

KORROSIONSKONTROLL GENOM ANALYS AV FLYGASKA OCH AVLAGRINGAR

RAPPORT 2015:151



BRÄNSLEBASERAD EL-
OCH VÄRMEPRODUKTION



KORROSIONSKONTROLL GENOM ANALYS AV FLYGASKA OCH AVLAGRINGAR

RIKARD NORLING, ANNIKA STÅLENHEIM, FREDRIK NIKLASSON,
ANDERS HJÖRNHEDE

ISBN 978-91-7673-151-2 | © 2015 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt M12-219 Korrosionskontroll genom analys av flygaska och avlagringar (Energimyndighetens projektnummer P 36986-1) som faller under teknikområde Material- och kemiteknik.

Projektets huvudsyfte har varit att förbättra möjligheten till korrosionskontroll genom provtagning och analys av beläggningar och flygaska under drift i bio- och avfallseldade anläggningar.

Projektet har genomförts av Swerea KIMAB med Rikard Norling som projektledare. Projektet har följts av en referensgrupp bestående av Barbara Goldschmidt (Grontmij), Matti Huhtakangas (MH Engineering), Conny Johansson (Stora Enso), Anna Jonasson (E.ON) och Carl-Johan Löthgren (Grontmij). Författarna vill därtill särskilt tacka Irma Heikkilä, Pamela Henderson, Mattias Mattsson, Mohit Pushp, Martin Seemann och Johannes Öhlin för deras viktiga insatser för genomförandet av projektet.

Värmeforsk har bedrivit värmeteknisk forskning inom det så kallade Basprogrammet sedan starten 1968. All forskningsverksamhet som bedrevs inom Värmeforsk ingår sedan den 1 januari 2015 i Energiforsk. Därför ges denna rapport ut som en Energiforskrapport.

Programmets övergripande mål är att bidra till långsiktig utveckling av effektiva miljövänliga energisystemlösningar. Syftet är att medverka till framtagning av flexibla bränslebaserade anläggningar som kan anpassas till framtida behov och krav. Programmet är indelat i fyra teknikområden: anläggnings- och förbränningsteknik, processtyrning, material- och kemiteknik samt systemteknik.

Stockholm oktober 2015

Helena Sellerholm

Områdesansvarig

Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

Sammanfattning

Arbetet har jämfört metoder för provtagning och analys av flygaska och avlagringar med målsättning att utveckla och rekommendera snabba, enkla, mätnoggranna och/eller kostnadseffektiva sätt att utvärdera risken för högtemperaturkorrosion i förbränningsanläggningar. Tre olika metoder för provtagning (avlagringssond, totalstoft, impaktor) och tre olika analystekniker (SEM-EDS, ICP, handhållen XRF) har använts parallellt. Försök har utförts i en bio- och två avfallseldade pannor. En utvärderingsmetod som till vissa delar gör resultaten från olika analystekniker kvalitativt jämförbara har utvecklats och dess begränsningar utvärderats. Avlagringssond i kombination med analys med handhållet XRF-instrument är en ny metod. Arbetet har visat att den ger möjlighet till relativt snabb utvärdering (<4 h) av risken för korrosion, där detta tidigare krävde minst dagar och vanligen flera veckor. Detta underlättar större bränsleflexibilitet och justering av användningen av korrosionshämmande additiv.

Summary

Background and introduction

Corrosion in thermal power plants is an increasing problem as the amount of corrosive fuel is increasing. These fuels are often various types of biomass with high chlorine content, recycled wood, and domestic and industrial waste. For both biomass- and waste-fired combined heat and power (CHP) plants the potential for increased steam temperature, and consequently electric efficiency, is limited by high temperature corrosion caused by the fuel. For both cases the corrosion is caused by the content of chlorine compounds. For the first case the corrosion is primarily controlled by the amount of alkali chlorides, in particular KCl, that are present in the flue gas and can be deposited on metallic surfaces. For the latter case it is both alkali chlorides and lead and zinc chlorides that are of importance for the formation of corrosive deposits. The most susceptible parts are the steam superheater tubes, and occasionally furnace wall evaporation tubes.

A number of methods to mitigate corrosion by chlorides have been developed by different companies. In common for many of these is that they increase the sulphur content in the flue gas, which lowers the amount of alkali chlorides in the flue gas while increasing the HCl content. Typical methods to increase the sulphur content is to either mix the fuel with other fuels known to have higher sulphur content or to add sulphur-containing additives. How efficient various mitigating measures are depends on a number of site specific factors, such as the local combustion conditions in the boiler, the combination of chosen fuel and additive, as well as the position for introducing the possible additive. Some understanding of the influence of these factors exists, but there is no general model available for prediction. The effect of mitigating measures cannot be measured directly on a boiler, but requires inspection during seasonal revision stops to be observed. Alternatively long-term corrosion testing with probes can be performed.

The technical and economic benefits of being able to determine the effect of corrosion mitigating measures in a short period of time are large. It allows evaluation of for example different operating parameters or additives for different fuels during short-term test campaigns. The most common techniques used today for this purpose are cooled deposit probes, impactor extraction of flue gas particles and flue gas analysis. All of these methods are indirect methods giving an indication of the risk of corrosion based on chemical analysis.

Deposit probes and impactor probes are different in nature in the sense that one collects particles that have attached to a surface while the impactor probe extracts particles in the flue gas. This means that the chemical composition of the sampled material may differ between the methods. An alternative to impactor probe is to use a particle suction extraction probe. It differs from the impactor in that it collects a total particle sample in a filter, while the impactor divides the particles in size-dependent fractions on different collector plates.

The total composition of collected samples can be determined by digestion in acid followed by chemical analysis by an ICP instrument (Inductive Coupled Plasma). Samples from deposit probes are collected on metallic rings. For these an alternative and frequently used method is to cut the rings in parts and analyse the surface content

by an SEM (Scanning Electron Microscope) equipped with an EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) detector. A relatively new and not that frequently used method is to use a handheld XRF (X-Ray Fluorescence) instrument. This has the potential to be used for field investigations.

There are some inherent drawbacks with the different sample collection and analysis techniques. The results from deposit probe samples will be affected by the ring material typically Fe and sometimes Cr and Ni as well. The same is the case for total particle samples which are affected by the filter material, typically silica. By ICP it is not possible to analyse the content of O, and by XRF it is not possible to analyse Na and elements with lower atomic number.

This work compares three different methods for collection of flue gas particles (fly ash) or deposits namely deposit probe, impactor probe and particle suction extraction probe. Further it compares analysis by SEM-EDS, ICP and XRF. The aim is to develop and recommend fast, simple, accurate and/or cost effective ways to evaluate risk of corrosion in bio- and waste-fired boilers. Rapid evaluation of corrosion risk facilitates increased fuel flexibility and adjustment of additive (type or amount), which will increase plant availability and in a longer perspective will allow higher steam temperature.

Experimental

Three boilers were included in the study: one 75 MW_{th} waste-fired CFB (Circulating Fluidised Bed) boiler, the Händelö plant boiler P14; one 12 MW_{th} biomass-fired CFB boiler, the Chalmers boiler; and one 69 MW_{th} waste-fired grate boiler, Uppsala AFA Block 5. The main activities of comparing different techniques were related to the two first ones, while the latter were used for the separate task of evaluating handheld XRF for field analysis.

During the campaigns at Händelö and Chalmers, deposits and flue gas particles were collected with three methods: deposit probe, impactor probe and particle suction extraction probe. At each site the samplings were done at the same position and as close to each other in time as practically possible during the same day, while the boiler was operating under normal and constant conditions. Thereby comparison of the samples chemical compositions is possible. The deposit probe had three temperature zones, each with two collector rings, that were cooled to 450, 525, 600 °C. The collector rings at the lower temperature were low alloyed steel 16Mo3, and at the higher temperature stainless steel 304L, while at the intermediate temperature one of each. Deposit sampling was made during 3 h.

The samples taken at the Händelö and Chalmers plants were brought back to the laboratory to be analysed in parallel by three methods, SEM-EDS, ICP and XRF. For the deposit rings the analyses were made on the windward side for all samples and for the leeward side as well for the intermediate temperature.

The influence of storage was evaluated for deposit samples from the Chalmers plants by first analysing them after dry storage and then reanalyse them after humid storage.

The work at the Uppsala plant consisted of extracting sample by deposit probe. The probe rings were analysed immediately at the site by XRF. They were then brought back to the laboratory to be reanalysed there for comparison. These samples were also analysed by SEM-EDS at the laboratory.

Results and discussion

The chemical analysis results by the different techniques, SEM-EDS, ICP and XRF, naturally did not give comparable results directly when analysing the same samples. This is a result of them not allowing analysis of the same elements. Further, the results will depend on any substrate that the samples were collected on, being Fe, Mn, Cr and Ni for deposit samples and silica for total particle samples. It was intended to develop a single evaluation method allowing comparison of data from all analysis and extraction techniques.

An evaluation technique was developed that consists of excluding all elements from the recorded data sets that are not possible or very difficult to analyse with all methods or that are included in any of the used substrates. These elements are O, Na, Mg, Si, Cr, Mn, Fe and Ni. After excluding these elements the remaining data set is normalised to make the sum of the remaining elements amount to 100%. This showed to be a rather successful method for samples from the waste-fired Händelö boiler as can be seen from Figures I-III. It needs to be remembered that the concentrations in the graphs relate to the subset of elements. Hence, they exceed those of the true, but unknown composition. They can only be used to compare with data sets that have undergone the same post-processing evaluation method. It was found that not only the analysis techniques were reasonably comparable, but for the Händelö boiler also the extraction methods, if the data from different size fractioned impactor samples were averaged.

The same post-processing evaluation method was applied to the samples from the Chalmers boiler, see Figures IV-VI. Also for these samples the analyses techniques showed to be reasonably comparable. Regarding comparison between extraction methods it was found that there was a major difference in results between the deposit samples and the other two techniques. Most notable is the absence of chlorine on the deposit samples. It is clear that this difference represents an actual difference in chemistry between samples collected on surfaces and extracted from the flue gas. The difference is such that it must mean that there is a mechanism active that either prevents chlorine containing particles to deposit or constantly drives chlorine to leave the surface as some gas compound shortly after the particles have been deposited. It is beyond the scope of this work to further clarify this observation. Considering that the chlorine content on deposit samples is a strong indicator of corrosion risk, the observed difference in chlorine content demonstrates that there will be a risk of misleading results if deposit analysis is not used.

Some deviations between the results from the different analysis techniques were found. This means that a single measurement value from one study cannot be compared directly to one of another. But the comparability was found to be good enough to allow comparison of different studies as a whole. However, S in particular showed to be difficult to compare, since its analysis results by XRF frequently differed substantially from the other two techniques.

The evaluation of influence by storage on deposit sample showed that low-alloyed steel samples were sensitive to storage in humid atmosphere.

The campaign at the Uppsala plant showed that XRF was very useful for field analysis. The data from field analysis did not consistently differ from those of the laboratory analysis and showed similar scatter. Further the results were in line with those of the SEM-EDS analysis made for comparison. It was suggested that a tripod or similar

would be helpful. These results showed that deposit sampling and analysis can be done in less than 4h.

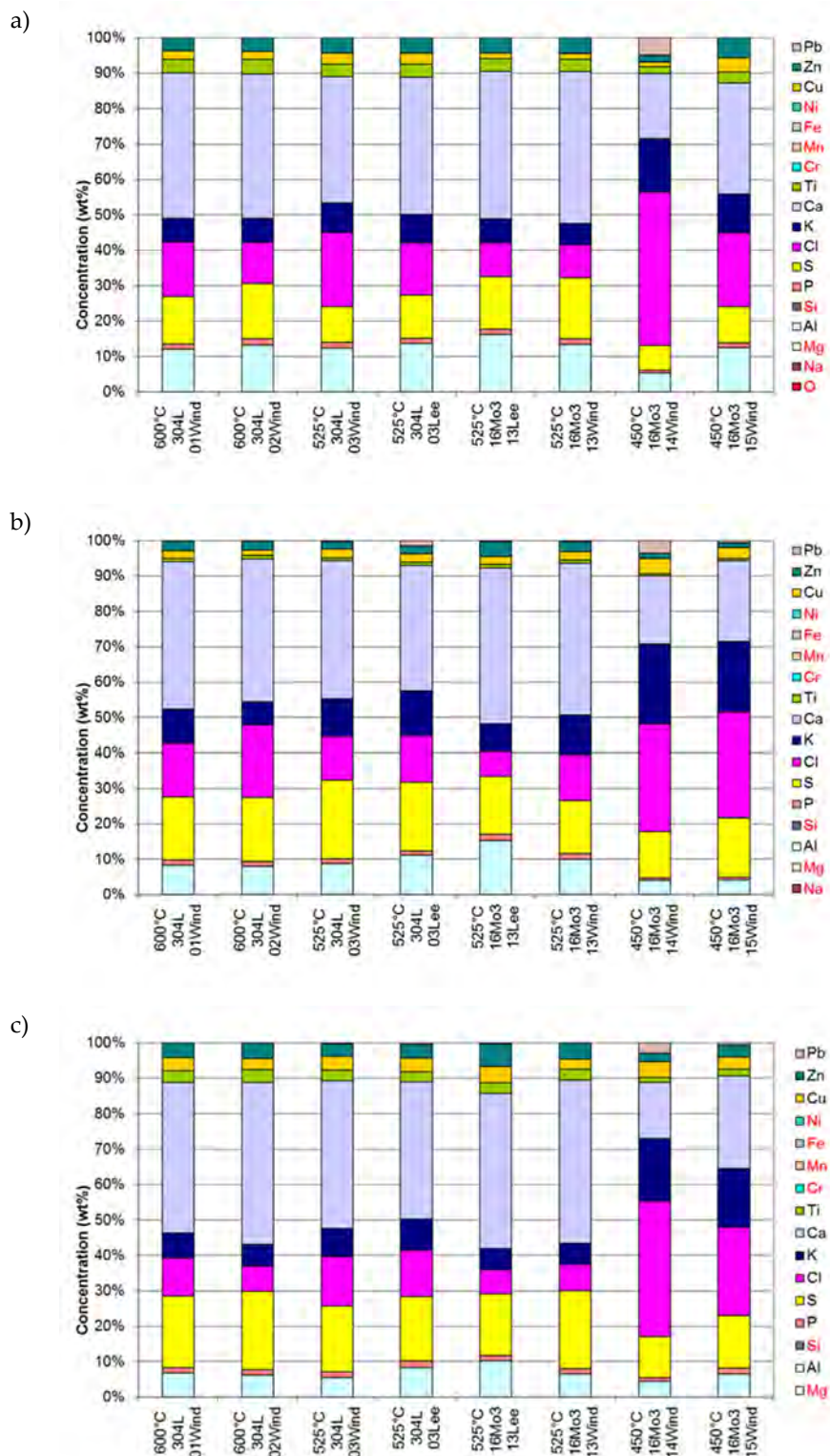


Figure 1. Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from deposit samples from Händelö P14.

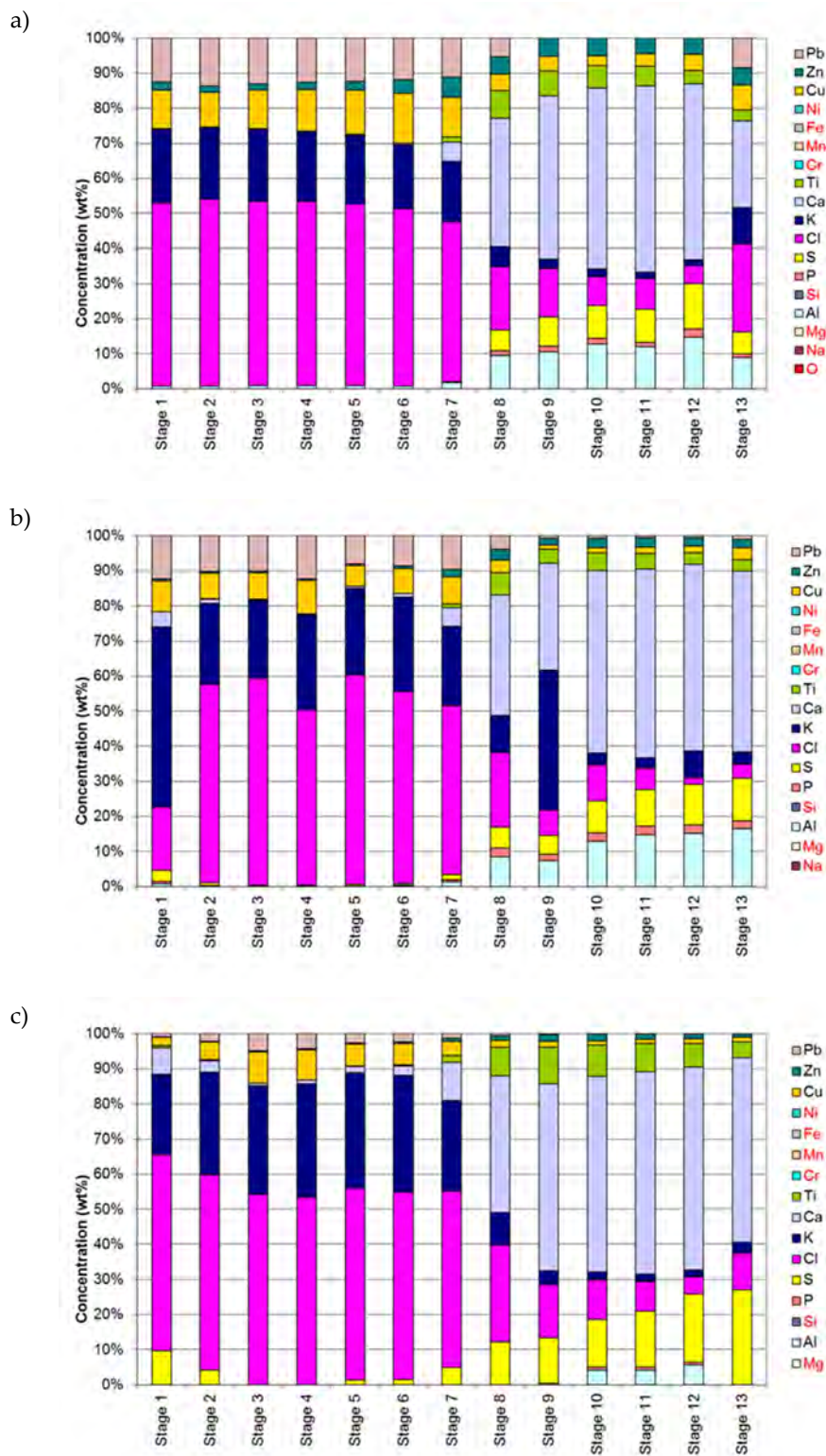


Figure II. Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from impactor samples from Händelö P14.

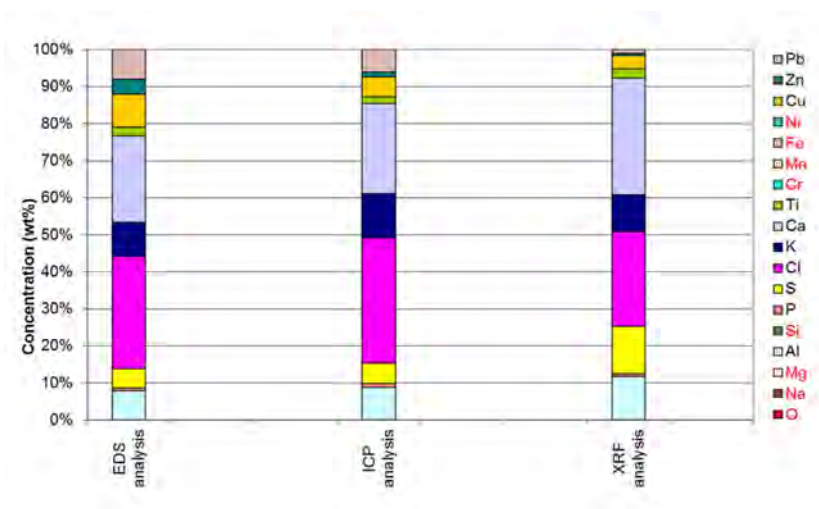


Figure III. Normalised subset of analysis results from silica filters with total particle samples from Händelö P14.

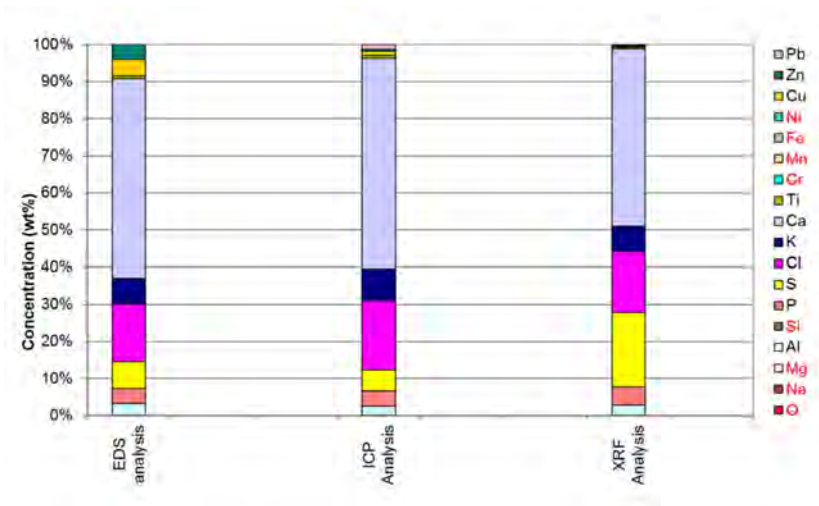
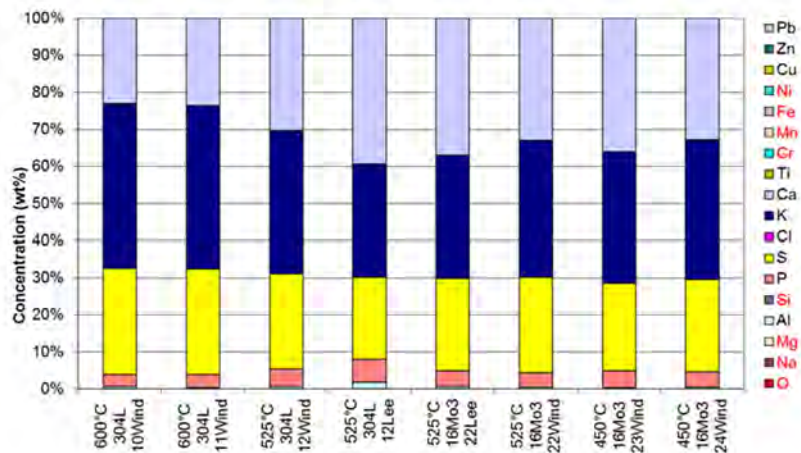
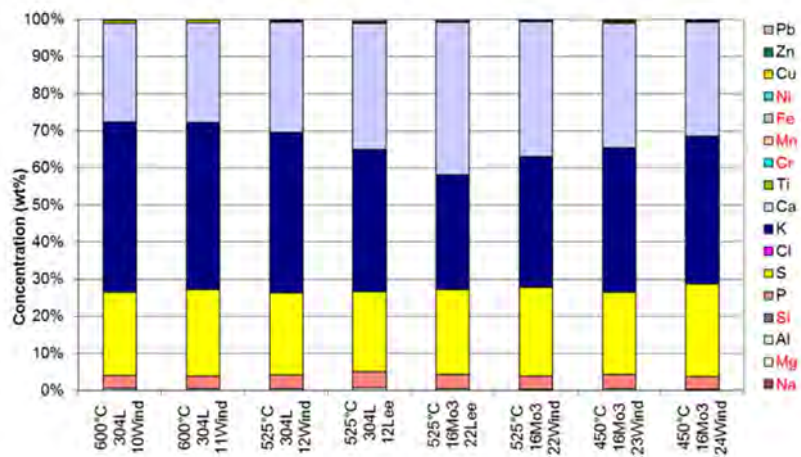


Figure IV. Normalised subset of analysis results from silica filters with total particle samples from the Chalmers boiler.

a)



b)



c)

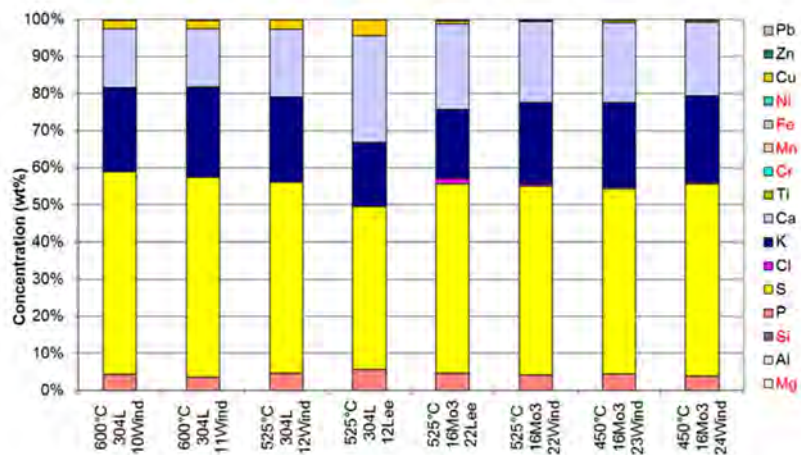


Figure V. Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from deposit samples from the Chalmers boiler.

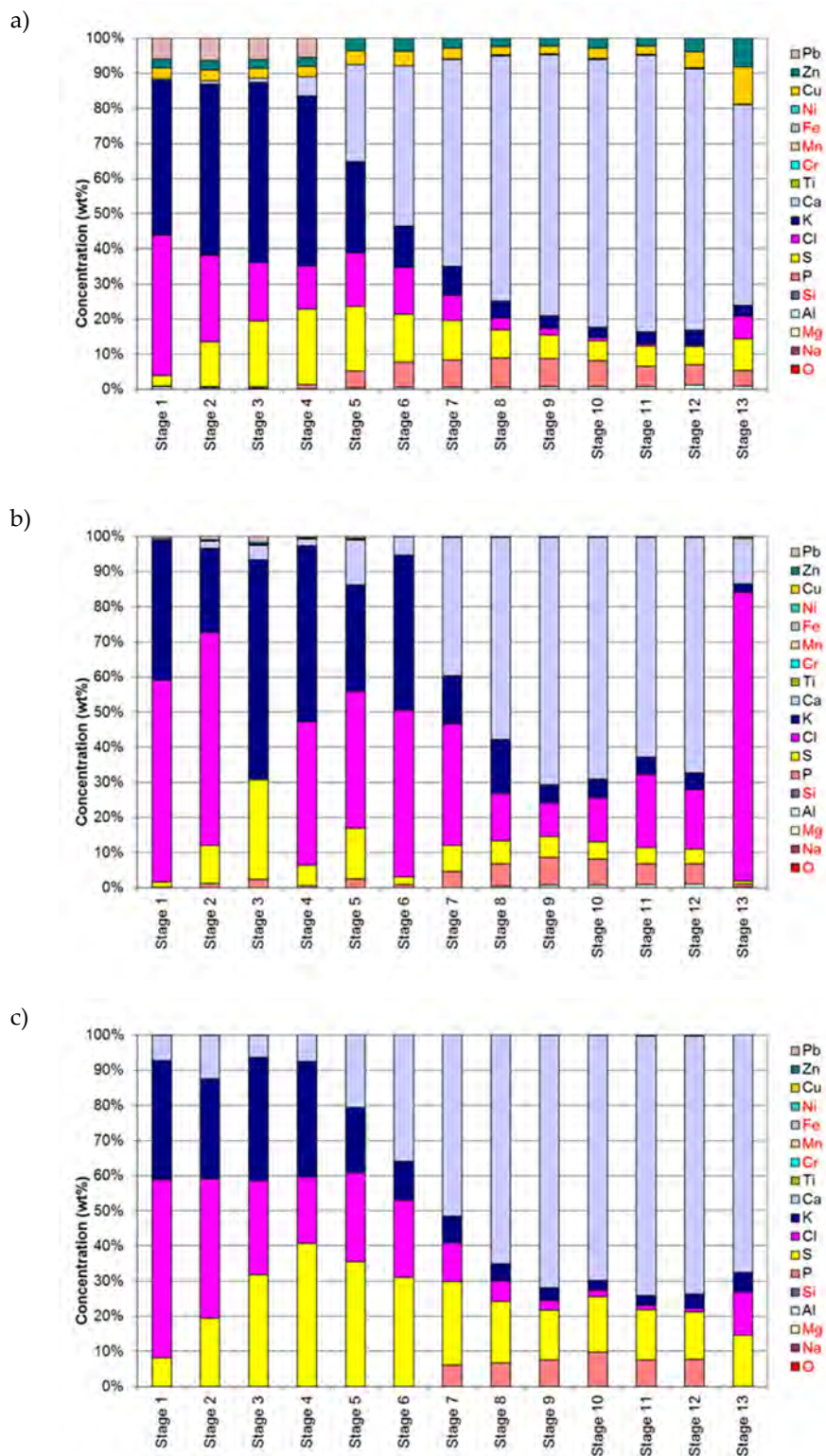


Figure VI. Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from impactor samples from the Chalmers boiler.

Conclusions

- The analysis techniques SEM-EDS, ICP and XRF are qualitatively equivalent for the elements they are capable of detecting.
- Analysis results from different methods can be made reasonably comparable.
 - × This can be made by post-processing the data, during which the elements that cannot be detected by all methods (O, Na, Mg) and the elements that are part of the rings or filter (Fe, Cr, Ni, Mn, Si) are excluded, and thereafter the results are normalised so that the sum of the remaining elements becomes 100%.
 - × This will allow comparison of different studies, but not of individual measurement values.
 - × There is a particular weakness in the analysis of S by XRF.
- The evaluated extraction techniques are fundamentally different and are intended for different purposes. Nevertheless, some similar trends in results can be seen between them.
- Assessment of corrosion risk by evaluation of chlorine content presents a large risk of misleading results unless samples are extracted by deposit probe.
- XRF showed to be suitable for field usage, but could probably be facilitated by the use of a tripod or similar.
- Storage of deposit rings deteriorates the results, if they are kept in a humid atmosphere.
- XRF can be used in the field together with a deposit probe to qualitatively control the corrosion risk by sampling and analysis in less than 4 h during a change of fuel or operation parameter provided that a comparison test has been made beforehand.

Innehåll

1	Inledning	15
1.1	Bakgrund	15
1.2	Beskrivning av forskningsområdet	16
1.3	Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet	17
1.4	Mål och målgrupp	18
2	Experimentella tekniker	19
2.1	Provtagningsmetoder	19
2.1.1	Avlagringsprovtagning	19
2.1.2	Totalstoftprovtagning	20
2.1.3	Impaktorprovtagning	21
2.2	Analystekniker	22
2.2.1	SEM, svepelektronmikroskop	22
2.2.2	ICP, induktivt kopplat plasma	23
2.2.3	XRF, röntgenfluorescens	23
3	Utförda fältprov	28
3.1	Provkampanj vid Händelö P14	28
3.2	Provkampanj vid Chalmerspannan	29
3.3	Provkampanj vid Uppsala AFA Block 5	31
4	Resultatredovisning	34
4.1	Händelö P14	34
4.1.1	Avlagringsprov analyserade med SEM, ICP och XRF	34
4.1.2	Totalstoftsprov analyserade med SEM, ICP och XRF	37
4.1.3	Impaktorprov analyserade med SEM, ICP och XRF	38
4.2	Chalmerspannan	41
4.2.1	Avlagringsprov analyserade med SEM, ICP och XRF	41
4.2.2	Totalstoftsprov analyserade med SEM, ICP och XRF	46
4.2.3	Impaktorprov analyserade med SEM, ICP och XRF	46
4.3	Uppsala	49
4.3.1	Utvärdering av XRF i fält	49
4.3.2	Jämförelse mellan XRF och SEM-EDX	51
5	Resultatanalys	55
5.1	Jämförelse mellan analysmetoder	55
5.2	Jämförelse mellan provtagningsmetoder	59
5.3	Inverkan av bränslesammansättning	59
5.4	Lagringsbarhet för ringar efter avlagringsprov	59
5.5	Användbarhet i fält för handhållen XRF	60
6	Diskussion	61

7	Slutsatser	67
8	Rekommendationer och användning	68
9	Förslag till fortsatt forskningsarbete	69
10	Litteraturreferenser	70

1 Inledning

1.1 BAKGRUND

Korrosion i förbränningsanläggningar är ett växande problem i takt med att andelen korrosiva bränslen ökar. Dessa bränslen är främst olika biobränslen med hög Cl-halt, träbränsle ifrån återvinning, även kallat returträ, samt avfallsbränslen ifrån hushåll och näringsverksamhet. För både bio- och avfallseldade kraftvärmeverk gäller att möjligheten till högre ångtemperatur, och därmed relaterad elverkningsgrad, är begränsad av högtemperaturkorrosion förorsakad av bränslet [1]. I bägge fallen är korrosionen förorsakad av dess innehåll av Cl-föreningar. I det förstnämnda fallet styrs korrosionen huvudsakligen av mängden alkaliklorider, främst KCl, som föreligger i rökgasen och kan deponeras på metalliska ytor. I det senare fallet är både alkaliklorider och Pb- respektive Zn-klorider av betydelse för bildande av korrosiva beläggningar, ibland även kallade avlagringar, påväxt eller påslag.

