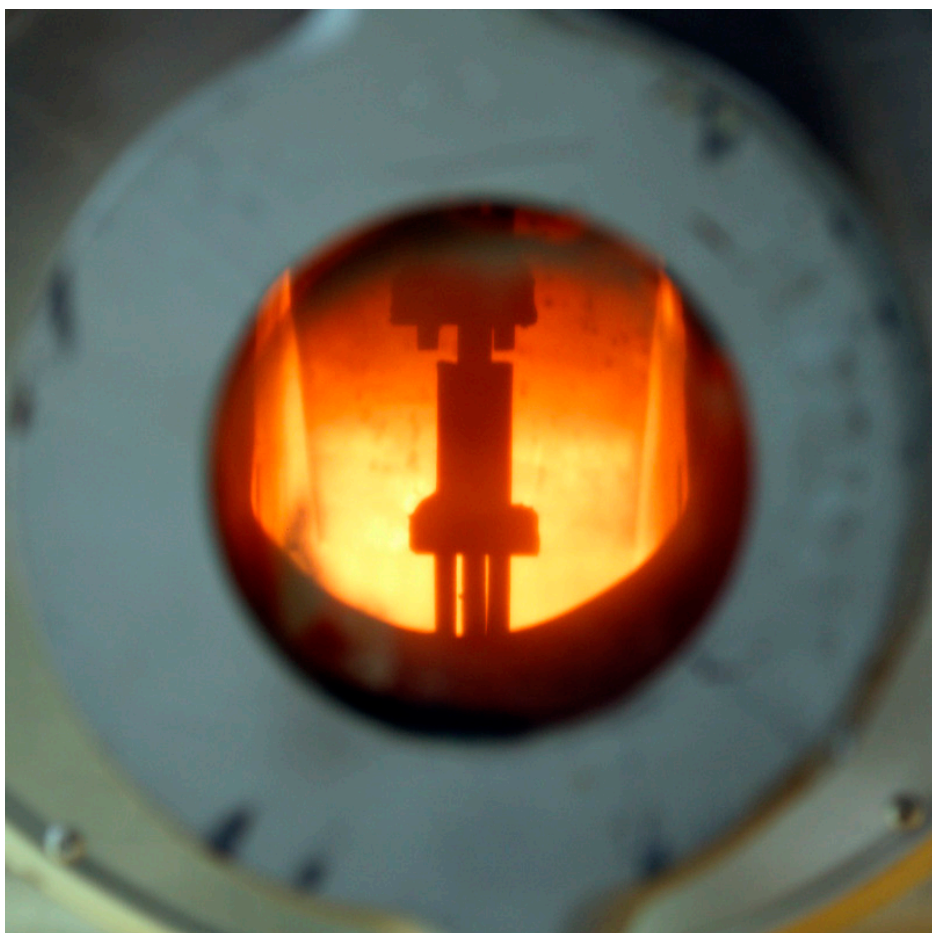


PANNKORROSION VID LÄGRE TEMPERATURER – INVERKAN AV BLY, ZINK OCH KLORIDER

RAPPORT 2018:494



Pannkorrosion vid lägre temperaturer

Inverkan av bly, zink och klorider

KME 717

ANNIKA TALUS, RIKARD NORLING, PATRIK YRJAS, CHRISTOPH GRUBER, ANNIKA STÅLENHEIM

Förord

Projektet har genomförts inom ramen för sjätte etappen av materialforskningsprogrammet KME, Konsortiet materialteknik för termiska energiprocesser, som pågår 2014–2018. KME bildades 1997 och inkluderar företag över hela värdekedjan från materialtillverkare, tillverkande industriföretag och energiföretag (anläggningsägare). I den senaste etappen har åtta industriföretag och 14 energiföretag deltagit. KME leds av Energiforsk.

KME:s syfte är att genom material- och processteknisk utveckling möjliggöra kostnadseffektiva förbättringar av termiska energiprocesser så att förnybara bränslen och avfall effektivt kan användas för el- och värmeproduktion. KME har som mål att uppnå ökad elproduktion och tillgänglighet, förbättrad driftflexibilitet och förbättrad bränsleflexibilitet.

KME:s verksamhet kännetecknas av långsiktig näringslivsrelevant och efterfrågestyrd forskning och utgör en viktig del i den samlade insatsen för att främja utvecklingen av ny energiteknik i syfte att skapa ett långsiktigt hållbart energisamhälle och samtidigt stärka svensk industris konkurrenskraft på den globala marknaden.

