



Undersökning och riskbedömning av lågtemperaturkorrosion i ett kraftvärmeverk

Investigation and risk assessment of low temperature
corrosion in a combined heat and power plant

Viktor Lindström

EN1625

VT 2016

Examensarbete, 30 hp

Civilingenjörsprogrammet i Energiteknik, 300 hp

SAMMANFATTNING

På Dåva Kraftvärmeverk utanför Umeå finns i dag två pannor, Dåva 1 som är en rosterpanna och Dåva 2 som är en fluidbäddspanna. Bränslet för Dåva 1 består i huvudsak av hushållssopor och verksamhetsavfall, medan Dåva 2 matas med olika typer av trädbränslen. Gemensamt för dessa bränslen är att de tenderar att innehålla betydande mängder alkalimetaller, där kalium (K) och natrium (Na) har visat sig vara särskilt besvärlig ur korrosionssynpunkt.

Vid förbränning av trädbränslen, såsom i Dåva 2 är det främst K som är problematisk. Vid närvaro av klor (Cl) bildas nämligen kaliumklorid (KCl) som ofta orsakar klibbiga och korrosiva beläggningar på högttemperaturdelar i pannor.

För att förebygga högttemperaturkorrosion har man vid Dåva 2 under en längre period sameldat svavelhaltig torv med sina trädbränslen. Förhoppningen är att K ska reagera med SO_2 och bilda det mindre korrosiva kaliumsulfat (K_2SO_4). Torven som Umeå Energi har använt sig av har dock inte innehållit särskilt mycket svavel, varpå försök har gjorts med elementärt svavel som ytterligare additiv. Farhågorna är dock att den ökade mängden svavel skulle höja svavelsyradaggpunkten, vilket då skulle kunna leda till lågttemperaturkorrosion i form av svavelsyrautfällning på ekonomisern eller luftförvärmaren.

För att utreda riskerna för lågttemperaturkorrosion beräknades svavelsyradaggpunkterna för respektive panna med två olika ekvationer. I Dåva 1 utfördes dessutom en korrosionsstudie, där närvaron av hygroskopiska salter analyserades m.h.a. en tryckluftskyld korrosionssond, SEM-EDX¹ och XRD².

Vad som fanns var att det inte förelåg någon risk för svavelsyrakondensering vid någon av pannorna, ens vid perioder med höga mängder svavel närvarande. Korrosionsstudien visade vidare att det finns ammoniak-slip i Dåva 1 som bildar det hygroskopiska och potentiellt korrosiva saltet ammoniumklorid (NH_4Cl). Vid rådande drifttemperaturer kan bildandet av NH_4Cl efter slangfiltret eventuellt vara en orsak till korrosion och minskad värmeöverföring genom beläggningar.

Slutsatsen av arbetet är att det i och med de låga svavelsyradaggpunkterna går att öka mängden svavelhaltigt bränsle, främst för Dåva 2 utan att någon svavelsyrakondensering sker. Genom att minska mängden ammoniak-slip från SNCR³ apparaturen i Dåva 1 kan även riskerna med utkondenserade hygroskopiska salter minskas.

¹ Sweeping Electron Microscope with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

² X-Ray Diffraction

³ Selective Non-Catalytic Reduction

ABSTRACT

At the combined heat and power plant Dåva outside of Umeå, there are as of now two boilers. Dåva 1 is a grate furnace incinerator that mainly uses household- and industrial waste as fuel, while Dåva 2 utilizes a fluidized bed for incineration of different kinds of wood fuels. These two fuels types both contain considerable amounts of alkali metals, where potassium (K) and sodium (Na) has proven to be especially troublesome from a corrosion standpoint.

When incinerating woody fuels, as is done in Dåva 2, the main cause of concern is K. At the presence of chlorine (Cl), K reacts to form potassium chloride (KCl) which is known to form sticky corrosive fouling in high temperature areas.

To prevent high temperature corrosion, peat (which among other things contain sulfur) has been co-fired with the fuel in Dåva 2 for many years. This has been done so that K may react with SO_2 to form potassium sulfate (K_2SO_4) instead, which is less corrosive. The peat that Umeå Energi uses does however contain relatively low amounts of sulfur, which has led to trials where elemental sulfur is used as an additional additive. Misgivings have however been raised regarding utilization of this method, as it leads to an increased sulfuric acid dew point and an increased risk for low temperature corrosion on the economizer and the air preheater.

In order to investigate the risk of low temperature corrosion, the sulfuric acid dew points were calculated for each boiler, using two different equations. In addition to this, a corrosion study was conducted on Dåva 1, where the presence of hygroscopic salts was analyzed using a corrosion probe, SEM-EDX and XRD.

What was discovered was that there is no risk of sulfuric acid dew point corrosion in any of the boilers. This held true even for times where the amount of sulfur present in the flue gases were higher than normal. The corrosion study however showed that there is ammonia slip present in Dåva 1, which results in the formation of hygroscopic ammonium chloride (NH_4Cl). This salt is at current operating temperatures forming after the bag house filters and may cause corrosion as well as reduced economizer efficiency through fouling.

The conclusion of this study is that the amount of sulfur-rich fuel used can be increased, especially for Dåva 2 without any risk of sulfuric acid dew point corrosion.

Furthermore, by reducing the amount of ammonia slip from the SNCR apparatus, the risk of condensed hygroscopic salts could be lowered, which in theory would allow further lowering of the temperature in the economizer.

FÖRORD

Detta examensarbete omfattar 30 högskolepoäng och är examinerande för Civilingenjörsprogrammet i Energiteknik vid Umeå universitet. Arbetet har utförts på uppdrag av Umeå Energi AB under perioden 2016-01-18 till 2016-06-03.

Till att börja med så vill jag tacka min handledare från Umeå Energi, Åsa Benckert som bidragit med all relevant data kring anläggningen, samt varit behjälplig vid frågor, små som stora.

Jag vill också tacka min handledare från institutionen för Tillämpad Fysik och Elektronik vid Umeå Universitet, Markus Broström. Hans expertis kring korrosion, samt handfasta hjälp vid mätningar och analys har varit oumbärlig för detta projekt.

För hjälpen med XRD-analyserna vill jag tacka Nils Skoglund vid TEC-Lab.

Tack ska även riktas till Niklas Jakobsson, Simon Lysell och Jarkko Kuismin från Umeå Energi som alla har bidragit med information eller hjälp i någon form. Lika så vill jag slutligen även tacka Erik Torshage som hjälpte till med praktiskt arbete kring korrosionssonden och ekonomisern.

Viktor Lindström
Umeå, maj 2016

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. Inledning.....	1
1.1. Syfte	2
1.2. Mål	2
1.3. Avgränsningar	2
2. Teori	3
2.1. Fluidbäddar	3
2.2. Rosterpannor.....	3
2.3. Rökgasrening	3
2.3.1. SNCR	3
2.3.2. SCR.....	4
2.3.3. Spärrfilter	4
2.3.4. Elfilter	4
2.3.5. Skrubber	5
2.4. Högtemperaturkorrosion	5
2.4.1. Svavel.....	6
2.4.2. Kaolin.....	7
2.4.3. Fosfor.....	8
2.5. Lågtemperaturkorrosion.....	8
2.5.1. Syradaggpunkt.....	8
2.5.2. Hygroskopiska salter	10
3. Metod.....	12
3.1. Beräknade syradaggpunkter.....	12
3.2. Analysmetoder för korrosionsstudier.....	12
3.2.1. Korrosionssond.....	12
3.2.2. SEM-EDX	13
3.2.3. XRD	14
3.3. Utförande av korrosionsstudier	14
4. Resultat	15
4.1. Beräknade syradaggpunkter	15
4.1.1. Dåva 1.....	15
4.1.2. Dåva 2.....	17
4.2. Korrosionsstudier	19
4.2.1. Korttidstest	20
4.2.2. Långtidstest	22
5. Diskussion.....	27
5.1. Potentiella åtgärder.....	28
5.1.1. Minskning av ammoniak-slip.....	28
5.1.2. Minskning av temperaturen.....	29
5.1.3. Ökning av mängden svavel.....	29
5.1.4. Ändring av additiv	29
6. Slutsatser.....	31
7. Förslag på framtida arbete.....	32
Referenser	34

Bilaga 1 – SO_x-mätning	38
--	-----------

1. INLEDNING

Mänsklighetens nuvarande beroende av fossil energi är inte hållbar, både ur klimat-synpunkt, men också med tanke på att det endast finns en begränsad mängd råvara. Många länder har börjat inse att detta beroende måste minska, vilket inte minst demonstrerades under COP 21-mötet i Paris [1]. Med en ökad andel förnybara energislag ute i samhället kommer allt högre krav ställas på dess effektivitet och pålitlighet, vilket både är en möjlighet och en utmaning inför framtiden [2].

I Sverige har vi sedan länge tillbaka använt oss av både trädbränslen och avfall för få förnybar energi i form av el och värme till våra hushåll. Främst har detta skett genom förbränning i kraftvärmeverk där avfallsförbränningen har en historia som sträcker sig tillbaka till början av 1900-talet och trädbränslen har använts mycket längre än så. I början var förbränningen av avfall ett sätt att komma tillrätta med våra ökande sopberg på deponi, medan det idag har blivit ett både viktigt och lönsamt bränsle för många kraftvärmeverk. [3]

Tekniken som används i kraftvärmeverk är idag väl beprövad, men försök görs ständigt för att öka dess effektivitet och för att minska mängden utsläpp till atmosfären. Två steg i att göra detta är att minska högttemperaturkorrosion på främst överhettare och att ta till vara på mer av energin i rökgaserna genom att förvärma t.ex. matarvattnet med en så kallad ekonomiser och förbränningsluften i en luftförvärmare. [4, 5]

En högre temperatur på ångan som leds in i turbinerna möjliggör en ökad elproduktion och därmed större vinster [6]. Detta begränsas dock bl.a. av överhettarmaterialen som bara klarar visst höga temperaturer och av korrosion som har potentialen att helt förstöra överhettarpaketet [5].

På Dåva Kraftvärmeverk i Umeå finns i dag två pannor. Panna 9 (även kallad Dåva 2) är en fluidbäddpanna där huvudsakligen biobränslen och torv eldas i dagsläget. Pannan är konstruerad för att producera en stor mängd el i förhållande till värme, varpå den har relativt högt ångdata (543°C, 140 bar).[7]

Det är känt sedan tidigare att alkali (framför allt kalium (K) vid förbränning av biomassa, men även natrium (Na) vid förbränning av avfall) har stora tendenser till att bilda korrosiva ytskikt på bl.a. överhettartuber i form av alkaliklorider [8, 9]. Detta är ett fenomen som under de senaste åren observerats i allt högre utsträckning i Dåva 2 [7].

Ett vanligt sätt att motverka detta är att tillsätta svavel-haltiga additiv, såsom elementärt svavel, ammoniumsulfat eller torv för att istället bilda mindre korrosiva alkalisulfater [10]. Tidigare har svavel tillförts, främst i form av torv från Umeå Energi AB:s egna torvtäckt. Varken mängden torv eller dess svavelhalt har dock räckt för att hämma de korrosionsproblem som uppstår. Försök har därför inletts med dosering av elementärt svavel i pannan. Metoden tillämpas i dagsläget på ett flertal anläggningar i Sverige, men är inte helt utan risker. Farhågorna är att den ökade halten av svavel som inte bildar kaliumsulfat (K_2SO_4) istället kommer leda till en ökad syra-daggpunkt som kan få gasformig svavelsyra (H_2SO_4) att kondensera ut i delar med lägre temperatur (företädesvis luftförvärmaren). Skulle detta ske kan det leda till korrosion, vilket i så fall innebär att problemet endast har förskjutits från pannan vidare in i systemet. [11]

Panna 8 på Dåva (även kallad Dåva 1) är istället en avfallspanna som i huvudsak förbränner hushållssopor och industriavfall. Korrosion har här skett i toppen av eldstaden, på överhettarna, samt i ekonomisern [7]. På grund av bränslets inhomogena karaktär är det svårt att säga exakt vad som förbränns i pannan och i vilken mängd. Man kan dock anta att det finns stundvis höga halter av både svavel, klor, kalium och natrium varpå korrosionsstudier och uträknande av svavelsyradagpunkten är intressant även här [12-15].

1.1. SYFTE

Syftet med examensarbetet var att utreda huruvida det finns risk för lågtemperaturkorrosion i Umeå Energis pannor Dåva 1 eller Dåva 2, särskilt vid tillsats av olika additiv och vid höga koncentrationer av svavel i rökgaserna.

1.2. MÅL

Frågor som besvaras av arbetet är:

- Föreligger det någon onormal risk för lågtemperaturkorrosion i Dåva 1 under normal drift eller under perioder med höga svavelhalter i rökgaserna?
- Föreligger det någon risk för utkondenserad H_2SO_4 på luftförvärmaren i Dåva 2 vid drift utan additiv, med torv som additiv eller med torv och elementärt svavel som additiv?
- Vad kan göras för att i framtiden säkerställa drift med mindre risk för korrosion i de båda pannorna?

1.3. AVGRÄNSNINGAR

Korrosionsstudien utfördes i området kring ekonomisern vid Dåva 1 under de för tiden rådande driftförhållandena. Inga modifikationer av inmatat bränsle eller temperaturer har skett, så driften har inte styrts mot t.ex. höga halter av svavel eller mot komponenter som vanligtvis återfinns i hygroskopiska salter. En långtidsstudie omfattande 14 dagars drift har dock utförts vilket borde säkerställa att en mängd olika bränslen har förbränts under perioden. För korrosionssonden har tre olika fasta temperaturer använts på sonden i ett spann från 125°C - 75°C , oberoende av rökgastemperaturen vid samma tillfälle.

Vidare utfördes mätningen av SO_x vid endast ett tillfälle under studien och bör därför ses som ett stickprov.

För förslagen på potentiella åtgärder har ingen ekonomisk analys utförts då detta låg utanför ramarna för arbetet.

2. TEORI

2.1. FLUIDBÄDDAR

Fluidiserande bäddar, likt pannan i Dåva 2 har flera fördelar vid förbränning av biomassa, såsom dess relativt låga och välfördelade arbetstemperatur, samt dess flexibilitet gällande vilken typ av bränsle som kan användas [9]. Den jämnt fördelade process-temperaturen gör att reaktorn både blir enklare att övervaka och reglera, men även att det inte uppstår lika många zoner med andra temperaturer som kan komma att påverka förbränningsförloppet. Detta i sin tur minskar risken för korrosion och asksmälta, två annars väldigt besvärliga problem. [9]

Fluidiserade bäddar har dock även sina nackdelar, då interaktioner mellan bränslet och bäddmaterialet (vanligtvis kiselsand) kan leda till agglomerering och i värsta fall total defluidisering av bädden. Dessa problem är väldigt allvarliga och leder ofta till stopp i pannan när de uppstår. [8] För att motverka dessa effekter kan man blanda olika typer av bränslen eller tillsätta additiv. Detta syftar till att bilda nya föreningar med högre smältpunkter, vilket då reducerar risken för en total defluidisering. Exempel på ett par sådana additiv är Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) och Fosfor (P). [16-20] Även torv har visat sig väsentligt minska korrosionsrelaterade problem och risken för bäddagglomerering [21].

2.2. ROSTERPANNOR

I rosterpannor, såsom Dåva 1 kan man p.g.a. de höga temperaturerna och relativt långa uppehållstiderna elda mer problematiska bränslen såsom hushållssopor, industriavfall och farligt avfall [7]. Det faktum att bränslet eldas på ett roster istället för i en bubblande bädd av sand gör att smält aska inte utgör samma problem, så länge de inte bildar stora sammanhängande områden av slagg på bäddens kringliggande panndelar [22].

Vid förbränning av avfall är bränslets sammansättning ytterst inhomogent och därför måste extra korrosionståligt stål användas för att ytterligare förebygga korrosionsangrepp [23].

2.3. RÖKGASRENING

Nedan förklaras de olika teknikerna som Dåva 1 och Dåva 2 tillämpar för rökgasrening. I Dåva 1 sker reningen med hjälp av SNCR och spärfilter, medan Dåva 2 tillämpar SCR och elfilter. Gemensamt för båda pannorna är att de utnyttjar våta skrubbar för avlägsnande av bl.a. HCl och NH_3 .

2.3.1. SNCR

SNCR står för Selective Non-Catalytic Reduction och innebär att NO_x reduceras till N_2 och H_2O genom tillsats av reduktionsmedel. Vanligtvis sker denna reduktion genom insprutning av ammoniak eller urea i eldstadens övre del [24, 25]. Denna plats används oftast då rökgaserna där befinner sig i det för reaktionen önskade temperaturintervallet på $760\text{--}1090^\circ\text{C}$ [26]. Liknande reduktion av NO_x kan uppnås även genom dosering av t.ex. ammoniumsulfat på samma plats [27]. Då denna metod tillämpas erhålls även andra positiva effekter i form av minskad högtemperaturkorrosion (se 2.4.1 Svavel).

SNCR har en ungefärlig effektivitet på 40-70 % och är det viktigt att reduktionsmedlet inte doseras i överflöd [25]. Oreagerade ämnen kan annars lätt ta sig vidare i rökgasstråken och bilda nya, potentiellt korrosiva föreningar. Ett exempel på en sådan ammoniumförening är ammoniumklorid (NH_4Cl), som har visat sig vara både vanlig och besvärlig ur beläggnings- och korrosionssynpunkt [28].

2.3.2. SCR

SCR står för Selective Catalytic Reduction och är en teknik för reduktion av NO_x och dioxiner vid närvaro av en katalysator [29]. Då katalysatorn ofta består av mineraler såsom vanadin och platina är denna teknik dyrare att installera än SNCR [30]. Katalysatorn gör dock att effektiviteten hos NO_x -reduktionen blir högre för denna teknik och vanligtvis når mellan 80-90% [31, 32].

SCR sker vanligtvis då rökgaserna är mellan 200-400°C, vilket är betydligt lägre temperaturer än för SNCR. Därför installeras katalysatorn vanligtvis efter t.ex. HT-ekonomisern⁴ i en anläggning. Den principiella reaktionen är dock densamma och även här används vanligtvis ammoniak eller urea för reduktionen av NO_x . [25, 31, 32]

Den mer effektiva katalysatorn gör att det inte går åt lika mycket reduktionsmedel för att uppnå samma effekt med SCR som med SNCR [25, 31]. Liksom med SNCR är det dock viktigt att dosera rätt mängd reduktionsmedel för att undvika problem längre in i rökgaskanalen [32].