Ett antal olika sätt att motverka korrosionen ifrån klorider har utvecklats vid olika företag. En gemensam nämnare för många av dessa är att de höjer svavelhalten i rökgasen, vilket leder till att halten alkaliklorider minskar i rökgasen till förmån för andelen HCl. Normalt förekommande metoder för att höja svavelhalten är att antingen blanda bränslet med andra bränslen med känt högre svavelhalt eller att tillsätta svavelinnehållande additiv. Hur effektiva korrosionshämmande åtgärder är beror på ett antal anläggningsspecifika parametrar såsom de lokala förbränningsförhållandena i pannan, kombinationen av valda bränslen och additiv, samt positionen för tillsats av eventuella additiv. En viss förståelse för hur dessa effekter kan förutsägas finns i branschen, men en generell konsensus om detta föreligger inte mellan förespråkarna för olika metoder. Effekten av korrosionshämmande åtgärder kan inte utan speciella mätningar, vilka beskrivs i nästa stycke, observeras direkt på anläggningen utan endast genom inspektion av utsatta komponenter före och efter det att åtgärden tillämpats under i normalfallet en driftssäsong. Utsatta komponenter är främst ångtuberna i överhettarna, men i vissa fall även kokartuberna i eldstadsväggarna.

De tekniska och ekonomiska fördelarna av att på kort tid kunna bedöma effekten av korrosionshämmande åtgärder är stor. Det möjliggör exempelvis utvärdering av olika typer av åtgärder och inställningsparametrar för olika val av bränslen och aktuella driftsförhållanden. De vanligaste teknikerna som används idag för att bedöma effekten av korrosionshämmande åtgärder är beläggningssonder, korrosionssonder, impaktorprovtagning av partiklar i rökgaserna samt mätning av olika gasformiga ämnen, främst alkaliklorider, i rökgasen. Av dessa metoder är det endast korrosionssonder som ger direkt information om korrosionen, de övriga används för att indirekt ge en uppskattning om risken för korrosion. Med korrosionssonder kan man mäta både storleken på korrosionsangreppet och sammansättningarna på beläggningar och korrosionsprodukter. Dessa måste dock exponeras under en längre tid i pannan, ofta runt 1000 timmar. Beläggningssonder exponeras en kortare tid i pannan vanligen 3-8 h. Därefter analyseras de beläggningar som har bildats på dem. Dessa består då av gaser som kondenserat på den kylda ytan, partiklar som har deponerats, reaktionsprodukter från reaktioner som skett på ytan och i viss mån även korrosionsprodukter [1]. Försök har gjorts att med on-line korrosionssonder kontinuerligt mäta korrosionsangrepp förorsakade av rökgas och beläggningar, men detta har ännu inte nått kommersiell framgång [2, 3]. Även rökgasanalys kan ge

indikation om korrosionsrisk. En framgångsrik metod är att mäta sammanlagda halten gasformig KCl och NaCl i rökgas med en teknik benämnd IACM [1].

1.2 BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET

Ett flertal insamlingstekniker och analysmetoder, vilka bygger på skilda principer, förekommer. Dessa beskrivs i efterföljande stycken. Detta leder till att de insamlade proven till sin natur inte blir helt likvärdiga och därmed inte kan tolkas på samma sätt. Likaså påverkar valet av kemisk analysmetod de erhållna mätvärdenas kvalitet och noggrannhet, samt vilka ämnen som kan inkluderas. Det är inte utrett eller genom provning verifierat, vilken betydelse dessa skillnader har för hur erhållna resultat skall tolkas och jämföras.

För att mäta partiklar i rökgas används ofta en så kallad kaskadimpaktor. I en sådan fördelas partiklar efter fallande storlek. Framför kaskadimpaktorer används ofta en eller två cykloner, som avskiljer de största partiklarna (PM₁₀ resp. PM_{2,5}). De olika partikelstorleksfraktionerna kan sedan vägas och genomgå kemisk analys. Det anses att alla submikrona partiklar som mäts i pannans konvektionsstråk har varit i gasfas i förbränningsutrymmet [4]. Genom att kemiskt analysera samt kvantifiera de submikrona partiklarna kan man därför studera vilka komponenter som förångats från förbränningsutrymmet eller bildats genom gasfasreaktioner. Med anledning av teknikens komplexitet kan en mätkampanj ta flera dagar även om själva mätprocessen är betydligt snabbare.

Beläggingsmätning med kyld sond används för att uppskatta hastigheten på beläggningstillväxten på ytor av motsvarande beskaffenhet i en panna och för att kunna studera den kemiska sammansättningen på de beläggningar som byggs upp [5]. På sonden monteras beläggningsringar, vilka håller en konstant och reglerbar temperatur genom att sonden kyls med t.ex. tryckluft. Ringmaterialet kan varieras för att studera effekten av olika legeringsval. Vid mätningar i en region nära överhettarna brukar sonden hålla en temperatur mellan 400-600°C beroende på aktuell ångtemperatur. Mättider på 3-8 h är vanligt förekommande.

För totalstoftmätning vid högre temperaturer finns ingen standard utfärdad. För bestämning av låga stofthalter i skorsten finns däremot en standard [6] som beskriver provtagningsmetoder, vilka med vissa anpassningar även är applicerbara i överhettarregionen vid de där förekommande högre halterna och temperaturerna. Stoftsond och efterföljande filterhållare med filter värms upp till lämplig temperatur för att undvika kondensation. Totalstoftmängden efter torkning bestäms genom vägning. För bedömning av korrosionsrisk kan totalstoftets sammansättning analyseras, men det är ingen etablerad teknik. I princip insamlas samma provmaterial som med impaktor, men provet storleksfraktioneras inte. En fördel är dock att metoden är snabb (<30 min) och betydligt enklare att använda.

Totalsammansättningen hos insamlat provmaterial kan bestämmas genom upplösning i syra och efterföljande kemisk analys med ett ICP-instrument (Inductive Coupled Plasma). För ringar ifrån beläggingsmätningar med kyld sond är det också vanligt att de efter kapning analyseras i ett svepelektronmikroskop (SEM) med EDS-detektor (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy). Generellt gäller att provmaterial insamlat på beläggningsringar kontamineras av de ämnen som provringen består av (vanligen Fe, Cr och Ni), vilket gör att eventuell deposition av dessa ämnen inte kan bestämmas.

En studie finns där analys av ringar ifrån beläggningsmätningar i jämförande syfte i en mycket begränsad omfattning analyserats med både EDS och ICP [5]. Rapporten visar på att viktiga skillnader i resultaten kan förväntas, men den ger inga generella rekommendationer för jämförelse av resultat eller metodval utifrån aktuella förutsättningar. För bägge metoderna gäller att de endast är tillgängliga på välutrustade provningslaboratorier, samt att provberedning krävs.

För snabb analys av provmaterial direkt ute på anläggningar kan ett handhållet XRF instrument (X-Ray Fluorescence) användas. Detta har endast i mycket begränsad omfattning provats då instrument med tillräcklig känslighet för lätta element tidigare inte varit tillgängliga. Tekniken har nu visats ha god potential att vara både snabb (<2 min) och enkel, förutsatt att erhållna resultat genom en studie görs jämförbara med etablerade analysmetoder. Ämnen med atomnummer från och med Mg är möjliga att analysera, vilket inkluderar korrosionspåverkande ämnen som K, Cl, S, Zn, och Pb, men inte Na.

1.3 FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSSOMRÅDET

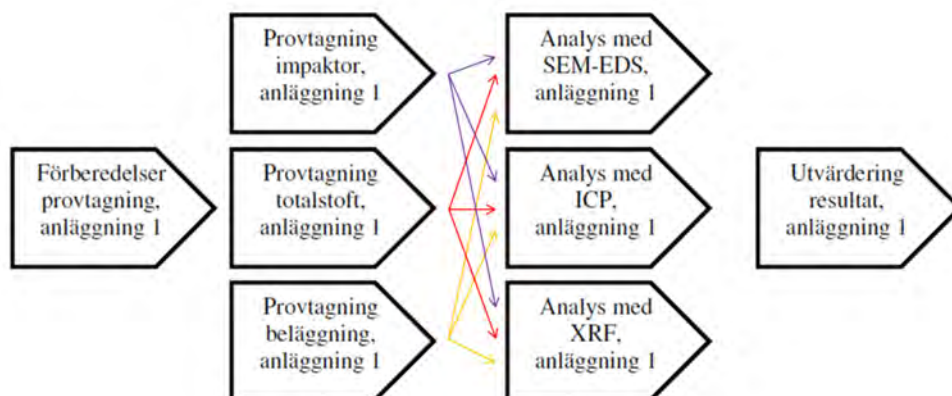
Detta projekt jämför metoder för provtagning och analys av flygaska och avlagringar med målsättningen att utveckla och rekommendera snabba, enkla, mätnoggranna och/eller kostnadseffektiva sätt att utvärdera risken för korrosion i bio- och avfallseldade pannor. Snabb utvärdering av risken för korrosion underlättar större bränsleflexibilitet och justering av additiv (mängd eller typ), vilket ger ökad anläggningstillgänglighet och möjliggör i ett längre perspektiv högre ångtemperaturer.

Tre olika metoder för provtagning av aska/avlagringar och tre olika kemiska analystekniker används. Dessa inkluderar en provtagningsmetod (totalstoftprovtagning) och en analysteknik (XRF, X-Ray Fluorescence, på svenska röntgenfluorescens) som tidigare inte använts i större utsträckning, men som har stor potential som snabba, enkla och kostnadseffektiva tekniker. Deras lämplighet utvärderas i detta projekt, vilket inte är gjort tidigare. Försök har utförts i en bio- och en avfallseldad panna. Fördelarna och nackdelarna med de olika metoderna (exv. snabbhet, kostnad, mätnoggrannhet, lättanvänd) beskrivs och rekommendationer av lämplig teknik utifrån behov ges. Provtagningsmetoderna bygger på sonder som förs in i rökgasgången och där tar prov på aska/avlagring uppkommen under provtagnings tiden. Med flygaska avses därför i detta arbete partiklar extraherade ur själva rökgasen och inte flygaska som avskilts som en del av rökgasreningen.

De aktuella metoderna har tidigare inte jämförts systematiskt. På grund av sina inneboende tekniska och fysikaliska skillnader ger de inte direkt jämförbara resultat, likväl används flertalet av metoderna för att utvärdera samma frågeställning. Det eftersträvas i detta arbete att göra resultat ifrån olika studier som använt skilda tekniker jämförbara och att göra förekommande begränsningar i jämförbarhet kända.

Dagens teknik kräver ofta dagslänga provtagningskampanjer genomförda av specialister och analys i laboratorium med en svarstid på minst dagar och i normalfallet veckor. Målsättningen är att det skall bli möjligt att genomföra snabba, enkla och kostnadseffektiva mätningar. Ett realistiskt utfall är att de nya teknikerna skall kunna hanteras av driftoperatörer och att mätningar och analyser skall kunna genomföras på plats inom några timmar.

Projektets huvudupplägg med provtagning med tre metoder, följt av analys med tre metoder illustreras i Figur 1.



Figur 1 Arbetsgång, vilken genomförs för både Händelö P14 och Chalmersspannan.

Figure 1 Work flow, which is followed for both Händelö P14 and the Chalmers boiler.

1.4 MÅL OCH MÅLGRUPP

Projektet syftar till att förbättra möjligheten till korrosionskontroll genom provtagning och analys av beläggningar och flygaska under drift. Projektets olika delmål för att uppnå detta är att:

- Göra resultaten ifrån etablerade tekniker för provtagning jämförbara med varandra med angivande av vilka kvantitativa och kvalitativa skillnader i resultat som kan förväntas dem emellan.
- Utarbeta rekommendationer för metodval baserat på aktuellt behov, såsom krav på snabbhet, låg kostnad, måtnoggrannhet, enkel användning och typ av korrosionsfrågeställning.
- Ta fram en teknik som inom 4 h kan ge en god kvalitativ bedömning av korrosionsrisken med aktuellt bränsle och driftsparametrar.

Projekts långsiktiga mål är att det genom ett regelbundet användande av tekniken vid förändrade bränslen eller driftsförhållande skall erhållas en förbättrad korrosionskontroll genom bättre och snabbare justering av bränslemix, additivdosering eller andra driftsparametrar. Detta förväntas ge ett bidrag till att uppfylla forskningsprogrammets mål med:

- En ökad tillgänglighet med 3-5% hos tidigare kraftigt korrosionspåverkade komponenter.
- En möjlighet till höjda ångdata motsvarande en ökning av elverkningsgraden med 1-2%.

Direkt målgrupp för studien är drifts- och processingenjörer på anläggningar och konsulter som arbetar med anläggningsfrågor alternativt mätning, samt forskare som arbetar med dessa frågor. Indirekt målgrupp är branschen som helhet, anläggningsägare och de företag/organisationer inom vilka konsulter och forskare är verksamma.

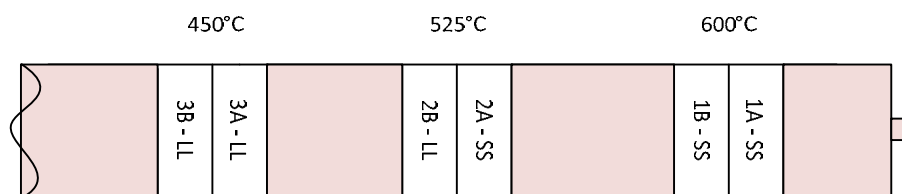
2 Experimentella tekniker

2.1 PROVTAGNINGSMETODER

2.1.1 Avlagringsprovtagning

Inom projektet genomfördes provtagningar med beläggningssond i rökgasflödet uppströms värmeväxlande tubpaket. Sondens som användes är drygt två meter lång och kyls från insidan med regulatorstyrda luftflöden. Sondens främre del är indelad i tre zoner som kyls med individuella luftflöden, vilket innebär att tre olika materialtemperaturer kan provas under ett och samma exponeringstillfälle. Vid dessa mätningar var regulatorerna inställda på 450, 525 och 600°C. Regulatorerna använder temperaturer uppmätta med termoelement (typ K) fastklämda mellan provringarna och den underliggande stålmanteln. I varje temperaturzon placerades två provringar parallellt, se Figur 2.

Provringarna har en ytterdiameter av 48 mm och är c:a 20 mm breda. Godstjockleken är c:a 2 mm. Två stålsorter användes under försöken: 16Mo3 (LL-låglegerat, Fe-0.16C-0.3Mo) och 304L (SS 2333, SS-höglegerat, Fe-18Cr-8Ni). Tre ringar av vardera stålsorten placerades på sonden enligt Figur 2, dvs. höglegerat stål företrädesvis på de högre temperaturerna och vice versa. Ringarna är försedda med en slits för att de ska klämmas åt mot den underliggande kylda ytan vid montering, se Figur 3. Slitsen utgör också riktmärke vid ringarnas positionering relativt gasflödet.



Figur 2 Skiss på placering av ringar, sondspets längst ut åt höger. LL-låglegerat (16Mo3), SS-höglegerat (304L)

Figure 2 Schematic of ring positions, probe tip to the far right. LL-low alloyed (16Mo3), SS-Stainless steel (304L)



Figur 3 Foto av sond efter exponering vid Chalmersspannan, spets längst ut åt höger.

Figure 3 Photo of probe after exposure at the Chalmers boiler, tip to the far right.

Före provtagningarna hade provringarna rengjorts med isopropanol i ultraljudsbad och vägts in på labb. Ringarna förvarades både före och efter exponering i individuella behållare med torkmedel (silikagel). Vid återkomst till labb, efter avslutade

provtagningar vägdes åter ringarna, denna gång med beläggning, och fotograferades. Därefter placerades ringarna i exsickator inför vidare analyser.

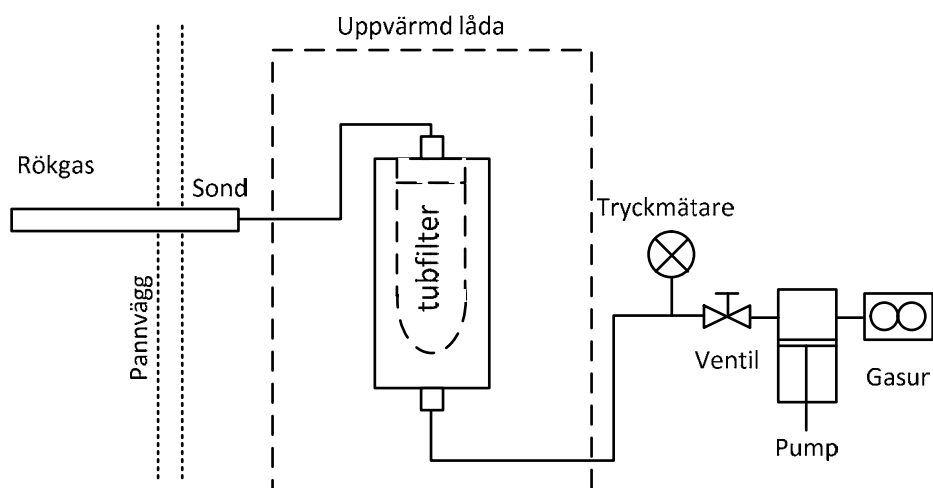
2.1.2 Totalstoftprovtagning

För stoftprovtagningarna användes en okylad sond vars spets visas i Figur 4. Spetsen för gasutsuget vänds mot rökgasens flöde. Vid spetsen finns även pitot-rör (typ S) installerat. Isokinetiskt utsug från rökgasen eftersträvades genom att anpassa gasutsugsflödet efter rökgashastigheten som uppskattas genom differenstrycksmätning med pitotröret i sondspetsen, se Figur 4. Principen för mätuppställningen framgår av Figur 5.



Figur 4 Foto av spetsen av partikelutsugssonden. De två yttre rören används för differenstryckmätning och det mellersta röret är själva gasutsuget.

Figure 4 Photo of the tip of the particle suction extraction probe. The two outer tubes are used for differential pressure measurement and the centre one is the suction extraction tube.

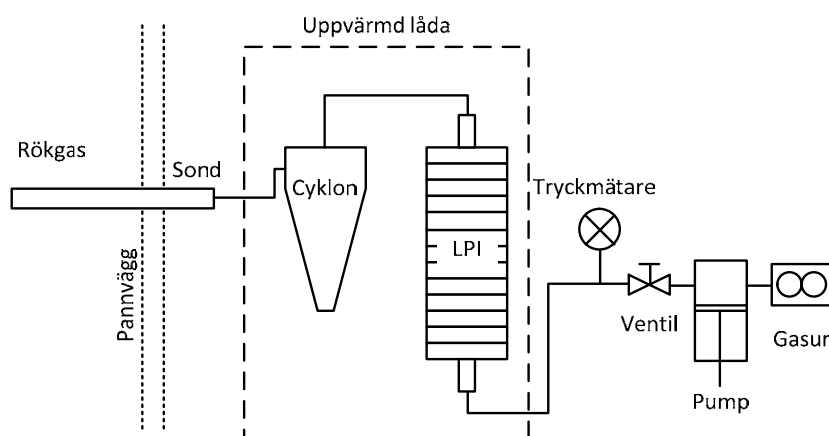


Figur 5 En något förenklad skiss över mätuppställning vid stoftprovtagning.

Figure 5 Somewhat simplified schematic of the set-up during particle extraction.

2.1.3 Impaktorprovtagning

En kaskadimpaktor benämnd Dekati lågtrycksimpaktor (LPI) användes för att fånga partiklar i storleksintervallet 30 nm upp till 10 μm . Samma sond som användes till att samla totalstoft användes för impaktormätningarna. Mätupställningen åskådliggörs i Figur 6. Efter sonden, men uppströms själva impaktorn, placerades en liten cyklon som avskiljer partiklar över 10 μm . Denna används för att undvika igensättningar av överstora partiklar i impaktorn. Provsonden samt mätsystemet är uppvärmt till 110°C.

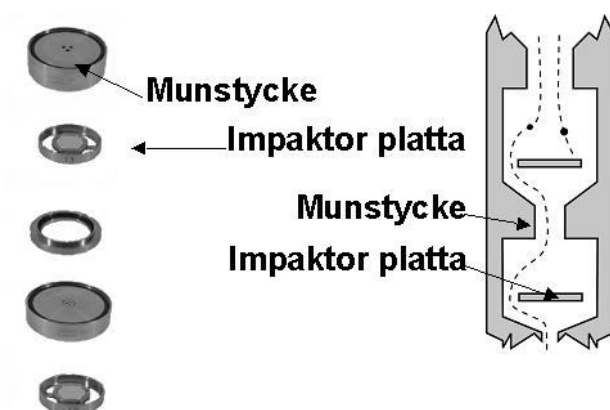


Figur 6 En något förenklad skiss över mätupställning vid provtagning med impaktor.

Figure 6 Somewhat simplified schematic of the set-up during impactor testing.

Eftersom en lågtrycksimpaktor arbetar vid lågt tryck kan finkorniga partiklar avskiljas. En lågtrycksimpaktor ger masstorleksfördelningen under en insamlingsperiod genom att impaktorstegen (se Figur 7) har preparerats med invägda folier före mätningen och sedan vägs folierna återigen efter mätningen. Instrumentets uppgift är alltså att dela upp partiklarna i olika storleksfraktioner. Varje impaktorsteg utgörs av ett storleksmässigt väldefinierat munstycke och en därpå följande impaktionsplatta. På det första impaktorsteg fastnar de största partiklarna och sedan avskiljs successivt allt finare partiklar genom att rökgashastigheten ökar för varje efterföljande steg. Rökgasens hastighet ökas genom att munstyckena blir allt mindre. Partiklar större än en viss storlek impakterar (fastnar) på plattan. Övrig rökgas, innehållande finare partiklar, böjer av och når nästa stegs munstycke och impaktionsplatta på vilken partiklar större än en viss storlek (mindre än den förra storleken) fastnar. Totalt innehåller lågtrycksimpaktorn 13 steg i serie.

Lågtrycksimpaktorer delar upp partiklarna efter *aerodynamisk diameter*. Partiklar har i realiteten olika form och densitet. En partikel av en godtycklig form och densitet har en aerodynamisk diameter som motsvarar diametern hos en sfär med densitet 1 g/cm³ som uppvisar samma sedimentationshastighet som den godtyckliga partikeln.



Figur 7 Schematisk funktion av ett impaktorsteg.

Figure 7 Schematic of the function of one impactor step.

2.2 ANALYTEKNIKER

2.2.1 SEM, svepelektronmikroskop

Svepelektronmikroskop (SEM) är ett vanligt hjälpmedel för avbildning av ytor upp till förstöringsgrader på ca 100 000 gånger under gynnsamma omständigheter. Den goda upplösningen i kombination med möjligheten att analysera provets sammansättning med hjälp av den röntgenstrålning provet emitterar under avbildningen ger ett instrument med mycket användbara egenskaper. Metoden har under lång tid använts för analys av beläggningar och ger snabb och lättöverskådlig information om ytstruktur och sammansättning.

I svepelektronmikroskopet låter man en elektronstråle svepa över provet. Då elektronstrålen träffar ytan kommer växelverkan med atomerna göra att det inom en liten päronformad volym (*aktiverad volym*) i provet kommer att bildas bakåtspridda elektroner, sekundärelektroner och elektromagnetisk strålning. Sekundärelektronerna emitteras från det yttersta skiktet (50-100Å) och utnyttjas för SEM-avbildning genom att man detekterar dessa och låter intensiteten i en mätpunkt motsvara en pixel på den bild som återges.

Vid bestrålning med elektroner kommer provet även att emittera högenergetisk röntgenstrålning från större djup (1-6µm). Denna strålning kallas den *karaktäristiska röntgenstrålningen* eftersom den har unika energinivåer för varje grundämne. Strålningen detekteras med energidispersiv röntgenspektroskopi (EDS) eller våglängdsdispersiv röntgenspektroskopi (WDS). Moderna EDS-detektorer kan under goda omständigheter detektera element ned till bor och ge kvantitativa resultat ned till syre. Noggrannheten vid analys av relativ sammansättning med SEM-EDS brukar anges till ±1 viktprocent. [5]

Förutom ytanalys med SEM-EDS kan en analys av elementfördelningen längs en linje "*linescan*" eller ytfördelat "*mapping*" utföras. Dessa tekniker kan t.ex. ge information om djupfördelningen av ämnen i beläggningar och korrosionsskikt i ett tvärsnitt.

2.2.2 ICP, induktivt kopplat plasma

ICP (Inductively Coupled Plasma, induktivt kopplat plasma) är en analysmetod för kvantitativ bestämning av en vätskelösningens innehåll. Metoden bygger på att ett plasma skapas av en flödande argongas, vilken hettas upp genom induktion ifrån en elektromagnetisk spole. Plasmats mycket höga temperatur, typiskt 10 000 K. Vätskan som skall analyseras finfördelas till en dimma som blandas med ett separat mindre flöde av argongas, vilket injekteras i plasmats. Detta leder till att vätskan och i den förekommande atomer joniseras. Dessa joner kan sedan analyseras med emissionsspektroskopi eller masspektroskopi för att bestämma halterna av respektive grundämne i vätskan.

I denna studie användes masspektroskopi, dvs ICP-MS. Typen av masspektroskopimetod var "sector field" (dvs. ICP-SFMS), vilken är noggrannare än den tidigare mer vanliga metoden "quadrupole" (dvs. ICP-QMS).

Då metoden bygger på analys av en vätskelösning krävs att fasta substanser som skall analyseras först måste lösas upp. Detta görs vanligen i en syra bestående av $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

2.2.3 XRF, röntgenfluorescens

XRF (X-Ray Fluorescence, röntgenfluorescens) är en analysmetod för att bestämma vilka grundämnen ett föremål består av. Kortfattat bestrålas en yta med röntgenstrålar, vilket resulterar i att de olika atomerna som träffas av strålningen skickar ut röntgenstrålning med energinivåer/våglängder som är karaktäristiska för just det atomslaget, bly har en annan energi/våglängdsprofil än zink, tex.

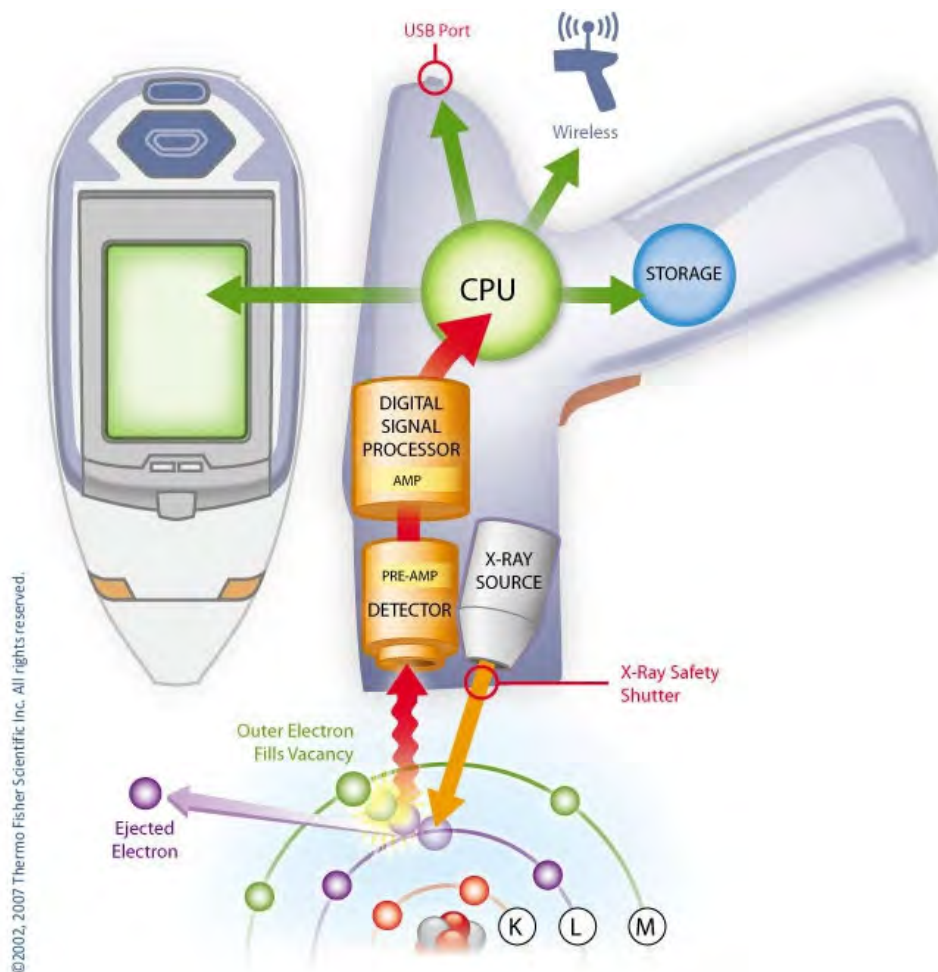
- Metoden kan användas för kvalitativ och kvantitativ analys.
- Metoden är icke-destruktiv och påverkar inte det analyserade objektet.
- Element från magnesium till uran kan analyseras.
- Med en handhållen XRF fås resultaten inom några sekunder.

XRF-analys kan delas upp i två olika metoder, våglängdsdispersiv (WDXRF – Wave Dispersive X-Ray Fluorescence) och energidispersiv (EDXRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence). Med EDXRF kan de olika analyserade elementen detekteras simultant, vilket betyder att denna metod är snabbare än WDXRF, där elementen detekteras i följd. Denna teknik har dock färre interferenser än EDXRF, eftersom upplösningen är bättre för de flesta linjer. Ju större atomnummer elementen har desto mindre blir dock denna skillnad mellan teknikerna. Bärbara XRF-instrument använder sig av EDXRF-tekniken [7]. Utrustningen och tekniken visualiseras i Figur 8 och Figur 9.



