

Minskad pannkorrosion med svavelrecirkulation

Sven Andersson^a, Evalena Blomqvist^b, Linda Bäfver^b,
Frida Claesson^b, Kent Davidsson^b, Jan Froitzheim^c,
Martin Karlsson^a, Jesper Pettersson^c, Britt-Marie Steenari^c

^a Götaverken Miljö AB

^b SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

^c Chalmers Tekniska Högskola, Oorganisk miljö kemi

Minskad pannkorrosion med svavelrecirkulation

Sulphur recirculation for reduced boiler corrosion

Sven Andersson^a, Evalena Blomqvist^b, Linda Bäfver^b,
Frida Claesson^b, Kent Davidsson^b, Jan Froitzheim^c,
Martin Karlsson^a, Jesper Pettersson^c, Britt-Marie Steenari^c

^a Götaverken Miljö AB

^b SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

^c Chalmers Tekniska Högskola, Oorganisk miljö kemi

Projektnummer WR-07

År: 2010

WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Box 857, 501 15 Borås

www.wasterefinery.se

wasterefinery@sp.se

ISSN 1654-4706

Sammanfattning

Syftet med den nya teknologin ”svavelrecirkulation” är att kraftigt reducera korrosionen i pannan och att minska dioxinbildningen, vilket demonstrerades vid fullskaleförsök på Renovas avfallsförbränningsanläggning vid Sävenäs i Göteborg. Detta åstadkoms genom att återföra svavel från rökgasreningen till pannan så att beläggningarnas kloridinnehåll minskar vilket minskar pannkorrosionen och dioxinbildningen.

Processen arbetar i två steg. Först avskiljs svaveldioxiden från rökgasen i rökgasreningen genom att väteperoxid tillsätts. Då bildas svavelsyra som sprutas in i pannan genom tvåfasdysor med omgivande bärgas. På så sätt bildas en recirkulationsloop som höjer halten svavel i systemet. Varje svavelatom i bränslet har därvid passerat pannan flera gånger och inget externt svavel har behövt tillsättas.

Dioxinprovtagningar, impaktormätningar, beläggningssondsmätningar, askprovtagningar och 1000 timmars korrosionssondsmätningar har genomförts med och utan svavelrecirkulation i drift. Svavelrecirkulationssystemet har upprätthållit omkring 800 mg/Nm³ (t.g.) SO₂ i pannan utom under en period med mycket lågt svavelinnehåll i bränslet. Svavelhalten i skorstenen har hela tiden legat på en nivå långt under gällande gränsvärden. Daggpunktmätningar har visat att den doserade svavelsyran inte gav upphov till förhöjda SO₃ halter i pannan, vilka skulle kunna ge upphov till lågtemperaturkorrosion.

Klorhalten sjönk och svavelhalten ökade i både flygaskor och pannaskor med svavelrecirkulation i drift. Klor/svavelförhållandet (Cl/S) sjönk med två tredjedelar i flygaskorna. Samma gällde för pannaskorna utom för ett prov. Vid svavelrecirkulation minskade beläggningstillväxten med en tredjedel och partikelkoncentrationen flygaska med hälften.

Med svavelrecirkulation sjönk korrosionshastigheten för alla undersökta material (16Mo₃, Sanicro 28 samt Inconel 625) jämfört med referensfallet. För 16Mo₃ mer än halverades korrosionshastigheten. Korrosionshastigheten var överlag relativt låg för de höglegerade stålen, även i referensfallet. Vid svavelrecirkulation ändrades karaktären på korrosionsangreppet jämfört med motsvarande exponering i referensfallet. Svavelrecirkulation motverkade uppkomsten av metallklorider i metall/oxid gränsskikt, bildandet av kromat samt reducerande närvaron av zink i korrosionsprodukterna.

Svavelrecirkulation minskade dioxinhalten (I-TEQ) i rökgasen med en fjärdedel. (Halten av PCDF minskade med nästan hälften men PCDD påverkades ej signifikant.) Samtidigt halverades innehållet av klorbensener (PCBz) i rökgasen. En viss minskning av dioxiner (PCDD och PCDF) i flygaskan observerades, vilket tillsammans med den minskade mängden flygaska gör att mängden dioxiner som deponeras minskar.

Nyckelord: Svavel, dioxin, korrosion, avfallsförbränning

Summary

Sulphur recirculation is a new technology for reducing boiler corrosion and dioxin formation, which was demonstrated in full-scale tests performed at the Renova Waste to Energy plant at Sävenäs in Göteborg (Sweden). Sulphur is recirculated from the flue gas cleaning back to the boiler, which reduces the chloride content of the deposits, which in turn reduces boiler corrosion and dioxin formation.

Sulphur dioxide was separated from the flue gas in a wet scrubber by adding hydrogen peroxide, producing sulphuric acid. The sulphuric acid was injected into the furnace using nozzles with atomization air, surrounded by recirculated flue gas for improved mixing. By recirculating the sulphur, the sulphur dioxide concentration was increased in the boiler. Each sulphur atom passed the boiler several times and no external sulphur had to be added.