2.3.3. SPÄRRFILTER

Tillsammans med elfilter och cyklon tillhör textila spärrfilter de vanligaste sätten att fånga upp partiklar från fastbränsleförbränning. En nackdel med spärrfilter jämfört med de andra teknikerna är att de inte klarar av gnistor eller lika varma rökgastemperaturer. Vid temperaturer över 300°C finns det nämligen risk för att textila spärrfilter smälter eller brinner upp. [33, 34] Detta är problem som de andra teknikerna inte drabbas av då de enbart består av metalliska delar. Spärrfilter kan dock i vissa fall vara upp emot 100 gånger mer effektiva än en cyklon på att avskilja partiklar [35, 36].

Ett textilt spärrfilter är uppbyggt av tygtuber som sitter i rökgaskanalen och fångar upp partiklar. Med jämna mellanrum skickas en stöt av luft genom textiltfiltret, vilket gör att uppfångade partiklar faller av. På så sätt vidhålls filtrets förmåga att fånga upp nya partiklar även efter en längre tid i drift. [36]

2.3.4. ELFILTER

I ett elfilter laddas partiklar i rökgaserna av emissionselektroder som ger dem en negativ laddning. Längre in i rökgasstråket finns elektriskt jordade plattor som attraherar de nu negativa partiklarna. Därifrån avlägsnas stoftet med hjälp av slagverk som skakar ner partiklarna till en uppsamlare. [35, 37]

En viktig fördel med elfilter är att de inte ger upphov till samma genomströmningsmotstånd som textilfilter. Detta i sin tur gör att man inte måste använda lika kraftiga rökgasfläktar för att få en god genomströmning i rökgaskanalen. [35, 37] Underhållet och driftskostnaderna är

⁴ Hög Trycks-Ekonomisern

även de lägre för elfilter än för textila spärrfilter. Tekniken kommer dock med nackdelen att den inte kan separera bort lika mycket fina partiklar (inklusive dioxiner) ur rökgaserna [30, 37].

2.3.5. SKRUBBAR

Efter quenchen som sänker rökgastemperaturerna i Dåvas båda pannorna återfinns våta rökgasskrubbar. Deras syfte är att rena rökgaserna från bl.a. syror och kvicksilver genom tillsats av olika vätskefasiga reagens [38, 39].

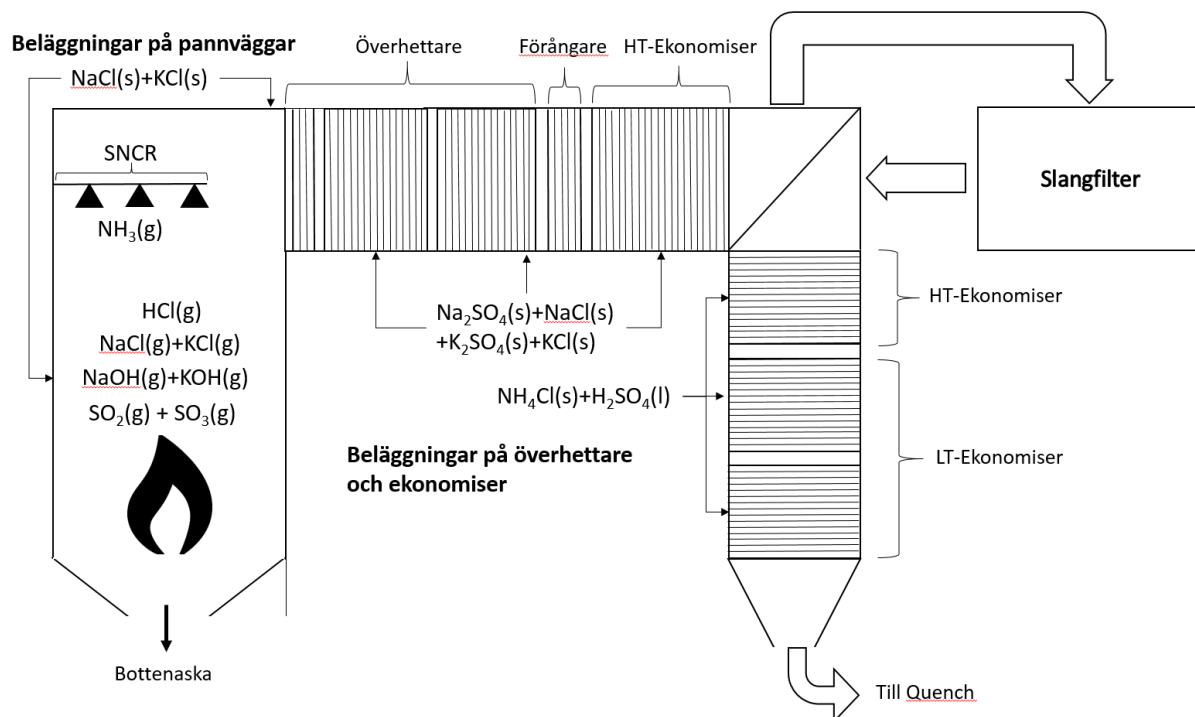
I Dåva 1 tvättas i ett första steg HCl, NH₃, Hg och en mindre mängd svavel ut genom att rökgaserna leds genom en dimma av vatten. Avskiljningen åstadkoms både genom kondensering, men även genom att vissa av ämnena reagerar med vattnet för att skapa nya lösningar och föreningar. I ett andra steg besprutas rökgaserna med släckt kalk (Ca(OH)₂) i en vattenlösning som då binder SO₂ till gips (CaSO₄). [38-40] Till sist sänks också temperaturen i rökgaserna genom att vattnet i rökgaserna kondenserar direkt mot fjärrvärmereturen, eller då temperaturdifferensen är för låg, mot fjärrvärmereturen via värmepumpar.

I Dåva 2 återfinns endast ett kondenseringssteg där värmeväxling sker mot fjärrvärmereturen. Då mängderna av svavel och andra problematiska komponenter generellt sett är mycket lägre för denna panna krävs ingen ytterligare rening för att klara rådande utsläppskrav [41].

2.4. HÖGTEMPERATURKORROSION

Högtemperaturkorrosion är ett samlingsbegrepp för korrosion som uppkommer i det övre temperaturspannet i en panna (vanligtvis över 450°C) [42]. För en schematisk bild av några olika korrosions-komponenter som kan finnas i en biopanna, se Figur 1.

Mekanismerna bakom själva korrosionen är många, men orsakas främst av alkali (företrädesvis K och Na) och klorider vid höga temperaturer [28, 42, 43]. K är väldigt vanligt i biobränslen, medan Na bl.a. kan förekomma i vissa plaster och i koksalt. Även Cl kan förekomma i varierade koncentrationer och bildandet av KCl har visats vara särskilt besvärligt ur korrosionssynpunkt. Föreningen är nämligen en vanlig orsak till beläggningar och korrosion på bl.a. överhettare. [44] Än värre problem kan uppstå när dessa beläggningar kompletteras av SO₂ i rökgaserna. Det finns då en risk för att beläggningarna av KCl sulfateras och på så sätt frigör HCl eller Cl₂ alldeles intill pannmaterialet. Cl₂ är särskilt korrosiv, då gasen har förmågan att penetrera den vanligtvis skyddande oxid-barriären hos t.ex. pannväggar eller överhettare för att där inne reagera med materialet och skapa metalklorider. [42, 43] Cl₂ reagerar dock spontant med H₂O i rökgaserna för att skapa det mindre korrosiva HCl (Information om HCl vid lågtemperaturkorrosion finns under 2.5.1 Syradaggpunkt). Därför inriktas de flesta försök till förhindring av högtemperaturkorrosion på att fånga upp och binda alkali, för att på så sätt förhindra bildandet av alkaliklorider. Et urval av olika additiv som åstadkommer denna effekt återfinns i underkapitlen nedan.



Figur 1 Schematisk bild över ett urval av korrosions-komponenter som kan återfinnas i en panna som eldas med avfall, likt Dåva 1

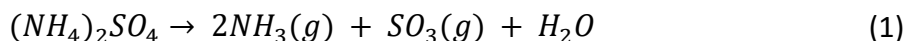
2.4.1. SVAVEL

Salmenoja [45] visade 2000 att S/Cl-kvoten var en viktig faktor gällande hur mycket korrosion som kunde påvisas i en panna som eldas med biobränslen. Vid ett molförhållande på 2.0 var det stor risk för korrosion, medan den var mycket liten vid ett molförhållande på 4.0 eller högre. Den reducerade risken beror på att svavel reagerar med K och bildar K_2SO_4 istället för KCl. Klorret reagerar då med vatten i rökgaserna och bildar istället HCl. Alkali-sulfater har dokumenterat lägre korrosionsverkan än KCl varpå additiv av svavel i form av torv eller elementärt svavel är vanligt vid olika förbränningsanläggningar runt om i världen.

Ett annat exempel på ett svavelhaltigt additiv är ammoniumsulfat, som har visats vara mycket bättre än elementärt svavel på att binda alkali. Den mer effektiva reaktionen med KCl får till följd att mängden klorrika korrosiva beläggningar minskar, vilket gynnar anläggningens verkningsgrad. [44, 46]

Genom att använda ammoniumsulfat istället för ammoniak till NO_x -katalysen kan man i många fall motverka hög-temperatur- och lågtemperaturkorrosion samtidigt. Tekniken lämpar sig särskilt väl i anläggningar där man redan använder sig av SNCR. Ammoniumsulfat sprutas då direkt in i pannan på samma ställe som ammoniak/urea doserades innan. Ammonium-delen i ammoniumsulfaten agerar precis som ammoniak när det binder kväve, medan sulfat-delen omvandlas till SO_3 . [27] Jämfört med elementärt svavel som till största del består av SO_2 , är SO_3 mycket mer reaktivt [40, 44]. Studier har nämligen visat att mindre än $\frac{1}{2}$ mängden SO_3 krävs för att uppnå samma reduktion av alkali-klorider som för SO_2 [46, 47]. Detta gör att överdoseringen och således den slutgiltiga mängden H_2SO_4 minskar, vilket då också minskar eventuella problem med lågtemperaturkorrosion (se 2.5.1 Syradagpunkt).

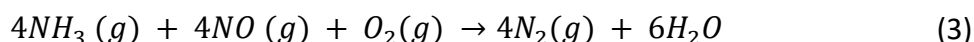
De olika stegen i reaktionen beskrivs nedan med hjälp av formler redovisade av Broström et al. [48].



Insprutad ammoniumsulfat $((NH_4)_2SO_4)$ sönderfaller genom reaktion (1) till ammoniak (NH_3) och svaveltrioxid (SO_3)



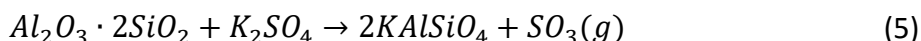
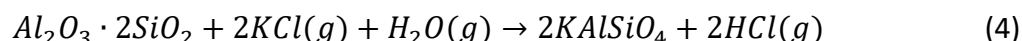
I reaktion (2) reagerar SO_3 med kaliumklorid (KCl) och bildar kaliumsulfat (K_2SO_4) och saltsyra (HCl)



I reaktion (3) reagerar NH_3 från reaktion (1) med kvävemoxid (NO) i rökgaserna och reducerar därmed NO_x till kvävgas (N_2). Värt att nämna är att denna reaktion fungerar mindre bra ju lägre luftöverskott som finns tillgängligt under förbränningsförloppet. Ett högt λ -värde⁵ är således att föredra vid dosering av ammoniumsulfat [10].

2.4.2. KAOLIN

Ett annat sätt att binda K är genom tillsats av kaolin. Kaolin består till största del av lerm mineralet kaolinit $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$. Vid uppvärmning av kaolinit avgår vatten och metakaolinit $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ bildas. Metakaolinit har en porös och svampliknande struktur, vilket gör att den lätt kan binda kalium till sig. [16] De föreslagna reaktionerna för kaolinit med tre olika typer av kalium-föreningar har redovisats av bl.a. Tran et al. [49] och finns beskrivna i Ekvation (4)-(6) nedan.



De positiva effekterna av kaolin som additiv är väl dokumenterade för små och medelstora pannor [16, 20, 46, 49-51], men försök har även gjorts av bl.a. Davidsson et al. och Engvall i större anläggningar. Vad studierna visar är kaolin inte bara ökar agglomereringstemperaturen hos fluidbäddar, utan även generellt minskar risken för svåravlägsnade slaggbeläggningar och högttemperaturkorrosion [46, 52]. För bästa effektivitet bör kaolin doseras så finfördelat som möjligt i delar av pannan som håller temperaturer över 850°C [52].

⁵ λ -värdet avser hur mycket syre som finns tillgängligt i förhållande till bränsle. Ett λ -värde på 1,0 avser stökiometrisk förbränning

2.4.3. FOSFOR

Additiv innehållande fosfor (P) har också visat sig binda alkali, då närvaron av ämnet förskjuter de kemiska jämvikterna mot att alkalifosfater bildas. De i sammanhanget vanligast förekommande alkalifosfaterna är CaKPO_4 , KMgPO_4 , och $\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$, varpå kvoten $(\text{K}+\text{Na})/(\text{Ca}+\text{Mg})$ behöver tas i beaktning vid dosering av fosfor. [18]

Bildandet av dessa föreningar har visats minska risken för slaggning och korrosion, men kommer med en ökad risk för agglomerering i fluidbäddspannor. Vid ett överskott av fosfor bildas nämligen fosfat-silikater genom reaktion med kislet i bäddsand. Dessa föreningar har förmågan att klibba samman sandkorn i fluidbädden och på så sätt orsaka agglomerering. I värsta fall kan detta leda till en fullständig defluidisering av bädden, varpå det är viktigt att mängden fosfor ej överdoseras. [17, 18, 50]

Studier har utförts med en mängd olika fosforrika additiv och de flesta har visat lovande resultat. Exempel på sådana additiv är fosforsyra och fosforrikt rötslam som betydligt har minskat högttemperaturkorrosion vid samförbränning med biobränslen. [19, 44]

2.5. LÅGTEMPERATURKORROSION

Högttemperaturkorrosion sker vanligtvis vid temperaturer över 450°C , medan lågttemperaturkorrosion i de allra flesta fall sker då temperaturen underskrider 200°C [53]. Lågttemperaturkorrosion är traditionellt sett mycket vanligare i pannor som eldar olja eller kol p.g.a. de höga svavelhalterna [28, 54]. Orsakerna till denna typ av korrosion kan vara många och i underkapitlen nedan följer en beskrivning av de främsta.

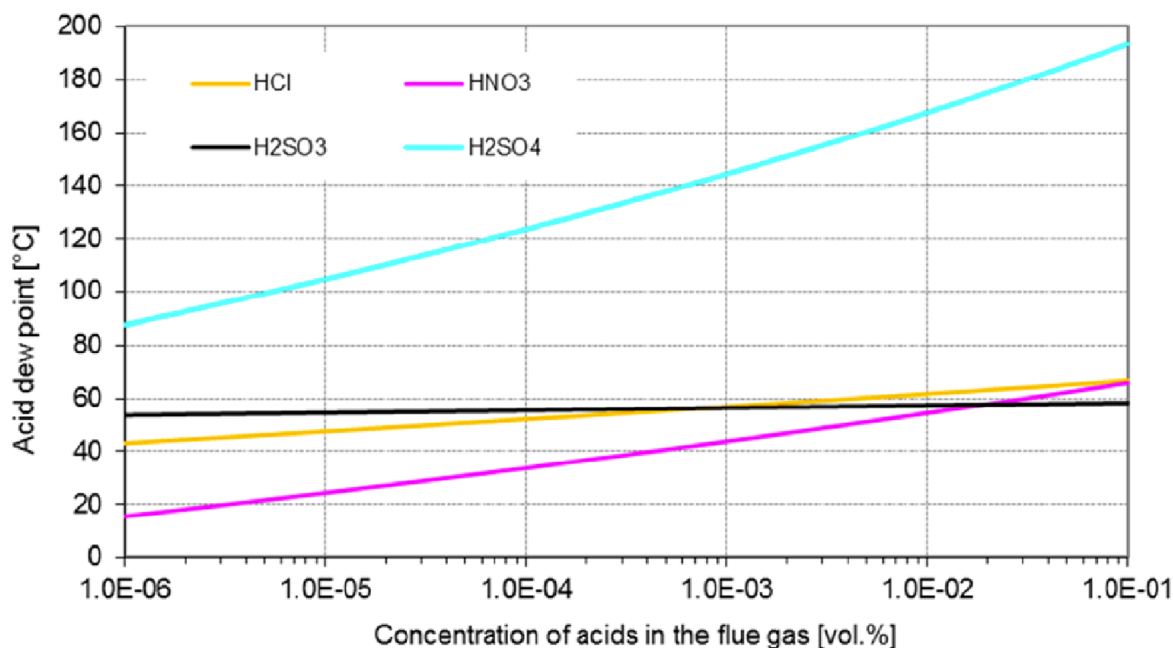
2.5.1. SYRADAGGPUNKT

Vid förbränning av biomassa och avfall bildas ofta olika typer av syror, såsom svavelsyra (H_2SO_4), saltsyra (HCl) och salpetersyra (HNO_3). Vid de höga temperaturer som uppstår vid förbränning kommer dessa syror befinna sig i gasfas och bidra till det totala rökgastrycket genom sina respektive partialtryck. [53]

Ju lägre temperatur rökgaserna har, desto större chans är det att delar av dem kondenserar ut. Den temperatur som detta sker vid för respektive förening kallas för dess daggpunkt och bestäms ofta empiriskt. [55] En graf för vid vilka temperaturer ett antal olika syror kondenserar ut visas i Figur 2.

Ur korrosionssynpunkt är H_2SO_4 av särskilt intresse då dess daggpunkt ligger betydligt högre än vattens. Vid höga koncentrationer kan daggpunkten överstiga 180°C jämfört mot ex. saltsyra (HCl) som har sin daggpunkt bara några enstaka grader över vattnets. [28, 40, 53, 55] Utkondenserad HCl tillsammans med vatten har dock en mycket hög påvisad korrosiv inverkan, varpå det är kritiskt att drifttemperaturerna med marginal hålls ovanför dess daggpunkt [56].

