuleret vs. målt kemi og størrelsesfordeling for flyveaske fra Fynsværkets blok 7.

DTU Kemiteknik er blandt verdens førende mht. at definere de kemiklasser, der bruges til at speciere prøvens kemi i CCSEM og SEMPC (figur 5).

Der er stor forskel på asker afledt fra kul og asker afledt fra biomasse, f.eks. halm. Kulaske er rig på (alumino)silikater, mens biomasse- og i nogen grad også affaldsaske er rig på salte. En kulaskes klæbeegenskaber bestemmes derfor af dens viskositet, mens en biomasseaskes klæbeegenskaber bestemmes af hvor meget smelte, der er i asken ved en given temperatur. DTU Kemiteknik har udviklet en teknik baseret på Simultan Termisk Analyse (STA) [15], som kan bruges til at bestemme en askes smelteforløb, ligesom vi har karakteriseret askers flydeegenskaber i et højtemperatur rotationsviskosimeter [17].

WWW

SKANLAB **Retsch**
Solutions in Milling & Sieving

Nye!
Apparater 2011

www.skanlab.com
retsch@skanlab.com

KLIMASKABE TEMPERATURSKABE

- Stabilitetstestkamre
- Temperatur $\div 75...+ 300^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{K}$
- Luftfugtighed $10...98\% \pm 2\% \text{ r.f.}$
- Over 45 år med klimaskabe
- Rådgivning • Projektering • Levering

mb-teknik, ingeniørfirma a-s
brøndbytoften 8 • DK-2605 brøndby
tlf. +45 36 47 33 22 • fax +45 36 47 02 22
www.mb-teknik.dk • mb@mb-teknik.dk



get højt indhold af KCl i de inderste lag. KCl kan reagere med SO_2 fra røggassen og danne K_2SO_4 , hvorved der frigives et højt partialtryk af HCl/Cl_2 lokalt. Kløren diffunderer gennem den beskyttende oxidfilm, reagerer med det underliggende metal og danner flygtige Fe- og Cr-klorider. De diffunderer ud igennem oxidfilmen, og reagerer med ilt ved oxidfilmens overflade, hvorved der dannes faste Fe- og Cr-oxider, mens kløren frigives og på ny kan indgå i denne cyklus [7].

Data fra fuldskala-målekampagner

DTU Kemiteknik har deltaget i en række eksperimentelle arbejder, herunder målinger under velkontrollerede betingelser i laboratorierne på DTU, og under mere realistiske og ofte stærkt fluktuerende betingelser i fuld skala [8].

Hvis man ønsker at undersøge belægningsdannelse og/eller korrosion i et anlæg til termisk omsætning af brændsler, så kan det gøres ved enten:

- at tage modne belægninger ud af det pågældende anlæg og/eller
- at indsætte kølede sonder i anlægget på de steder, hvor man ønsker at diagnosticere et problem.

En moden belægning er dannet ved kondensation af gasser og afsætning af askepartikler gennem flere hundrede eller tusinde timers drift [9].

DTU Kemiteknik har ofte indsat rørsønder kølet med damp/vand eller bare damp for at studere de første trin i opbygningen af en belægning i fuldskala-målekampagner. Det er muligt at kontrollere temperaturen på overfladen af disse rørsønder, ligesom man ved at vælge forskellige materialer og forskellige eksponeringstider kan undersøge effekten af eksponeringstid, damptemperatur samt materialevalg på korrosion, på det pågældende sted i kedlen.

Efter eksponering i en kedel kan belægningen på en rørsønde forsigtigt fjernes og analyseres for kemi og struktur i et laboratorium. Rørsønde-belægninger har nogle betydelige begrænsninger sammenlignet med modne belægninger. Ofte er eksponeringen af en rørsønde meget kort, typisk 2–12 timer, sammenlignet med adskillige måneders eksponering for en moden belægning. I biomassefyrede kedler fører dette til forskelle i kemien i belægningens inderste lag. På rørsonden har det inderste lag belægning et meget højt KCl-indhold, mens det tilsvarende lag i en moden belægning har et betydeligt K_2SO_4 -indhold. Dertil viser en moden belægning ofte en betydeligt højere grad af sammensmængning end en rørsønde-belægning. Man kan ofte i en moden belægning identificere adskillige lag, nærmest som årringe i et træ [9].

DTU Kemiteknik har også udviklet sonder, som kan kvantificere dannelse af belægninger og samtidigt varmeoptag, hvilket har bragt os betydeligt tættere på en forståelse af afkastning af belægninger fra hedeblader i kedler [10,11].

Lektor Flemming J. Frandsen har skrevet og forsvaret doktorafhandling ved DTU. Den indeholder en sammenskrivning af danske erfaringer med aske- og belægningsdannelse samt korrosion i kedler fyret helt eller delvist med halm med henblik på produktion af el og varme. Erfaringerne knytter sig til forskningsaktiviteter på CHEC Forskningscentret ved DTU-Kemiteknik, DTU, i perioden 1991 – 2009 [9]. Afhandlingen er bygget op som en monografi, der beskriver alle relevante aspekter af karakterisering af halm, kedeldrift, dannelse af aske og belægninger, afkastning af belægninger, højtemperatur korrosion, brug af additiver til minimering af korrosionsproblemer, samt ikke mindst danske erfaringer fra en række halmfyrede kedler under forskellige betingelser. Afhandlingen baserer sig på data fra danske og internationale rapporter, artikler og afhandlinger samt deltagelse i et stort antal nationale og internationale forskningsprojekter om nyttiggørelse af halm til kraftvarmeproduktion [9].

