

# KORROSIONSRREDUCERANDE ADDITIVS INVERKAN PÅ SYRADAGGPUNKTEN OCH LÅGTEMPERATURKORROSION

RAPPORT 2015:215



BRÄNSLEBASERAD EL-  
OCH VÄRMEPRODUKTION





# Korrosionsreducerande additivs inverkan på syradaggpunkten och lågtemperaturkorrosion

ANDERS HJÖRNHEDE, DANIEL RYDE

ISBN 978-91-7673-215-1 | © 2015 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: [kontakt@energiforsk.se](mailto:kontakt@energiforsk.se) | [www.energiforsk.se](http://www.energiforsk.se)



## Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt M 39203 Korrosionsreducerande additivs inverkan på syradaggpunkten och lågtemperaturkorrosion (Energimyndighetens projektnummer P 39203) som faller under teknikområde material- och kemiteknik inom SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion.

Projektet har följts av en referensgrupp bestående av  
Annika Stålenheim, Vattenfall,  
Magnus Nordling Swerea KIMAB  
Juha Sarkki, Amec Foster Wheeler

SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion, är efterföljaren till Värmeforsk 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 april 2016  
Helena Sellerholm  
Områdesansvarig  
Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

## Sammanfattning

Korrosionsangrepp på ekonomiser, luftförvärmare och andra komponenter med ytor med relativt låg temperatur är relativt vanligt förekommande i bio- och avfallseldade pannor. Orsakerna till detta är flera men bl.a. underskrider syradaggpunkten varvid korrosiv gas utkondenseras och det kan dessutom bildas delikvescenta salter som också ger upphov till korrosion. I en helt ren rökgas, som inte innehåller några föroreningar beror daggpunkten enbart på vattenånghalten. Ju högre fukthalt i rökgasen, desto högre blir daggpunktstemperaturen för vatten. Vid en fukthalt i bränslet på 50% ligger daggpunkten i området 60-70°C. Bränsle som innehåller svavel kan bilda svavelsyra. Svavelsyra och saltsyra, och även vissa salter, t.ex. ammoniumsulfat höjer daggpunkten och gör att rökgaserna kondenserar vid relativt höga temperaturer. En följd härav är att man ofta håller högre materialtemperaturer än nödvändigt för att undvika korrosion i luftförvärmare och ekonomiser, en åtgärd som minskar anläggningens energieffektivitet.

Många studier om daggpunktskorrosion har berört koleldade pannor eftersom korrosionshastigheten ökar kraftigt då daggpunkten underskrider i dessa pannor. Men allteftersom tillsatser av svavel till bränsle, i eldstad eller nedströms denna blir vanligare i biobränsle- och avfallseldade pannor, i kombination med bildande av delikvescenta salter har problemet också dykt upp i dessa sammanhang.

Målet för denna studie är att experimentellt bestämma i vilken omfattning dosering av svavel och svavelföreningar till en fluidbäddtestrigg påverkar lågtemperaturkorrosion vid tillsats av olika halter av svavelinnehållande additiv.

Försöken genomfördes i en fluidbäddtestrigg, med tillsats av svavel- och ammoniumsulfatadditiv till två bränsletyper, träflis och RT-flis.

Resultaten visar att både den lägsta temperatur då korrosionsaktivitet kan detekteras och syradaggpunkt kan uppmätas stiger signifikant vid inblandning av additiv. Det är således viktigt att kunna mäta lågtemperaturkorrosionshastigheter vid additivinblandning. Korrosionshastigheten är dock mycket låg vid denna temperatur.

Korrosionshastigheter och syradaggpunkter har blivit uppmätta vid de olika försöken och vid dosering av additiv, t.ex. 1% svavel, bör temperaturen på ytorna inte understiga 140°C. Viss marginal är att rekommendera.

Det bör noteras att om endast de vanligen använda metoderna för att uppskatta lågtemperaturkorrosion, mätning med konventionell korrosionssond och uppmätning av syradaggpunkt, använts hade inte studien gett något svar på i vilken grad tillsättande av additiv höjer den temperatur lågtemperaturkorrosionen initieras.

## Summary

Corrosion on economizer, air preheater and other surfaces with a relatively low temperature are common in biomass and waste fired boilers. The reasons for this are several, but among other things are the undershot of the acid dewpoint of the corrosive gas and the formation of deliquescent salts which causes corrosion. In a completely clean flue gas, which contains no contaminants, the dewpoint depends solely on the water vapor. The higher the moisture content in the flue gas, the higher the dew point temperature of water. At moisture content in the fuel of 50%, the dew point is in the range of 60-70 °C. Fuel containing sulfur can form sulfuric acid. Sulfuric acid and hydrochloric acid, and also some salts, e.g. ammonium sulfate raises the dewpoint and allows the flue gases to condense at relatively high temperatures. One consequence is that material temperatures are often held higher than necessary to avoid corrosion on preheaters and economizers, a measure which reduces overall plant energy efficiency.

Several studies of dewpoint corrosion have dealt with coal fired boilers because the corrosion rate increases sharply when the dewpoint rises in these boilers. But as the addition of sulfur additives to the fuel, in the furnace or downstream becomes more common in biomass and waste-fired boilers, combined with the formation of deliquescent salts, the problem has also emerged in this context.

The objective of this study is to experimentally determine to which extent dosing of sulfur and sulfur compounds to a fluid bed test rig affects low temperature corrosion upon addition of various levels of sulfur-containing additives.

### Experimental setup

The experiments were conducted in a test rig, with the addition of sulfur and ammonium sulfate additives to the two fuels, wood chips and waste and demolition wood.

For this study, a new air-cooled corrosion probe was designed so that each of the three electrodes was cooled separately. A difference of less than 1°C between the electrodes was reached. In Figure 1 the probe and the cross section (right figure) are shown. The electrode material was ST45.8.



**Figure 1. Corrosion probe used in this study. Right figure shows the probe head with the electrodes.**

In total eight experiments were performed and the following fuels and additives have been tested. Concentrations given are weight-% based on dry wood.

|                                                                |                                                                             |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Wood chips (reference)                                         | Waste & demolition wood (reference)                                         |
| Wood chips + 1% sulfur                                         | Waste & demolition wood + 1% sulfur                                         |
| Wood chips + 3% sulfur                                         | Waste & demolition wood + 3% sulfur                                         |
| Wood chips + 12,4% ammonium sulfate (corresponds to 3% sulfur) | Waste & demolition wood + 12,4% ammonium sulfate (corresponds to 3% sulfur) |

### Results

Figure 2 shows the measured  $\text{SO}_3$  contents for each test case. No concentrations could be measured for the reference case, despite several attempts made, which probably was due to the  $\text{SO}_3$  levels were below the detection limit of the instrument. The concentrations at 1% addition of sulfur were 50 and 30  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  for wood chips and waste and demolition wood, respectively. Addition by 3% sulfur increased  $\text{SO}_3$  concentrations to 125  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  for wood chips and 110  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  for waste and demolition wood. When mixed with 12.4% ammonium sulfate (equivalent to 3% sulfur) concentrations were 125  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  for both wood chips and waste and demolition wood.

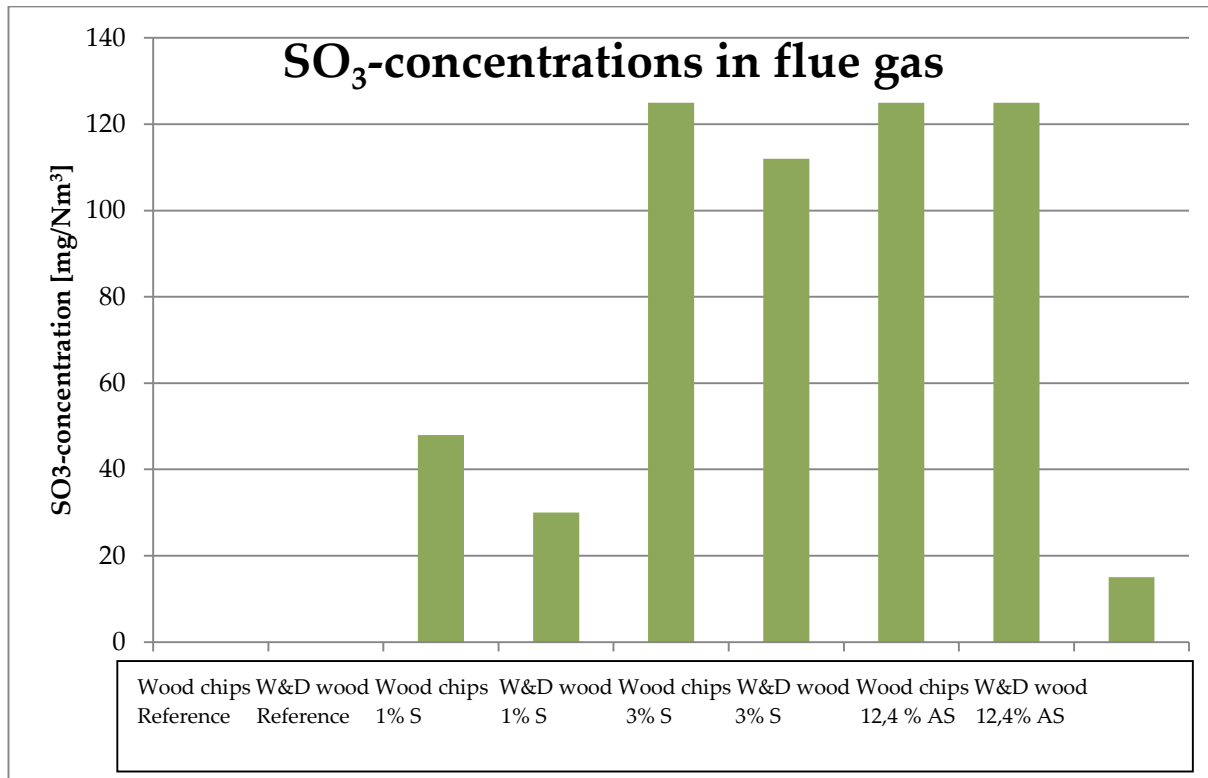


Figure 2.  $\text{SO}_3$ -concentrations from all tests. The  $\text{SO}_3$ -concentrations were not measurable in the reference cases.

In Figure 3 the orange bars shows at which temperature the corrosion sensors starts to register the first very low corrosion activity during the cooling process, called  $T_{1k:250}$ .

In the reference case for wood chips, the temperature was 87°C and at the reference case for waste and demolition wood, the temperature was 108°C, a difference of about 20°C. Mixed with 1% sulfur in the wood chips and waste and demolition wood the measured temperatures increased to 118 and 125°C, the difference between them fell to 7°C. When 3% of sulfur were mixed in wood chips and waste and demolition wood the temperatures increased further to 141 and 143°C, but the difference now reduced to just 2°C. However, when 12.4% ammonium sulfate was added to wood chips and waste and demolition wood, the temperatures were 128 and 123°C, a difference of 5 ° C.

The green bars show the calculated dewpoint,  $T_d$  based on  $SO_3$  measurements for each test case. Since the  $SO_3$  content of the reference experiments were not measurable no results from these tests are available.

A comparison of the  $T_d$ :s at 1% and 3% addition of sulfur is made. For wood chips  $T_d$  increases by about 10°C from 136°C to 145°C. For waste and demolition wood  $T_d$  increases with a little more than 10°C from 132°C to 143°C. Adding 12.4% ammonium sulfate gives a  $T_d$  of 145°C for both fuels.

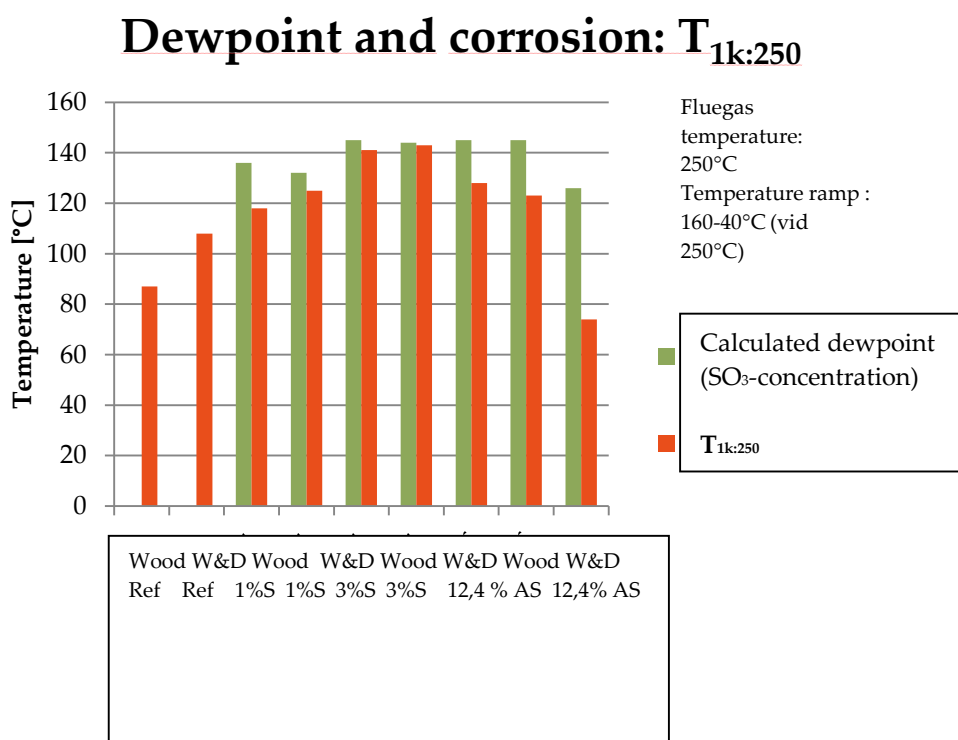


Figure 3. Acid dew points and corrosion temperatures  $T_{1k:250}$ . Flue gas temperature: 250°C. Temperature ramping from 160-40°C.

When sulfur additive is mixed with the fuel,  $T_{1k:250}$ , the temperature when corrosion activity can be measured for the first time, rises significantly. Figure 4 shows how much temperatures increase due to addition of sulfur additive in fuel as compared to the reference tests. Mixed by 1% sulfur, the wood chips will increase the temperature by

31°C, and 17°C for waste and demolition wood. An addition of 3% sulfur increases the temperatures by 54 and 35°C, respectively. Although the mixing of 12.4% ammonium sulfate, equivalent with sulfur content of 3%, the temperatures only increased with 20 and 15°C, respectively.

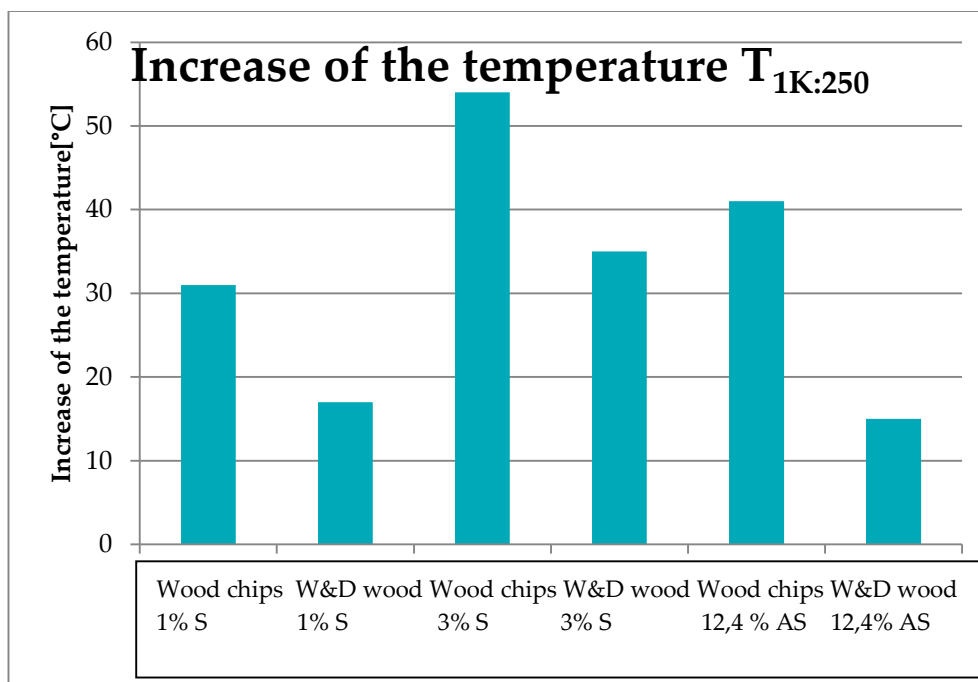


Figure 4. Increase of temperature  $T_{1K:250}$  due to addition of additives.

The results show that the temperature where corrosion activity can be detected and acid dewpoint can be measured rises significantly at the admixture of additives. It is therefore important to measure the low temperature corrosion rates at low temperatures when adding sulfur additives. However, the corrosion rate is very low at this temperature.

### Conclusion

Corrosion rates and acid dewpoints have been measured at the various tests with dosing of sulfur additives. Given the results an advice is when dosing 1% sulfur or more, the temperature of the surfaces should not be less than 140 °C. Some margin is advisable.

It should be noted that if only the commonly used methods for estimating low temperature corrosion, measured by conventional corrosion probe and measuring the acid dewpoint, had not been given the answer on how much the addition of the additives increases the temperature where low temperature corrosion is initiated.

## Innehåll

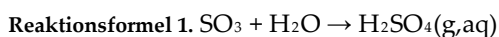
|           |                                                                           |           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>  | <b>Bakgrund</b>                                                           | <b>12</b> |
| 1.1       | Inledning                                                                 | 12        |
| 1.2       | Mål                                                                       | 15        |
| <b>2</b>  | <b>Utrustning och experimentellt utförande</b>                            | <b>16</b> |
| 2.2       | Försökupställning                                                         | 17        |
| 2.3       | Utförande                                                                 | 18        |
| 2.4       | Bränsle                                                                   | 19        |
| <b>3</b>  | <b>Genomförande</b>                                                       | <b>21</b> |
| 3.1       | Försöksserie                                                              | 21        |
| 3.2       | Metodik                                                                   | 21        |
| <b>4</b>  | <b>Resultat</b>                                                           | <b>23</b> |
| 4.1       | Förbränningsvillkor                                                       | 23        |
| 4.2       | Uppmätta SO <sub>3</sub> -halter                                          | 23        |
| 4.3       | Uppmätta NO <sub>x</sub> -, HCl- och SO <sub>2</sub> -halter              | 24        |
| 4.4       | Korrosions- och daggpunktsmätningar                                       | 25        |
| 4.5       | Uppmätta temperaturer vid maximalkorrosionshastighet                      | 29        |
| 4.6       | Tillsättande av svavelföreningarnas inverkan på korrosionen               | 30        |
| <b>5</b>  | <b>Diskussion</b>                                                         | <b>32</b> |
| <b>6</b>  | <b>Rekommendationer</b>                                                   | <b>34</b> |
| <b>7</b>  | <b>Måluppfyllelse</b>                                                     | <b>35</b> |
| <b>8</b>  | <b>Fortsatt arbete</b>                                                    | <b>36</b> |
| <b>9</b>  | <b>Slutsatser</b>                                                         | <b>37</b> |
| <b>10</b> | <b>Referenser</b>                                                         | <b>38</b> |
| <b>11</b> | <b>Bilaga A: Resultat från övriga korrosions- och konduktansmätningar</b> | <b>39</b> |
| 11.1      | Korrosion och konduktans uppmätta med Pepperl+Fuchs-sond                  | 39        |
| 11.2      | Övriga korrosionsmätningar                                                | 39        |
| 11.3      | Övriga analyser                                                           | 40        |
| 11.4      | Diskussion                                                                | 41        |
| 11.5      | Uppmätta SO <sub>2</sub> - och SO <sub>3</sub> -koncentrationer           | 42        |
| <b>12</b> | <b>Bilaga B: Korrosionshastigheter och fotografier</b>                    | <b>43</b> |

# 1 Bakgrund

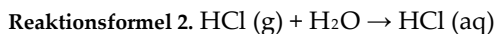
## 1.1 INLEDNING

Korrosionsangrepp på ekonomiser, luftförmare och på andra ytor med låg temperatur förekommer i bio- och avfallseldade pannor. Orsakerna till detta är flera, t.ex. kan salter som är hygroskopiska och också delikvescenta samt stoft inverka. Underskrids svavelsyradaggpunkten,  $T_d$ , d.v.s. den temperatur då gasen under rådande ångtryck kondenserar på värmeöverförande ytor påverkas också korrosionen. Svavelsyradaggpunkten är beroende av halterna av t.ex. svavelföreningar i rökgasen [1]. Den utkondenserade gasen är oftast mycket korrosiv, vilket hänger samman med faktorer som exempelvis fukthalt i rökgaserna, bränslekvalité och tillsatser. I en helt ren rökgas, som inte innehåller några föroreningar beror daggpunkten enbart på vattenånghalten. Ju högre fukthalt i rökgasen, desto högre blir daggpunktstemperaturen för vatten. Vid en fukthalt i bränslet på 50% ligger vattendaggpunkten i området 60-70°C.