Figur 8 Handhållet XRF-instrument [8]

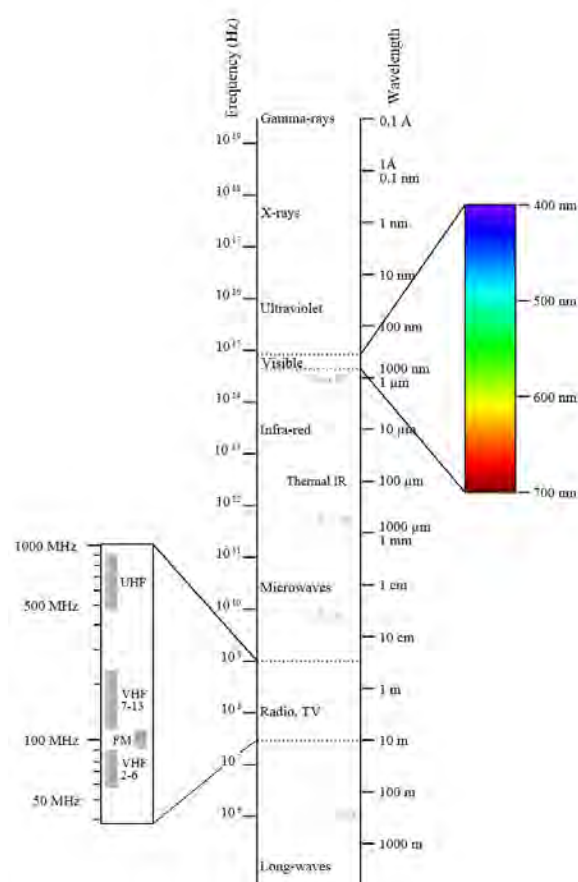
Figure 8 Handheld XRF analyser [8]



Figur 9 Handhållet XRF-instrument [9]

Figure 9 Handheld XRF analyser [9]

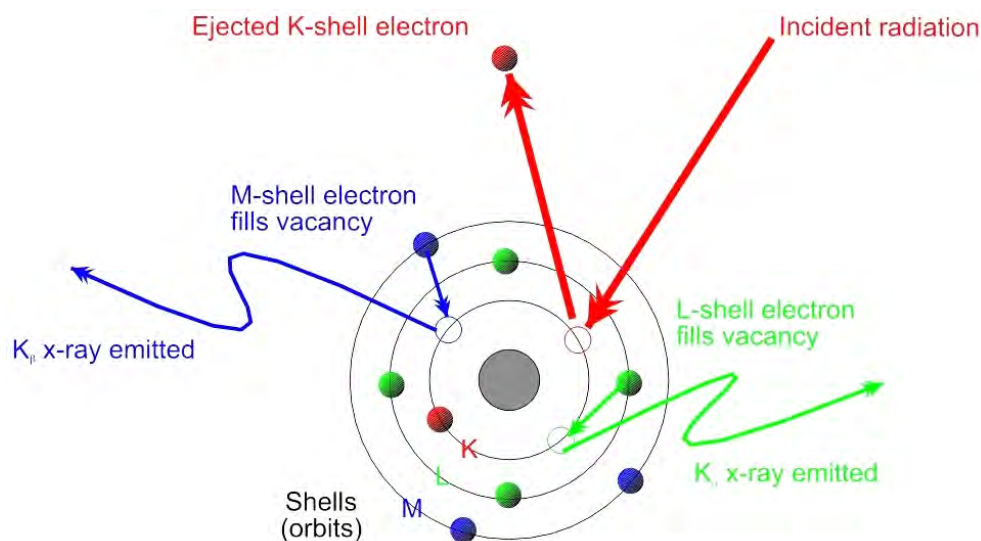
Röntgenstrålning är en typ av fotonstrålning, eller joniserande elektromagnetisk strålning, med kort våglängd (cirka 0,01-10 nm) och höga fotonenergier (100 eV - 100keV). Våglängdsområdet ligger mellan UV-strålning och gammastrålning. (Figur 10)



Figur 10 Det elektromagnetiska spektrumet [10]

Figure 10 The electromagnetic spectrum [10]

När en atom träffas av röntgenfotoner kommer en elektron i det inre skalet att emitteras och lämna atomen i ett exciterat tillstånd. Då kommer en elektron från ett yttre elektronskal att fylla upp tomrummet i det inre skalet (figur 1). Minskningen i energi för elektronen, när den går från det yttre skalet till det inre skalet, avges genom en röntgenfoton, vars våglängd är karaktäristisk för grundämnet som den kom ifrån. Beroende på vilket elektronskal som är inblandat i processen benämns strålningen som K, L eller M (Figur 11).



Figur 11 Röntgenfluorescens [11]

Figure 11 X-ray fluorescence [11]

Det använda XRF-instrumentet är inte kalibrerat för den typ av prover som föreligger i detta projekt. Vid fältanalyserna användes kalibreringsprogrammet "Mining", vilket är det mest lämpliga av de tillgängliga kalibreringsprogrammen, för denna typ av prover.

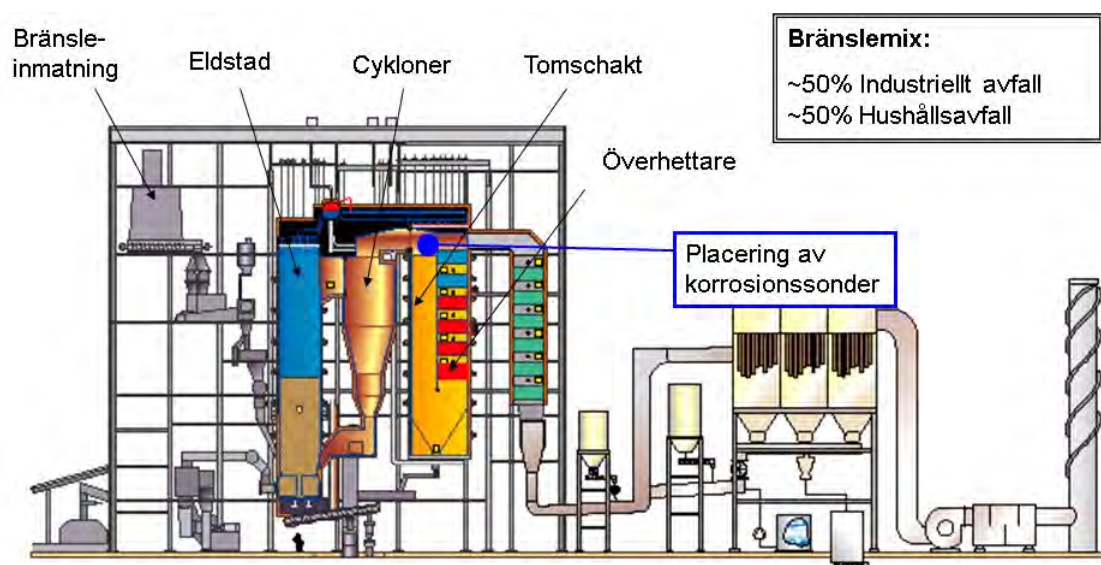
SP har tidigare genomfört en undersökning av analysmetodens tillförlitlighet vid analys av bl.a. askor. [7]. Det visade sig att svavel överskattas kraftigt med metoden och även bly överskattas något medan kalium underskattas något. Inhomogena prover kan leda till stora variationer i analysresultat, medan metoden i sig inte leder till alltför stora variationer. Detta betyder att det inte är lämpligt att använda de absoluta värdena som erhålls, åtminstone inte för svavel, men att man däremot kan jämföra analysresultat från samma instrument med varandra, tex för att bedöma vilka effekter en driftändring har med avseende på sammansättning av beläggningar.

Det instrument som har använts i detta projekt är Niton XL3t 950MHK från Thermo Scientific.

3 Utförda fältprov

3.1 PROVKAMPANJ VID HÄNDELÖ P14

Den avfallseldade pannan P14 på Händelöverket är av typen cirkulerande fluidiserande bädd (CFB) och har en termisk kapacitet på 75 MW, se Figur 12. Pannan är utformad för en hög grad av bränsleflexibilitet och den förbränner ca 200 000 ton avfall per år. Vanligtvis eldas en blandning av hushållsavfall (30-50%) och industriavfall (50-70%). Pannan tillverkades av Kvaerner Power (numera Valmet) och har idag ångdata på 450°C/65 bar.



Figur 12 Skiss över Händelöverket P14. Mätposition markerad med blå cirkel. [12]

Figure 12 Schematic of Händelö P14. Measurement position marked by blue circle. [12]

Mätpositionen som användes vid Händelö P14 är placerad efter cyklon men uppströms det vertikala tomdrag som följs av överhettare, ungefärligt markerat med blå cirkel i Figur 12. Rök Gastemperaturen varierade under provtagningarna mellan 800 och 900°C (uppmätt med ett bärtermoelement typ K). Flödet kom horisontellt något snett underifrån.

Vid avlagringsprovtagningen var avståndet från pannans innervägg till närmsta sondring (3B i Figur 2) 40 cm. Insticksdjupet begränsades av att det inte gick att kyla till önskade materialtemperaturer om sonden stacks in längre. Beläggningssringarna placerades på sonden med skåran (se Figur 3) riktad uppåt i pannan. När ringarna avlägsnades från sonden lades de i burkar med den kant uppåt som varit vänd mot sondens framkant, för att bevara informationen om deras orientering till efterföljande analyser.

Tyvärr så flagnade beläggningarna extremt mycket under nedkylningen direkt efter att sonden tagits ut från pannan. Redan innan ringarna hade kylts ned till hundra grader Celsius så hade sprickor bildats, därefter formades flagor som satt så löst att de spontant föll av från både ringar och sond. Denna process gick snabbt, och skedde vid

så höga temperaturer att det inte kan ha orsakats av fuktabsorption. Beläggningarna var spröda och löst sittande. Detta i kombination med olika värmeutvidgningskoefficienter för beläggning och underliggande stål medförde att beläggningarna skalade av från ringarna. En del löst sittande flagor föll även av från ringarna under arbetet med att så försiktigt som möjligt avlägsna dem från sonden. En del av flagorna insamlades i burkar, men tyvärr gick betydande mängder av beläggningarna till spillo. Tillräckliga mängder fanns lyckligtvis kvar på ringarna för att möjliggöra analys med de olika metoder som beskrivs i rapporten. Detta var möjligt genom att kvarsittande beläggning senare i laboratoriet försiktigt kunde avlägsnas som flagor från de avsedda analyspositionerna på ringarna. Det kan vara värt att nämna att om en handhållen XRF funnits tillgänglig vid provtagningen, så hade en sådan mätning kunnat göras innan beläggningarna föll av. Detta var dock utanför ändamålet med den här provtagningen, då den avsåg att insamla beläggningar på samma sätt för flera analysmetoder, vilket endast kunde ske på beskrivet sätt.

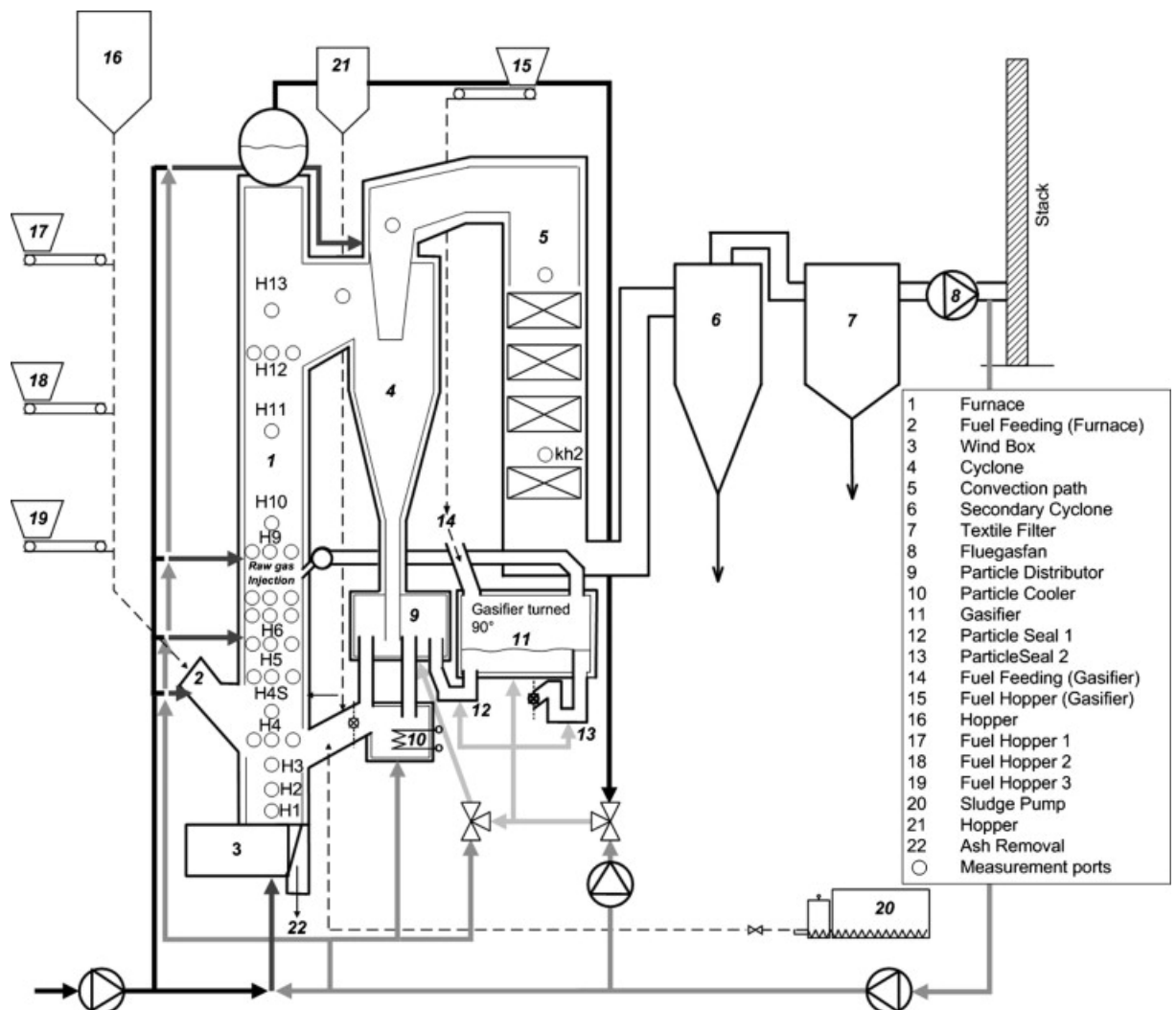
Eftersom mycket av beläggningarna föll av efter den inledande tretimmars-exponeringen så provades att minska exponeringstiden till 2 timmar. Dock föll återigen mycket beläggningar av. Dagen efter gjordes ytterligare en exponering under endast 30 minuter. Det resulterade i mindre förluster genom beläggningsflagning. Tyvärr visade det sig efteråt att pannan gått ned i last under denna sista provtagning.

Under tiden för beläggningsprovtagningen genomfördes provtagningar med lågtrycksimpaktor (LPI). Den lokala gashastigheten uppskattades med ett pitot-rör instuckt 20 cm från pannans innervägg, vilket visade c:a 15-18 m/s. Stora fluktuationer gjorde det svårt att fastställa gashastigheten noggrannare än så. Gasutsugsflödet justerades för en gasflödes hastighet på 19-20 m/s i sondspetsen vid 900°C. Två impaktormätningar utfördes, där den största skillnaden mellan de två mätningarna är att sonden skjutits in olika långt. Under första mätningen var sondspetsen ca 15-20 cm från pannans innervägg, medan den skjutits in till 30-40 cm innan den andra mätningen. Två totalstoffprov insamlades också i tubfilter, ett från vardera av de två positioner som använts för impaktorn.

Pannan gick med stabil hög last under de försök som redovisas. Eftersom fokus i detta arbete är på att jämföra provtagnings- och analysmetoder och inte på att karaktärisera aktuellt drifttillstånd, så utelämnas vidare driftsparametrar.

3.2 PROVKAMPANJ VID CHALMERSPANNAN

Chalmers 12 MWt CFB-panna eldades under försöken med flisat skogsbränsle. Pannan producerar hetvatten för fjärrvärmedistribution, men saknar överhettare för elproduktion. Pannans komponenter illustreras i Figur 13: Eldstaden (1) har en tvärsnittsytta på 2,25 m² och en höjd på 13,6 meter. Bränslet matas in ovanför bottenbädden via ett bränslestup (2) och medryckt bäddmaterial avskiljs från rökgasen i en cyklon (4). De avskilda partilarna återförs till eldstaden via ett partikellås (9) som blivit utrustat med en indirekt förgasare (11) och en partikelkylare (10). Rökgasen som lämnar cyklonen leds ned genom ett konvektionsstråk (5) vilket är försett med värmeöverförande tubpaket. Därefter renas rökgasen med en sekundärcyklon (6) och ett textilfilter (7). Ungefär en fjärdedel av totala bränsleflödet kan matas in till förgasaren, resten går direkt in till pannan. Att en del av bränslet matades in i förgasaren istället för pannan borde inte påverkat partikelsammansättningen ut från pannan eftersom både koks och brännbara gaser från förgasaren bränns upp i pannan.



Figur 13 Skiss över panna/förgasare vid Chalmers [13]

Figure 13 Schematic of the boiler/gasifier at Chalmers [13]

Den mätposition som utnyttjades vid Chalmers är placerad efter cyklonen, uppströms de värmeväxlande tubpaketen i konvektionsstråket, och är markerat med nummer 5 i Figur 13. Ett foto från mätpositionen visas i Figur 14. Rökgastemperaturen var ca 800°C under provtagningen. Rökgasflödet var nedåtriktat.

Beläggingsringarna placerades på sonden med slitsen riktad nedåt vid dessa mätningar. Avstånd från pannans innervägg till närmsta sondring var 30 cm. När ringarna avlägsnades från sonden lades de i burkarna med den kant uppåt som varit vänd mot sondens framkant.



Figur 14 Foto från mätposition vid Chalmers under provtagning av både beläggningar och partiklar. Impaktorn är här innesluten i en uppvärmd metallåda för att säkerställa en jämn temperatur.

Figure 14 Photo from the measurement position at Chalmers during testing of both deposits and particles. The impactor is placed in a heated metal container to ensure even temperature.

Vid Chalmers erhöjls avsevärt mindre mängd beläggningar än vid Händelö. Inte heller flagnade de på samma sätt. För att jämföras med proverna från Händelös P14 användes exponeringsperioderna 3 h och 0,5 h för de två exponeringsprover som togs.

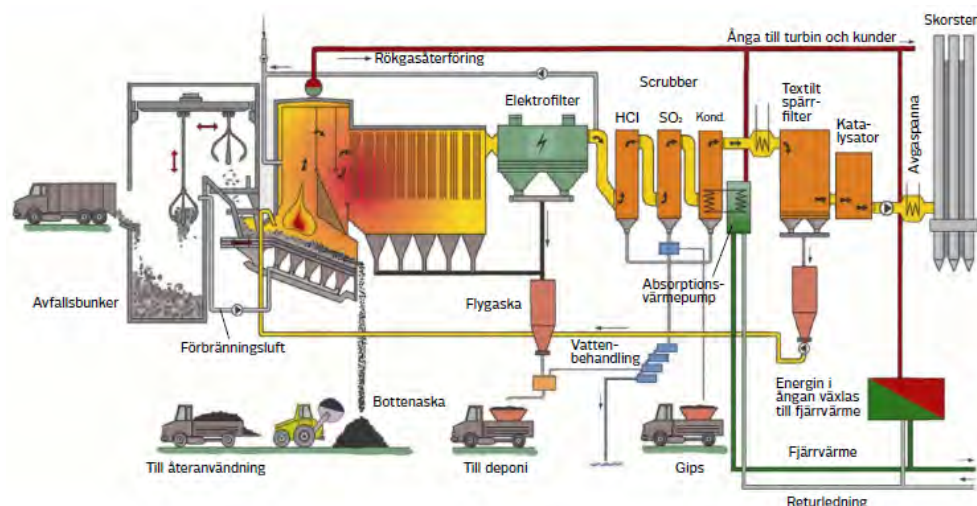
Provtagningar med LPI och beläggningssond skedde samtidigt. Utöver LPI-provtagningarna användes samma sond för att samla totalstof i tubfilter. Isokinetiskt utsug anpassades efter den lokala gashastigheten vid sondspetsen, uppskattningsvis 16 m/s vid 800 °C.

3.3 PROVKAMPANJ VID UPPSALA AFA BLOCK 5

SLF (Shredder Light Fraction) även kallat "fluff" är ett avfall som kommer från metallskrot (till stor del bilar) och består av de delar som inte kan återvinnas. Ett högt energivärde samt bra betalt för att ta emot avfallet gör SLF till ett mycket attraktivt bränsle ekonomiskt sett. Bränslet har sedan några år använts av Vattenfall Värme Uppsala i bränslemixen i Avfallsförbränningsanläggningen (AFA) Block 5, se Figur 15 och Tabell 1. Andelen som blandas in i det ordinarie bränslet har efterhand ökat. Erfarenheter från andra visar dock att eldning av SLF kan leda till stora problem med korrosion och igensättningar. Man är därför oroliga för att bränslet skall ge ökad korrosion och avlagringsbildning i pannan.

Avlagringsmätningar har utförts i två positioner i pannan med olika inblandningsgrad av SLF i bränslet för att få en indikation om riskerna för korrosion och beläggningsbildning.

I samband med denna undersökning gjordes också analyser med olika tekniker på proverna för att ge information till denna rapport.



Figur 15 Översiktlig skiss av AFA Block 5 i Uppsala [14]

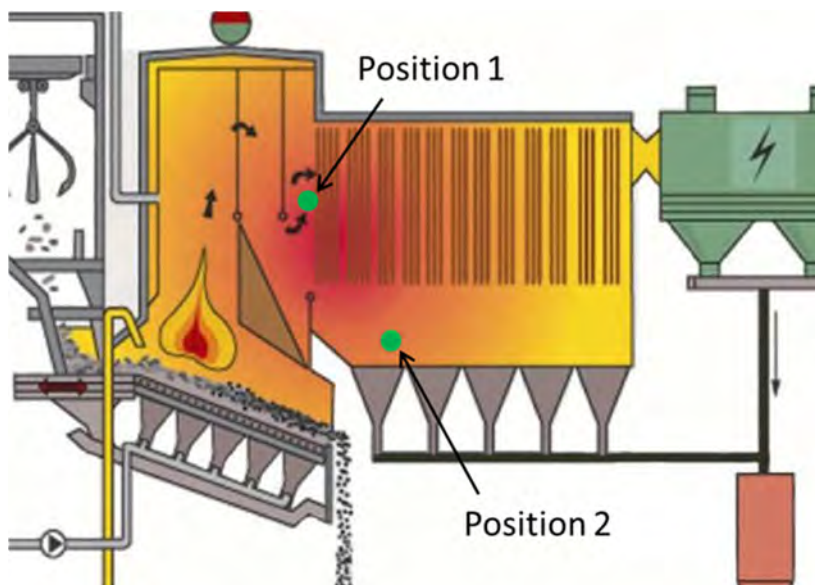
Figure 15 Schematic drawing of AFA Block 5 in Uppsala [14]

Tabell 1 Tekniska data för AFA Block 5 i Uppsala [14]

Table 1 Technical data for AFA Block 5 in Uppsala [14]

Förbränningskapacitet (ton avfall/timme, vid 12 MJ/kg avfall)	22
Bunkervolym (ton)	5 500
Levererad effekt (MW)	69
Panntyp	Vattenkyld roster
Ångdata	20 bar, 212°C
Leverantör	von Roll Inova
Idrifttagen	2005
Kväveoxidrening	Katalysator med ammoniak
Rökgasåterföring	Ja
Stoftrening	Elfilter
Rökgaskondensering (MW)	11 spillvärme
Absorptionskylmaskiner, ångdrivna (MW)	28 fjärrvärme, 11 fjärrkyla
Våt rökgasrening	HCl-skrubber, SO ₂ -skrubber
Vattenbehandlingskapacitet (m ³ /timme)	15
Torr rökgasrening	Slangfilter med aktivt kol

Avlagringsmätningar genomfördes under tre olika driftfall. En referensmätning med normal bränslemix samt två mätningar med SLF-inblandning, 12 resp. 24 vikt %. Eldningseffekten hölls konstant på 100 % under alla prov. Standardbränslemixen bestod av ungefär 50 % industriavfall och 50 % hushållsavfall. För avlagringsmätning används sonder som kan bestyckas med 1- 3 provringar som kan temperaturstyras individuellt. Två sonder användes samtidigt i två olika positioner. Den första (pos 1) i drag 3 vid ca 700°C rökgastemperatur och den andra (pos 2) efter evaporator 1 vid ca 500°C rökgastemperatur, se Figur 16. Materialtemperatur i de analyserade proverna var 260°C. Tiden för varje mätning var 3 timmar.



Figur 16 Positioner för de två avlagringssonderna

Figure 16 Positions of the two deposit probes

Efter mätkampanjen analyserades proverna med handhållen XRF och SEM-EDX. Vid XRF-analysen användes de två programmen "Mining" och "Plastics". XRF-analys utfördes både i fält, direkt efter att sonden tagits ut (och fått svalna lite), och på labb efter demontering.

4 Resultatredovisning

4.1 HÄNDELÖ P14

4.1.1 Avlagringsprov analyserade med SEM, ICP och XRF

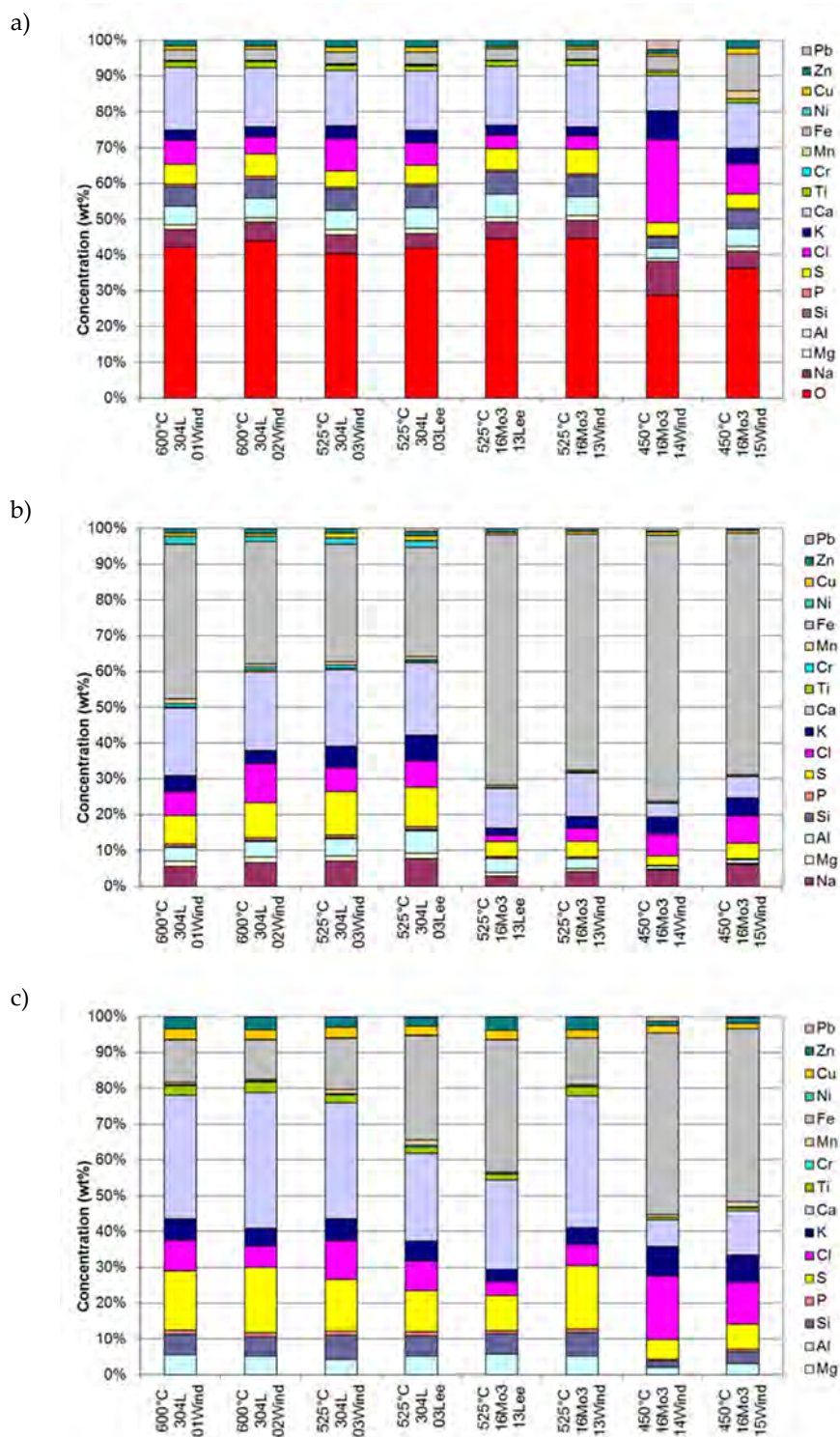
Ringar med avlagringsprov från avfallseldade Händelö P14 har analyserats med metoderna SEM, ICP och XRF, se Figur 17. Grafen ges även som tabell i Bilaga 1. När sonden med ringarna togs ut ur anläggningen så flagnade avlagringarna kraftigt. Detta gjorde att analys av avlagringarna sittande på sonden inte var lämpligt, då ringarna behövde delas i lämpliga sektioner för att möjliggöra analyserna och de löst sittande avlagringar skulle förlorats vid kapningen. Då analys inte kunde ske med avlagringar sittande på ringarna plockades istället kvarsittande flagor ifrån respektive analysställen (vindsida och läsida) och analyserades separat. Vid analys med SEM och XRF tillsågs att analysen gjordes på den sida som vätte utåt från ringen när avlagringen satt på den. Detta för att i möjligaste mån eftersträva samma analysförhållanden som om de suttit kvar. För ICP saknar riktningen betydelse, då hela avlagringen löses upp i syra.

Analyserna i Figur 17 är tydligt olika. En viktig anledning till detta är att instrumenten inte har samma möjlighet att analysera lätta grundämnen. ICP och handhållen XRF kan inte analysera O, och handhållen XRF inte heller Na. Det aktuella XRF instrumentet kan i teorin analysera Mg, men i hela denna studie uppnåddes aldrig halter överstigande detekterbarhetsgränsen.

Att jämföra analysvärden i procent, utan att ta hänsyn till förekomsten av ej analyserbara grundämnen är inte relevant. XRF instrumentet beräknar visserligen en fiktiv balans av ej rapporterade grundämnen, men noggrannheten i det värdet är lågt och då blir osäkerheten i övriga ämnen av motsvarande storlek. För att uppnå jämförbarhet mellan analysmetoderna exkluderades ej analyserbara grundämnen (inklusive Mg) och för XRF balans-värdet. Detta gjordes i en efterbehandling av mätdata i ett kalkylprogram (Excel). För SEM finns vanligen en funktion för exkludering i analysprogrammen, men skulle i detta fall ha lett till felaktiga resultat om den nyttjats. Detta då analysprogrammet skulle tolka det som att de exkluderade grundämnena absolut inte kan finnas i proverna och det skulle ändra beräkningsalgoritmerna för övriga grundämnen på ett felaktigt sätt. Efterbehandlingen var i princip en enkel normalisering av de inkluderade grundämnena, så att summan av de inkluderade grundämnena blev 100%.