Rikard Norling, Swerea KIMAB, har varit projektledare. Övriga primära projektdeltagare och rapportförfattare har varit Annika Talus, Patrik Yrjas, Christoph Gruber och Annika Stålenheim.

Vattenfall, Andritz och Stockholm Exergi (tidigare Fortum Värme) har deltagit i projektet genom egna insatser. Energimyndigheten har finansierat de akademiska deltagarna, Swerea KIMAB och Åbo Akademi. Projektet har även haft en referensgrupp bestående av projektdeltagarna och representanter från Babcock & Wilcox Völund, Chalmers, MH Engineering och Sumitomo SHI FW (tidigare Amec Foster Wheeler).

Rapporten är en kortrapport av den fullständiga engelska KME-rapporten.

Författarna och Energiforsk vill tacka alla deltagare för det väl genomförda projektet.

Bertil Wahlund, Energiforsk

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet och publiceringen innebär inte att Energiforsk har tagit ställning till innehållet

Sammanfattning

På senare år har returträ blivit ett intressant bränsle med anledning av ett lågt pris jämfört med jungfruligt träbaserat bränsle. Returträ är ofta förorenat av färg, plast och metallföremål resulterande i förhöjda halter av tungmetaller, såsom zink och bly, klor och natrium i rökgasen och avlagringar. Ett sätt att minska överhettarkorrosion orsakad av alkaliklorider är att använda ett svavelinnehållande additiv som reagerar med alkaliklorider och bildar alkalisulfater och gasformig HCl. Dock så har tidigare beräkningar visat att tillsats av svavel till ett bränsle såsom returträ kan resultera i en ökning av ZnCl_2 och PbCl_2 i rökgasen. Det förmodas att dessa ämnen kan orsaka korrosionsproblem vid lägre temperaturer än vad som är fallet för alkaliklorider.

Projektets mål var att undersöka om bly, zink och deras klorider orsakar allvarliga korrosionsproblem i temperaturintervallet 150-420 °C i anläggningar som eldar returträ, samt om angreppen förvärras genom användning av svavelinnehållande additiv, genom exempelvis metoden ChlorOut®. Utifrån kunskap erhållen från fullskaliga sondförsök och resultat ifrån modellering och laboratorieprovning, så avsågs lösningar för minskning av potentiella problem föreslås.

Forskningsprojektet har utförts av en projektgrupp med representanter från Vattenfall, Andritz, Stockholm Exergi, Åbo Akademi och Swerea KIMAB. Projektet koordinerades av Swerea KIMAB.

Resultat ifrån projektet har påvisat förekomsten av bly och zink i avlagringar och korrosionsprodukter. Deras andel verkar dock inte öka när ChlorOut används. Korrosionen ökar inte signifikant av användningen av additivet. (Notera att långtidstest endast genomförts med och inte utan ChlorOut.)

De samlade resultaten indikerar att sulfatering av Cl-innehållande salter minskar korrosionen.

Utifrån resultaten ifrån detta projekt så förmodas ChlorOut inte öka korrosionen vid låga temperaturer. Detta möjliggör att ChlorOut används för att motverka alkalikloridförorsakad överhettarkorrosion inte bara för biomasseldade pannor, utan också för pannor som eldar returträ innehållande tungmetaller.

Det konkluderas att projektmålen har uppfyllts acceptabelt.

Summary

In recent years, used (recycled) wood has become a fuel of interest due to low price compared to virgin wood-based fuels. Used wood is often contaminated with paint, plastic and metal components, leading to elevated concentrations of heavy metals, such as zinc and lead, chlorine and sodium in flue gases and deposits. One way to reduce superheater corrosion caused by alkali chlorides is to use a sulphur containing additive that reacts with the alkali chlorides and forms alkali sulphates and gaseous HCl. However, earlier calculations have shown that the addition of sulphur to a fuel such as used wood may result in an increase in ZnCl_2 and PbCl_2 in the gas phase. It is thought that these components could cause corrosion problems at lower temperatures than what is the case with alkali chlorides.

The aim of the project was to find out if lead, zinc and their chlorides causes serious corrosion problems in the temperature range 150- 420°C in boilers firing used wood, and if the attack is worsened by the use of sulphur containing additive, by for example the method ChlorOut®. Based on the knowledge acquired by full-scale probe testing and the results of modelling and laboratory testing solutions for minimizing potential problems was intended to be suggested.