Ofrivillig kondensering av syror sker främst i den så kallade ekonomisern där matarvattnet förvärms innan det når pannan. Retschitzegger et al. [53] och Goldschmidt et al. [57] har dock utfört studier där även luftförvärmare pekas ut som potentiella riskområden för lågttemperaturkorrosion.



Figur 2 Graf som visar ett antal syrors daggpunkt beroende på dess koncentration i rökgaserna. Kurvorna är beräknade med en fukthalt på 20 vol.% och en syrehalt på 8 vol.% i rökgaserna vid atmosfärstryck [45]

Från figuren framgår det att H_2SO_4 har en betydligt högre och mer koncentrationsrelaterad daggpunkt än alla de andra jämförda syrorna. Därför kommer i huvudsak H_2SO_4 diskuteras vidare.

Nedan följer den ekvation för uträkning av svavelsyradaggpunkter som Verhoff och Banchero publicerade 1974.

$$T_{daggpunkt} = \frac{1000}{2,276 - 0,0294 * \ln p_{H_2O} - 0,0858 * \ln p_{H_2SO_4} + 0,0062 * \ln p_{H_2O} * \ln p_{H_2SO_4}} \quad (7)$$

där $T_{daggpunkt}$ är angiven i Kelvin, p är partialtrycket uttryckt i mmHg och $p_{H_2SO_4}$ är partialtrycket av SO_3 och/eller H_2SO_4 [58]. Det är tidigare känt att H_2SO_4 bildas när SO_3 reagerar med H_2O i rökgaserna [58, 59]. Därav kan även partialtrycket av SO_3 användas i ovanstående samband för att uppskatta svavelsyrans daggpunkt [40, 60]. Nämnvärt är också att syradaggpunkten ökar med ökad fukthalt, varpå den vill hållas så låg som möjligt för att motverka ofrivillig syrakondensering [57].

Fram till idag är Verhoff och Bancheros samband (Ekvation (7)) den absolut mest välanvända ekvationen för uträkning av svavelsyradaggpunkter. ZareNezhad publicerade dock 2010 en annan ekvation som han anser har bättre korrelation när den jämförs mot experimentellt framtagen data. Den ekvationen beskrivs nedan. [59, 60]

$$T_{daggpunkt} = \sum_{i=0}^4 A_i (\lambda M_w)^i + \sum_{i=0}^4 B_i (\lambda M_w)^i * \ln(p_{H_2O}) + \sum_{i=0}^4 C_i (\lambda M_w)^i * \ln(p_{H_2SO_4}) + \sum_{i=0}^4 D_i (\lambda M_w)^i * \ln(p_{H_2O}) * \ln(p_{H_2SO_4}) \quad (8)$$

där $T_{\text{daggpunkt}}$ är angiven i Kelvin, p är partialtrycket uttryckt i mmHg och $p_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ är partialtrycket av SO_3 och/eller H_2SO_4 .

Sambandet i Ekvation (8) är generell för de vanligaste typerna av syror funna vid lågtemperaturkorrosion och beroende på vad som ska studeras byts partialtrycket och värdena på de olika konstanterna ut. För H_2SO_4 är $\lambda=0,011283$ och $M_w=98$ [60]. I Tabell 1 nedan anges även värdena på konstanterna A_i - D_i för olika i .

Tabell 1 Tabell över de olika konstanternas värde vid olika värden på i för ZareNezhads Ekvation (8) [60].

Index	$i=0$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$
A	160,4	-45,57	-1,32	372,4	770,2
B	-1,365	4,031	138	-34,88	-78,01
C	18,93	-7,466	-115,1	31,96	65,95
D	-0,4365	0,1829	3,622	-0,9925	-2,165

Att analytiskt bestämma halterna av H_2SO_4 har länge varit ett problem, främst då många analysmetoder inte klarar av att särskilja mellan $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ och SO_2 . Finska forskare har dock utvecklat en metod där rökgaserna leds genom en salt-plugg bestående av KCl. Om rökgaserna innehåller H_2SO_4 eller SO_3 kommer de reagera med saltet och skapa K_2SO_4 . Genom att lösa saltet i vatten och analysera sulfat-koncentrationen (SO_4^{2-}) med hjälp av jonkromatografi kan därmed mängden H_2SO_4 och SO_3 bestämmas. [56]

En annan vanligare metod är den så kallade våtkemiska metoden som beskrivs av Gustavsson et. al i Värmeforsks mättehandbok [61]. Denna metod går ut på att kontrollerat kondensera H_2SO_4 och därefter bestämma sulfathalten genom jonkromatografisk analys eller genom titrering med natriumhydroxid (NaOH).

När inte pålitliga analysmetoder finns tillgängliga, eller koncentrationerna av SO_3 är för låga för att ge säkra resultat, får istället empiriskt framtagna värden för SO_3 i SO_x användas. Enligt Ganapathy et al. [62] och Van Loo et al. [63] brukar SO_3 vanligtvis utgöra mellan 1-5 vol.% i SO_x . Den låga andelen beror på en jämvikt mellan andelen oxiderad SO_2 som bildar SO_3 och den höga reaktiviteten hos SO_3 som bildar alkali-sulfater vid höga temperaturer. Således finns endast en liten del SO_3 kvar i de svalare rökgaserna som kan påverka koncentrationen av H_2SO_4 . [53, 55] Nämnvärt är dock att även andra faktorer påverkar hur stor andel som SO_3 utgör av rökgaserna. Exempelvis ökar andelen SO_2 som oxideras till SO_3 vid användning av SCR och vid högt luftöverskott, medan den minskar vid närvaro av MgO och låga lambda-värden [54]. Således är det svårt att skatta hur stor andel av SO_x som utgörs av SO_3 och eventuella beräkningar som utförs med skattade värden bör endast ses som indikationer.

2.5.2. HYGROSKOPISKA SALTER

En annan viktig orsak till lågtemperaturkorrosion är närvaron av hygroskopiska och potentiellt korrosiva salter, såsom NH_4HSO_4 , som kan ge en daggpunktsökning på upp emot 15°C , samt NH_4Cl och $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ som kan ge daggpunktökningar på ca 5°C vardera [40, 57]. Dessa salter har förmågan att adsorbera vatten från rökgaserna, blanda sig med detta och på så sätt orsaka en ökning av dess daggpunkt [28, 53]. Nämnvärt är att närvaron av fler än en sorts hygroskopiskt salt kommer höja daggpunkten ytterligare på grund av växelverkan mellan salterna [57].

Då hygroskopiska salter adsorberar vatten bildar de mycket koncentrerade saltlösningar och dessa saltlösningar kan själva kondensera vid temperaturer som är betydligt högre än vattnets daggpunkt. De beläggningar som bildas är ofta benägna till jon-utbyte med de material som de kondenserar på, vilket i sin tur är en välkänd korrosionsmekanism. [28, 53, 64]

Utöver de salter som är nämnda ovan har det visat sig att bränslen med höga halter av Cl och Zn tenderar att bilda olika hygroskopiska salter när de förbränns [28, 53, 65]. En slutsats som drogs av Retschitzegger 2015 [53] var att mängden Cl skulle hållas under 400 mg/kg TS för att undvika lågtemperaturkorrosion orsakad av klorid-salter i ekonomisern. Nämnvärt är att hygroskopiska salter med förhöjda nivåer av Zn och Cl har påträffats i ekonomisern på Dåva 2 senast vid förra revisionen, 2015 [66].

Förutom att orsaka lågtemperaturkorrosion kan hygroskopiska salter sänka verkningsgraden på en anläggning genom att bilda beläggningar med sämre värmeledningsförmåga på värmeöverförande ytor och genom att orsaka ökade tryckfall genom textilfilter [28].

3. METOD

Studien var uppdelad i två delar, en teoretisk del där svavelsyradaggpunkten beräknades genom användning av driftdata och en praktisk del där korrosiva element identifierades genom att exponera en korrosionssond för rökgaserna i en av pannorna.

På grund av bristande tillgång till sond-hål vid luftförvärmaren i Dåva 2 kunde endast korrosionsstudier samt mätning av SO_x utföras för Dåva 1.

Då det i de båda pannorna enbart mäts SO_2 och inte SO_3 i rågasen⁶ får SO_x utredningen ligga som grund för hur stor andel av SO_x som antas utgöras av SO_3 . För Dåva 1 får denna studie även ligga till grund för hur stor andel av svavlet som antas fångas upp av spärrfiltren, detta eftersom det i dagsläget inte sker någon mätning av svavelhalterna direkt därefter.

3.1. BERÄKNANDE AV SYRADAGGPUNKTER

Genom att använda Verhoff och Bancheros empiriska samband från Ekvation (7) samt ZareNezhads samband från Ekvation (8) kunde syra-daggpunkten beräknas på timbasis för tre olika driftperioder i respektive panna.

Det data som användes till beräkningarna för Dåva 1 har erhållits från on-line mätningar under tre månader med olika höga halter av SO_2 i rökgaserna. På samma sätt togs data för Dåva 2 under en månad utan additiv, en med torv som tillsats och en med torv + elementärt svavel som additiv. Från dessa perioder togs information om halten SO_2 i rågaserna, halten H_2O i rågaserna, rökgasernas totaltryck, samt om ekonomiserns och luftförvärmarens respektive vattentemperaturer.

Vid ett tillfälle under studien utförde ILEMA Miljöanalys AB mätningar av SO_x i Dåva 1 för att avgöra SO_3 -koncentrationen efter ekonomisern (den fullständiga rapporten från ILEMA och dess resultat finns att granska i Bilaga 1 nedan). I och med att både SO_2 och SO_3 mättes kunde ett generellt antagande göras gällande hur stor andel av svavlet i rökgaserna som fångas upp av slangfiltret. Detta gjordes genom att jämföra den av ILEMA uppmätta SO_2 -halten efter slangfiltret med den som mätinstrumenten vid Dåva 1 registrerat i rågaserna under samma period. Då Dåva 2 inte använder sig av slangfilter behövde detta inte tas i beaktning inför beräkningarna till den pannan. ILEMAs studie fick däremot ligga till grund för antagandet om hur stor del av SO_x som utgjordes av SO_3 även i Dåva 2. Detta antagande behövdes då inga provhåll fanns tillgängliga kring luftförvärmaren för en separat mätning av SO_x i Dåva 2.

3.2. ANALYSMETODER FÖR KORROSIONSSTUDIER

Detta kapitel ger en kort beskrivning av de analysmetoder som har använts i samband med korrosionsstudien på Dåva 1.

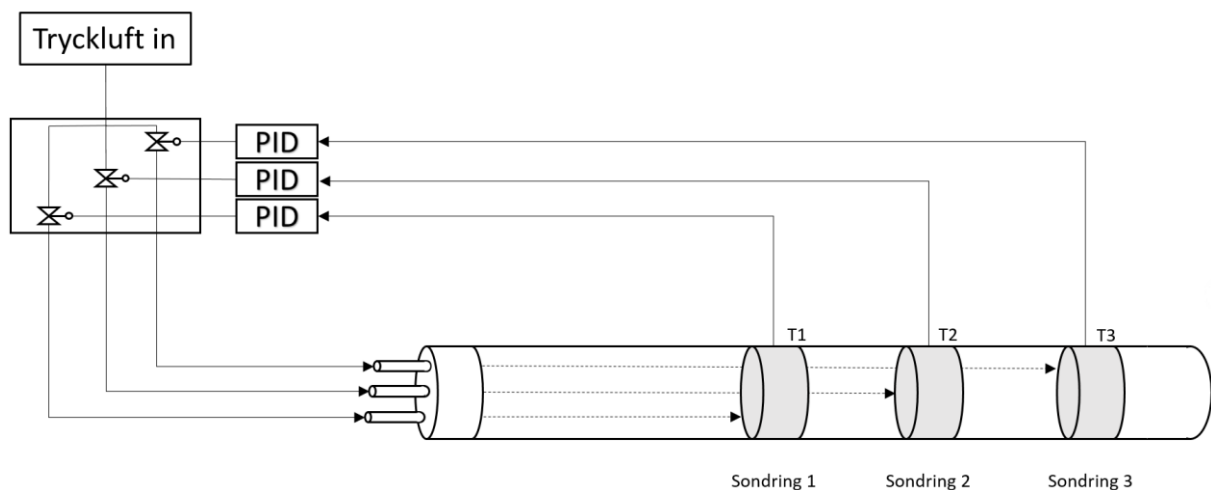
3.2.1. KORROSIONSSOND

För att avgöra vilka beläggningar som kan uppstå i rökgasstråket hos en panna vid olika temperaturer kan man använda sig av en korrosionssond. I möjligaste mån vill man att sondens kylida ytor ska bestå av samma material som den studerade enheten (ex. överhettare, ekonomiser eller luftförvärmare).

⁶ De orenade rökgaserna

En korrosionssond består vanligtvis av ett stålrör med termoelement som är invändigt kyld av tryckluft i ett eller flera fack. Utanpå stången placeras ytterligare rör-segment (så kallade sondringar) i de material som ska studeras. Genom att reglera tryckluftsflödena kyls sondens olika segment till önskade temperaturer och flera driftfall kan då studeras samtidigt. Detta är en särskilt fördelaktig analysmetod för att t.ex. simulera hur en förändring av drifttemperaturerna skulle komma att påverka risken för beläggningar och korrosion [28, 40, 65].

Ett exempel på hur en korrosionssond kan konstrueras återges i Figur 3. I en sond som är designad på det sättet kan effekten av tre olika temperaturer studeras samtidigt, beroende på hur respektive PID-regulator ställs in.



Figur 3 Exempel på design av en korrosionssond med tre kylda segment.

3.2.2. SEM-EDX

För att studera strukturen hos det korroderade materialet och se vilka mekanismer som har legat bakom kan man använda sig av ett så kallat svepelektronmikroskop (SEM). Är detta utrustat med EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) så kan man även få ut elementärsammansättningen hos de analyserade proverna. [41]

Metoden går till så att en koncentrerad primär elektronstråle med hög energi bestrålar provet. Detta ger då upphov till en mängd sekundära lågenergiska elektroner som emitteras från provet och fångas upp av en detektor. Genom att svepa med den primära elektronstrålen över provet samtidigt som de uppfångade sekundära elektronernas intensitet mäts, kan väldigt detaljerade bilder (nanometer upplösning) om provets topografi erhållas. [41]

Utöver de sekundära lågenergiska elektronerna och reflekterade primära elektroner uppstår även röntgenstrålar när provet bestrålas. Det har visats att intensiteten hos de reflekterade primära elektronerna och hos röntgenstrålarna direkt är korrelerade till atomnumret hos det ämne som den primära elektronstrålen bestrålat. Genom att analysera de reflekterade elektronerna och röntgenstrålarna kan således detaljerad information om provets elementärsammansättning erhållas. [67]

3.2.3. XRD

Genom XRD (X-Ray Diffraction) kan man på ett icke destruktivt sätt erhålla information om strukturen och sammansättningen hos kristallina material. Skillnaden jämfört med EDX är att man här kan analysera vilka specifika föreningar som har bildats, istället för enbart elementärsammansättningen. [68]

Metoden baseras på att ett kristallint prov bestrålas med röntgenstrålar av en bestämd våglängd och intensitet. Strålarna ger upphov till konstruktiv interferens med atomernas bindningar, men också till att nya strålar emitteras genom diffraktion och sprids i olika riktningar. Genom att mäta intensiteten hos de från provet spridda röntgenstrålarna kan en bild av kristallernas struktur i tre dimensioner erhållas. Alla kristaller ger dessutom upphov till sina egna unika spridningsmönster, varpå provets sammansättning kan bestämmas genom jämförelser mot tidigare dokumenterade ämnen. [68]

3.3. UTFÖRANDE AV KORROSIONSSTUDIER

Två korrosionsstudier utfördes vid Dåva 1, en korttidsstudie om ca 1 dygn och en långtidsstudie på 14 dagar.

Vid den första studien fördes en korrosionssond med tre separat kylda områden in i rökgaskanalen genom ett sondhål vid det sista steget av LT-ekonomisern⁷. Sondens tre sektioner kylde med hjälp av PID-reglerad tryckluft till 125, 100 och 75°C respektive. Sondringarna utanpå korrosionssonden var gjorda av St35.8 III stål, samma material som ekonomisern i Dåva 1 är gjorda utav.

Sonden avlägsnades efter ett knappt dygn och dess tre sondringar togs till analys på TEC-Lab vid Umeå Universitet. Då ingen utfällning av syror hade observerats vid okulär inspektion skrapades en del av sondringarnas beläggning av för att analyseras med hjälp av ett Bruker D8 ADVANCE XRD och ett Philips XL30 SEM-EDX.

Vid det andra försöket exponerades istället sonden för rökgaserna i ekonomisern under en tidsperiod av 14 dagar. Vid detta försök kunde inte den önskvärda temperaturen på 100°C uppnås för det mellersta segmentet, utan temperaturen varierade mellan 94-97°C under perioden. Orsaken till detta tros vara lägre rökgastemperaturer under denna tid. Detta i kombination med påtagliga temperaturgradienter från de intilliggande sektionerna skulle kunna vara en förklaring till problemet.

Efter exponeringen fördes även dessa tre sondringar till TEC-Lab för analys.

Utöver direkt analys av beläggningarna likt korttidsförsöket, göts i detta fall även sondringarna in i epoxi, varpå de klövs och därefter polerades med SiC-slippapper upp till 2000 grit. På så sätt kunde även sondringarnas tvärsnitt analyseras med hjälp av SEM-EDX.

Inga korrosionsmätningar kunde utföras vid Dåva 2, då sondhål helt saknades vid både ekonomisern och luftförvärmaren.

⁷ Låg Tryck-Ekonomisern

4. RESULTAT

4.1. BERÄKNADE SYRADAGGPUNKTER

Svavelsyradaggpunkterna har beräknats både m.h.a. Verhoff & Bancheros samband (Ekvation (7)) och ZareNezhads samband (Ekvation (8)). Dessa har plottats jämte varandra, samt tillsammans med den lågtemperaturkomponent som var av intresse för respektive panna. För Dåva 1 var det ekonomisern och för Dåva 2 luftförvärmaren.