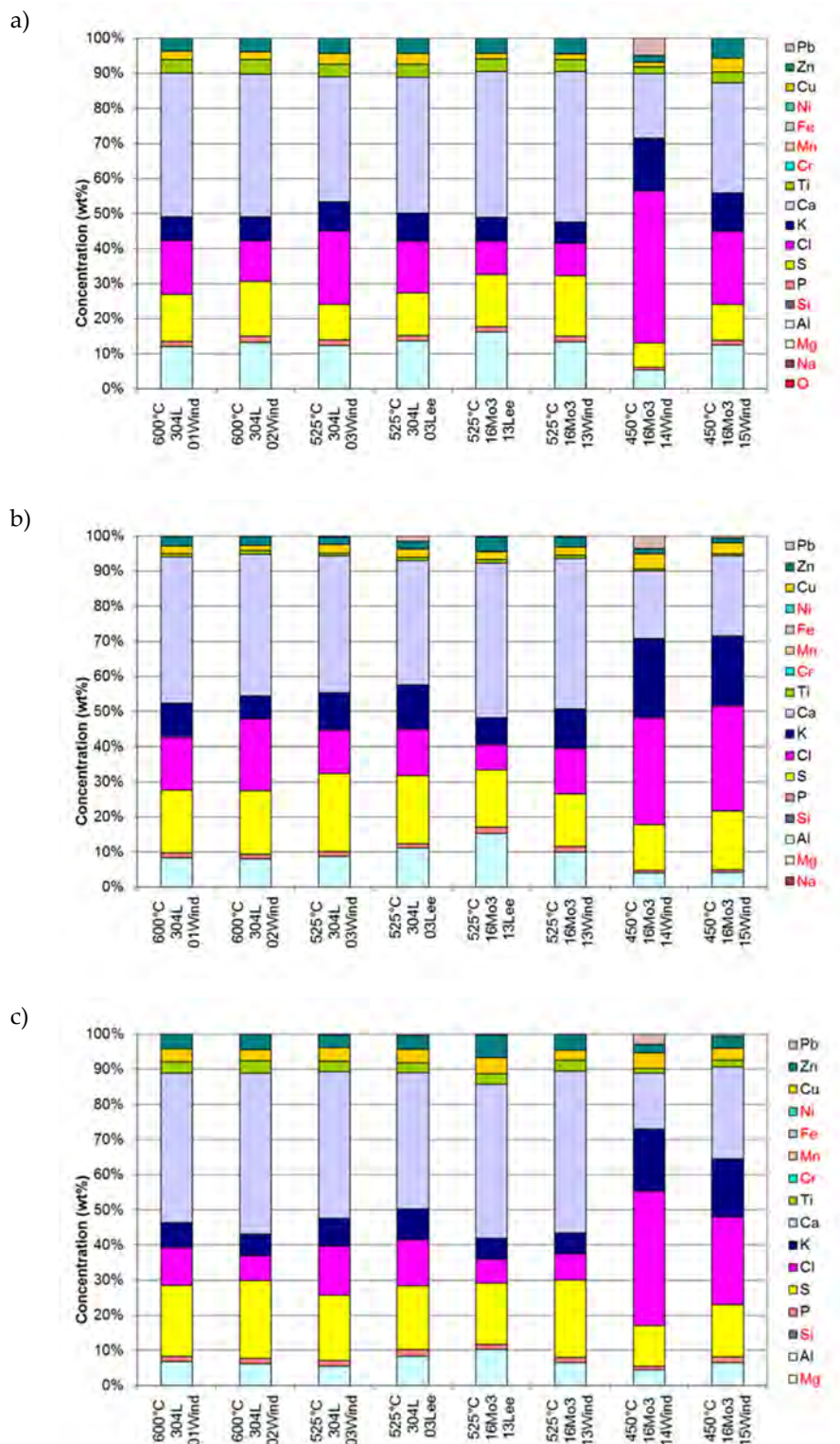
Denna efterbehandling gjorde dataseten jämförbara med varandra, men gav likväl inte genomgående jämförbara resultat i studien. Ett stort antal olika ansatser gjordes för att finna en metod som gav jämförbara resultat. En betydlig förbättring uppnåddes om legeringselementen Fe, Cr, Ni och Mn i ringarna också exkluderades. Dessa ämnen är inte viktiga beståndsdelar i flygaska och ursprunget till dem i avlagringarna kan till stor del antas vara ifrån korrosion av ringarna. En ytterligare ansats krävdes för att uppnå jämförbarhet och det vara att även grundämnet Si behövde exkluderas. I Figur 17 ses att ICP kraftigt underskattar och i princip exkluderar förekomsten av Si. Orsaken till detta har ej kunnat fastställas. Normalt tillskrivs Si inte några aktiva egenskaper ur korrosionshänseende i avlagringar, annat än som utspädning. Behovet av att exkludera Si är likväl en viss begränsning.

Figur 18 visar resultaten efter exkludering och normalisering enligt ovan, vilket var den efterbehandling som i studien sammantaget gav bäst resultat vid konsekvent användning. Exkluderade grundämnen är markerade med röd överstruken text.



Figur 17 Analys av avlagringsprov från Händelö P14 med a) SEM, b) ICP och c) XRF.

Figure 17 Analysis of deposit samples from Händelö P14 by a) SEM, b) ICP and c) XRF.



Figur 18 Normaliserad delmängd av analysresultat med a) SEM, b) ICP och c) XRF ifrån avlagringsprov från Händelö P14.

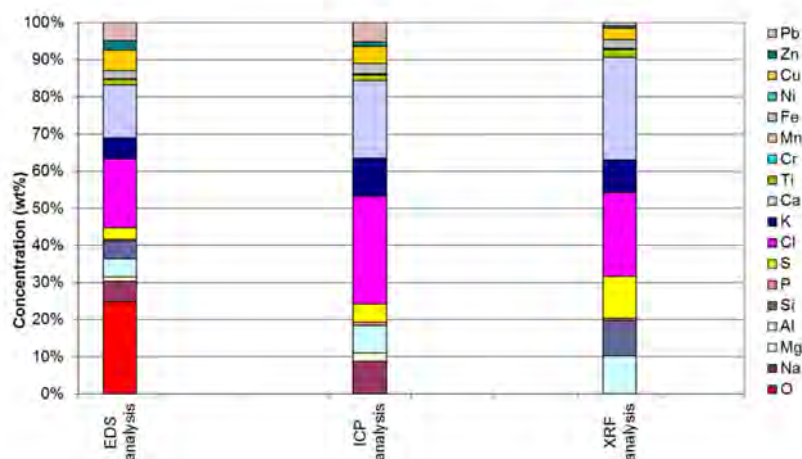
Figure 18 Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from deposit samples from Händelö P14.

4.1.2 Totalstoftsprov analyserade med SEM, ICP och XRF

Totalstoftsprovtagning gjordes genom utsug av partiklar i rökgasen genom ett filter av kiseldioxid med hög renhet. Partiklarna analyserades sedan med SEM, ICP och XRF, se Figur 19.

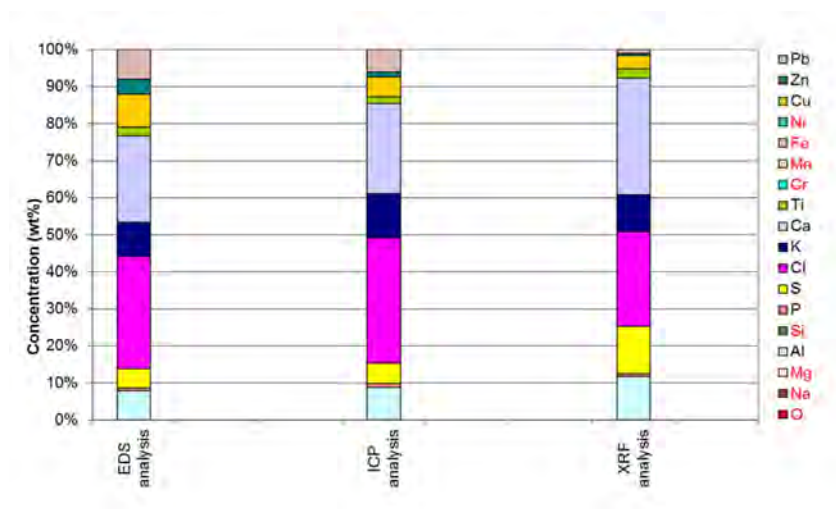
Att filtret är gjort av Si inverkar olika för de tre analysmetoderna. Vid SEM-analysen gjordes provberedningen så att partiklarna som fastnat på filtrets yta drogs bort med hjälp av en speciell tejp avsedd för SEM-analyser. En mindre mängd fibrer från filtret medföljde och kan ha gett ett begränsat bidrag till analyserad halt. Vid ICP-analys löstes så stor mängd Si upp i syran att det ej gick att få acceptabla värden på övriga grundämnen utan att exkludera Si vid utvärderingen, varför halten Si är noll för ICP i Figur 19. Med XRF analyserades partiklarna sittande på filtret och därmed inkluderades även själva filtret delvis i det analyserade provet då röntgenstrålningen sannolikt trängde genom lagret av partiklar ner i det underliggande filtret. För att få acceptabelt jämförbara analysresultat måste därmed Si exkluderas och även ej analyserbara element på samma sätt som tidigare.

Förekomst av legeringselement ifrån provringar är inte relevant i detta fall, men Fe, Cr, Ni och Mn exkluderas likväl i avsikt att vara konsekvent i efterbehandlingen av analysdata. Resultaten efter efterbehandling ges i Figur 20.



Figur 19 Analys av kiseldioxidfilter med totalstoftsprov från Händelö P14.

Figure 19 Analysis of silica filters with total particle samples from Händelö P14.



Figur 20 Normaliserad delmängd av analysresultat ifrån kiseldioxidfilter med totalstoftprov från Händelö P14.

Figure 20 Normalised subset of analysis results from silica filters with total particle samples from Händelö P14.

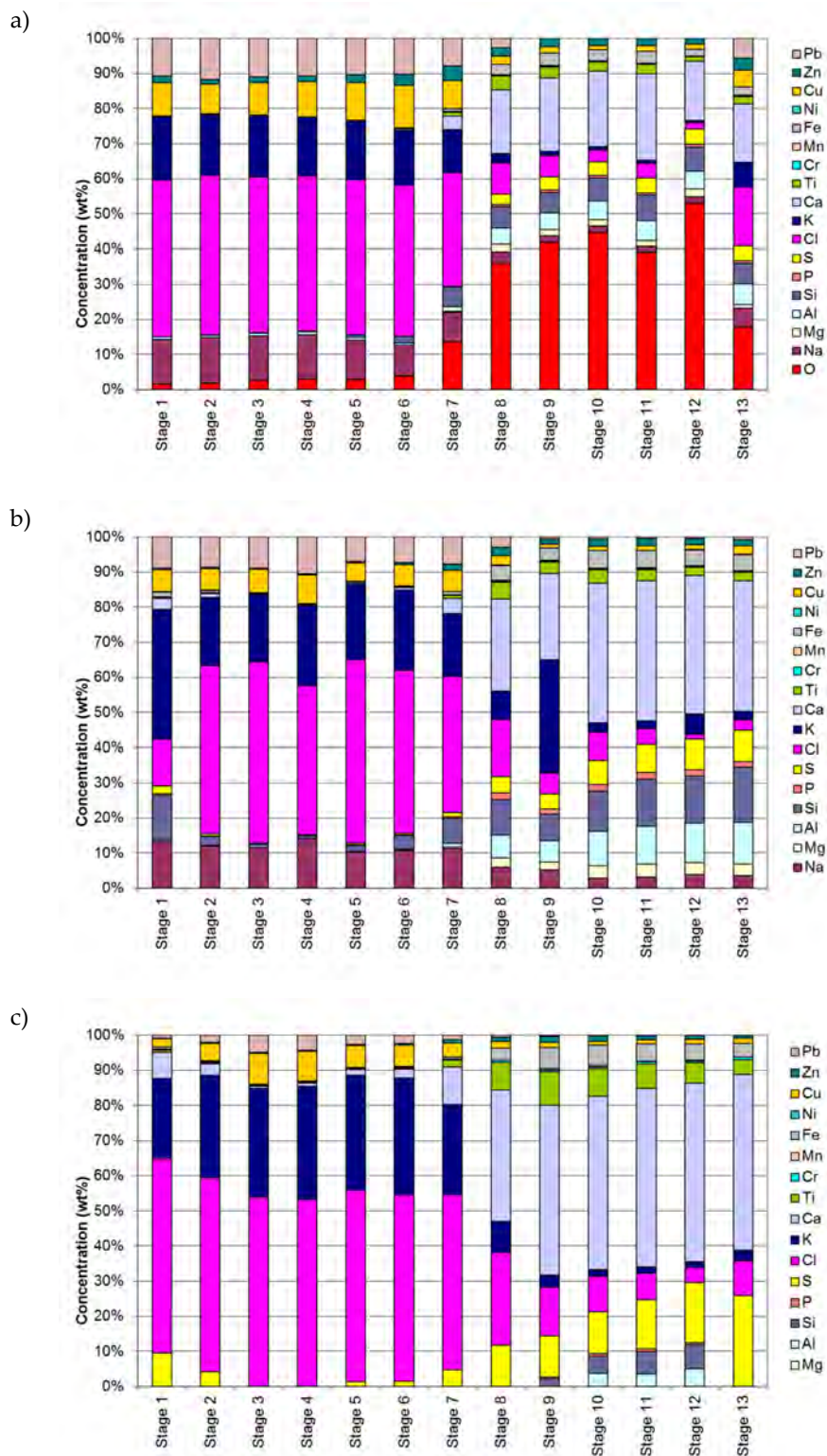
4.1.3 Impaktorprov analyserade med SEM, ICP och XRF

Vid impaktorprovtagning sögs partiklar ut och storleksseparerades i 13 olika impaktorsteg. För varje steg, så fastnade de separerade partiklarna på en polymerfilm. Partiklarna analyserades sedan med SEM, ICP och XRF, se Figur 21.

Då polymerfilmen är elektriskt oledande kan SEM-analys inte göras på den direkt. Den gjordes därför ledande genom att med en sputtringsteknik beläggas med ett mycket tunt, 8 nm, skikt av Au. Skiktet är så tunt att det har försumbar inverkan på analyserna. Därtill förväntas Au ej ingå i de insamlade partiklarna, så vid eventuellt förekommande Au signal subtraherades bidraget ifrån den, vilket är ett standardförfarande.

Förekomst av legeringselement ifrån provringar är inte relevant i detta fall heller, men Fe, Cr, Ni och Mn exkluderas likväl i avsikt att vara konsekvent i efterbehandlingen av analysdata. Resultaten efter efterbehandling ges i Figur 22.

Polymerfilmerna för varje impaktorsteg vägdes före och efter provtagning. Detta möjliggjorde beräkning av viktsfördelningen mellan impaktorstegen. Resultaten ges i Figur 23.

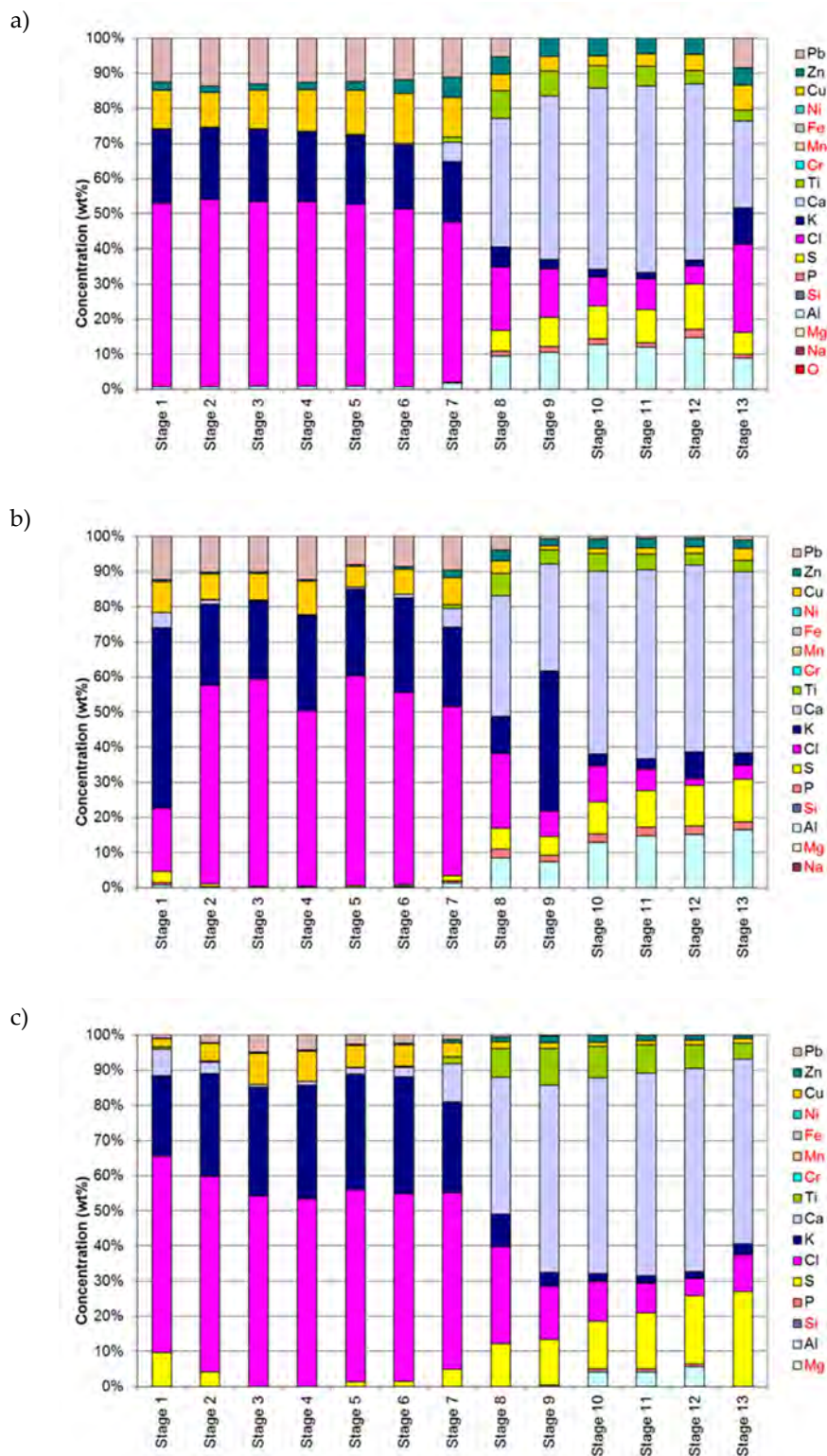


Figur 21

Analys av impaktorprov från Händelö P14 med a) SEM, b) ICP och c) XRF.

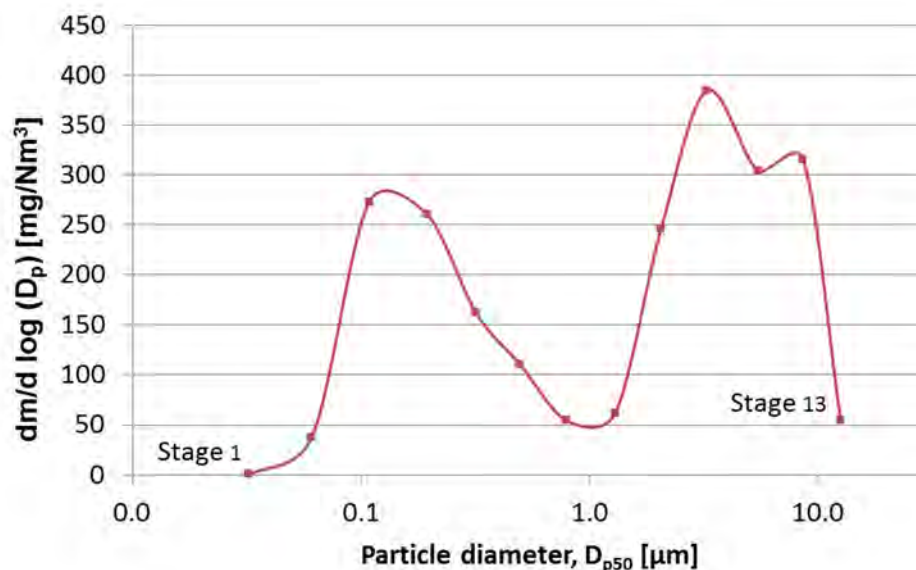
Figure 21

Analysis of impactor samples from Händelö P14 by a) SEM, b) ICP and c) XRF.



Figur 22 Normaliserad delmängd av analysresultat med a) SEM, b) ICP och c) XRF ifrån impaktorprov från Händelö P14.

Figure 22 Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from impactor samples from Händelö P14.



Figur 23 Viktsfördelning mellan stegen vid impaktorförsök vid Händelö P14.

Figure 23 Weight distribution of the stages during impactor testing at Händelö P14.

4.2 CHALMERSPANNAN

4.2.1 Avlagringsprov analyserade med SEM, ICP och XRF

Ringar med avlagringsprov från den bioeldade Chalmersspannan har analyserats med metoderna SEM, ICP och XRF, se Figur 24. Dessa prov fick avsevärt mindre mängd avlagring än proverna ifrån avfallseldade Händelö P14. I detta fall flagnade inte avlagringen ifrån ringarna i nämnvärd utsträckning. För att kunna göra analyserna på önskade ställen (vindsida och läsida) behövde ringarna kapas i segment. Viktigt att notera är att kapningen gjordes torrt, då vattenbaserad skärvätska skulle ha löst upp vattenlösliga föreningar i avlagringarna.

Vid SEM-analys av avlagringar som sitter fast på ringar erhålls signal ifrån legeringsämnen Fe, Cr, Ni och Mn inte enbart om dessa bildat korrosionsprodukter som blandat sig med avlagringen. Signal erhålls också ifrån metallen under avlagringen om inte denna är exceptionellt tjock. Styrkan på signalen är beroende avlagringens tjocklek så att tjockare avlagringar dämpar signalen ifrån underliggande metall mer. För detta fall är det generellt motiverat att exkludera Fe, Cr, Ni och Mn och normalisera resultatet, då analyserna ger väldigt osäkra värden på dessa halter i avlagringen.

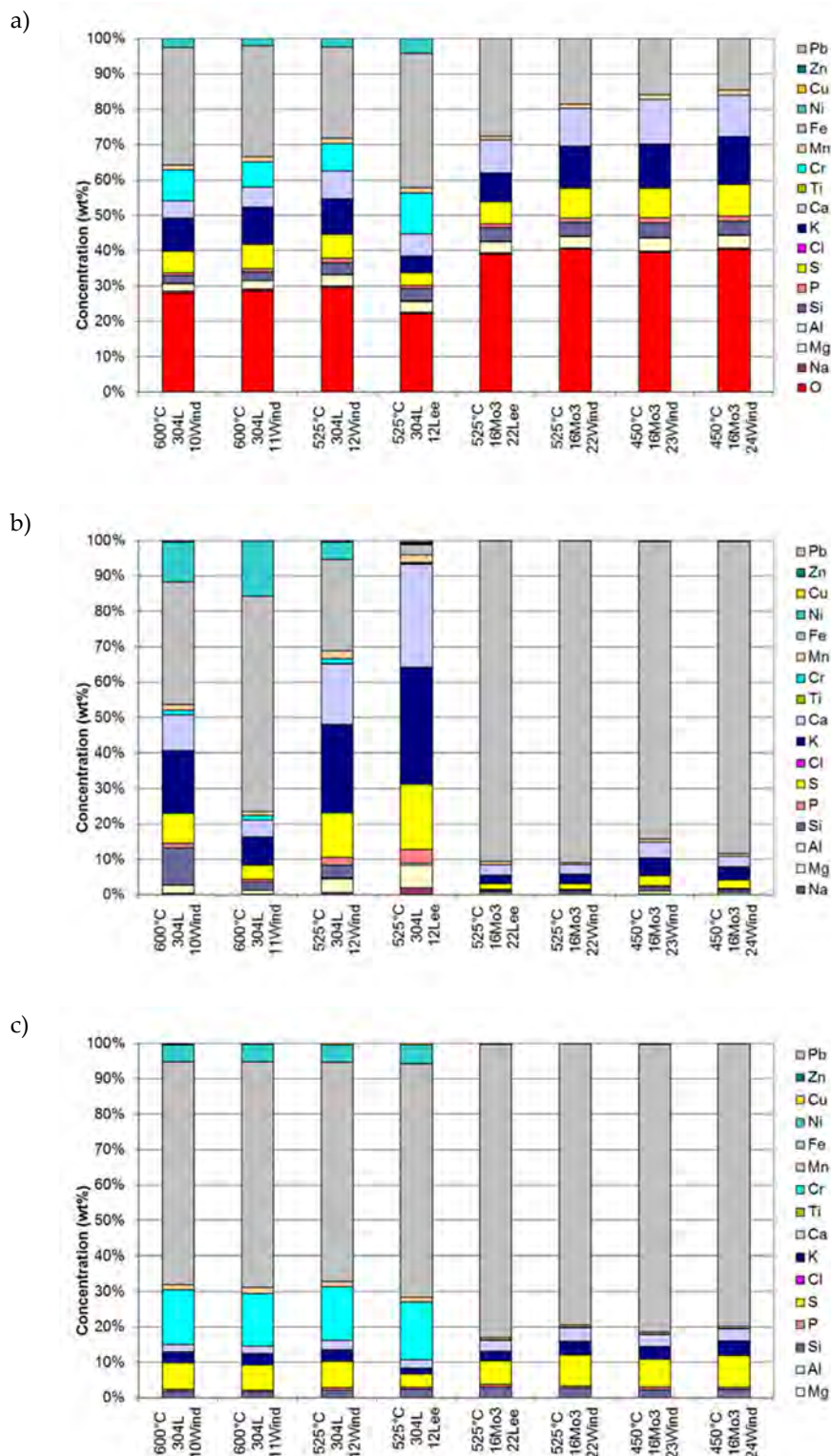
I Figur 25 ges resultaten efter avlagringsprov i Chalmersspannan efter exkludering av utvalda grundämnen och normalisering på samma sätt som tidigare presenterat för Händelö P14.

Halterna av Cl är generellt mycket låga och för ICP underskreds detektionsgränsen. I avsikt att verifiera att Cl-halten verkligen var låg gjordes en extra utvärdering av två prov benämnda 11Lee och 24Lee, vilka var läsidor av 304L och 16Mo3 exponerade vid 600 °C respektive 450 °C. Vid analysen av dessa prov kompletterades ordinarie utvärdering (med SEM, ICP och XRF) med lakning i högre vatten följt av

jonkromatografi för klorid (Cl-joner). Jonkromatografi är en speciellt känslig metod för bestämning av kloridhalt. Dessa prov visade på resultat motsvarande de tidigare, men kunde också fastslå att halten Cl efter subtraktion av exkluderade grundämnen och normalisering var liten, <1%. Då mängden avlagring på ringarna var liten, så var det trots analys med jonkromatografi inte möjligt att bestämma halten mer noggrant än så.

Två prov benämnda 10Lee respektive 23Lee, vilka var läsidor av 304L och 16Mo3 exponerade vid 600 °C respektive 450 °C, valdes ut för att särskilt studera effekten av lagring av provringar inför analys med SEM. För dessa prov utfördes först en SEM-analys efter det att proverna endast förvarats helt torrt i exsickator. Därefter placerades proverna under 6 veckor i en befuktad kammare där relativa fukthalten hölls nära 100%, men utan att kondensation förekom. Sedan upprepades SEM-analysen. Vid dessa SEM-analyser tillsågs att analyserna utfördes på samma positioner, samt att analyserna upprepades på flera olika ställen, så att en minst 3 gånger så stor area blev analyserad än vad som är brukligt. Detta för att säkerställa maximal noggrannhet i jämförelsen mellan resultaten före och efter lagring.

Resultaten av analyserna ifrån utvärderingen av inverkan av lagring ges i Figur 26 och efter efterbehandling av data i Figur 27. Det noterades att det låglegerade provet benämnt 23Lee var lätt rödfärgat av korrosion efter lagringen.



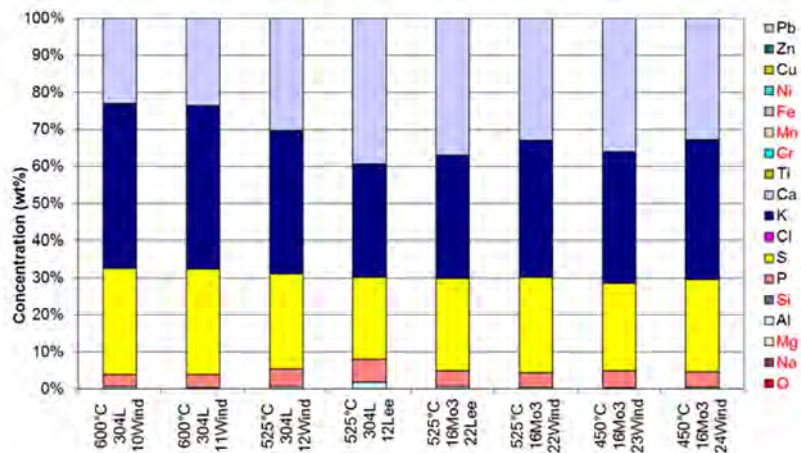
Figur 24

Analys av avlagringsprov från Chalmerspannan med a) SEM, b) ICP och c) XRF.

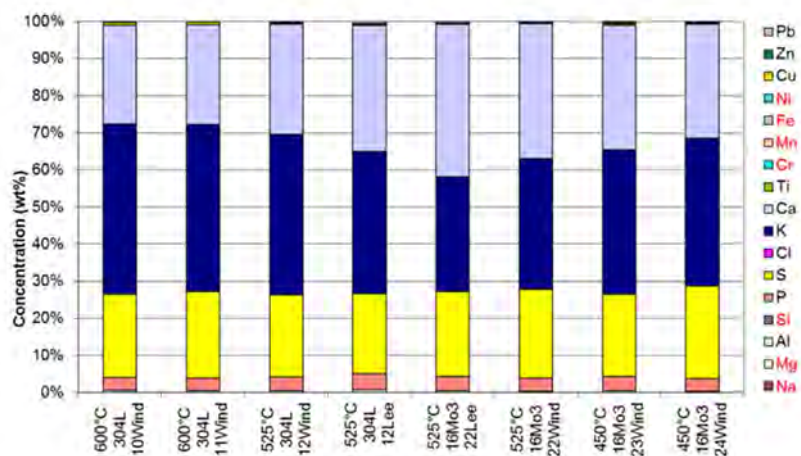
Figure 24

Analysis of deposit samples from the Chalmers boiler by a) SEM, b) ICP and c) XRF.

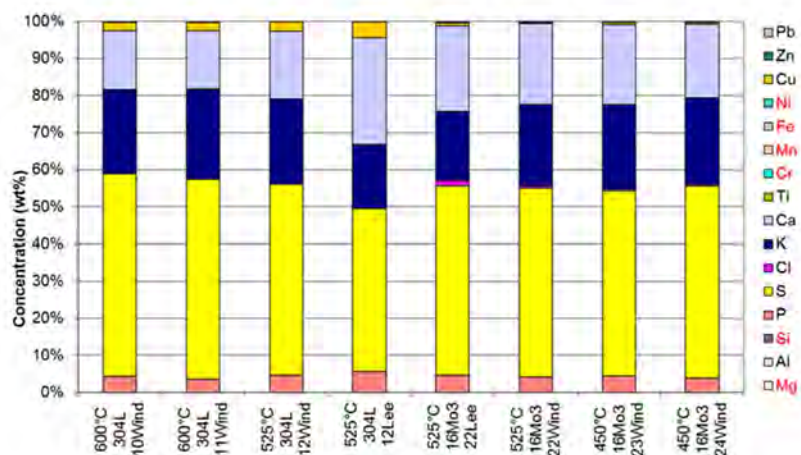
a)



b)



c)

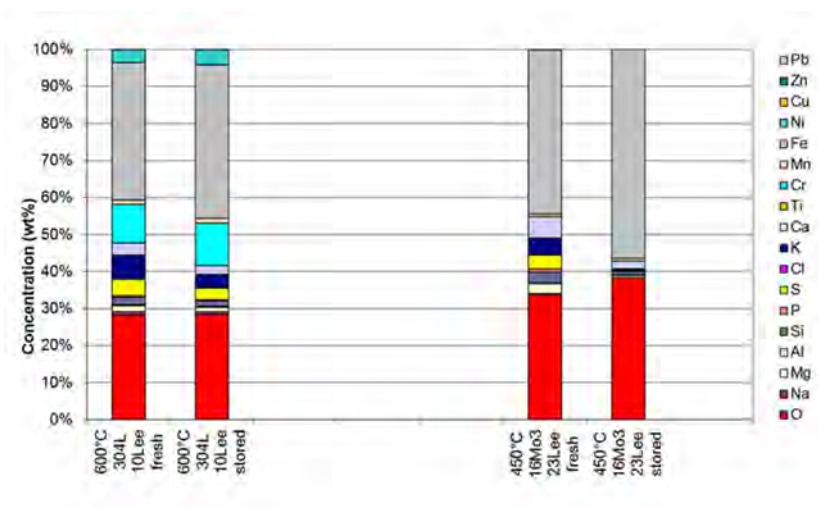


Figur 25

Normaliserad delmängd av analysresultat med a) SEM, b) ICP och c) XRF ifrån avlagringsprov från Chalmerspannan.

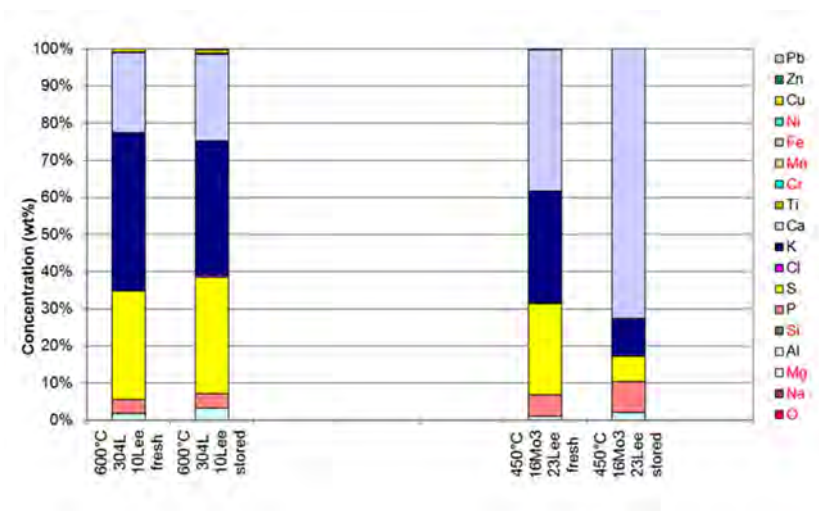
Figure 25

Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from deposit samples from the Chalmers boiler.