The research project has been carried out by a project group having representatives from Vattenfall, Andritz, Stockholm Exergi, Åbo Akademi and Swerea KIMAB. The project was coordinated by Swerea KIMAB.

Results in this project show the presence of lead and zinc in deposits and corrosion products. Their presence does however not seem to increase when ChlorOut is used. The corrosion does not increase significant by use of the additive. (Note that long time tests only have been performed with and not without ChlorOut).

The overall results give an indication that sulphation of Cl-containing salts decreases corrosion.

Based on the results in this project, the use of ChlorOut is not believed to increase the corrosion at lower temperatures. This enables ChlorOut to be used to combat alkali chloride induced superheater corrosion not only for biomass fired boilers, but for boilers firing used (recycled) wood containing heavy metals as well.

It is concluded that the goals have been acceptably well fulfilled.

Innehållsförteckning

1	Inledning/Bakgrund	7
2	Genomförande	8
3	Resultat	10
	3.1 Modellering i Chemsheet	10
	3.2 Fältförsök	10
	3.3 Labbförsök	11
4	Diskussion	13
5	Publikationslista	14
6	Referenser, källor	15
7	Bilaga	16

1 Inledning/Bakgrund

Förbränning av biomassa reducerar beroendet av icke förnybara energikällor och därmed CO₂-utsläppen. På senare år har returträ blivit ett intressant bränsle med anledning av ett lågt pris jämfört med jungfruligt träbaserat bränsle. Returträ är dock ofta förorenat av färg, plast och metallföremål resulterande i förhöjda halter av tungmetaller, såsom zink och bly, klor och natrium i rökgasen och avlagringar. I flera fall har anläggningar som eldar returträ drabbats av ökad avlagringsproblematik och korrosion av eldstadsväggar, överhettare och ekonomiser. Dessa problem kan hänföras till förekomsten av klor, zink, bly och alkalimetaller i avlagringarna. För att minimera problemen hålls ångtemperaturen idag på en relativt låg temperatur och det begränsar den elektriska verkningsgraden.

Mycket forskning har gjorts avseende högtemperaturkorrosion (>450 °C) orsakad av KCl och NaCl som förekommer i träbränsle. Däremot så är betydligt mindre känt avseende korrosion i intervallet 150-420 °C och korrosion orsakad av bly, zink och deras klorider, vilka förekommer i returträ. Resultat ifrån laborietester har visat att ZnCl₂ är mycket mer korrosivt än KCl i temperaturregionen 250-400 °C för det låglegerade stålet 10CrMo9-10 [1]. Laborietester har också indikerat att blandningar av salter, såsom bly-, zink- och alkaliklorider, är mer korrosiva än salterna var för sig [2].

Ett sätt att minska överhettarkorrosion orsakad av alkaliklorider är att använda ett svavelinnehållande additiv som reagerar med alkaliklorider och bildar alkalisulfater och gasformig HCl. Dock så har beräkningar utförda i projektet KME-512 visat att tillsats av svavel till ett bränsle såsom returträ kan resultera i en markant ökning av ZnCl₂ och PbCl₂ i rökgasen under vissa oxiderande förhållanden [3]. Det förmodas att dessa ämnen kan orsaka korrosionsproblem vid lägre temperaturer än vad som är fallet för alkaliklorider.

Det långsiktiga målet med projektet är att öka effektiviteten hos pannor som eldar returträd och öka bränsleflexibiliteten hos pannor.

Specifika projektmål är att utreda om bly, zink och deras klorider förorsakar allvarliga korrosionsproblem i temperaturområdet 150-420 °C i pannor som eldar returträ, samt ifall angreppet förvärras av användningen av additiv för att minska korrosion ifrån alkaliklorider på överhettare vid högre temperaturer. Baserat på erhållen kunskap ifrån sondtester i fullskaleförsök samt resultat ifrån modellering och laborietestning så skall lösningar för att minimera potentiella korrosionsproblem föreslås.

Detta projektet, KME 717, som genomförts inom KME, startade i juli 2015 och avslutades i april 2018. Swerea KIMAB har agerat som projektledare samt ansvarat för handledning av en industridoktorand, Annika Talus. Vattenfall AB har gjort merparten av anläggningstesterna. Övriga deltagare har angivits under Förord.