Om rökgasen innehåller lättlösliga salter kommer kondensering att ske vid högre temperatur. Bränsle som innehåller svavel kan bilda svavelsyra enligt:



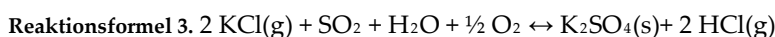
Även rökgasens kloridinnehåll påverkar daggpunkten genom att väteklorid löses upp i vattnet och bildar saltsyra:



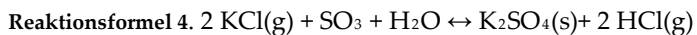
### 1.1.1 Additivs inverkan på daggpunktstemperatur och lågtemperaturkorrosion

Högre koncentrationer av svavelsyra, och möjligtvis också saltsyra, höjer alltså daggpunkten vilket också vissa ammoniumsalter, t.ex. ammoniumsulfat, gör och det medför att rökgaser kan kondensera vid relativt höga temperaturer [2]. Kondensat från rökgaser som innehåller lättlösliga salter, svavelsyra och saltsyra, orsakar omfattande korrosion när det som faller ut på metallytor. Fasta partiklar ökar risken för vidhäftning av kondensatet vilket medför att avlagringar då lättare bildas. Avlagringar försämrar värmeöverföringen och kan i förlängningen orsaka igensättning och kan även bidra till ökade korrosionsangrepp.

De flesta studier om lågtemperaturkorrosion har berört koledade pannor eftersom korrosionshastigheten ökar kraftigt då daggpunkten underskrids i dessa pannor. Men allteftersom tillsatser av svavel och svavelföreningar till bränsle, eldstad eller nedströms denna position blir vanligare i biobränsle- och avfallseldade pannor har problemet också dykt upp i dessa sammanhang. Tillsatser av svavel och svavelföreningar i biobränsle- och avfallseldade pannor har undersökts och utvecklats under lång tid för att minska risken för högttemperaturkorrosion på framförallt överhettare. Teorin grundar sig på att svavel som tillsätts reagerar med korrosiva alkalisklorider och bildar alkalisulfater och gasformigt väteklorid.



eller



En annan relativt vanlig tillsats som används för att förhindra korrosion på överhettartuber är den ammoniumsulfatlösning som doseras i rökgaserna och omvandlar gasformig alkaliklorid till alkalisulfat. Oreagerat svavel som följer med rökgasströmmen kan omvandlas till svavelsyra och svavelsyrlighet, vilka också inverkar på daggpunktstemperaturen.

I pannor som förbränner korrosivt bränsle, till vilket kol normalt inte räknas, kan stoft som innehåller salter med delikvescenta egenskaper bildas. Doseras svavel eller svavelföreningar för att minska högtemperaturkorrosion kompliceras bilden ytterligare genom att korrosionen inte bara påverkas av daggpunkten utan också av den s.k. delikvescenta korrosionen. Delikvescenta salter är hygroskopiska i den mening att de bildar en elektrolyt som potentiellt orsakar omfattande korrosion.

Den delikvescenta korrosionen skiljer sig från daggpunktkorrosion genom att salter som innehåller halogener, vanligen klorider, övergår från gasfas till fast fas och består rökgasen av tillräckligt höga halter av fukt, vilken den vanligtvis gör, bildas en mättad saltlösning som utgör den korrosiva elektrolyten. Värt att notera är att salter med delikvescenta egenskaper bildas företrädesvis av Ca, Mg och Zn men inte med K eller Na [3].

Alkalisulfat höjer rökgasernas daggpunktstemperatur medan de bildade reaktionsprodukterna, HCl, alkalisulfat och eventuell  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ammoniumklorid (salmiak) påverkar lågtemperaturkorrosionen. Dessutom kan ammoniaköverkott ( $\text{NH}_3$ ) från SNCR-dosering för  $\text{NO}_x$ -reduktion bilda  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vilken har delikvescenta egenskaper [4]. Allteftersom gränsen för tillåtna  $\text{NO}_x$ -emissioner sänks kommer problem med lågtemperaturkorrosion orsakad av ammoniumklorid att öka i pannor med SNCR-installationer.

#### 1.1.2 Temperaturen påverkan på daggpunktskorrosion

pH i kondensat är som lägst strax under daggpunktstemperaturen och ökar då temperaturen faller ytterligare. Samtidigt ökar mängden kondensat med sjunkande temperatur. Korrosionshastighetens maximum uppnås enligt erfarenheter från koleldade pannor vid c:a 30°C under daggpunkten [5].

En förklaring till att både utfällningshastighetens och korrosionshastighetens maximum ligger vid 30°C under daggpunkten är att skillnaden mellan syrans ångtryck i gasen och i kondensatet då är som störst. Syran bildar en fastsittande klibbig film på ytan som ger upphov till korrosion. Beroende på material och bränsle kan järnsulfat bildas vilket bistår vidhäftningen av stoft på ytan. Det absorberade stoffet kan ackumulera syror upp till 30% av sin vikt och omfattande stoffbildning kan därför bidra till omfattande korrosion.

#### 1.1.3 Mätning av korrosion och syradaggpunkt

Vid studier av lågtemperaturkorrosion är egentligen syradaggpunkter ointressanta eftersom de endast indirekt ger information om korrosionen och korrosionsprocessen. Bestämning av syradaggpunkt identifierar ej heller den delikvescenta korrosionen. Beroende på den kemiska sammansättningen av bränsle och additiv kan man förvänta

sig att både allmänkorrosion och till viss mån att även gropfrätning uppstår. Gropfrätning beror på kloridinnehållet i bränslet och t.ex. RT-flis ger större risk för gropfrätning än t.ex. stamvedsflis.

Mätning av korrosionsangrepp uppkomna p.g.a. korrosionsmekanismerna ovan med korrosionssond detekterar således den korrosion som uppstår p.g.a. de delikvescenta egenskaperna hos bildade salter, samt den korrosion som uppstår p.g.a. syradaggpunktens underskridande. Korrosionssonderna detekterar ej daggpunkt men kan indirekt användas för detta.

Mätning av  $\text{SO}_3$ -halter i rökgas kan inte göras på ett relativt enkelt sätt t.ex. med DOAS (Differentiell Optiskt AbsorptionsSpektroskopi), FTIR (Fourier Transform Infraröd Röd spektroskopi) eller med paramagnetisk analysator. Det finns dock flera metoder att bestämma syradaggpunkten men de är ursprungligen utvecklade för koleldade pannor. Till exempel kan temperaturen för kondensation mätas på flera olika sätt. De vanligaste metoderna är mätning av förändring av den elektriska ledningsförmågan (konduktiviteten) på en yta under nedkylning av rökgasen till under daggpunktstemperaturen och bestämning av den temperatur då kondensatet bildas genom kontrollerad kondensation [5,6]. Det har dock visat sig att dessa metoder är svåra att använda i biobränsle- eller avfallseldade pannor med följd att osäkerheter uppstår vid bestämning av exakt temperatur [7].

Andra tänkbara metoder för att beräkna syradaggpunkten är genom mätning av  $\text{SO}_3$ -halt alternativt  $\text{SO}_2$ -halt i rökgas eller utgå från bränsleanalys.

En av de vanligaste sätten att beräkna daggpunkten ( $T_d$ ) för  $\text{SO}_3$  är enligt Verhoffs metod:

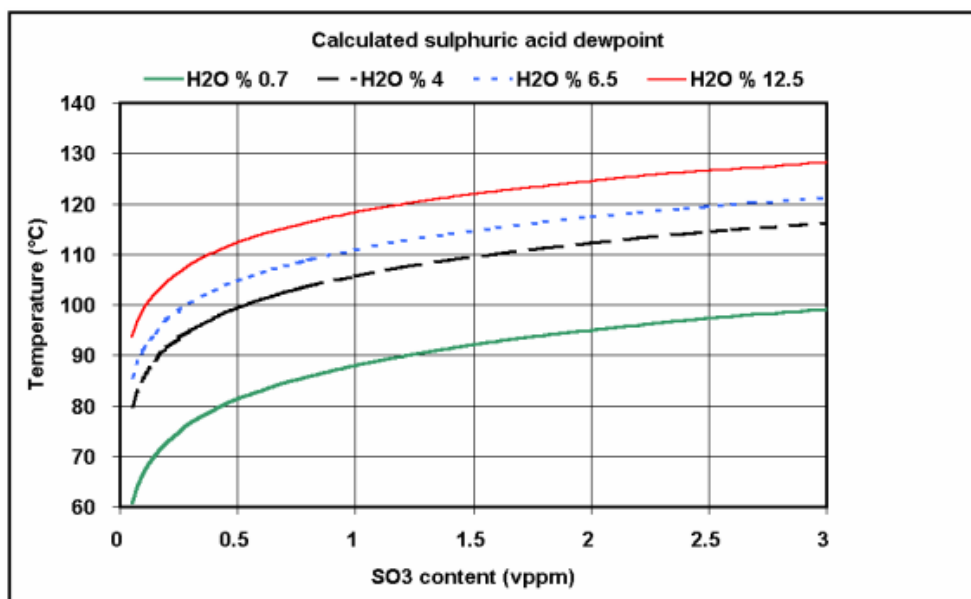
$$T_d = 1000 / \{ 2.276 - 0.0294 \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}) - 0.0858 \ln(P_{\text{SO}_3}) + 0.0062 \ln(P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{SO}_3}) \}$$

$T_d$ : temperatur, grader Kelvin

$P$ : partialtryck, atm

Figur 1 visar syradaggpunkten för svavelsyra som funktion av  $\text{SO}_3$ -halt vid olika fukthalter i rökgasen sammanvägt från flera olika bränsletyper [8,9].

Beräkning av syradaggpunkt utifrån  $\text{SO}_2$ -halt ger ännu osäkrare resultat än från  $\text{SO}_3$ -halt eftersom en omvandling från  $\text{SO}_2$  till  $\text{SO}_3$  måste uppskattas. Beräknas syradaggpunkten m.h.a. bränsleanalys fås de mest osäkra resultaten av dessa metoder eftersom då även  $\text{SO}_2$ -halten måste uppskattas.



Figur 1. Svavelsyradaggpunkt beräknade vid olika fukthalter [9].

Figure 5. Acid dew point calculated at different H<sub>2</sub>O-concentrations [9].

En följd av osäkerheten av bestämningen av T<sub>d</sub> är att man ofta håller högre materialtemperaturer på förvärmare och ekonomiseras än nödvändigt för att undvika korrosion, en åtgärd som minskar anläggningens energieffektivitet [10].

## 1.2 MÅL

Projektets effektmål är ökad el- och värmeproduktion i bio- och avfallseldade förbränningsanläggningar.

Projektets övergripande mål är att genom dosering av svavel och svavelföreningar till en fluidbäddtestrigg experimentellt bestämma i vilken omfattning lågtemperaturkorrosionen påverkas vid tillsatser av olika additivhalter.

Resultaten ska utmytna i förståelse av i vilken utsträckning tillsatser av svavel-och svavelföreningar kommer att påverka korrosion i pannans lågtemperaturdelar.

I den mån det är möjligt ska rekommendation ges av optimal temperatur på materialytor i pannans lågtemperaturdel kopplat till doseringsnivå av svavel.

## 2 Utrustning och experimentellt utförande

Den huvudsakliga utvärderingsmetoden i denna studie, realtidskorrosionsmätningar, bedöms vara den enda metod som kan användas vid studier av lågtemperaturkorrosion som beror på hygroskopisk och delikvescent korrosion. Användning av konventionella korrosionssonder får anses vara uteslutet p.g.a. den långa exponeringstid som erfordras för att metallografiskt kunna bestämma korrosionshastigheter samt svårigheten att bestämma någorlunda exakt temperatur vid vilken korrosion initieras.

Mätning av  $\text{SO}_3$ -halt i rökgas ger ingen information om delikvescent korrosion. Resultaten från  $\text{SO}_3$ -haltmätningarna är därför av underordnad betydelse jämfört med resultaten från korrosionsmätningarna i denna studie.

Mätningar av  $\text{SO}_3$ -halt i rökgas, med efterföljande daggpunktsberäkning gjordes för att det är den konventionella metoden för att uppskatta temperaturer där korrosionsrisk föreligger. Anledning till valet av använd  $\text{SO}_3$ -mätmetod, se nedan, var att den ursprungligen tilltänkta mätmetoden, kontrollerad kondensation, gav svårtolkade resultat vid de initiala för-försöken.

Konduktans mättes med korrosionssonder med avsikt att identifiera den temperatur vid vilken daggpunkten inträffar.

Studien genomfördes i en fluidbäddtestrigg i laboratoriemiljö då det svårligen går att genomföra motsvarande testserie i fält, med tanke på bränslevarianter och additivhalter, utan att ha tillgång till betydande resurser.

### 2.1.1 Korrosionssensorer

Korrosionshastigheter och gropfrätning uppkomna på elektrodmaterial samt konduktans (ledningsförmåga) på kondensat mättes med två kommersiellt tillgängliga realtidskorrosionssensorer, Honeywell CET-5500 och Pepperl+Fuchs Corrtan MV. Båda sensorerna är uppbyggda efter samma teknik; 3-elektrodssonder som mättekniskt använder linjär polarisationsresistans (LPR) för att mäta korrosionshastighet för allmänkorrosion och elektrokemiskt brus (Electrochemical Noise, EN) för att mäta gropfrätning genom ett beräknat s.k. gropfrättningsindex [11].

Honeywell-sensorn är betydligt snabbare och känsligare än Pepperl+Fuchs-sensorn. Honeywell-sensorn genomför mätningar under en cykellängd på 30 sekunder och Pepperl+Fuchs under c:a 20 minuter. Pepperl+Fuchs-sensorn detekterar korrosionshastigheter på c:a  $1 \mu\text{m}/\text{år}$ . Honeywellsensorn är en eller t.o.m. flera tiopotenser känsligare och reagerar på hastigheter så låga som tiotalet  $\text{nm}/\text{år}$ . Det finns dock inga uppgifter från tillverkarna om att hastigheter lägre än  $1 \mu\text{m}/\text{år}$  är kalibrerade.

#### *Korrosionssondutformning*

För denna studie utvecklades en ny luftkyld korrosionssondtyp eftersom det visade sig att de kommersiellt tillgängliga korrosionssonderna inte kunde användas.

Repetierbarheten var dålig för de befintliga sondaerna. En temperaturspridning på 15 - 20°C uppmättes vilket skulle innebära att de inte skulle gå att använda i denna studie. En första sondprototyp tillverkades på vilken temperaturen på var och en av de tre elektroderna mättes. Det visade sig att trots det korta avståndet mellan elektroderna

(några fåtal millimeter) kunde temperaturdifferenser på mer än 10°C uppmätas. Ytterligare en prototyp togs fram vilken gjordes så att varje elektrod kylde separat. En skillnad på mindre 1°C mellan elektroderna var möjlig att nå med denna sondtyp, som användes i studien. I Figur 2 visas sonden och i genomskärning (höger figur). Termoelementens spets fästes c:a 1 mm under elektrodytorna. Elektrodmaterialiet var ST45.8.



**Figur 2.** Korrosionssonden som användes i föreliggande studie. Den högra figuren visar sondhuvudet med elektroderna.

**Figure 2.** Corrosion probe used in this study. Right figure shows the probe head with the electrodes.

De modifieringar som gjordes på sonden för att erhålla en tillräckligt god temperaturkontroll är dock av sådan art att sonden ej behöver omkalibreras enligt tillverkarna.

### 2.1.2 SO<sub>3</sub>-mätinstrument

SO<sub>3</sub>-halterna mättes med ett ERC SO<sub>3</sub>-Quickspot-mätinstrument. Mätinstrumentet har utvecklats för vara ett enklare och mer användarvänligt alternativ till de konventionella SO<sub>3</sub>- och daggpunktmätmetoderna [7]. ERC-Quickspotinstrumentet mäter pH i ett kondensat som omvandlas till en SO<sub>3</sub>-halt.

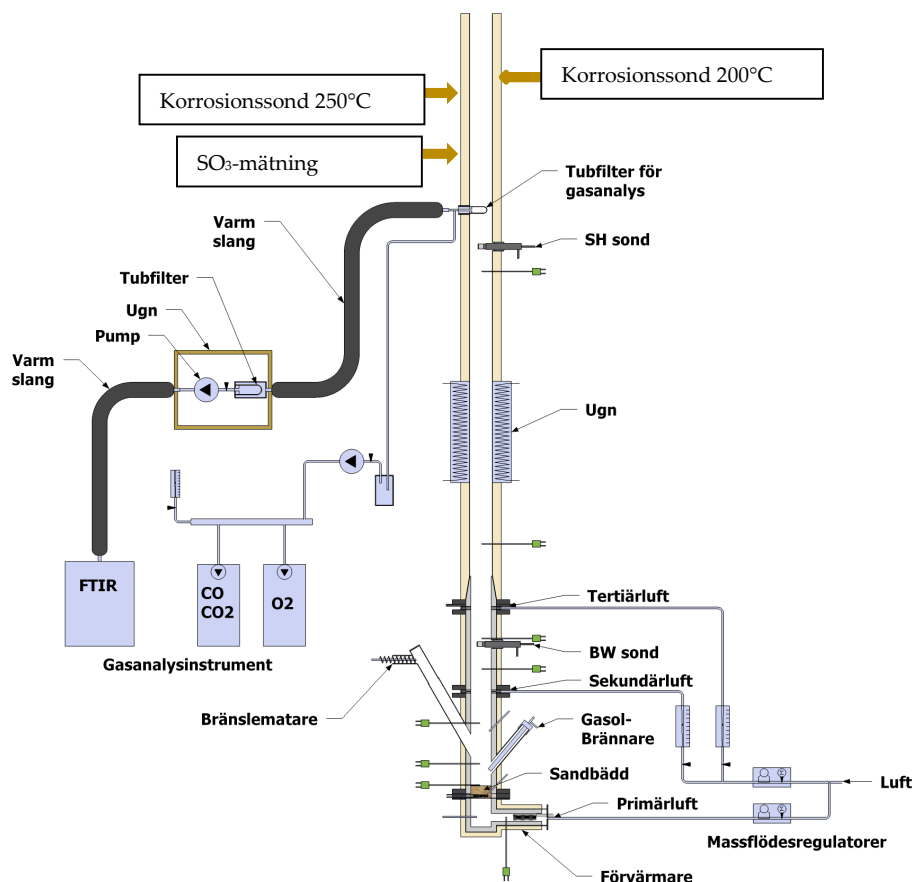
Instrumentet verkar inte påverkas av närvaro av HCl(g) eftersom HCl(g)-halterna varierade signifikant utan att påverka den uppmätta SO<sub>3</sub>-halten.