Figur 26 Analys av avlagringsprov från Chalmerspannan med SEM före (fresh) och efter (stored) lagring i befuktad kammare.

Figure 26 Analysis of deposit samples from the Chalmers boiler by SEM before (fresh) and after (stored) storage in a humidified chamber.

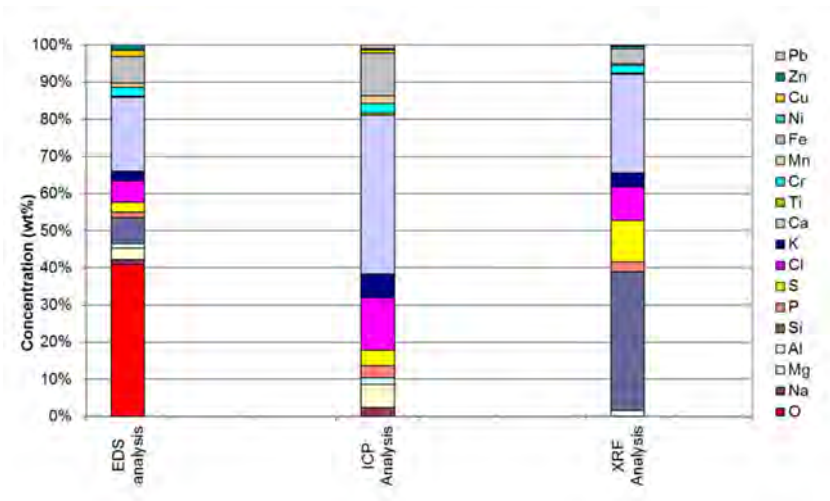


Figur 27 Normaliserad delmängd av analysresultat med SEM ifrån avlagringsprov från Chalmerspannan före (fresh) och efter (stored) lagring i befuktad kammare.

Figure 27 Normalised subset of analysis results by SEM from deposit samples from the Chalmers boiler before (fresh) and after (stored) storage in a humidified chamber.

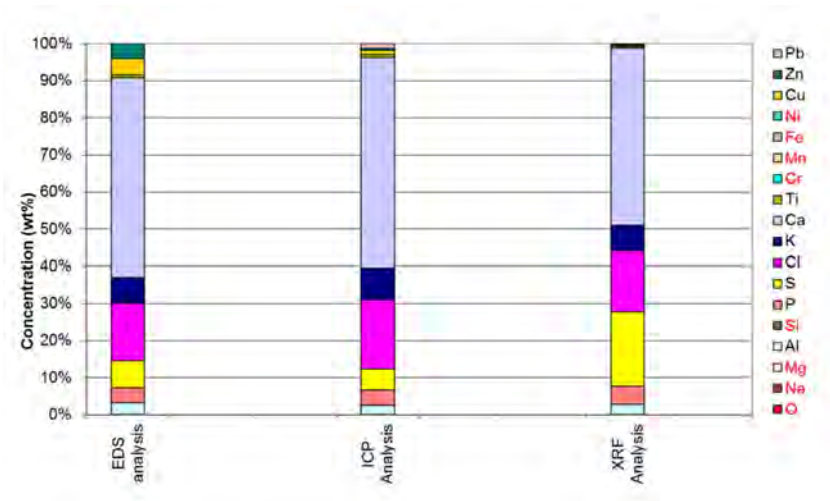
4.2.2 Totalstoftsprov analyserade med SEM, ICP och XRF

Totalstoftsprovtagning gjordes genom utsug av partiklar i rökgasen genom ett filter av kiseldioxid med hög renhet. Partiklarna analyserades sedan med SEM, ICP och XRF, se Figur 28. Resultaten efter efterbehandling av data ges i Figur 29.



Figur 28 Analys av kiseldioxidfilter med totalstoftsprov från Chalmerspannan.

Figure 28 Analysis of silica filters with total particle samples from the Chalmers boiler.

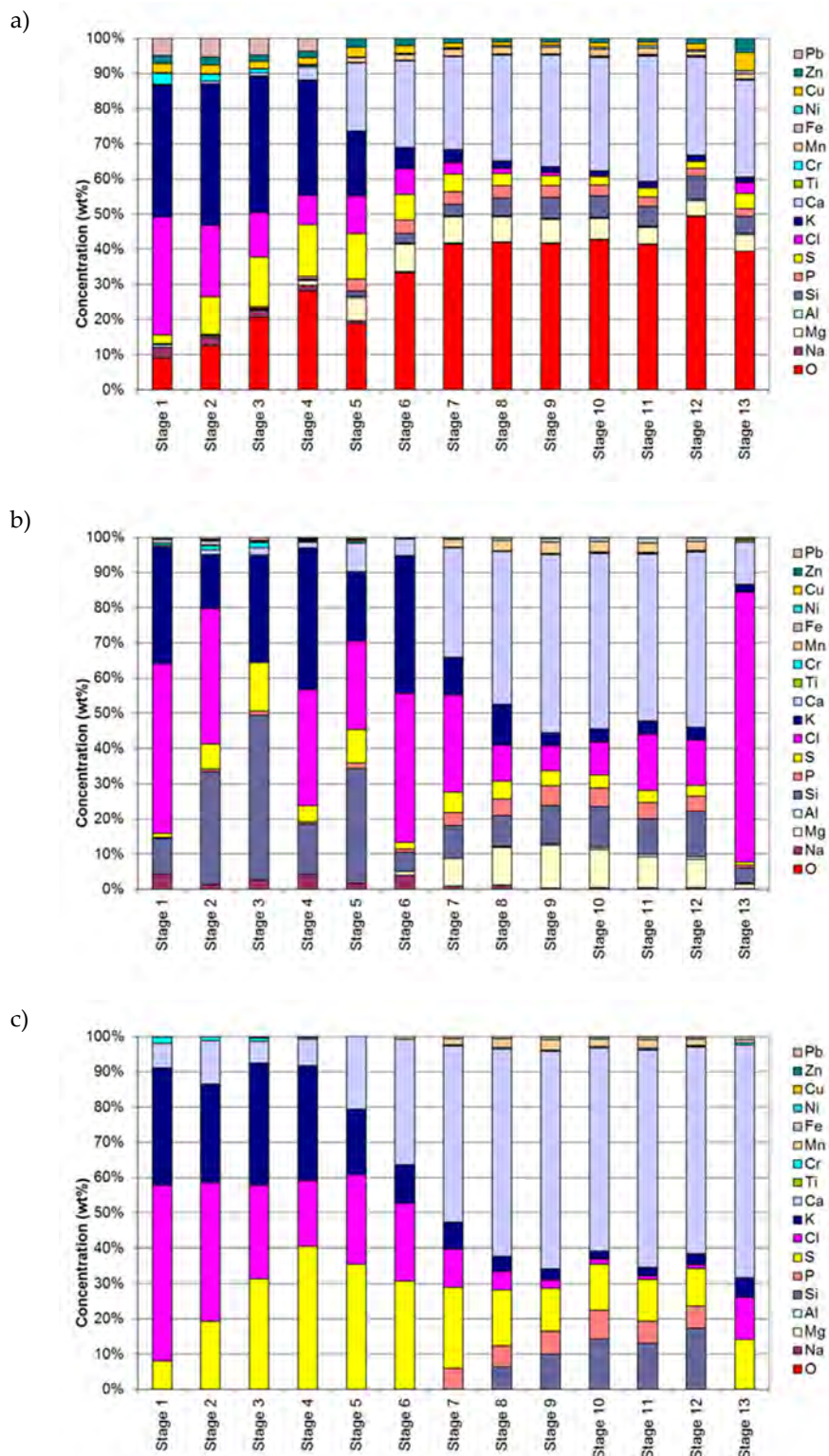


Figur 29 Normaliserad delmängd av analysresultat ifrån kiseldioxidfilter med totalstoftsprov från Chalmerspannan.

Figure 29 Normalised subset of analysis results from silica filters with total particle samples from the Chalmers boiler.

4.2.3 Impaktorsprov analyserade med SEM, ICP och XRF

Vid impaktorsprovtagning sögs partiklarna ut och storleksseparerades i 13 olika impaktorsteg. För varje steg, så fastnade de separerade partiklarna på en polymerfilm. Partiklarna analyserades sedan med SEM, ICP och XRF, se Figur 30. Resultaten efter efterbehandling av data ges i Figur 31. Viktsfördelningen mellan stegen ges i Figur 32.

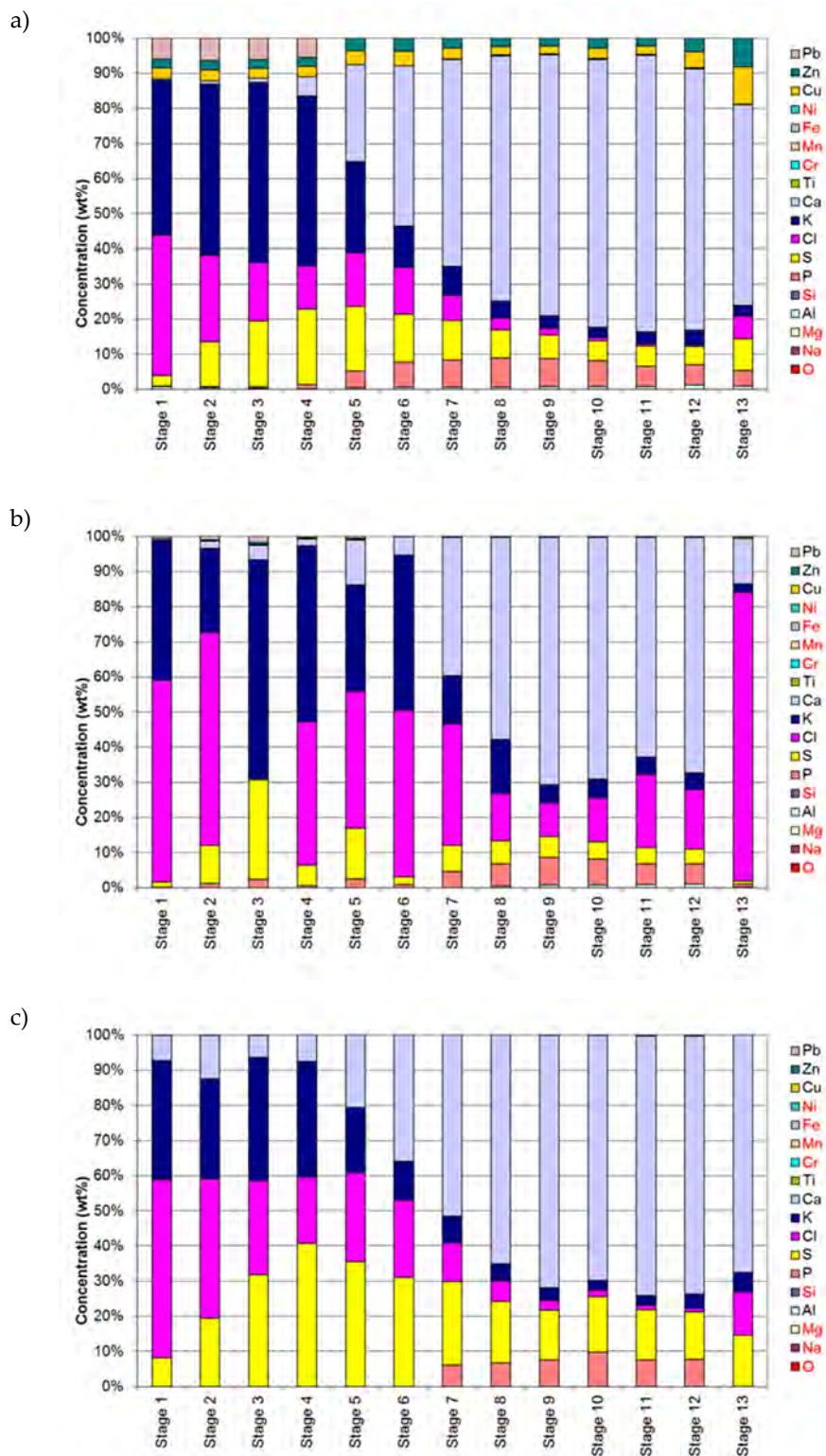


Figur 30

Analys av impaktörprov från Chalmerspinnan med a) SEM, b) ICP och c) XRF.

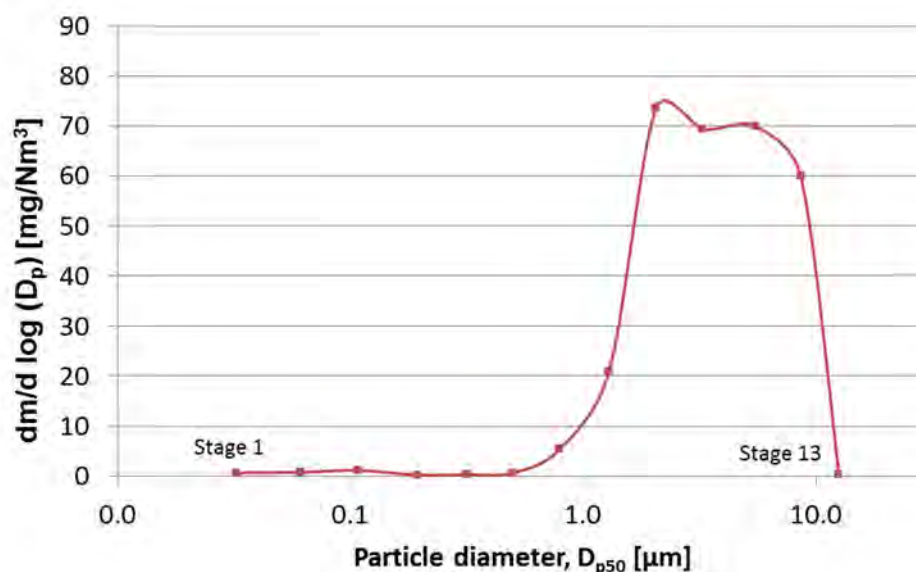
Figure 30

Analysis of impactor samples from the Chalmers boiler by a) SEM, b) ICP and c) XRF.



Figur 31 Normaliserad delmängd av analysresultat med a) SEM, b) ICP och c) XRF ifrån impaktorprov från Chalmerspannan.

Figure 31 Normalised subset of analysis results by a) SEM, b) ICP and c) XRF from impactor samples from the Chalmers boiler.



Figur 32 Viktsfördelning mellan stegen vid impaktorförsök vid Chalmersspannan.

Figure 32 Weight distribution of the stages during impactor testing at the Chalmers boiler.

4.3 UPPSALA

4.3.1 Utvärdering av XRF i fält

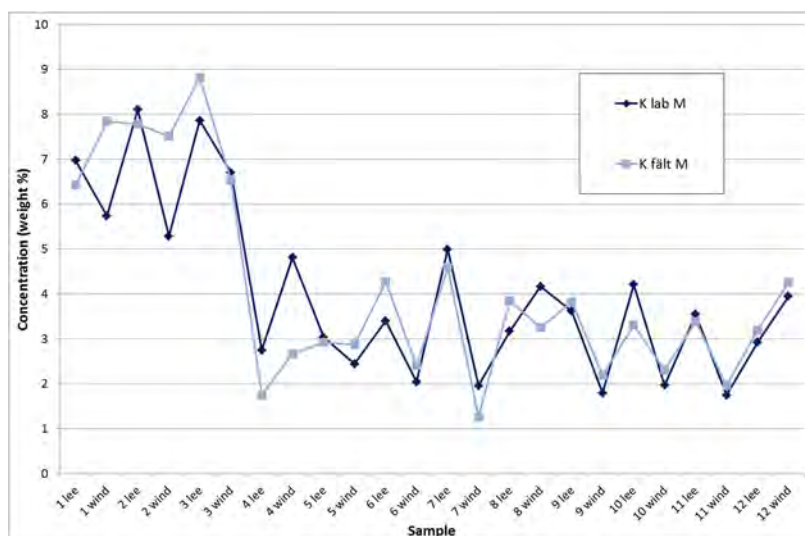
För att använda XRF-instrumentet krävs en kortare säkerhetsutbildning på grund av riskerna med röntgenstrålning. (För instrumentet som använts i detta projekt gavs denna utbildning av leverantören i samband med utbildning i handhavande av instrumentet och instrumentets funktion.)

Fältmätning på sonder före demontering av proverna har upplevts som besvärligt, eftersom instrumentet måste hållas statiskt i luften, utan att vidröra provet vid mätningen. Olika mättider kan väljas och för fältmätningen valdes därför en kortare mättid (30 s) än vid labb-mätningen (90s). Detta ökar dock osäkerheten i mätningen. Dessa problem skulle kunna lösas genom att bygga en hållare för instrumentet. Ett annat sätt är att demontera proverna före analys och använda instrumentets hållare.

Resultaten av fältmätningarna har jämförts med laboratoriemätningar med samma instrument. I figurerna nedan visas några exempel, ytterligare data återfinns i Bilaga 2.

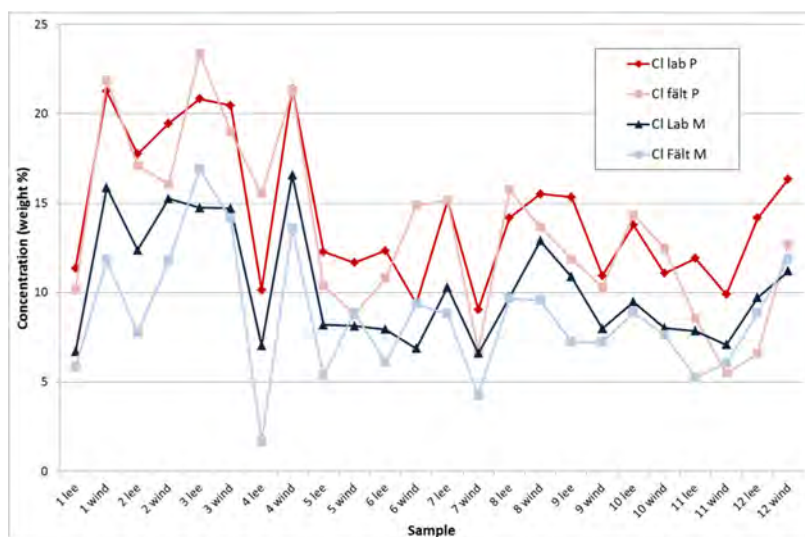
Vid jämförelse mellan fältmätningen och mätningen på labb var överensstämmelsen till största delen god, vilket exemplifieras med K (Figur 33). För Cl var dock överensstämmelsen något sämre (Figur 34). Detta kan eventuellt förklaras med vad som skett med avlagringen under tiden som gått mellan fältmätningen och labb-mätningen (vid demontering från sonden, transport och förvaring). Både mekanisk påverkan och reaktioner i avlagringen kan ha inverkat på klorinnehållet i den analyserade ytan. En annan förklaring kan vara att Cl är ojämnt fördelat i avlagringen. Eftersom analyserna inte sker på exakt samma punkt på avlagringen blir det då skillnad i resultat.

Det observerades att överensstämmelsen var sämre för proverna 1-4 för många element.



Figur 33 Kalium, jämförelse mellan fält- och laboratorieanalys.

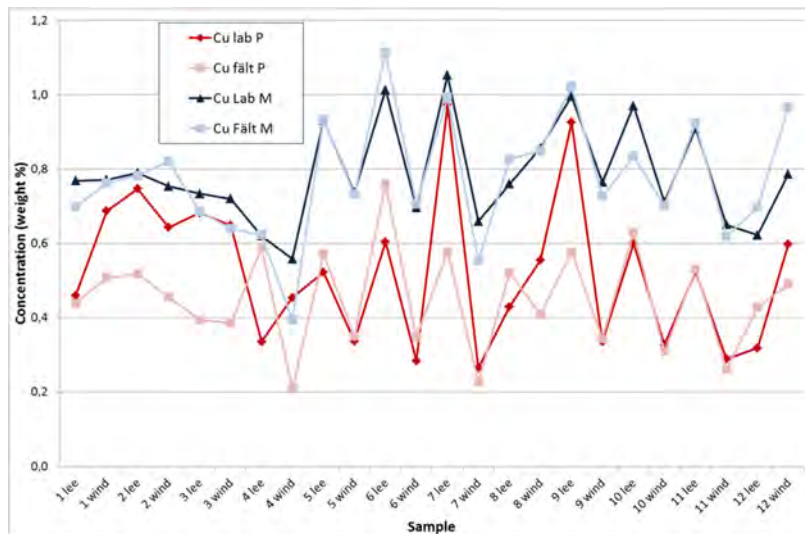
Figure 33 Potassium, comparison between field and laboratory analysis.



Figur 34 Klor, jämförelse mellan fält- och laboratorieanalys samt utvärderingsprogrammen Mining (M) och Plastics (P).

Figure 34 Chlorine, comparison between field and laboratory analysis and the evaluation programmes Mining (M) and Plastics (P).

Man kan också se att de två olika kalibreringsprogrammen som använts, Mining och Plastics, ger olika resultat för en del element, framförallt Cl (Figur 34) och Cu (Figur 35). För några av elementen, exv. K, kan endast Mining-programmet användas. För S underskreds detektionsgränsen oftare vid användning av Mining än Plastics.



Figur 35 Koppar, jämförelse mellan fält- och laboratorieanalys samt utvärderingsprogrammen Mining (M) och Plastics (P).

Figure 35 Copper, comparison between field and laboratory analysis and the evaluation programmes Mining (M) and Plastics (P).

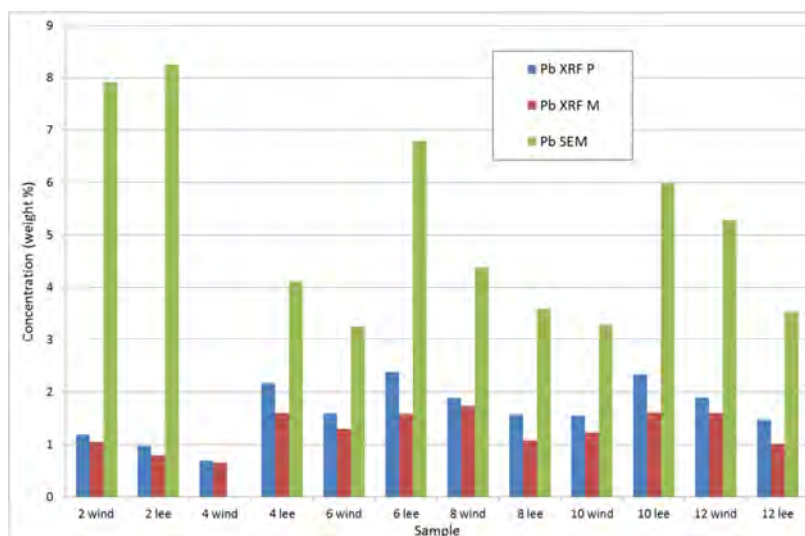
4.3.2 Jämförelse mellan XRF och SEM-EDX

Laboratoriemätningarna med XRF har också jämförts med SEM-EDX-analys av proverna. Genom att jämföra med de två laboratoriemätningarna och inte med fältmätningarna minimeras skillnader orsakade av eventuella förändringar i avlagringen efter att den har tagits ut ur pannan, vid demontering, transport och förvaring. Detektionsmetoden är densamma för SEM-EDX och XRF (energidispersiv röntgenspektroskopi) vilket talar för att man ska få likartade resultat med de två metoderna. Resultatet är dock helt beroende av vilka kalibreringsparametrar som valts och detta betyder att man kan få stora skillnader i mätresultat. Båda teknikerna är behäftade med problem med upplösningen mellan vissa element, t.ex. Pb och S. Om båda dessa element finns närvarande i ett prov är kalibreringsparametrarna helt avgörande för hur fördelningen mellan dessa ämnen görs och därmed vilka halter som fås. Överensstämmelsen mellan de två metoderna för dessa två element är också ganska dålig (Figur 36 och Figur 37).

SEM-EDX-analysen görs på en liten yta, ca 2,5x2 mm, vilket gör den känslig för variationer i provets sammansättning.

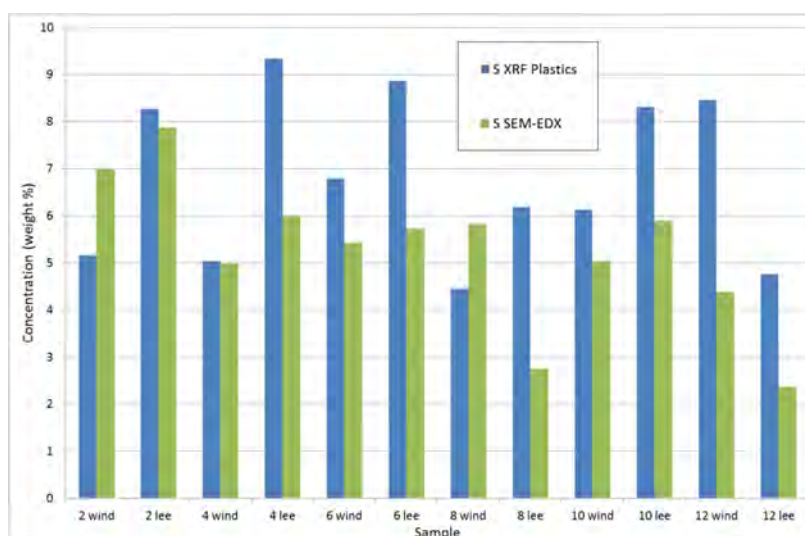
För Ca, K (Figur 38), Si, Cl (Figur 39), Al och Ti fås en relativt god överensstämmelse mellan metoderna. För Cu och Zn (Figur 40) fås en god överensstämmelse för många av proverna, medan skillnaden är stor för några prover.

Analysdjupet är större för XRF-instrumentet än för SEM-EDX. Detta leder till att högre halter av legeringsämnena, Fe (Figur 41), Cr, Ni och Mn, från provringen får högre halter med XRF än med SEM-EDX.



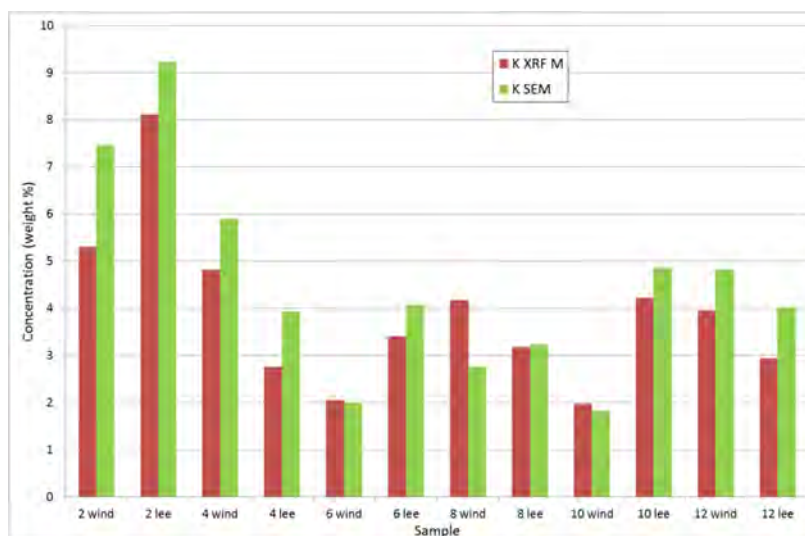
Figur 36 Bly, jämförelse mellan XRF och SEM-EDX

Figure 36 Lead, comparison between XRF and SEM-EDX



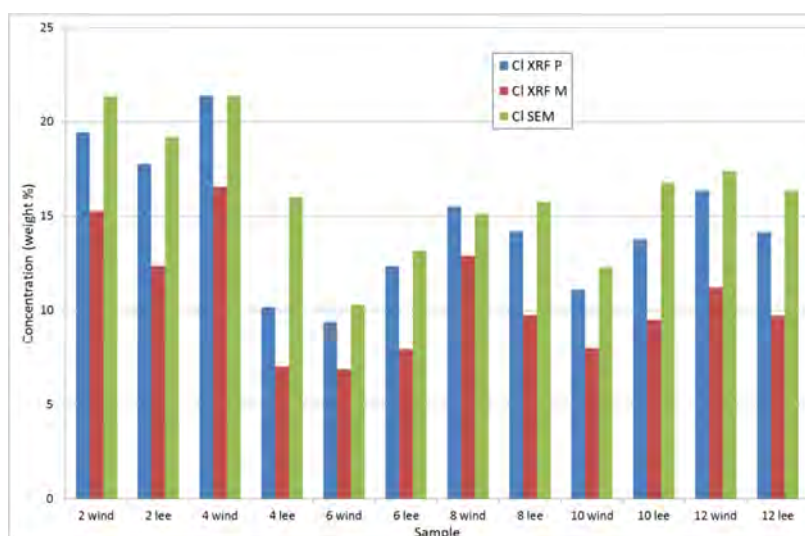
Figur 37 Svavel, jämförelse mellan XRF och SEM-EDX

Figure 37 Sulphur, comparison between XRF and SEM-EDX



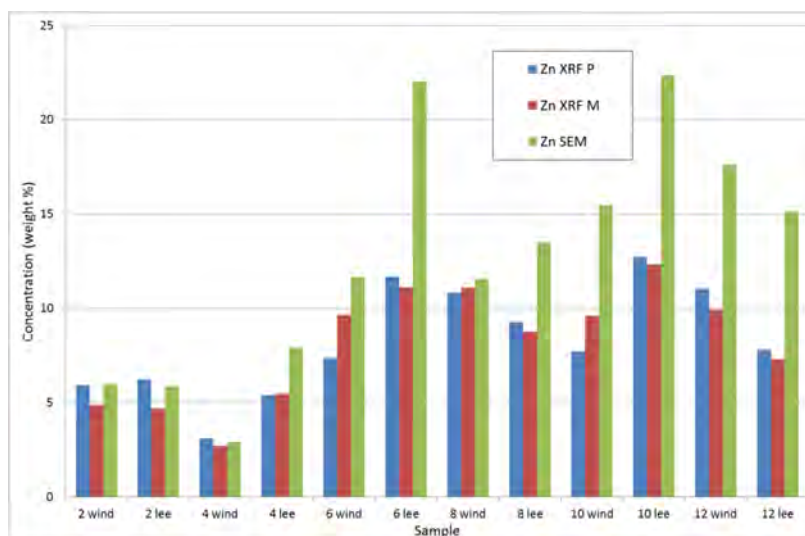
Figur 38 Kalium, jämförelse mellan XRF och SEM-EDX

Figure 38 Potassium, comparison between XRF and SEM-EDX



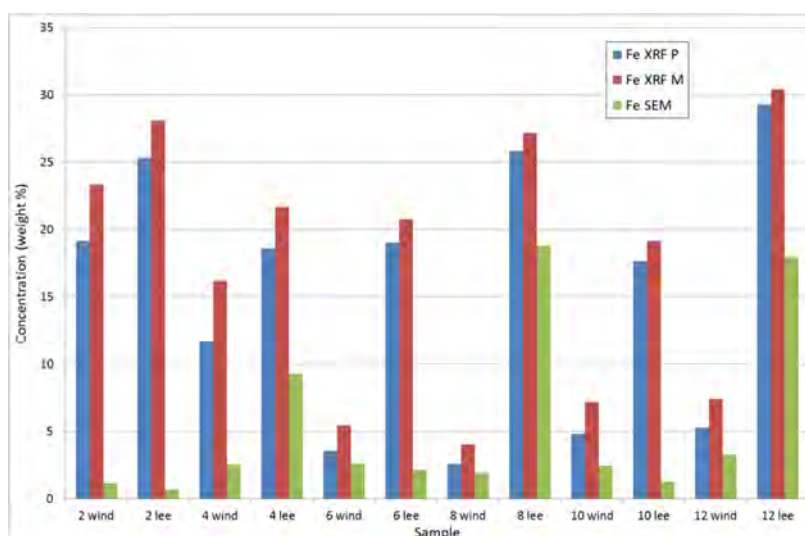
Figur 39 Klor, jämförelse mellan XRF och SEM-EDX

Figure 39 Chlorine, comparison between XRF and SEM-EDX



Figur 40 Zink, jämförelse mellan XRF och SEM-EDX

Figure 40 Zinc, comparison between XRF and SEM-EDX



Figur 41 Järn, jämförelse mellan XRF och SEM-EDX

Figure 41 Iron, comparison between XRF and SEM-EDX

5 Resultatanalys

5.1 JÄMFÖRELSE MELLAN ANALYSMETODER

Resultaten i avsnitt 4.1 och 4.2 visar på att oberoende av provtagningsmetod går det att göra resultaten relativt väl jämförbara genom en efterbehandling av data. Den efterbehandling som här använts är att ämnena O, Na, Mg, Si, Cr, Mn, Fe och Ni i förekommande fall exkluderats efter det att data utvärderats på ordinarie sätt för respektive analysmetod. De därefter återstående dataseten normaliserades sedan så att summan av de kvarvarande elementen uppgår till 100%. De exkluderade ämnena bedöms med undantag för Na inte vara av betydelse för möjligheten att bedöma korrosionsrisk utifrån analysresultaten. Och när Na förekommer så förväntas det normalt åtfölja K, eftersom de är kemiskt närbesläktade, varvid detta inte blir en allvarlig begränsning.