2 Genomförande

Frågor har uppkommit om användandet av ChlorOut®, en metod för tillsats av svavelinnehållande additiv vilken i returträ-eldade pannor ska minska problem med överhettarkorrosion orsakat av alkaliklorider, skulle kunna orsaka korrosion längre bak i pannan på grund av bildande av tungmetallsalter som kan kondensera vid lägre temperaturer.

Projektet var uppdelat i tre delar; modellering, labbförsök och fältförsök. Dessa olika delar var tänkta att komplettera varandra för att generera förståelse för hur användandet av ChlorOut påverkar korrosion vid lägre temperaturer.

Andritz genomförde termodynamiska beräkningar på hur rökgasens sammansättning förväntas förändras genom användandet av ChlorOut. Ett fokus var på hur andelen och sammansättningen av uppkommen saltsmälta förväntas förändras beroende på exv. svavelhalt och temperatur. Stort fokus var också på att studera hur gaskomponenter samt kondenserade faser med fokus på bly, zink, klor och svavel förändrades. Beräkningar gjordes med bränsleanalyser som grund och som komplement genomfördes också känslighetsanalyser för olika halter av svavel för att studera hur stora förändringar av denna förskjuter jämvikter gällande tungmetallsaltinnehåll i rökgas och kondenserad fas.

Vattenfall AB utförde korrosionsprovning med sonder vid Vattenfalls BFB-panna i Jordbro. Denna panna eldar 100% RT-flis och använder ChlorOut som korrosionsreducerande additiv. Luftkylda gradientsonder, Figur 1, användes under försöken och metalltemperaturer mellan 190-440 °C utvärderades både med och utan ChlorOut närvarande. Både avlagrings- och korrosionsförsök genomfördes.



Figur 1. Luftkyld sond som användes under fältförsök i Jordbro.

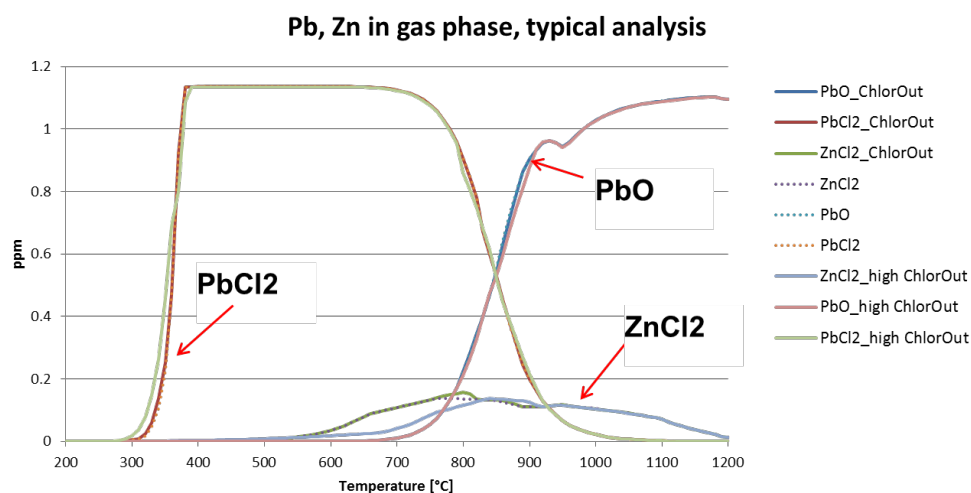
Swerea KIMAB analyserade avlagrings- och korrosionsprover från Vattenfall. Analyserna gjorde med svepelektronmikroskopi med energidispersiv spektrometri (SEM-EDS) för att studera kemisk sammansättning av avlagringar och korrosionsprodukter samt tvärsnitt av korrosionsfronten under oxidskiktet. Röntgendiffraktion (XRD) användes för att identifiera kristallina faser.

Åbo Akademi genomförde labbtester för att öka förståelsen för hur inverkan av SO_2 påverkar beteendet för alkali- och tungmetallsaltmixer. Tester med varierande SO_2 -halt och närvaro av PbCl_2 och ZnCl_2 genomfördes både isotermt och i gradientförsök (där gas och metall har olika temperatur). Proverna från dessa tester utvärderas av Åbo Akademi med hjälp av ljusoptisk teknik för att mäta medeloxidtjocklek [4-5] samt SEM-EDS för kemisk sammansättning i tvärsnitt. Principen för gradientförsöken har beskrivits tidigare [6].