Speciel tak til

Der rettes en særlig tak til DONG Energy, Vattenfall, energinet.dk, EFP, EU for funding af mange af disse aktiviteter. Desuden en per-

sonlig tak til lektor Peter A. Jensen, DTU Kemiteknik samt Lone A. Hansen, Hanne P. Nielsen, Karin H. Andersen, Signe Vargas, Jacob Knudsen og Simone van Lith blandt mange flere for bidrag til dette arbejde.

E-mail-adresse

Flemming Frandsen: ff@kt.dtu.dk

Referencer:

1. CBT, Centre for Biomass Technology; *Straw for Energy Production – Technology – Environment – Economy*; Report Ed. L. Nikolaisen, ISBN-87-90074-20-3, 1998.
2. F.J. Frandsen; *Ash Research from Palm Coast, Florida to Banff, Canada: Enter of the Biomass in Modern Power Boilers*; **Energy & Fuels**, 23, 3347 – 3378, 2009.
3. B. Sander; *Properties of Danish Biofuels and the Requirements for Power Production*; **Biomass and Bioenergy**, 12, 3, 177-183, 1997.
4. K.A. Christensen; *The Formation of Submicron Particles from the Combustion of Straw*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-90142-04-7, 1995.
5. J.H. Zeuthen; *the Formation of Aerosols Particles during Combustion of Biomass and Waste*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-91435-54-4, 2007.
6. R.W. Bryers; *Fireside Slagging, Fouling, and High-Temperature Corrosion of Heat-Transfer Surface due to Impurities in Steam-Raising Fuels*; **Progress in Energy and Combustion Science**, 22(1), pp 29-120; 1996.
7. H.P. Nielsen; *Deposition and High-Temperature Corrosion in Biomass-Fired Boilers*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-90142-47-0, 1998.
8. K. Dam-Johansen, F. J. Frandsen, P.A. Jensen, A.D. Jensen; *Co-Firing of Coal with Biomass and Waste in Full-Scale Suspension-Fired Boilers*; **Proc. 7th Int. Symp. On Coal Combustion**, Harbin, China, July 17-20, 2011.
9. F. J. Frandsen; *Ash Formation, Deposition and Corrosion When Utilizing Straw for Heat and Power Production*; Doctoral Thesis, Technical University of Denmark, ISBN-9788792481405, 2011.
10. A. Žbogar, P. A. Jensen, F. J. Frandsen, J. Hansen, P. Glarborg; *Experimental Investigation of Ash Deposit Shedding in a Straw-Fired Boiler*; **Energy & Fuels**; pp 512-519; 2006.
11. A. Žbogar, F.J. Frandsen, P.A. Jensen, P. Glarborg; *Shedding of Ash Deposits*; **Progress in Energy and Combustion Science**, 35, pp 31 - 56; 2009.
12. J.N. Knudsen; *Volatilization of Inorganic Matter during Combustion of Annual Biomass*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-91435-11-0, 2004.
13. S.C. van Lith; *Release of Inorganic Elements during Wood-Firing on a Grate*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN- 87-91435-29-3, 2005.
14. F.J. Frandsen, S.C. van Lith, R. Korbee, P. Yrjas, R. Backman, I. Obernberger, T. Brunner, M. Jöller; *Quantification of the release of inorganic elements from biofuels*; **Fuel Processing Technology**, 88, 1118-1128, 2007.
15. L.A. Hansen; *Melting and Sintering of Ashes*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-90142-31-4, 1998.
16. K.H. Andersen; *Deposit Formation during Coal-Straw Co-Combustion in a Utility PF-Boiler*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-90142-43-8, 1998.
17. S. Vargas; *Straw and Coal Ash Rheology*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-90142-64-0, 2001.
18. B.S. Haynes, M. Neville, R.J. Quann, A.F. Sarofim; *Factors Governing the Surface Enrichment of Fly Ash in Volatile Trace Species*; **J. Colloid and Interface Sci.**, 87(1), 266 – 278, 1982.
19. J.N. Knudsen; *Volatilization of Inorganic Matter during Combustion of Annual Biomass*; Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, ISBN-87-91435-11-0, 2004.
20. J.M. Johansen, J.G. Jakobsen, Flemming J. Frandsen, P. Glarborg; *Volatilization of K, Cl and S during Pyrolysis and Combustion of Corn Stover*; **Manus. Prep. For Energy and Fuels**, 2011.
21. P. Glarborg, P. Marshall; *Mechanism and Modeling of the Formation of Gaseous Alkali Sulfates*; **Combustion and Flame** 141, 22 – 39, 2005.