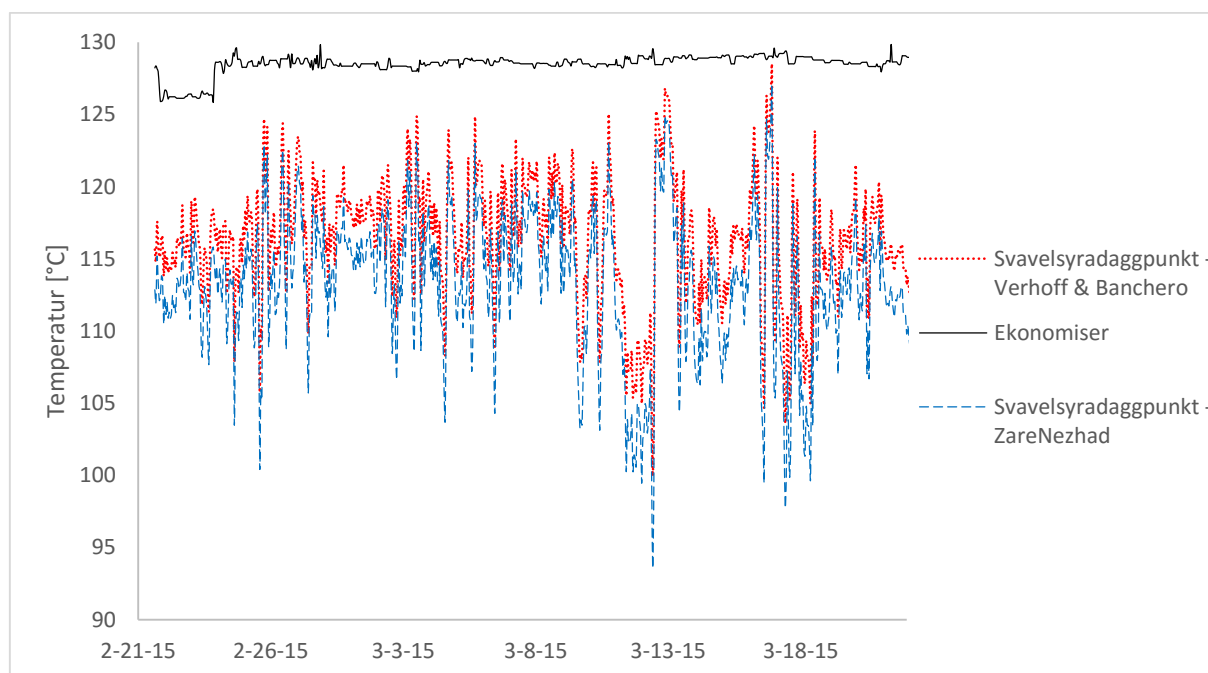
Mätningar av andelen SO_3 i SO_x visade att den låg på ca 0,85 % under ILEMAs mätperioder. Denna andel antas vara det som finns tillgängligt för bildandet av H_2SO_4 och används därför tillsammans med Dåvas online-mätning av SO_2 för beräkningarna av samtliga svavelsyradaggpunkter.

4.1.1. DÅVA 1

Vid beräkningen av svavelsyradaggpunkterna för Dåva 1 behövde hänsyn tas till hur mycket svavel som fångas upp av slangfiltren. Dessa beräkningar, som baserades på data från ILEMAs SO_x -mätning och Dåvas online-mätning gav dock inkonsekventa resultat. Mängden svavel minskade nämligen med 20 % efter slangfiltret vid första mättillfället och med 0 % vid mättillfället därefter. Det går därför inte att avgöra huruvida slangfiltret bidrar till en minskning av den totala mängden svavel i rökgaserna. Nedanstående beräkningar är därför gjorda med antagandet att inget svavel har fastnat i slangfiltret.

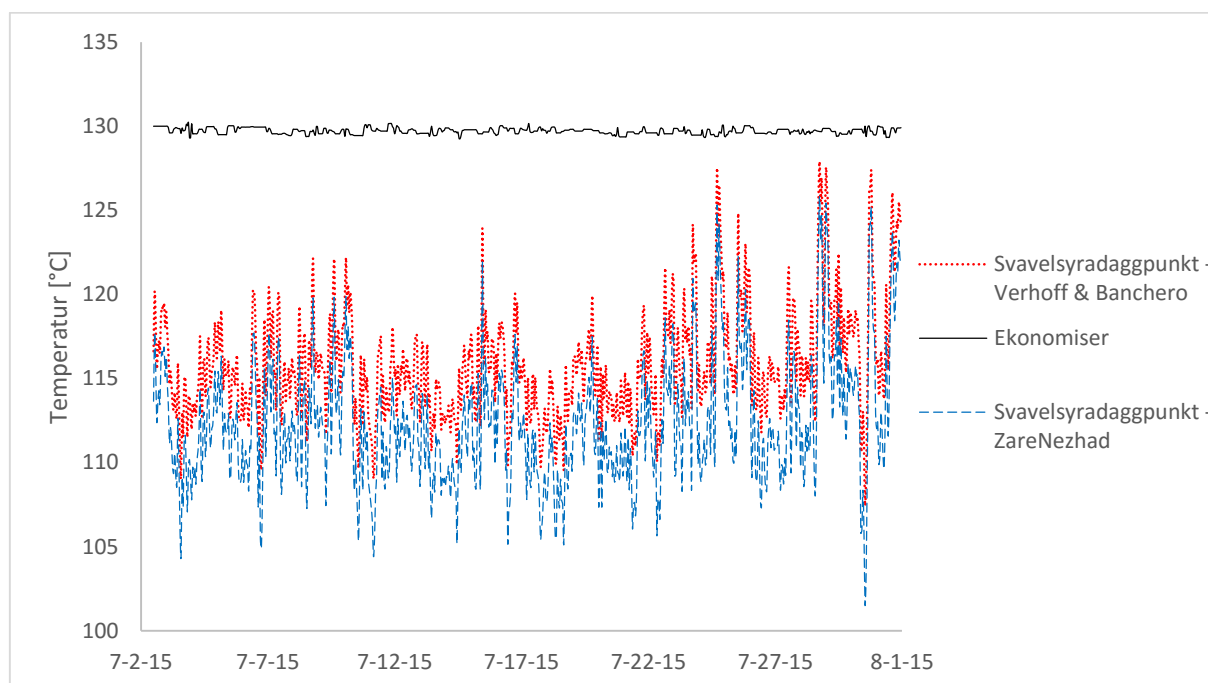
Beräkning av svavelsyradaggpunkten under de tre olika månaderna vid Dåva 1 visade på daggpunkter i spannet 86-129°C. Ekonomiserns yttemperatur har antagits hålla samma temperatur som det förbipasserande matarvattnet, vilken var mellan 125-130°C under samma period.

En sammanställning av daggpunktstemperaturerna för de olika perioderna återfinns i Figur 4, Figur 5 och Figur 6 respektive.



Figur 4 Beräknade svavelsyradaggpunkter för Däva 1 under perioden 21 februari-21 mars 2015. Syradaggpunkterna redovisas tillsammans med motsvarande temperaturer på ekonomisern

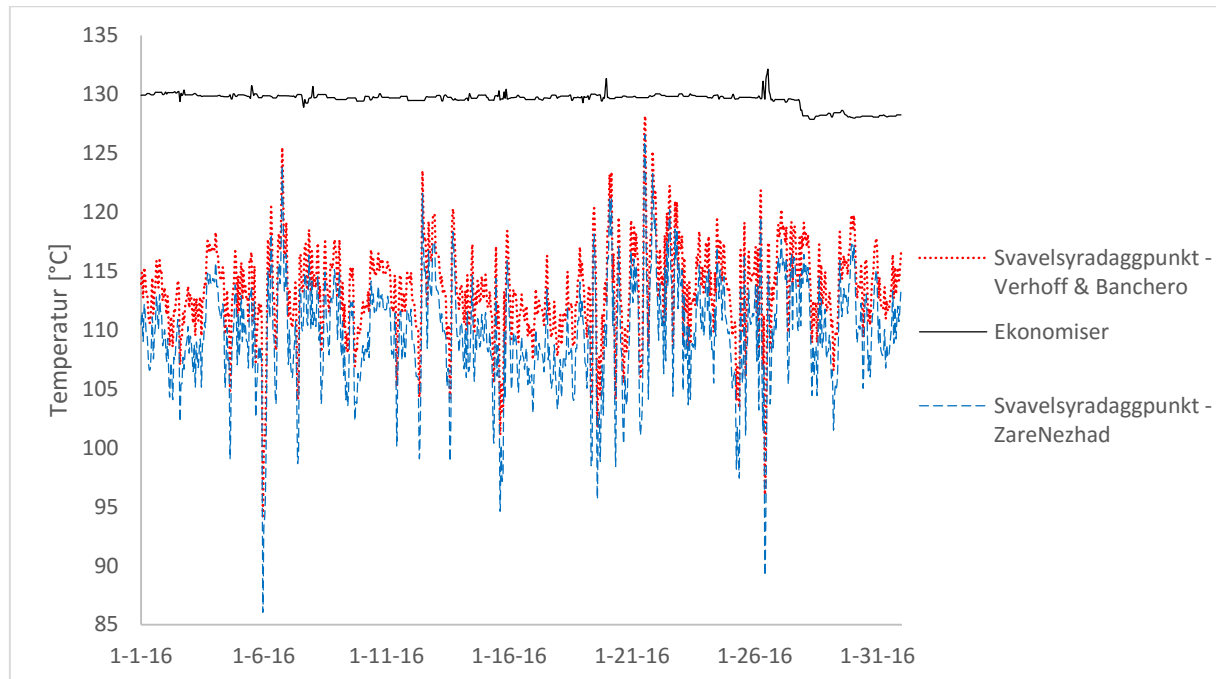
I Figur 4 ovan framgår det att samtliga daggpunktstemperaturer understiger yttemperaturen hos ekonomisern. Under perioden var medel-syradaggpunkten 116°C med Verhoff & Bancheros ekvation och 113°C med ZareNezhads ekvation. Detta gör att det föreligger liten risk för svavelsyra-utfällning och korrosion.



Figur 5 Beräknade svavelsyradaggpunkter för Däva 1 under perioden 2-31 juli 2015. Syradaggpunkterna redovisas tillsammans med motsvarande temperaturer på ekonomisern

Även i Figur 5 framgår det att majoriteten av daggpunkts-temperaturerna understiger yttemperaturen hos ekonomisern. Under denna period var medel-syradaggpunkten 116°C

med Verhoff & Bancheros ekvation och 112°C med ZareNezhads ekvation. Det gör att det föreligger liten risk för svavelsyra-utfällning och korrosion även här.



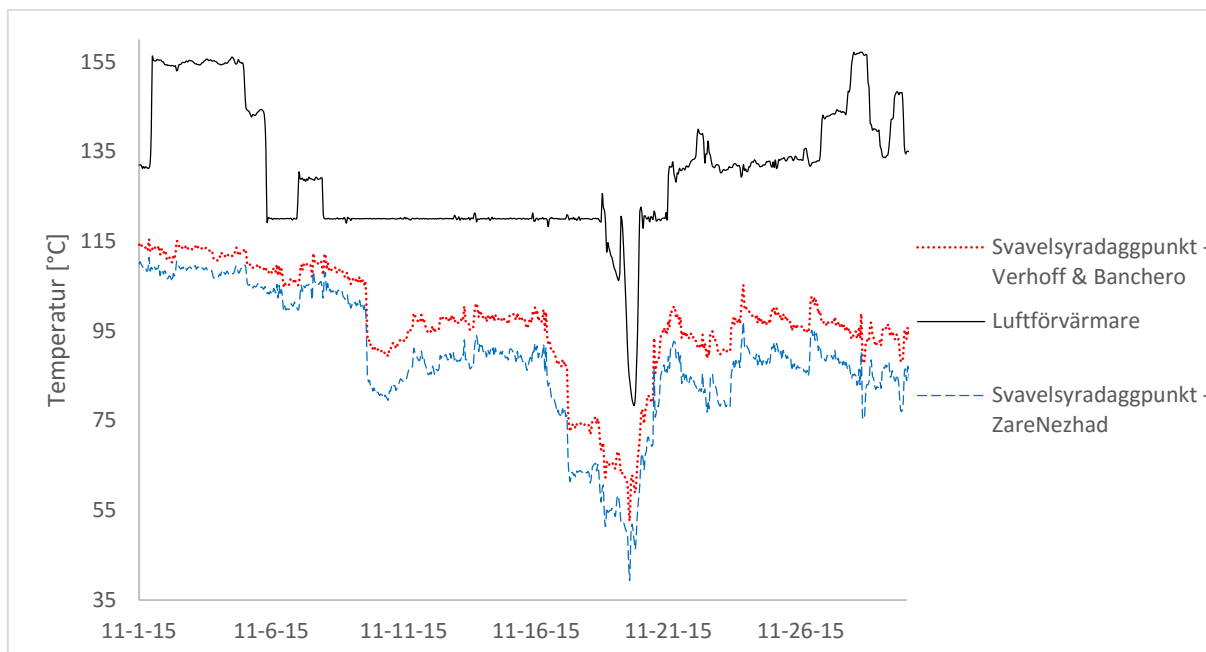
Figur 6 Beräknade svavelsyradaggpunkter för Dåva 1 under perioden 1-31 december 2015. Syradaggpunkterna redovisas tillsammans med motsvarande temperaturer på ekonomisern

I Figur 6 syns det tydligt att alla daggpunkts-temperaturerna understiger ytemperaturen hos ekonomisern. Under denna period var medel-syradaggpunkten 113°C med Verhoff & Bancheros ekvation och 110°C med ZareNezhads ekvation.

4.1.2. DÅVA 2

Beräkning av svavelsyradaggpunkten vid de tre olika driftförhållandena för Dåva 2 visade på en stor variation, inte bara mellan de olika månaderna, utan även på dygns-basis med samma additiv. De beräknade daggpunkterna låg i spannet 13-113°C. Under dessa perioder höll luftförvärmaren en approximativ temperatur på mellan 80-155°C. Nämnvärt är dock att de lägsta temperaturerna på luftförvärmaren även sammanfaller med de lägsta svavelsyradaggpunkterna.

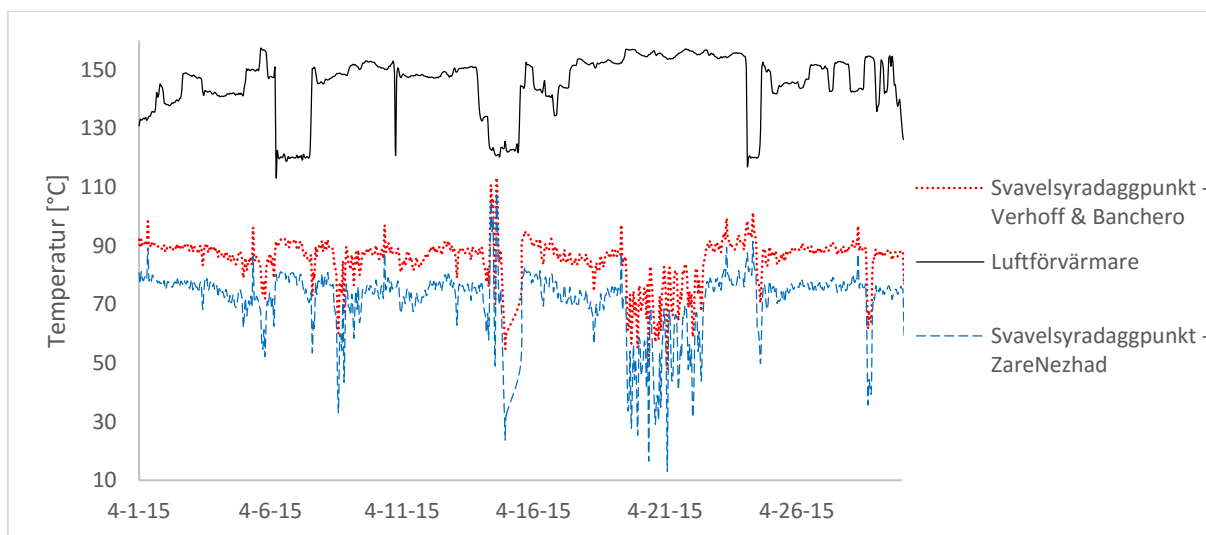
En sammanställning av daggpunktstemperaturerna för de olika perioderna återfinns i Figur 7, Figur 8 och Figur 9 respektive. Från dessa figurer framgår det även att luftförvärmarens temperatur fluktuerar mycket mer än vad ekonomiserns temperaturer gör i Dåva 1. Orsaken till detta har inte kunnat finnas, trots konsultering med personal vid Umeå Energi.