SO<sub>3</sub>-Quickspot-mätinstrumentet är dock förhållandevis okänsligt och ger ett värde med en uppskattad felmarginal på ±5mg/Nm<sup>3</sup> på SO<sub>3</sub>-halten. Detektionsgränsen är 5mg/Nm<sup>3</sup> eller bättre [12].

## 2.2 FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING

Figur 3 visar den 15kW-fluidbäddtestrigg som använts under försöken. Den består i huvudsak av ett 4 m långt lodrätt rör som har en innerdiameter på 10 cm och är indelad i olika förbränningszoner, samt bränslematning och enheter för styrning och reglering. Bäddtemperaturen regleras automatiskt med en elektrisk luftförvärmare genom vilken primärluften passerar. Den fluidiserade bädden vilar på en flödesfördelarplatta, som motsvarar dysbotten i en fluidbädd. Bränslet matas kontinuerligt in med en matarskruv.

Primärzonen sträcker sig från botten och 90 cm upp till tertiärluftens inlopp. Sektionen är stålmanlad och är invändigt beklädd med keramiskt isolermaterial. Vid 1,5 m ovan bädd finns en elektrisk ugn som upprätthåller önskad rökgastemperatur till provtagningspositionerna nedströms.



Figur 3. Schematisk bild av fluidbäddtestriggen.

Figure 3. Schematic picture of the fluidised bed.

Rökgaser för gasanalys avleddes nedströms ugnen och renades i ett tubfilter och fördelades till ett FTIR-instrument som mätte  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  och  $\text{CO}_2$ -halterna kontinuerligt.  $\text{O}_2$ -halten mättes med en dynamisk paramagnetisk analysator. Dessa gaskoncentrationer mättes regelmässigt för att övervaka förbränningen. Svaveldioxid och  $\text{HCl}$  är i denna studie av speciellt intresse eftersom de kan påverka lågtemperaturkorrosionen beroende på halter. Övrig instrumentering i Figur 2 användes ej i denna studie.

Ytterligare nedströms mättes  $\text{SO}_3$ -halten och korrosion med de två korrosionssonderna. Honeywellsonden placerades i en rökgastemperatur på  $250^\circ\text{C}$  och Pepperl+Fuchssonden vid  $200^\circ\text{C}$ .

Rökgashastigheten vid mätpunkten uppskattas till några få meter per sekund, vilket kan vara i något underkant jämfört med fullskaliga pannor i motsvarande position.

### 2.3 UTFÖRANDE

Försöken genomfördes under så likartade betingelser som möjligt. Inför varje förbränningsförsök rengjordes reaktorn invändigt med hjälp av tryckluft och dammsugare. Sedan hölls 800g bäddmaterial (olivinsand) in i reaktorn.

Uppvärmning av reaktorn påbörjades genom att tillföra primärluft via luftförvärmaren, samtidigt som ugnen högre upp i reaktorn också värmdes. Efter två timmars fastbränsleinmatning påbörjades temperaturrampningen av korrosionssonderna då ena sonden kylde från 160 till 40°C vid en rökgastemperatur på 250°C, och den andra från 120 till 40°C, vid en rökgastemperatur på 200°C, med en hastighet på c:a -0,5°C/minut. Anledningen sonderna placerades vid olika positioner, och därmed olika rökgastemperaturer är de kan påverka varandra om de är placerade för nära varandra.

Alla försök gjordes under stationära förhållanden enligt Tabell 1.

**Tabell 1. Driftinställningar under försöken.**

**Table 1. Operational parameters during tests.**

|                      |                             |
|----------------------|-----------------------------|
| Drifttid per mätning | 8 h (för sonder) + uppstart |
| Mängd bäddmaterial   | 800 g                       |
| Primärluftflöde      | 50 l <sub>n</sub> /min      |
| Sekundärluftflöde    | 22 l <sub>n</sub> /min      |
| Tertiärluftflöde     | 58 l <sub>n</sub> /min      |
| Bäddtemperatur       | 800°C                       |
| Luftfaktor           | 1,3                         |
| Bränsleinmatning     | 1,5 kg/h                    |

l<sub>n</sub> – liter vid normaltillstånd: 1013 kPa, 0°C

## 2.4 BRÄNSLE

För att möjliggöra kontinuerlig bränsleinmatning till laboratoriereaktorn var det nödvändigt att bereda bränslet, vilket skedde genom att bränslematerialet maldes och tillsammans med additiven pressades till pellets med 6 mm diameter. Tabell 2 visar bränsleanalyserna av de två bränsletyperna som användes i studien, träflis (stamvedsflis) och RT-flis. Provbränslena levererades av Borås Energi och Miljö samt Vattenfall. För att verifiera funktionen hos olika instrument blandades, i ett särskilt försök som ligger utanför den egentliga studien, 9 vikt-% eldningsolja 5, innehållande maximalt 0,4% svavel, till träflisbränslet.

Tabell 2. Bränsleanalys.

Table 2. Fuel analysis.

| Parameter            | Enhet     | Trä   | RT-flis |
|----------------------|-----------|-------|---------|
| Fukthalt             | vikt-%    | 7,0   | 7,4     |
| Aska                 | vikt-%TS  | 0,3   | 8,6     |
| Effektivt värmevärde | MJ/kgTS   | 18,93 | 18,54   |
| Svavel               | vikt-% TS | <0,01 | 0,1     |
| Kväve                |           | 0,06  | 1,8     |
| Väte                 |           | 5,9   | 5,6     |
| Kol                  |           | 48,9  | 45,9    |
| Syre                 |           | 44,8  | 38      |
| Klor                 |           | <0,01 | 0,26    |
| Kisel                |           | 0,010 | 2,31    |
| Kalcium              | vikt-% TS | 0,066 | 0,72    |
| Aluminium            |           | 0,023 | 0,28    |
| Järn                 |           | 0,004 | 0,4     |
| Kalium               |           | 0,028 | 0,17    |
| Magnesium            |           | 0,013 | 0,10    |
| Mangan               |           | 0,008 | 0,01    |
| Natrium              |           | 0,001 | 0,22    |
| Fosfor               |           | 0,005 | 0,02    |
| Titan                |           | 0,000 | 0,16    |

TS: Torrsubstans

## 3 Genomförande

### 3.1 FÖRSÖKSSERIE

De åtta försöken genomfördes i den fluidbäddtestrigg som beskrivits ovan, och de bränslen och additiv som har testats listas i Tabell 3. Halterna anges här som vikt-% på basis av torrt bränsle.

**Tabell 3. Försöksserie.**

**Table 3. The eight different tests performed in this study.**

|                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Träflis (referens)                                      | RT-flis (referens)                                      |
| Träflis + 1% svavel                                     | RT-flis + 1% svavel                                     |
| Träflis + 3% svavel                                     | RT-flis + 3% svavel                                     |
| Träflis + 12,4% ammoniumsulfat<br>(motsvarar 3% svavel) | RT-flis + 12,4% ammoniumsulfat<br>(motsvarar 3% svavel) |

Försöken har inte repeterats.

Additivhalterna är väl tilltagna så att eventuella trender ska bli tydliga. Den valda halten av ammoniumsulfat beror på att inblandningen ska motsvara en svavelinblandning på 3%.

### 3.2 METODIK

I denna studie har användandet av realtidskorrosionssensorer utgjort den huvudsakliga mättekniken. Den uppmätta korrosionshastigheten, gropfrättningsaktiviteten – (gropfrättningsfaktorn) och konduktansen har primärt använts på så sätt att temperaturerna har registrerats när korrosionssensorerna för första gången detekterade någon aktivitet för respektive parameter under avkylningen av sönerna.

Korrosionshastighet, uppmätt på allmätkorrosion för första gången under avkylningen, betecknas  $T_{1K:250}$  vid en rökgastemperatur på 250°C och  $T_{1K:200}$  vid en rökgastemperatur på 200°C.

Gropfrättningsfaktorn är ett index som beskriver omfattningen av gropfrättningsaktiviteten. Denna gropfrättningsfaktor används på motsvarande sätt som ovan och betecknas  $T_{1G:250}$  vid en rökgastemperatur på 250°C och  $T_{1G:200}$  vid en rökgastemperatur på 200°C.

Bara Pepperl+Fuchs-sensorn har en funktion för att mäta konduktans, enhet Siemens [S] och betecknas  $T_{1C:200}$ . Konduktanssignalen användes också på samma sätt som ovan.

För att identifiera en temperatur där korrosionshastigheten är så pass hög att den kan antas ge upphov korrosionsskador under längre tid registrerades när korrosionshastigheten översteg 1µm/år för Honeywell-sensorn, betecknad  $T_{1um:250}$ .

Denna temperatur är tänkt att användas som larmsignal. Denna låga hastighet får ses som en extrem försiktighetsåtgärd. När korrosionshastigheten överskrids har antagandet gjorts att korrosionsangreppen är så pass omfattande att åtgärder bör vidtas.

Eftersom Pepperl+Fuchs sensorn är så långsam kan de temperaturer som redovisas vara upp till 10°C fel.

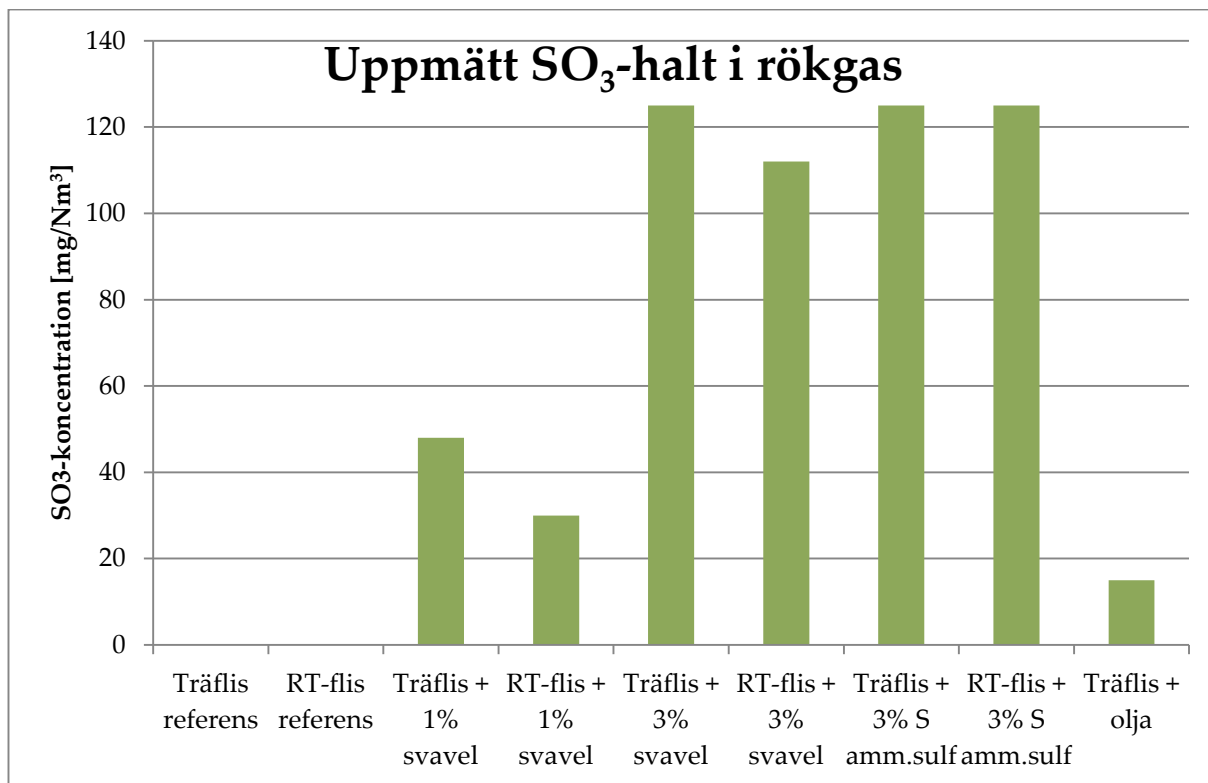
## 4 Resultat

### 4.1 FÖRBRÄNNINGSVILLKOR

Syrgashalten i rökgasen hölls på c:a 5,3 volym% i referensfallen men närmare 6% vid försöken med additiv. Skillnaden beror på ambitionen att hålla samma temperaturer vid provtagningspositionerna. Koldioxidhalten hölls konstant c:a 14,3 volym% vid referensförsöken men varierade från 12,3 till 14,3% vid försöken med additiv. Kolmonoxidhalten var under <10 ppm för alla testfall.

### 4.2 UPPMÄTTA SO<sub>3</sub>-HALTER

Figur 4 visar de uppmätta SO<sub>3</sub>-halterna för varje testfall. Inga koncentrationer kunde mätas för referensfallen trots flera gjorda försök, vilket troligen berodde på att SO<sub>3</sub>-halterna understeg detektionsgränsen för instrumentet. Halterna av SO<sub>3</sub> vid 1% svavelinblandning var 50 respektive 30 mg/Nm<sup>3</sup> för träflis och RT-flis. Vid inblandning av 3% svavel ökade SO<sub>3</sub>-koncentrationerna till 125 mg/Nm<sup>3</sup> för träflis och 110 mg/Nm<sup>3</sup> för RT-flis. Vid inblandning av 12,4% ammoniumsulfat (motsvarande 3% svavel) blev koncentrationerna 125 mg/Nm<sup>3</sup> för både träflis och RT-flis. SO<sub>3</sub>-halten som uppmättes i testet med träflis blandat med olja var 15 mg/Nm<sup>3</sup>. Repeterbarheten, över fyra mätningar låg inom de ± 5 mg/Nm<sup>3</sup> som uppges vara instrumentets noggrannhet.



Figur 4. Uppmätta SO<sub>3</sub>-halter i rökgas. I referensfallen kunde inga SO<sub>3</sub>-koncentrationer mätas.

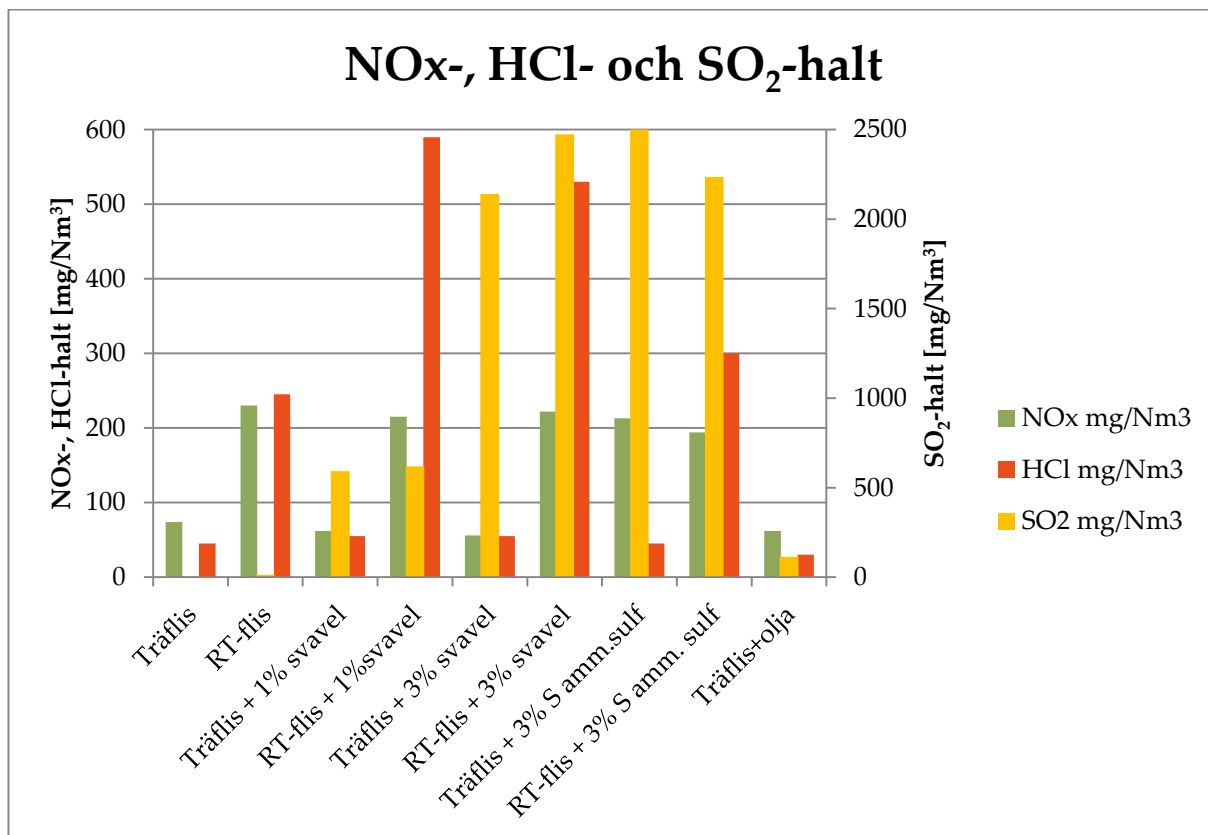
Figure 6. SO<sub>3</sub>-concentrations from all tests. The SO<sub>3</sub>-concentrations were not measurable in the reference cases.

### 4.3 UPPMÄTTA NO<sub>x</sub>-, HCl- OCH SO<sub>2</sub>-HALTER

Figur 5 visar de uppmätta medelhalterna av NO<sub>x</sub>, HCl och SO<sub>2</sub> från försöken. SO<sub>2</sub>-halterna var mycket låga vid referensförsöken,  $3 \pm 1$  mg/Nm<sup>3</sup> för träflis och  $14 \pm 6$  mg/Nm<sup>3</sup> för RT-flis. SO<sub>2</sub>-halterna steg till  $600 \pm 62$  och  $620 \pm 117$  mg/Nm<sup>3</sup> vid inblandning av 1% svavel i träflis respektive RT-flis. Vid inblandning av 3% svavel i träflis respektive RT-flis steg SO<sub>2</sub>-halterna till  $2140 \pm 80$  och  $2470 \pm 102$  mg/Nm<sup>3</sup>. SO<sub>2</sub>-halterna ökade till  $2550 \pm 212$  respektive  $2240 \pm 65$  mg/Nm<sup>3</sup> vid inblandning av 12,4% ammoniumsulfat i träflis och RT-flis. För olja blandad med träflis var halten  $115 \pm 110$  mg/Nm<sup>3</sup>.