För några enskilda prov, så blev resultaten inte direkt jämförbara, se exempelvis proven Stage 1 och Stage 9 i Figur 22. I dessa fall stack halterna av K ut som oväntat höga vid ICP analys jämfört med övriga analysmetoder och närliggande prov. Förmodligen är detta då ett resultat av den statistiska variationen i resultaten, snarare än av en systematisk skillnad mellan analysmetoderna.

En möjlig systematisk skillnad mellan de erhållna analysresultaten är att halten S ofta är högre vid XRF analys än med de andra metoderna, se exempelvis Figur 25.

Vad gäller analys av Pb, så förekommer skillnader mellan metoderna. För SEM gäller att minsta detekterbara halten är något högre än för ICP. Detta beror på att toppen i röntgenspektrat (signalen) för Pb överlappar med S. Förmodligen gäller detta även för XRF, då bägge instrumenten använder EDS detektor. Det kan dock noteras att själva mätvärdet för Pb ifrån XRF oftast är lägre än ifrån SEM respektive ICP.

SEM ger ofta en förmodad överskattning av Zn, se exempelvis Figur 29. Detta kan bero på att signalen överlappar med Na. Motsvarande gäller i detta fall inte för XRF, då instrumenttypen inte kan analysera den lågenergetiska toppen i röntgenspektrat som överlappar med Na. Istället nyttjas för Zn en annan topp med högre energi (kortare våglängd).

Det skulle vara önskvärt att kunna bestämma felet i de normaliserade analysresultat som föreligger i avsnitt 4.1 och 4.2. Detta är dock inte möjligt då de sanna koncentrationerna inte är kända. Det enda som låter sig göras är jämförelse mellan resultaten. För detta har differensen i normaliserade analysresultat mellan EDS och ICP respektive XRF och ICP beräknats. Det har här valts att göra jämförelsen med ICP, då den metoden ofta betraktas som kvantitativ. Det måste dock påpekas att även i resultaten ifrån ICP föreligger osäkerhet då metoden inte specifikt har kalibrerats för den här provtypen. Till skillnaderna bidrar också att SEM och XRF främst analyserar provet närmast ytan, medan ICP analyserar hela provmängden som lösts upp i syra. I Figur 42 och Figur 43 visas medelvärde och standardavvikelse för de beräknade differenserna för respektive provtagningsmetod och anläggning.

För avlagringsprov ifrån Händelö P14 blir differenserna i normaliserade analysresultat mellan EDS och ICP respektive XRF och ICP (Figur 42) mindre än 5 procentenheter för samtliga ämnen efter medelvärdesbildning över de ingående proven. Differensen i analysvärde för ett enskilt prov kan dock vara betydligt större, vilket framgår av

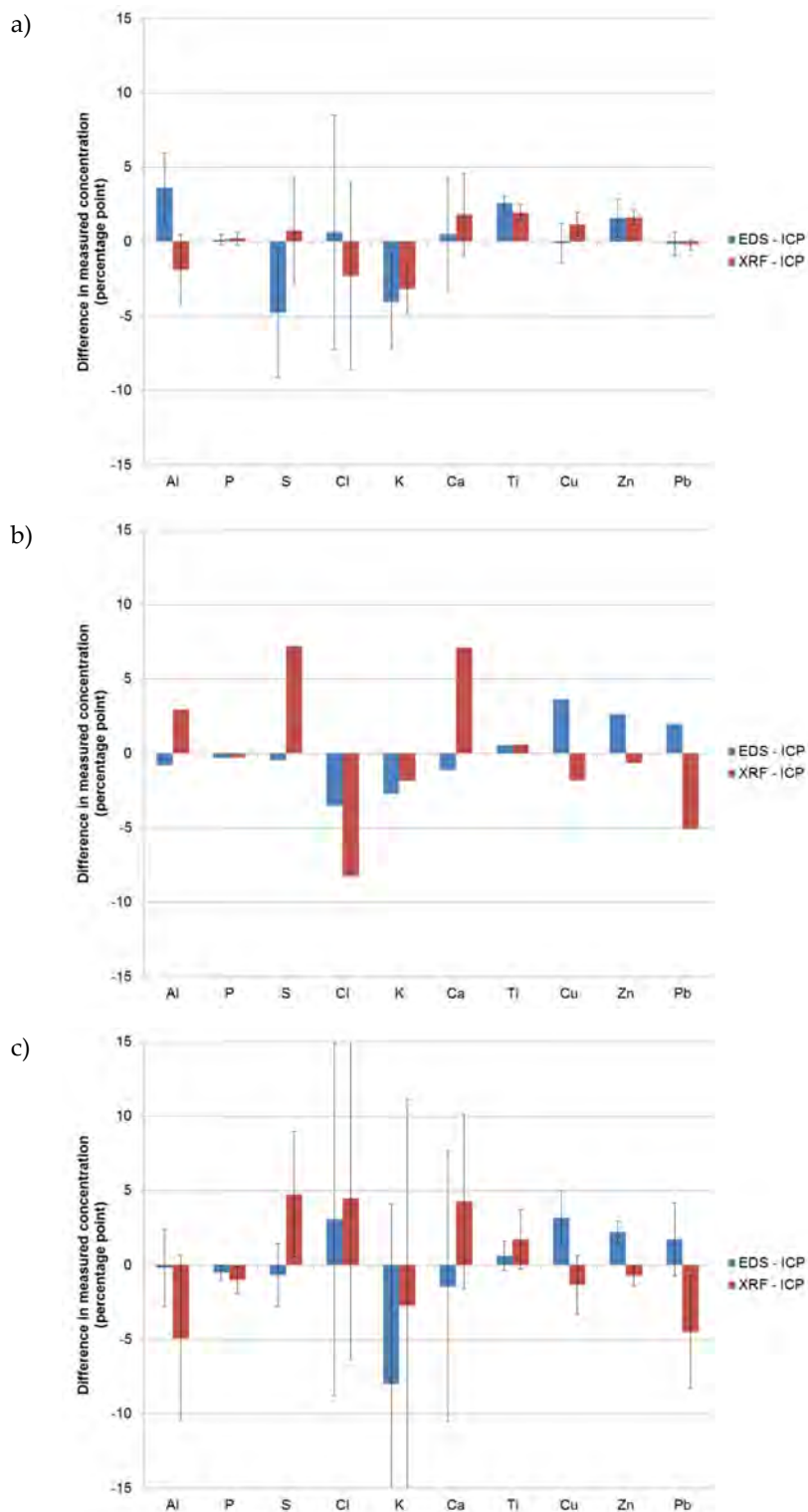
standardavvikelsen. Den spridningen härrör dock främst från mätosäkerheten för respektive analysmetod. För totalstoftprov och impaktorprov blir differenserna något större. Detta kan eventuellt förklaras med att för totalstoftprov, så ingår bara ett provresultat i datasetet, vilket gör att ingen minimering av mätosäkerheten sker genom medelvärdesbildning. Av samma skäl kan någon standardavvikelse inte beräknas. För impaktorprov, så är den analyserade provmängden mycket liten vilket ger upphov till stor mätosäkerhet resulterande i hög standardavvikelse. Detta kan i sin tur vara en förklaring till de något större differenserna i analysresultatet för impaktorproven.

För avlagringsprov och totalstoftprov ifrån Chalmersspannan blir differenserna i normaliserade analysresultat mellan EDS och ICP (Figur 43) motsvarande som från Händelö P14, medan de för impaktorprov blir större. För differensen i resultat mellan XRF och ICP blir skillnaden betydligt större. Att skillnaderna blir större för prov ifrån Chalmersspannan kan till stor del förklaras med att mängden insamlad prov är betydligt mindre ifrån den anläggningen på grund av lägre partikelkoncentration i rökgasen.

En gemensam faktor är att XRF tydligt överskattar S jämfört med ICP och även EDS i samtliga fall utom för avlagringsprov ifrån Händelö P14. Detta kan bero på en brist i analysprogramvaran hos instrumentet, men eftersom det inte gäller generellt är det i så fall troligen inte ett enkelt kalibreringsfel utan är snarare relaterat till hanteringen av inverkan av totalsammansättningen genom så kallade matriseffekter.

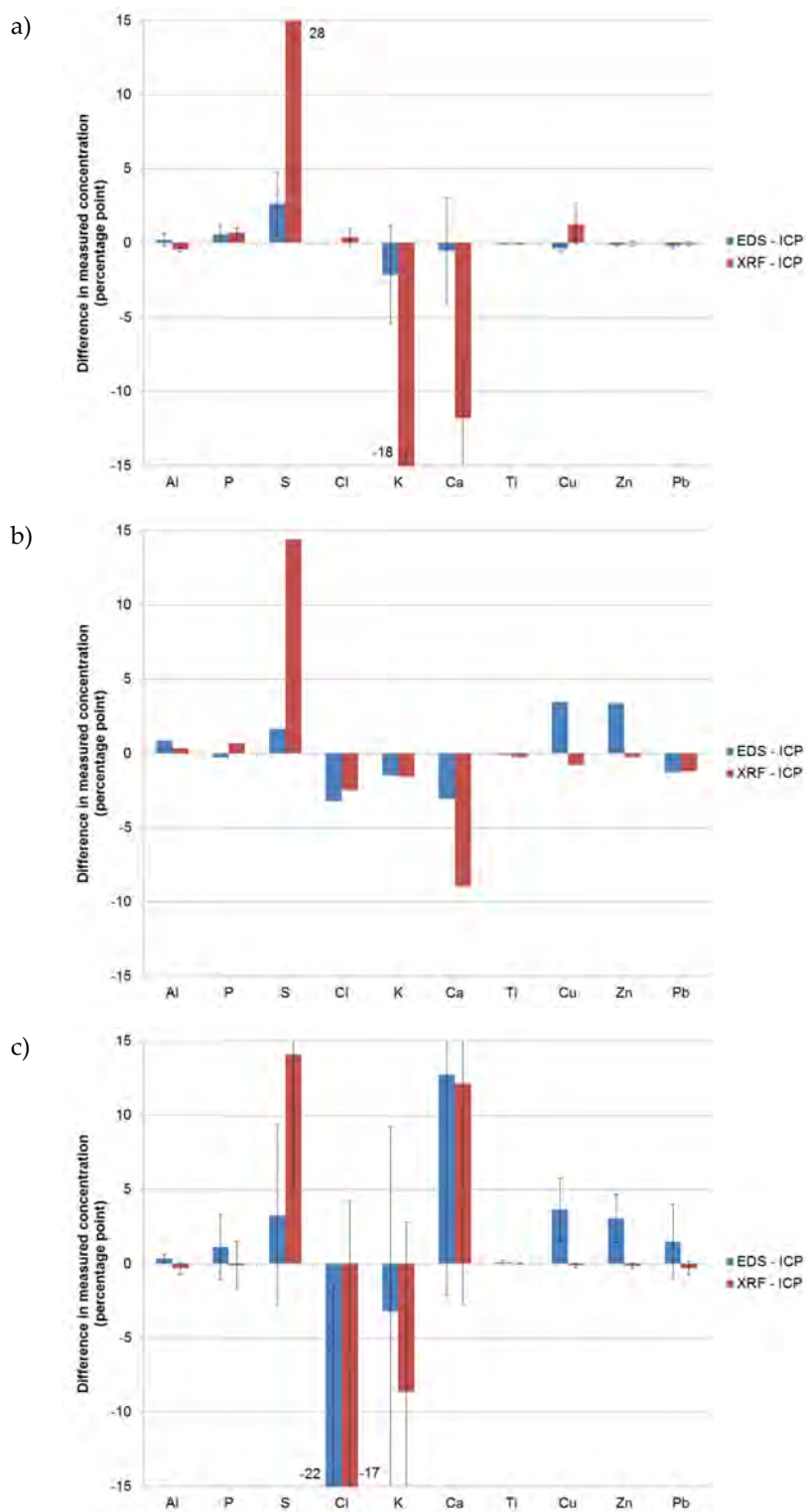
Det är utifrån två parade dataset möjligt att göra en hypotesprövning om deras medelvärden är statistiskt signifikant olika eller ej. Sådana parade dataset föreligger i detta fall om två analysmetoder jämförs prov för prov. Även om mängden insamlad data är mycket omfattande i detta arbete, så är det statistiska underlaget för en enskild variabel begränsat. Väldigt få identiskt uttagna prov föreligger. Utgående ifrån jämförelse av parade dataset kan mindre skillnader mellan prov accepteras, om dessa inte antas påverka eventuella skillnader i variabler. Detta förhållande kan nog anses föreligga vid jämförelse mellan exempelvis avlagringsprov ifrån samma anläggning även om de exponerats vid olika temperaturer. Standardavvikelserna i Figur 42a är ofta höga i förhållande till uppmätta skillnader mellan metoderna. Detta i kombination med det begränsade antalet prov, gör att det inte blir meningsfullt att göra en hypotesprövning, då man direkt kan sluta sig till att resultaten inte är statistiskt signifikant åtskilda. Därmed inte sagt att de inte kan vara åtskilda ändå, men det går inte att avgöra utifrån det statistiska underlaget.

För ämnena S, K och Ca ses i Figur 43a en tydlig differens mellan XRF och ICP. För dessa ämnen gjordes som en första ansats ett så kallat parat Students t-test och det visade då föga förvånande att det för dessa ämnen ses en signifikant skillnad. Dessa resultat presenteras dock inte vidare här, för det är en alltför förenklad statistisk analys att testa signifikansen för varje variabel (grundämne) var för sig som om de vore oberoende. Detta då datasetet innehåller uppenbara beroenden mellan variablerna, eftersom när halten av ett ämne ökar så måste ett eller flera andra ämnen minska. Mer komplexa fysikaliska beroenden finns också genom de matriseffekter som analysprogrammen för de olika analysmetoderna tar hänsyn till.



Figur 42 Medelvärde och standardavvikelse för differenser i normaliserat analysresultat ifrån a) avlagringsprov, b) totalstoftprov och c) impactorprov från Händelö P14.

Figure 42 Average and standard deviation for differences in normalised analysis results from a) deposit samples, b) total particle samples and c) impactor samples from Händelö P14.



Figur 43 Medelvärde och standardavvikelse för differenser i normaliserat analysresultat ifrån a) avlagringsprov, b) totalstoftprov och c) impaktörprov från Chalmerspannan.

Figure 43 Average and standard deviation for differences in normalised analysis results from a) deposit samples, b) total particle samples and c) impactor samples from the Chalmers boiler.

5.2 JÄMFÖRELSE MELLAN PROVTAGNINGSMETODER

De olika provtagningsmetoderna samlar in provmaterialet på olika sätt och det kan därför inte antas att de skall ge samma resultat. Det är dock intressant att jämföra om de likväl ger så pass likartade resultat att de leder till samma slutsatser.

Jämförs resultaten för Händelö P14 i Figur 18 och Figur 20 för respektive analysmetod ses att totalstoftprovet ger ett resultat som för ämnena med höga halter ungefär ligger mitt i spannet av resultat ifrån de olika analyserade avlagringsproven. Motsvarande gäller om totalstoftprovet jämförs med impaktorproven (Figur 22). För impaktorproven blir jämförelsen dock mer fysikaliskt korrekt om man viktat de olika stegen utifrån deras viktsfördelning (Figur 23). Enkelt uttryckt så bör man i det här fallet huvudsakligen jämföra med medelvärdet av Stage 3-6 och Stage 9-12. Vid en sådan viktning erhålls god överensstämmelse mellan resultaten ifrån totalstoftprov och impaktorprov.

En tydlig skillnad är att avlagringsprov (Figur 18) ger betydligt lägre halt Pb än övriga provtagningsmetoder (Figur 20 och Figur 22), samt att den skillnaden ökar med ökande sondtemperatur. Generellt gäller att för Händelö P14 erhålls bäst överensstämmelse vid lägre temperatur för avlagringsringarna.

För Chalmersspannan erhålls en god överensstämmelse mellan totalstoftprov (Figur 29) och impaktorprov (Figur 31), om alla impaktorstegen viktas, lika alternativt om viktning utifrån en typisk viktsfördelning som den för Händelö P14 (Figur 23). Tas hänsyn till den erhållna viktsfördelningen (Figur 32), så blir det däremot sämre.

För Chalmersspannan erhålls däremot helt avvikande resultat ifrån avlagringsprov (Figur 25) med obefintlig halt Cl och avsevärt högre halt S och K än för totalstoftprov (Figur 29) och impaktorprov (Figur 31). Möjliga orsaker till detta, samt vilken praktisk betydelse det får för mätningar, diskuteras vidare i Avsnitt 6.

5.3 INVERKAN AV BRÄNSLESAMMANSÄTTNING

Inverkan av bränsletyp, avfall respektive biobränsle, ger vissa förväntade skillnader. Halterna av spårämnen som Pb, Zn och Cu blir ofta signifikanta för avfall. De förekommer dock i vissa fall även för biobränsle. Här bör det dock noteras att de absoluta mängderna av dessa ämnen likväl är små för det fallet, då massan av erhållna avlagringar respektive insamlade partiklar blev betydligt lägre vid biobränsle-anläggningen (Chalmersspannan) än vid avfallsförbränningsanläggningen (Händelö P14).

För totalstoftprov och impaktorprov blev de relativa halterna av Cl något lägre än vid avfallsförbränning, medan S blev något högre och K ungefär konstant. För S syns med impaktorproven också en förskjutning mot finare partikelfraktioner vid biobränsle jämfört med vid avfall.

För avlagringsprov erhålls höga Cl halter vid avfall, men de blir närmast obefintliga vid biobränsle enligt vad som redan nämnts i avsnitt 5.2.

5.4 LAGRINGSBARHET FÖR RINGAR EFTER AVLAGRINGSPROV

Lagringsbarheten studerades för ringar ifrån avlagringsprovtagning vid Chalmersspannan. Detta var ej möjligt att göra för ringar ifrån Händelö P14, då dessa flagnade vid uttag. Efter fuktig lagring visade låglegerat stål, 16Mo3, tydliga tecken på

att ha korroderat under lagringen genom att ha blivit något rödfärgat. Rostfritt stål, 304L, visade inga sådana tecken.

Ifrån Figur 26 och Figur 27 framgår att sammansättningen mätt med SEM hos avlagringen på rostfritt stål, 304L, i stort sett är oförändrad efter lagring. Däremot har sammansättningen hos avlagringen på låglegerat stål, 16Mo3, förändrats så att halten Fe och O ökat, samt att S och K minskat i förhållande till Ca.

5.5 ANVÄNDBARHET I FÄLT FÖR HANDHÅLLEN XRF

Det har visats att handhållen XRF är fullt användbar i fält. God överensstämmelse mellan erhållna resultat ifrån fältanalyser och laboratorieanalyser erhöles. Största svårigheten var att hålla instrumentet stilla under de långa analystiderna som krävdes och dessa fick därför kortas i fält. Detta ger sämre noggrannhet men påverkade likväl inte uppenbart resultaten i den jämförande studien (Figur 33-Figur 35). Detta problem bör kunna åtgärdas genom konstruktion av ett enkelt, men funktionellt och lätt flyttbart, stativ.

6 Diskussion

Det har med den aktuella studien blivit tydligt att resultat ifrån studier utförda med olika analysmetoder inte kan jämföras direkt, då det finns flera fundamentala skillnader mellan dem. En uppenbar sådan är att de har olika förmåga att analysera alla grundämnen av intresse. Men det har också framkommit att de påverkas olika ifrån eventuellt substrat. Detta blir väldigt tydligt för avlagringsproverna i Figur 24 där man kan se att halterna av Fe, Cr och Ni blir avsevärt högre för XRF än för SEM. Detta på grund av att den har ett större analysdjup och får med mer information ifrån substratet (metallringen) då avlagringarna var tunna. ICP sin tur påverkas annorlunda. Här löses beläggningen upp i syra. Då läglegerat stål påverkas mycket mer av syran än rostfritt stål, så blir uppmätt halt Fe klart större för dessa. Inverkan av substrat är avgörande även vid totalstoftmätning. Här ger Si ifrån filtret olika påverkan. För ICP kan halten inte bestämmas då upplösningen i syra är alltför hög. Det ger skenbart halten noll. För SEM och XRF valdes av praktiska skäl olika provprepareringsteknik, där stoftet lyftes från filtret vid SEM-analys med hjälp av en tejp. Detta medförde att analyserad halt Si av den anledningen blev lägre för SEM än med XRF, eftersom den senare inkluderade signalen ifrån det underliggande substratet.

Denna studie har visat att de underliggande analysvaren är relativt lika, när inverkan av nämnda skillnader mellan analysmetoderna eliminerats. Metoden för att göra detta har varit att genom en efterbehandling av data exkludera analysvaren ifrån de ämnen som ej kunnat detekteras med samtliga metoder, samt ifrån ämnena i de inom studien förekommande substratmaterialen. Därefter har återstående svar normaliserats så att summan av dem kommer att utgöra 100%. Samma efterbehandling har genomgående använts oavsett analysmetod och ev. substrat.

Att kunna påvisa detta var ett önskat resultat ifrån studien, men inte alls uppenbart att det skulle gå att uppnå. Författarna veterligen har ingen liknande studie av denna omfattning tidigare gjorts som påvisat detta. Samtidigt har studien visat på att spridningen i resultat mellan enskilda likvärdiga prov är stor och att det därför är av vikt att analysera flera prover ifrån samma provserie, för att minimera denna felkälla.

Det har visats att vid avfallsförbränning så blev skillnaden i resultat mellan de olika analysmetoderna oftast mindre än 5 procentenheter efter efterbehandling av data. Detta får betraktas som relativt bra, då SEM-EDS och handhållen XRF i sig inte är särskilt noggranna mätmetoder och där ett fel i enskilda mätvärden på procentnivå inte är överraskande. Eftersom efterbehandlingen av data vid normaliseringen leder till en uppskalning av de ämnen som inte exkluderas ökar dessutom storleken av dessa fel i motsvarande grad.

Skillnaden i mätresultat blev vid biobrännsläförbränning klart större för XRF jämfört med de andra metoderna. Detta har inte kunnat förklaras, men kan ligga i att mängden analyserat provmaterial varit litet i detta fall. Detta ses exempelvis av att uppmätt halt Fe från underliggande substrat är klart högre för avlagringsringar från Chalmerspannan (Figur 24c) än från Händelö P14 (Figur 17c). Den begränsade mängden provmaterial kan även vara förklaringen till den stora skillnaden för EDS jämfört med ICP för impaktorproverna.

Ett fel på mindre än 5 procentenheter gör att olika studier blir kvalitativt jämförbara. Däremot kan man inte jämföra enskilda mätvärden för olika studier. För att det skall vara möjligt krävs att direkt jämförande mätningar görs med samma provtagnings- och

analysteknik på samma panna exempelvis före och efter en driftsförändring. En sådan jämförande studie bör ge goda relativa resultat även med XRF på små provmängder.

Det har vidare undersökts huruvida resultat ifrån avlagringsprov, totalstoftprov och impaktorprov kan jämföras. Dessa insamlar provmaterial på olika sätt och det är då inte osannolikt att dessa prov faktiskt blir olika avseende sammansättning. Inte heller för detta fall har det författarna veterligen tidigare utförts någon liknande studie av denna omfattning för att undersöka detta.

Det har visats att resultaten ifrån totalstoftprovtagning och impaktorprovtagning blir likvärdiga, om en trovärdig viktsfördelningskurva erhålls för impaktorproven och hänsyn tas till denna när sammansättningen ifrån de olika impaktorproven vägs samman till en totalsammansättning. Detta är inte i sig överraskande, då metoderna samlar in provmaterialet på i princip samma sätt. Det var dock inte självklart att analyserna skulle kunna påvisa detta med tanke på de analysosäkerheter som diskuterats, samt risken för fel vid själva provtagningen.

Att avlagringsprovtagning skall bli jämförbart med övriga provtagningsmetoder kan inte förutsättas. Sammansättningen hos uppkomna avlagringar representerar inte med nödvändighet totalsammansättningen hos de partiklar som finns i rökgasen, då det dels kan vara så att vissa partikelstorlekar, -former och -sammansättningar selektivt fastnar på ytan och dels kan kondensation av ämnen ske från rökgasen. Detta kan i sin tur variera med provringens temperatur och material, samt med position på den i förhållande till strömningsriktningen. Den enda sådan effekt som kunde påvisas vara av avgörande inverkan inom den här studien var provringens temperatur.

Vid avfallsförbränning blev resultaten ifrån avlagringsprovtagning vid den lägsta temperaturen på provringen mest lika de vid totalstoft- och impaktorprovtagning. För att uppnå en god överensstämmelse gällande halterna Cl, K och Ca efter efterbehandling av data krävdes att resultaten ifrån impaktorprovtagningen sammanvägdes utifrån viktsfördelningskurvan. Detta indikerar att vid låg temperatur på provringen deponerades dessa ämnen med samma proportioner som de förekommer i rökgasen. Halten S blir däremot något högre vid avlagringsprovtagning.

Vid biobränsleförbränning fås inte samma goda överensstämmelse. Mest slående är att halten Cl är mycket låg eller obefintlig i avlagringsproverna. Halterna K och Ca förhåller sig däremot som medelvärdet av impaktorproverna. Samtidigt blir halten S betydligt högre i avlagringsproverna. En möjlig mekanism som ger ett sådant resultat är sulfatering av KCl till K_2SO_4 [15]. En annan tänkbar förklaring kan vara att partiklar med en viss sammansättning selektivt fastnar på beläggningsringen, medan andra inte gör det. Det föreföll som att beläggningarna från provtagningen i Chalmersspannan var mindre klibbiga än de från Händelö P14, då de verkade bestå av ett lösare stoft jämfört med de senare vilka verkade vara mer kompakta. Det kan möjligtvis ha resulterat i att allt stoft oberoende av sammansättning var mer benäget att fastna på ringarna från Händelö P14. Dessa förklaringar får dock ses som spekulationer och är utanför arbetets inriktning.

Uppmätt viktsfördelning hos impaktorproverna ifrån Chalmersspannan (Figur 32) indikerar huvudsakligen förekomst av stora partiklar. Detta är förmodligen inte ett korrekt mätresultat. Dels är det oväntat och dels leder det inte till överensstämmelse med totalstoftprovtagningen för exempelvis halten Pb uppmätt med ICP, vilket får ses som en god markör. Det är enbart i impaktorstegen med de finaste partiklarna som Pb förekommer i större mängd. Och då Pb uppmätts i totalstoftprovet krävs att dessa

partiklar förekommit i en ansevärd mängd, vilket motsäger resultaten i Figur 32. För att utifrån impaktorproverna göra en approximation av den genomsnittliga partikelsammansättningen i rökgasen är det därför bäst att utgå ifrån medelvärdet av impaktorproverna och att inte vikta resultaten utifrån viktsfördelningen enligt Figur 32. Och det är därför denna approximation som bör användas vid jämförelse mellan resultat från impaktorprov och de andra provtagningsmetoderna ifrån Chalmerspannan. Det kan samtidigt kommenteras att det var oväntat att finna Pb vid biobränsleförbränning. Möjligen kan detta på något sätt vara en kvarvarande effekt ifrån något tidigare förbränningsförsök, då Chalmerspannan används som försöksanläggning för olika bränsletyper.

Halten Cl i ett avlagringsprov betraktas ofta som en god indikator för korrosionsrisken. Förändringar i bränslesammansättning, driftsparametrar och eventuellt använda additiv kan inverka på denna risk genom att främst påverka erhållen halt Cl i avlagringarna. För att kunna kontrollera risken för korrosion krävs att denna halt kan bestämmas. Vid avfallsförbränning visade sig det möjligt att göra indirekt genom analys av prover ifrån totalstoftprovtagning och impaktorprovtagning. Vid biobränsleförbränning visade sig detta vara missvisande. Det kan inte uteslutas att sådan missvisning kan uppkomma även vid avfallsförbränning om ett additiv tillsätts som har en direkt påverkan på halten Cl i avlagringarna. Resultaten från denna studie tolkas därför som att avlagringsprov generellt sett bör ge en säkrare indikation av korrosionsrisk än totalstoftprov och impaktorprov.

Det har genom studien framkommit att handhållen XRF är en möjlig analysmetod att använda i fält och att den ger god överensstämmelse mellan mätningar i fält och laboratorium för samma prover. Detta trots svårigheter att i fält genomgående hålla instrumentet i exakt samma position i förhållande till proverna, samt att analystiderna i fält varit kortare. Största svagheten, förutom att den ej kan analysera Na vilket var på förhand känt, visade sig vara känsligheten för och kvantifieringen av S. Det förekom att S inte kunde detekteras alls, samtidigt som att när det detekterades så överskattades det ibland mångdubbelt.

Två stora fördelar föreligger med att kunna använda XRF i fält. Dels blir det möjligt att erhålla resultat i stort sätt omgående och dels möjliggör det att analysera avlagringsprover innan de ibland flagnar, såsom var fallet vid avfallsförbränning i Händelö. Detta eliminerar också risken för att resultaten ifrån avlagringsprov kan hinna förändras genom lagring i fuktig miljö, vilket påvisats kunna ge signifikant inverkan.

Genom användning av XRF i fält har det därmed blivit möjligt att ge en god kvalitativ bedömning av korrosionsrisken med aktuellt bränsle och driftsparametrar. Detta kan i vissa fall vara möjligt med totalstoft- och impaktorprovtagning, men förutsätter för att vara generellt tillförlitligt avlagringsprovtagning.

Resultaten ifrån avlagringsprovtagning vilka i denna studie jämförts med totalstoft- och impaktorprovtagning utfördes med 3 h exponeringstid. Kortare exponeringstid är möjlig, men lämpar sig främst där avlagringen deponeras med hög hastighet som vid avfallsförbränning, då mängden avlagring att analysera annars blir väldigt liten. Risken att avlagringen inte blir representativ ökar också med kortare tider, då det finns initiala effekter relaterade till att sonden sätts in i pannan. Om exponeringstiden å andra sidan görs väldigt lång, såsom flera dygn, så riskerar driftsvariationer och korrosionspåverkan på ringarna att påverka resultaten så att de blir svåra att utvärdera genom enbart kemisk analys av de erhållna avlagringarna.

Exponeringstiderna med totalstoft- och impaktorprovtagning var ca 20 min, vilket var kortare än med avlagringssond. För att likväl göra resultaten jämförbara, så utfördes exponeringar endast när anläggningarna gick i normal drift med så konstanta förhållanden som möjligt. Därtill gjordes alla provtagningar i så direkt anslutning till varandra som det var praktiskt möjligt under samma dag. Vid avfallsförbränning kan skillnader i bränslesammansättningen likväl inte helt undvikas. Ingen uppenbar inverkan kunde dock ses av detta när de olika provtagningsmetoderna jämfördes för detta fall.

