

BEGRÄNSAD ELDSTADSKORROSION GENOM REGLERAD BLYHALT

RAPPORT 2015:217



BRÄNSLEBASERAD EL-
OCH VÄRMEPRODUKTION



Begränsad eldstadskorrosion genom reglerad blyhalt

**RIKARD NORLING, FREDRIK NIKLASSON, LEYLA WICKSTRÖM,
ANDERS HJÖRNHEDE, ANNIKA TALUS**

ISBN 978-91-7673-217-5 | © 2015 ENERGIFORSK

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

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt M 38743 Begränsad eldstadskorrosion genom reglerad blyhalt (Energimyndighetens projektnummer P 38743) som faller under teknikområde material- och kemiteknik inom SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion.

Projektet har följts av en referensgrupp bestående av Linda Bäfver, Pöyry Sweden; Pamela Henderson, Vattenfall; Matti Huhtakangas, MH Engineering och Conny Johansson, Stora Enso.

SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion, är efterföljaren till Värmeforsks Basprogram och startade som ett samarbetsprogram mellan Värmeforsk och Energimyndigheten 2013. 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 januari 2016

Helena Sellerholm

Områdesansvarig

Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

Sammanfattning

Eldstadskorrosion har blivit ett problem av ökande omfattning under senare år. Detta härrör till stor del från ökad förbränning av mer korrosivt bränsle, t.ex. returträ, vilket pannan normalt inte är avsedd för, och en relativt hög temperatur på vattenväggarna. Korrosionsmekanismerna för denna typ av korrosion är inte helt klarlagda men med stor sannolikhet kan den förhöjda korrosionen kopplas till de relativt sett höga halterna av bly, zink, alkalimetaller, klorider och svavel i bränslet.

I detta arbete har en applikationsnära studie gjorts av hur halten bly i bränslet inverkar på eldstadskorrosion. Det har studerats genom försök i en förbränningsrigg, där halten Pb i bränslet varierats systematiskt i ett bränsle med hög kloridhalt. Försök avseende eldstadskorrosion har gjorts vid två olika materialtemperaturer, 350 °C och 400 °C. Därtill har i begränsad omfattning inverkan på korrosion av överhettare studerats vid 550-600 °C. Varje försök har pågått i 8 h, vilket möjliggör undersökning av de initiala korrosionsangreppen. Detta har gjorts på provringar av legeringarna 15Mo3, 304 och 625 monterade på en kyld sond.

De viktigaste slutsatserna av arbetet är:

Effekten av materialtemperatur på korrosionshastigheten är hög i intervallet 350-400 °C för låglegerat stål 15Mo3. Detta innebär att det för en anläggning kan bli en avsevärt högre korrosionshastighet vid ett ångtryck av ca 140 bar jämfört med ca 100 bar.

Lokalt höga blyhalter, 30-60 vikt.%, har uppmätts nära metallytan på 15Mo3 vid materialtemperaturen 350 °C när blyhalten i bränslet varit 100-1000 mg/kg, vilket kan indikera att korrosionsangreppet med tiden kan bli allvarligt även vid denna temperatur.

De höglegerade materialen 304 och 625 korroderar betydligt långsammare än 15Mo3 vid materialtemperaturen 400 °C. Detta innebär att de har potential att användas som korrosionsskyddande ytbeläggningar på ett effektivt sätt även vid höga blyhalter i bränslet.

Korrosionshastigheten för 15Mo3 vid 400 °C ökar markant, över 60 %, när blyhalten i bränslet höjs från 10 till 100 mg/kg. Vid ytterligare höjning till 1000 mg/kg förblir den däremot konstant, vilket innebär att ett tröskelvärde förekommer vid 100 mg/kg eller strax därunder.

Summary

Introduction

Furnace wall corrosion is a problem that has been increasing later years. It is largely caused by increased use of more corrosive fuel, such as used wood also named recycled or waste wood. Often the boiler has not been designed for this fuel and the temperature of the water walls may be high because of the chosen steam pressure. In severe cases the corrosion rate has been ten-folded compared to virgin wood chips.

The mechanisms for this type of corrosion is not completely explained, but it is believed that there is a clear connection to the relatively high contents of lead, zinc, alkali metals, chlorides and sulphur in the fuel. The aim of this work is not to study primarily these mechanisms, but the influence of lead content in the fuel on the rate of furnace wall corrosion.

Experimental

Material exposure is made in a laboratory combustion test rig illustrated in Figure 1. The reactor has an internal diameter of 0.1 m and the rig is 3 m high. The alloys 15Mo3, 304 and 625 are tested during 8 h as ring samples on a probe at a position (FW) resembling furnace wall corrosion and on another probe at a position resembling superheater corrosion (SH). The test temperatures are given in Table 1. The amount of secondary and tertiary air was adjusted to achieve reducing conditions at the furnace wall position and oxidising at the superheater position. The excess air factor was about 0.7 and 1.3 at the respective positions.

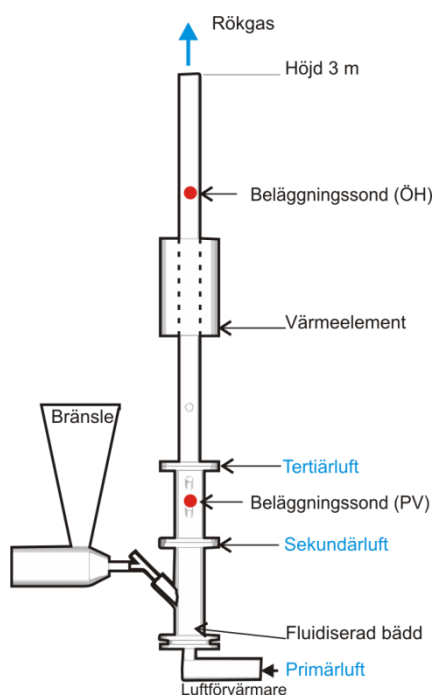


Figure 1. Sketch of fluidized bed laboratory reactor. The positions Furnace Wall (FW) and Superheater (SH) are marked PV and ÖH respectively.

Table 1. Sample temperatures used for deposit probes.

<i>Test case</i>	<i>FW</i>	<i>SH</i>
T – low	350 °C	550 °C
T – high	400 °C	600 °C

The fuel during the exposures was comprised of wood pellets into which different additives were mixed. Regular stem wood pellets were crushed in a mill in batches of 5 kg to which ZnO, KCl, PVC and PbO were added. Each test required four batches to be prepared to get the necessary 20 kg of fuel. After mixing the fuel was pressed into new pellets. The final fuel compositions are given in Table 2.

Table 2. Additives to the wood pellets, desired levels of elements studied.

		<i>Level 0</i>	<i>Level 1</i>	<i>Level 2</i>	<i>Level 3</i>	<i>Ref 1</i>	<i>Ref 2</i>
Pb	mg/kg	0	10	100	1000	0	100
Cl	wt. %	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
Zn	mg/kg	100	100	100	100	0	0

Results

During the exposures deposits are formed on the samples. These deposits were analysed for chemical composition by electron microscopy (SEM/EDS). The EDS analysis results of the deposits on sample surfaces on 304 are compiled in Figure 2. The results include furnace wall samples of 304 after exposure at different Pb levels and probe temperatures. For comparison it is included one superheater sample after exposure at Pb level 3 and 600 °C.

Analysis of the furnace wall samples showed higher Pb content in the deposits after exposure at higher Pb levels. Except that no clear trend in composition was found. Higher Cl levels were found for level 2 and 3 after exposure at 400 °C. On the other hand higher Cl was found on the level 0 sample after exposure at 350 °C compare to the other samples exposed at that temperature.

The deposit composition on the superheater sample differed from the furnace wall samples; it consisted primarily of iron oxide and KCl. The levels of Pb and Zn were significantly lower than for furnace wall samples from the same Pb level. This shows that Pb and Zn primarily are deposited in the furnace and/or at cooler surfaces.

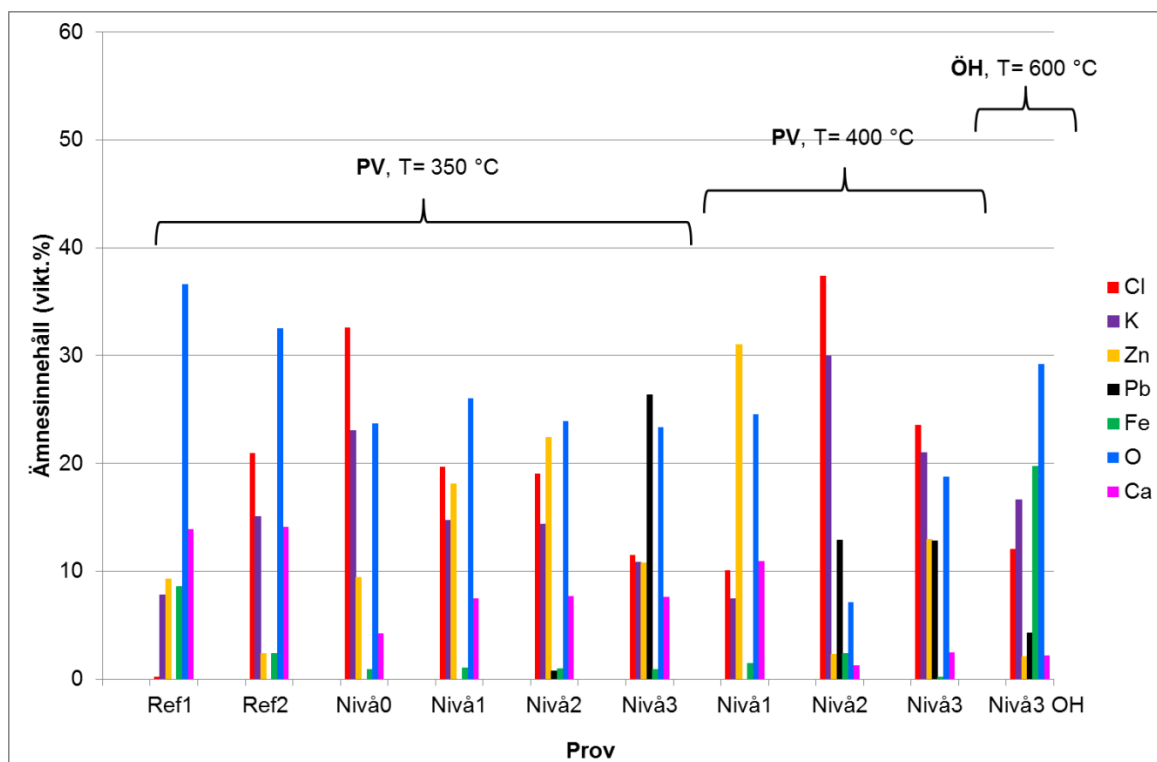


Figure 2. EDS-analysis results of surface deposits (in plan) on 304.

Analysis by EDS of 304 samples in cross-section revealed that they primarily consist of Pb/Cl/K/O (and some Zn), see Figure 3. The corrosion attack was limited as no continuous oxide layer was found and the presence of Fe in the deposit was low. Similar results were found for 625. The deposit was more pronounced and contained more Pb after exposure at a higher Pb level. The Pb content of the deposit was similar (about 10 wt.%) for both 304 and 625 after exposure at level 1. After exposure at level 2 a higher amount of Pb was present in the deposit on 304 (25-45 wt.%) than on 625 (20-25 wt.%). After exposure at level 3 up to 60 wt.% Pb was found locally in the deposit on 304.

After exposure at 400 °C 15Mo3 shows clear formation of iron oxide, as shown in Figure 4. This is in clear contrast to at 350 °C. At Pb level 1 the oxide is present at discrete positions, while at higher levels the oxide form more continuous layers. Above and around the iron oxide deposit was observed being high in Cl and Pb. This was more pronounced after exposure at higher Pb levels. A typical example of local iron oxide formation and surface attack surrounded by Cl/Pb deposit is shown in Figure 5.

Some difference in maximum observed oxide thickness was noticed at the low alloyed steel (15Mo3) after testing with different Pb levels at 400 °C. Thicker oxide (150 µm) was measured after testing with a higher Pb content in the fuel (Level 2-3), while it was thinner (up to 90 µm) after testing with a lower Pb content (Level 1). This is illustrated in Figure 6.

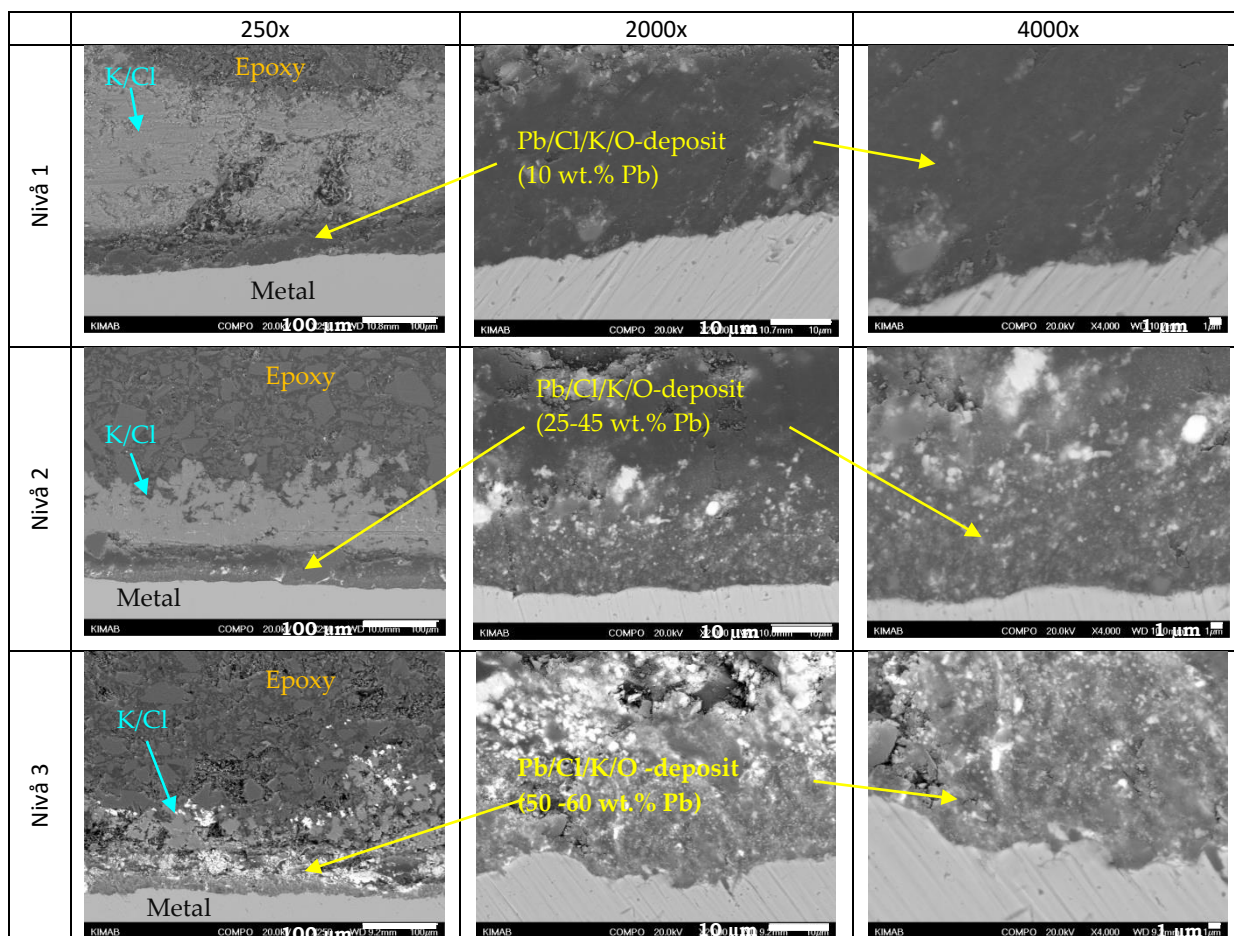


Figure 3. SEM-images at various magnifications of 304 FW (furnace wall) samples (in cross section) after exposure testing in accordance with test levels 1-3 (at 350 °C). Thicker surface deposit is observed after test exposures with higher Pb levels in the fuel.

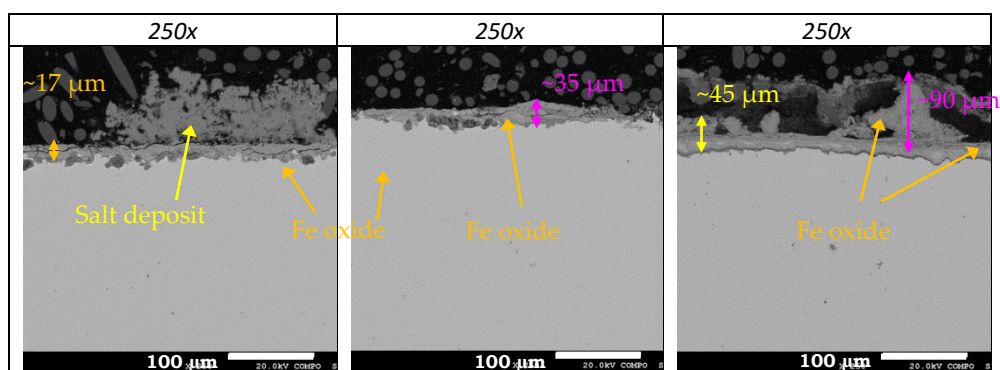


Figure 4. SEM-images of various regions on 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 1 (400 °C). Surface deposit as well as surface oxide are indicated by arrows.

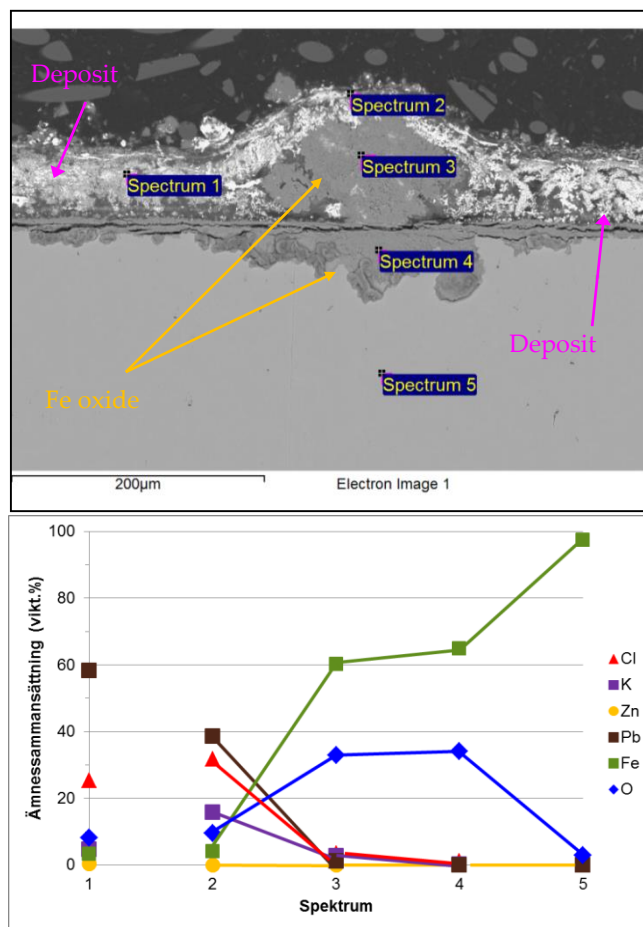


Figure 5. SEM-image (top) and quantitative EDS analysis results (bottom) of 15Mo3 FW sample after exposure testing in accordance with test level 3 (at 400 °C). The analysis results show Fe-oxide formation due to localised corrosion attack as well as a deposit rich in Cl and Pb.

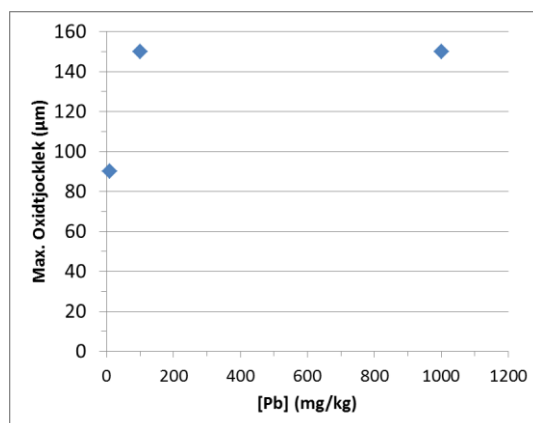


Figure 6. Results showing the maximum recorded Fe-oxide thickness as function of Pb-level of 15Mo3 FW samples after exposure testing in accordance with test levels 1-3 (at 400 °C).