NO<sub>x</sub>-koncentrationerna för träflis respektive RT-flis var  $75 \pm 22$  mg/Nm<sup>3</sup> och  $230 \pm 12$  mg/Nm<sup>3</sup>. Vid inblandning av 1% svavel blev förändringarna i det närmaste försumbara,  $60 \pm 5$  mg/Nm<sup>3</sup> för träflis och  $220 \pm 6$  mg/Nm<sup>3</sup> för RT-flis. Också vid 3% svavelinblandning var förändringarna marginella,  $60 \pm 8$  respektive  $220 \pm 49$  mg/Nm<sup>3</sup>. Däremot skedde en ökning vid inblandning av 12,4% ammoniumsulfat i träflis. NO<sub>x</sub>-halten steg till  $215 \pm 19$  mg/Nm<sup>3</sup>. Vid 12,4% ammoniumsulfatinblandning i RT-flis var halten  $195 \pm 10$  mg/Nm<sup>3</sup>. För olja blandat med träflis var halten  $60 \pm 11$  mg/Nm<sup>3</sup>.

HCl-halterna för referensförsöken var  $45 \pm 24$  respektive  $245 \pm 15$  mg/Nm<sup>3</sup> för träflis och RT-flis. Vid de olika försöken med additivinblandningar, 1% svavel, 3% svavel respektive 12,4% ammoniumsulfat, i träflis blev halterna ungefär desamma som vid referensfallet,  $55 \pm 39$ ,  $55 \pm 20$  och  $45 \pm 13$  mg/Nm<sup>3</sup>. Däremot steg HCl-halterna vid additivinblandning i RT-flis jämfört med referensförsöket. Vid motsvarande inblandningar i RT-flis steg halterna till  $590 \pm 80$  för 1% svavel,  $530 \pm 67$  för 3% svavel respektive  $300 \pm 14$  mg/Nm<sup>3</sup> för 12,4% ammoniumsulfat jämfört med referensfallet. Vid inblandning av olja i träflis var halten  $30 \pm 25$  mg/Nm<sup>3</sup>.



Figur 5. NOx- HCl- och SO<sub>2</sub>-halterna från alla försök. De lägsta uppmätta halterna syns ej i figuren.

Figure 7. NO<sub>x</sub>-, HCl- and SO<sub>2</sub>-concentrations from all tests. Even though not visible in the figure, gas concentrations from all tests were measured.

De med FTIR-instrumentet uppmätta NH<sub>3</sub>-halterna låg under 1 mg/nm<sup>3</sup>, vilket är mycket nära eller under FTIR-instrumentets detektionsnivå. Ingen signifikant ökning av ammoniak uppmättes heller vid inblandning av 12,4% ammoniumsulfat i träflis eller RT-flis.

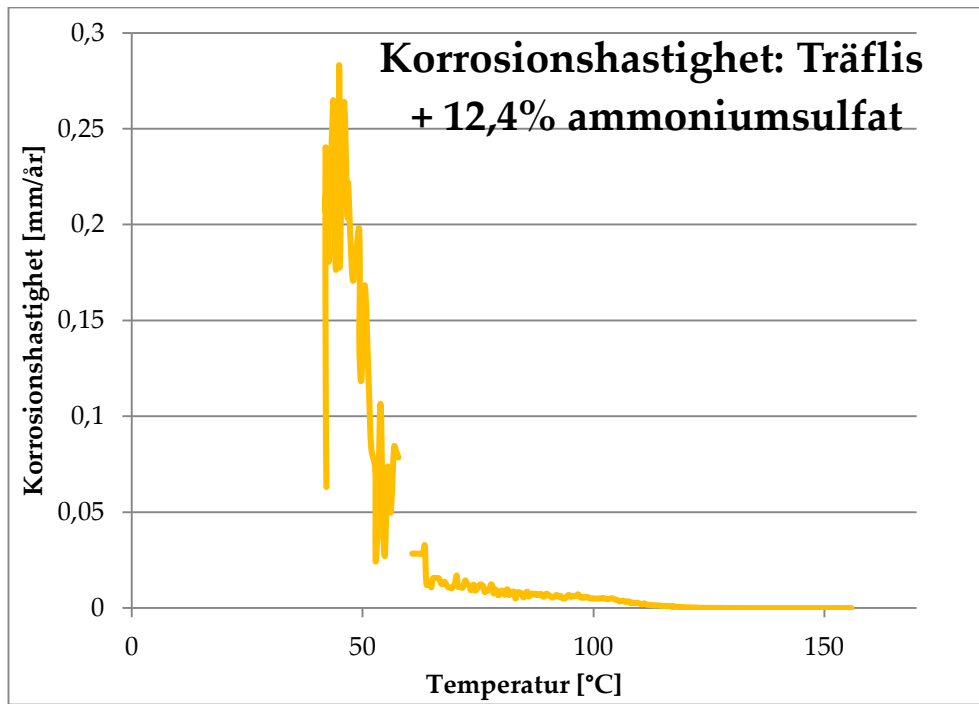
#### 4.4 KORROSIONS- OCH DAGGPUNKTSMÄTNINGAR

##### 4.4.1 Korrosionsmätningar

Ett exempel på uppmätt korrosionshastighet visas i Figur 6, då 12,4% ammoniumsulfat blandas in i träflis, vid 250°C rökgastemperatur. Den högsta korrosionshastigheten är uppmätt när temperaturen har sjunkit till c:a 45°C, 0,28 mm/år. Detta temperaturområde är egentligen ointressant för studien eftersom den höga korrosionshastigheten sannolikt beror på vattnets daggpunkt. Det ligger också långt under de förväntade syradaggpunkterna, T<sub>d</sub> för de additiv som ingår i studien.

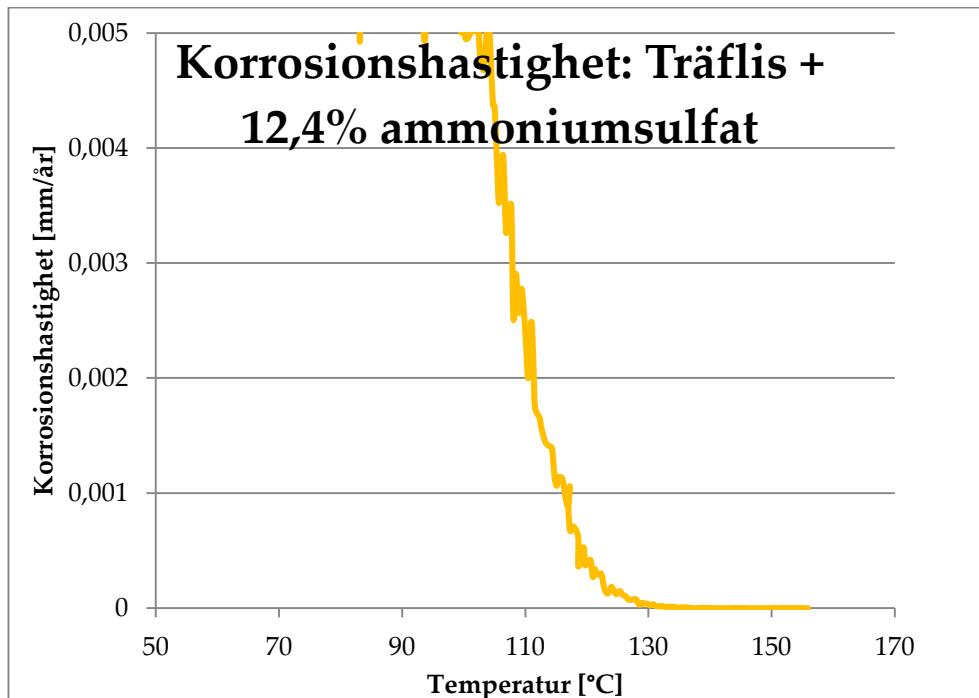
Figur 7 visar en uppförstorad del av Figur 6 för att tydligare kunna bestämma temperaturen i det temperaturområde som är av vikt för studien. När temperaturen sjunker under c:a 130°C sker en liten ökning av korrosionshastigheten. Det är vid den temperatur korrosionssensorn börjar registrera den första, mycket låga, kontinuerliga korrosionsaktiviteten under avkylningsrampen, betecknad T<sub>1k:250</sub>.

Figur 8 visar ett fotografi taget efter mätningen. Elektroden har korroderat men det antas att den största mängden av korrosionsprodukter har uppstått under 50°C baserat på Figur 6, eftersom korrosionshastigheten är klart högst vid den temperaturen.



Figur 6. Korrosionshastighet uppmätt i träflis + 12,4% ammoniumsulfat i 250°C rökgas.

Figure 8. The measured corrosion rate in wood chips + 12,4% ammonium sulphate in 250°C flue gas.



Figur 7. Förstoring av uppmätt korrosionshastighet i träflis + 12,4% ammoniumsulfat.

Figure 9. Magnification of the corrosion rate measured in wood chips + 12,4% ammonium sulphate.



Figur 8. Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis och 12,4% ammoniumsulfat.

Figure 10. Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips + 12,4% ammonium sulfate.

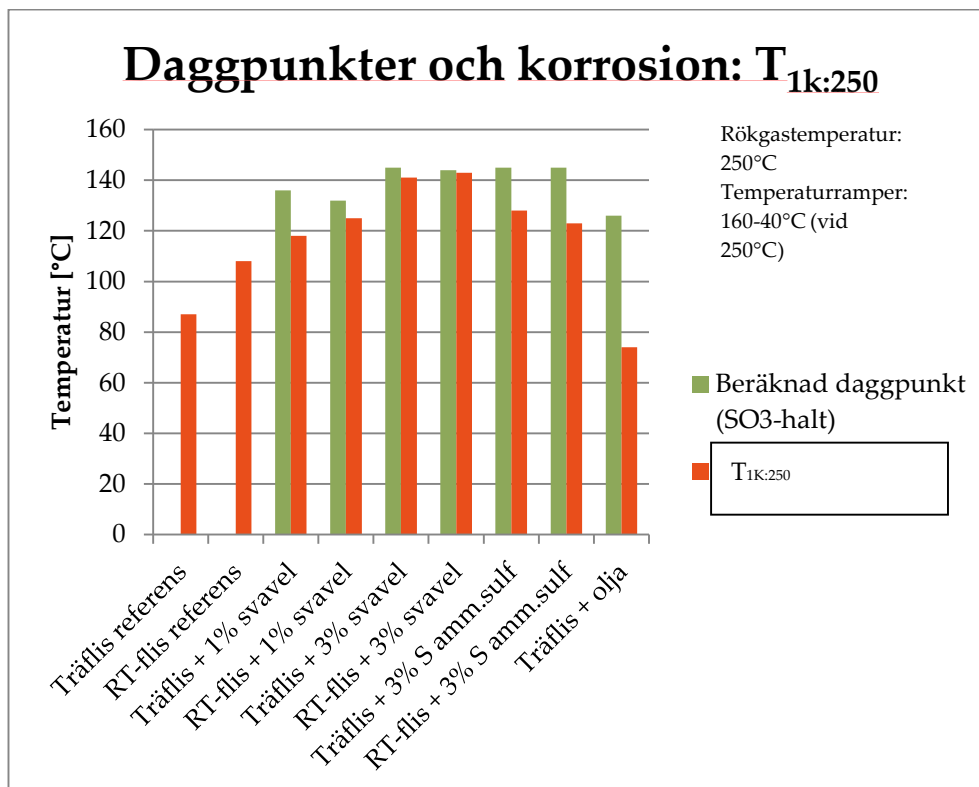
Motsvarande figurer från övriga försök återfinns i Bilaga B av utrymmesskäl.

#### 4.4.2 Uppmätta temperaturer vid initial korrosion och beräknade daggpunktstemperaturer

Figur 9 visar de viktigaste resultaten från studien. De brandgula staplarna visar vid vilken temperatur Honeywellkorrosionssensorn börjar registrera den första mycket låga korrosionsaktiviteten under nedkylningen, benämnd  $T_{1K:250}$ .

Vid referensfallet för träflis var temperaturen 87°C och vid referensfallet för RT-flis var temperaturen 108°C, en skillnad på c:a 20°C. Vid inblandning av 1% svavel i träflis respektive RT-flis ökade de uppmätta temperaturerna till 118 och 125°C, skillnaden mellan dem minskade till 7°C. När 3% svavel blandades i träflis respektive RT-flis ökade temperaturerna ytterligare till 141 och 143°C, men skillnaden minskade nu till 2°C. Däremot, när 12,4% ammoniumsulfat tillsattes till träflis respektive RT-flis blev temperaturerna 128 respektive 123°C och skillnad på 5°C. Slutligen, vid tillsättande av olja till träflis uppmättes temperaturen 74°C.

De gröna staplarna visar de beräknade daggpunkterna,  $T_d$  baserad på  $SO_3$ -mätningarna för varje testfall, enligt Verhoffs metod. Eftersom  $SO_3$ -halten för referensförsöken inte kunde mätas finns ej heller några resultat från dessa två försök. En jämförelse av  $T_d$  vid 1% respektive 3% inblandning av svavel kan dock göras. För träflis ökar  $T_d$  med c:a 10°C, från 136°C till 145°C. För RT-flis ökar  $T_d$  med lite drygt 10°C, från 132°C till 143°C. Inblandning av 12,4% ammoniumsulfat ger  $T_d$  145°C för båda bränslena. För RT-flis stiger  $T_d$  med lite drygt 10°C, från 132°C vid 1% svavelinblandning till 143°C för träflis blandat 3% svavel och till 145°C vid inblandning av 12,4% ammoniumsulfat. Vid oljeinblandning i träflis beräknades  $T_d$  till 126°C. Figur 12 i Bilaga A visar de övriga temperaturerna uppmätta med Pepperl+Fuchs-sensorn.

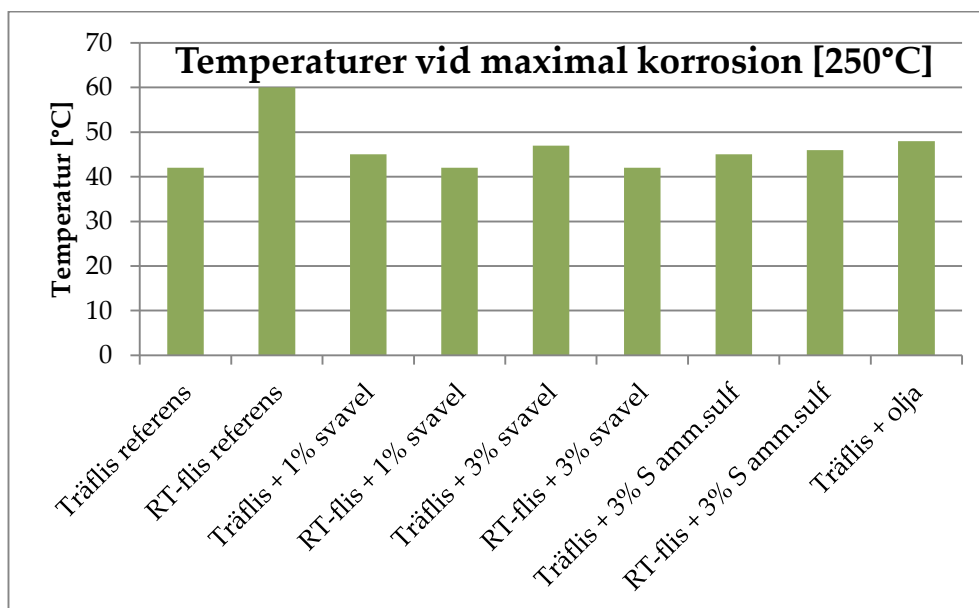


Figur 9. Daggpunkter och korrosionstemperaturer  $T_{1k:250}$ , temperaturen när korrosionsaktiviteten går att mäta första gången signifikant från alla försök.

Figure 11. Acid dew points and corrosion temperatures  $T_{1k:250}$ . Flue gas temperature: 250°C. Temperature ramping from 160-40°C.

#### 4.5 UPPMÄTTA TEMPERATURER VID MAXIMALKORROSIONSHASTIGHET

Figur 10 visar temperaturerna vid de maximala korrosionshastigheterna. Korrosionshastigheterna varierar från 0,03 mm/år för träflis till 1 mm/år för RT-flis + 1% svavel. Men korrosionen antas bero på vattnets daggpunkt. Eftersom temperaturerna, när de uppmättes är låga, generellt sett mellan 40 och 50°C tas inte resultaten med i det fortsatta resonemanget. Temperaturerna ligger utanför normala driftfall.

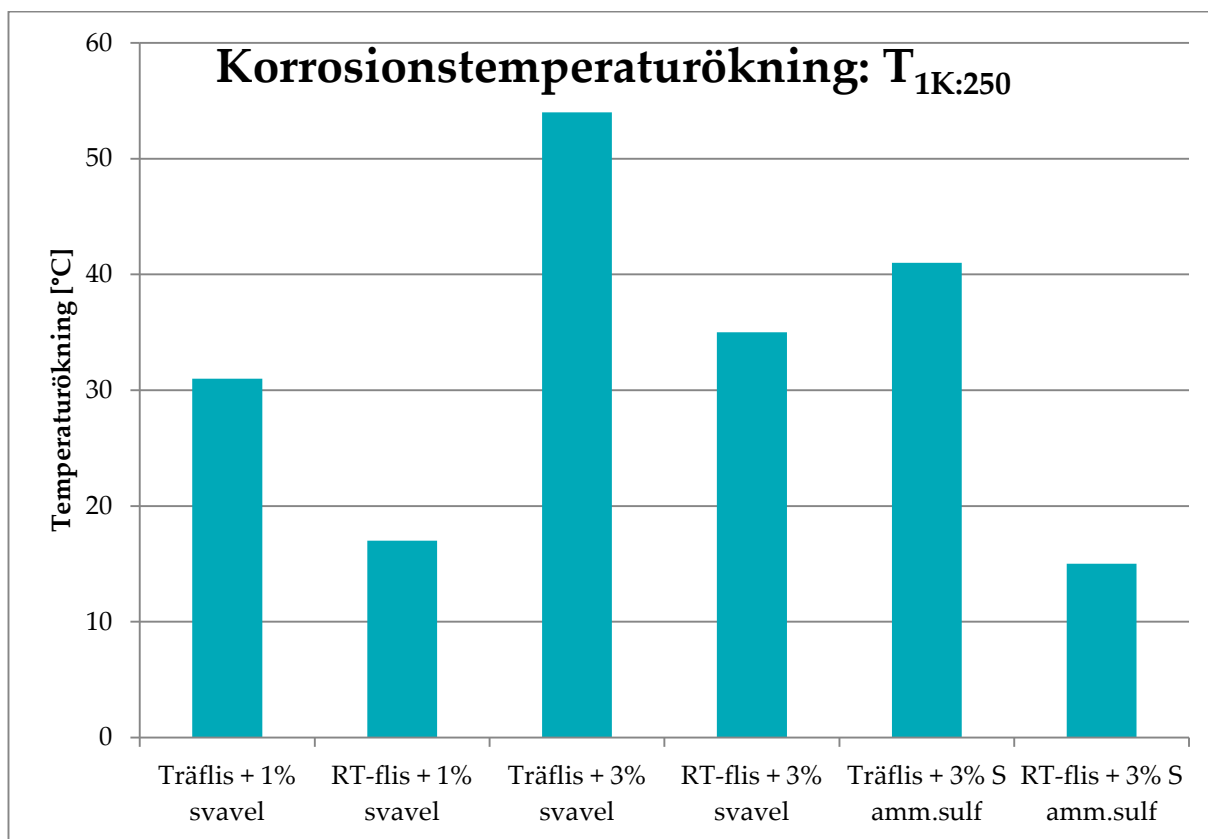


Figur 10. Uppmätta temperaturer vid maximal korrosionshastighet.

Figure 12. Measured temperatures at maximum corrosion rate.