Genom att kombinera avlagringsprovtagning med 3 h exponeringstid och analys med XRF av avlagringsringarna i fält, medan de fortfarande sitter på sonden, så är det möjligt att ha ett analysresultat inom 4 h, vilket ger en god kvalitativ bedömning av den relativa korrosionsrisken med aktuellt bränsle och driftsparametrar om jämförelse görs med en likadan tidigare mätning på samma panna.

I detta arbete har visserligen inte ingått att studera förändringar i bränsle och driftsparametrar på en enskild anläggning. Däremot har olika förhållanden vi tre olika anläggningar studerats, vilka i sig representerar olika bränslen och driftsparametrar. Dessa försök har visat på att olika avlagringssammansättningar erhålls och kan analyseras på ett för jämförande studier tillförlitligt sätt. Det är därmed mycket sannolikt att förändrad korrosionsrisk genom ändrad sammansättning hos avlagringar vid förändringar i bränsle eller driftsparametrar hos en panna kan påvisas genom avlagringsprovtagning.

Totalstoftprovtagning är tekniskt enklare än avlagringsprovtagning och likartad fast något enklare utrustning används vid stoftmätning i skorsten. Vid regelmässig mätning på en anläggning kan det därför förmodas att totalstoftprovtagning blir kostnadsmässigt fördelaktigt jämfört med avlagringsprovtagning. Det är dock tveksamt om värdet av detta står i proportion till nämnda risk att få missledande resultat.

Vid regelmässig mätning på en anläggning kan det förmodas att anläggningen väljer att investera i ett eget XRF instrument om den metoden väljs. Kostnaden per prov blir för det fallet avsevärt lägre jämfört med att skicka iväg prov för extern analys med SEM eller XRF.

Vid regelmässig mätning på en anläggning är det med hänsyn till kostnader och praktiska aspekter ett krav att mätningarna kan utföras av anläggningens driftspersonal. Analys med XRF och efterföljande dataanalys kan om lämplig utvärderingsmall tas fram enkelt utföras av driftspersonal. En enklare säkerhetsutbildning krävs dock. Handhavande av utrustning för avlagrings- och totalstoftprovtagning kräver viss träning, men torde inte vara svårare för särskilt utsedd driftspersonal att bemästra än mycket annan komplex utrustning de hanterar på en anläggning. Impaktorprovtagning är däremot betydligt känsligare för små variationer i hanteringen och görs därför bäst av externa experter.

Det har inte ingått i arbetet att fastlägga gränsvärden utifrån kemiska sammansättningen av avlagring eller flygaska för när korrosionsrisk föreligger. Det är inte heller självklart att sådana gränser kan sättas enkelt. Dels beror korrosionsrisken inte bara av den kemiska sammansättningen hos avlagringen utan även av exempelvis temperaturen och materialvalet. Det kan även vara så att rökgassammansättningen har en inverkan utöver att den påverkar avlagringens sammansättning.

För att bestämma relativ korrosionsrisk genom jämförande studier av avlagringssammansättning krävs därför visst mått av erfarenhet. Det som kan sägas generellt är att ökad halt av Cl är negativt. Även förekomst av Pb och i viss mån Zn i avlagringen har en kraftigt negativ påverkan.

Ämnet S är känt för att orsaka korrosion vid högre temperaturer exempelvis i gasturbiner, men har förmodligen ingen negativ effekt vid för biobränsle- och avfallseldade pannor aktuella temperaturer. Det har spekulerats kring att en ökad halt av S skulle kunna ha en positiv effekt vid en fix halt av Cl.

Ämnena K och Na är troligen harmlösa om de är bundna till S som sulfater. De är däremot negativa om de är kopplade till Cl. Huruvida den effekten är ett direkt resultat av deras förekomst eller huvudsakligen är kopplat till förekomsten av Cl är inte utrett för korrosion pga avlagringar i pannor. Grundläggande studier har gjorts av detta i labbmiljö som påvisat en effekt genom bildande av kaliumkromat på rostfria stål [1]. En eventuell effekt av K och Na kan därmed vara olika för låglegerade och rostfria stål.

Det kan argumenteras för att även mängden avlagring som deponeras på ytan per tidsenhet har en betydelse för korrosionen. Vid konstant sammansättning kan detta motiveras med att exempelvis mängden tillgängligt Cl för att driva korrosionsprocessen blir större vid en hög depositions hastighet än vid en låg. En utvidgning av det resonemanget ger att vid en extremt långsam depositions hastighet, dvs mycket tunn beläggning, så kan förmodligen en högre halt Cl tillåtas utan att korrosionsrisken ökar jämfört med vid en högre hastighet. Vid en samtidig liten ökning av Cl (eller Pb alternativt Zn) och något sänkt depositions hastighet eller tvärtom, så blir det däremot svårt att värdera förändringen i korrosionsrisk. Den bör då enligt en försiktighetsprincip bedömas som något ökad.

Projektet syftade till att förbättra möjligheten till korrosionskontroll genom provtagning och analys av beläggningar och flygaska under drift. Projektets olika delmål för att uppnå detta var att:

- Göra resultaten ifrån etablerade tekniker för provtagning jämförbara med varandra med angivande av vilka kvantitativa och kvalitativa skillnader i resultat som kan förväntas emellan.
- Utarbeta rekommendationer för metodval baserat på aktuellt behov, såsom krav på snabbhet, låg kostnad, mätnoggrannhet, enkel användning och typ av korrosionsfrågeställning.
- Ta fram en teknik som inom 4 h kan ge en god kvalitativ bedömning av korrosionsrisken med aktuellt bränsle och driftsparametrar.

Samtliga dessa delmål bedöms vara rimligt uppnådda med begränsningen att jämförande studier på samma panna krävs för kvalitativ bedömning av korrosionsrisk vid förändring i aktuellt bränsle och driftsparametrar.

Projektets långsiktiga mål är att det genom ett regelbundet användande av tekniken vid förändrade bränslen eller driftsförhållande skall erhållas en förbättrad korrosionskontroll genom bättre och snabbare justering av bränslemix, additivdosering eller andra driftsparametrar. Detta förväntas ge ett bidrag till att uppfylla forskningsprogrammets mål med:

- En ökad tillgänglighet med 3-5% hos tidigare kraftigt korrosionspåverkade komponenter.

- En möjlighet till höjda ångdata motsvarande en ökning av elverkningsgraden med 1-2%.

Det bedöms också att projektet skapat rimliga förutsättningar att uppnå det långsiktiga målet, även om det är utanför projektets ramar att verifiera effekten av det.

7 Slutsatser

- Analysteknikerna SEM-EDS, ICP och XRF är kvalitativt likvärdiga för de grundämnen de förmår att detektera.
- Analysresultat med olika metoder kan göras någorlunda jämförbara.
 - × Detta kan göras genom en efterbehandling av data där de grundämnen som ej kunnat detekteras med alla metoder (O, Na, Mg) och de element som ingår i ringar eller filter (Fe, Cr, Ni, Mn, Si) exkluderas, varefter resultaten normaliseras så att summan av de återstående ämnena blir 100%.
 - × Detta möjliggör jämförelse mellan olika studier, men ej av enskilda mätvärden.
 - × En särskild svaghet ligger i förmågan att analysera S med XRF.
- De utvärderade provtagningsteknikerna är i grunden olika och har olika syften, men likväl kan vissa liknande trender i resultat ses mellan dessa.
- Vid utvärdering av korrosionsrisk genom fastställande av Cl-halt föreligger stor risk för missledande resultat om inte avlagringsprovtagning används.
- XRF är lämpligt att använda i fält, men kan sannolikt underlättas genom ett stativ.
- Lagring av avlagringsringar försämrar resultaten, om de förvaras fuktigt.
- XRF kan användas i fält tillsammans med avlagringssond för att kvalitativt kontrollera risk för korrosion genom provtagning och analys på mindre än 4 h vid förändring i bränsle eller driftsparametrar, förutsatt att en jämförande studie gjorts tidigare.

8 Rekommendationer och användning

Projekts långsiktiga mål är att det genom ett regelbundet användande av tekniken vid förändrade bränslen eller driftsförhållande skall erhållas en förbättrad korrosionskontroll genom bättre och snabbare justering av bränslemix, additivdosering eller andra driftsparametrar ledande till:

- En ökad tillgänglighet med 3-5% hos tidigare kraftigt korrosionspåverkade komponenter.
- En möjlighet till höjda ångdata motsvarande en ökning av elverkningsgraden med 1-2%.

Direkt målgrupp för studien är drifts- och processingenjörer på anläggningar och konsulter som arbetar med anläggningsfrågor alternativt mätning, samt forskare som arbetar med dessa frågor. Indirekt målgrupp är branschen som helhet, anläggningsägare och de företag/organisationer inom vilka konsulter och forskare är verksamma.

För att uppnå de långsiktiga målen rekommenderas att XRF regelmässigt används i fält tillsammans med avlagringssond av driftspersonal för att kontrollera risk för korrosion när detta är tillämpligt. Kostnaden för detta bedöms väl kunna täckas av vinsten ifrån förbättrad korrosionskontroll genom en bättre och snabbare justering av bränslemix, additivdosering alternativt andra driftsparametrar.

För att uppnå enkel utvärdering rekommenderas att en beräkningsmall tas fram i ett kalkylprogram som direkt gör den framtagna efterbehandlingen av data. Detta kan eventuellt underlättas genom ett makro-kommando för inläsning av data ifrån resultatfilen från XRF-instrumentet.

Det rekommenderas att drifts- och processingenjörer, samt konsulter och forskare också använder sig av denna efterbehandling då de vill jämföra med resultat ifrån andra studier. I dessa fall krävs att efterbehandlingen även appliceras på data ifrån de jämförda studierna.

Bästa bedömning av korrosionskontroll erhålls genom jämförande studie med tidigare resultat. Det kan då enkelt bedömmas om risken för korrosion ökat eller minskat genom att avgöra om halterna av Cl, Pb eller Zn förändrats. Före denna kontroll bör ovan nämnda efterbehandling av data göras för att minimera inverkan av främst underliggande substrat på uppmätta värden.

Utöver avlagringens sammansättning, så är det troligt att en ökad hastighet i uppbyggnaden av avlagringen ökar korrosionsrisken vid konstant sammansättning. Detta mäts bäst genom vägning av avlagringsringar före och efter en exponering under bestämd tid. Detta är inte helt enkelt att genomföra med god noggrannhet och vid regelbunden provning utförd av driftspersonal kan det förmodligen räcka med en visuell jämförande bedömning av en eller två personer som regelmässigt utför detta.

Vid en samtidig liten ökning av Cl (eller Pb alternativt Zn) och något sänkt depositionshastighet eller tvärtom, så blir det svårt att värdera förändringen i korrosionsrisk. Den bör då enligt en försiktighetsprincip bedömas som något ökad.

9 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Det saknas idag kunskap om gränsvärden för halt av Cl och andra korrosiva ämnen som ger låg korrosionsrisk. Det rekommenderas att en studie genomförs för att ta fram detta utifrån publicerade data och/eller genom att utföra nya korrosions- och avlagringsmätningar. Det förutsätts att det i en sådan studie tas hjälp av det verktyg som nu finns i form av den utarbetade metodiken för efterbehandling av data. En sådan studie bör om möjligt även studera hur olika ämnen samverkar för att öka eller minska korrosionsrisken.

Ett fortsatt arbete bör också innehålla att ta fram en beräkningsmall i ett kalkyl- eller beräkningsprogram som direkt gör den framtagna efterbehandlingen av data. Det bör om möjligt också inkluderas ett makro-kommando för inläsning av data ifrån resultatfilen från XRF-instrumentet. Att göra detta är i sig inget direkt forskningsarbete, men skulle underlätta vidare forskning och regelmässig användning av metoden.

Det rekommenderas också att en studie utförs för att belysa hur man kan bedöma korrosionsrisk utgående ifrån totalstoft- alternativt impaktorprovtagning trots att dessa i vissa fall ger en mycket högre halt av Cl än vad som erhålls vid avlagringsprovtagning. Detta kräver att en bättre grundläggande förståelse uppnås avseende hur skillnaden uppkommer mellan sammansättningen på partiklarna i rökgasen och den uppbyggda avlagringen eller bättre empirisk kännedom om hur sammansättningarna beror av varandra och andra faktorer. Dessa kan vara effekter av rökgaskemi, temperatur hos gas respektive yta och hur klibbig avlagringen blir, vilket i sin tur kan vara beroende av dess sammansättning och smältpunkt.

Analys med XRF visade på svaghet i känsligheten för och kvantifieringen av S. Bättre känslighet erhöles när instrumentet användes med utvärderingsmetoden "Plastics" istället för "Mining". Den förstnämnda metoden exkluderade dock vissa andra viktiga grundämnen och kunde därför inte användas generellt. Samtidigt visar detta på att XRF som teknik kan klara av att analysera S. Ett vidare forskningsarbete rekommenderas att innefatta framtagning av en metod att hantera detta. Antingen skulle en ny/förbättrad datautvärderingsmetod kunna utvecklas med stöd av instrumenttillverkaren, alternativt kan en egen procedur tas fram där befintliga data sammanvägs och omräknas med hjälp av kalibreringsfunktioner ofta benämnda känslighetsfaktorer. Eventuellt kan en sådan metod komma att kräva att data kombineras ifrån de två utvärderingsmetoderna.

För att uppnå bästa resultat i förfinad beräkning av S med hjälp av en känslighetsfaktor kan eventuellt matriseffekter behöva inkluderas i metoden. Med detta menas att man försöker ta fram en känslighetsfaktor som är en funktion av de övriga ingående grundämnena och inte bara en konstant. Detta kan göras dels med en statistisk utvärdering, men också genom att titta på de fysikaliska orsakerna till förekomsten av sådana matriseffekter, vilka ofta beror på att spektra ifrån olika grundämnen har toppar som delvis överlappar varandra men också på att röntgenstrålningen ifrån ett grundämne interagerar med andra ämnen resulterande i absorption och/eller fluorescens. Sådana matriseffekter hanteras visserligen redan rutinemässigt i utvärderingsprogram för data ifrån EDS-detektorer, vilket XRF-instrumentet använder, men i detta fall finns det ett påvisat behov av förfining för den här applikationen.

10 Litteraturreferenser

1. Henderson P, Ifwer K, Stålenheim A, Montgomery M, Högberg J, Hjörnhede A; "Kunskapsläget - Högtemperaturkorrosion; Sammanställning av kunskapsläget beträffande högtemperaturkorrosion i ångpannor för biobränsle och avfall" Värmeforsk rapport nr. 992, Stockholm dec 2006.
2. Borggreen K.; "On-line mätning av korrosionshastigheter i pannrör vid användning av anpassat EMAT (HT-EMAT)" Värmeforsk rapport nr. 1189, Stockholm okt 2011.
3. Hjörnhede A., Norling R., "Kalibrering av elektrokemisk korrosionssond i laboratoriemiljö och verifiering med fältförsök" Värmeforsk rapport nr. 1210, Stockholm jan 2012.
4. Henderson P., Kjörk A., Ljung P., Nyström O., Skog E.; "Överhettarkorrosion i bioeldade anläggningar – status" Värmeforsk rapport nr. 700, Stockholm juni 2000.
5. Högberg J., Björkman P., "Utvärdering av metoder för avlagringsmätningar", Värmeforsk rapport nr 754, november 2001.
6. 6SS-EN 13284-1 "Utsläpp och utomhusluft – Bestämning av låga masskoncentrationer av stoft – Del 1: Manuell gravimetrisk metod" Stockholm okt 2001.
7. König L., "X-Ray Fluorescence – The use of handheld XRF analyzers for a quick measurement of elements in waste incineration ashes and waste fuel" Examensarbete, Högskolan i Borås, nr 18/2013.
8. <http://www.niton.com/en/niton-analyzers-products/xl3/xl3t>
9. <http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works/portable-xrf-sample-analysis-techniques>
10. "Electromagnetic-Spectrum" by Victor Blacus, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electromagnetic-Spectrum.svg#mediaviewer/File:Electromagnetic-Spectrum.svg>
11. <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/how-xrf-works.html>
12. Herstad Svärd, S., L.-E. Åmand, J. Bowalli, et al. Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 3; Rapport Nr.1167; Värmeforsk: Stockholm, 2011.
13. Thunman, H., F. Lind, C. Breitholtz, et al., Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MWth circulating fluidized-bed boiler. Fuel, 2013. 113(0): p. 300-309.
14. "Avfallsförbränning – faktablad" http://www.vattenfall.se/sv/file/Avfallsf_rbr_nning_Uppsala_30898831.pdf
15. Viklund, P., Superheater corrosion in biomass and waste fired boilers, doktorsavhandling, KTH, Stockholm, 2013.

Bilaga 1

Samtliga data
i diagrammen
av typen
”staplad
fraktionsstape
I” i avsnitten
4.1-4.2.

Fig. 17a	600°C 304L 01Wind	600°C 304L 02Wind	525°C 304L 03Wind	525°C 304L 03Lee	525°C 16Mo3 13Lee	525°C 16Mo3 13Wind	450°C 16Mo3 14Wind	450°C 16Mo3 15Wind
O	42.23	44.04	40.30	42.05	44.46	44.72	28.80	36.27
Na	4.94	5.11	5.36	3.95	4.77	4.92	9.48	4.71
Mg	1.34	1.30	1.48	1.39	1.36	1.35	0.78	1.35
Al	5.14	5.42	5.35	5.84	6.46	5.40	2.88	5.02
Si	5.42	5.37	5.92	6.10	6.20	5.74	3.02	5.12
P	0.64	0.70	0.67	0.66	0.58	0.61	0.35	0.55
S	5.77	6.36	4.38	5.16	5.89	6.91	3.74	4.11
Cl	6.60	4.74	9.09	6.27	3.83	3.72	23.18	8.35
K	2.86	2.76	3.61	3.48	2.67	2.47	8.09	4.38
Ca	17.57	16.60	15.39	16.53	16.59	17.17	9.79	12.56
Ti	1.64	1.66	1.54	1.57	1.41	1.40	1.03	1.25
Cr	0.08	0.14	0.12	0.17	0.06	0.13	0.00	0.04
Mn	0.22	0.21	0.40	0.29	0.17	0.12	0.53	2.18
Fe	3.01	3.14	3.25	3.41	3.25	2.96	3.94	10.19
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	1.04	0.92	1.34	1.32	0.62	0.69	0.69	1.65
Zn	1.55	1.58	1.85	1.84	1.72	1.74	1.07	2.22
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.59	0.00

Fig. 17b	600°C 304L 01Wind	600°C 304L 02Wind	525°C 304L 03Wind	525°C 304L 03Lee	525°C 16Mo3 13Lee	525°C 16Mo3 13Wind	450°C 16Mo3 14Wind	450°C 16Mo3 15Wind
Na	5.58	6.51	7.03	7.72	2.88	3.99	4.51	6.05
Mg	1.49	1.69	1.42	1.48	1.02	0.94	0.26	0.34
Al	3.77	4.32	4.85	6.33	3.88	2.85	0.83	1.08
Si	0.21	0.25	0.29	0.42	0.10	0.03	0.05	0.09
P	0.69	0.77	0.69	0.68	0.46	0.45	0.14	0.18
S	8.01	9.79	12.24	11.00	4.13	4.30	2.68	4.28
Cl	6.80	11.08	6.69	7.42	1.78	3.68	6.18	7.63

K	4.33	3.52	5.91	7.17	1.93	3.17	4.64	5.06
Ca	18.87	21.94	21.44	20.15	11.19	12.23	3.96	5.87
Ti	0.40	0.56	0.45	0.46	0.24	0.25	0.11	0.13
Cr	0.89	0.86	0.87	0.49	0.05	0.07	0.05	0.06
Mn	1.29	0.83	0.93	0.93	0.64	0.51	0.44	0.47
Fe	43.29	34.28	32.84	30.40	69.98	65.91	74.22	67.43
Ni	2.15	1.40	1.72	1.91	0.03	0.05	0.02	0.04
Cu	0.98	0.78	1.32	1.38	0.57	0.69	0.87	0.78
Zn	1.19	1.38	1.17	1.28	1.06	0.81	0.33	0.34
Pb	0.06	0.03	0.15	0.78	0.05	0.06	0.71	0.15

Fig. 17c	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	01Wind	02Wind	03Wind	03Lee	13Lee	13Wind	14Wind	15Wind
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	5.61	5.22	4.32	5.23	5.84	5.23	2.06	3.08
Si	5.76	5.33	6.74	5.64	5.62	6.48	1.82	3.38
P	1.16	1.21	1.17	1.20	0.86	1.14	0.51	0.75
S	16.48	18.29	14.40	11.46	9.82	17.60	5.39	6.94
Cl	8.69	5.94	10.87	8.25	3.94	5.92	17.88	11.69
K	5.82	4.94	6.11	5.53	3.38	4.72	8.23	7.65
Ca	34.56	37.92	32.31	24.56	24.91	36.85	7.44	12.23
Ti	2.62	2.87	2.34	1.74	1.69	2.46	0.66	0.95
Cr	0.31	0.35	0.18	0.48	0.15	0.21	0.09	0.13
Mn	0.61	0.47	1.27	1.39	0.47	0.40	0.68	1.45
Fe	11.89	11.03	14.26	29.24	36.88	13.05	50.70	48.32
Ni	0.10	0.15	0.08	0.13	0.06	0.05	0.00	0.00
Cu	3.07	2.62	3.00	2.45	2.57	2.21	2.08	1.54
Zn	3.23	3.58	2.78	2.43	3.67	3.55	1.10	1.63
Pb	0.09	0.08	0.16	0.25	0.12	0.12	1.36	0.25

Fig. 18a	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	01Wind	02Wind	03Wind	03Lee	13Lee	13Wind	14Wind	15Wind
O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	12.00	13.30	12.37	13.68	16.26	13.46	5.40	12.51
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	1.48	1.71	1.55	1.55	1.45	1.51	0.66	1.37
S	13.49	15.61	10.13	12.09	14.81	17.24	7.01	10.26
Cl	15.42	11.63	21.03	14.69	9.64	9.27	43.37	20.83
K	6.67	6.78	8.35	8.15	6.71	6.15	15.14	10.93
Ca	41.08	40.77	35.63	38.76	41.73	42.83	18.33	31.32
Ti	3.82	4.07	3.55	3.68	3.54	3.48	1.94	3.12
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	2.42	2.25	3.10	3.09	1.55	1.71	1.29	4.11
Zn	3.61	3.87	4.28	4.31	4.33	4.34	2.01	5.55
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.86	0.00

Fig. 18b	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	01Wind	02Wind	03Wind	03Lee	13Lee	13Wind	14Wind	15Wind
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	8.36	7.97	8.84	11.17	15.35	10.00	4.07	4.24
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	1.54	1.43	1.26	1.21	1.80	1.58	0.70	0.72
S	17.76	18.06	22.29	19.42	16.32	15.09	13.12	16.76
Cl	15.07	20.45	12.18	13.09	7.03	12.93	30.21	29.90
K	9.60	6.49	10.76	12.65	7.62	11.13	22.70	19.83

Ca	41.85	40.50	39.06	35.58	44.27	42.91	19.36	23.02
Ti	0.89	1.04	0.82	0.81	0.97	0.87	0.55	0.53
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	2.17	1.44	2.40	2.43	2.24	2.42	4.24	3.06
Zn	2.64	2.55	2.12	2.26	4.20	2.86	1.61	1.34
Pb	0.12	0.06	0.26	1.38	0.21	0.22	3.45	0.60

Fig. 18c	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	01Wind	02Wind	03Wind	03Lee	13Lee	13Wind	14Wind	15Wind
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	6.90	6.31	5.58	8.29	10.28	6.55	4.42	6.59
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	1.42	1.46	1.51	1.91	1.52	1.43	1.09	1.60
S	20.26	22.13	18.59	18.16	17.29	22.05	11.54	14.86
Cl	10.68	7.19	14.04	13.07	6.94	7.42	38.26	25.03
K	7.16	5.98	7.88	8.77	5.95	5.91	17.61	16.38
Ca	42.49	45.87	41.71	38.92	43.84	46.17	15.93	26.19
Ti	3.22	3.47	3.03	2.76	2.97	3.08	1.42	2.03
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	3.78	3.16	3.88	3.88	4.53	2.77	4.46	3.29
Zn	3.97	4.33	3.58	3.85	6.46	4.45	2.37	3.49
Pb	0.11	0.10	0.20	0.40	0.22	0.16	2.90	0.54

Fig. 19	EDS analysis	ICP analysis	XRF analysis
O	24.88	-	-
Na	5.51	8.85	-
Mg	1.10	2.12	0.00
Al	4.88	7.52	10.30
Si	4.78	0.00	9.44
P	0.45	0.90	0.69
S	3.14	4.79	11.26
Cl	18.62	29.11	22.53
K	5.58	10.14	8.78
Ca	14.29	20.97	27.72
Ti	1.45	1.55	2.12
Cr	0.06	0.10	0.16
Mn	0.15	0.18	0.11
Fe	2.23	2.84	2.32
Ni	0.00	0.00	0.00
Cu	5.53	4.63	3.14
Zn	2.44	1.15	0.62
Pb	4.88	5.15	0.82

Fig. 20	EDS analysis	ICP analysis	XRF analysis
O	0.00	-	-
Na	0.00	0.00	-
Mg	0.00	0.00	0.00
Al	7.96	8.75	11.71
Si	0.00	0.00	0.00
P	0.73	1.05	0.79
S	5.13	5.58	12.80
Cl	30.39	33.88	25.61

K	9.11	11.80	9.98
Ca	23.32	24.41	31.51
Ti	2.37	1.80	2.41
Cr	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00
Cu	9.03	5.39	3.57
Zn	3.98	1.34	0.70
Pb	7.97	5.99	0.93

Fig. 21a	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
O	1.55	1.77	2.73	3.06	2.82	3.93	13.64	35.95	41.93	44.79	39.04	53.13	17.85
Na	12.75	13.08	12.58	12.61	11.32	8.66	8.34	3.33	1.85	1.73	1.65	1.80	5.28
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	2.05	1.76	1.87	1.76	2.13	1.04
Al	0.68	0.65	0.79	0.79	0.76	0.69	1.24	4.68	4.76	5.35	5.60	5.01	5.97
Si	0.11	0.14	0.12	0.22	0.77	1.85	5.61	5.98	5.72	6.47	7.19	6.96	5.86
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	0.74	0.68	0.60	0.78	0.77
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	2.92	3.72	3.94	4.41	4.38	4.14
Cl	44.51	45.26	44.36	44.08	44.05	43.05	32.35	8.99	6.18	3.40	4.11	1.76	16.74
K	18.14	17.44	17.39	16.81	16.63	15.56	12.25	2.67	1.19	0.91	0.83	0.57	6.96
Ca	0.11	0.09	0.08	0.10	0.25	0.41	3.91	18.12	20.88	21.56	24.74	17.00	16.66
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.08	3.92	3.18	2.72	2.65	1.29	2.13
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.16	0.27	0.24	0.17	0.14	0.27
Mn	0.12	0.00	0.08	0.00	0.00	0.13	0.15	0.16	0.20	0.00	0.12	0.08	0.17
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.13	0.73	3.03	3.45	3.10	3.41	1.84	2.43
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	9.42	8.52	9.33	10.01	10.69	12.19	7.97	2.33	1.86	1.14	1.66	1.59	4.74
Zn	2.02	1.42	1.58	1.68	2.21	3.24	4.15	2.43	2.30	2.11	2.05	1.54	3.36
Pb	10.60	11.63	10.96	10.64	10.43	10.15	7.86	2.59	0.00	0.00	0.00	0.00	5.62

Fig. 21b	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
Na	13.39	12.10	11.41	14.13	10.33	10.74	11.37	5.96	5.15	2.89	3.15	3.81	3.54
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.37	2.67	2.31	3.51	3.69	3.48	3.32
Al	0.52	0.11	0.06	0.02	0.07	0.24	1.13	6.51	6.04	9.88	10.90	11.30	11.91
Si	12.52	2.59	1.02	0.72	1.88	4.02	7.08	10.21	7.70	11.36	13.39	13.41	15.70
P	0.56	0.14	0.05	0.06	0.13	0.15	0.47	1.91	1.45	1.92	1.91	1.72	1.68
S	2.23	0.60	0.32	0.28	0.38	0.41	1.21	4.49	4.32	6.86	7.79	8.62	8.76
Cl	13.10	47.83	51.57	42.43	52.19	46.41	38.55	16.27	5.86	7.84	4.48	1.45	2.94
K	37.11	19.39	19.21	22.96	21.62	22.86	18.08	8.01	32.21	2.70	2.23	5.69	2.46
Ca	3.11	1.02	0.29	0.25	0.51	0.77	4.25	26.26	24.61	39.85	39.95	39.51	37.28

Ti	0.08	0.04	0.02	0.00	0.01	0.04	0.84	4.86	3.26	3.83	3.26	2.48	2.33
Cr	0.33	0.30	0.17	0.18	0.11	0.11	0.15	0.29	0.20	0.25	0.23	0.22	0.28
Mn	0.06	0.02	0.00	0.01	0.02	0.04	0.11	0.25	0.19	0.27	0.27	0.26	0.27
Fe	1.23	0.58	0.03	0.03	0.13	0.17	0.84	4.20	3.62	5.05	4.95	4.45	4.50
Ni	0.14	0.09	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.12
Cu	6.29	6.22	6.73	8.08	5.30	6.11	6.14	2.77	0.94	1.12	1.33	1.42	2.44
Zn	0.48	0.32	0.29	0.39	0.37	0.63	1.71	2.38	1.52	2.15	2.01	1.77	1.79
Pb	8.85	8.64	8.84	10.47	6.94	7.24	7.69	2.90	0.58	0.48	0.42	0.38	0.69

Fig. 21c	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.73	3.62	5.00	0.00
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.30	4.93	6.29	6.85	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.73	0.79	0.63	0.00
S	9.53	4.20	0.00	0.00	1.39	1.53	4.81	11.79	11.65	11.93	14.06	17.10	25.87
Cl	55.43	55.21	53.99	53.22	54.49	53.07	49.87	26.48	13.79	10.05	7.52	4.31	9.93
K	22.70	29.12	30.86	32.30	32.72	33.21	25.63	8.79	3.50	1.94	1.72	1.67	2.94
Ca	7.41	3.27	0.70	0.93	1.72	2.56	10.72	37.41	48.42	49.37	50.90	50.75	50.19
Ti	0.66	0.38	0.06	0.07	0.13	0.28	1.86	7.93	9.45	7.87	6.97	5.85	4.17
Cr	0.26	0.32	0.36	0.31	0.24	0.25	0.28	0.46	0.57	0.50	0.51	0.44	0.63
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.32	0.26	0.30	0.00
Fe	0.67	0.23	0.07	0.07	0.15	0.23	0.65	3.50	6.05	5.80	4.83	4.65	3.99
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	2.30	4.97	8.78	8.51	6.28	6.11	3.98	1.89	1.48	1.09	1.15	1.25	1.39
Zn	0.18	0.20	0.29	0.31	0.31	0.48	0.88	1.21	1.75	1.63	1.28	1.14	0.80
Pb	0.86	2.11	4.90	4.29	2.59	2.29	1.32	0.54	0.23	0.12	0.07	0.07	0.09

Fig. 22a	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.80	0.76	0.94	0.94	0.89	0.81	1.75	9.49	10.62	12.80	12.00	14.77	8.89
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.38	1.65	1.63	1.29	2.30	1.15
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	5.92	8.30	9.42	9.45	12.91	6.17
Cl	52.07	53.24	52.50	52.41	51.81	50.47	45.60	18.22	13.79	8.13	8.81	5.19	24.94
K	21.22	20.52	20.58	19.99	19.56	18.24	17.27	5.41	2.66	2.18	1.78	1.68	10.38
Ca	0.13	0.11	0.09	0.12	0.29	0.48	5.51	36.73	46.60	51.57	53.03	50.12	24.83
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.52	7.95	7.10	6.51	5.68	3.80	3.18
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	11.02	10.02	11.04	11.90	12.57	14.29	11.23	4.72	4.15	2.73	3.56	4.69	7.07
Zn	2.36	1.67	1.87	2.00	2.60	3.80	5.85	4.93	5.13	5.05	4.39	4.54	5.01
Pb	12.40	13.68	12.97	12.65	12.27	11.90	11.08	5.25	0.00	0.00	0.00	0.00	8.37