Conclusions

In this work the influence of the Pb content in the fuel on corrosion during combustion of used wood has been studied during 8 h in a laboratory reactor. The following conclusions were drawn:

- The effect of material temperature on corrosion is large for furnace wall samples of low alloyed steel 15Mo3. At 400 °C the attack becomes substantial, while at 350 °C it could not be quantified. This means that for a boiler there can be a substantially higher corrosion rate when operating at a steam pressure of about 140 bar compared to about 100 bar.
- Locally high Pb content, 30-60 wt.%, was observed close to the metal surface of furnace wall samples of low alloyed steel 15Mo3 at material temperature of 350 °C when the Pb content in the fuel was 100-1000 mg/kg, which indicates that the corrosion attack with time could get serious even at this temperature.
- Furnace wall samples of high alloyed materials 304 and 625 corrode substantially slower than 15Mo3 at material temperature 400 °C resulting in that the corrosion rate could not be quantified. This means that they have a potential to be used as effective corrosion protective coatings even at high Pb content in the fuel.
- The corrosion rate of furnace wall samples of 15Mo3 at 400 °C increases markedly, more than 60 %, when the Pb content is increased from 10 to 100 mg/kg. With additional increase to 1000 mg/kg it remains constant, which means that a threshold occurs at 100 mg/kg or slightly below.
- The corrosion rate of superheater samples of 15Mo3 is high for material temperature 550 °C, but it is relatively independent of Pb content. Although the amount of grain boundary attack increases somewhat with it. This means that boilers with low alloyed superheater tubes at which it is intended to fire used wood with a Pb content in the fuel of about 10 mg/kg, it is required to consider superheater corrosion besides furnace wall corrosion, if the steam temperature is about 520 °C and possibly even lower.
- The corrosion rate of superheater sample of stainless steel 304 is limited and for the nickel based material 625 not quantifiable at the material temperature 600 °C and a Pb content in the fuel of 1000 mg/kg. This indicates that for boilers with high alloyed superheater tubes, a high Pb content does not appear to pose an obvious risk of causing serious corrosion attack on these. Instead it is primarily furnace wall corrosion that needs to be considered.

Innehåll

1	Inledning	12
2	Metoder	14
2.1	Laboratorieuppställning	14
2.2	Bränsle	15
2.3	Testgenomförande	16
2.4	Beläggningsprovtagning	16
2.5	Provtagning av flygaska	17
2.6	Analys av material med handhållen XRF	18
2.7	Provförberedning av provringar inför mikroskopistudier och röntgendiffraction	19
3	Resultat	20
3.1	Fall Nivå X	20
3.2	Driftmedelvärden	20
3.3	Bottenaska	21
3.4	Flygaska, XRF analys av planfilter	21
3.5	Beläggningmängder	22
3.6	Mikroskopistudier (LOM och SEM/EDS)	24
3.6.1	Tvärsnitt (eldstadsprover)	24
3.6.2	Tvärsnitt (Överhettare)	38
3.6.3	Beläggning på provytor	41
3.7	XRD	42
3.7.1	Eldstadsprover	42
3.7.2	Överhettarprover	42
4	Sammanfattning/Diskussion	43
4.1	Eldstadsprov	43
4.2	Överhettarprov	44
4.3	Projekt mål	44
5	Slutsatser	46
6	Rekommendation och användning	47
7	Fortsatt arbete	48
8	Referenser	49
	Bilaga 1 Sondfoton	50
	Bilaga 2 Hantering av provringar	52

1 Inledning

Eldstadskorrosion har blivit ett problem av ökande omfattning under senare år. Detta härrör till stor del från ökad förbränning av mer korrosivt bränsle, t.ex. returträ, vilket pannan normalt inte är avsedd för, och en relativt hög temperatur på vattenväggarna. Resultatet har i särskilt svåra fall blivit att korrosionshastigheten har ökat med en faktor tio, eller mer, jämfört med träflis. Korrosionsmekanismerna för denna typ av korrosion är inte helt klarlagda men med stor sannolikhet kan den förhöjda korrosionen kopplas till de relativt sett höga halterna av bly, zink, alkalimetaller, klorider och svavel i bränslet. Traditionellt anses Pb, Zn och S vara huvudorsaken till eldstadskorrosion men senare forskning pekar också ut alkalimetaller och klorider som korrosionsdrivande. Det är också sannolikt att viss synergieffekt nås av flera simultant pågående korrosionsmekanismer.

Bly förångas under reducerande förhållanden i nedre delen av eldstaden och Pb kan därför bilda beläggningar i metallisk form. Beroende på blyhalten i bränslet och temperaturen på kondenseringsytan kan Pb kondensera i antingen fast eller flytande form. Vid närvaro av S kan en del av blyet förångas som $PbS(g)$ och kondensera i fast form på eldstadsväggar [1]. Mekanismer för bildning av beläggningar med bly vid eldning av returflis har inventerats [2]. Klor befanns gynna övergången av bly till gasfas vilket i sin tur leder till beläggningar på tuber i eldstaden. Smälttemperaturen hos dessa riskerar att bli så låg att den ligger under tubernas temperatur. En flytande beläggning är generellt mer korrosiv än en fast. Dylika smältor - delvis kopplade till korrosion - har observerats i beläggningar på eldstadsväggar. Exempelvis återfanns bly i frätgropar [3]. Långtidsexponering i pannor som eldar returträ visar att angrepp på $16Mo3$ är starkt kopplade till Cl och har den högsta korrosionshastigheten, medan Alloy 625 attackeras av en kombination av K-Pb, dock med en mycket lägre korrosionshastighet. Rostfria stål angripas av båda mekanismer och har en korrosionshastighet där emellan [4]. I ännu opublicerat material från pågående studier har det i några fall observerats att höga halter av Pb tillsammans med höga halter av klorider kunnat relateras till kraftigt accelererad korrosion [5].

Till skillnad ifrån de tidigare arbetena är syftet med denna studie inte att studera och förklara korrosionsmekanismer involverande Pb. Avsikten är istället att studien skall vara mer applikationsnära och genom systematisk variation identifiera halter av Pb i bränslet vika ger upphov till den ökade korrosionen vid två olika temperaturer i ett bränsle med hög kloridhalt. Provningsen utförs i en testrigg/reaktor på SP, som är väl lämpad för aktuell studie och som tidigare använts vid liknande undersökningar. Avlagringsmätning är en vanlig metod för att mäta hastigheten på avlagringstillväxten och för att studera dess kemiska sammansättning. Mätningen görs med en kyld sond på vilken ringar monteras som styrs individuellt till önskad temperatur genom att kyla sonden med t.ex. tryckluft. Dessa ringar används också för att studera de initiala korrosionsangreppen.

Halten bly i bränslet varieras i detta arbete efter en stege i fyra nivåer. Tre av dessa valdes så att de följer en exponentiellt ökande funktion och täcker in de variationer i halter som kan förväntas hos returträ. På detta sätt kan korrosionshastighetens variation med blyhalten bestämmas med god noggrannhet över ett stort intervall om den är linjär. Det kan dock förväntas att variationen inte är linjär över ett så stort intervall. För att kunna studera inverkan av eventuella icke-linjära beroenden såsom accelererande korrosionshastighet eller tröskelvärden placerades den fjärde nivån

utgående ifrån resultaten av de tre första. Detta för att antingen kunna lägga den på en mellanliggande nivå eller möjliggöra en utökning av intervallet efter behov. Som referens utfördes även försök utan tillsats av bly. Försöksserien upprepas två gånger med olika val av materialtemperatur, för att efterlikna förhållandena på eldstadsväggarna i anläggningar med olika matarvattentryck. Nivåerna väljs så att de är relevanta för idag förekommande anläggningar för förbränning av returträ, upp till en metalltemperatur av maximalt 400 °C. Huvudfokus är på att studera inverkan av bly på eldstadstuber, men det inkluderas också en begränsad undersökning av överhettartuber. Detta för att säkerställa att eventuellt förekommande tröskelvärden i korrosionshastighet i eldstaden inte åtföljs av en accelererad överhettarkorrosion.

Projektet avser att:

1. Kvantitativt beskriva relationen mellan blyhalt i bränsle baserat på returträ och korrosionshastigheten för eldstadstuber.
2. Ge rekommendationer för hur gränsvärden för blyhalt bör sättas, eller bränsleleveranser blandas, för att minimera korrosionen utan att onödigtvis begränsa användningen av blyinnehållande returträ.
3. Ge ett beslutsunderlag för hur bränslet behöver specificeras eller blandas för att minska korrosionshastigheten med minst 25% i anläggningar som är allvarligt drabbade av eldstadskorrosion.
4. Ge förutsättningar för att sänka kostnaderna för eldstadskorrosion i form av reparationer och stillestånd med 25% genom optimalt val av blyhalt.
5. Ge ett korrosionsrelaterat underlag för värdering av bränslepriser utifrån krav på blyhalt, vilket i förlängningen väntas leda till att bränsleleverantörer genom bättre utsortering minskar det faktiska blyinnehållet.
6. I förlängningen ge en ökad energiproduktion ifrån återvunna bränslen genom att förutsättningarna för deras användande förbättrats genom minskade korrosionsproblem på grund av blyinnehåll.

2 Metoder

2.1 LABORATORIEUPPSTÄLLNING

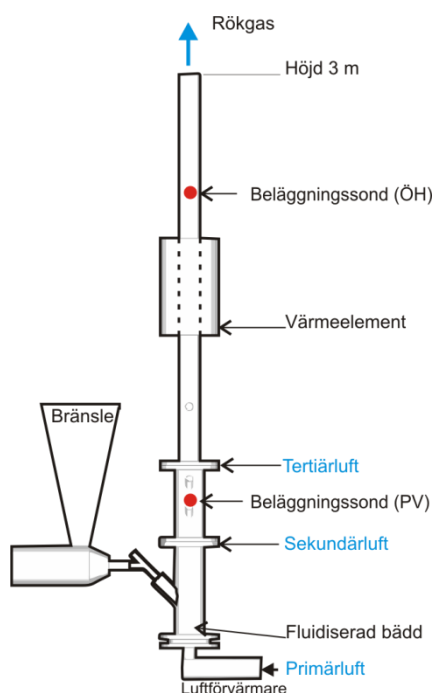
Laboratoriereaktorn som använts under förbränningsförsöken är illustrerad i Figur 1. Under förbränningsförsöken utfördes alla mätningar under så stationära förhållanden som möjligt enligt driftpunkten definierad av parametrarna i Tabell 1.

Tabell 1. Driftinställningar under försöken.

Table 1. Operational parameters during tests.

Parameter	Värde
Drifttid	8 h (för sonder) + uppstart
Bäddmaterial	800 g Baskarpssand
O ₂ i rökgas	5 % (torr gas)
Primärluftflöde	50 l _n /min
Sekundärluftflöde	22 l _n /min
Tertiärluftflöde	58 l _n /min
Bäddtemperatur	800°C
Luftfaktor	1.3

l_n – liter vid normaltillstånd: 1013 kPa, 0°C



Figur 1. Skiss över FB-laboratoriereaktor.

Figure 1. Sketch of fluidized bed laboratory reactor.

Den vertikala reaktorn har en innerdiameter av 0,10 meter och i botten vilar den fluidiserade bädden på en luftfördelarplatta. Bäddtemperaturen regleras automatiskt med en elektrisk luftförvärmare genom vilken primärluften passerar. Det finns även möjlighet att kyla bottenbädden med ett manuellt kontrollerat flöde av vatten och luft genom en rörslinga i bädden. För närvarande är reaktorn inte försedd med rökgasåterföring, vilket annars kunde använts för att reglera bäddtemperaturen. Bränslet matas in med en manuellt reglerad skruvmatare vid 0,25 meter över reaktorns botten. Reaktorns stålmantel är invändigt beklädd med keramiskt isolermaterial från botten upp till tertiärluftens inlopp vid 0,9 meter. Reaktorn är dessutom isolerad på utsidan längs hela dess höjd. Vid en höjd av ca 1,6 meter finns en elektrisk ugn som upprätthåller en hög rökgastemperatur upp till provtagningsuttagen högre upp i reaktorn.

Vid utloppet från reaktorn sugs en del av rökgasflödet ut till gasanalysinstrument: en FTIR, en O₂-analysator samt ett CO/CO₂-instrument.

2.2 BRÄNSLE

Bränslet under försöken utgjordes av träpellets i vilka olika tillsatser blandats in. Bränsleberedningen utfördes genom att ordinära stamvedspelletts sönderdelades i en hammarkvarn. Sedan tillsattes additiv i träspånsbatcher om vardera 5 kg. För att erhålla tillräcklig mängd bränsle behövdes 4 st. batcher (dvs. 20 kg) bränsle tillredas per förbränningsförsök. Efter blandning pressades träspånet åter till pellets med 6 mm diameter.

De tillsatser som användes var ZnO, KCl, PVC och PbO. Ursprungligen användes lika delar NaCl, istället för PVC, och KCl för att höja kloridhalten till önskad koncentration. Detta resulterade tyvärr i bäddsintringar på grund av låg asksmältpunkt och motverkades genom att NaCl byttes ut mot PVC som klorkälla (fortfarande tillsammans med KCl). De önskade koncentrationerna av de studerade ämnena listas i Tabell 2 och de inblandningar av additiv som gjordes är angivna i Tabell 3. Inblandningen av additiven baserades på antagandet att originalpellets innehöll 0,005 % Cl (torrt) samt att pelletsen hade en fukthalt på 7 %. En av nivåerna betecknas som Nivå X, då den bestämdes utgående ifrån resultaten av de andra försöken och inte var på förhand känd.

Tabell 2. Bränsleadditiv till stamvedspelletts, önskade nivåer av studerade ämnen.

Table 2. Additives to the wood pellets, desired levels of elements studied.

		<i>Nivå 0</i>	<i>Nivå 1</i>	<i>Nivå 2</i>	<i>Nivå 3</i>	<i>Nivå X</i>	<i>Ref 1</i>	<i>Ref 2</i>
Pb	mg/kg	0	10	100	1000	3000	0	100
Cl	vikt.%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,1
Zn	mg/kg	100	100	100	100	100	0	0

Tabell 3 Additiv (vikter angivna i gram) för 20 kg träpellets.

Table 3. Additives (in grams) per 20 kg wood pellets.

	<i>Nivå 0</i>	<i>Nivå 1</i>	<i>Nivå 2</i>	<i>Nivå 3</i>	<i>Nivå X</i>	<i>Ref 1</i>	<i>Ref 2</i>
ZnO	2,320	2,320	2,320	2,322	2,327	0	0
KCl	18,617	18,617	18,619	18,638	18,681	0	18,617
PVC	15,607	15,607	15,609	15,625	15,661	0	15,607
PbO	0,00	0,201	2,008	20,097	60,423	0	2,008

Efter beredningen utfördes XRF analyser av det beredda bränslet (i Tabell 4), vilket visade ett fåtal grundämnen över detektionsgränsen eftersom stamvedspelletts har lågt askinnehåll. De huvudsakliga beståndsdelarna C, O, H och N kan inte detekteras med den handhållna XRF:en.

Tabell 4. XRF analysresultat av bränslepellets.

Table 4. Analyses of pelletized fuels by XRF.

	Nivå 0	Nivå 1	Nivå 2	Nivå 3	Ref 1	Ref 2
Cl	0,07	0,07	0,07	0,08	0,01	0,08
S	0,04	0,04	0,04	0,09	0,04	0,04
K	0,05	0,04	0,04	0,05	0,01	0,04
Pb	0,00	0,00	0,01	0,13	0,00	0,01
Zn	0,017	0,016	0,018	0,018	0,011	0,000
Si	0,08	0,08	0,07	0,08	0,11	0,08
Ca	0,09	0,11	0,10	0,09	0,10	0,11

2.3 TESTGENOMFÖRANDE

Inför varje förbränningsförsök rengjordes reaktorn invändigt med hjälp av tryckluft och dammsugare. Sedan hölls 800 g bäddmaterial av Baskarpssand B35 in i reaktorn. Uppvärmning av reaktorn påbörjas genom att tillföra primärluft via luftförvärmaren, samtidigt som ugnen högre upp i reaktorn också värms. Efter en stund tänds en gasolflamma som riktar ned mot bädden. Bränslet i bränslefickan vägs in och gasanalysinstrumenten kalibreras. När bäddtemperaturen når 800 °C stängs gasolbrännaren och fastbränsleinmatningen startar.

Efter två timmars fastbränsleinmatning påbörjas exponering av beläggningsslingor i två olika positioner i reaktorn, motsvarande eldstad och överhettare, se Figur 1. Dessförinnan har beläggningsslingorna värmts upp inuti skyddande hylsor i reaktorn utan att exponeras för partikelflödet. Efter 8 timmars exponering tas beläggningsslingorna ut och bränsletillförseln stängs av.

Under den stationära driftperioden, då beläggningsslingorna exponeras, hålls lufttillförseln vid konstant flöde med hjälp av två massflödesregulatorer. Bränsletillförseln justeras manuellt med en varvtalsreglerad bränsleskruv för att uppnå en syrekonzentration på 5 % i rökgasen.

Efter varje test, när reaktorn kylts ned, insamlas bäddmaterialet i plastbehållare. Bränslet som finns kvar i bränslefickan matas ut och vägs för att beräkna mängden bränsle som förbränts under försöket.

2.4 BELÄGGNINGSPROVTAGNING

Under försöken infördes två cylindriska beläggningsslingor i reaktorn i de två positioner som markerats i rött i Figur 1. Den undre slingan (PV, pannvägg) infördes mellan sekundär- och tertiärluften för att efterlikna förhållanden vid en pannvägg i eldstaden. Den lokala luftfaktorn uppskattas till ca 0,7 i denna position, vilket innebär reducerande gasförhållanden. Den övre slingan (ÖH, överhettare) placerades högre upp i reaktorn där förhållandena efterliknar de vid överhettare i en verklig ångpanna. Här var luftfaktorn ca 1,3. Exponeringarna skedde under 8 timmar.

Beläggningsslingorna som använts värms utvändigt av rökgasflödet samtidigt som de kyls invändigt med ett regulatorstyrt luftflöde för att nå förbestämda materialtemperaturer. Materialtemperaturen mäts av termoelement i en anliggande ring med samma diameter som provringarna. Tidigare tester med termoelement

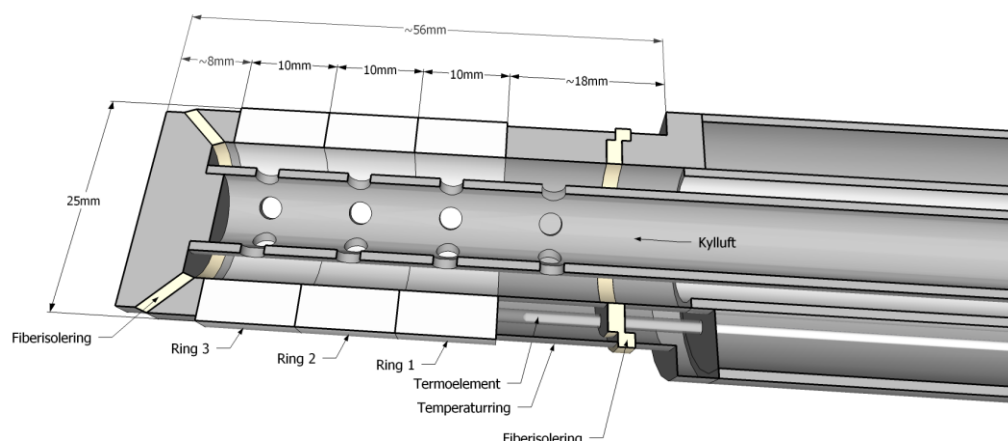
fastlödda på varje individuell provring har visat att temperaturskillnaden mellan provringarna är mindre än 10°C. De materialtemperaturer som provats i denna försöksserie finns angivna i Tabell 5.

Tabell 5. Materialtemperaturer för sondprovtagningar.