#### 4.6 TILLSÄTTANDE AV SVAVELFÖRENINGARNAS INVERKAN PÅ KORROSIONEN

När additiv tillförs bränslet påverkas  $T_{1k;250}$ , temperaturen när korrosionsaktiviteten går att mäta första gången signifikant. Figur 11 visar hur mycket temperaturerna ökar vid inblandning av additiv i bränslena jämfört med referensproverna. Vid inblandning av 1% svavel i träflis ökar temperaturerna med 31°C och med 17°C för RT-flis. En inblandning med 3% svavel ökar temperaturerna med 54 respektive 35°C. Trots att samma svavelhalt, 3%, tillfördes vid inblandning av 12,4% ammoniumsulfat steg temperaturerna endast med 20 respektive 15°C.



Figur 11. Ökning av korrosionstemperaturen vid inblandning av additiv.

Figure 13. Increase of temperature due to addition of additives.

Övriga resultat återfinns i Bilaga A.

## 5 Diskussion

### 5.1.1 Bestämning av lågtemperaturkorrosion med korrosionssensor

Korrosionssensorerna i studien användes för att bestämma den temperatur under avkylningsrampen när de registrerar någon form av korrosionsaktivitet för första gången.

För referensfallen kunde inte syradaggpunkten,  $T_d$  beräknas men korrosionsaktivitet,  $T_{1K:250}$ , detekterades vid 87 respektive 108°C. Det indikerar att korrosionen beror på hygroskopiska - delikvescenta egenskaper i bildad utfällning och inte på att  $T_d$  underskrids eftersom en högre  $T_{1K:250}$  sammanfaller med högre HCl-halt, åtminstone vid låga SO<sub>2</sub>- (och SO<sub>3</sub>)-halter. HCl-halterna var 22 respektive 121 mg/Nm<sup>3</sup> vid träflisreferensförsöket och RT-flisreferensförsöket. Denna skillnad i HCl-halter i rökgasen renderade i en  $T_{1K:250}$  – ökning med över 20°C. En ökad kloridhalt i rökgasen antas ge upphov till en ökad kloridhalt i utfällningen som i sin tur ger upphov till mer framträdande hygroskopiska-delikvescenta egenskaper. SO<sub>2</sub>-halterna vid referensförsöken var lägre än 16 mg/Nm<sup>3</sup>.

Vid inblandning av 1% svavel i bränslena steg  $T_{1K:250}$  till 118°C för träflis och 125°C för RT-flis. Tillsättandet av svavel ökar  $T_{1K:250}$  med 31°C för träflis och med 17°C för RT-flis. HCl-halten för träflis är oförändrad men för RT-flis stiger HCl-halten kraftigt till 590 mg/Nm<sup>3</sup>. Eftersom HCl-halten är oförändrad i träflisförsöket kan det antas att, trots den stora ökningen i RT-flisförsöket, att ökningen av  $T_{1K:250}$  i huvudsak beror på tillsättandet av svaveladditiv som ger upphov till underskridande av  $T_d$ . Syradaggpunkten går också att bestämma genom mätning. Den i detta fall uppkomna korrosionen skulle inte bero på den delikvescenta korrosionen i försöket med träflis. Vid tillsättande av svavel i försöket med RT-flis stiger HCl-halten kraftigt och denna ökning antas bero på sulfatering av alkaliklorider vilket frisätter HCl(g). Ökning av  $T_{1K:250}$  kan bero på både den delikvescenta korrosionen och underskridande av  $T_d$ .

$T_{1K:250}$  för träflis- och RT-flis-fallen är 118 respektive 125°C, vilka ska jämföras med de beräknade  $T_d$  som är 136 respektive 132°C. Detta ger en skillnad på 18 respektive 7°C och skillnaden kan förklaras med att korrosionshastigheten vid  $T_d$  är låg. Hastigheten kan vara så låg att den är försumbar och först vid lägre temperaturer uppstår högre korrosionshastigheter, vilka först då blir mätbara.

Ökas svavelinblandningen till 3% stiger  $T_{1K:250}$  till 143°C för både trä- och RT-flis.  $T_d$  ökar till c:a 145°C för båda fallen. En ökad SO<sub>3</sub>-koncentration i rökgaserna bör leda till en ökad korrosion vid högre temperatur och temperaturer som ligger närmare  $T_d$ . Korrosion antas också i detta fall bero på understigande av  $T_d$ .

$T_{1K:250}$  är något svårtolkade vid tillsats av 12,7% ammoniumsulfat (motsvarande 3% svavel). Temperaturerna är 128 respektive 123°C för träflis och RT-flis. Temperaturerna är 15 respektive 20°C lägre än vid tillsats av 3% svavel och snarare i nivå med 1% svaveltillsats.  $T_d$  är dock 145°C för båda försöken. Inblandning av ammoniumsulfat sänker alltså  $T_{1K:250}$  jämfört med motsvarande mängd svavel. Eftersom man dessutom förväntade sig NO<sub>x</sub>-reduktionsreaktioner som bildar NH<sub>4</sub>Cl, vilket har delikvescenta egenskaper, är temperaturerna än mer överraskande. Men gasanalyserna visade inte någon NO<sub>x</sub>-reduktion vid tillsättandet av ammoniumsulfat och således kan eventuellt bildandet av NH<sub>4</sub>Cl uteblivit. En tolkning kan vara att temperaturerna påverkas av den

delikvescenta korrosionen som beror på lägre HCl-koncentration. Men 12,7- vikt% är en ansevärd tillsatsmängd och man kan spekulera i om den stora mängden additiv kan påverka korrosionen. Denna stora tillsats är dock helt orimlig i pannor och ytterligare spekulationer skulle därför bli rent teoretiska och författarna avhåller sig från detta.

Det står klart att tillsättande av svavel eller svaveladditiv ökar den temperatur korrosionsangrepp kan mätas för första gången i en avkylande temperaturramp. Det kan också antas att syradaggpunkten,  $T_d$ , spelar huvudrollen i korrosionsangreppen vid tillsättande av svaveladditiv men den delikvescenta korrosionen är dominerande i de studerade bränslena utan additivtillsats [3].

Man kan också notera att HCl-halten ökar för RT-flistesterna vid inblandning av additiv men inte för träflistesterna. Därför kan man anta att en sulfateringsprocess, se Reaktionsformler [3,4], där bl.a. HCl bildas pågår i RT-flisfallen men inte i träflisfallen p.g.a. skillnad i alkali- och kloridhalter i bränslena. Klorhalten i träflisen är <0,01% och i RT-flisen 0,26% och alkalihalterna är 0,03% i träflisen och 0,39% i RT-flisen. Vid ökning av svaveltillsatsen från 1 till 3% minskar HCl-halten marginellt från 590 till 530mg/Nm<sup>3</sup>, se Figur 5. Detta antyder variationer av alkali- och klor-halterna i bränslet men också att 1% svavel räcker till att omvandla det mesta av den alkaliklorid som är tillgänglig i rökgasen. Vid inblandning av ammoniumsulfat i RT-flis uppmättes 300 mg/Nm<sup>3</sup> HCl i rökgasen. Som förväntat, trots en markant skillnad i HCl-halt mellan 3% svavelinblandning i träflis och RT-flis, är ändå de uppmätta SO<sub>3</sub>-halterna och de beräknade  $T_d$  lika höga. Om en högre HCl-halt indikerar en mer effektiv sulfateringsprocess kan man anta att ammoniumsulfat, vid denna höga tillsatsmängd, påverkar sulfateringsprocessen. Vid både 1% och 3% inblandning av svavel är HCl-halten nästan dubbelt så hög som vid ammoniumsulfatinblandning.

Studiens resultat har också gett en förståelse av i vilken utsträckning tillsatser av svavel-och svavelföreningar kommer att påverka korrosion i pannans lågtemperaturdelar. Tillsatser av svavel och svavelföreningar påverkar inte bara temperaturerna vid vilka korrosion uppstår utan ändrar troligen den dominerande korrosionsmekanismen från hygroskopisk-delikvescent korrosion till korrosion som uppstår p.g.a. syradaggpunktens underskridande.

Vid dosering av 1% svavel bör inte en materialtemperatur på 140°C underskridas. En viss temperaturmarginal är att föredra. En observation är att för många träfliseldade pannor tycks det finnas en god marginal till den temperatur korrosion uppstår, vilket kan ge en högre verkningsgrad om marginalen krymps.

En fördjupad diskussion om resultaten från gropfrätning-, konduktans- och SO<sub>3</sub>-mätningar har placerats i Bilaga A därför de endast indirekt bidrar till studiens måluppfyllnad.

## 6 Rekommendationer

Den första rekommendationen är att inte låta yttemperaturer i de delar av pannan som kan påverkas av lågtemperaturkorrosion befinna sig under 140°C vid 1% svaveldosering. En viss temperaturmarginal är också att föredra.

Den andra rekommendationen är att använda sig av realtidskorrosionssonder vid bestämning av lågtemperaturkorrosion.

## 7 Måluppfyllelse

Studiens övergripande mål var att experimentellt bestämma i vilken omfattning dosering av svavel och svavelföreningar till en fluidbäddtestrigg påverkar lågtemperaturkorrosion vid tillsats av olika halter av additiv.

Detta har uppfyllts såtillvida att de temperaturer vid vilka korrosion uppstår har identifierats, vilka till stor del är i överensstämmelse med vad man kan förvänta sig utifrån additivens tillsatsmängd och kemiska sammansättning.

Temperaturökningarna är signifikanta, från c:a 15 till över 50°C beroende på additiv.

## 8 Fortsatt arbete

Att vid en installation av realtidskorrosionssensor i panna studera lågtemperaturkorrosionens beroende av mängden tillsatt korrosionsreducerande additiv under längre exponeringstid.

Eftersom de tillsatta halterna av svaveladditiven är relativt höga i denna studie bör försök med lägre och mer relevanta halter (<1% svavel) studeras för att efterlikna mer realistiska tillsatshalter.

Studera vilka halter av  $\text{SO}_2$  i rökgas som krävs för att förändra korrosionsmekanismen från delikvescent korrosion till korrosion som beror på syradaggpunktens underskridande.

Utvärdera potentialen för verkningsgradshöjning i träfliseldade pannor m.h.a. realtidskorrosionssensor.

## 9 Slutsatser

Från mätningar av korrosionshastigheter och beräkning av syradaggpunkter vid tillsatser av svavel och ammoniumsulfat i träflis och RT-flisbränslen kan följande slutsatser dras:

- Temperaturerna vid vilka korrosion kan detekteras stiger signifikant vid svaveltillsats
- Korrosionshastigheten är förhållandevis låg strax under syradaggpunkten
- Realtidskorrosionssensorer kan identifiera temperaturer relaterade till lågtemperaturkorrosion
- Vid tillsättande av svaveladditiv, eller likande föreningar, kan korrosionsmekanismen ändras från hygroskopisk – delikvescent korrosion till korrosion som beror på syradaggpunktens underskridande eftersom bränsle utan svavelinnehåll ej kan ha en syradaggpunkt.

## 10 Referenser

- [1] L. Dahl, "Kondenskorrosion - en litteraturstudie", Värmeforskrapport 225, (1986)
- [2] B. Goldschmidt, "Lågtemperaturkorrosion i pannor med SNCR", Värmeforskrapport 847, (2004)
- [3] T. Herzog, W. Müller, W. Spiegel, J. Brell, D. Molitor, D. Schneider, "Corrosion caused by Dew Point and Deliquescent Salts in the Boiler and Flue Gas Cleaning", Waste Management, Vol. 3, Recycling and Recovery, TK Verlag, (2012)
- [4] L. Lindau, B. Goldschmidt, "Lågtemperaturkorrosion i barkeldade, mindre pannor", Värmeforskrapport 781, (2002)
- [5] W. Cox, W. Huijbregts, R. Leferink, "Components Susceptible to Dew-Point Corrosion", ASM Handbook, Vol 13C, Corrosion: Environments and Industries, (2006)
- [6] M. Nordling, "Förutsättning för sänkning av rökgastemperatur", Värmeforskrapport 1230, (2012)
- [7] L. Gustavsson, G. Nyqvist "Värmeforsks mättehandbok; utgåva 3", Värmeforskrapport 937, (2005)
- [8] Intern rapport, Vattenfall.
- [9] W.M.M. Huijbregts, R. Leferink, "Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: Corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates" Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 51, 3 (2004)
- [10] M. Nordling "Korrosion hos luftfövärmare och ekonomisar", Värmeforskrapport 1235, (2012)
- [11] A. Hjörnhede "Utvärdering av elektrokemiska tekniker för mätning av rökgassidig högtemperaturkorrosion i pannor", Värmeforskrapport 1028, (2007)
- [12] [www.erc-online.com/fileadmin/pdf/ind\\_downloads/DE\\_IndAdditive.pdf](http://www.erc-online.com/fileadmin/pdf/ind_downloads/DE_IndAdditive.pdf)

## 11 Bilaga A: Resultat från övriga korrosions- och konduktansmätningar

### 11.1 KORROSION OCH KONDUKTANS UPPMÄTTA MED PEPPERL+FUCHS-SOND

I Figur 12 visas förutom  $T_d$  och  $T_{1K:250}$  dessutom  $T_{1K:200}$ ,  $T_{1G:250}$ ,  $T_{1G:200}$ ,  $T_{1C:200}$  och  $T_{1um:250}$ , se 3.2 Metodik för förklaringar.

Mätningarna gjordes vid rökastemperaturer på 250°C och 200°C.

Temperaturramperna gick från 160-40°C (vid 250°C) och 120 - 40°C (vid 200°C).

De turkosa staplarna  $T_{1K:200}$  visar temperaturer uppmätta i en rökastemperatur på 200°C med Pepperl+Fuchs sensorn. Vid referensfallet för träflis var temperaturen 55°C och vid referensfallet för RT-flis var temperaturen 94°C, alltså betydligt lägre temperaturer än för motsvarande med Honeywellsensorn,  $T_{1K:250}$ . Vid inblandning av 1% svavel i träflis respektive RT-flis blev de uppmätta temperaturerna till 72 och 73°C, också vid denna mätning blev de uppmätta temperaturerna lägre än  $T_{1K:250}$  - temperaturerna. Detsamma observerades för fallet med inblandning av 3% svavel i träflis respektive RT-flis där temperaturerna uppmättes till 113 och 64°C. Slutligen, när 12,4% ammoniumsulfat blandades med träflis och RT-flis blev temperaturerna 93 respektive 89°C och i även dessa fall blev de uppmätta temperaturerna betydligt lägre än vid motsvarande  $T_{1K:250}$  - fall. Tillsättande av additiv gav alltså ingen entydig ökning av  $T_{1K:200}$  tillskillnad från fallet  $T_{1K:250}$ . Vid tillsättande av olja till träflis blev temperaturen 58°C.

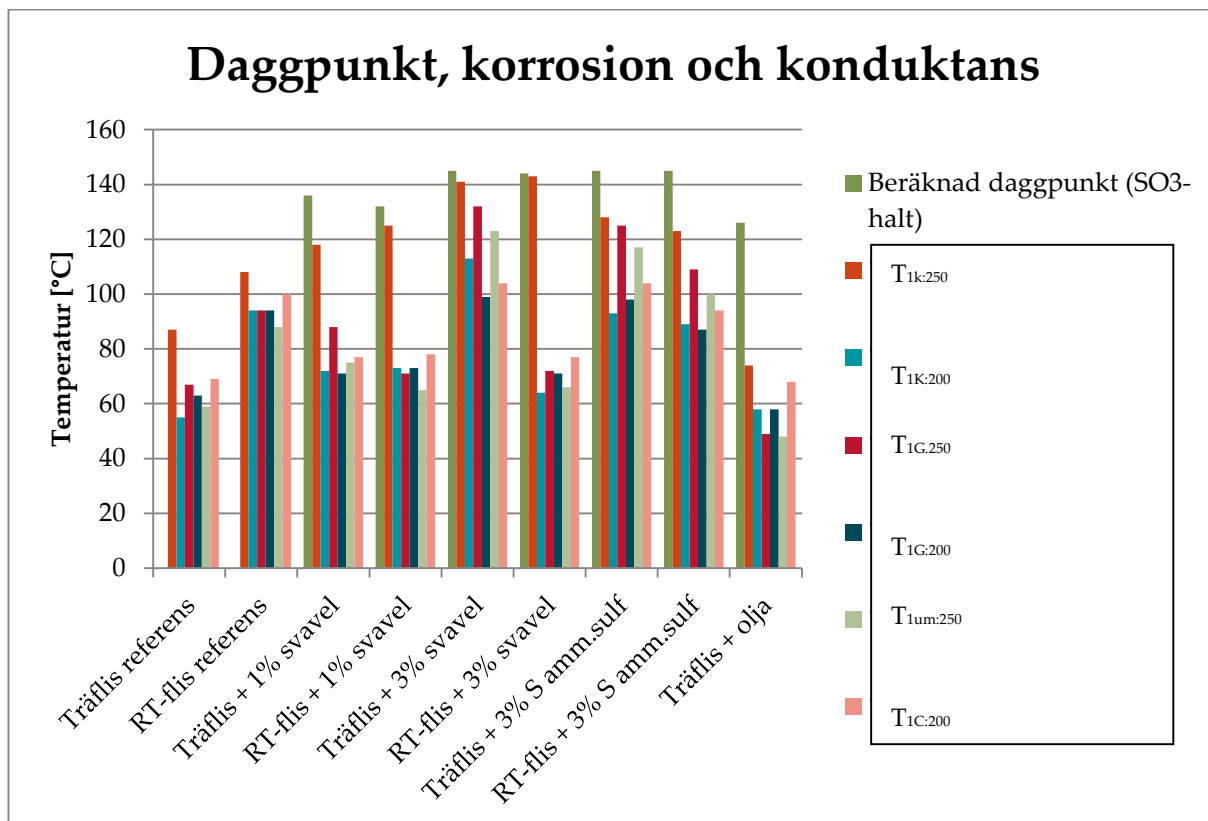
### 11.2 ÖVRIGA KORROSIONSMÄTNINGAR

Samma resultat, d.v.s. ingen ökning av temperaturerna vid inblandning av additiv och generellt sett stora spridningar observerades för de resterande mätningarna nedan: Röda staplar visar den temperatur när den första gropfrättningsaktiviteten registrerades under avkylning i rökastemperatur på 250°C, benämnd  $T_{1G:250}$ .

Mörkgröna staplarna visar motsvarande temperaturer uppmätta under avkylning av sonden vid en rökastemperatur på 200°C, kallad  $T_{1G:200}$ .

Ljusgröna staplarna visar temperaturerna när korrosionshastigheten, vid en rökastemperatur på 250°C, är så pass hög att den kan ge upphov korrosionsskador under längre tid, benämnd  $T_{1um:250}$ .

Rosa staplar,  $T_{1C:200}$ , visar vid vilken temperatur konduktansen i kondensatet blir detekterbar.



Figur 12. Daggpunkter, korrosionstemperaturer och konduktanstemperaturer för alla försök. Rökgastemperatur: 250 och 200°C. Temperaturramp: 160-40°C (250°C) och 120 - 40°C (200°C)

Figure 14. Acid dew points, corrosion temperatures and conductance temperatures. Flue gas temperatures: 250 and 200°C. Temperature ramping from 160-40°C (at 250°C) and 120-40°C (at 200°C).

### 11.3 ÖVRIGA ANALYSER

Det avsågs att göra kemiska analyser på det kondensat som bildades under daggpunkten och för detta ändamål samlades kondensat upp i kärl. Mängderna av de uppsamlade kondensaten blev dock för små för att det skulle vara möjligt att göra analyser på dem. En av förklaringarna till de små mängderna kan vara de förhållandevis torra bränslena.