Figur 7 Beräknade svavelsyradaggpunkter för Dåva 2 under en månad med tillsats av 6358 kg elementärt svavel, samt 5 vikts-% tillsats av torv. Syradaggpunkterna redovisas tillsammans med motsvarande temperaturer på luftförvärmaren

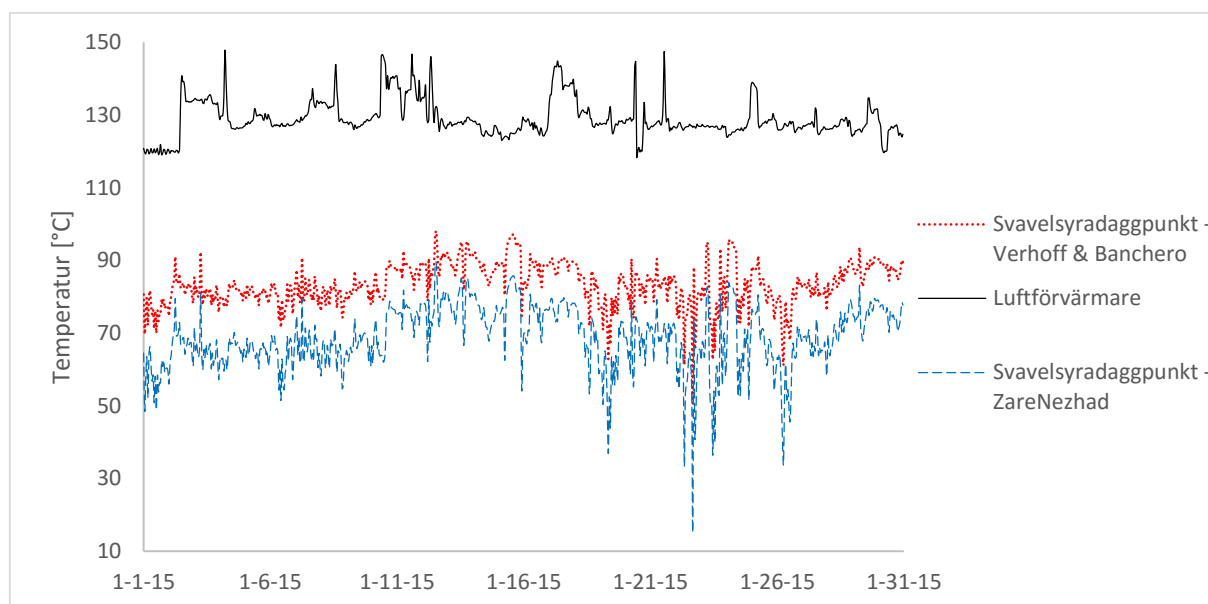
De högsta svavelsyra-daggpunkterna i Dåva 2 påvisades när elementärt svavel och torv användes som additiv. Under denna period var medel-syradaggpunkten 97°C med Verhoff & Bancheros ekvation och 89°C med ZareNezhads ekvation. Ingen risk för svavelsyra-kondensering kunde dock påvisas för denna period.

Nämnvärd är den dipp i både svavelsyradaggpunkt och luftförvärmare-temperatur som förekom drygt halvvägs genom mätserien. Denna dipp berodde på ett driftstopp på ca 40h under vilket inget nytt bränsle tillfördes pannan.



Figur 8 Beräknade svavelsyradaggpunkter för Dåva 2 under en månad med 10 vikts-% tillsats av torv. Syradaggpunkterna redovisas tillsammans med motsvarande temperaturer på luftförvärmaren

Under månaden med 10 vikts-% torv förekom ingen risk för svavelsyra-kondensering. Medel-syradaggpunkten var denna månad 85°C med Verhoff & Bancheros ekvation och 71°C med ZareNezhads ekvation. Här fanns dessutom under större delar av tiden marginaler på 20°C eller mer innan svavelsyradaggpunkten riskerade att bli ett problem.



Figur 9 Beräknade svavelsyradaggpunkter för Dåva 2 under en månad utan någon tillsats av bränsleadditiv. Syradaggpunkterna redovisas tillsammans med motsvarande temperaturer på luftförvärmaren

Även när ingen torv eller svavel tillsattes vid förbränningen fanns det goda marginaler mellan svavelsyra-daggpunkten och luftförvärmarens ytemperatur. Medel-syradaggpunkten var denna månad 84°C med Verhoff & Bancheros ekvation och 69°C med ZareNezhads ekvation. Det kan således konstateras att det inte heller finns någon risk för svavelsyra-kondensering i Dåva 2 med de bränslen som normalt förbränns.

4.2. KORROSIONSSSTUDIER

I detta kapitel redovisas resultaten från de två korrosionsstudierna utförda på Dåva 1.

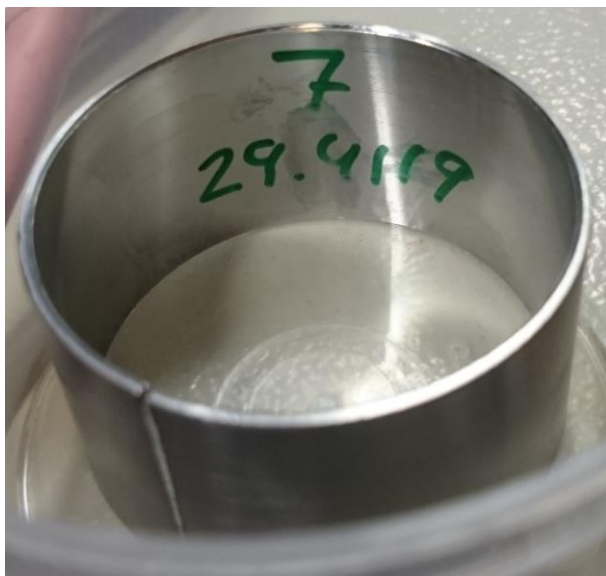
Mest anmärkningsvärt var att det på alla sondringar (både för kort- och långtidstest) fanns utkondenserade kristallina föreningar i form av vitt pulver. Dessa beläggningar ökade i tjocklek med minskad temperatur samt ökad exponeringstid och visade sig vid EDX- och XRD-analys främst bestå av det hygroskopiska saltet ammoniumklorid (NH_4Cl). En mindre del kristallint magnesiumkarbonat (CaCO_3) med inslag av järnkarbonat (FeCO_3) fanns också i denna beläggning, men dessa förekom dels i mindre mängder (sammanlagt 6 % av provet) och är inte kända som problematiska ur korrosionssynpunkt.

Under dessa beläggningar kunde det i vissa fall, främst vid lägre temperaturer finnas rödbruna och gulaktiga beläggningar av liknande struktur. Dessa identifierade EDX- och XRD-analys främst som olika järnoxider, dock med inslag av klor även där. Enligt preliminära XRD-resultat fanns även kristallvatten⁸ närvarande i dessa beläggningar, vilket kan vara av relevans ur ett korrosionsperspektiv.

De analyserade tvärsnitten av sondringarna visade att järnoxiden hade sitt ursprung i korrosion på sondringarna. Nämnvärt är att järnoxider även hittades längre ut i beläggningen, vilket tyder på att någon typ av transportprocess varit närvarande under korrosionsförloppet.

Som referens till resultaten som visas nedan kan en helt opåverkad sondring ses i Figur 10.

⁸ Kristallvatten är vattenmolekyler som har bundits i kristaller



Figur 10 Exempel på hur en korrosionsring såg ut innan rökgasexponering

Den skurna skåran i sondringen i *Figur 10* var till för att bända isär ringen för att lättare trä den på och av korrosionssonden.

4.2.1. KORTTIDSTEST

Efter korttidstestet såg korrosionssonden ut som i *Figur 11*. Tunna beläggningar fanns närvarande på utsidan av sondringarna (se *Figur 12*, *Figur 14* och *Figur 16*) och på insidan observerades korrosion (se *Figur 13*, *Figur 15* och *Figur 17*).



Figur 11 Korrosionssonden efter korttidstestet. De tre sondringarna var 125, 100 och 75°C respektive, räknat från höger.



Figur 12 Utsidan av sondringen som höll 125°C under korttidsförsöket



Figur 13 Insidan av sondringen som höll 125°C under korttidsförsöket



Figur 14 Utsidan av sondringen som höll 100°C under korttidsförsöket



Figur 15 Insidan av sondringen som höll 100°C under korttidsförsöket



Figur 16 Utsidan av sondringen som höll 75°C under korttidsförsöket



Figur 17 Insidan av sondringen som höll 75°C under korttidsförsöket

Analys med SEM-EDX och XRD visade att samtliga beläggningar bestod av NH_4Cl med en liten andel kristallint CaCO_3 med inslag av FeCO_3 , samt att korrosionen på insidan av sondringarna bestod av järnoxider. En ytterligare observation som kunde göras var att dessa beläggningar ökade i tjocklek med minskad temperatur medan något tydligt samband inte kunde observeras gällande korrosionen på insidan av sondringen.

4.2.2. LÅNGTIDSTEST

Efter långtidstestet såg korrosionssonden ut som i

Figur 20 Korrosionssonden efter långtidstestet. De tre sondringarna var 125, 100 och 75°C respektive, räknat från höger.. I bilden syns det tydligt att sonden hade en temperaturgradient under försöket och att olika mängder salt har kondenserat ut längs med denna. Resultaten från SEM-EDX och XRD visade att den vita beläggningen även här främst bestod av det hygroskopiska saltet NH_4Cl . Enligt bilden verkar detta salt kondensera ut i större mängder någonstans i intervallet 100-125°C, men exakt när gick inte att avgöra med den använda mätutrustningen.

Vid den kallaste sondringen (Figur 27, samt till vänster i Figur 20) har ett sjok av beläggningen lossnat och därmed exponerat korrosionsangrepp under. Även insidorna av sondringarna i Figur 22, Figur 25 och Figur 28 visar på tydliga korrosionsangrepp av samma karaktär som vid korttidsförsöket.

Figur 21, Figur 24 och Figur 27 visar även de att saltbeläggningarna ökar i tjocklek med minskande temperatur på samma sätt som i korttidsförsöket. På grund av saltbeläggningens sköra sammansättning har dock majoriteten fallit av själva sondringen i Figur 27. De bitarna samlades upp och analyserades separat för att bekräfta att de var av samma karaktär som de övriga.



Figur 20 Korrosionssonden efter långtidstestet. De tre sondringarna var 125, 100 och 75°C respektive, räknat från höger.

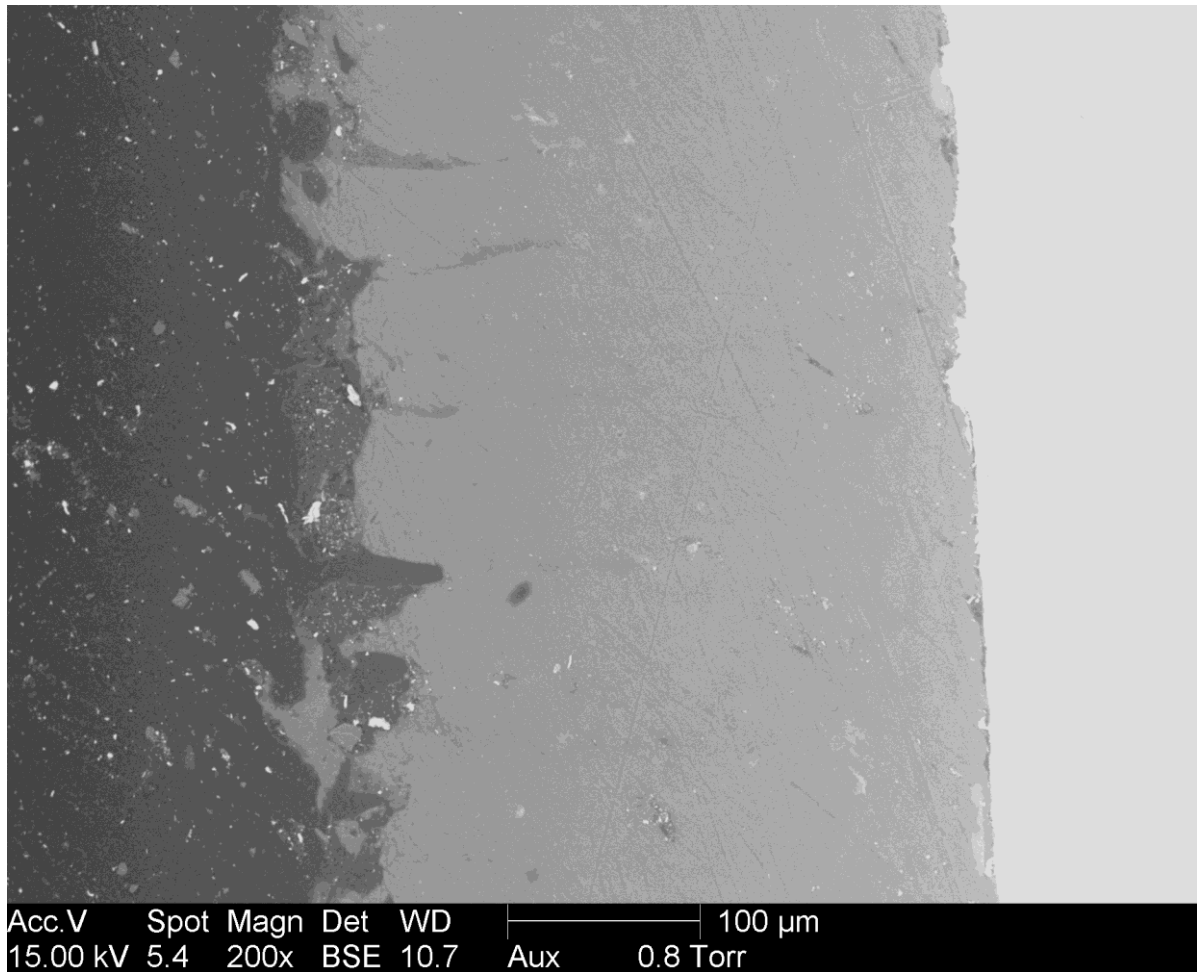


Figur 21 Utsidan av sondringen som höll 125°C under långtidsförsöket



Figur 22 Insidan av sondringen som höll 125°C under långtidsförsöket

I Figur 23 ses tvärsnittet hos sondringen som höll 125°C under långtidsförsöket. Längst till höger i bilden syns kanten på sondringen och i mitten, det beläggningsslager som hade hunnit bildats. EDX-analys i kombination med XRD-resultaten visade att detta relativt homogena lager till allra största del bestod av NH_4Cl . Det mörkare området till vänster i bilden är epoxi från ingjutningen med små fragment av slipdamm.



Figur 23 Bild tagen med SEM över tvärsnittet på sondringen som höll 125°C under långtidsförsöket. Längst till höger ses sondringen och i mitten beläggningen av NH_4Cl .



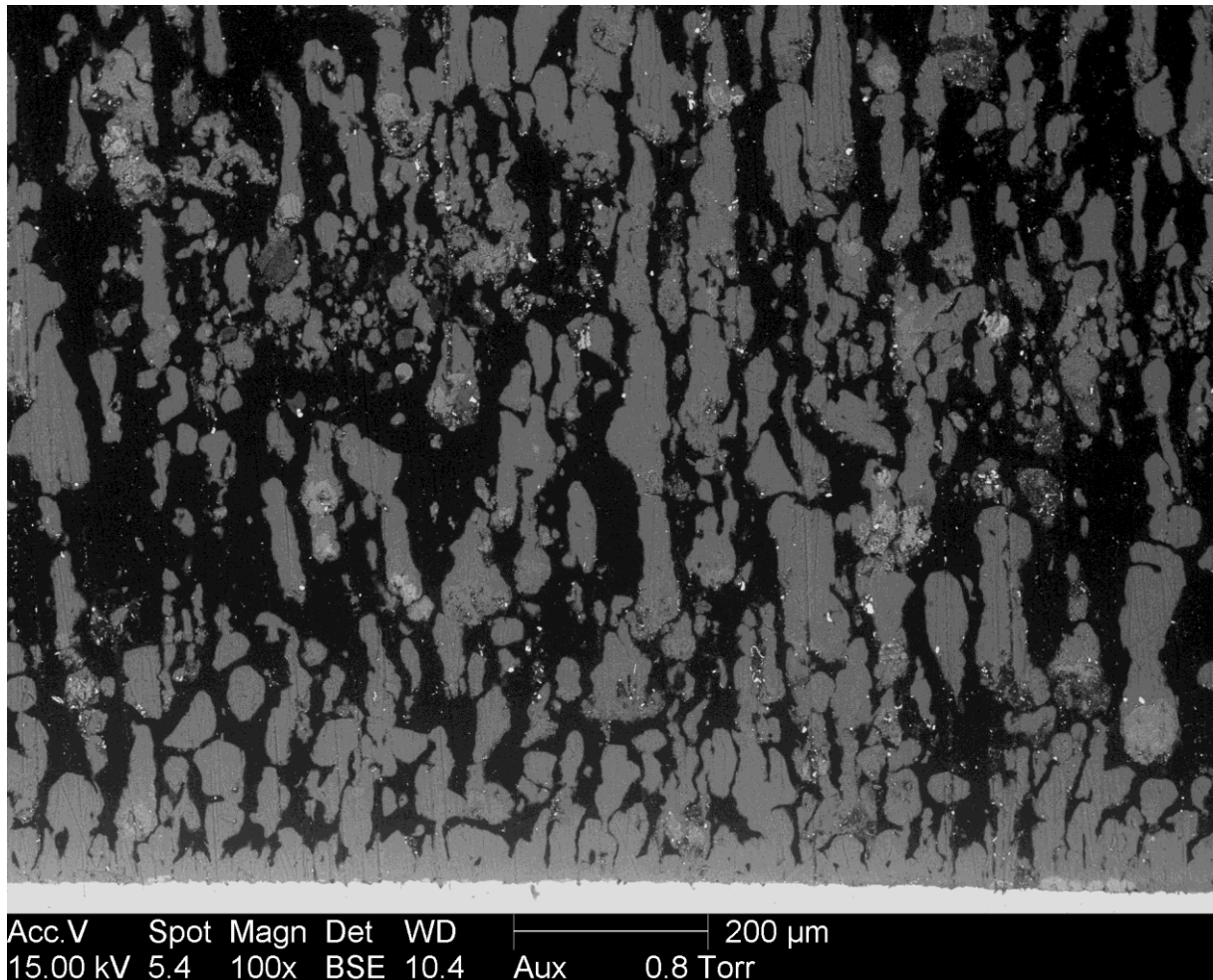
Figur 24 Utsidan av sondringen som höll knappt 100°C under långtidsförsöket



Figur 25 Insidan av sondringen som höll knappt 100°C under

I Figur 26 ses tvärsnittet hos sondringen som höll knappt 100°C under långtidsförsöket. Längst ner i bilden syns kanten på sondringen och i resten, det beläggningsslager som hade hunnit

bildats. EDX-analys i kombination med XRD-resultaten visade att även detta lager till allra största del bestod av NH_4Cl . Nämnvärt är hur mycket tjockare och porösare beläggningarna var på denna sondring, jämfört med beläggningarna i Figur 23. Det bör också nämnas att de ljusare prickarna som ses i Figur 26 är sliprester från poleringen av tvärsnittet.



Figur 26 Bild tagen med SEM över tvärsnittet på sondringen som höll knappt 100°C under långtidsförsöket. Längst ner ses sondringen i resten av bilden beläggningen av NH_4Cl .