Table 5. Sample temperatures used for deposit probes.

Testfall	PV	ÖH
T – låg	350 °C	550 °C
T – hög	400 °C	600 °C

Vardera sonden förseddes med tre provringar av olika material, här listade i den ordning de placerades på sonden (riktning ut mot spetsen): 15Mo3, 304 och Inconel 625. Diametrarna på ringarna var 25 mm. Skissen av sondspetsen i Figur 2 visar hur ringarna var applicerade. Utöver att användas för beläggningssondtagning utvärderas dessa ringar efter exponering med avseende på initial korrosion.



Figur 2. Genomskärning av beläggningssonden. De ljusa partierna är provringarna.

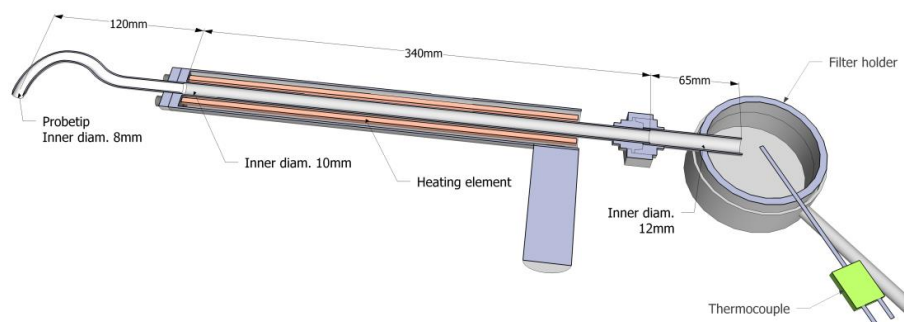
Figure 2. Cross-section of the deposit probe. The light parts are the sample rings.

2.5 PROVTAGNING AV FLYGASKA

Flygaska provtogs vid utloppet från reaktorn under en timma per testfall. Provtagningen startade efter minst 4 timmars kontinuerlig drift för att mäta under så stabila driftförhållanden som möjligt.

Rökgasen sögs ut med en uppvärmd sond, illustrerad i Figur 3. Sondspetsen vändes mot rökgasflödet och utsugsflödet anpassades för att erhålla isokinetiska förhållanden i sondspetsen. Efter den horisontella delen av sonden passerar rökgasen två parallella teflonfilter med 90 mm diameter som placerats i en filterhållare. Partiklar i rökgasen fastnar på dessa filterytor. Efter filtren passerar den utsugna rökgasen en tork, innehållande kiselgel, innan den går genom en gasklocka och pump.

Efter försöken placerades filtren i en exsickator innan de vägdes ut för att fastställa insamlad stoftmängd.



Figur 3. Provtagningssond för flygaska.

Figure 3 Probe used for sampling of flyash.

2.6 ANALYS AV MATERIAL MED HANDHÅLLEN XRF

För närvarande kan grundämnen ned till Mg analyseras med handhållna XRF-instrument utan att behöva använda helium eller vakuum i provhållaren. Dock är detektionsgränsen högre och noggrannheten lägre för lätta grundämnen jämfört med tunga. En handhållen XRF fastsatt i ett bordsstativ möjliggör snabba analyser av ett stort antal prover till en förhållandevis låg kostnad jämfört med konventionella analysmetoder. En Thermo Scientific Niton XL3t x-ray fluorescence (XRF) analysator har använts för de XRF-mätningar som presenteras i denna rapport.

För många materialprover, som t.ex. gruvprover, är det nödvändigt att mäta både lätta och tunga grundämnen. I den typen prover är det möjligt att ett eller flera grundämnen absorberar fluorescens från andra ämnen. Sådana effekter är vanligt förekommande i prover som innehåller många olika grundämnen, men moderna XRF-instrument kompenserar automatiskt utan att användaren behöver göra några provtypiska kalibreringar.

En studie där en mängd askor analyserades både med en handhållen XRF och med en mer vedertagen metod av uppslutning i syror följt av ICP-analys (Inductive Coupled Plasma) [6] har visat att de flesta ämnen kan bestämmas relativt väl med en handhållen XRF. Ett undantag är svavel som i avfallsaskor överskattas med ca 100 %. Även om analysvärdena från den handhållna XRF:en kan avvika något från verkliga värden så är de fortfarande huvudsakligen proportionella mot verkliga koncentrationer.

Det bör noteras att den handhållna XRF:en inte mäter relativt lätta grundämnen som C, N, O, H och Na.

2.7 PROVFÖRBEDNING AV PROVRINGAR INFÖR MIKROSKOPISTUDIER OCH RÖNTGENDIFFRAKTION

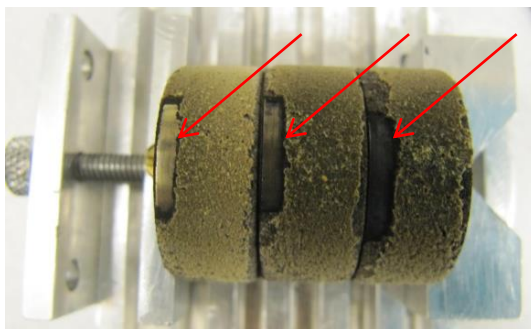
Beläggningen på ringarna analyserades med hjälp av röntgendiffraktion (XRD), för att se huruvida det fanns någon skillnad i fassammansättning mellan proverna. Denna skrapades bort på vindsidan från en yta på ca 2x10 mm nära kanten på ringarna (se Figur 4). Analyserna utfördes i en Bruker D8 Discover-diffraktometer och mätningarna gjordes på avskrapet från provytan.

På grund av det höga antalet prov gjordes en prioritering av vilka som skulle analyseras. Material 15Mo3 prioriterades för analys efter exponering vid alla Pb-nivåer, både PV- och ÖH-prov. Med avseende på de höglegerade proven (304, 625) prioriterades de som exponerats vid högre Pb-nivåer (Nivå 3). Vid XRD-analys lades fokus endast på 15Mo3, då detta var det material som uppvisade störst korrosionspåverkan (med avseende på beläggningsbildning).

Proverna undersöktes även i ett svepelektronmikroskop (SEM) av märket Jeol JSM 7000F Field Emission Gun (FEG) med en accelerationsspänning på 20 kV. En "backscatter"-elektrondetektor (BSE) användes vid analyserna för att kunna urskilja atomkontrast utifrån bakåtspridda elektroner. Kemisk analys gjordes med hjälp av en EDS-detektor (X-max) tillverkad av Oxford Instruments. Analys på provytor i lateral vy gjordes på den exponerade metallytan (efter avskrap för röntgenanalys) samt på kvarvarande beläggning.

Efter analys av provytor i lateral vy varmingjöts proverna i ledande epoxy för vidare tvärsnittsanalys. Ca 4 mm av provytan svarvades bort (torrt) efter ingjutning för att avlägsna den avskrapade delen av provet. Proverna torrslipades till en hög ytjämnhet (med P4000 SiC-papper) samt guldbelades (~15 nm tjockt lager). (Ref-proverna kallingjöts, men p.g.a. spaltbildning på dessa så användes därefter varmingjutning för övriga prover.) PV-prover exponerade vid 400 °C våtpolerades till en högre ytjämnhet (med 1 µm diamantpasta) efter analys innan de guldbelades och studerades igen. Detta för att säkerställa att t.ex. korngränsangrepp inte hade förbisetts p.g.a. för låg ytjämnhet. Dock har dessa resultat inte inkluderats då de inte skilde sig från de analyser som gjordes efter torrslipning.

Proverna (i tvärsnitt) inspekterades även med ljusoptisk mikroskopi (LOM) i ett Leica DM-IRM mikroskop.



Figur 4. Uppställning av provringar (3 st.) efter exponering, med vindsidan vinklad mot kameran. Pilar visar var avskrap gjorts för XRD-analys.

Figure 4. In plan view of windward side of test specimens after exposure testing. Arrows indicate regions where surface deposit has been removed for XRD analysis.

3 Resultat

3.1 FALL NIVÅ X

Utöver de resultat som redovisas nedan utfördes ytterligare ett testfall "Nivå X – T-hög". Blytillsatsen i detta försök bestämdes till inblandningen som anges i Tabell 2 först efter det att resultaten från övriga testfall var sammanställda. Dessvärre medförde den höga tillsatsen av PbO att bädden sintrade redan efter ca 4 timmars drifttid. Då hade beläggningssonderna varit exponerade i ca 2 timmar. Ytterligare ett försök gjordes och för att minska sintringsriskerna sänktes bäddtemperaturen till ca 750 °C. Men resultatet blev vid upprepningen ungefär detsamma, bädden sintrade nu redan efter ca 3 timmars drift. Därför erhöles inga jämförbara resultat från testfall Nivå X, förutom att blykoncentrationen på 3 gram per kilo bränsle gav betydande sintringsbekymmer.

3.2 DRIFTMEDELVÄRDEN

Medelvärden av driftdata från de åtta timmar då materialproverna exponerades är angivna i Tabell 6. Alla gas- (och stoft-) koncentrationer uppmättes i reaktorns övre del. Ingen normalisering har här gjorts för angivna koncentrationer. De flesta driftparametrar håller sig ganska konstanta mellan testfallen. Det kan noteras att uppmätt HCl var klart lägst för fall Ref1, vilket är naturligt då det är enda fallet utan klor inblandat i bränslet. Sedan verkar det som att mängden stoft (flygaska) ökar i fallen Niv3 med högst PbO inblandning.

Tabell 6. Driftmedelvärden under förbränningsförsöken.

Table 6. Averages of operational parameters during experiments.

		Ref1 Tlåg	Ref2 Tlåg	Niv0 Tlåg	Niv1 Tlåg	Niv1 Thög	Niv2 Tlåg	Niv2 Thög	Niv3 Tlåg	Niv3 Thög
O2	[vol.-%, tg]	5,2	5,2	5,0	5,2	5,7	5,5	5,7	5,8	5,8
CO2	[vol.-%, tg]	15,3	15,2	15,4	15,4	14,7	14,8	14,7	14,5	14,5
H2O	[vol.-%, vg]	11,6	11,0	11,1	11,6	11,1	10,3	10,5	10,4	10,3
CO	[ppm, tg]	6	23	11	9	8	7	7	6	10
HCl	[ppm, vg]	3	35	43	46	46	43	47	43	46
SO2	[ppm, vg]	5	4	4	4	4	3	4	4	3
NO	[ppm, vg]	66	62	64	62	61	55	56	56	56
NO2	[ppm, vg]	4	6	6	5	5	5	6	9	10
T bädd	[°C]	800	799	800	799	798	798	800	799	799
T prim-zon	[°C]	760	803	787	796	787	780	791	788	788
T sek -zon	[°C]	897	888	894	895	896	900	902	905	908
T tert.	[°C]	962	943	978	988	963	971	980	987	991
T - vid ÖH	[°C]	790	784	785	789	794	795	799	798	800
Bränsle	[kg/h]	1,37	1,26	1,25	1,31	1,28	1,32	1,30	1,30	1,32
Stoft	[mg/Nm3, tg]	112	116	184	170	163	166	181	190	232

tg – torr gas, vg – våt gas

3.3 BOTTENASKA

Bottenbädden består efter försöken av baskarpssand blandat med bottenaska och vid XRF-analyser erhöles koncentrationerna angivna i Tabell 7. Det är svårt att se några tydliga trender från dessa analyser förutom att blyinnehållet ökat för fallen med mest PbO i bränslet (Niv3). I de övriga fallen är de uppmätta Pb-koncentrationerna knappt över detektionsgränsen.

Tabell 7. XRF-analysresultat av bottenbädden efter förbränningsförsöken.

Table 7. XRF-analyses of bottom bed materials after the trials.

	<i>Ref1</i>	<i>Ref2</i>	<i>Niv0</i>	<i>Niv1</i>	<i>Niv1</i>	<i>Niv2</i>	<i>Niv2</i>	<i>Niv3</i>	<i>Niv3</i>
	<i>Tlåg</i>	<i>Tlåg</i>	<i>Tlåg</i>	<i>Tlåg</i>	<i>Thög</i>	<i>Tlåg</i>	<i>Thög</i>	<i>Tlåg</i>	<i>Thög</i>
Cl	0,04	0,09	0,10	0,12	0,12	0,14	0,08	0,15	0,10
S	0,68	0,50	0,68	0,60	0,58	0,61	0,42	0,72	0,48
P	0,33	0,46	0,43	0,40	0,45	0,46	0,48	0,35	0,48
K	1,6	1,7	1,7	1,4	1,6	1,6	1,5	1,8	1,6
Pb	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,11	0,10
Zn	0,04	0,03	0,07	0,08	0,09	0,10	0,06	0,10	0,07
Si	11,7	14,0	13,7	11,0	13,1	11,8	14,0	11,0	13,0
Al	0,6	0,7	0,6	0,5	0,7	0,6	0,6	0,7	0,6
Ca	2,7	3,2	3,1	3,0	3,4	3,5	3,2	2,6	3,2
Fe	7,8	3,9	5,6	5,3	4,6	5,7	3,5	6,5	4,4
Ti	0,11	0,12	0,10	0,07	0,15	0,09	0,06	0,12	0,08
Mn	0,28	0,29	0,32	0,32	0,32	0,37	0,28	0,29	0,31
Cr	1,3	0,6	0,8	1,1	0,9	1,1	0,7	1,2	0,9
Cu	0,08	0,07	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Ni	0,30	0,15	0,19	0,23	0,18	0,26	0,15	0,31	0,19
Bal	72,22	74,01	72,39	75,52	73,49	73,35	74,60	73,98	74,25

3.4 FLYGASKA, XRF ANALYS AV PLANFILTER

XRF-analys av planfilter med flygaska gav koncentrationer enligt Tabell 8. Eftersom stoftlagret var tunt, jämt fördelat över en stor yta, kommer det mesta av mätsignalen till XRF-instrumentet från själva filtret, vilket hamnar som odefinierat i Bal. Det tunna stoftlagret medförde att blyhalten nådde över detektionsgränsen endast för filtren samplade för Nivå 3.

Tabell 8. XRF-analysresultat från stoftfilter.

Table 8. XRF-analyses of flyash filters.

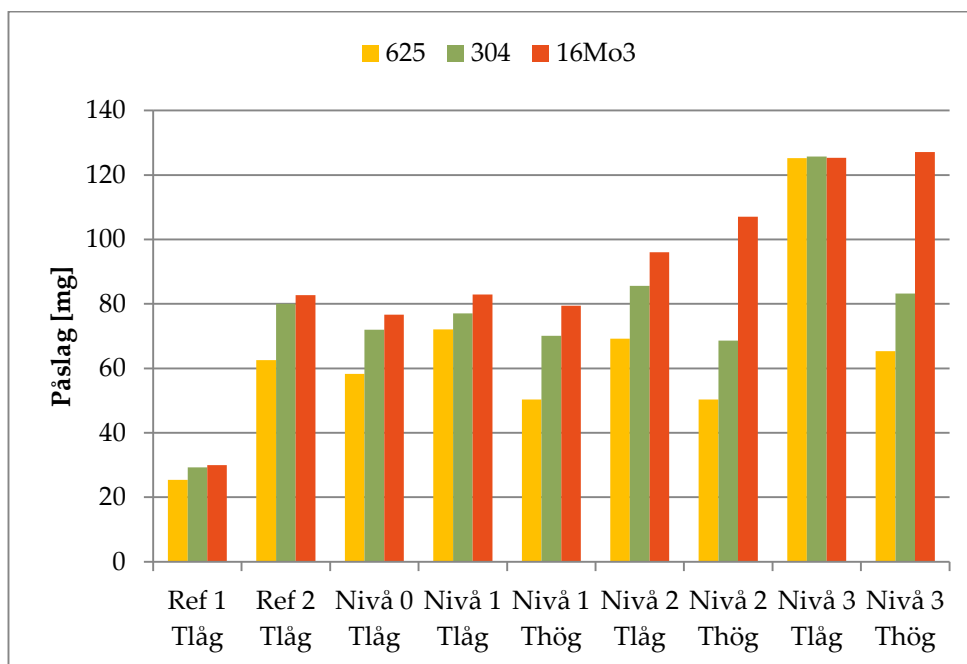
	Ref1 Tlåg	Ref2 Tlåg	Niv0 Tlåg	Niv1 Tlåg	Niv1 Thög	Niv2 Tlåg	Niv2 Thög	Niv3 Tlåg	Niv3 Thög
Cl	0,05	0,82	0,47	0,62	0,65	0,63	0,63	0,73	0,62
S	0,17	0,17	0,09	0,14	0,14	0,14	0,16	0,56	0,50
P	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,04
K	0,05	0,42	0,25	0,33	0,33	0,32	0,27	0,31	0,28
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,23	0,10	0,13	0,08	0,13	0,08	0,07	0,13	0,16
Ca	0,17	0,11	0,10	0,11	0,12	0,11	0,10	0,11	0,12
Bal	99,28	98,33	98,94	98,68	98,59	98,68	98,74	98,08	98,24

3.5 BELÄGGNINGSMÄNGDER

Efter exponering av beläggningssonderna togs foton av sondspetsarna och de finns redovisade i Bilaga 1. Som framgår av bilderna ansamlades betydligt mer beläggningar på sonden placerad i PV jämfört med ÖH. Vid demontering av provringarna från sonden faller en del löst sittande stoft och flagor av i varierande (slumpmässig) omfattning vilket leder till mätosäkerheter vad gäller uppmätt beläggningstillväxt. För att minska osäkerheten från löst stoft knackades ringarna med en systematisk metod beskriven i Bilaga 2. Trots denna åtgärd har mätmetoden ganska hög mätosäkerhet.

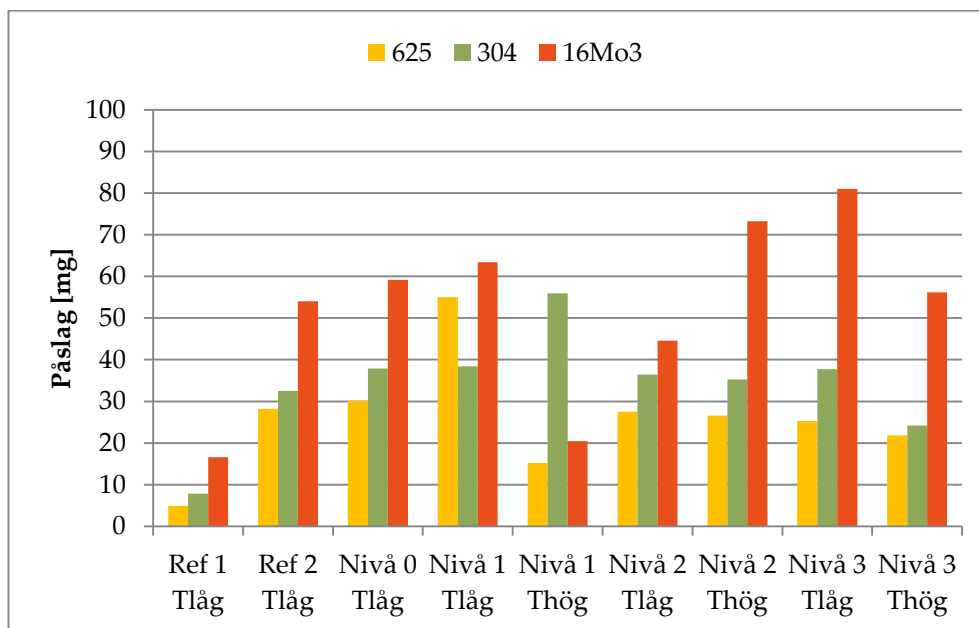
De viktökningar som uppmätts under exponeringarna av ringarna redovisas i Figur 5 för position PV och i Figur 6 för position ÖH. Viktökningarna kan orsakas av beläggningstillväxt från flygaskan med också av korrosion på ringmaterialet. En jämförelse mellan figurerna visar att viktökningarna genomgående var betydligt högre i position PV än i position ÖH. I båda positionerna var testfallet "Ref 1 T låg" det fall som gav upphov till minst viktökningar. Det var den enda bränsleblandning där inget Cl hade tillförts bränslet. I position PV (Figur 5) verkar det som att ökad inblandning av PbO resulterade i ökad beläggningstillväxt, åtminstone på ringarna av material 15Mo3. Det är svårare att se någon tydlig trend från variationen av materialtemperatur i position PV. För ringarna av Inconel 625 och 304 verkar det som att beläggningstillväxten minskar med högre materialtemperatur, men för ringarna av 15Mo3 gäller i det närmaste motsatt förhållande. Möjligtvis beror skillnaden på att 15Mo3 blir hårdare angripet av korrosion än de övriga materialen.