3 Resultat

3.1 MODELLERING I CHEMSHEET

Resultaten från modelleringen i projektet visade att det generellt sett inte blev någon signifikant förändring gällande mängd och sammansättning av saltsmältor eller rökgas när svavel varierades. I Figur 2 visas resultat från känslighetsanalys av svavelhalten som gjordes där halterna av svavel varierades kraftigt och trots det ses ingen signifikant skillnad i gassammansättningen.

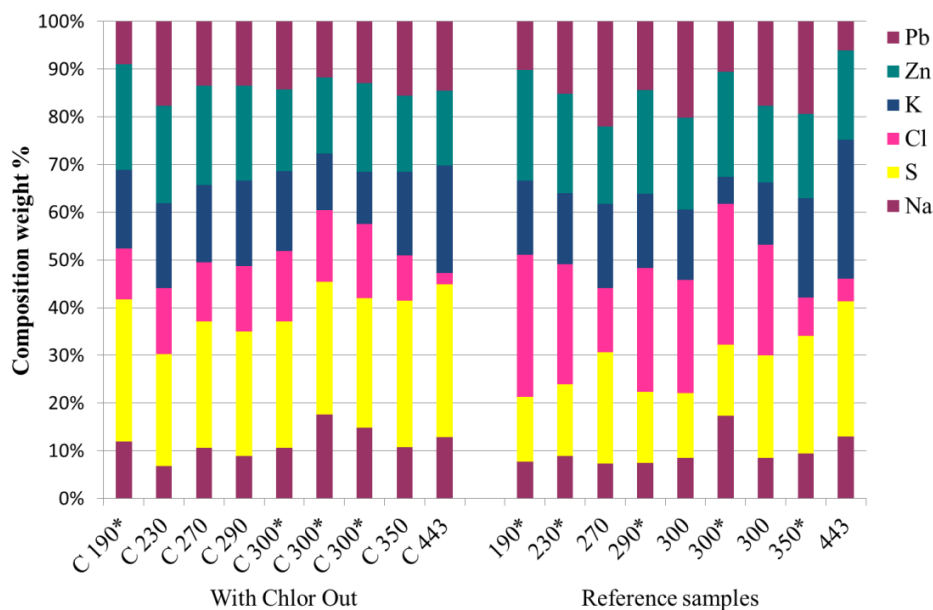


Figur 2. Känslighetsanalys av svavel och dess inverkan på gasfassammansättningen.

3.2 FÄLTFÖRSÖK

Vattenfall AB genomförde flertalet testkampanjer i sin anläggning i Jordbro under projektet. Sondprover under olika tider (3 h, 8 h och 1000 h) genomfördes med materialet 10CrMo. I dessa kampanjer användes luftkylda gradientsonder där metalltemperaturen styrdes till önskad temperatur i intervallet 190–440 °C). Även inverkan av olika rökgastemperaturer utvärderades genom att två positioner i pannan användes vid försöken, d.v.s. två sonder användes parallellt.

Resultaten från denna provning visade att det generellt inte var signifikanta skillnader i bly och zink i avlagringen i testade temperaturer oavsett användning av ChlorOut, se resultat från 8 h test i Figur 3. Generellt ses den effekt som förväntas av ChlorOut, ökad svavelhalt och minskad klorhalt, dock inte genomgående i alla resultat vilket visar på normala variationer som kan förekomma vid fältförsök.



Figur 3. Avlagringsanalys (EDS) av ytor eller ytflagor (markerade med*). Normaliserade med presenterade element.