Fig. 22b	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.72	0.14	0.07	0.03	0.08	0.28	1.41	8.52	7.48	12.90	14.67	15.20	16.47
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.78	0.17	0.06	0.07	0.15	0.17	0.58	2.50	1.80	2.50	2.58	2.31	2.32
S	3.08	0.71	0.36	0.33	0.44	0.49	1.51	5.88	5.34	8.95	10.48	11.59	12.12
Cl	18.11	56.73	59.03	49.96	59.63	54.69	48.15	21.31	7.26	10.23	6.04	1.95	4.06
K	51.31	23.00	21.98	27.03	24.70	26.94	22.59	10.49	39.86	3.53	3.00	7.66	3.40
Ca	4.31	1.21	0.33	0.30	0.58	0.91	5.31	34.40	30.46	52.00	53.79	53.16	51.58

Ti	0.11	0.05	0.03	0.00	0.01	0.05	1.05	6.36	4.03	5.00	4.39	3.33	3.23
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	8.70	7.38	7.70	9.51	6.06	7.19	7.67	3.63	1.16	1.46	1.79	1.91	3.37
Zn	0.66	0.38	0.33	0.46	0.43	0.75	2.13	3.12	1.89	2.81	2.71	2.38	2.48
Pb	12.23	10.24	10.12	12.33	7.93	8.53	9.61	3.79	0.72	0.63	0.56	0.52	0.96

Fig. 22c	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.22	4.11	5.70	0.00
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.83	0.90	0.71	0.00
S	9.62	4.22	0.00	0.00	1.39	1.53	4.85	12.27	12.84	13.49	15.96	19.48	27.13
Cl	55.94	55.52	54.23	53.42	54.70	53.33	50.34	27.57	15.19	11.36	8.54	4.91	10.41
K	22.91	29.28	30.99	32.42	32.84	33.37	25.87	9.15	3.86	2.19	1.95	1.91	3.09
Ca	7.47	3.29	0.70	0.93	1.72	2.57	10.82	38.96	53.36	55.81	57.78	57.83	52.62
Ti	0.67	0.38	0.06	0.07	0.13	0.28	1.88	8.25	10.41	8.90	7.92	6.66	4.37
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	2.32	5.00	8.81	8.54	6.30	6.14	4.02	1.97	1.64	1.23	1.31	1.43	1.45
Zn	0.19	0.20	0.29	0.31	0.31	0.49	0.88	1.26	1.93	1.84	1.46	1.29	0.84
Pb	0.87	2.12	4.92	4.31	2.60	2.31	1.33	0.56	0.26	0.14	0.08	0.08	0.09

Fig. 24a	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	10Wind	11Wind	12Wind	12Lee	22Lee	22Wind	23Wind	24Wind
O	27.98	28.54	29.54	22.18	39.03	40.38	39.53	40.32
Na	0.52	0.55	0.48	0.40	0.36	0.43	0.28	0.36
Mg	2.20	2.38	3.15	3.00	3.08	3.24	3.80	3.55
Al	0.12	0.07	0.18	0.28	0.14	0.16	0.12	0.18
Si	2.17	2.50	3.31	3.41	3.87	3.79	4.09	3.94
P	0.72	0.87	1.21	0.99	1.10	1.23	1.59	1.45
S	6.09	6.86	6.74	3.49	6.22	8.41	8.29	8.95
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	9.46	10.54	10.10	4.81	8.26	11.94	12.45	13.50
Ca	4.90	5.68	7.94	6.22	9.24	10.72	12.63	11.76
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	8.68	7.06	7.74	11.55	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	1.32	1.52	1.35	1.46	1.06	1.16	1.35	1.48
Fe	33.33	31.47	25.98	38.16	27.63	18.54	15.88	14.50
Ni	2.51	1.96	2.27	4.05	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fig. 24b	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	10Wind	11Wind	12Wind	12Lee	22Lee	22Wind	23Wind	24Wind
Na	0.45	0.21	0.67	2.02	0.06	0.06	0.11	0.09
Mg	2.20	1.00	3.86	6.32	0.50	0.43	0.91	0.54
Al	0.21	0.08	0.23	0.59	0.03	0.02	0.07	0.03
Si	10.35	2.37	3.64	0.02	0.65	0.65	0.97	0.80
P	1.31	0.62	2.12	3.81	0.29	0.27	0.49	0.33
S	8.59	4.13	12.73	18.46	1.68	1.75	2.88	2.35
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	17.44	8.00	24.82	32.94	2.28	2.58	5.06	3.77

Ca	10.16	4.79	17.08	29.24	3.03	2.66	4.37	2.92
Ti	0.01	0.01	0.03	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00
Cr	1.31	1.30	1.43	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	1.60	1.08	2.19	2.17	0.81	0.61	0.90	0.71
Fe	34.67	60.76	25.89	2.80	90.50	90.78	83.97	88.25
Ni	11.34	15.54	4.95	0.41	0.13	0.14	0.15	0.15
Cu	0.29	0.13	0.15	0.21	0.01	0.02	0.06	0.03
Zn	0.00	0.00	0.09	0.16	0.01	0.01	0.02	0.02
Pb	0.07	0.01	0.08	0.42	0.02	0.01	0.04	0.01

Fig. 24c	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	10Wind	11Wind	12Wind	12Lee	22Lee	22Wind	23Wind	24Wind
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	1.82	1.62	2.17	2.44	3.06	2.62	2.28	2.36
P	0.59	0.48	0.66	0.50	0.61	0.71	0.71	0.67
S	7.41	7.17	7.42	3.83	6.74	8.75	7.81	8.87
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.10	0.07	0.08
K	3.10	3.24	3.32	1.50	2.46	3.80	3.58	4.01
Ca	2.16	2.11	2.63	2.51	3.07	3.76	3.38	3.42
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	15.35	14.82	15.24	16.25	0.18	0.17	0.17	0.16
Mn	1.62	1.73	1.41	1.41	0.62	0.59	0.63	0.61
Fe	62.73	63.62	61.83	65.77	82.84	79.38	81.19	79.67
Ni	4.89	4.88	4.94	5.39	0.04	0.03	0.05	0.03
Cu	0.30	0.29	0.36	0.37	0.11	0.05	0.09	0.06
Zn	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Pb	0.01	0.01	0.00	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03

Fig. 25a	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	10Wind	11Wind	12Wind	12Lee	22Lee	22Wind	23Wind	24Wind
O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.56	0.29	0.68	1.80	0.57	0.50	0.34	0.51
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	3.39	3.61	4.63	6.26	4.42	3.79	4.52	4.05
S	28.59	28.57	25.76	22.09	24.91	25.91	23.63	24.97
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	44.43	43.89	38.61	30.46	33.08	36.78	35.50	37.65
Ca	23.02	23.64	30.33	39.40	37.02	33.02	36.00	32.82
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fig. 25b	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	10Wind	11Wind	12Wind	12Lee	22Lee	22Wind	23Wind	24Wind
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.54	0.43	0.41	0.69	0.43	0.30	0.53	0.32
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	3.44	3.48	3.70	4.43	3.94	3.65	3.76	3.48
S	22.55	23.26	22.20	21.50	22.89	23.93	22.14	24.86
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	45.79	45.04	43.27	38.36	30.92	35.20	38.93	39.82

Ca	26.69	26.98	29.78	34.05	41.19	36.34	33.65	30.82
Ti	0.03	0.03	0.06	0.04	0.07	0.06	0.11	0.04
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.77	0.71	0.27	0.25	0.11	0.24	0.43	0.28
Zn	0.00	0.00	0.16	0.19	0.13	0.17	0.19	0.23
Pb	0.18	0.07	0.15	0.49	0.33	0.10	0.27	0.15

Fig. 25c	600°C	600°C	525°C	525°C	525°C	525°C	450°C	450°C
	304L	304L	304L	304L	16Mo3	16Mo3	16Mo3	16Mo3
	10Wind	11Wind	12Wind	12Lee	22Lee	22Wind	23Wind	24Wind
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	4.31	3.61	4.59	5.71	4.64	4.14	4.53	3.92
S	54.49	53.80	51.50	43.85	50.91	50.82	49.78	51.68
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	1.50	0.60	0.44	0.47
K	22.83	24.31	23.05	17.19	18.57	22.05	22.82	23.38
Ca	15.89	15.82	18.26	28.81	23.21	21.85	21.55	19.90
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	2.21	2.21	2.52	4.27	0.79	0.28	0.56	0.38
Zn	0.19	0.17	0.09	0.00	0.08	0.07	0.09	0.07
Pb	0.07	0.08	0.00	0.18	0.29	0.19	0.22	0.20

Fig. 26	600°C	600°C	450°C	450°C
	304L	304L	16Mo3	16Mo3

	10Lee fresh	10Lee stored	23Lee fresh	23Lee stored
O	28.27	28.45	33.79	38.34
Na	0.84	0.69	0.29	0.06
Mg	1.69	1.15	2.61	0.61
Al	0.28	0.33	0.17	0.06
Si	1.88	1.46	3.06	0.92
P	0.55	0.39	0.88	0.24
S	4.45	3.15	3.70	0.20
Cl	0.02	0.07	0.04	0.00
K	6.48	3.62	4.54	0.30
Ca	3.26	2.34	5.75	2.13
Ti	0.04	0.02	0.00	0.00
Cr	10.40	11.45	0.01	0.00
Mn	1.18	1.27	0.83	0.69
Fe	37.20	41.52	44.29	56.44
Ni	3.35	3.97	0.00	0.00
Cu	0.12	0.09	0.02	0.00
Zn	0.00	0.02	0.02	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00

	600°C 304L 10Lee fresh	600°C 304L 10Lee stored	450°C 16Mo3 23Lee fresh	450°C 16Mo3 23Lee stored
Fig. 27				
O	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.84	3.25	1.09	2.09
Si	0.00	0.00	0.00	0.00
P	3.62	3.84	5.83	8.27
S	29.29	31.36	24.45	6.90
Cl	0.12	0.70	0.26	0.00

K	42.65	36.09	30.06	10.13
Ca	21.44	23.37	38.04	72.61
Ti	0.23	0.23	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.81	0.93	0.15	0.00
Zn	0.00	0.23	0.12	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00

Fig. 28	EDS analysis	ICP Analysis	XRF Analysis
O	40.86	-	-
Na	1.39	2.37	-
Mg	3.05	6.23	0.00
Al	1.24	1.88	1.58
Si	6.96	0.00	37.39
P	1.45	3.15	2.70
S	2.72	4.29	11.16
Cl	5.75	14.12	9.01
K	2.58	6.35	3.79
Ca	19.91	42.84	26.53
Ti	0.25	0.57	0.28
Cr	2.51	2.43	2.08
Mn	1.06	2.15	0.49
Fe	7.14	11.46	4.04
Ni	0.00	0.00	0.58
Cu	1.69	0.82	0.17
Zn	1.45	0.38	0.15
Pb	0.00	0.97	0.04

Fig. 29	EDS analysis	ICP Analysis	XRF Analysis
O	0.00	-	-
Na	0.00	0.00	-
Mg	0.00	0.00	0.00
Al	3.34	2.49	2.85
Si	0.00	0.00	0.00
P	3.90	4.18	4.87
S	7.35	5.70	20.13
Cl	15.53	18.73	16.26
K	6.95	8.42	6.84

Ca	53.77	56.84	47.87
Ti	0.69	0.75	0.51
Cr	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00
Cu	4.56	1.09	0.31
Zn	3.90	0.51	0.28
Pb	0.00	1.29	0.08

Fig. 30a	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
O	8.93	12.51	20.67	28.14	18.78	33.34	41.54	41.91	41.64	42.72	41.34	49.32	39.38
Na	3.17	2.31	1.92	1.55	0.86	0.29	0.17	0.12	0.09	0.09	0.09	0.21	0.06
Mg	0.00	0.11	0.25	1.40	6.57	7.86	7.50	7.20	6.76	5.97	4.80	4.24	4.69
Al	0.68	0.34	0.21	0.12	0.37	0.32	0.26	0.29	0.31	0.32	0.36	0.47	0.46
Si	0.18	0.22	0.20	0.31	1.53	2.70	3.35	5.02	5.89	6.08	5.65	6.59	4.83
P	0.15	0.24	0.37	0.77	3.36	3.83	3.52	3.54	3.48	3.13	2.62	2.16	2.16
S	2.45	10.67	14.18	14.66	13.00	7.32	5.05	3.47	2.83	2.41	2.58	1.94	4.36
Cl	33.72	20.35	12.64	8.34	10.76	7.22	3.24	1.49	0.85	0.39	0.33	0.21	3.12
K	37.33	40.40	38.88	32.85	18.35	6.16	3.71	2.09	1.56	1.23	1.50	1.56	1.50
Ca	0.34	0.74	0.90	3.70	19.49	24.58	26.48	30.13	31.86	32.24	35.70	28.04	27.63
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.12	0.12	0.12	0.11	0.09
Cr	3.19	1.93	1.12	0.47	0.13	0.13	0.15	0.17	0.20	0.31	0.33	0.22	0.23
Mn	0.09	0.06	0.05	0.26	1.38	1.74	1.90	1.95	1.97	1.85	1.88	1.23	1.39
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.29	0.33	0.45	0.55	0.63	0.67	0.55	0.96
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
Cu	2.66	2.60	2.14	1.97	2.88	2.25	1.41	1.02	0.97	1.29	1.05	1.71	5.23
Zn	2.19	2.20	1.82	1.76	2.46	1.97	1.27	1.03	0.93	1.15	1.00	1.44	3.90
Pb	4.92	5.30	4.64	3.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fig. 30b	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
Na	4.36	1.30	2.68	4.16	1.72	4.03	0.98	1.27	0.32	0.40	0.48	0.42	0.22
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	7.79	10.61	12.14	10.97	8.79	8.04	1.33
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.37	0.53	0.54	0.64	0.79	0.19
Si	10.14	32.12	46.70	14.45	32.63	5.60	9.38	8.72	10.77	11.64	10.18	12.96	4.38
P	0.17	0.80	1.16	0.53	1.66	0.81	3.66	4.83	5.67	5.37	4.61	4.28	0.80
S	1.23	6.94	13.85	4.59	9.33	1.91	5.80	4.96	4.27	3.62	3.43	3.11	0.87
Cl	48.13	38.67	0.00	32.96	25.15	42.25	27.47	10.12	7.06	9.22	15.82	12.71	76.71
K	33.40	15.32	30.59	40.42	19.66	39.33	10.82	11.66	3.59	3.71	3.73	3.62	2.21
Ca	0.37	1.35	2.08	1.61	8.25	4.64	31.16	43.50	50.81	50.03	47.65	50.02	11.97

[illegible]

Fig. 31a	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.80	0.42	0.28	0.18	0.52	0.60	0.57	0.67	0.72	0.76	0.79	1.24	0.95
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.18	0.28	0.48	1.14	4.76	7.15	7.82	8.19	8.11	7.41	5.80	5.74	4.47
S	2.90	12.88	18.71	21.60	18.39	13.65	11.23	8.03	6.60	5.70	5.71	5.16	8.99
Cl	39.93	24.56	16.68	12.29	15.22	13.45	7.20	3.46	1.97	0.93	0.72	0.55	6.44
K	44.21	48.76	51.31	48.40	25.96	11.47	8.25	4.85	3.64	2.90	3.31	4.15	3.10
Ca	0.40	0.90	1.18	5.45	27.58	45.80	58.82	69.79	74.25	76.23	78.88	74.49	57.02
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.24	0.28	0.29	0.27	0.30	0.18
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	3.15	3.14	2.83	2.91	4.08	4.19	3.13	2.37	2.26	3.06	2.31	4.54	10.80
Zn	2.60	2.66	2.40	2.59	3.48	3.68	2.82	2.40	2.16	2.73	2.22	3.83	8.06
Pb	5.83	6.40	6.12	5.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fig. 31b	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8	Stage 9	Stage 10	Stage 11	Stage 12	Stage 13
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.49	0.73	0.74	0.84	1.06	0.20
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.21	1.25	2.38	0.65	2.57	0.91	4.63	6.39	7.86	7.39	6.06	5.72	0.85
S	1.47	10.87	28.34	5.70	14.42	2.15	7.34	6.56	5.93	4.99	4.51	4.16	0.93
Cl	57.43	60.56	0.00	40.89	38.85	47.45	34.74	13.38	9.79	12.68	20.80	17.00	82.21
K	39.86	23.99	62.58	50.14	30.37	44.17	13.68	15.42	4.98	5.10	4.90	4.84	2.36
Ca	0.45	2.11	4.26	2.00	12.74	5.21	39.41	57.53	70.45	68.86	62.64	66.91	12.83

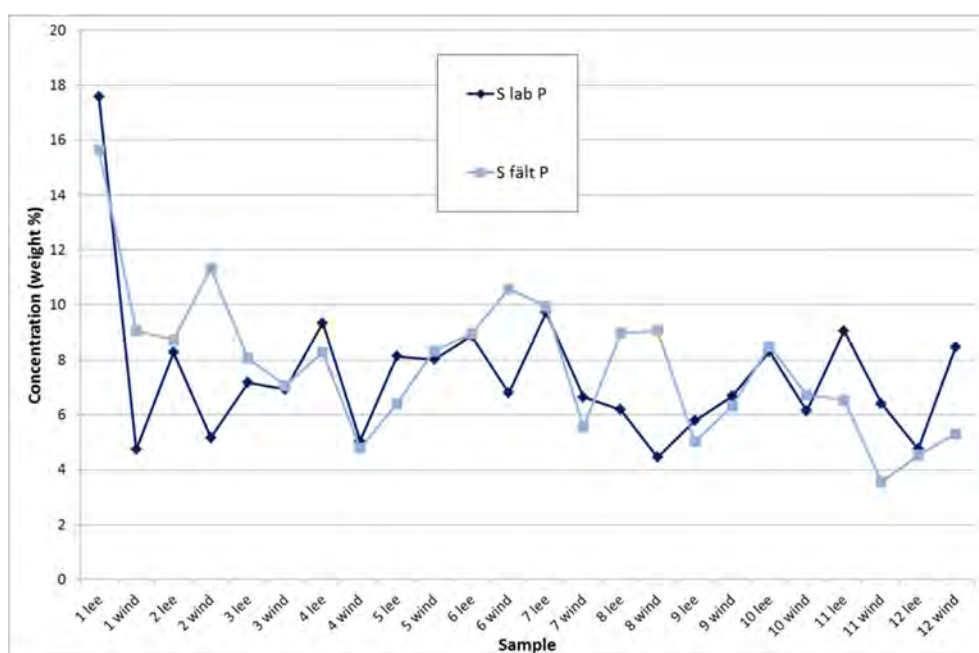
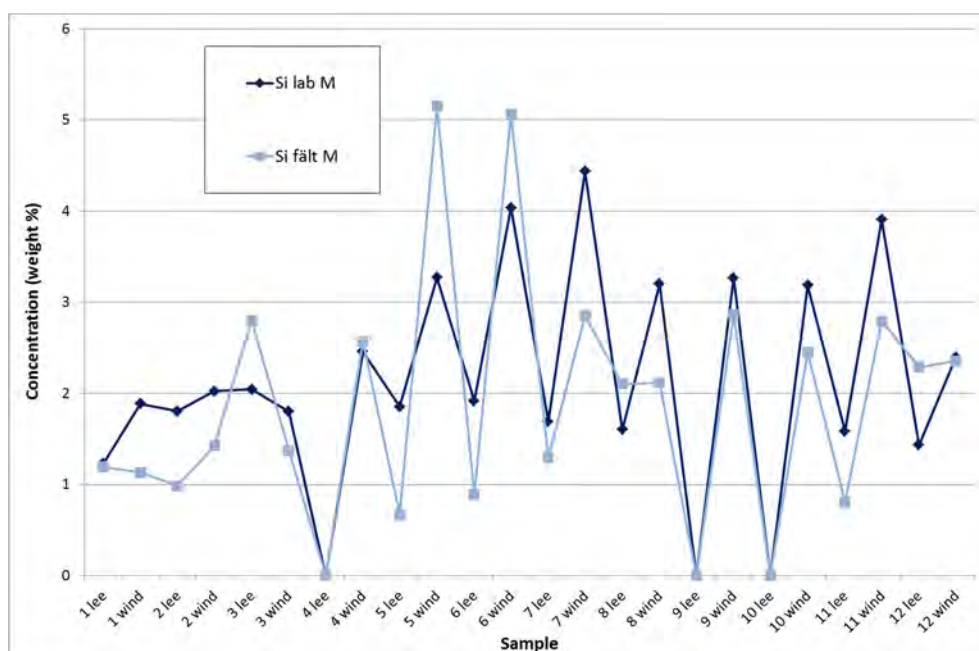
[illegible]

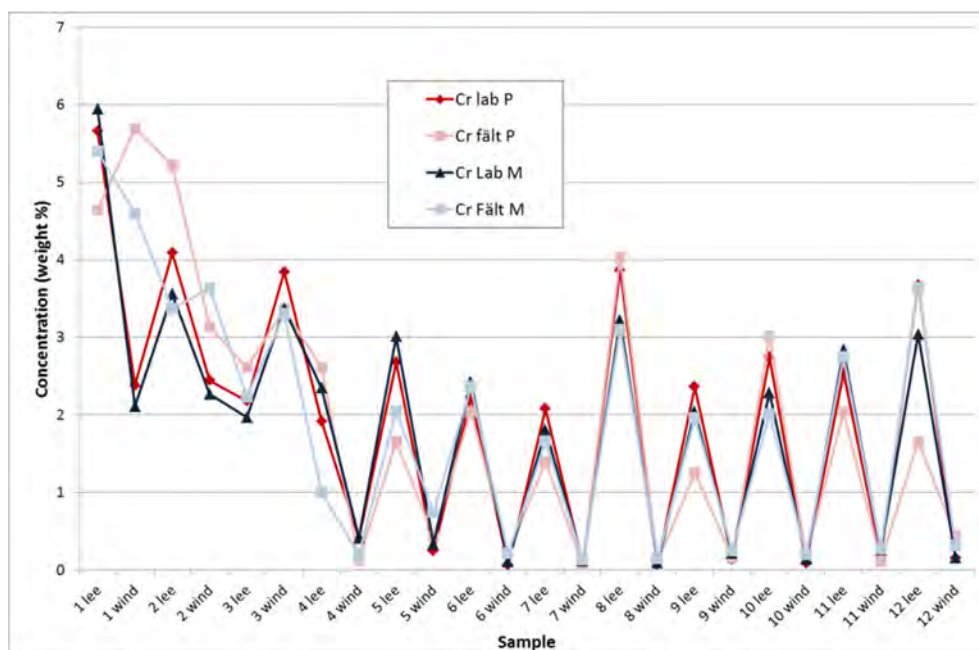
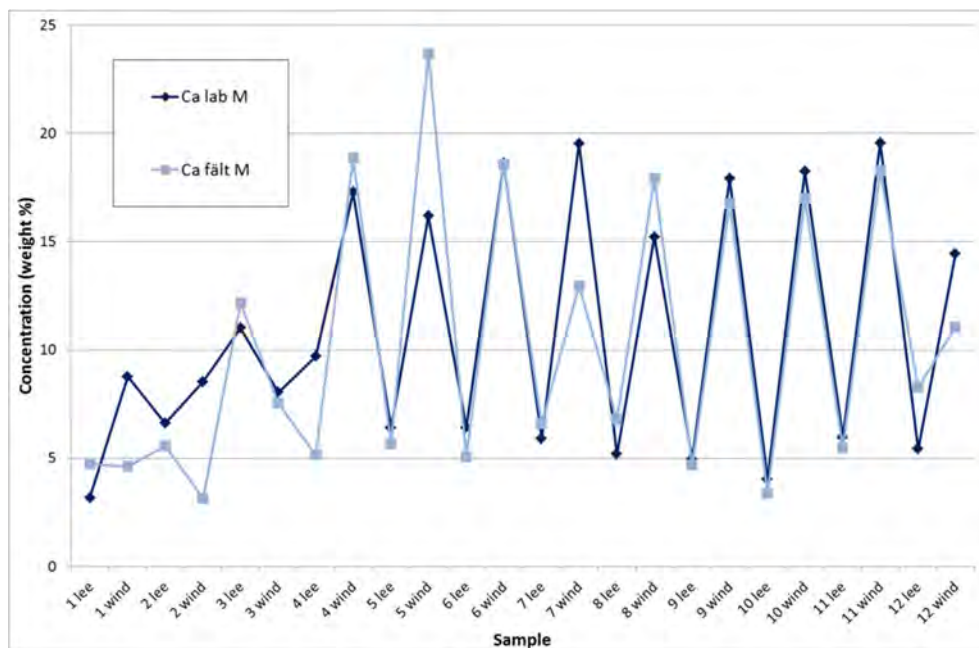
Bilaga 2

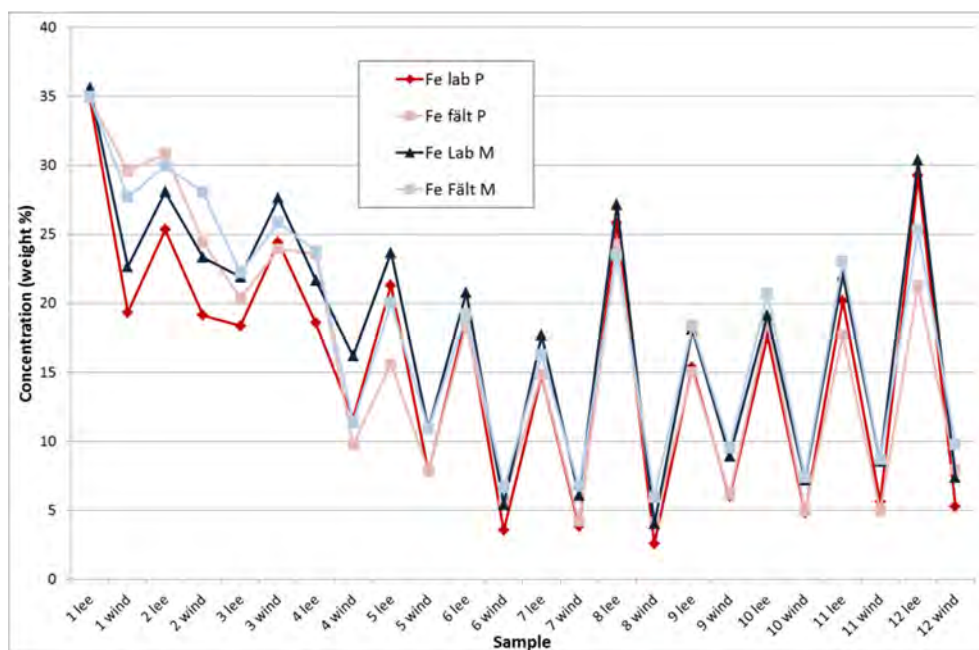
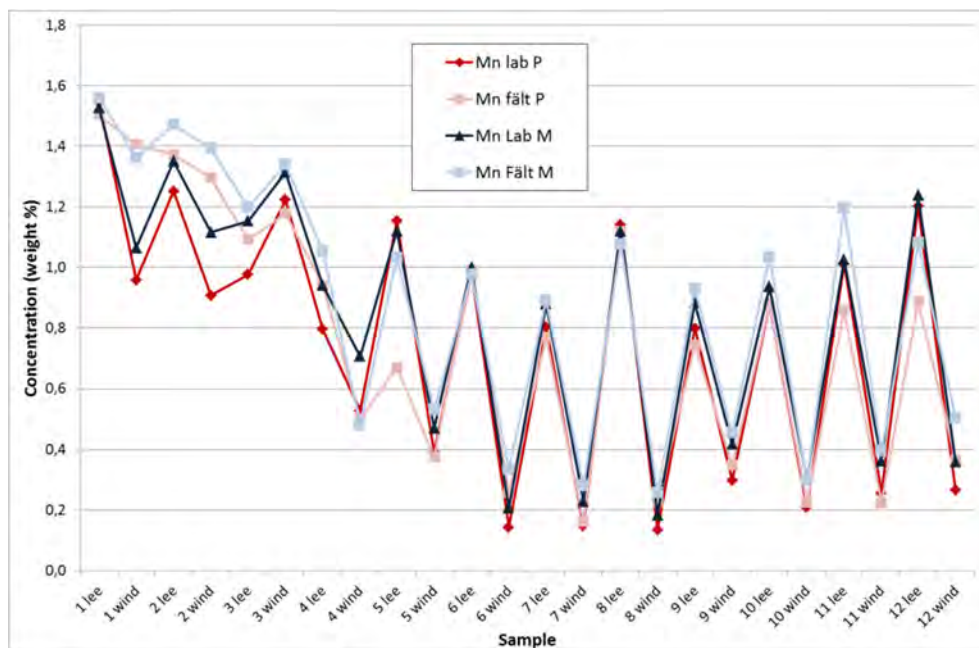
Kompletterande grafer till avsnittet 4.3.1 med jämförelse av XRF-resultat ifrån laboratorie- och fältanalyser.

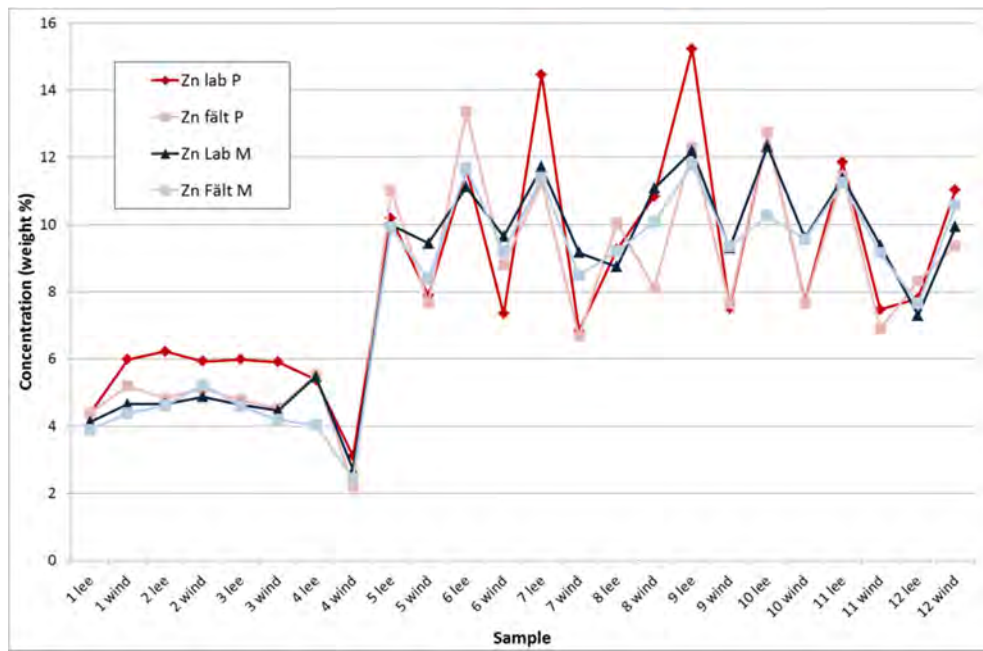
M: utvärderingsprogrammet Mining

P: utvärderingsprogrammet Plastics









KORROSIONSKONTROLL GENOM ANALYS AV FLYGASKA OCH AVLAGRINGAR

Arbetet har jämfört metoder för provtagning och analys av flygaska och avlagringar med målsättning att utveckla och rekommendera snabba, enkla, mät noggranna och/eller kostnadseffektiva sätt att utvärdera risken för högtemperaturkorrosion i förbränningsanläggningar. Tre olika metoder för provtagning (avlagringssond, totalstoft, impaktor) och tre olika analystekniker (SEM-EDS, ICP, handhållen XRF) har använts parallellt. Försök har utförts i en bio- och två avfallseldade pannor. En utvärderingsmetod som till vissa delar gör resultaten från olika analystekniker kvalitativt jämförbara har utvecklats och dess begränsningar utvärderats. Avlagringssond i kombination med analys med handhållet XRF-instrument är en ny metod. Arbetet har visat att den ger möjlighet till relativt snabb utvärdering (<4 h) av risken för korrosion, där detta tidigare krävde minst dagar och vanligen flera veckor. Detta underlättar större bränsleflexibilitet och justering av användningen av korrosionshämmande additiv.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se



Energiforsk