Från resultaten i position ÖH (Figur 6) är det svårt att dra några slutsatser mer än att beläggningstillväxten är störst på ringarna av 15Mo3 och minst på ringarna av Inconel 625. En del av förklaringen till de ojämna resultaten från denna position kan vara att ringarna här satt fast i varandra ganska hårt efter exponeringarna och de behövde ofta bändas loss från varandra. Även om försiktighet iakttoogs kan ändå delar av beläggningar eller flagor ha förlorats vid detta arbete.



Figur 5. Uppmätta påslagsmängder på ringar exponerade i position PV.

Figure 5. Measured amounts of deposits on samples exposed in position PV.



Figur 6. Uppmätta påslagsmängder på ringar exponerade i position ÖH.

Figure 6. Measured amounts of deposits on samples exposed in position ÖH.

3.6 MIKROSKOPISTUDIER (LOM OCH SEM/EDS)

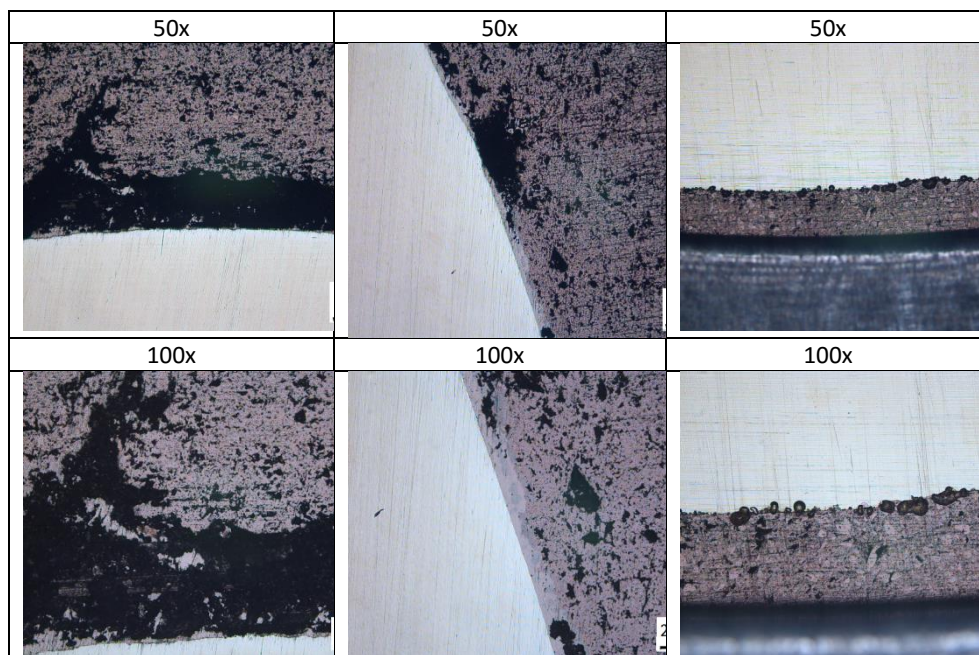
3.6.1 Tvärsnitt (eldstadsprover)

350 °C

LOM- samt SEM-bilder av eldstads-/pannväggs-prover (PV), 15Mo3, 304 och 625, efter exponering vid lägre temperatur (350 °C) visas i Figur 7-14. Inga tydliga morfologiska skillnader eller nämnvärd korrosion syntes på de höglegerade proverna (304, 625) efter provning med varierande Pb-nivåer i bränslet. Ingen metalloxidbildning eller gropfrätning observerades vid ytan.

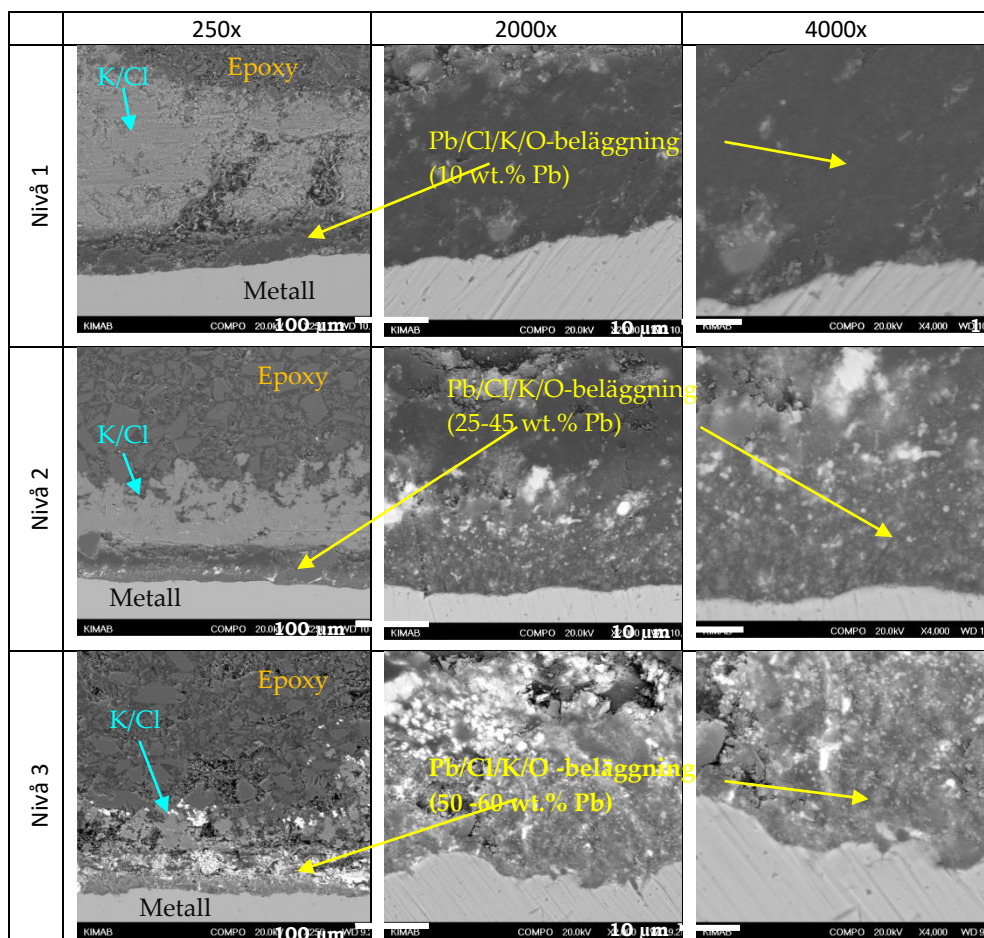
Typiska exempel efter provning med blynivåer enl. Nivå 1-3 av prov 304 visas i Figur 7-8 samt så visas exempel av prov 625 efter provning enl. Nivå 1-2 i Figur 9-15. För prov 625 så har exempel från exponering enl. Nivå 3 exkluderats från Figur 10, då spaltbildning mellan provet och kutsen försvårade en jämförbar bedömning med avseende på beläggning med de andra proverna (Figur 11). Inga märkbara ytdefekter observerades dock på detta prov.

En beläggning huvudsakligen bestående av Pb/Cl/K/O (samt även lite Zn) återfanns på bägge typerna av prover efter exponering (Figur 8 och Figur 10). Beläggningen var mer framträdande och innehöll mer Pb efter exponering med högre Pb-halt. Mängden Pb i beläggningen var snarlik (ca 10 vikt.%) för både 304 och 625 efter exponering enligt Nivå 1. Efter exponering enl. Nivå 2 påvisades högre mängd Pb i beläggningen på 304 (25-45 vikt.%) än på 625 (20-25 vikt.%). Efter exponering enl. Nivå 3 påvisades lokalt 50-60 vikt.% Pb i beläggningen på 304.



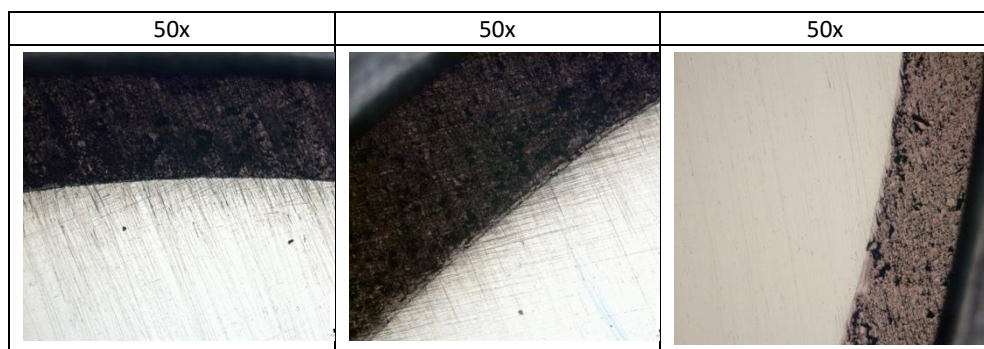
Figur 7. LOM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar och på olika områden på PV-prov 304 efter Nivå 3-exponering (350 °C).

Figure 7. Micrographs of various regions at different magnifications of 304 Furnace Wall (FW) sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (at 350 °C).



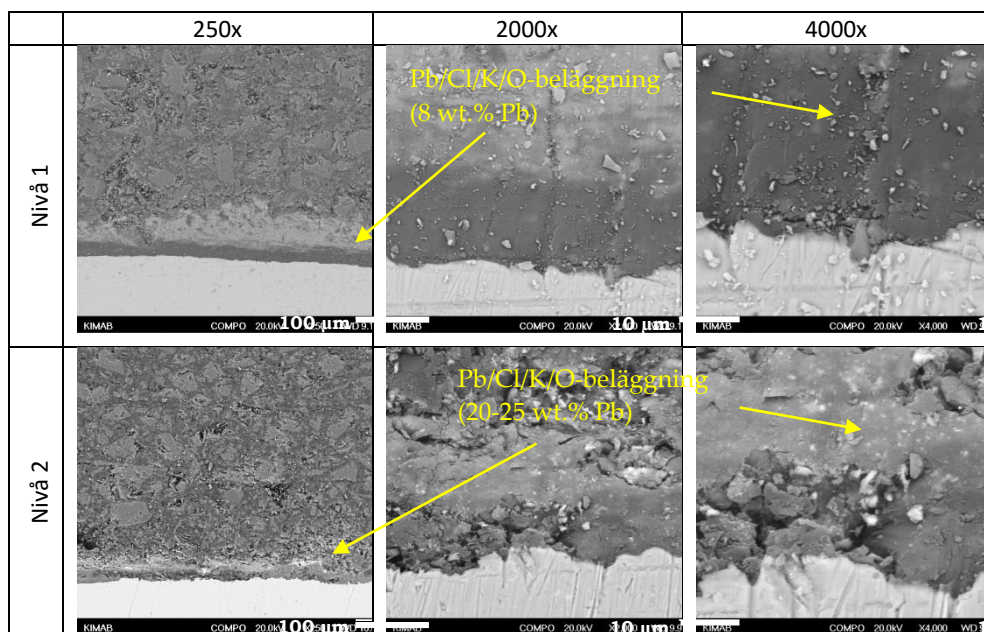
Figur 8. SEM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar på PV-prov 304 efter exponering enl. Nivå 1-3 (350 °C), vilka visar mer markant beläggning med högre Pb-halt.

Figure 8. SEM-images at various magnifications of 304 FW samples (in cross section) after exposure testing in accordance with test levels 1-3 (at 350 °C). Thicker surface deposit is observed after test exposures with higher Pb levels in the fuel.



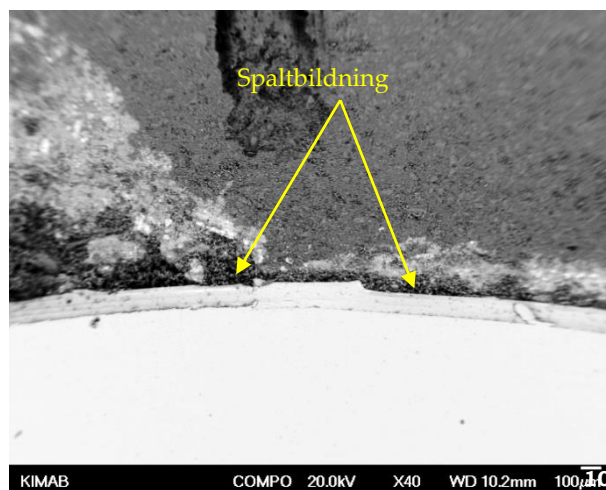
Figur 9. LOM-bilder (tvärsnitt) på olika områden på PV-prov 625 efter Nivå 2-exponering (350 °C).

Figure 9. Micrographs of various areas on 625SS FW sample (in cross-section) after exposure testing in accordance with test level 2 (at 350 °C).



Figur 10. SEM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar på PV-prov 625 efter exponering enl. Nivå 1-2 (350 °C).

Figure 10. SEM-images at various magnifications of 625SS FW samples (in cross section) after exposure testing in accordance with test levels 1-2 (at 350 °C).



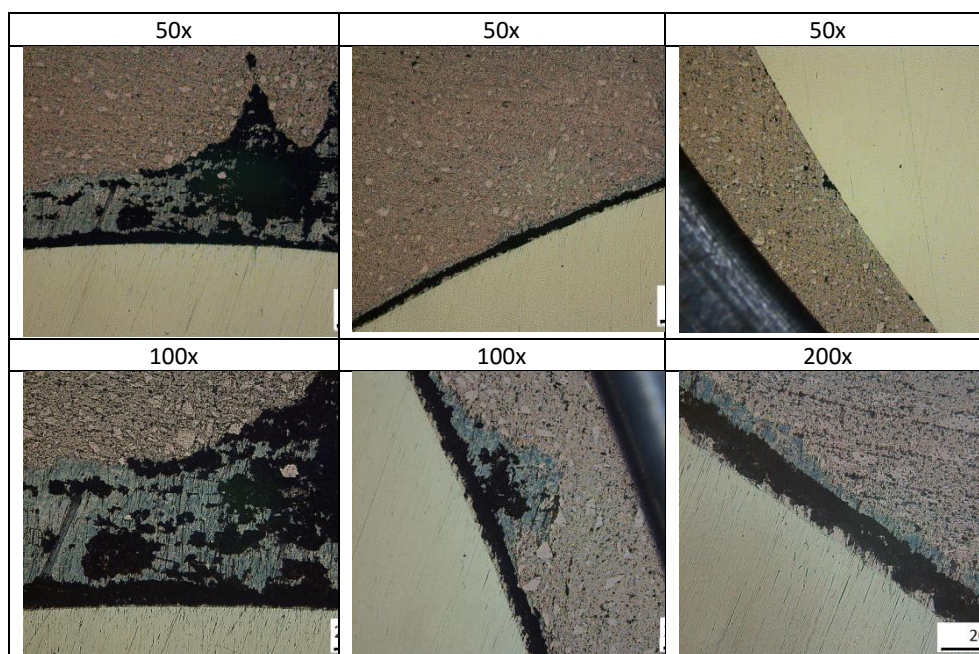
Figur 11. SEM-bild (tvärsnitt) på PV-prov 625 efter Nivå 3-exponering (350 °C) som visar spaltbildning mellan provring och ingjutningspasta.

Figure 11. SEM-image of 625SS FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (350 °C), showing crevice formation between sample and mounting material.

På de flesta av 15Mo3-proverna (Figur 12-14) efter exponering vid 350 °C kunde tre olika ytskikt/avlagringar urskiljas: ett inre-, ett yttre- samt ett mellanskikt. Dessa klargörs i Figur 15. Resultaten från EDS-analyserna av skikten åskådliggörs i Figur 16. Analys av PV-prov 15Mo3 från exponering Ref 1 har ej inkluderats i Figur 16. Detta för att knappt någon avlagring observerades på detta prov samt så var den beläggning som förekom endast i "ett" skikt, vilket gjorde att jämförelse med övriga prover inte blev representativt.

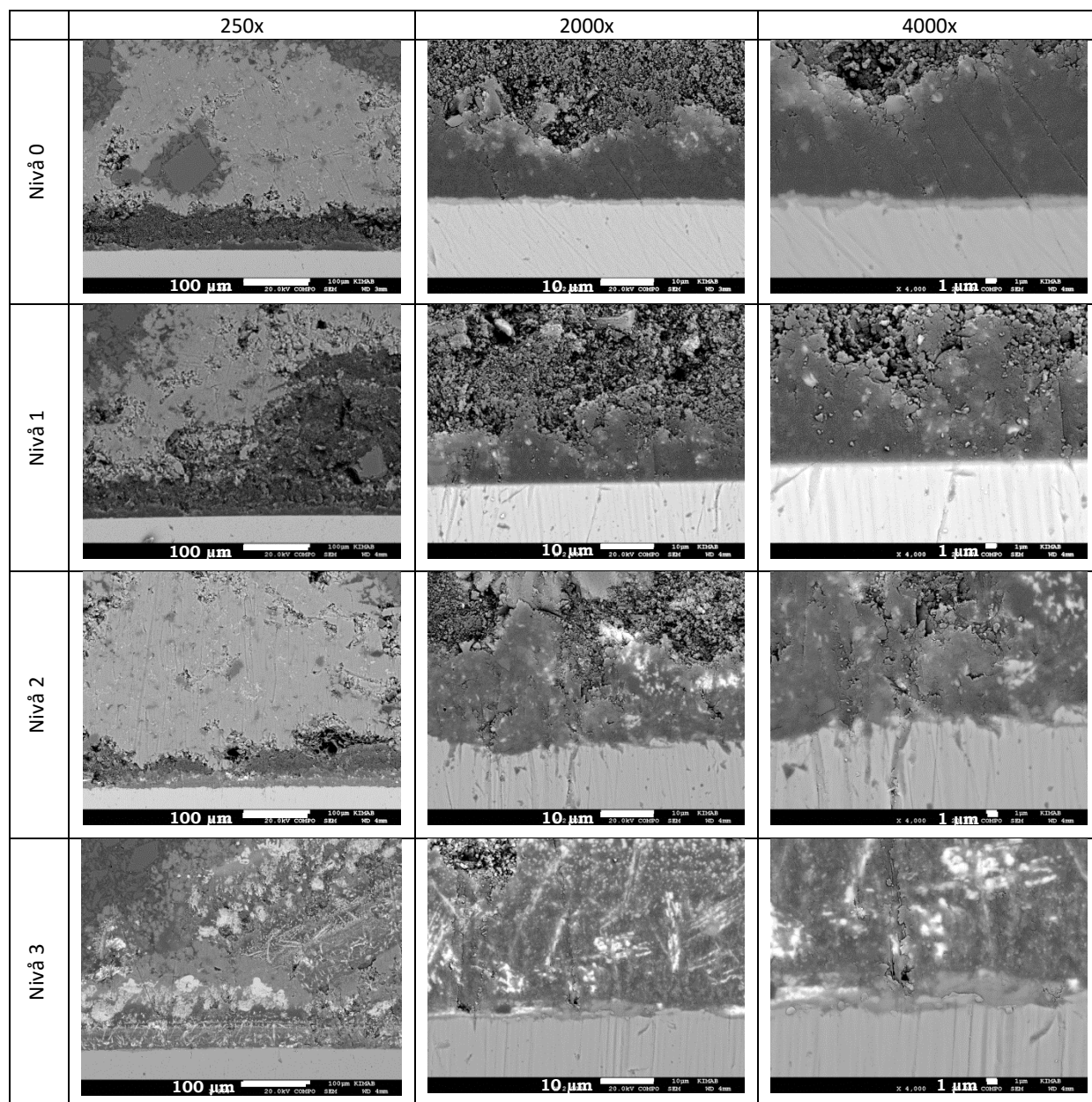
I det inre skiktet påvisades huvudsakligen Fe och O (Figur 16a). Detta skikt var dock extremt tunt och mycket av Fe-signalen kan ha kommit från själva basmaterialet snarare än från ytskiktet. I mellanskiktet (Figur 16b), påvisades nästan inget Pb vid de lägre exponeringsnivåerna (Ref 2, Nivå 0-1) men en relativt hög mängd O. En markant ökning av Pb märktes dock i detta skikt efter provning enl. Nivå 2-3, tillsammans med en lägre mängd O. I det yttre skiktet påvisades generellt en relativt hög mängd O (förutom i Nivå 2-3) och lite Fe (Figur 16c). Högre Cl-halt påvisades efter provning enl. Nivå 3 och högre Pb-halt efter provning enl. Nivå 2-3 jämfört med övriga exponeringar. Förutom dessa observationer kunde ingen tydlig trend ses med avseende på ämnesinnehåll i det yttersta skiktet mellan de olika exponeringsnivåerna. Små mängder Zn påträffades i det yttre skiktet på Ref 2, även om denna körning gjorts utan Zn (Figur 16c). Detta kan förmodas härröra från restmängder av Zn i provutrustningen från tidigare exponeringar trots noggrann rengöring.