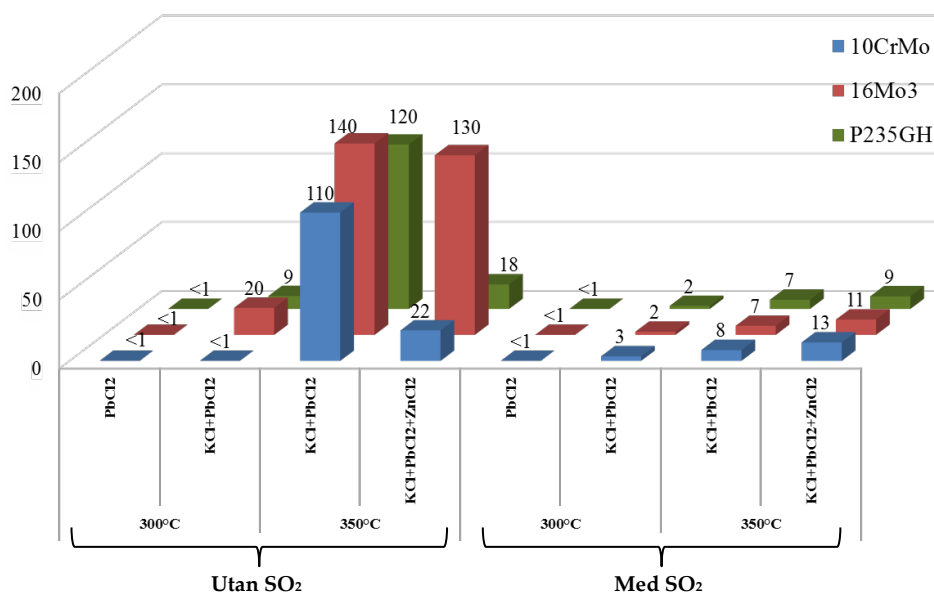
För korrosionsproverna som exponerades under 1000 h med ChlorOut observerades ökande korrosion med ökad metalltemperatur. Denna trend var tydligast för prover exponerade i position med kallare rökgas. I den varmare rökgaspositionen kunde ingen slutsats dras då vissa prov i denna position drabbades av erosionskorrosion på grund av sotblåsning under provningen.

Tvärsnittsanalyser av proverna exponerade i kallare rökgas visar att det finns en viss tendens till förändring av sammansättning i avlagringskemin beroende på temperatur. Ämnena Pb, Zn, Cl, K och S är alla närvarande vid alla temperaturer men de tenderar bilda olika sammansättningar beroende på temperatur. Bly ser till exempel ut att vara mer förenat med klorid vid de lägre temperaturerna och oftare förenat med svavel vid den högsta temperaturen (350 °C). Röntgenanalys av avlagringen visar också på denna trend med ökad halt blysvlfat vid denna temperatur och mer alkalisulfater vid de lägre temperaturerna.

3.3 LABBFÖRSÖK

Vid isoterma labbförsök med blysalter i syntetisk "rökgas" vid 300 °C utan SO₂ så bildades enbart tunna oxidskikten (upp till 20 µm) på stålen. När temperaturen ökades till 350 °C så uppkom kraftig korrosion med över 100 µm tjocka oxidskikt, se Figur 4. Både 10CrMo och P235GH förefaller dock korrodera betydligt mindre vid 350 °C, när ZnCl₂ blandades in i saltet. Detta förklaras av att korrosionsangreppen i dessa fall var ojämna och resulterade i en medeltjocklek för oxiden som var tunnare än vad som uppmättes lokalt.

För samtliga försök med SO₂ i gasen blev korrosionsangreppen små med enbart tunna oxidskikt.



Figur 4. Oxidens medeltjocklek (μm) efter isotherm provning i olika miljöer.

Detaljerade studier med SEM-EDS av korrosionsangreppen och de pålagda saltblandningarna visade på att den lägre korrosionen vid närvaro av SO₂ sannolikt förklaras av att kloridsalterna delvis sulfateras, dvs. omvandlas till sulfater.

Resultaten ifrån gradientförsök där proverna var kyllda i förhållande till gasfasen var svårtolkade med avseende på korrosion. En viktig observation var att de pålagda salterna blev skiktade med lager av olika utseende och sammansättningar, sannolikt som ett resultat av olika temperaturer på olika nivåer i det pålagda saltlagret.

4 Diskussion

Resultat ifrån projektet har påvisat förekomsten av bly och zink i avlagringar och korrosionsprodukter. Deras andel verkar dock inte öka när ChlorOut används. Korrosionen ökar inte signifikant av användningen av additivet. (Notera att långtidstest endast genomförts med och inte utan ChlorOut.)

De samlade resultaten indikerar att sulfatering av Cl-innehållande salter minskar korrosionen.

Utifrån resultaten ifrån detta projekt så förmodas ChlorOut inte öka korrosionen vid låga temperaturer. Detta möjliggör att ChlorOut används för att motverka alkalikloridförorsakad överhetarrkorrosion inte bara för biomasseldade pannor, utan också för pannor som eldar returträ innehållande tungmetaller.