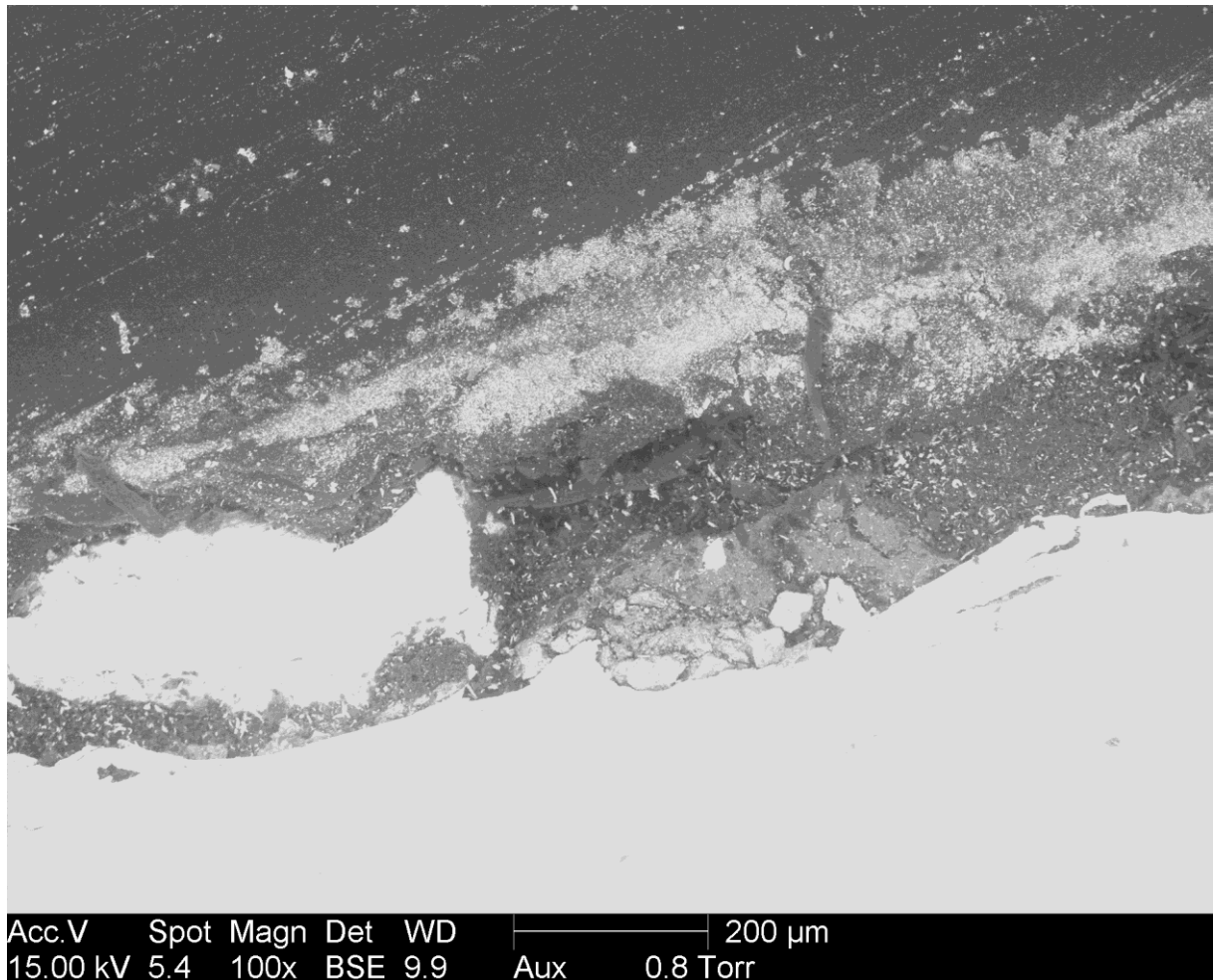


Figur 27 Utsidan av sondringen som höll 75°C under långtidsförsöket



Figur 28 Insidan av sondringen som höll 75°C under långtidsförsöket

I Figur 29 ses tvärsnittet hos sondringen som höll 75°C under långtidsförsöket. Längst ner i bilden syns kanten på sondringen och i mitten, det beläggningsslag som var innerst. Resten av beläggningen analyserades separat och visade sig även den till största del bestå av NH_4Cl . Lagret nedan hade en sammansättning som bestod av både NH_4Cl och järnoxider.



Figur 29 Bild tagen med SEM över tvärsnittet på sondringen som höll 75°C under långtidsförsöket. Längst ner ses sondringen och i mitten av bilden beläggningen av NH_4Cl och järnoxider.

Likt korttidsförsöket kunde inte några slutsatser dras från långtidsförsöket gällande mängden korrosion på insidan av sondringen och sondens temperatur.

5. DISKUSSION

När de olika ekvationerna för uträkning av svavelsyradaggpunkt jämfördes märktes inte särskilt stora skillnader för Dåva 1. Enligt ZareNezhad tenderar Verhoff och Bancheros ekvation att överskatta temperaturen något, men det är ingenting som kan fastslås utan en faktisk mätning av svavelsyradaggpunkten. I Figur 4, Figur 5 och Figur 6 ser vi dock en ungefärlig skillnad på 4°C mellan de beräknade svavelsyradaggpunkterna, vilket stämmer med ZareNezhads tidigare observationer [60].

I Figur 7 - Figur 9 ser man att skillnaden i beräknade daggpunktstemperaturer är mycket större för Dåva 2. Där skiljde medeldaggpunktstemperaturen med upp mot så mycket som 15°C mellan de olika sätten att räkna. Detta gör det mycket angeläget att ta reda på vilken av ekvationerna som bäst beskriver den verkliga syradaggpunkten för pannan. Orsaken till den stora skillnaden tros bero på de betydligt lägre svavelhalterna som rökgaserna för denna panna håller, jämfört med Dåva 1. Förmodligen är någon av dessa ekvationer inte skrivna med så låga halter i åtanke, varpå skillnaden mellan dem blir så pass stor. Värt att tänka på är att användandet av SCR-teknik kan öka andelen SO_3 i SO_x och på så sätt höja svavelsyradaggpunkten [54]. Därför går det inte säkert att avgöra om dessa beräkningar stämmer utan att mäta SO_x och svavelsyradaggpunkten i Dåva 2. Märkvärt är dessutom att den uppmätta andelen SO_3 i SO_x för Dåva 1 på 0,85 % var lägre än de referensvärden på 1-5 % som angavs av Ganapathy et al. [62] och Van Loo et al. [63]. En högre halt av SO_3 i SO_x för Dåva 2 går således inte att utesluta.

Med nuvarande bränslemix och antaganden verkar det inte föreligga någon risk för svavelsyrakondensering, varken för Dåva 1 eller för Dåva 2. Detta skulle i teorin kunna möjliggöra en ytterligare sänkning av rökgastemperaturerna för att på så sätt återvinna mer energi till processen och öka pannornas verkningsgrader. Alternativt inbjuder dessa resultat till sameldning med mer svavelhaltiga additiv än vad som används i dagsläget. Dock kanske det senare är mer troligt, då det i praktiken kan finnas designmässiga restriktioner hos anläggningen som hindrar ytterligare sänkningar av temperaturen.

Samtliga SEM-EDX- och XRD-analyser visade att beläggningarna på beläggningssonden främst bestod av det hygroskopiska saltet NH_4Cl . Detta tyder på ammoniak-slip från SNCR-apparaturen i Dåva 1 och är ett vanligt förekommande problem i den här typen av anläggningar [28, 30, 57]. De observerade beläggningarna ökade i tjocklek med minskad temperatur, vilket även det har påvisats i tidigare studier [30]. I

Figur 20 Korrosionssonden efter långtidstestet. De tre sondringarna var 125, 100 och 75°C respektive, räknat från höger. syns det tydligt att mängden kondenserad NH_4Cl var betydligt mindre kring de varmare sondringarna än vad den var vid den som höll 75°C. Förmodligen beror detta på två saker:

1. Med en kallare yta som exponeras mot de varma rökgaserna bildas en större temperaturgradient. Därmed är även gränsskiktet där NH_3 och HCl kan reagera för att bilda NH_4Cl större. Med ökad tjocklek på beläggningen minskar denna temperaturgradient på grund av beläggningens sämre värmeledningsegenskaper jämte själva korrosionssonden. Vi har därför temperaturgradienter, inte bara längs med korrosionssonden, utan även i radiell riktning. På grund av den minskande temperaturskillnaden mellan ytskiktet och de omgivande rökgaserna, minskar även hastigheten hos kondenseringen och NH_4Cl tenderar att i allt högre grad kondensera direkt mot befintlig beläggning istället för ute i rökgaserna.

På grund av beläggningens porösa karaktär är den benägen att sönderfalla när dess tjocklek har blivit tillräckligt stor. Jämför man Figur 23 och Figur 26, ser man att det kompakta lager som finns närmst sondringen blir väldigt mycket mer poröst när avståndet dit ökar. Att dessa porösa beläggningar är sköra bekräftas dessutom av

2. Figur 20 Korrosionssonden efter långtidstestet. De tre sondringarna var 125, 100 och 75°C respektive, räknat från höger. och Figur 27 där stora sjok av NH_4Cl hade fallit lös ens innan ringen var analyserad.

Närmst sondringarnas utsida, samt på insidan av desamma observerades i samtliga fall en viss mängd järnoxider. På utsidan verkar dessa ha ökat med minskad temperatur, medan det inte gick att se något tydligt samband för korrosionen på insidan.

På utsidan tros korrosionen bero på den högkoncentrerade saltlösning som NH_4Cl , på grund av sin hygroskopiska karaktär befunnit sig i bland rökgaserna. Hypotesen är att denna saltlösning har befuktat sondringarnas yta och då fungerat som elektrolyt för korrosionen. Detta antagande styrks av det faktum att NH_4Cl har hittats i beläggningarna allra närmst sondringarna, tillsammans med olika järnoxider. Dock så påträffades järnoxider i vissa fall även längre ut i beläggningarna, vilket tyder på att någon typ av transportprocess får oxiderna att röra sig utåt.

Ifall något annan elektrolyt än ammoniumklorid förekom på sondringen, kan dess närvaro förklaras av en mekanism där NH_3 reagerar med HCl i rökgaserna för att skapa fast NH_4Cl utan att föreningen går via vätskefas (så kallad desublimation). Ett sådant förlopp har dokumenterats av bl.a. Herzog et al. för NH_4Cl [28].

Vad den verksamma elektrolyten har bestått av på insidan av sondringen gick tyvärr inte att avgöra. En trolig kandidat är H_2SO_4 , men innan en riktig daggpunktsmätning är utförd är det omöjligt att veta.

5.1. POTENTIELLA ÅTGÄRDER

Med resultaten i åtanke följer nedan några exempel på åtgärder som kan implementeras vid Dåva 1 och Dåva 2 i framtiden. Observera att ingen ekonomisk analys har utförts för de olika alternativen, så den potentiella vinsten och/eller de minskade problemen måste vägas mot den ökade driftkostnaden och/eller nyinvesteringen.

5.1.1. MINSKNING AV AMMONIAK-SLIP

Att NH_4Cl fanns närvarande vid ekonomisern i Dåva 1 tyder på ammoniak-slip från SNCR apparaturen. Troligt är att det är HCl som vid de sjunkande temperaturerna nedströms spärrfiltren har reagerat med NH_3 för att bilda NH_4Cl .

Denna slip är ett problem som går att åtgärda, bara man tar reda på dess orsak. Driftpersonal på anläggningen vittnar om att värmevärdet på det inkommande bränslet har ökat mätbart sedan anläggningen togs i drift, vilket i sin tur har lett till högre eldstadstemperaturer och till att bara 1 av 3 lans-paket för dosering av NH_3 används regelbundet. Detta i kombination med att lansarna bara besiktas en gång om året, kan göra att deras förmåga att åstadkomma en jämn spridning i dagsläget är nedsatt.

En annan orsak till ammoniak-slip skulle kunna vara turbulens från eldstaden, vilket kan leda till stråk där oreagerad ammoniak tar sig vidare in i rökgaskanalen. En studie kring orsakerna bakom ammoniak-slipen, samt vilka åtgärder som kan införas, skulle kunna minska risken för bildandet av NH_4Cl och lågtemperaturkorrosion. Även om denna lösning är att föredra bör det nämnas att även en lägre temperatur före spärrfiltren skulle lösa problemen. En tidigare utkristallisering av NH_4Cl skulle nämligen möjliggöra uppfångning av partiklarna redan i slangfiltren.

5.1.2. MINSKNING AV TEMPERATUREN

Då de teoretiska beräkningarna visade att det finns marginaler innan kondenserad H_2SO_4 blir ett problem, skulle i teorin rökgasernas temperatur kunna sänkas ytterligare för att på så sätt öka verkningsgraden på pannan. I dagsläget är det närvaron av NH_4Cl och eventuella designmässiga begränsningar som avgör vilka temperaturer som går att nå.

5.1.3. ÖKNING AV MÄNGDEN SVAVEL

De teoretiska beräkningarna visade att det går att höja svavelsyradaggpunkten betydligt utan någon risk för kondensering på lågtemperaturdelar. Detta innebär att mer svavelhaltigt additiv kan förbrännas än idag utan att det skulle innebära några driftproblem för pannan. Ur ett högtemperaturkorrosionsperspektiv är detta fördelaktigt, då svavel har en förmåga att bilda mindre korrosiva alkalisulfater från alkaliklorider [47].

5.1.4. ÄNDRING AV ADDITIV

Anledningen till att torv och elementärt svavel doseras i dagsläget är p.g.a. tidigare problem med högtemperaturkorrosion vid anläggningen. Det finns dock andra alternativa additiv som även de har en förmåga att binda alkali. Exempel på sådana additiv skulle kunna vara kaolin eller fosfor i någon form. Studier har t.ex. visat på positiva resultat av att använda fosforrikt avloppsslam som additiv [19, 44]. Även för kaolin är de positiva egenskaperna väldokumenterade för små pannor, medan mer varierade resultat har erhållits vid test på storskaliga anläggningar med högre luftflöden [46, 52]. Test borde därför utföras för både Dåva 1 och Dåva 2 för att avgöra huruvida additivet passar till dessa pannor.

Ett annat alternativ för Dåva 1 vore att ersätta doseringen av ammoniak med SNCR-lansar till dosering av ammoniumsulfat. Som tidigare nämnt har nämligen ammoniumsulfat liknande NO_x reducerande effekter som ammoniak, medan sulfat-komponenten genom omvandling till SO_3 är dubbelt så effektiv som SO_2 på att binda alkali [69].

För att på ett så effektivt sätt som möjligt reducera mängden H_2SO_4 och NH_3 -slip i rökgaserna är det dock viktigt att inte heller mängden ammoniumsulfat överdoseras.

Att ändra den torvsort som används vid förbränning skulle kunna vara ytterligare ett steg i att minska mängden alkali-relaterad korrosion. Öhman et al. [70] har nämligen visat att torvar med höga askhalter (t.ex. Carex-innehållande torv) bör användas för att uppnå bästa möjliga sameldningsegenskaper. Torven bör vidare ha ett högt inslag av svavel och en låg fukthalt. På så sätt binds alkali så effektivt som möjligt, samtidigt som syra-daggpunkten hålls

förhållandevis låg. Umeå Energi använder i dag en torv med låg svavelhalt, varpå det finns potential för förbättring genom att byta.

6. SLUTSATSER

Syftet med examensarbetet var att utreda huruvida det finns risk för lågtemperaturkorrosion i Umeå Energis pannor Dåva 1 eller Dåva 2, särskilt vid tillsats av olika additiv och vid höga koncentrationer av svavel i rökgaserna.

Följande slutsatser har dragits av detta arbete:

- Enligt beräkningar utförda med Verhoff & Bancheros, samt ZareNezhads ekvationer föreligger det inte någon risk för utkondenserad H_2SO_4 på ekonomisern i Dåva 1. Detta gäller både vid normal drift och under perioder med höga svavelhalter i rökgaserna.
- Enligt beräkningar utförda med Verhoff & Bancheros, samt ZareNezhads ekvationer föreligger det inte någon risk för utkondenserad H_2SO_4 på luftförvärmaren i Dåva 2. Detta gäller både vid drift utan additiv, med torv som additiv, samt med torv och elementärt svavel som additiv.
- Det föreligger en viss risk för lågtemperaturkorrosion vid ekonomisern i Dåva 1 på grund av utkondenserade potentiellt korrosiva hygroskopiska salter, företrädesvis NH_4Cl .
- Bildandet av NH_4Cl sker sannolikt genom reaktion mellan oreagerad NH_3 och HCl nedströms slangfiltren på grund av sjunkande temperatur.
- Eventuella negativa effekter från utkondenserad NH_4Cl kan åtgärdas genom att t.ex. minska mängden ammoniak-slip från SNCR apparaturen.

7. FÖRSLAG PÅ FRAMTIDA ARBETE

Då ingen korrosionsstudie eller mätning av SO_x kunde utföras på Dåva 2 är det önskvärt att en sådan studie utförs i framtiden. På grund av skillnaderna i bränsle- och panntyp är det inte otroligt att t.ex. andelen SO_3 (och därigenom koncentrationerna av H_2SO_4) i rökgaserna är väsentligt annorlunda för Dåva 2 än vad de är för Dåva 1. Vidare så har anläggningar som använder SCR generellt sätt högre halter av SO_3 i rökgaserna, vilket ökar osäkerheten i antagandet om att SO_3 -halten är densamma för de båda pannorna. Även om beräkningarna visade att det generellt sätt inte förelåg någon risk för svavelsyrakondensering i luftförvärmaren på Dåva 2 så vore det bra att få det bekräftat.

Beräkningarna tar inte heller eventuella hygroskopiska salter i beaktning, så en utredning gällande huruvida sådana finns närvarande i rökgaserna och kring vilka effekter de har på olika material vore även det önskvärt.

Då ingen bestämning av den faktiska syradaggpunkten kunde utföras inom ramarna för detta arbete och då de två metoderna för beräkning av daggpunktstemperaturerna skiljde så pass mycket för Dåva 2, är det även önskvärt att utföra en studie där svavelsyradaggpunkterna för de båda pannorna bestäms experimentellt. Genom att mäta svavelsyradaggpunkten och jämföra dessa resultat mot uträknade daggpunktstemperaturer för samma period bör man kunna få en god bild gällande vilken av Verhoff & Bancheros, respektive ZareNezhads formler som bäst beskriver respektive pannas svavelsyradaggpunkter. Skulle en sådan studie utföras har man i framtiden möjligheten att med större precision approximera svavelsyradaggpunkterna utifrån mängd uppmätt SO_2 i rågaserna. Denna metod är naturligtvis mycket mer osäker än att införskaffa on-line utrustning för ändamålet, men skulle komma med stora ekonomiska fördelar.