Sammanfattningsvis noterades väldigt lite korrosion i form av järnoxid på provytan på 15Mo3, utan det var till största delen saltavlagring från provningen som observerades. Det syntes heller ingen nämnvärd skillnad i ytskiktstjocklek mellan de olika nivåerna.



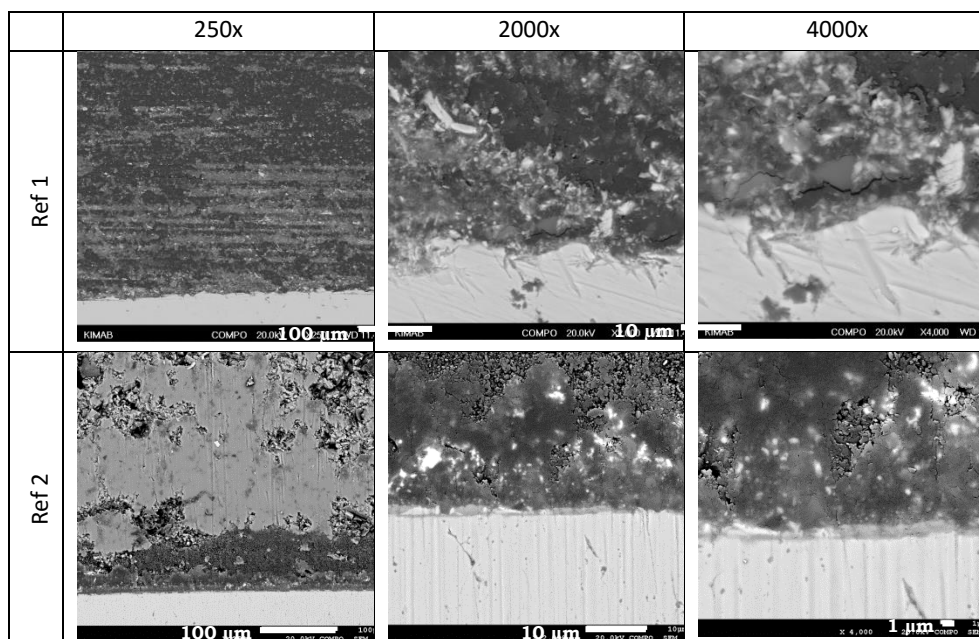
Figur 12. LOM-bilder (tvärsnitt) på olika områden och vid olika förstoringar på PV-prov 15Mo3 efter Nivå 1-exponering (350 °C).

Figure 12. Micrographs of various areas at different magnifications of 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 1 (350 °C).



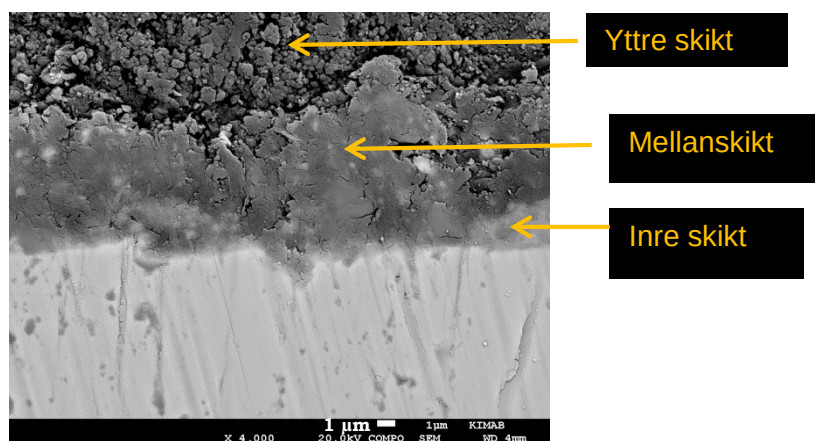
Figur 13. SEM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar på PV-prov 15Mo3 efter exponering enl. Nivå 0-3 (350 °C).

Figure 13. SEM-images at different magnifications of 15Mo3 FW samples (in cross section) after exposure testing in accordance with test levels 0-3 (350 °C).



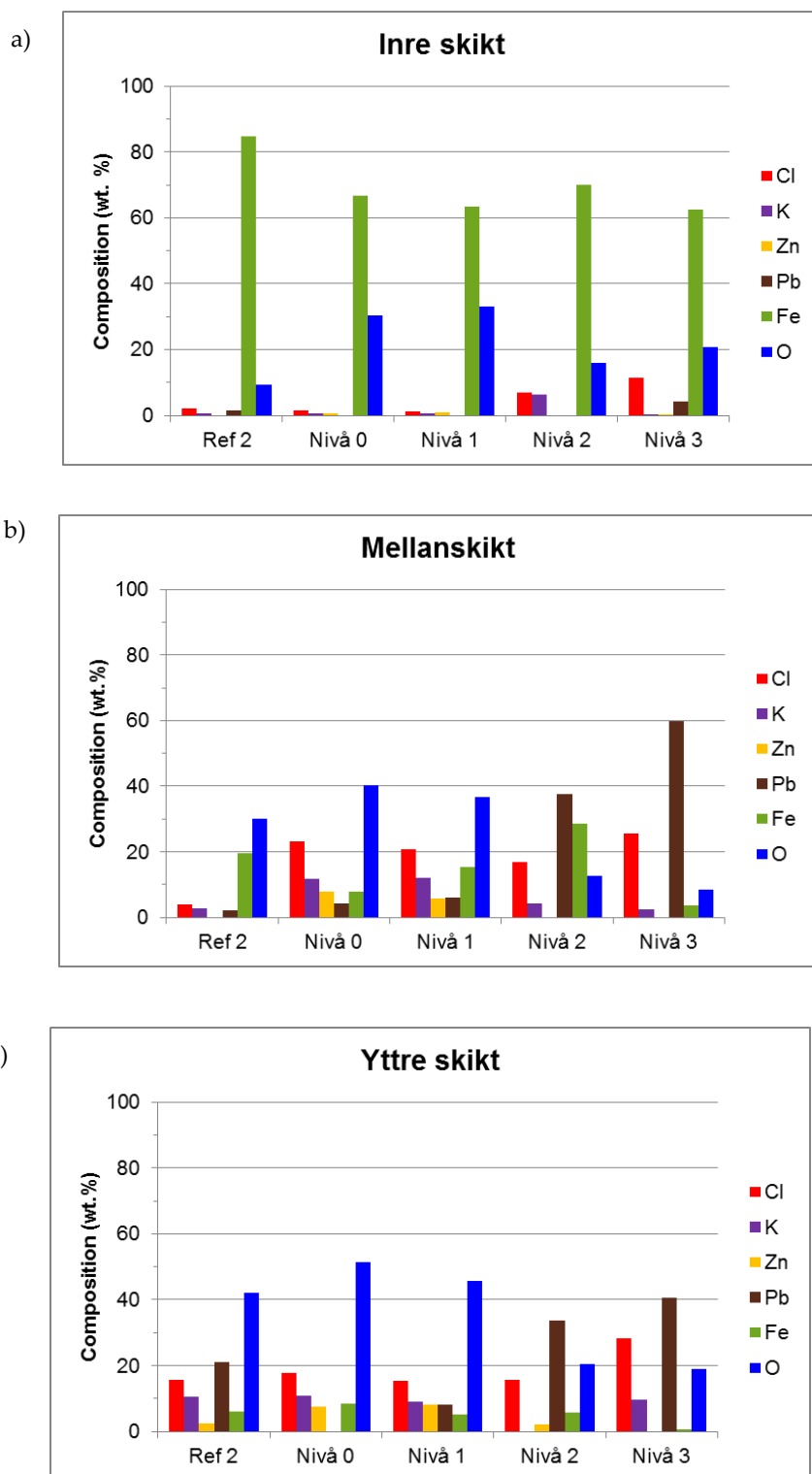
Figur 14. SEM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar på PV-prov 15Mo3 efter Ref1-2-exponering (350 °C).

Figure 14. SEM-images at different magnifications of 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with Ref1-Ref2 (350 °C).



Figur 15. Exempelbild (SEM) på de olika ytskikten som observerades på PV-prov 15Mo3 efter labexponeringar (350 °C). Bilden visar tvärsnitt av PV-prov 15Mo3 efter Nivå 1-exponering (4000x). De olika ytskikten visas med pilar.

Figure 15. SEM-image showing an example of the different surface layers (in cross section) typically observed after exposure testing of 15Mo3 FW sample at 350 °C. The various surface layers are indicated by arrows and the image shows a 15Mo3 FW sample after testing in accordance with test level 1.



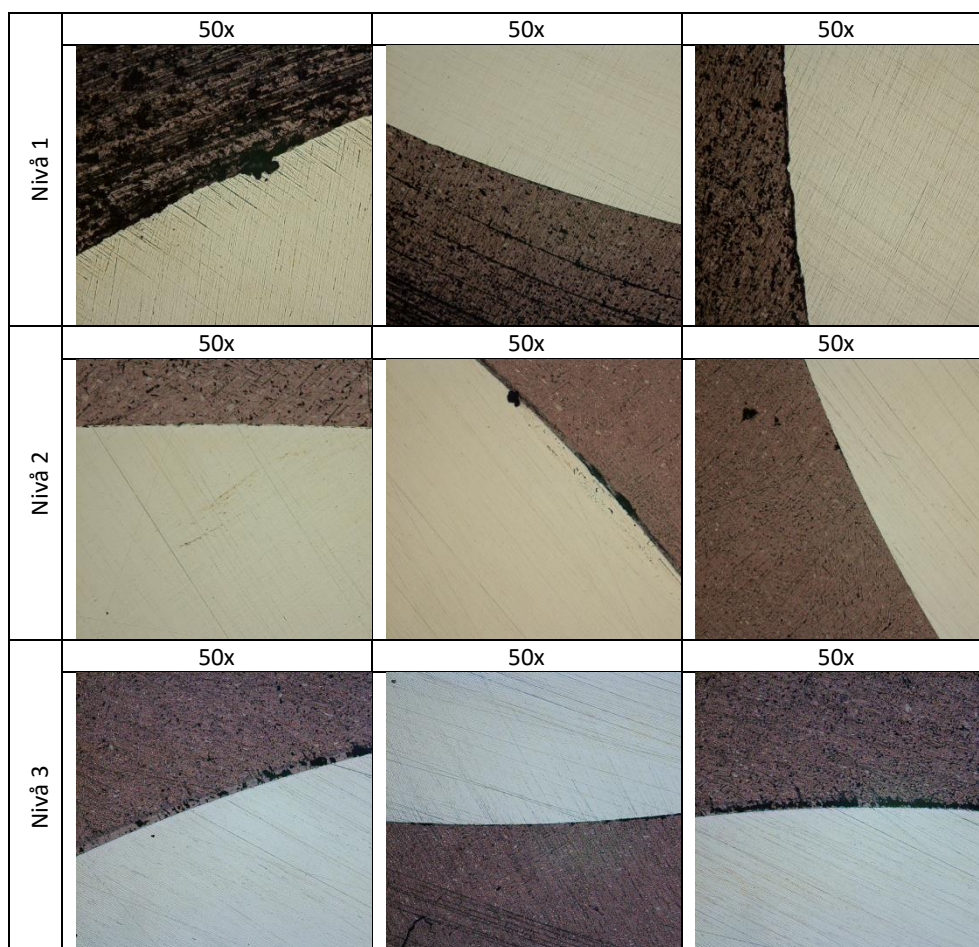
Figur 16. Resultat från EDS-analys av avlagringar (i tvärsnitt) på PV-prov 15Mo3 efter Nivå 0-3 samt Ref 1-2 exponering (350 °C). Analyserna visar typiskt ämnesinnehåll i inre- mellan- och yttre ytskikt.

Figure 16. Results from EDS-analyses of surface deposits (in cross section) on 15Mo3 FW samples after exposure testing in accordance with test levels 0-3 and Ref 1-2 (at 350 °C). The graphs show typical elemental compositions of the inner, intermediate and outer surface layers.

400 °C

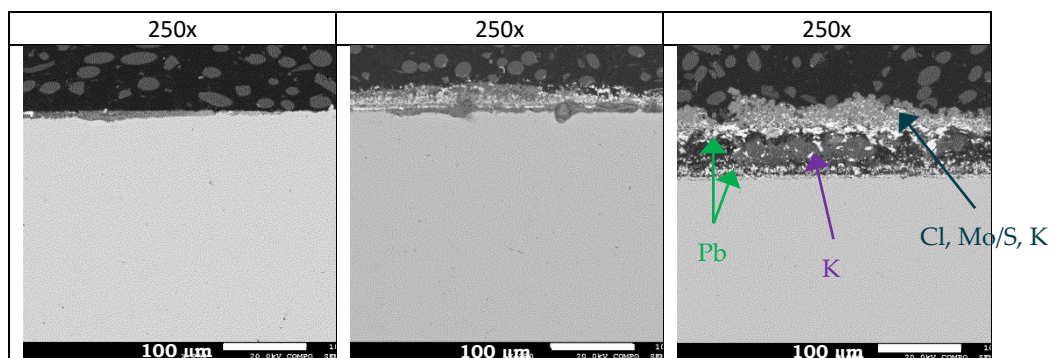
LOM- samt SEM-bilder av eldstads-/pannväggs-prover (PV), 15Mo3, 304 och 625, efter exponering vid hög (400°C) temperatur visas i Figur 17-26.

Inga tydliga morfologiska skillnader eller påtaglig korrosion syntes på de höglegerade proverna (304, 625) efter provning vid olika Pb-halter, utan endast en beläggning bestående av Pb, Mo/S samt K och Cl observerades vid ytan (Figur 17-20).



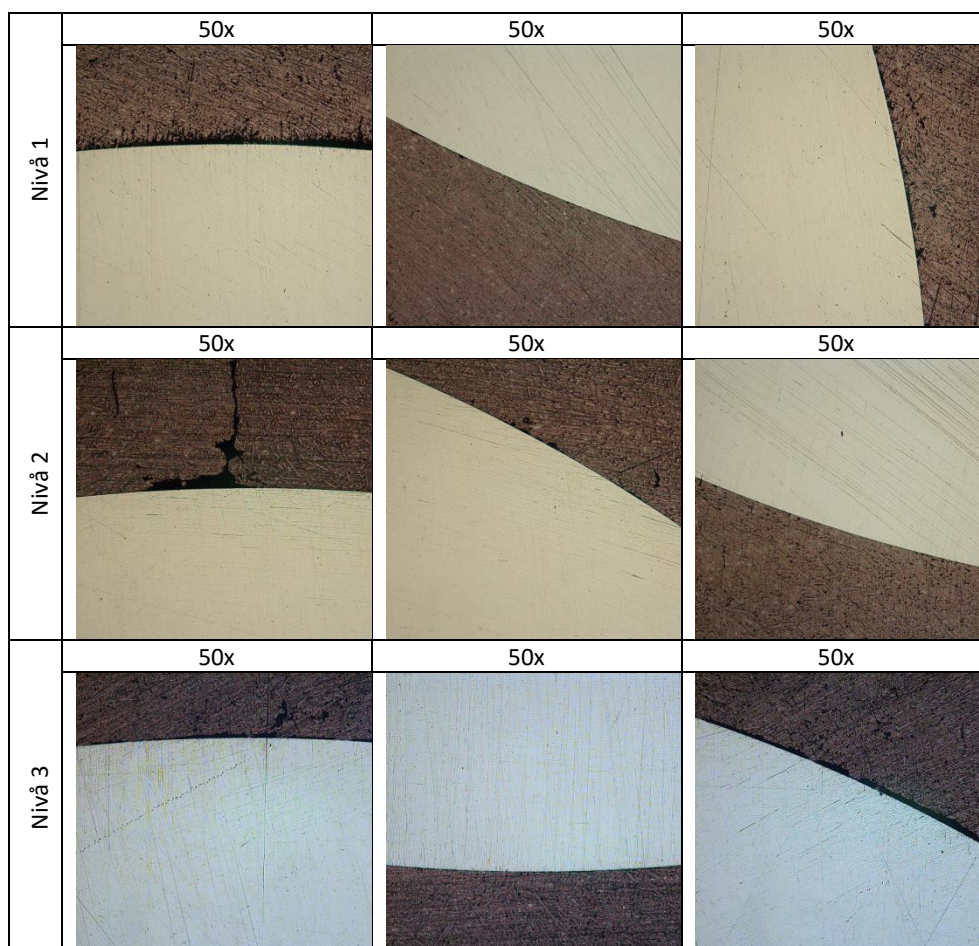
Figur 17. LOM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar på PV-prov 304 efter exponering enl. Nivå 1-3- (400 °C). Ingen skillnad i korrosionsangrepp kunde urskiljas mellan proven.

Figure 17. Micrographs at different magnifications of 304 FW samples (in cross section) after exposure testing in accordance with test levels 1-3 (400 °C). No difference in corrosive impact between the specimens was discerned.



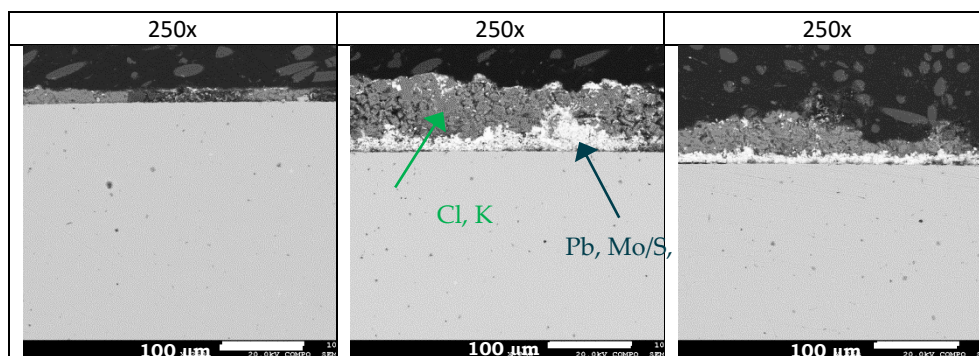
Figur 18. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden på PV-prov 304 efter Nivå 3-exponering (400 °C). Innehåll i ytaavlagring visas med pilar. De vita områden som syns i beläggningen innehåller Pb.

Figure 18. SEM-images of various regions on 304 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (400 °C). Content of surface deposit is indicated by arrows. The white areas in the deposit contain Pb.



Figur 19. LOM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar på PV-prov 625 efter exponering enl. Nivå 1-3 (400 °C). Ingen skillnad i korrosionsangrepp kunde urskiljas mellan proven.