Kemisk analys av de korrosionsprodukter som bildas på sonden ämnades också göras. Utgångspunkten var att genomföra en kemisk analys på en av elektroderna med antingen XRF- eller SEM/EDX-teknik. Korrosionsprodukterna som bildats på elektroderna har i huvudsak sin uppkomst vid de lägre temperaturerna där korrosionshastigheten är som högst och därför skulle analyserna bli missvisande. Analyser gjordes ändå med handhållet XRF-instrument, för att uppfylla kraven i projektansökan, men resultaten visar att signaler från korrosionsprodukterna inte kunde göra sig gällande i jämförelse med signal från ingjutningsmaterialet.

## 11.4 DISKUSSION

### 11.4.1 Korrosionsmätningar

Det är tydligt att Honywell- är betydligt känsligare än Pepperl+Fuchssensorn. Det skiljer upp till hela 71°C vid jämförbara mätningar mellan de två sensorerna. Detta innebär att Pepperl+Fuchssensorn är oanvändbar för detta ändamål. Skillnaderna i rökgastemperatur för de två sönerna, 250 respektive 200°C, bedöms inte haft en avgörande inverkan på resultaten.

De temperaturer där gropfrätningsskorrosion,  $T_{1G:250}$ ,  $T_{1G:200}$  detekterades första gången i 250°C rökgas under avkylningsrampen av sönerna är överlag mycket lägre än motsvarande temperaturerna för allmänkorrosion, från 9 till över 70°C lägre. De fall som gropfrätningstemperaturerna var som högst var för träflis + 3% svavel och träflis + 12,4% ammoniumsulfat. Antar man att en högre kloridhalt i det bildade kondensatet borde ge upphov till mer omfattande gropfrätning skulle RT-flisblandningar givit de högsta temperaturerna p.g.a. skillnader i kloridhalter i bränslena, vilket återspeglas av HCl-halterna i rökgaserna. Inte heller gav de uppmätta gropfrätningstemperaturerna för den sond som exponerades i 200°C rökgas,  $T_{1G:200}$  realistiska resultat. Det skulle vara av stort värde att kunna bestämma när det finns risk för gropfrätningsskorrosion. Tyvärr indikerar dessa mätningar inte att denna metod är tillförlitlig för detta ändamål.

I ett försök att hitta en temperatur under vilken korrosionshastigheten inte längre är försumbar och kan användas som larmsignal, sattes hastigheten till  $>0,001\text{mm/år}$ ,  $T_{1um:250}$  alltså en förhållandevis låg korrosionshastighet. Det visade sig att uppmätta temperaturerna blev så låga att gropfrätningsskorrosion redan pågick när denna temperatur passerades vid alla testfall. Att därför sätta en korrosionshastighet som när den nås redan är överspelad eftersom icke-kvantifierbar gropfrätningsskorrosion redan pågår är meningslöst.

### 11.4.2 Konduktansmätningar

Ytterligare ett försök att bestämma  $T_d$  i denna studie var att mäta det bildade kondensatets konduktans [enhet: Siemens]. Det antas att när  $T_d$  nås börjar kondensat bildas och då bör konduktansen öka, speciellt i kondensat med god ledningsförmåga. Konduktansen mättes enbart med Pepperl+Fuchssensorn men de temperaturer som identifierades ligger mycket långt från de  $T_d$  som beräknades utifrån de  $\text{SO}_3$ -halter som uppmättes med ERC-Quickspotinstrumentet. Det är också osannolikt att en sådan skillnad kan förklaras med att Pepperl+Fuchssensorn placerades i en rökgasposition som hade 50°C lägre temperatur än ERC-Quickspotinstrumentet. De uppmätta temperaturerna antas inte vara tillförlitliga.

### 11.4.3 $\text{SO}_3$ -mätningar

Ingen av de mätmetoder som användes i studien mäter daggpunkttemperaturen. ERC-Quickspotinstrumentet mäter pH i ett kondensat som omräknas till en  $\text{SO}_3$ -halt. Instrumentet, som bygger på pH-mätning av kondensat, verkar inte påverkas av närvaro av HCl(g) eftersom HCl(g)-halterna varierade signifikant utan att påverka den uppmätta  $\text{SO}_3$ -halten, se Figur 5.

ERC-Quickspotinstrumentet förefaller mäta halter i steg om c:a 10-15mg/Nm<sup>3</sup>, trots den uppgivna noggrannheten på <5mg/Nm<sup>3</sup>. Det kan förklara varför  $\text{SO}_3$ -

koncentrationerna för referensfallen inte kunde mätas. De lägsta temperaturerna när korrosion kunde uppmätas var 108°C för RT-flis och 87°C för träflis enligt mätningar med korrosionssonden när  $T_{1K:250}$  detekterades. En syradaggpunktstemperatur på 108°C motsvarar en  $SO_3$ -halt på c:a 2 mg/Nm<sup>3</sup>, alltså långt under den praktiska detektionsgränsen för ERC-Quickspotinstrumentet.

### 11.5 UPPMÄTTA $SO_2$ - OCH $SO_3$ -KONCENTRATIONER

Baserat på uppmätta koncentrationer beräknades andelen  $SO_2$  i rökgasen som omvandlats till  $SO_3$  vara mellan 5 och 8 % under dessa försök. De omvandlingsfaktorerna ligger i överkant jämfört med faktorer, som vanligtvis beräknas utifrån teoretisk  $SO_2$ -halt, från koleldade pannor som oftast inte överstiger 5%. Det är dock svårt att avgöra rimligheten i dessa faktorer eftersom de inte ofta beräknas för bio- och RT-flisledade pannor p.g.a. låg svavelhalt i bränslet.

Om allt svavel i bränslet skulle omvandlas till  $SO_2(g)$  blir den teoretiska  $SO_2$ -koncentrationen i rökgasen c:a 50mg/Nm<sup>3</sup> för RT-flis, vilket kan jämföras med uppmätt koncentration som var 14mg/Nm<sup>3</sup>. Att de uppmätta halterna är 60-70% lägre än de högsta teoretiska halterna i rökgasen kan bl.a. bero på konkurrens från andra reaktioner och avsättningar av svavelföreningar mellan eldstad och mätpunkt, se Tabell 3. De uppmätta halterna blir dock högre vid tillsättande av additiv, mellan 46 och 58% av de teoretiska värdena. En förklaring kan vara att additiven medför överskott av svavelföreningar, vilket innebär att eventuellt konkurrerande svavelreaktioner inte förbrukar svavel i samma omfattning, relativt sett.

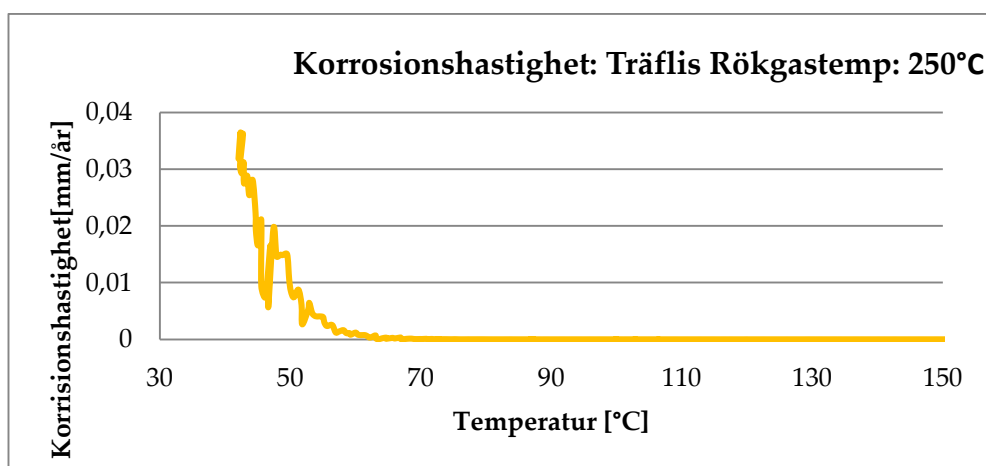
**Tabell 4.  $SO_3$ -,  $SO_2$ -koncentrationer, kvoter och omvandlingsfaktorer.**

**Table 4.  $SO_3$ -,  $SO_2$ -concentrations, ratios and conversion factors.**

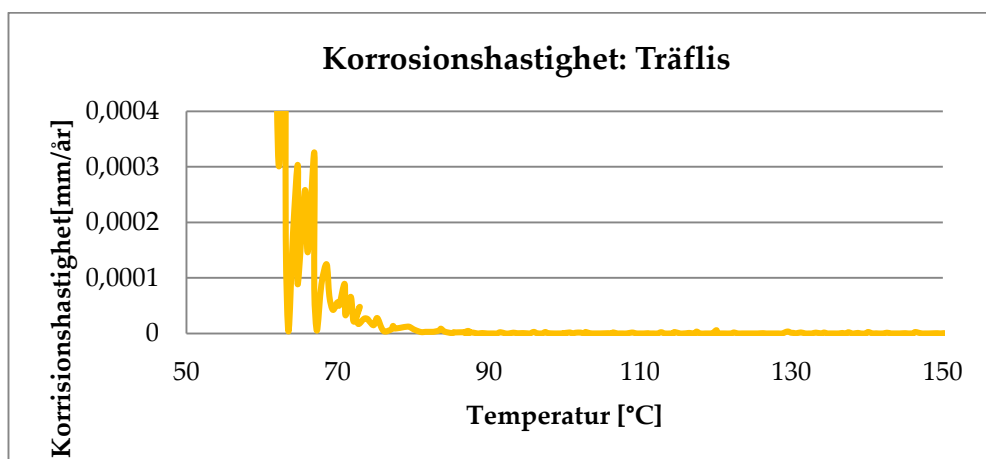
|                               | $SO_3$ -konc.<br>[mg/Nm <sup>3</sup> ] | $SO_2$ -konc.<br>[mg/Nm <sup>3</sup> ] | Omvandling-<br>faktor från<br>$SO_2$ till $SO_3$ | Teoretisk<br>$SO_2$ -konc<br>[mg/Nm <sup>3</sup> ] | Kvot mellan<br>uppmätt och<br>beräknad $SO_2$ -<br>konc. |
|-------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Träflis-<br>referens          | -                                      | 3,3                                    |                                                  |                                                    |                                                          |
| RT-flis-<br>referens          | -                                      | 14                                     |                                                  | 50                                                 | 0,28                                                     |
| Träflis + 1% S                | 50                                     | 600                                    | 0,08                                             | 1430                                               | 0,42                                                     |
| RT-flis + 1% S                | 30                                     | 620                                    | 0,05                                             | 1575                                               | 0,42                                                     |
| Träflis + 3% S                | 125                                    | 2140                                   | 0,06                                             | 4700                                               | 0,45                                                     |
| RT-flis + 3% S                | 125                                    | 2470                                   | 0,05                                             | 4875                                               | 0,51                                                     |
| Träflis + 12,4%<br>Am. Sulfat | 125                                    | 2550                                   | 0,05                                             | 4700                                               | 0,54                                                     |
| RT-flis + 12,4%<br>Am. Sulfat | 110                                    | 2240                                   | 0,05                                             | 4875                                               | 0,46                                                     |

## 12 Bilaga B: Korrosionshastigheter och fotografier

### Referensfall: Träflis



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis i en rökastemperatur på 250°C.  
Measured corrosion rate in wood chips. Flue gas temperature 250°C.

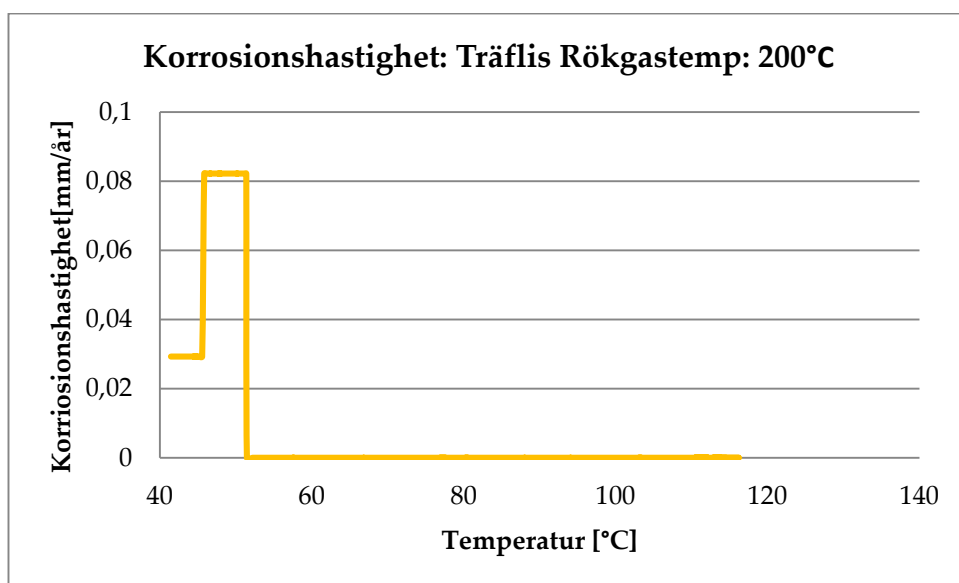


Förstoring av figuren ovan. Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis.  
Magnification of the figure above. The measured corrosion rate in wood chips.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis.

Photograph of corrosion probe after exposure in wood chips.



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis i en rökgastemperatur på 200°C.

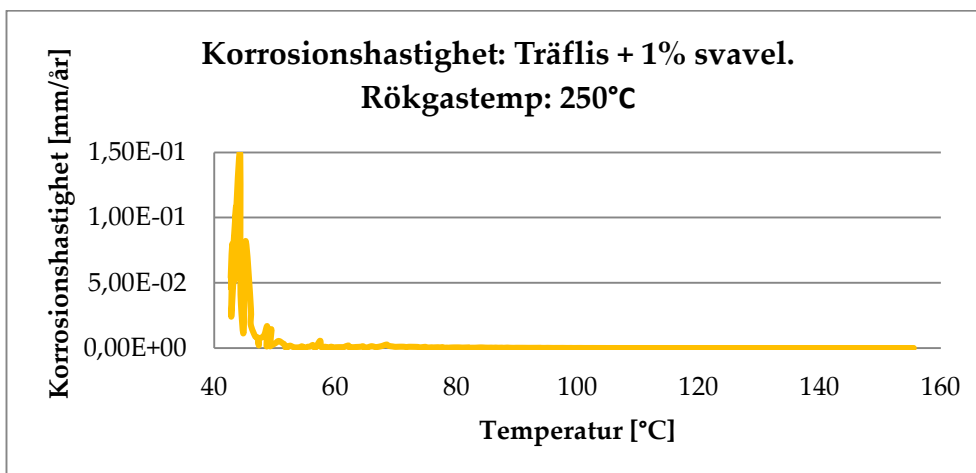
The measured corrosion rate in wood chips at 200°C.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis. Rökgastemperatur: 200°C.

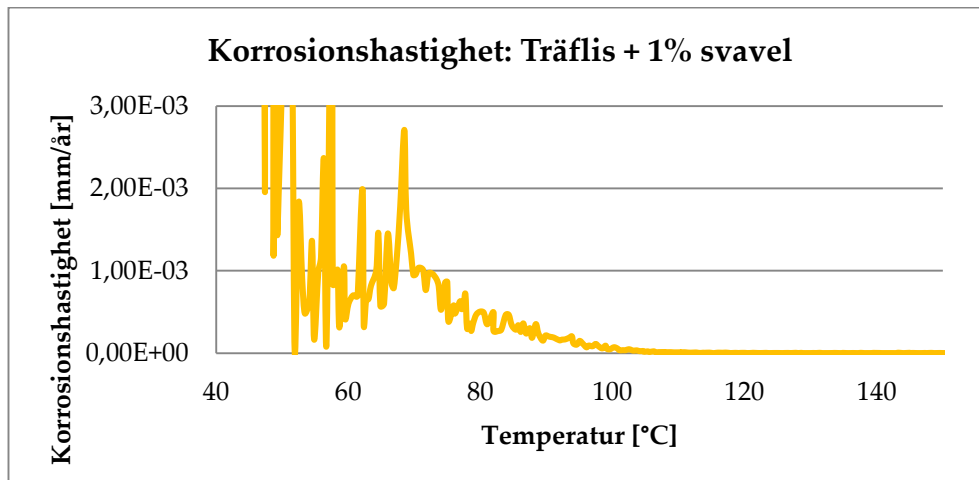
Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips. Fluegas temperature: 200°C.

#### Träflis + 1% svavel



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + 1% svavel. Rökgastemperatur: 250°C.

The measured corrosion rate in wood chips + 1% sulfur. Fluegas temperature: 250°C.



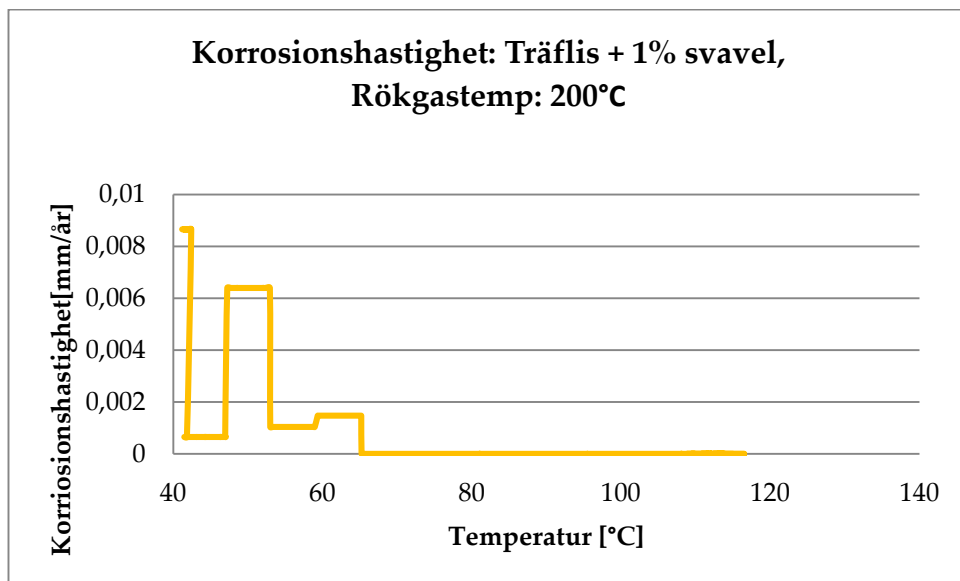
Förstoring av figuren ovan. Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + 1% svavel.  
Rökgastemperatur: 250°C

Magnification of the above figure: The measured corrosion rate in wood chips + 1% sulfur. Fluegas temperature: 250°C.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis + 1% svavel i en rökgastemperatur på 250°C.

Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips + 1% sulfur, in 250°C fluegas temperature.