Om andra additiv än elementärt svavel och torv (t.ex. kaolin eller ammoniumsulfat) skulle övervägas till någon av pannorna vore det dessutom bra med studier gällande dess effekter på desamma. I dessa studier ska i så fall både hög- och lågtemperaturkorrosion tas i beaktning, då de generellt sätt är kopplade till varandra.

För kaolin är det som tidigare nämnt få studier utförda gällande huruvida additivet lämpar sig till så pass stora pannor. Det finns nämligen en viss risk för medryckning av partiklar in i rökgasstråket, vilka skulle kunna komma att deponeras på t.ex. ekonomisern eller luftförvärmaren. Risken för detta bör i de fall kaolin blir aktuellt som additiv, undersökas.

Den svavelhaltiga ammoniumsulfaten kommer å andra sidan att påverka NO_x reduktionen och svavelsyradaggpunkten, varpå en studie av dess effekter också är av intresse. Här bör särskild vikt läggas på att optimera doseringen för att undvika ammoniak-slip till rökgasstråket. Detta då överskott på ammonium i rökgaserna är en trolig anledning till bildandet av NH_4Cl [30].

Av intresse kan även vara att studera hur korrosivt NH_4Cl faktiskt är mot olika typer av stål. Dessa initiala sondförsök har påvisat korrosion, men hur betydande den är över tid återstår att avgöra. Det är nämligen väldokumenterat att många ståltyper snabbt bildar ett skyddande oxidlager efter exponering mot fuktiga och syrehaltiga rökgaser [71]. Att oxidlagret bildas beror på korrosion, men när det väl är bildat tenderar korrosionshastigheten i många fall att snabbt sjunka. Därför vore det intressant att se vad som händer med stålet efter en längre tids exponering mot NH_4Cl , t.ex. i en kontrollerad exponeringskammare.

Då beläggningen av NH_4Cl tros bero på ammoniak-slip, vore det också bra om en studie utfördes kring orsakerna bakom denna. Studien bör även innehålla förslag på åtgärder som kan minska risken för slip i framtiden. Ett lyckat genomförande av sådana åtgärder skulle nämligen kunna minska risken för bildandet av NH_4Cl och därmed lågtemperaturkorrosion i framtiden.

REFERENSER

- [1] H. H. Gefwert. (2015, 27/1). *Klimatavtal klubbat i Paris*. Available: <http://www.regeringen.se/regeringens-politik/klimatmotet-cop21-i-paris/>
- [2] N. Skoglund, "Ash chemistry and fuel design focusing on combustion of phosphorus-rich biomass," 2014.
- [3] Svenska Renhållningsverksföreningen, "Avfall blir värme och el," ed, 2005.
- [4] S. Anathan. (2010, 06-01). *Economizer and Air Pre-Heaters are Provided for Heat Recovery*. Available: <http://www.brighthubengineering.com/power-plants/34240-economizer-and-air-pre-heaters-are-provided-for-heat-recovery/>
- [5] J. Lehmusto, P. Yrjas, B. J. Skrifvars, and M. Hupa, "High temperature corrosion of superheater steels by KCl and K₂CO₃ under dry and wet conditions," *Fuel Processing Technology*, vol. 104, pp. 253-264, Dec 2012.
- [6] (2005, 1/6). *Steam Turbine Electricity Generation Plants*. Available: http://www.mpoweruk.com/steam_turbines.htm
- [7] Umeå Energi, "Miljörapport Dåva kraftvärmeverk 2014," 2014.
- [8] Elisabet Brus, a. Marcus Öhman, and A. Nordin, "Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels," April 30, 2005 2005.
- [9] M. Ohman and A. Nordin, "A new method for quantification of fluidized bed agglomeration tendencies: A sensitivity analysis," *Energy & Fuels*, vol. 12, pp. 90-94, Jan-Feb 1998.
- [10] H. Kassman, "Strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during combustion of biomass in fluidised bed boilers," 2012.
- [11] V. Lindström, "Projektbeskrivning," Å. Benckert and M. Broström, Eds., ed, 2016.
- [12] Naturvårdsverket, "Sammanställning av bränsledata - Halter och bränslenyckeltal," ed, 2004.
- [13] Svenska Energiaskor AB. *Klorider och sulfater*. Available: http://www.energiaskor.se/anvandning_i_geotekniska_konstruktioner.html
- [14] M. Gyllenhammar, A. Victorin, J. Niemi, and A. Johansson, "Energiåtervinning av brännbar fraktion från fragmentering av metallhaltigt avfall ", ed.
- [15] F. Niklasson, Anita Claesson, Frida, A. Johansson, Anders Gyllenhammar, Marianne, and A. G. Victorin, Göran, "Sänkt bäddtemperatur i FB-pannor för avfallsförbränning – etapp 2 ", ed, 2010.
- [16] E. Torshage, "Reduktion av stoftutsläpp från närvärme-panna genom tillsats av kaolin som bränsleadditiv," 2015.
- [17] A. Grimm, N. Skoglund, D. Bostrom, and M. Ohman, "Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 937-947, Mar 2011.
- [18] A. Grimm, N. Skoglund, D. Bostrom, C. Boman, and M. Ohman, "Influence of Phosphorus on Alkali Distribution during Combustion of Logging Residues and Wheat Straw in a Bench-Scale Fluidized Bed," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 3012-3023, May 2012.
- [19] N. Skoglund, A. Grimm, M. Ohman, and D. Bostrom, "Effects on Ash Chemistry when Co-firing Municipal Sewage Sludge and Wheat Straw in a Fluidized Bed: Influence on the Ash Chemistry by Fuel Mixing," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 5725-5732, Oct 2013.

- [20] M. Ohman and A. Nordin, "The role of kaolin in prevention of bed agglomeration during fluidized bed combustion of biomass fuels," *Energy & Fuels*, vol. 14, pp. 618-624, May-Jun 2000.
- [21] M. Öhman, C. Boman, T. Erhardsson, C. Gilbe, L. Pommer, D. Boström, *et al.*, "Minskade askrelaterade driftsproblem (beläggning, slaggning, högtemperaturkorrosion, bäddagglomerering) genom inblandning av torv i biobränslen ", ed, 2006.
- [22] M. Broström, V. Lindström, Ed., ed, 2016.
- [23] G. Lai, *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*, 2007.
- [24] Flow Vision. *Process of SNCR System*. Available: <http://www.flowvision-energy.com/process-sncr>
- [25] Process Combustion Corporation. (21/3). *Post-Combustion NOx Reduction... SNCR or SCR?* Available: <http://www.pcc-sterling.com/products/thermal-oxidizers/scr-sncr/>
- [26] Wikipedia. *Selective non-catalytic reduction*. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Selective_non-catalytic_reduction
- [27] Vattenfall. (2012, 21/1). *ChlorOut*. Available: <http://chlorout.vattenfall.com/en/chlorout.htm>
- [28] T. Herzog, W. Müller, W. Spiegel, J. Brell, D. Molitor, and D. Schneider, "Corrosion caused by Dew Point and Deliquescent Salts in the Boiler and Flue Gas Cleaning," ed, 2012.
- [29] Pilum. (24/2). *SCR-system*. Available: <http://www.pilum.se/sv/produkter/scr-system>
- [30] I. H. Hwang, H. Minoya, T. Matsuto, T. Matsuo, A. Matsumoto, and R. Sameshima, "Removal of ammonium chloride generated by ammonia slip from the SNCR process in municipal solid waste incinerators," *Chemosphere*, vol. 74, pp. 1379-1384, Mar 2009.
- [31] IEA. *Selective catalytic reduction (SCR) for NOx control*. Available: <http://www.iea-coal.org.uk/site/ieacoal/databases/ccts/selective-catalytic-reduction-scr-for-nox-control>
- [32] Power Technology. (2009, 19/2). *SCR Cleans Up Coal Power*. Available: <http://www.power-technology.com/features/feature47400/>
- [33] VITO. (2015, 24/2). *Fabric filter*. Available: <http://emis.vito.be/en/techniekfiche/fabric-filter>
- [34] T.-M. Corporation. (2015, 24/2). *High Temperature Baghouse Technology*. Available: <http://www.tri-mer.com/high-temperature-filters-ceramic-filter.html>
- [35] E. Sjöström, "Stoftrening så funkar det," ed. Bioenergi, 2003.
- [36] Pilum. (24/2). *Slangfilter*. Available: <http://www.pilum.se/sv/produkter/slangfilter>
- [37] Pilum. (24/2). *Elektrofilter (elfilter)*. Available: <http://www.pilum.se/sv/produkter/elfilter>
- [38] Pilum. (24/2). *Skrubbar*. Available: <http://www.pilum.se/sv/produkter/skrubbar>
- [39] Wikipedia. (7/2). *Scrubber*. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Scrubber>
- [40] E. Vainio, T. Lauren, N. Demartini, A. Brink, and M. Hupa, "Understanding low-temperature corrosion in recovery boilers: Risk of sulphuric acid dew point corrosion?," *J-for-Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, vol. 4, pp. 14-22, 2014.
- [41] Western University, "Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX) Spectroscopy," ed.

- [42] H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, and L. L. Baxter, "The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 26, pp. 283-298, 2000.
- [43] H. P. Michelsen, F. Frandsen, K. Dam-Johansen, and O. H. Larsen, "Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler," *Fuel Processing Technology*, vol. 54, pp. 95-108, Mar 1998.
- [44] H. Kassman, F. Normann, and L. E. Amand, "The effect of oxygen and volatile combustibles on the sulphation of gaseous KCl," *Combustion and Flame*, vol. 160, pp. 2231-2241, Oct 2013.
- [45] K. Salmenoja, K. Makela, and Infub, "Chlorine-induced superheater corrosion in boilers fired with biofuels," *Industrial Furnaces and Boilers, Vol li, Proceedings*, pp. 3-13, 2000.
- [46] K. Davidsson, D. Eskilsson, M. Gyllenhammar, S. Herstad Svärd, H. Kassman, B.-M. Steenari, *et al.*, "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem," ed, 2006.
- [47] H. Kassman, L. Bafver, and L. E. Amand, "The importance of SO₂ and SO₃ for sulphation of gaseous KCl - An experimental investigation in a biomass fired CFB boiler," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 1649-1657, Sep 2010.
- [48] M. Brostrom, H. Kassman, A. Helgesson, M. Berg, C. Andersson, R. Backman, *et al.*, "Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 1171-1177, Dec 2007.
- [49] K. Q. Tran, K. Iisa, B. M. Steenari, and O. Lindqvist, "A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector," *Fuel*, vol. 84, pp. 169-175, Jan-Feb 2005.
- [50] A. Grimm, "Experimental Studies of Ash Transformation Processes in Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels," 2012.
- [51] M. Gyllenhammar, S. Herstad Svärd, K. Davidsson, L.-E. Åmand, B.-M. Steenari, N. Folkesson, *et al.*, "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 2," ed, 2007.
- [52] K. Engvall, "Asksintringsproblem i konvektionspaketet – tester med additiv i stor skala," ed, 2001.
- [53] S. Retschitzegger, T. Brunner, and I. Obernberger, "Low-Temperature Corrosion in Biomass Boilers Fired with Chemically Untreated Wood Chips and Bark," *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 3913-3921, Jun 2015.
- [54] LAND, "Benefits of sulphuric acid dewpoint temperature monitoring ", ed, 2009.
- [55] L. Kiessling, "Lågtemperaturkorrosion på efter- eldytor i hetvattenpannor vid eldning med torv och trädbränslen," 1988.
- [56] E. Vainio, H. Kinnunen, T. Laur, A. Brink, P. Yrjas, N. DeMartini, *et al.*, "Low temperature corrosion in co-combustion of biomass and solid recovered fuels," ed, 2015.
- [57] B. Goldschmidt, "Lågtemperaturkorrosion i pannor med SNCR," ed, 2004.
- [58] F. H. Verhoff and J. T. Banchemo, "Predicting dew points of flue gases," *Chemical Engineering Progress*, vol. 70, pp. 71-72, 1974.
- [59] B. ZareNezhad and A. Aminian, "A multi-layer feed forward neural network model for accurate prediction of flue gas sulfuric acid dew points in process industries," *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, pp. 692-696, May 2010.

- [60] B. ZareNezhad, "New correlation predicts dewpoints of acidic combustion gases," ed. Oil & Gas Journal, 2010.
- [61] L. Gustavsson and G. Nyquist, "Värmeforsks mätandbok," vol. Utgåva 3, 2005, ed, 2005.
- [62] V. Ganapathy, "Cold end corrosion - Causes and cures," *Hydrocarbon Processing*, vol. 68, pp. 57-59, Jan 1989.
- [63] S. Van Loo, *The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing*: Earthscan Ltd, 2008.
- [64] E. Vainio, "Fate of fuel-bound nitrogen and sulfur in biomass-fired Industrial boilers," Chemical Engineering, Åbo Akademi University, 2014.
- [65] L. Lindau and B. Goldschmidt, "Lågtemperaturkorrosion i barkeldade, mindre pannor," ed, 2002.
- [66] CheMin, "Boiler Inspection Umeå (Biomass Boiler)," ed, 2015.
- [67] Seal Laboratories. *How SEM-EDS Works*. Available: <http://www.seallabs.com/how-sem-eds-works.html>
- [68] B. Dutrow, Clark, and Christine. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. Available: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [69] H. Kassman, J. Pettersson, B. M. Steenari, and L. E. Amand, "Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion - injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat," *Fuel Processing Technology*, vol. 105, pp. 170-180, Jan 2013.
- [70] M. Öhman, ChristofferErhardsson, ThomasGilbe, CarlPommer, LindaBoström, DanNordin, AndersSamuelsson, RobertBurvall, Jan, "Minskade askrelaterade driftsproblem (beläggning, slaggning, högtemperaturkorrosion, bäddagglomerering) genom inblandning av torv i biobränslen ", ed, 2006.
- [71] R. Guduru and P. Mohanty, "Corrosion of Metal – Oxide Systems," ed. University of Michigan, Dearborn, Michigan, 2012.

BILAGA 1 – SO_x-MÄTNING



Emissionsmätning

Umeå Energi AB, Dåva KVV, Umeå

Utförd 2016-03-09



MÄTNING AV EMISSIONER TILL LUFT VID

Umeå Energi AB, Dåva KVV, Umeå

Utförd 2016-03-09

ILEMA Miljöanalys AB

Kvalitetsansvarig

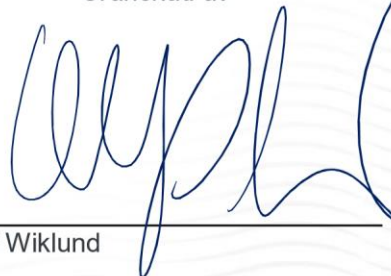
Ulf Wiklund

Utförd av



Martin Forsman Hedman & Edwin Grönkvist

Granskad av



Ulf Wiklund

Denna rapport får endast återges i sin helhet, om inte utfärdande laboratorium i förväg skriftligen godkänt annat.
This report may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

Sammanfattning

På uppdrag av Åsa Benckert, Umeå Energi AB, har ILEMA Miljöanalys AB utfört kontrollmätning med avseende på emissioner till luft. Mätningen utfördes vecka 1610.

Mätningen har gett följande resultat:

Mätpunkt	SO ₂		SO ₃	
Quench	mmol/m ³ ntg	2,334	mmol/m ³ ntg	0,020
	mmol/m ³ nvg	1,944	mmol/m ³ nvg	0,018

Kommentarer

Under mätningen rådde normala driftförhållanden.

Mätningen är utförd som en del av pågående examensarbete av student vid Umeå universitet.

Innehåll

1	Allmänna uppgifter	43
2	Syfte	43
3	Ackreditering	43
4	Anläggningsbeskrivning	43
4.1	Beskrivning av mätplats	44
Quench		44
4.2	Kontrollmätsystem SRM	45
4.3	Mätosäkerhet	45
5	Anläggningskontroll	46
5.1	Quench	46
5.1.1	Rökgasflöden och förbränningsgaser	46
6	Provtagning/Utförande	46
6.1	Provtagningmetoder	46
6.1.1	Svaveldioxid, SO ₂	46
6.1.2	Svaveltrioxid, SO ₃	47
6.1.3	Gasflöde, tryck, temperatur	47
	Mätprincip - Prandtlrör, differenstryck, termoelement	47
	Testo 400 & KIMO CL300	47
6.1.4	Fukt	47
	Mätprincip –gravimetrisk/utkondensering	47
6.2	Mätosäkerhet	48
6.3	Nomenklatur	48
7	Bilagor	48

1 Allmänna uppgifter

Platsnamn: Dåva kraftvärmeverk
Organisationsnummer: 556097-8602
Besöksadress: Dåva Energiväg 1, 905 95 Umeå
Kontaktperson: Åsa Benckert
0705-26 48 78, asa.benckert@umeaenergi.se
Kommun: Umeå kommun

2 Syfte

Mätning av SO_x har utförts för att fastställa SO₃-andelen i rökgaserna, som en del av examensjobb vid Umeå universitet.

3 Ackreditering

Mätning av jämförelsevärden är utfört av ackrediterat laboratorium 1284 (ILEMA Miljöanalys AB) med nedan standardmetoder.

Parameter ⁹	Standard	Avvikelse mot standard
Rökgasflöde	SS- ISO10780	
Temperatur	Värmeforsk 5.24	
SO ₂	SS-EN14791	
SO ₃	Värmeforsk (2005) 5.6	

4 Anläggningsbeskrivning

Avfallsförbränningsanläggningen är levererad av konsortiet Svenska von Roll/Götaverken Miljö AB. Anläggningens produktionskapacitet uppgår till ca 15 MW el och 55 MW värme. Pannan är utrustad med SNCR för NO_x-reduktion. Rökgasreningsanläggningen omfattar huvuddelarna adsorbentdosering (aktivt kol), slangfilter, surskrubber, SO₂-skrubber samt kondensering.