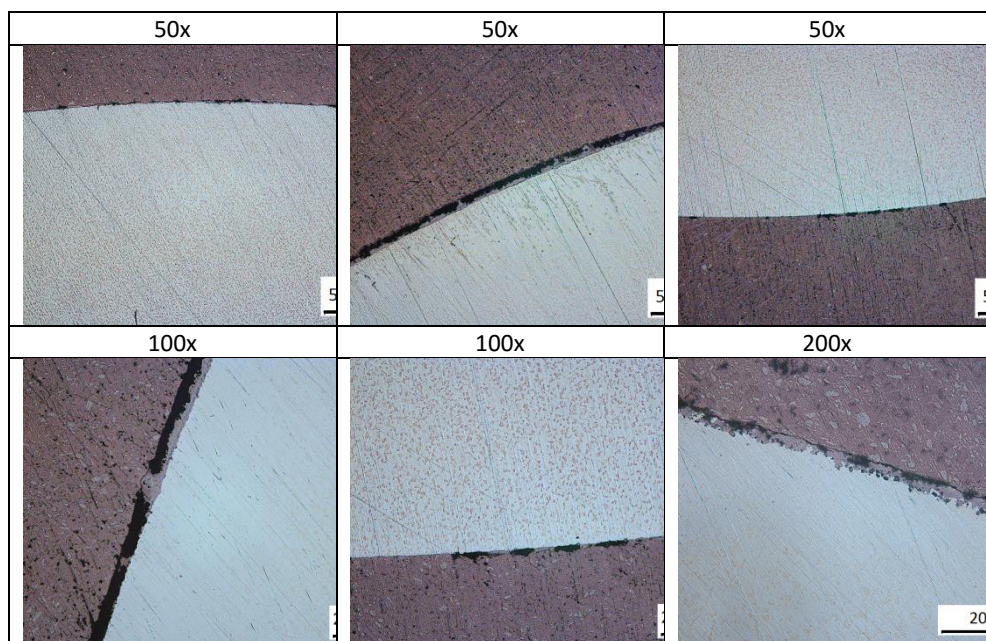
Figure 19. Micrographs at different magnifications of 625SS FW samples (in cross section) after exposure testing in accordance with test levels 1-3 (400 °C). No difference in corrosive impact between the specimens was discerned.



Figur 20. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden på PV-prov 625 efter Nivå 3-exponering (400 °C). Innehåll i ytaavlagring visas med pilar. De vita områden som syns i beläggningen innehåller Pb.

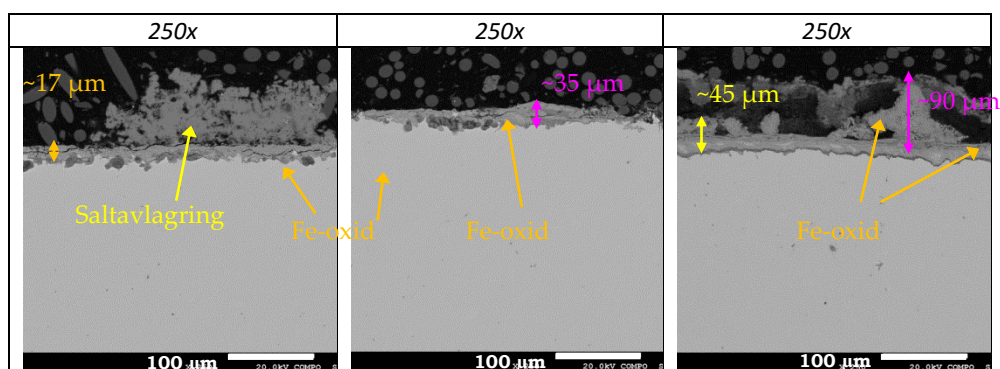
Figure 20. SEM-images of various regions on 625SS FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (400 °C). Composition of surface deposit is indicated by arrows. The white areas in the deposit contain Pb.

LOM-bilder på 15Mo3 efter exponering vid 400 °C visas i Figur 21, 24 och 26. Till skillnad från efter exponering vid lägre temp (350 °C) visade kolstål 15Mo3 i detta fall (400 °C) tydlig järnoxidbildning vid ytan. Denna är svår att särskilja från ytaavlagring i LOM-bilderna, men framgår tydligare i SEM bilderna tack vare atomkontrast (Figur 22; 25; 27). Järnoxid förekom inom begränsade områden (Figur 22) eller som ett jämnare skikt (Figur 26). Den var också väldigt tunn emellanåt, vilket troligen beror på avflagnings i de områdena (Figur 22; 24). En beläggning huvudsakligen bestående av Cl och Pb observerades även ovanpå eller runt järnoxiden. Denna beläggning var mer markant efter exponeringar vid högre Pb-nivåer. Typiskt exempel på lokal bildning av järnoxid/ytangrepp samt med omgivande Cl/Pb beläggning visas i Figur 27. En viss skillnad i maximal observerad oxidtjocklek kunde märkas på det låglegerade stålprovet (15Mo3) efter provning med olika Pb-halter. Tjockare oxid (150 µm) uppmättes efter provning med högre Pb-halt (Nivå 2-3) medan lägre max. oxidtjocklek (90 µm) observerades efter provning med lägre Pb-halt (Nivå 1). Dessa resultat åskådliggörs i Figur 28.



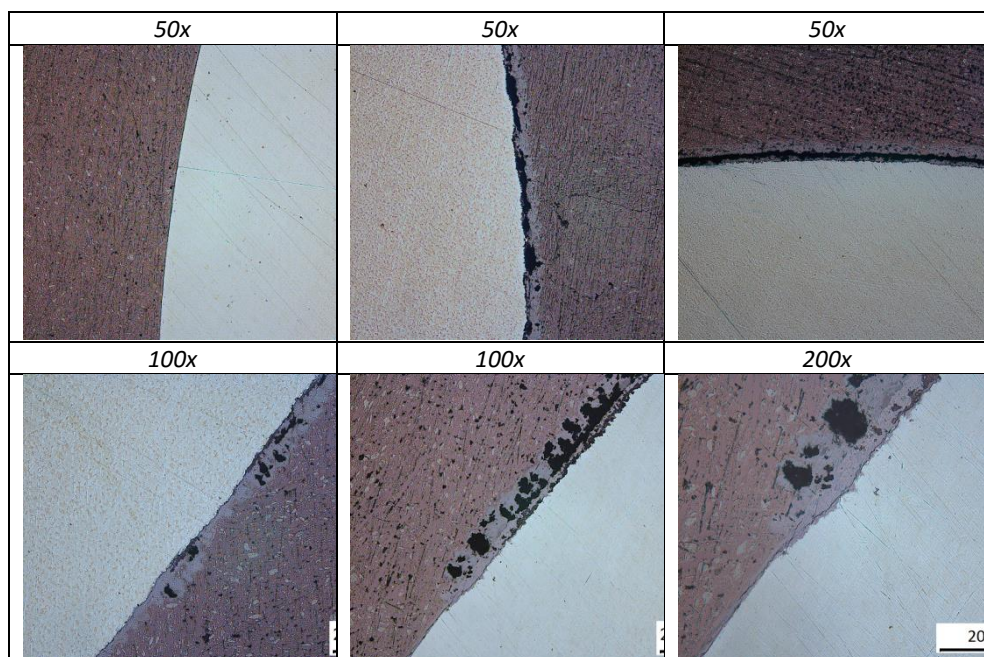
Figur 21. LOM-bilder (tvärsnitt) på olika områden och vid olika förstoringar på PV-prov 15Mo3 efter Nivå 1-exponering (400 °C).

Figure 21. Micrographs at different magnifications of 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 1 (400 °C).



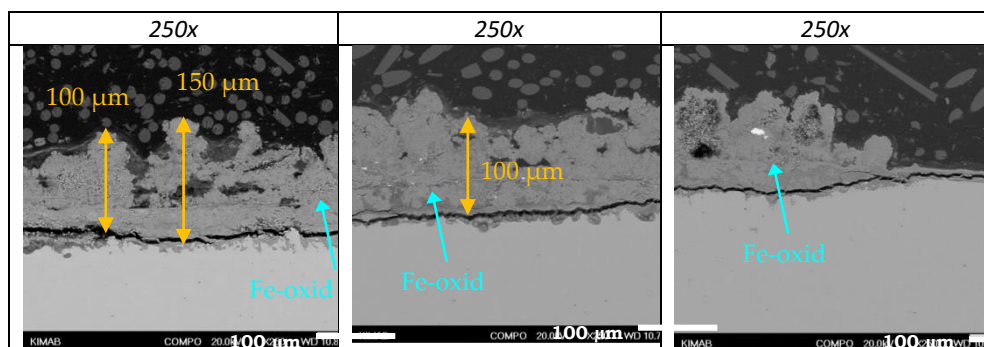
Figur 22. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden på PV-prov 15Mo3 efter Nivå 1-exponering (400 °C). Ytavlagring samt ytoxid visas med pilar.

Figure 22. SEM-images of various regions on 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 1 (400 °C). Surface deposit as well as surface oxide are indicated by arrows.



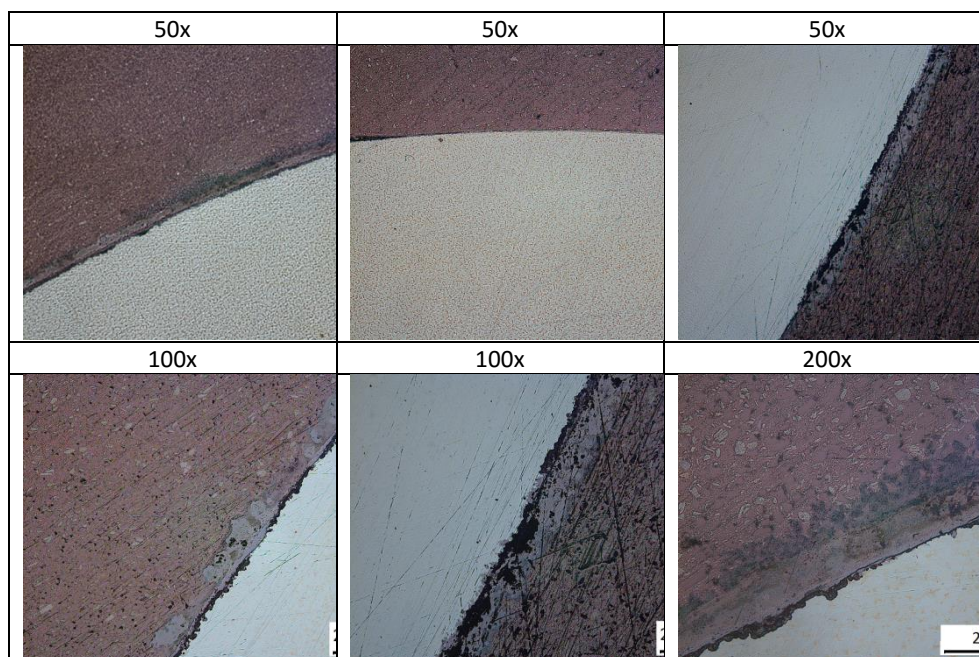
Figur 23. LOM-bilder (tvärsnitt) på olika områden och vid olika förstoringar på PV-prov 15Mo3 efter Nivå 2-exponering (400 °C).

Figure 23. Micrographs of various regions at different magnifications of 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 2 (400 °C).



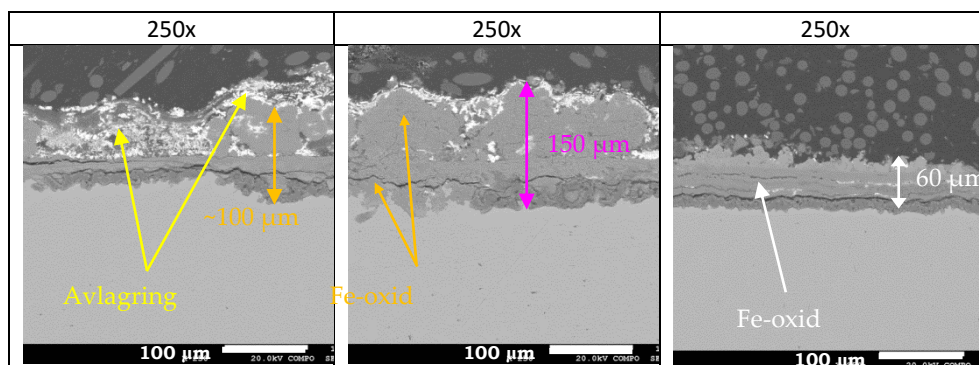
Figur 24. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden på PV-prov 15Mo3 efter Nivå 2-exponering (400 °C). Tjockleken på ytoxiden anges i bilderna.

Figure 24. SEM-images of various regions on 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 2 (400 °C). The thickness of the surface oxide is indicated by arrows.



Figur 25. LOM-bilder (tvärsnitt) på olika områden och vid olika förstoringar PV-prov 15Mo3 efter Nivå 3-exponering (400 °C).

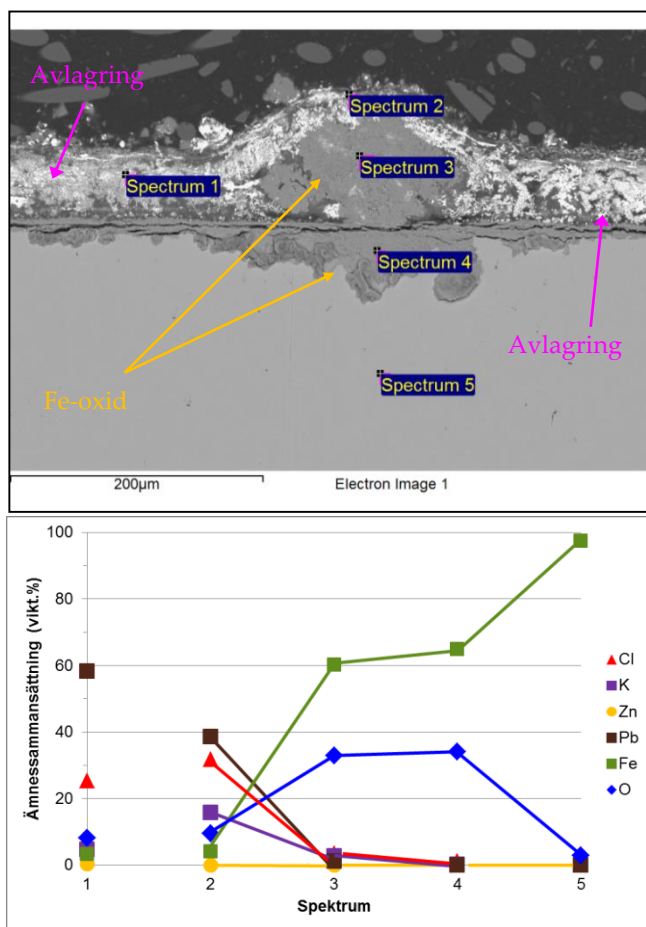
Figure 25. Micrographs of various regions at different magnifications of 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (400 °C).



Figur 26. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden på PV-prov 15Mo3 efter Nivå 3-exponering (400 °C).

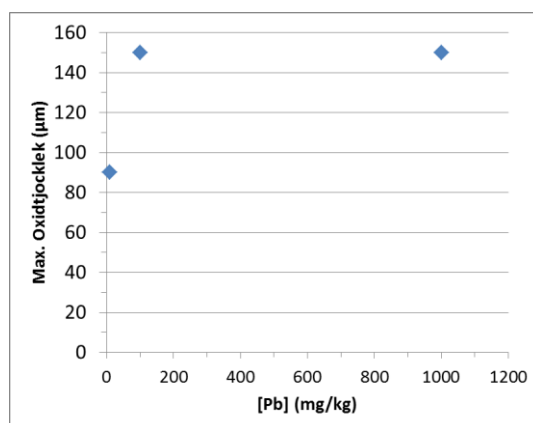
Ytoxids tjocklek anges i bilderna och ytaavlagring samt ytoxid visas med pilar.

Figure 26. SEM-images of various regions on 15Mo3 FW sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (400 °C). The surface deposit as well as surface oxide are indicated by arrows and the thickness of the surface oxide is specified.



Figur 27. SEM-bild (ovan) samt kvantitativa analysresultat (EDS) (nedan) av PV-prov 15Mo3 efter Nivå 3-exponering (400 °C). Analysresultaten påvisar bildning av Fe-oxid som härrör från lokalt/begränsat korrosionsangrepp samt en omgivande klor- och blyrik beläggning.

Figure 27. SEM-image (top) and quantitative EDS analysis results (bottom) of 15Mo3 FW sample after exposure testing in accordance with test level 3 (at 400 °C). The analysis results show Fe-oxide formation due to localised corrosion attack as well as a deposit rich in Cl and Pb.



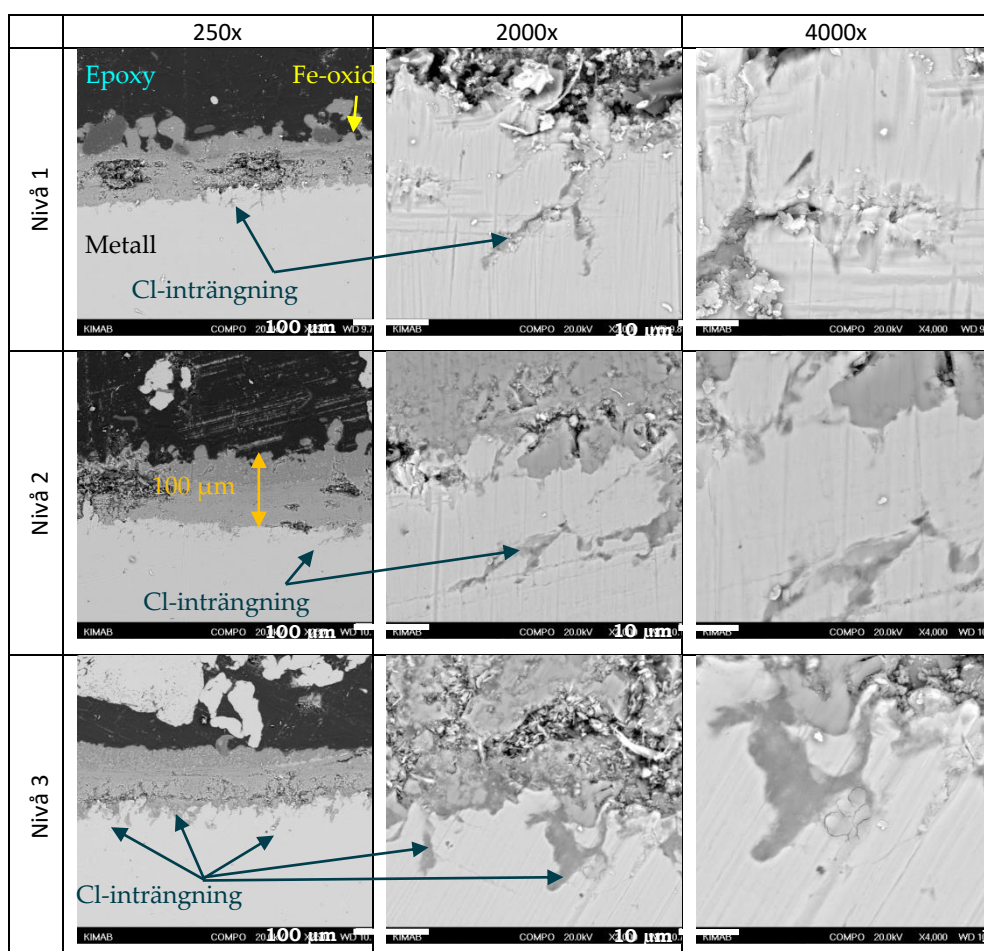
Figur 28. Resultat som visar högsta uppmätta Fe-oxid tjocklek som funktion av blyhalt för PV-prov 15Mo3 efter exponering enl. Nivå 1-3 (PV, 400 °C).

Figure 28. Results showing the maximum recorded Fe-oxide thickness as function of Pb-level of 15Mo3 FW samples after exposure testing in accordance with test levels 1-3 (at 400 °C).

3.6.2 Tvärsnitt (Överhettare)

550 °C

LOM- samt SEM-bilder på 15Mo3 ÖH-prover efter exponering vid lägre temperatur (550 °C) visas i Figur 29. En Fe-oxid på ca 100-150 µm kunde urskiljas på samtliga prov tillsammans med Cl-inträngning vid kontaktytan metall/oxid. Det var ingen nämnvärd skillnad i oxidtjocklek mellan proverna, men mer utbredd Cl-inträngning märktes vid högre Pb-nivåer. Inget Pb detekterades på något av dessa prover.