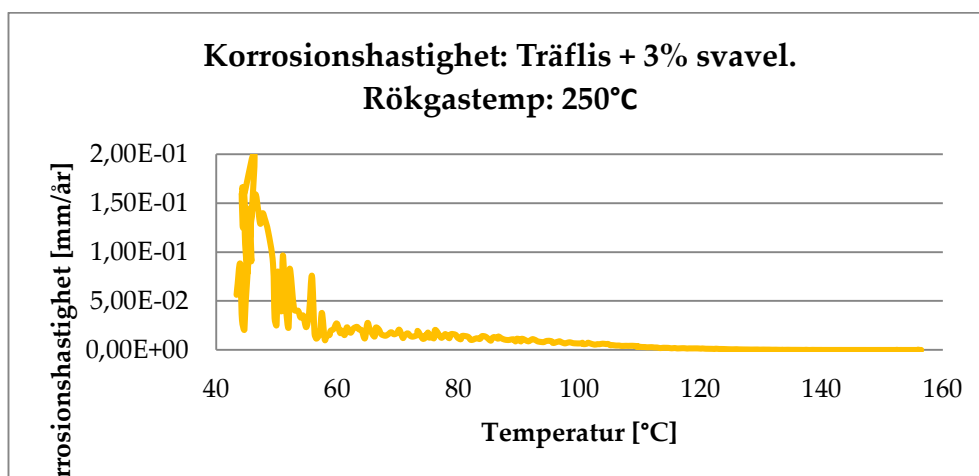


Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis i en rökgastemperatur på 200°C.  
The measured corrosion rate in wood chips at 200°C .



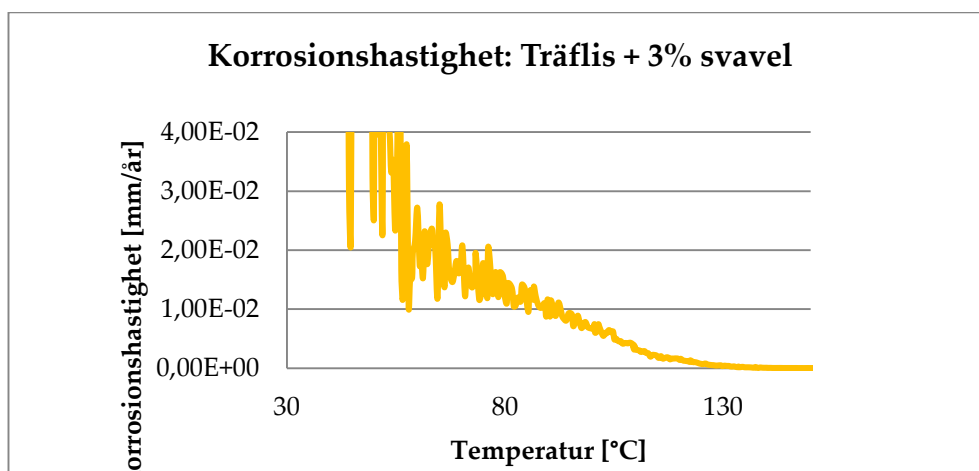
Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis + 1% svavel i en rökgastemperatur på 200°C.

Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips + 1% sulfur, at 200°C fluegas.

**Träflis + 3% svavel**

Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + 3% svavel i 250°C rökgas.

The measured corrosion rate in wood chips + 3% sulfur in 250°C fluegas.



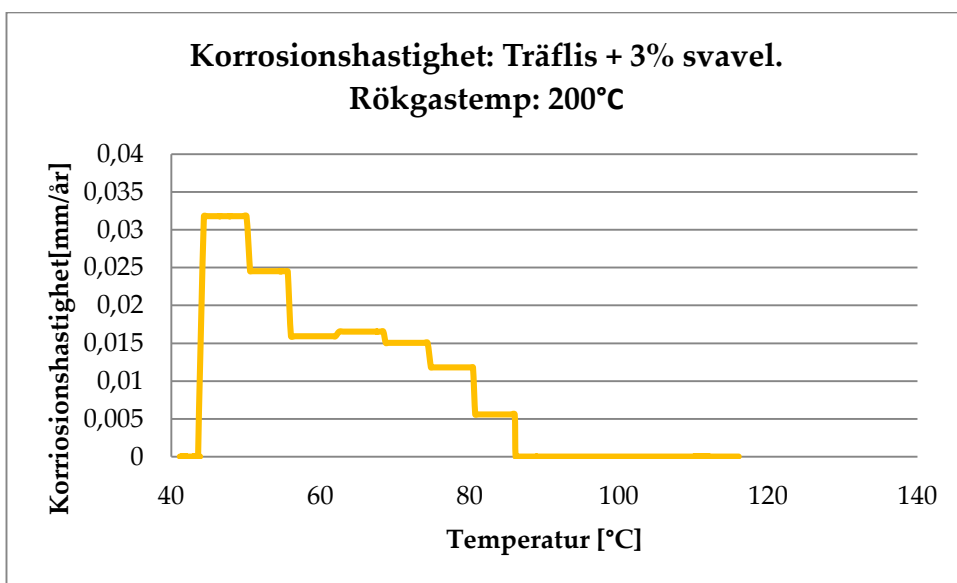
Förstoring av figuren ovan. Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + 3% svavel.

Magnification of the figure above. The measured corrosion rate in wood chips + 3% sulfur.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis + 3% svavel. Rökgas temperatur: 250°C.

Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips + 3% sulfur.



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + 3% svavel. Rökgas temperatur: 200°C.

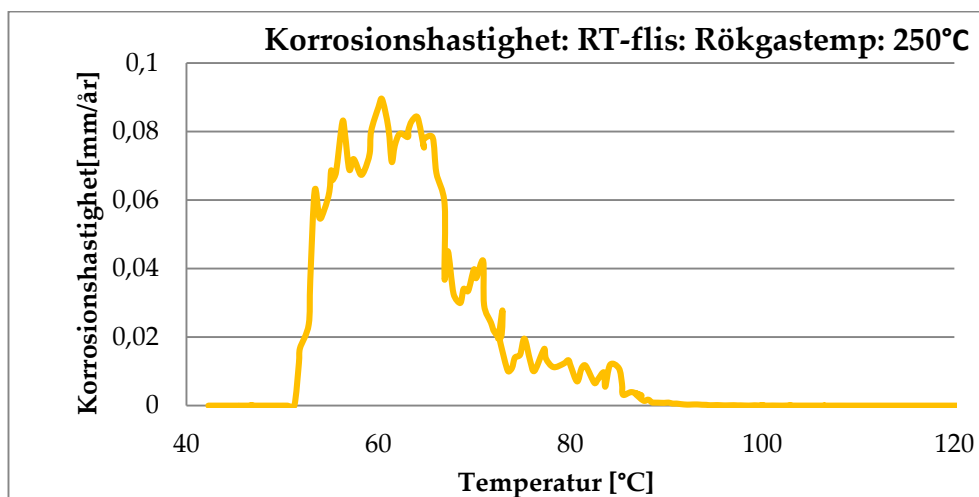
The measured corrosion rate in wood chips + 3% sulfur. Fluegas temperature: 200°C.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis + 3% svavel i 200°C rökgastemperatur.

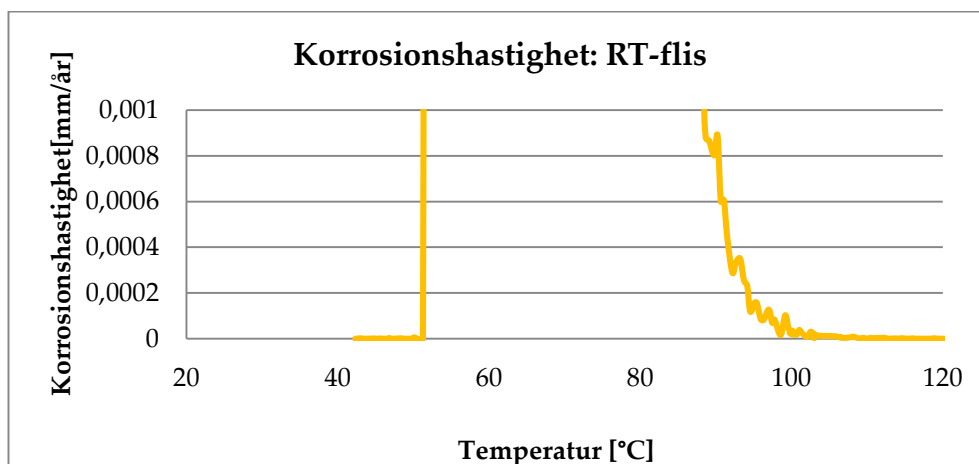
Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips + 3% sulfur. Exposed in 200°C fluegas.

#### Referensfall: RT-flis



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis (referensfall). Rökgastemperatur: 250°C.

The measured corrosion rate in waste and demolition wood chips. Fluegas temperature 250°C.



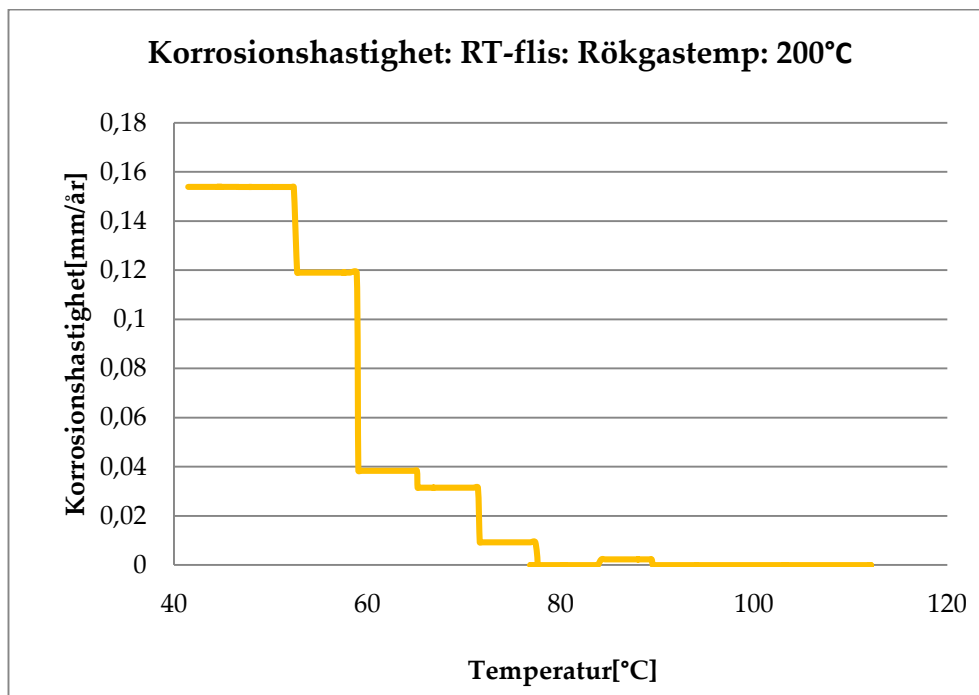
Förstoring av figuren ovan. Uppmätt korrosionshastighet vid förbränning av RT-flis.  
Rökgastemperatur: 250°C.

Magnification of the figure above. The measured corrosion rate in waste and demolition wood chips.



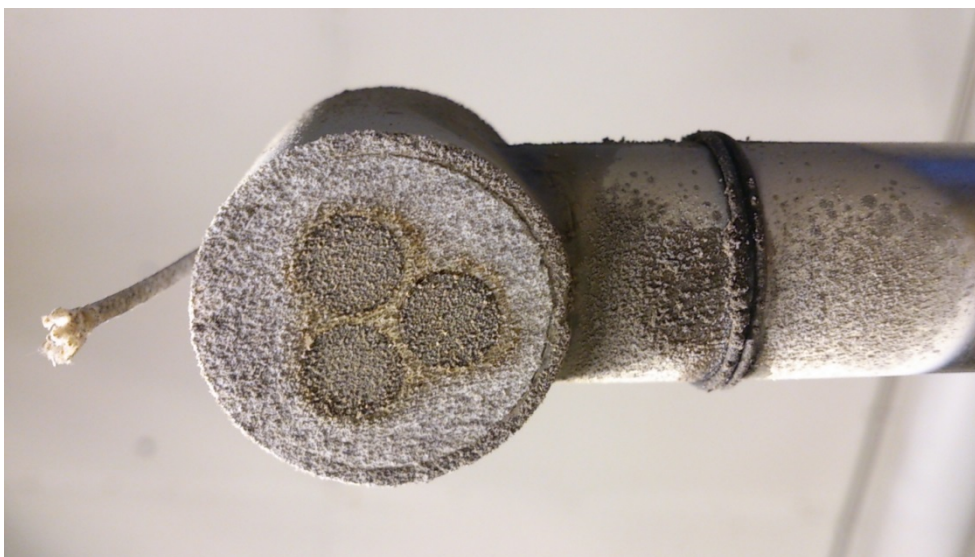
Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis i 250°C rökgas.

Photograph of the corrosion probe after exposure in waste and demolition chips. Fluegas temperature: 250°C.



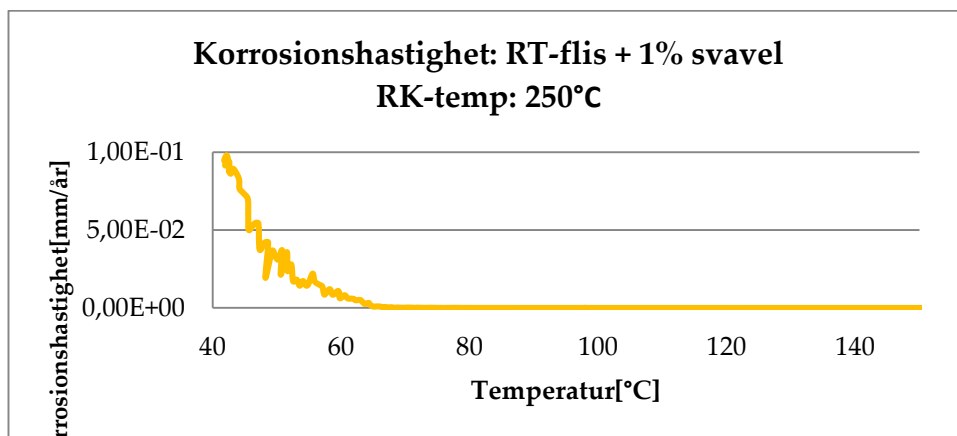
Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis. Rökgastemperatur: 200°C.

The measured corrosion rate in waste and demolition wood. Fluegas temperature: 200°C.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis. Röktemp 200°C.

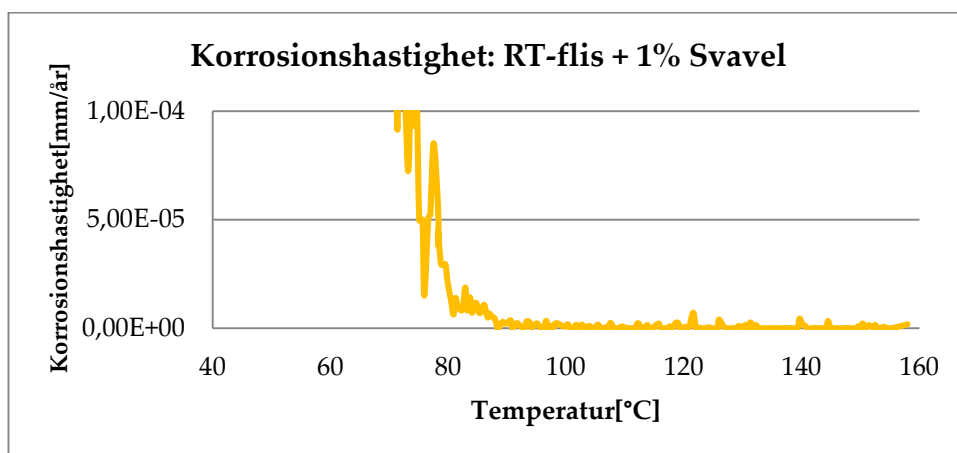
Photograph of the corrosion probe after exposure in waste and demolition wood chips. Fluegas temperature: 200°C.

**RT-flis + 1% svavel**

Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis + 1% svavel. Rök-gastemperatur: 250°C.

The measured corrosion rate in waste and demolition chips + 1% sulfur.

Fluegas temperature: 250°C.



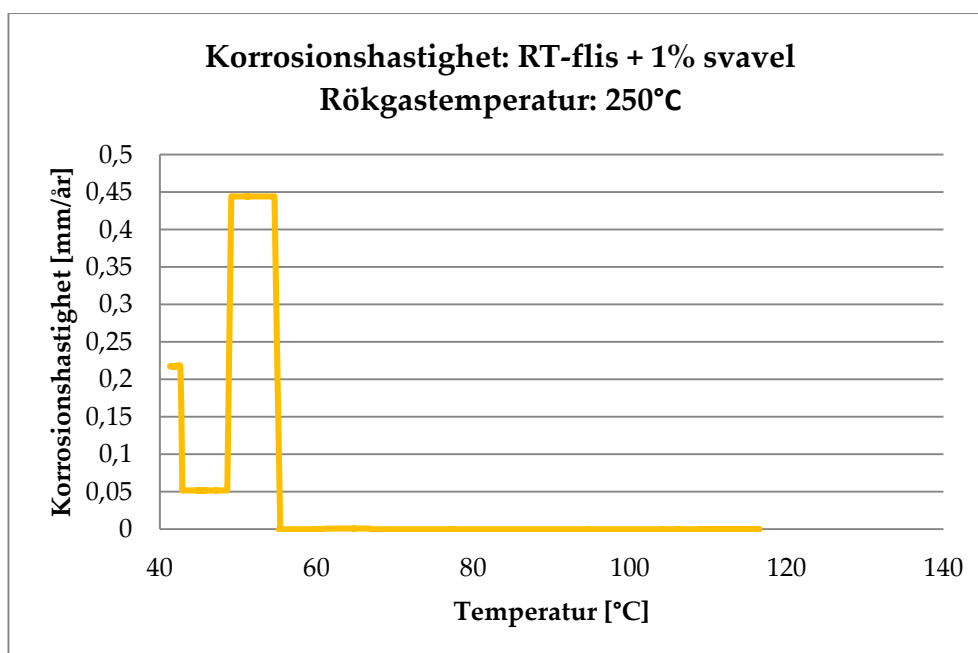
Förstoring av figuren ovan. Uppmätt korrosionshastighet vid förbränning av RT-flis + 1% svavel.

Magnification of the above figure. The corrosion rate measured in waste and demolition wood chips + 1% sulfur.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis + 1% svavel.

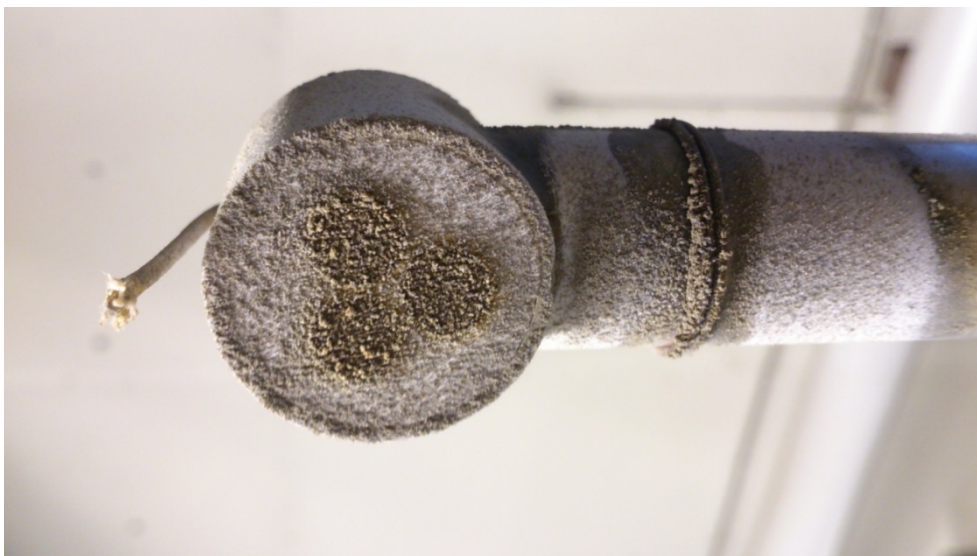
Photograph of the corrosion probe after exposure in waste demolition wood chips + 1% sulfur.