Det fasta mätsystemet för bestämning av emissioner består av ett FTIR-system levererat av SICK AB. Stoffmätaren är av typ Durag D-R300-40.

⁹ Analys av SO₄ utförs av AK Lab AB (ackreditering 1790).

4.1 Beskrivning av mätplats

Beskrivning	Krav i standard	Quench
Placering		Inomhus, plan 5
Kanalens utformning	-	Rund/Vertikal
Kanalens dimension (m)	-	1,51 m
Hydraulisk diameter ¹⁰ (m)	-	1,51 m
Raksträcka före mätplan	> 5 HD	Godkänt (5,0 HD)
Raksträcka efter mätplan	> 2 alt >5 HD ¹¹	Godkänt (2,0 HD)
Möjligt att traversera?	Enligt SS-EN 13284-1	Ja
Avstånd till AMS (m)	-	-
Mätuttagens utformning	-	1x3"/ 1x0,5"
Åtkomst till mätplan/uttag	-	Hiss/fast steg
Arbetsplattform	se SS-EN 15259	1x3
Belysning/El	se SS-EN 15259	Ja/Ja
Kylvatten/Tryckluft	se SS-EN 15259	Nej/Nej
Skyddsåtgärder		-
Övrigt	-	-
Plattform höjd över golv/mark		3m
Räcken tillräcklig höjd		Ja
Mätpunktens skick		Godkänd

Quench



¹⁰ Den hydrauliska diametern beräknas med formeln: $4 \times \text{Arean} / \text{Omkretsen}$

¹¹ >2 hydrauliska diametrar (HD) på kanalavsnitt, >5 hydrauliska diametrar (HD) mot kanalslut (atmosfär)

4.2 Kontrollmätssystem SRM

Parameter	Fabrikat/Modell	Mätprincip	Standard	Mätområde
Temp	Kimo CP300	Termoelement, typ K	Värmeforsk 4.9	300°C
Flöde	Pitotrör, Kimo CP300	Differenstryck, in-situ, våt gas	SS-ISO10780	50 m/s
SO ₂	-	Absorptionsprov	Värmeforsk 5.14	
SO ₃	-	Kontrollerad kondensation	Värmeforsk (2005) 5.6	

4.3 Mätosäkerhet

I utförda mätningar av gaser finns en mätosäkerhet baserat på instrumentala fel. Mätosäkerheten är beroende på kalibrergasens tolerans, linjäritet, interferenser, referensavvikelser, omgivningstryck & temperatur, mätpunktens representativitet mm. Mätosäkerheten är beräknad som procent av det uppmätta medelvärdet. Beräkningen utförd i ett excelblad, se bilaga.

Parameter	Instrument	Mätosäkerhet ¹²	Mätområde
Fukt	Gravimetriskt	10 % av MV	0-40%
Temp	Termoelement, typ K	2 % av MV	300°C
Flöde	Differenstryck, in-situ, våt gas	10 % av MV	50 m/s
SO ₂	Absorptionsprov	15 % av MV	
SO ₃	Kontrollerad kondensation	15 % av MV	

¹² Mätosäkerheten är en utvidgad osäkerhet beräknad med täckningsfaktorn K=2, vilket ger en konfidensnivå på ungefär 95 %

5 Anläggningskontroll

5.1 Quench

5.1.1 Rökgasflöden och förbränningsgaser

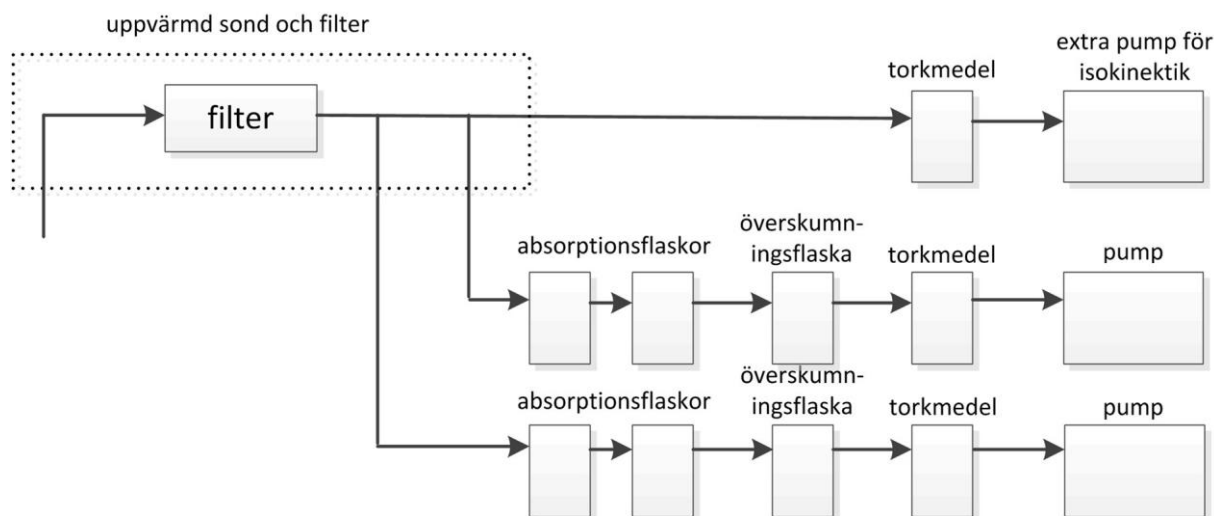
Parameter	Prov 1	Prov 2	Medel	Enhet
Tid	09:44-11:14	11:16-12:46		
Kanalflöde, torr uppmätt			74736	m ³ n/h
Kanaltemperatur			140	°C
Svaveldioxid, SO ₂	141	158	150	mg/m ³ ntg
Svaveldioxid, SO ₂	108	141	125	mg/m ³ nvg
Svaveldioxid, SO ₂	2,201	2,467	2,334	mmol/m ³ ntg
Svaveldioxid, SO ₂	1,686	2,201	1,944	mmol/m ³ nvg
Massflöde	9 860	12 600	11200	g/h
Svaveltrioxid, SO ₃	2,35	0,85	1,60	mg/m ³ ntg
Svaveltrioxid, SO ₃	2,10	0,71	1,40	mg/m ³ nvg
Svaveltrioxid, SO ₃	0,029	0,011	0,020	mmol/m ³ ntg
Svaveltrioxid, SO ₃	0,026	0,009	0,018	mmol/m ³ nvg
Massflöde	150	51,5	101	g/h

6 Provtagning/Utförande

6.1 Provtagningmetoder

6.1.1 Svaveldioxid, SO₂

Bestämning av SO₂ utförs med glassond enligt absorptionsmetod. Efter filtrering leds gasen till en absorptionsenhet för SO₂ bestående av två tvättflaskor med gasfördelningsplattor (p2). Efter absorptionsenheten går gasen vidare till registreringsenheten för provluftvolym. Absorptionslösning är 0,3%-ig Väteperoxid beredd av 1 del 30%-ig Väteperoxid och 99 delar destillerat vatten. Provtagningen sker genom att gasen sugas genom den uppvärmda sonden och filtreras. Sugflödet ligger på ca 1-2 liter/minut och med en provtid 30-60 minuter. Efter filtrering absorberas gasen med väteperoxid och bildar sulfat. Absorptionen går i två steg genom två i serie kopplade tvätt flaskor med absorptionslösning. Lösningen överförs till den ena av flaskorna för transport. Volymbestämning sker under laboratoriemässiga förhållanden och analys görs av ackrediterat laboratorium.



6.1.2 Svaveltrioxid, SO₃

Bestämning av svaveltrioxid (SO₃) i gas sker genom manuell provtagning under en bestämd tidsperiod enligt mätprincipen kontrollerad kondensation. Provgas tas ut ur kanalen via en uppvärmd SIS- sond av inert material och filtreras. Efter filtrering leds gasen till en peltierkylare, placerad i ett aluminiumblock för att få stabil temperatur. Temperaturen i kylaren är satt till 75 °C, vilket resulterar i att SO₃-aerosoler bildas. Efter ”kylning” leds gasen via en rundkolv genom en sinterplatta så att aerosolfasen fångas in. Aerosolerna samlas upp i en behållare. Gasen går vidare till ett torktorn och registreringsenhet där den utsugna gasvolymen bestäms. Lösningen överförs till glaskärl och analyseras på ackrediterat laboratorium.

6.1.3 Gasflöde, tryck, temperatur

Mätprincip - Prandtlrör, differenstryck, termoelement

Testo 400 & KIMO CL300

Flödet bestäms med en differenstryckmätare till vilken ett Prandtlrör ansluts. Flödet, dynamiska trycket, fastställs som skillnaden på det totala trycket och statiska trycket. Hastigheten i kanalen beräknas utifrån det erhållna dynamiska trycket och provgasens densitet. Flödet i kanalen fås genom att multiplicera kanalens tvärsnittsarea med den uppmätta gashastigheten. Flödet bestäms i ett antal delpunkter enligt ett fastställt mönster beroende på kanalens dimensioner.

Tryck i atmosfären avläses med en barometer. Mätningen utförs på det plan som provtagningens registreringsenhet är placerad.

Temperatur i gasur och i kanaler avläses med ett termoelement typ K och en digital mätel.

Mätprincipen är termoelektrisk det vill säga så kallad Seebeck effekt vilket innebär att man utnyttjar att ledningsbanden i olika metaller ligger på olika energinivåer. När man förenar dessa metaller i två kontaktpunkter (det kalla och det varma) erhålls en potentialdifferens som är beroende av temperaturskillnaden.

6.1.4 Fukt

Mätprincip –gravimetrisk/utkondensering

Fukt bestäms gravimetriskt genom utkondensation och torkning (silikagel). Vattenmängden sätt i relation till den volym luft som tas ut i samband med kondensationen.

6.2 Mätosäkerhet

I utförda mätningar av gaser enligt absorptionsmetod och stoft finns en mätosäkerhet baserat på instrumentala fel, osäkerhet i analys, mätpunktens egenskaper mm enligt bilaga.

I utförda mätningar av gaser finns en mätosäkerhet baserat på instrumentala fel. Mätosäkerheten är beroende på kalibrergasens tolerans, linjäritet, interferenser, referensavvikelser, omgivningstryck & temperatur, mätpunktens representativitet mm. Beräkningen sker i ett excelark, se bilaga.

6.3 Nomenklatur

Torr gas (tg)	halt eller volym vid normalt tryck (101,3 kPa) och temperatur (0°C) torkad luft
Våt gas (vg)	halt eller volym vid normalt tryck (101,3 kPa) och temperatur (0°C) fuktig luft
Drift gas	halt eller volym som råder i kanal vid aktuellt provuttag.
mg/m³ ntg	mg ämne per normalkubikmeter torr gas
mmol/m³ ntg	millimol ämne per normalkubikmeter torr gas
mg/m³ nvg	mg ämne per normalkubikmeter våt gas
mg/m³	mg ämne per kubikmeter drift gas
ppm tg	halt angivet som miljondelar av massan ämne i massan luft torr gas
mg/MJ	mängd angivet relativt tillförd mängd energi
MW	energi per sekund (M=10 ⁶)
MJ	effekt under ett bestämt tidsintervall (M=10 ⁶)

7 Bilagor

Primärresultat (2 st)

Företag: Umeå Energi

RapportId: Umeå Energi 1610

Datum: 2016-03-09

Anläggning: Quench

Driftfall: Normal

Kanaldimension (m): 1,51

Kanalarea (m²): 1,786

Sign: FH

	<i>Prov 1</i>	<i>Prov 2</i>				
Starttid, hh:mm	09:44	11:16				
Sluttid, hh:mm	11:14	12:46				
Provmärkning	FHD61	FHD62				
Provtagningsstid, min	90	90				
Uttagen gasvolym, m³	0,186	0,189				
Korrigeringsfaktor Gasur	0,971	0,971				
Temperatur i Gasur, °C	34,0	34,0				
Barometertryck, kPa	100,6	100,6				
Absorptionslösning start, ml	80	80				
Absorptionslösning stopp, ml	120	96				
Kanaltemperatur, °C	140,0	140,0				
Kanaltryck, kPa	-2,495	-2,495				
Medelhastighet, m/s	22,29	21,71				
Produktion, ton/h						
Resultat	Prov 1	Prov 2				
Volym torr gas, m³	0,1595	0,1620				
Densitet torr gas, kg/m³	1,2929	1,2929				
Gasens molvikt	28,963	28,963				
Vattenhalt, kg/kg gas	0,1940	0,0764				
Densitet våt gas, kg/m³	1,1765	1,2394				
Densitet driftgas, kg/m³	0,7530	0,7932				

Flöden

			Tidsviktat medelvärde
Gasflöde torr, m³ntg/h	69894	79577	74736
Gasflöde våt, m³nvg/h	91713	89356	90534
Gasflöde drift, m³/h	143298	139616	141457

Halter

SO2			
Halt/torr gas, mg/m³ntg	141	158	149,50
Massflöde, g/h	9 860	12 600	11230,0

Samtliga ovanstående medelvärden är tidsviktade.

Ämne	Mätosäkerhet		
	Analys	Total	Utökad
SO ₂	17%	9,39%	18,78%

Ämne	Storhet	Prov 1	Prov 2						Fältblank	Sondskölj
SO ₂	mg/l	187	267						0,21	0,00

Flödesmätning & beräkning

Prov 1

∂p (pa)	V (m/s)
187	22,29

187 22,29

Prov 2

∂p (pa)	V (m/s)
187	21,71

187 21,71

--

--

--

--

Osäkerhet luftflöde			
Beräknad densitet, kg/m ³	0,7530	Antal mätpunkter n (frihetsgrader) t	2,365
Beräknad hastighet, m/s	22,29	Mätosäkerhet medelhastighet, %	1,23
Mätosäkerhet Hastighet, %	1,47	Mätosäkerhet flöde, %	1,58

Osäkerhet gaser våtkemisk metod		
Avskiljningsgrad, flaskor	<0,25%	0,25
Gasur	$\pm 2\%$ rekt = $2/\sqrt{3}$ 0 1,15%	1,15
Barometer	$\pm 0,3\%$ rekt = $0,3/\sqrt{3}$	0,17
T-gasur	$< 2^\circ$ vid 25 rekt = $2/\sqrt{3}/298$	0,4
Vatten resthalt	$< 1\%$ rekt = $1/\sqrt{3}$	0,6
Isokinetikavvikelse	$< 3\%$ rekt = $3/\sqrt{3}$	1,73
Inläckage & abs i slang	$\sqrt{(4/3+4/3)}$	1,63
Volymbestämning prov	$< 5\%$ rekt = $5/\sqrt{3}$	2,89
Mätosäkerhet gaser exklusive analysosäkerhet %		3,99
Stickprov som normalfördelat exkl analysosäkerhet		7,98

Företag: Umeå Energi
 RapportId: Umeå Energi 1610

Anläggning: Quench
 Driftfall: Normal

Kanaldimension (m): 1,51
 Kanalarea (m²): 1,786

Sign: FH

Datum: 2016-03-09	<i>Prov 1</i>	<i>Prov 2</i>						
Starttid, hh:mm	09:44	11:16						
Sluttid, hh:mm	11:14	12:46						
Provmärkning	FHD81	FHD82						
Provtagningsstid, min	90	90						
Uttagen gasvolym, m³	0,186	0,189						
Korrigeringsfaktor Gasur	0,971	0,971						
Temperatur i Gasur, °C	34,0	34,0						
Barometertryck, kPa	100,6	100,6						
Absorptionslösning start, ml	0	0						
Absorptionslösning stopp, ml	15	25						
Kanaltemperatur, °C	140,0	140,0						
Kanaltryck, kPa	-2,495	-2,495						
Medelhastighet, m/s	21,69	21,94						
Produktion, ton/h								

Resultat	<i>Prov 1</i>	<i>Prov 2</i>
Volym torr gas, m³	0,1595	0,1620
Densitet torr gas, kg/m³	1,2929	1,2929
Gasens molvikt	28,963	28,963
Vattenhalt, kg/kg gas	0,0728	0,1193
Densitet våt gas, kg/m³	1,2416	1,2141
Densitet driftgas, kg/m³	0,7947	0,7770

Flöden			Tidsviktat medelvärde
Gasflöde torr, m³ntg/h	79919	75739	77829
Gasflöde våt, m³nvg/h	89274	90281	89778
Gasflöde drift, m³/h	139489	141062	140275

Halter			
SO3			
Halt/torr gas, mg/m³ntg	2,35	0,85	1,60
Massflöde, g/h	188	64,4	126,2

Ämne	Mätosäkerhet		
	Analys	Total	Utökad
SO3	17%	9,39%	18,78%

Ämne	Storhet	Prov 1	Prov 2						Fältblank	Sondskölj
SO3	mg/l	25,0	5,50							0,00

Flödesmätning & beräkning

Prov 1

∂p (pa)	V (m/s)
187	21,69

187 21,69

Prov 2

∂p (pa)	V (m/s)
187	21,94

187 21,94

Osäkerhet luftflöde			
Beräknad densitet, kg/m ³	0,7947	Antal mätpunkter n (frihetsgrader) t	2,365
Beräknad hastighet, m/s	21,69	Mätosäkerhet medelhastighet, %	1,23
Mätosäkerhet Hastighet, %	1,47	Mätosäkerhet flöde, %	1,58

Osäkerhet gaser våtkemisk metod		
Avskiljningsgrad, flaskor	<0,25%	0,25
Gasur	$\pm 2\%$ rekt = $2/\sqrt{3}$ 0 1,15%	1,15
Barometer	$\pm 0,3\%$ rekt = $0,3/\sqrt{3}$	0,17
T-gasur	$<2^\circ$ vid 25 rekt = $2/\sqrt{3}/298$	0,4
Vatten resthalt	$<1\%$ rekt = $1/\sqrt{3}$	0,6
Isokinetikavvikelse	$<3\%$ rekt = $3/\sqrt{3}$	1,73
Inläckage & abs i slang	$\sqrt{(4/3+4/3)}$	1,63
Volymbestämning prov	$<5\%$ rekt = $5/\sqrt{3}$	2,89
Mätosäkerhet gaser exklusive analysosäkerhet %		3,99
Stickprov som normalfördelat exkl analysosäkerhet		7,98