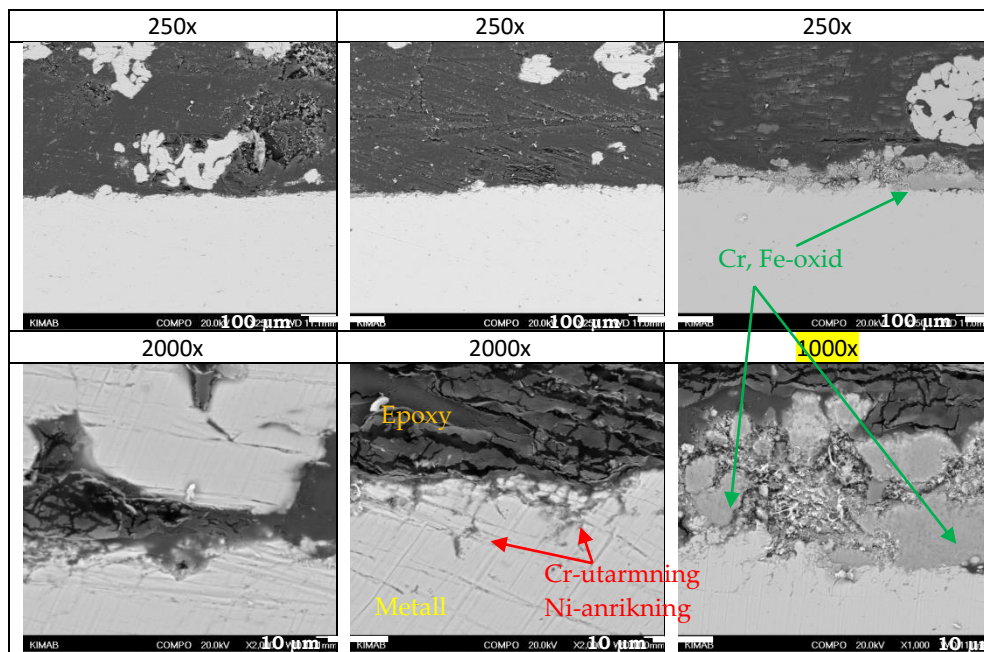


Figur 29. SEM-bilder (tvärsnitt) vid olika förstoringar på ÖH-prov 15Mo3 efter exponering enligt Nivå 1-3 (550 °C). Cl-inträngning visas med pilar.

Figure 29. SEM-images at different magnifications of 15Mo3 Super Heater (SH) sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test levels 1-3 (550 °C). Cl-penetration is indicated by arrows.

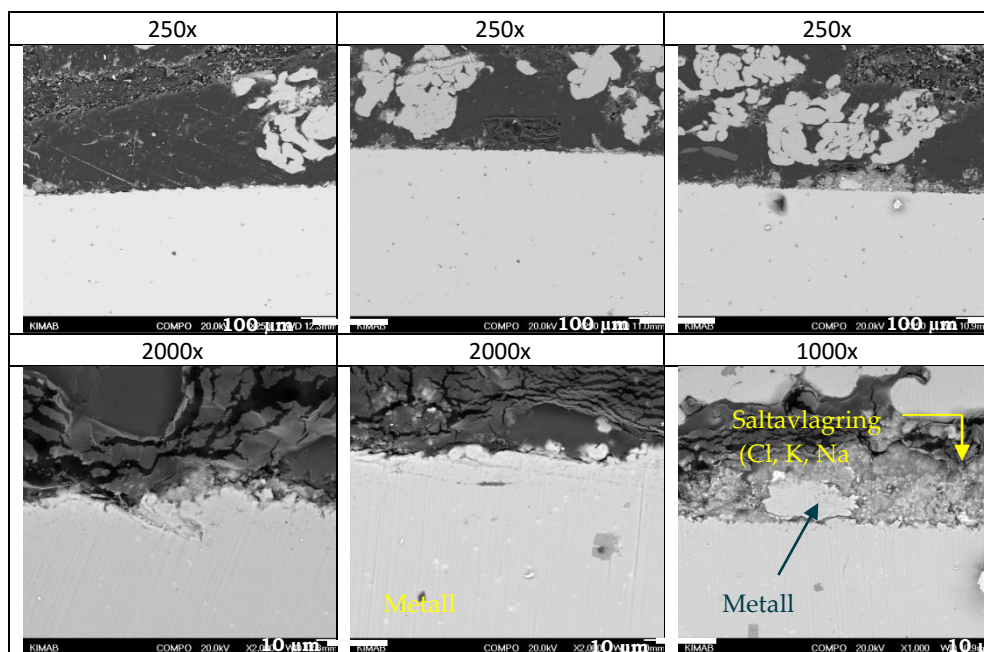
600 °C

SEM-bilder på 304, 625 och 15Mo3 överhettar(ÖH)-prover efter exponering enl. Nivå 3 vid högre temperatur (600 °C) visas i Figur 30-32. Prov 304 uppvisade sporadisk förekomst av Cr/Fe-oxid vid ytan samt områden med Cr-utarmning och Ni-anrikning (Figur 30). Ingen nämnvärd korrosion syntes på prov 625, även om viss saltavlagring märktes vid ytan (Figur 31). 15Mo3 uppvisade Fe-oxid som ett jämnt skikt på ytan (ca 100 µm djupt) samt som "trådar" under ytan. Dessa trådar associerades även med Cl-inträngning (Figur 32). Saltavlagring förekom även ovanpå Fe-oxiden (Figur 32). Inget Pb detekterades på något av proverna, varken i saltavlagring eller i ytoxid.



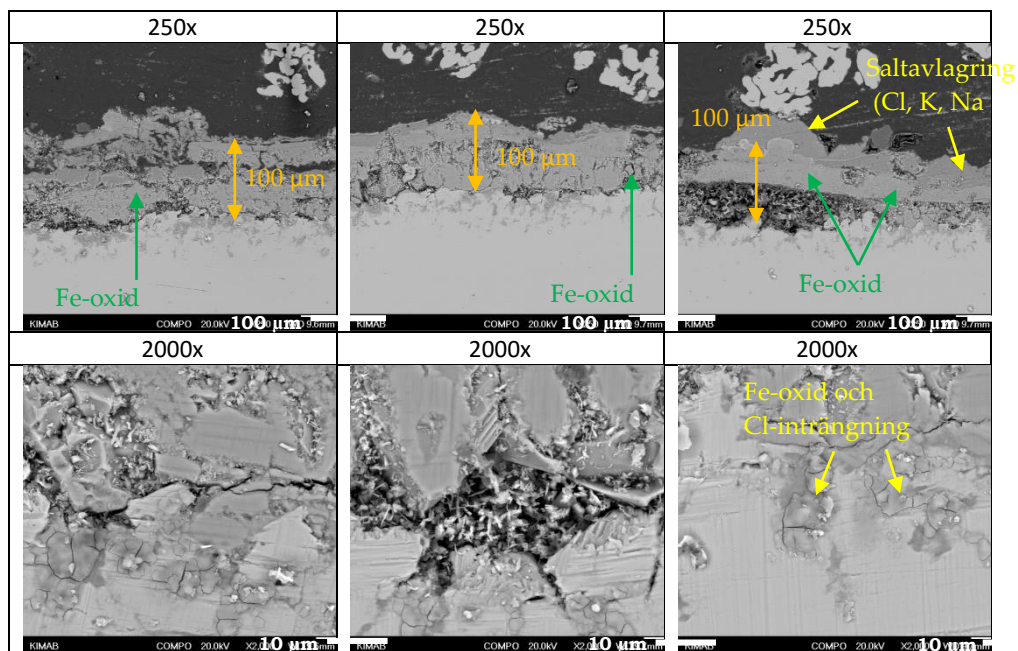
Figur 30. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden och vid olika förstoringar på ÖH-prov 304 efter Nivå 3-exponering (600 °C).

Figure 30. SEM-images of various regions at different magnifications of 304 SH sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (600 °C).



Figur 31. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden och vid olika förstoringar på ÖH-prov 625 efter Nivå 3-exponering (600 °C).

Figure 31. SEM-images of various regions at different magnifications of 625SS SH sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (600 °C).



Figur 32. SEM-bilder (tvärsnitt) på olika områden på ÖH-prov 15Mo3 efter Nivå 3-exponering (600 °C).

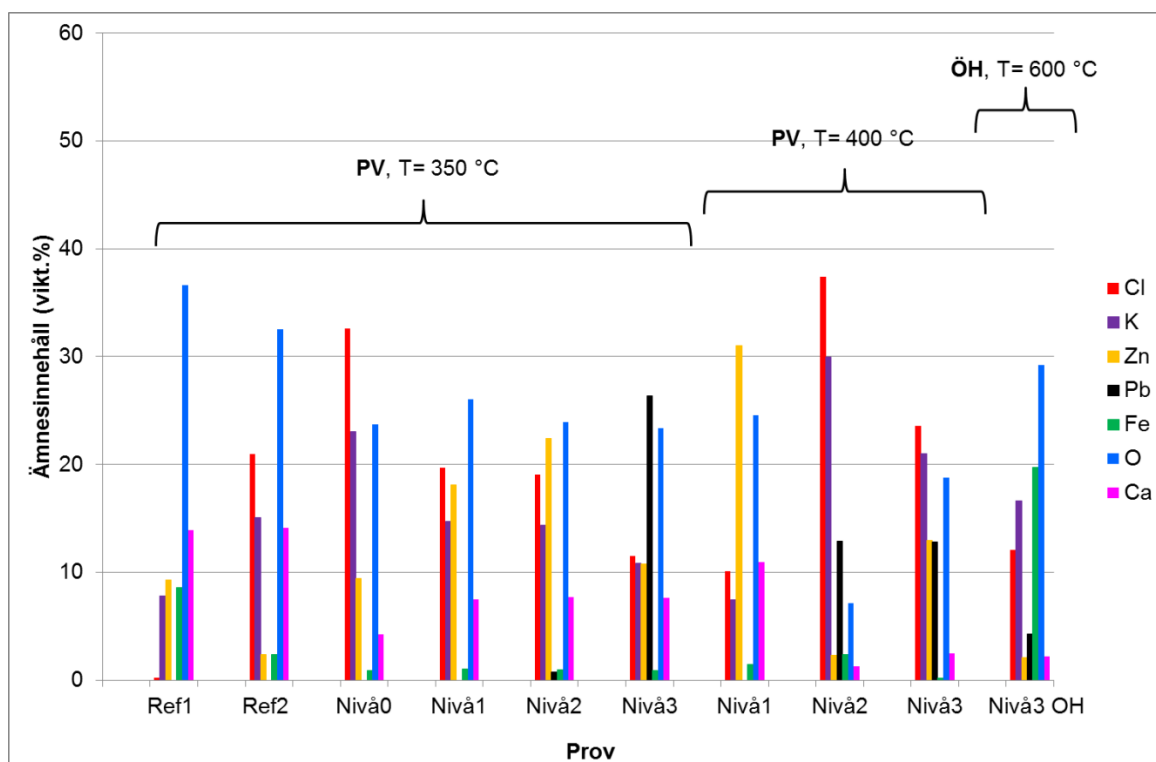
Figure 32. SEM-images of various regions of 15Mo3 SH sample (in cross section) after exposure testing in accordance with test level 3 (600 °C).

3.6.3 Beläggning på provytor

Resultaten från EDS-analyserna på provytor i lateral vy av beläggningen på 304 sammanfattas i Figur 33. Beläggningsstudierna väljs att här visas för 304 då den legeringen ger det mest lättolkade resultatet, eftersom den är mindre korrosionsbenägen än 15Mo3 och därmed inverkar mindre på beläggningen genom uppblandning av denna med järnoxid. Samtidigt så innehåller den till skillnad från 625 inte Mo, vilket påverkar möjligheten att kvantifiera S, då dessa element överlappar varandra i EDS-spektra. Resultaten inkluderar PV-prov efter exponering vid olika temperaturer och Pb-nivåer. För jämförelse med övriga prover har även analysresultat av ett ÖH-prov inkluderats, efter exponering vid 600 °C och med en Pb-halt enl. Nivå 3.

Analys av PV-proven påvisade högre Pb halt i beläggningen efter exponering vid högre Pb-nivåer, vilket överensstämmer med de observationer som gjordes av 304 i tvärsnitt. Ingen tydlig trend i ämnessammansättning observerades i övrigt mellan PV-proverna. Högre Cl-nivåer påvisades för PV-prov Nivå 2-3 efter exponering vid 400 °C, men samtidigt så observerades även högre Cl-nivåer på PV-prov Nivå 0 efter exponering vid 350 °C jämfört med övriga prov som exponerats vid samma temperatur. Återigen påträffades Zn på bägge Ref-proverna, vilket som tidigare nämnts kan härröra från kontaminering av testriggen från tidigare exponeringar med Zn. Låga mängder Fe uppmättes på alla PV-prov, dock med något högre andel på prov Ref1.

Ämnessammansättningen i beläggningen på ÖH-provet skilde sig från PV-proverna: den bestod huvudsakligen av järnoxid och KCl och hade signifikant lägre halter av Pb och Zn än PV-prov från samma Pb-nivå. Detta visar på att Pb och Zn främst deponeras i eldstad och/eller på kallare ytor.



Figur 33. Resultat av EDS-analyser av beläggningar (lateral vy) på 304.

Figure 33. EDS-analysis results of surface deposits (in plan) on 304.

3.7 XRD

Resultat från XRD-analyser av avskrap från vinsidan på 15Mo3 PV- och ÖH-prover sammanfattas nedan.

3.7.1 Eldstadsprover

Bortsett från sporadiskt förekommande inert bäddmaterial (SiO_2) på proverna, så hittades en hög halt av alkaliklorider på alla prov. Zn-oxid detekterades på alla prov förutom Ref 1-2, vilka inte hade Zn tillsatt vid exponering. Detta resultat är vad som kan förväntas, i motsats till de värden som erhöles från beläggningsanalys med EDS, där närvaro av Zn-oxid på Ref2 påvisades (för 15Mo3) samt på både Ref1 och Ref 2 på 304. En nästintill försumbar mängd järnoxid detekterades även på ett fåtal prover. Ingen förekomst av Pb-föreningar kunde fastställas. Detta skulle kunna bero på att den höga molmassan hos Pb gör att Pb-halten blir betydligt lägre i atom-% än i vikt.%. Då andelen kristallin fas som kan ge upphov till diffraktion relaterar till atom-% och inte till vikt.%, så förmodas detta resultera i att eventuella diffraktionssignaler blir svaga.

3.7.2 Överhettarprover

Ingen Zn-oxid eller Pb-föreningar påträffades på ÖH-proverna, vilket är i linje med övriga analyser gjorda med EDS. Istället påträffades en hög halt alkaliklorider samt en varierande mängd Fe-oxider, men ingen tydlig trend kunde urskiljas mellan proverna med avseende på Fe-oxidhalt.

4 Sammanfattning/Diskussion

Tre olika variabler har utvärderats i dessa försök för vardera eldstads- och överhettarprover: (1) Temperatur, (2) Pb-halt och (3) Material. Observationer som har gjorts med avseende på de olika variablerna sammanfattas nedan.

4.1 ELDSTADSPROV

Temperatur

Efter exponering vid 350 °C märktes generellt väldigt lite eller ingen korrosion på samtliga prover. Detta kan tyda på att exponeringstemperaturen var aningen för låg eller att exponeringstiden var för kort för att erhålla mätbara resultat. Detta kan även antyda att Pb i bränslet inte behöver utgöra ett problem i förbränningsanläggningar vid denna temperatur.

Efter exponering vid 400 °C märktes ingen korrosion på de höglegerade proven, men järnoxidbildning syntes på prov 15Mo3.

Pb-halt

En beläggning på de höglegerade proverna, huvudsakligen bestående av Pb/Cl/K/O, blev mer markant samt innehöll mer Pb efter provning med högre Pb-halt. Dock observerades ingen märkbar korrosion som funktion av Pb-halt för dessa prover.

Kolstål 15Mo3 uppvisade tjockare ytoxid (efter provning vid 400 °C) efter exponering med högre Pb-halt. Högre max. oxidtjocklek (150 µm) uppmättes efter provning med högre Pb-halt (Nivå 2-3) medan lägre max. oxidtjocklek (90 µm) observerades efter provning med lägre Pb-halt (Nivå 1). En beläggning huvudsakligen bestående av Cl och Pb observerades även ovanpå eller runtom järnoxiden. Denna beläggning var mer markant efter exponeringar vid högre Pb-nivåer.

På 15Mo3-proverna observerades tre olika ytskikt/avlagringar (men ingen märkbar korrosion) efter exponering vid lägre temperatur (350 °C), men ingen skillnad i ytskiktstjocklek märktes mellan de olika Pb-nivåerna. Det inre skiktet var extremt tunt och i det påvisades huvudsakligen Fe och O. I mellanskiktet märktes en markant ökning av Pb tillsammans med en minskning av O efter provning vid högre Pb-nivåer. I det yttre skiktet påvisades en relativt hög mängd O och lite Fe. Ingen tydlig trend med avseende på ämnesinnehåll sågs i det yttersta skiktet mellan de olika exponeringsnivåerna med olika Pb-halt.

Material

Ingen korrosion observerades på de rostfria eller nickelbaserade proven efter exponering vid olika temperaturer och Pb-nivåer.

15Mo3 uppvisade ytoxidation vid högre temperatur (400 °C) som blev kraftigare med högre Pb-halt. Dock sågs ingen skillnad i oxidationstjocklek mellan Pb-halt Nivå 2-3.

4.2 ÖVERHETTARPROV

Temperatur

Järnoxid bildades på 15Mo3 efter exponering vid både 550 °C och 600 °C. Snarlik oxidtjocklek (100-150 µm) uppmättes efter båda försöken tillsammans med Cl-inträngning. Fe-oxid sträckte sig även in i substratet som "trådar" efter försök vid 600 °C, vilka också associerades med Cl-inträngning.

Då de rostfria proverna endast visade på begränsat korrosionsangrepp, och de nickelbaserade inte alls, efter exponering vid 600 °C, så utvärderades dessa material inte vid den lägre temperaturen.

Pb-halt

Endast en begränsad mängd Pb detekterades på ÖH-prov, vilket visar på att dessa var placerade så pass högt upp att Pb inte når dit, alt. att temperaturen är för hög för att gasformiga Pb-föreningar skall kondensera och fastna på ytan.

Något högre förekomst av korngränsangrepp genom Cl-inträngning anades på 15Mo3 vid högre Pb-nivåer efter exponering vid 550 °C, men det noterades ingen märkbar skillnad i oxidtjocklek.

Material

Efter exponering vid 600 °C uppvisade 304 enstaka förekomst av Cr/Fe-oxid vid ytan samt frekvent förekommande områden med Cr-utarmning och Ni-anrikning. Detta är viktigt att ta i beaktande, då ingen korrosion märktes på 304 vid eldstadssexponering, men efter exponering vid överhettartemperaturer. Ingen korrosion observerades på prov 625, vilket visar på dess goda förutsättningar som eldstads- och överhettarmaterial.

15Mo3 uppvisade korrosion både i form av järnoxidbildning samt Cl-inträngning efter exponering vid Pb-nivåer 1-3 vid 550 °C samt vid Pb-nivå 3 vid 600 °C. Även om 304 också uppvisade viss korrosion efter exponering vid 600 °C, så var det i mycket mindre utsträckning än för 15Mo3 efter exponering vid en lägre temperatur av 550 °C.

4.3 PROJEKTMÅL

För projektet var uppsatt sex stycken mål och nedan diskuteras de uppnådda resultaten utifrån dessa.

1. Kvantitativt beskriva relationen mellan blyhalt i bränsle baserat på returträ och korrosionshastigheten för eldstadstuber.

För 15Mo3 vid den högre eldstadstemperaturen (400 °C) observerades ett påtagligt korrosionsangrepp resulterande i maximala oxidtjocklekar på 90-150 µm beroende på blyhalt i bränslet. För de höglegerade materialen och för 15Mo3 vid den lägre provtemperaturen (350 °C) var korrosionshastigheterna för låga för att kunna kvantifieras på detta sätt.

2. *Ge rekommendationer för hur gränsvärden för blyhalt bör sättas, eller bränsleleveranser blandas, för att minimera korrosionen utan att onödigtvis begränsa användningen av blyinnehållande returträ.*

För anläggningar där eldstaden är helt eller delvis är av låglegerat stål utan skyddande beläggning så bör blyhalten i bränslet inte överstiga 10 mg/kg eller materialtemperaturen ca 350 °C. Det senare innebär att ångtrycket inte bör överstiga ca 85-110 bar. Om detta visar sig otillräcklig för att minimera korrosionsproblem, rekommenderas att både blyhalten och materialtemperaturen begränsas samtidigt. Detta motiveras av att lokalt höga halter bly noterades på prover vid 350 °C, när blyhalten i bränslet varit hög.