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis + 1% Svavel. Rökgastemperatur: 200°C.

The measured corrosion rate in waste and demolition wood chips + 1% sulfur.

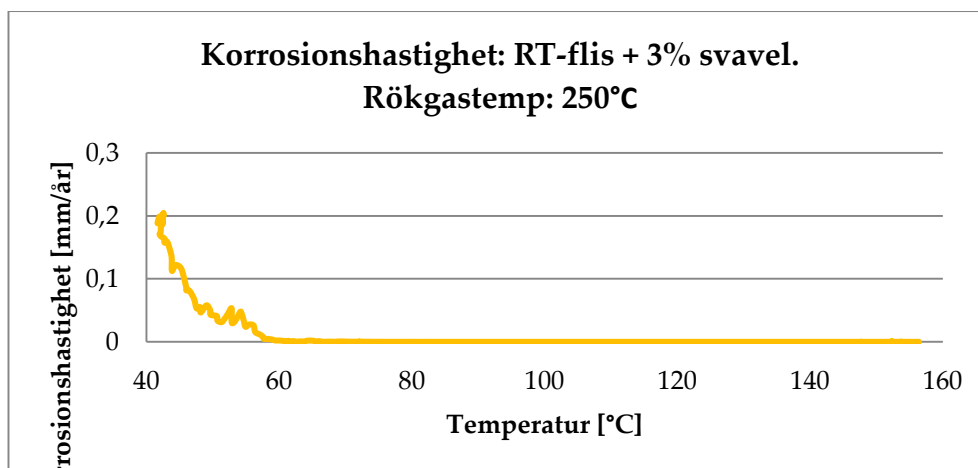
Fluegas temperature: 200°C



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis + 1% Svavel. Rökgastremperatur: 200°C.

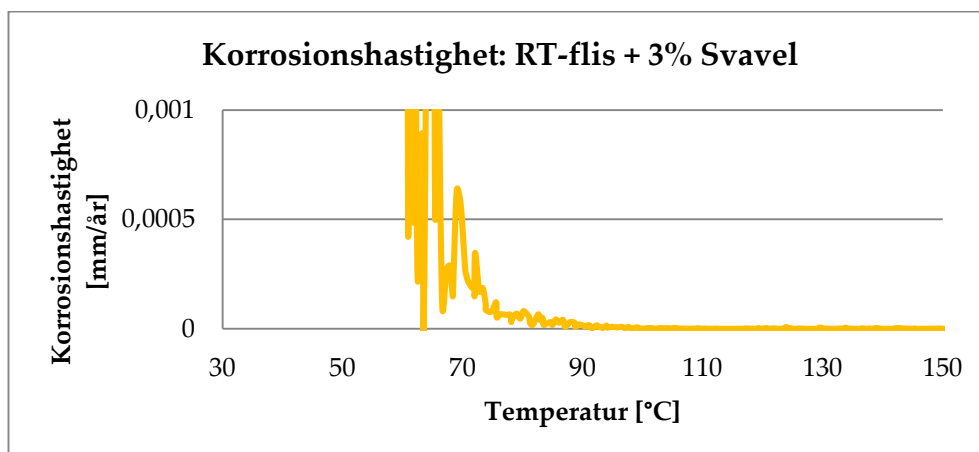
Photograph of the corrosion probe after exposure in waste and demolition wood chips + 1% sulfur. Fluegas temperature: 200°C.

#### RT-flis + 3% svavel



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis + 3% svavel. Rökgastremperatur 250°C.

The measured corrosion rate in waste and demolition wood chips + 3% sulfur. Fluegas temperature: 250°C.



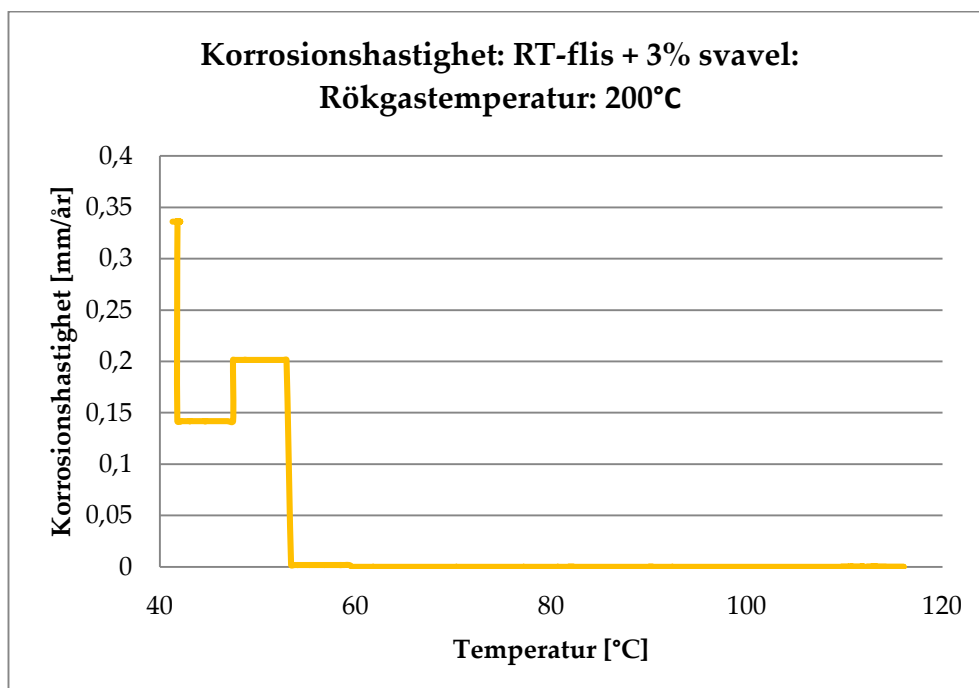
Förstoring av figuren ovan. Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis + 3% svavel.

Magnification of the figure above. The corrosion rate measured in waste and demolition wood chips + 3% sulfur.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis + 3% svavel.

Photograph of the corrosion probe after exposure in waste and demolition wood chips + 3% sulfur.



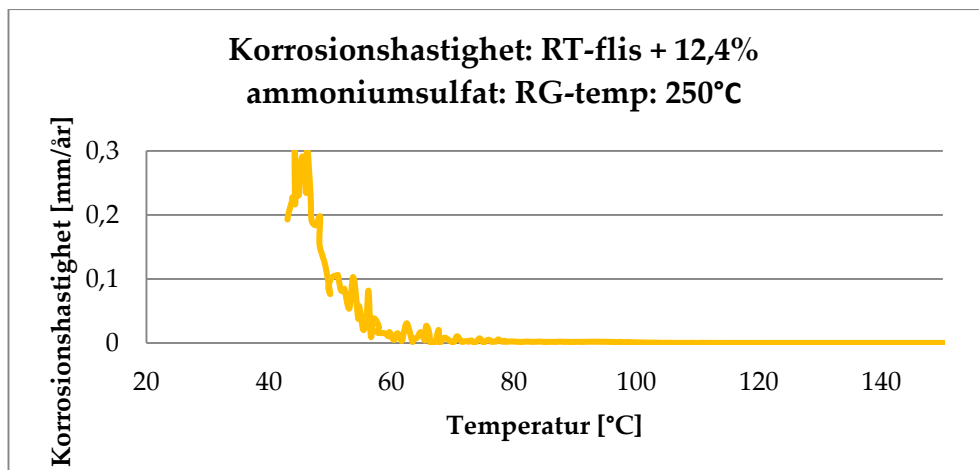
Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis + 3% svavel. Rökgastemperatur: 200°C.

The measured corrosion rate in waste and demolition wood chips + 3% sulfur. Fluegas temperature: 200°C.



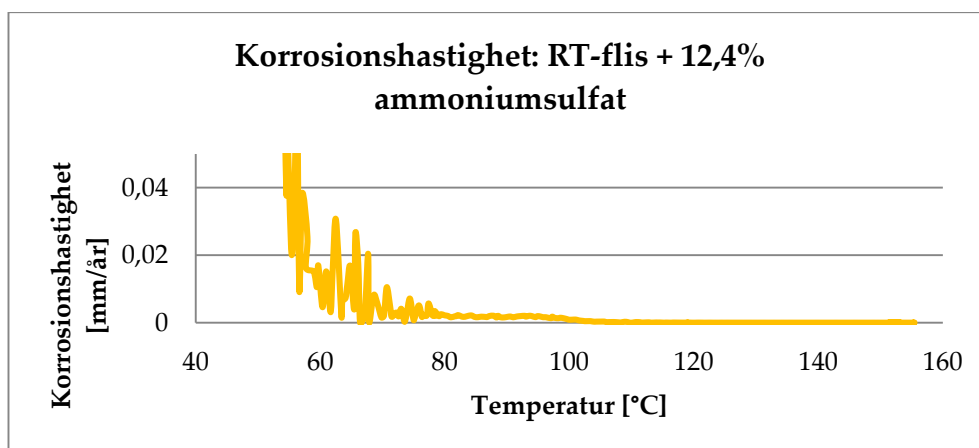
Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis + 3% svavel. Rökgastemperatur 200°C.

Photograph of the corrosion probe after exposure in waste and demolition wood chips + 3% sulfur. Flue gas temperature: 200°C.

**RT-flis + 12,4 % ammoniumsulfat**

Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis + 12,4% ammoniumsulfat.  
Rökgastemperatur: 250°C.

The measured corrosion rate in waste and demolition wood chips + 12.4% ammonium sulfate.  
Fluegas temperature: 250°C.



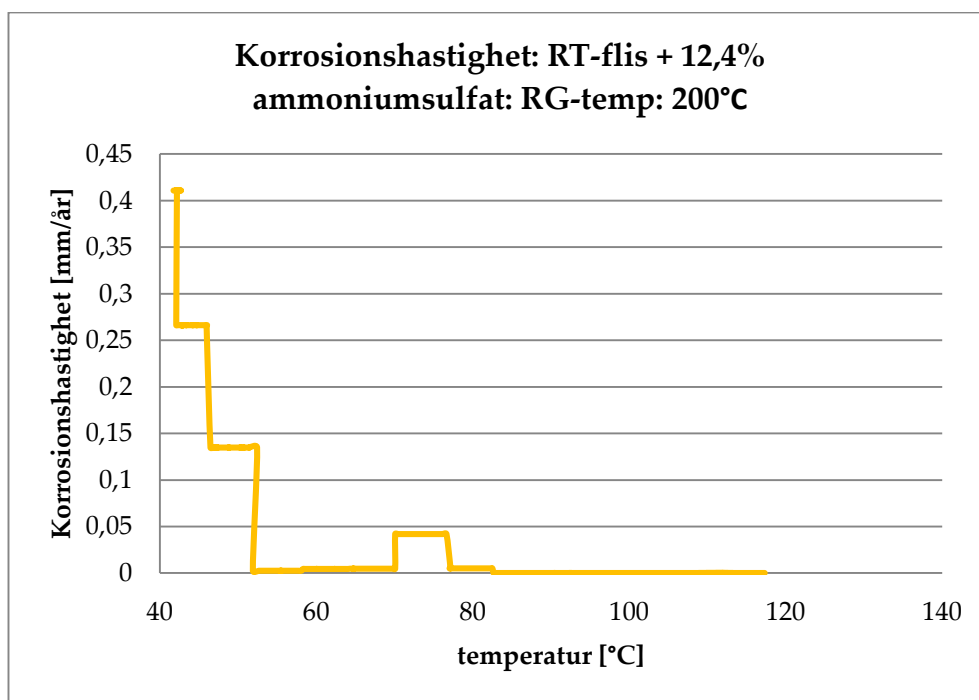
Förstoring av figuren ovan. Uppmätt korrosionshastighet vid förbränning av RT-flis + 12,4% ammoniumsulfat.

Magnification of the figure above. Corrosion rate measured in waste and demolition wood hips + 12.4% ammonium sulfate.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis + 12,4% ammoniumsulfat.

Photograph of the corrosion probe after exposure in RT-chips + 12,4% ammonium sulfate.



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av RT-flis + 12,4% ammoniumsulfat.  
Rökgastemperatur: 200°C.

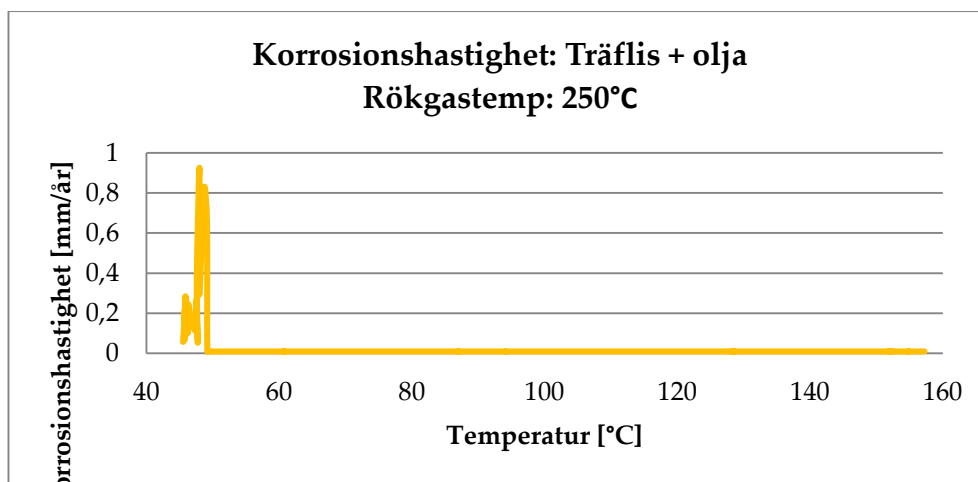
The measured corrosion rate in waste and demolition wood chips + 12,4% ammonium sulfate.  
Fluegas temperature: 200°C.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med RT-flis + 12,4% ammoniumsulfat.  
Rökgastemperatur: 200°C.

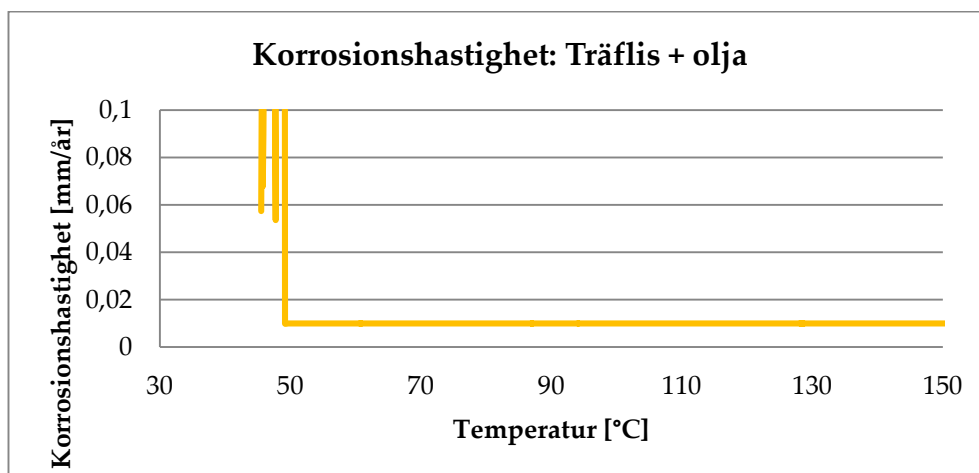
Photograph of the corrosion probe after exposure in RT-chips + 12,4% ammonium sulfate. Fluegas temperature: 200°C.

### Träflis+olja



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + olja. Rökgastemperatur 250°C.

The measured corrosion rate in wood chips + oil. Fluegas temperature 250°C.

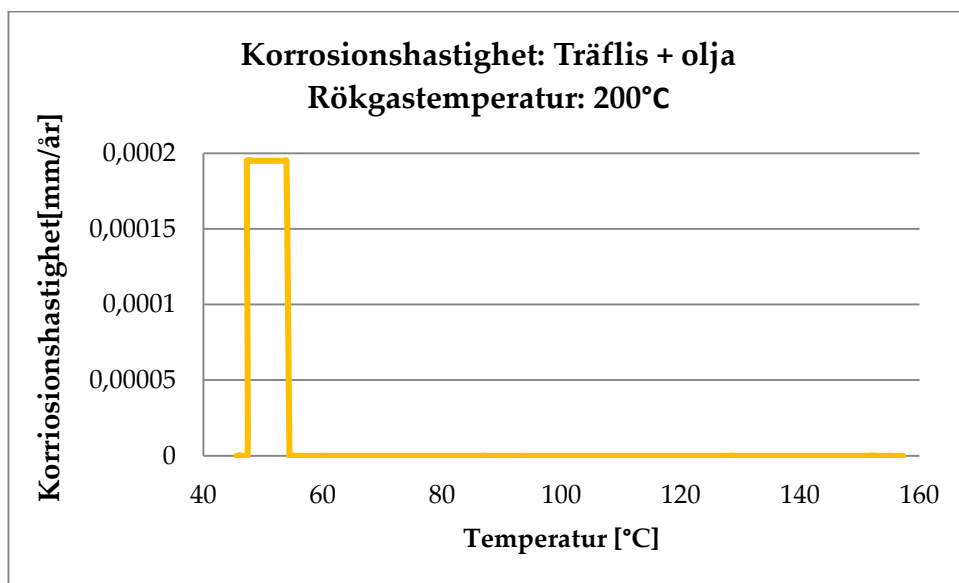


Förstöring av figuren ovan. Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + olja.  
Magnification of the above figure. The measured corrosion rate in wood chips + oil.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis + olja.

Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips + oil.



Korrosionshastighet uppmätt vid förbränning av träflis + olja. Rökgastemperatur: 200°C.

The measured corrosion rate in wood chips + oil. Fluegas temperature 200°C.



Fotografi taget på korrosionssond efter försök med träflis + olja. Rökgastemperatur: 200°C.

Photograph of the corrosion probe after exposure in wood chips + oil. Fluegas temperature 200°C.



# KORROSIONSRREDUCERANDE ADDITIVS INVERKAN PÅ SYRADAGG- PUNKTEN OCH LÅGTEMPERATUR- KORROSION

En orsak till korrosionsangrepp på ytor med en relativt låg temperatur är att syradaggpunkten underskrids.

De flesta syradaggpunktstudier har berört koleldade pannor eftersom korrosionshastigheten ökar kraftigt då daggpunkten underskrids i dessa pannor. Men allteftersom tillsatser av svavel till bränsle, eldstad eller nedströms blir vanligare i biobränsle- och avfallseldade pannor har problemet också dykt upp i dessa sammanhang.

Målet med detta projekt är att experimentellt bestämma i vilken omfattning dosering av svavel och svavelföreningar till en fluidbäddtestrigg påverkar lågtemperaturkorrosion vid tillsats av olika halter av svavelinnehållande additiv.

Försöken genomfördes i en fluidbäddtestrigg och till två bränsletyper, träflis och RT-flis, blandades svavel- och ammoniumsulfatadditiv, och förbrändes.

Resultaten visar att både syradaggpunkt och den temperatur korrosionsaktivitet initieras stiger signifikant vid inblandning av additiv. Det är således viktigt att kunna mäta lågtemperaturkorrosionshastigheter vid additivinblandning. Korrosionshastigheten är dock mycket låg vid denna temperatur. Syradaggpunkter och korrosionshastigheter har blivit uppmätta under de olika försöken. Vid dosering av additiv, t.ex. 1% svavel, bör temperaturen på ytorna inte understiga 140°C. Viss marginal är att rekommendera.

## 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](http://www.energiforsk.se)