I fältförsöken har enbart metoden ChlorOut utvärderats för tillsats av svavelinnehållande additiv. Resultaten ifrån modellering och labbförsök avser däremot tillsats av svavel generellt. Det bedöms sannolikt att resultaten är generaliserbara till andra tekniker för tillsats av svavelinnehållande additiv på liknande sätt i motsvarande eller liknande panntyper.

Labbförsök visade på att pålagda salter blev skiktade med lager av olika utseende och sammansättningar när exponeringar gjordes där proverna var kylda i förhållande till gasfasen. Detta visar på att temperaturgradienter kan ha stor inverkan på korrosionsförlopp under saltlager och att mer forskning behövs avseende detta.

Slutsatsen är att projektmålen har uppfyllts acceptabelt.

5 Publikationslista

Annika Talus

DECREASED FURNACE WALL CORROSION IN FLUIDISED BED BOILERS – THE
INFLUENCE OF FUEL LEAD CONTENT AND SEWAGE SLUDGE ADDITIVE

Thesis for the degree of licentiate of engineering, Chalmers University of Technology,
December 2016

6 Referenser, källor

1. CORROSIVITY OF HOT FLUE GASES IN THE FLUIDIZED BED COMBUSTION OF RECOVERED WASTE WOOD
Sonja Enestam, Ph.D. Thesis, Åbo Akademi, Report 11-04, Finland (2011).
2. CORROSION BEHAVIOUR OF BOILER TUBE MATERIALS DURING COMBUSTION OF FUELS CONTAINING ZN AND PB
Dorota Bankiewicz, Ph.D. Thesis, Åbo Akademi, Report 12-03, Finland (2012).
3. Figure 12. KME 512 Final report (2014).
4. ASSESSMENT OF A LABORATORY METHOD FOR STUDYING HIGH TEMPERATURE CORROSION CAUSED BY ALKALI SALTS
M. Westén-Karlsson, Lic. Thesis, Åbo Akademi, ISBN 978-952-12-2116-3, Finland (2008).
5. HIGH TEMPERATURE CORROSION OF STEAM TUBE MATERIALS EXPOSED TO ZINC SALTS
D. Bankiewicz, P. Yrjas, M. Hupa, Energy&Fuels 23 (7), 3469-3474 (2009).
6. EFFECT OF TEMPERATURE GRADIENT ON COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF SYNTHETIC CHLORINE-CONTAINING BIOMASS BOILER DEPOSITS
D. Lindberg, J. Niemi, M. Engblom, P. Yrjas, T. Laurén, M. Hupa, Fuel Processing Technology 141, 285-298 (2016).

7 Bilaga

Administrativ bilaga.

<i>Svensk titel på projektet</i> Pannkorrosion vid lägre temperaturer – inverkan av bly, zink och klorider	
<i>English project title</i> Boiler corrosion at lower temperatures – influence of lead, zinc and chlorides	
<i>Universitet/högskola/företag</i> Swerea KIMAB AB	<i>Avdelning/institution</i> Korrosion
<i>Adress</i> Isafjordsgatan 28 A, 164 40, Kista	
<i>Namn på projektledare</i> Rikard Norling	
<i>Namn på ev övriga projektdeltagare</i> Annika Stålenheim, Mattias Mattsson, Pamela Henderson m. fl., Vattenfall AB; Annika Talus, Swerea KIMAB; Patrik Yrjas, Dorota Bankiewicz, Na Li, Åbo Akademi; Christoph Gruber, Andritz; Eva-Katrin Lindman, Stockholm Exergi (tidigare Fortum Värme).	
<i>Nyckelord: 5-7 st</i> Returträ, korrosion, svaveladditiv, tungmetaller, klorider	

PANNKORROSION VID LÄGRE TEMPERATURER – INVERKAN AV BLY, ZINK OCH KLORIDER

På senare år har returträ blivit ett intressant bränsle med anledning av ett lågt pris jämfört med annat trädbränsle. Returträ är ofta förorenat av färg, plast och metallföremål vilket ger förhöjda halter av tungmetaller i rökgaser och avlagringar.

Här har forskarna undersökt om bly, zink och deras klorider orsakar allvarliga korrosionsproblem i temperaturintervallet 150-420°C i anläggningar som eldar returträ och om angreppen förvärras genom användning av svavelinnehållande additiv, exempelvis metoden ChlorOut®. Resultaten visar att korrosionen inte ökar signifikant när additivet används.

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