3. *Ge ett beslutsunderlag för hur bränslet behöver specificeras eller blandas för att minska korrosionshastigheten med minst 25% i anläggningar som är allvarligt drabbade av eldstadskorrosion.*

Vid aktuell undersökning så minskade maximala oxidtjockleken från 150 till 90 µm, motsvarande en sänkning av korrosionshastigheten med 40%, för 15Mo3 vid 400 °C, när blyhalten i bränslet sänktes från en hög nivå till 10 mg/kg. Utifrån detta resultat, så kan det förväntas att anläggningar med allvarlig eldstadskorrosion kan minska denna avsevärt, sannolikt med mer än 25%, genom att begränsa blyhalten till högst 10 mg/kg i bränslet.

4. *Ge förutsättningar för att sänka kostnaderna för eldstadskorrosion i form av reparationer och stillesånd med 25% genom optimalt val av blyhalt.*

Genom att begränsa blyhalten i bränslet till högst 10 mg/kg, så förväntas korrosionshastigheten minska med över 25% för anläggningar allvarligt drabbade av eldstadskorrosion. Genom att göra det bör då även kostnaderna för problem med eldstadskorrosion minska i motsvarande grad.

5. *Ge ett korrosionsrelaterat underlag för värdering av bränslepriser utifrån krav på blyhalt, vilket i förlängningen väntas leda till att bränsleleverantörer genom bättre utsortering minskar det faktiska blyinnehållet.*

Det har visats en kraftig ökning av korrosionshastigheten om mer än 60 % kan ske när blyhalten i bränslet ökar i intervallet 10 till 100 mg/kg. Denna information är värdefull vid prisförhandling avseende returtråbaserat bränsle med eller utan specificerad maximalt tillåten blyhalt.

6. *I förlängningen ge en ökad energiproduktion ifrån återvunna bränslen genom att förutsättningarna för deras användande förbättrats genom minskade korrosionsproblem på grund av blyinnehåll.*

Detta arbete har visat på hur problem med eldstadskorrosion kan minskas drastiskt på alternativa tre sätt. Dessa är att antingen 1) begränsa blyhalten i bränslet till högst 10 mg/kg, 2) begränsa temperaturen på eldstadsväggen genom att begränsa ångtrycket till ca 85-110 bar eller 3) att använda korrosionsbeständiga material i form av ytbeläggningar. Utifrån kännedomen om effekten av blyhalt i bränslet kan ökade bränslepriser för att begränsa blyhalten ställas emot kostnaden för antingen lägre verkningsgrad pga begränsat ångtryck eller kostnaden för användande av skyddande ytbeläggningar. Detta ger ett beslutsunderlag som skapar förutsättning att på ekonomisk grund fatta avvägda beslut, vilka kan ge ökad energiproduktion ifrån återvunna bränslen baserat på deras faktiska potential.

5 Slutsatser

I detta arbete har inverkan på korrosion av halten bly i bränslet vid förbränning av returträ studerats genom försök under 8 h i en laboratoriereaktor. Följande slutsatser har dragits:

- Effekten av materialtemperatur på korrosionshastigheten är hög för eldstadsprov av låglegerat stål 15Mo3. Vid 400 °C blir angreppet påtagligt, medan det vid 350 °C inte kunnat bestämmas kvantitativt. Detta innebär att det för en anläggning kan bli en avsevärt högre korrosionshastighet vid ett ångtryck av ca 140 bar jämfört med ca 100 bar.
- Lokalt höga blyhalter, 30-60 vikt.%, har uppmätts nära metallytan på eldstadsprov av låglegerat stål 15Mo3 vid materialtemperaturen 350 °C när blyhalten i bränslet varit 100-1000 mg/kg, vilket kan indikera att korrosionsangreppet med tiden kan bli allvarligt även vid denna temperatur.
- Eldstadsprov av de höglegerade materialen 304 och 625 korroderar betydligt långsammare än 15Mo3 vid materialtemperaturen 400 °C, varvid korrosionshastigheten för dessa inte har kunnat bestämmas kvantitativt. Detta innebär att de har potential att användas som korrosionsskyddande ytbeläggningar på ett effektivt sätt även vid höga blyhalter i bränslet.
- Korrosionshastigheten för eldstadsprov av 15Mo3 vid materialtemperaturen 400 °C ökar markant, över 60 %, när blyhalten i bränslet höjs från 10 till 100 mg/kg. Vid ytterligare höjning till 1000 mg/kg förblir den däremot konstant, vilket innebär att ett tröskelvärde förekommer vid 100 mg/kg eller strax därunder.
- Korrosionshastigheten för överhettarprov av 15Mo3 är hög vid materialtemperaturen 550 °C, men relativt oberoende av blyhalt, även om omfattningen av korngränsangrepp ökar något med denna. Detta medför att för anläggningar med låglegerade överhettartuber, vilken avser elda returträ med en blyhalt i bränslet av ca 10 mg/kg, utöver eldstadskorrosion också måste beakta problem med överhettarkorrosion, om ångtemperaturen är ca 520 °C och möjligen även lägre än så.
- Korrosionshastigheten för överhettarprov av rostfritt stål 304 är begränsad och för nickelbasmaterialet 625 ej kvantitativt bestämbar vid materialtemperaturen 600 °C och en blyhalt i bränslet av 1000 mg/kg. Detta indikerar att för en anläggning med höglegerade överhettartuber, så bör inte en hög blyhalt utgöra en uppenbar risk för allvarligt korrosionsangrepp på dessa, utan det är i första hand eldstadskorrosion som behöver beaktas.

6 Rekommendation och användning

Materialexponeringar under korta tider ger ibland upphov till numerärt höga materialavverkningshastigheter. Det går alltså inte att extrapolera dessa korrosionshastigheter för att bestämma livslängder. Däremot är det en väl etablerad metod för kvalitativ utvärdering av materialbeteende. Utifrån detta perspektiv och slutsatserna som dragits i denna studie ges följande rekommendationer och vägledning till användning av erhållna resultat.

För anläggningar där eldstaden är helt eller delvis av låglegerat stål utan skyddande beläggning så bör blyhalten i bränslet inte överstiga 10 mg/kg eller materialtemperaturen ca 350 °C. Det senare innebär att ångtrycket inte bör överstiga ca 85-110 bar. Om detta visar sig otillräcklig för att minimera korrosionsproblem, rekommenderas att både blyhalten och materialtemperaturen begränsas samtidigt. Detta motiveras av att lokalt höga halter bly noterades på prover vid 350 °C, när blyhalten i bränslet varit hög.

Om anläggningen har en eldstad som är helt täckt av skyddande beläggning av höglegerat material, så förefaller det som att det potentiellt kan tillåtas en blyhalt i bränslet på upp till 1000 mg/kg samtidigt med materialtemperatur på upp till 400 °C, motsvarande ett ångtryck av upp till ca 140 bar eller något högre. Detta rekommenderas att denna potential utvärderas med långtidsstudier innan denna potential försöks tas i anspråk.

Anläggningar som har stora korrosionsproblem bör kunna minska dessa med klart över 25 % genom att följa rekommendationen ovan avseende begränsning av temperatur och/eller blyhalt, alternativt genom att tillse att hela eldstaden förses med en skyddande höglegerad beläggning. Det sistnämnda medför en avsevärd kostnad och måste ställas emot de besparingar som då kan göras avseende bränslekostnad genom att kunna tillåta högre blyhalter.

Det är oklart om tillfälligt förhöjda blyhalter kan ha negativ långtidseffekt. Denna risk kan inte bortses ifrån, då det visats att lokalt höga halter bly förekommit på prover vid 350 °C, när blyhalten i bränslet varit hög. Det rekommenderas därför att inte tillfälligt acceptera bränslepartier med kraftigt förhöjda blyhalter och om det inte kan undvikas se till att de blandas med bränsle med låg blyhalt, så att ovan nämnda rekommendationer följs.

Om bränsle med höga blyhalter är aktuellt att använda, så är det viktigt att beakta förekommande temperaturer och material i överhettarna. Detta arbete indikerar att höglegerade sådan inte är känsliga för detta, men detta behöver utvärderas med långtidsstudier för att kunna fastslås.

7 Fortsatt arbete

Detta arbete har visat att det finns potential för att använda bränsle med hög blyhalt kombinerat med förhållandevis höga ångdata om höglegerade material används i eldstad och för överhettare. Det rekommenderas att fortsatt arbete omfattar fältförsök med korrosionsprov utförda som långtidsförsök för att fastslå detta. Då det påvisats att ett tröskelvärde föreligger avseende blyhalt i bränslet kan det vara så att potentialen för hur hög blyhalt som skulle kunna tillåtas är större än vad som det tidigare funnits indikationer för.

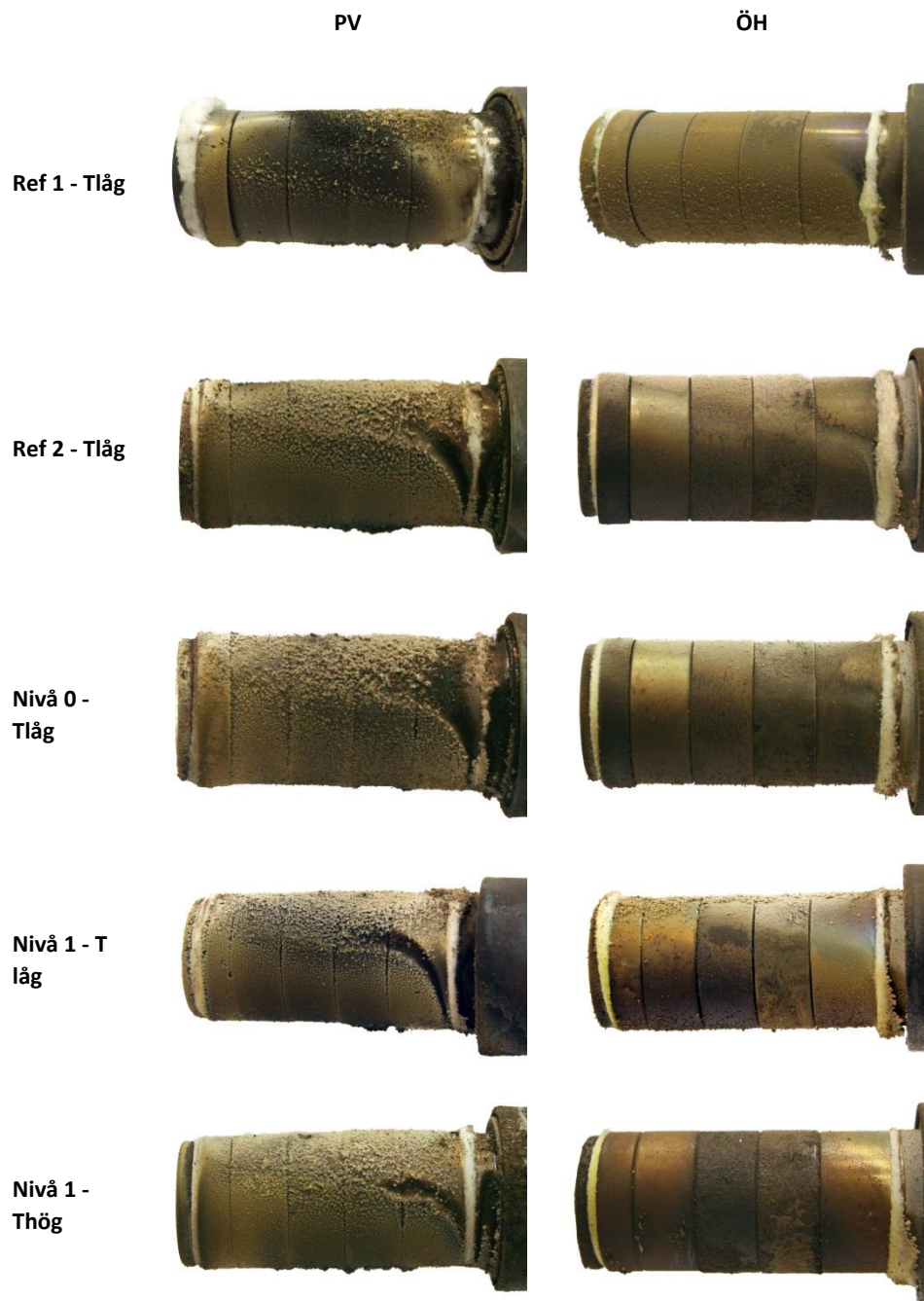
Fortsatta arbeten bör också studera mekanismerna för hur Pb inverkar på korrosionen, då detta inte är klarlagt.

Ett annat förslag till fortsatt arbete är att vidare utvärdera effekten av bränsleadditiv och hur de inverkar på effekten av blyhalt. Sådana studier har gjorts tidigare för olika additiv, men inte systematiskt relaterats till blyhalt och förekomsten av tröskelvärde. Studier med additiv kan utföras både som laboratoriestudie och som fältförsök.

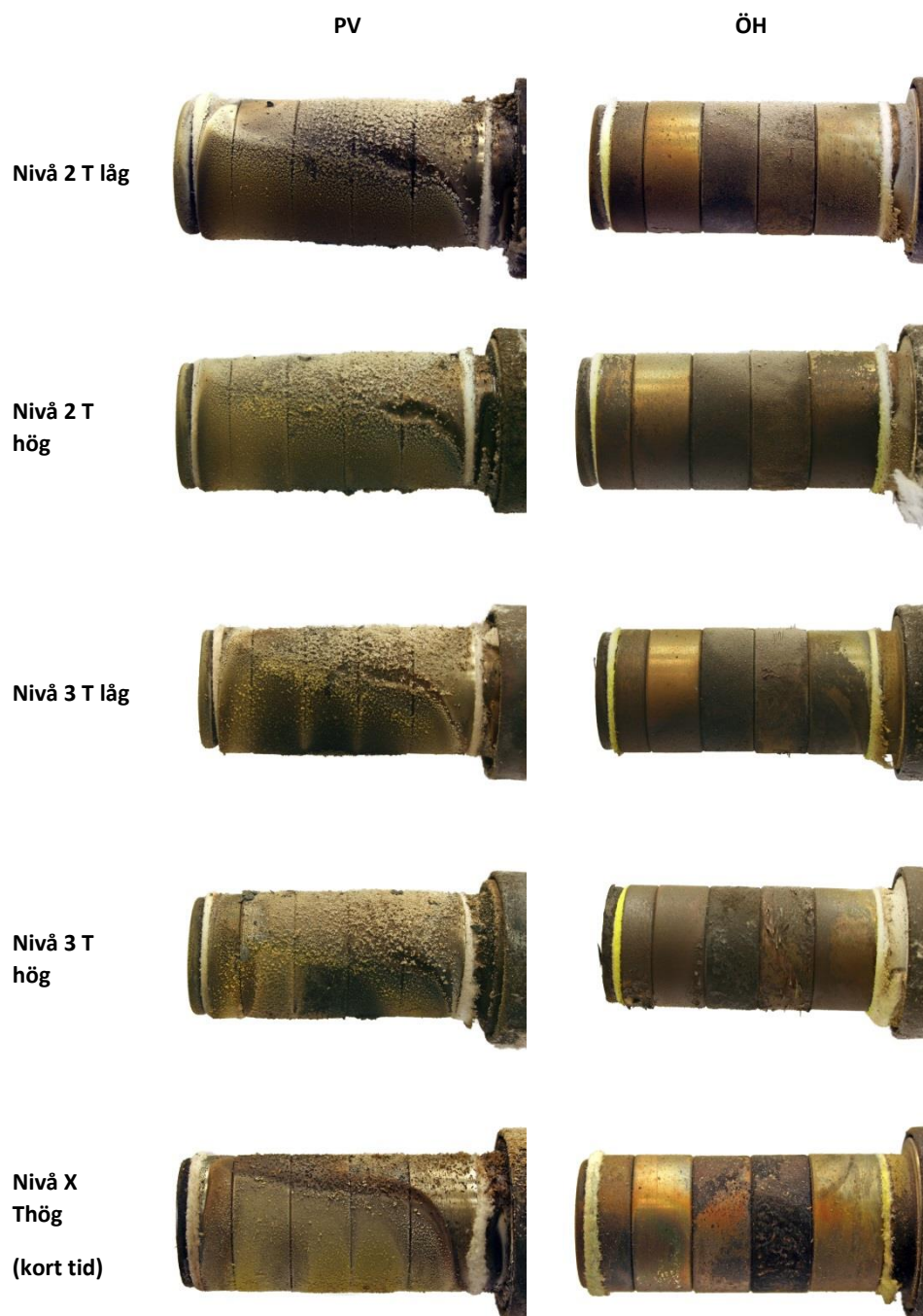
8 Referenser

1. Enestam, S. *Corrosivity of hot flue gases in the fluidized bed combustion of recovered waste wood*, Doktorsavhandling, Åbo Akademi, 2011.
2. Sjöblom R., *Hypoteser och mekanismer för bildning av beläggningar innehållande zink och bly i samband med förbränning av returflis*, Värmeforsk rapp. nr. 734, 2001.
3. Storesund J., Sund G., Pettersson R., Nordling M., Högberg J. *Åtgärder mot eldstadskorrosion på panntuber*, Värmeforsk rapp. nr. 1023, 2007.
4. Alipour Y, Henderson P., *Corrosion of furnace wall materials in a waste wood fired power plant*, Corrosion Engineering Science and Technology, vol 50. sid. 355-363 2015.
5. Resultat från projekt KME-708, Energimyndigheten proj. nr. 39270-1, 2015.
6. 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, 2013.

Bilaga 1 Sondfoton



Figur 34. Foton av sondspetsar efter försöken.
Figure 34. Photos of probes after exposures.

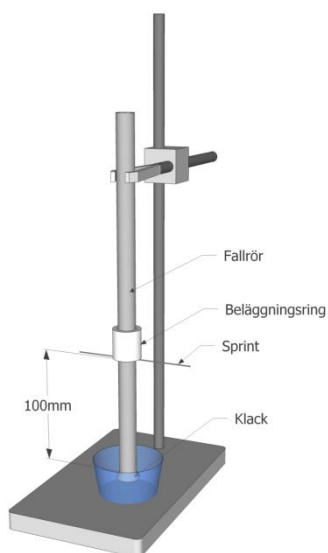


Figur 35. Foton av sondspetsar efter försöken.
Figure 35. Photos of probes after exposures.

Bilaga 2 Hantering av provringar

Proceduren för hanteringen av beläggningsringarna beskriv nedan i steg:

- 1) Ringarna tvättas i ultraljudsbad med isopropanol.
- 2) Efter att ha torkats vägs ringarna och placeras sedan på sonden.
- 3) Ringarna exponeras i förbränningsreaktorn. Under första uppvärmningsfasen är sonden skyddad av en hylsa. Vid starten av exponeringen dras hylsan bort.
- 4) Efter exponeringen kyls sonden i en burk innehållande kiselgel. Därefter demonteras ringarna från sonden. Löst stoft som ramlar av under hanteringen samlas in i möjligaste mån.
- 5) Ringarna placeras i individuella märkta plastbehållare som förvaras i exsickator.
- 6) Ringarna vägs ut.
- 7) För att avlägsna löst stoft på ringarna på ett systematiskt sätt fick de falla ned 10 cm längs ett stålrör med en utvidgning i änden, se Figur 36. Stöten får löst stoft att lossa och det samlas in i en kopp placerad under fallröret.
- 8) Ringarna vägs återigen ut för att ta reda på mängden hård beläggning på ringarna.
- 9) Därefter förvaras beläggningsringarna i exsickator tills beläggningarna ska analyseras.



Figur 36. Uppställning för att kontrollerat avlägsna löst stoft från beläggningsringarna.

Figure 36. Set-up to remove loose deposits from exposed deposit rings by a consistent method.

BEGRÄNSAD ELDSTADSKORROSION GENOM REGLERAD BLYHALT

Eldstadskorrosion är ett problem av ökande omfattning. Korrosionsmekanismerna är inte fullt klarlagda, men de är sannolikt kopplade till relativt sett höga halter av bly, zink, natrium, kalium, klor och svavel i bränslet. Detta projekt har undersökt hur halten bly i bränslet inverkar på eldstadskorrosionen. Korrosionshastigheter vid olika temperaturer och olika material redovisas.

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