Dioxin, ash, deposits and particle samplings together with 1000 h corrosion probe measurements were performed for normal operation (reference) and with sulphur recirculation respectively. During spring 2009, reference measurements were made and the recirculation system was installed and tested. During autumn 2009, a long term test with sulphur recirculation was made. An SO₂ concentration of approximately 800 mg/m³ (n, d.g.) was maintained in the boiler by the system except during a period of extremely low sulphur content in the waste. The sulphur dioxide stack concentrations have been far below the emission limit. Sulphuric acid dew point measurements have shown that the sulphuric acid dosage did not lead to elevated SO₃ concentrations, which may otherwise lead to low temperature corrosion.

The chlorine content of both fly ash and boiler ash decreased and the sulphur content increased during the sulphur recirculation tests. The molar chlorine/sulphur ratio (Cl/S) decreased by two thirds in the fly ash as well as in the boiler ash, except for one sample. With sulphur recirculation in operation, the deposit growth was decreased by one third and the particle concentrations was decreased by half.

In the sulphur recirculation exposure, the corrosion rate decreased for all tested materials (16Mo3, Sanicro 28 and Inconel 625) compared to the reference exposure. For the low-alloyed 16Mo3, the corrosion rate was reduced by more than 60%. The corrosion rate was rather low for the high-alloyed steels, even in the reference exposure. The corrosion morphology of the samples exposed in the sulphur recirculation exposure was different compared to the samples exposed in the reference exposure. Sulphur recirculation prevented the formation of transition metal chlorides at the metal/oxide interface, formation of chromate and reduced the presence of zinc in the corrosion products.

When sulfur recirculation was applied to the process, the dioxin concentration (I-TEQ) of the flue gas was reduced by approximately a quarter (PCDFs were reduced by a factor of two but PCDD levels did not change significantly). Meanwhile the chlorobenzenes (PCBz) were reduced by half. A slight reduction of the dioxin levels (PCDD and PCDF) in the fly ash was found, which together with the reduced amounts of fly ash leads to less dioxins being landfilled.

Key words: Sulphur, dioxins, corrosion, waste incineration

Innehållsförteckning

FÖRKORTNINGAR	VI
1 INLEDNING	1
1.1 PROBLEMDISKUSSION	1
1.2 PROBLEMFÖRMULERING OCH MÅL	1
1.3 AVGRÄNSNINGAR	2
2 BAKGRUND	3
2.1 SVAVELRECIRKULATION	3
2.2 SVAVELS PÅVERKAN PÅ ASKOR OCH BELÄGGNINGAR	5
2.3 SVAVELS PÅVERKAN PÅ KORROSION	6
2.4 SVAVELS PÅVERKAN PÅ DIOXINER	7
2.5 SVAVELS PÅVERKAN PÅ ANLÄGGNINGEN	9
3 MATERIAL OCH METODER	10
3.1 FÖRSÖKSANLÄGGNINGEN	10
3.2 PARTIKLAR, BELÄGGNINGAR OCH ASKOR	15
3.3 KORROSION	17
3.4 DIOXINER	19
4 GENOMFÖRANDE	21
4.1 FÖRSÖKSÖVERSIKT	21
4.2 FÖRSÖKSGENOMFÖRANDE	23
5 RESULTATREDOVISNING	24
5.1 SVAVELRECIRKULATION	24
5.2 PARTIKLAR, BELÄGGNINGAR OCH ASKOR	26
5.3 KORROSION	37
5.4 DIOXINER OCH KLORBENSENER	54
6 RESULTATANALYS	55
6.1 SVAVELRECIRKULATIONENS PÅVERKAN PÅ ANLÄGGNINGEN	55
6.2 PARTIKLAR, BELÄGGNINGAR OCH ASKOR	55
6.3 DIOXINER	60
6.4 KORROSIONSHASTIGHET	63
7 SLUTSATSER	66
8 REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	67
9 LITTERATURREFERENSER	68
TACK	71
BILAGOR	72

Förkortningar

Cl/S = (mol/mol) molförhållande klor/svavel

DLPI = (Dekati Low-Pressure Impactor) Partikelstorleksfördelningsmätning

EDX = (Energy Dispersive X-rays) Elementaranalys av grundämnen

ICP-AES = (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) Grundämnesanalys

ICP-OES = (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) Grundämnesanalys

I-TEQ = (International Toxic EQUIvalents) Sammanlagd viktad toxicitet för dioxiner

PCDD = Polyklorerade dibenzo-p-dioxiner

PCDF = Polyklorerade dibenzofuraner. Med dioxiner avses vanligen PCDD+PCDF

PCBz = Polyklorerade bensener

SEM = (Scanning Electron Microscopy) Svepelektronmikroskopi

TEF = (Toxic Equivalent Factor) Viktningsfaktor för dioxintoxicitet

XRD = (X-Ray Diffraction) Röntgendiffraktion av kristallina faser

1 Inledning

1.1 Problemdiskussion

Avfallseldade pannor har låg elverkningsgrad i jämförelse med biobränsle-eldade kraftpannor och kolkraftverk. Detta beror i första hand på den svåra korrosiva miljö som uppstår vid avfallseldning. Den nya teknologin ”svavelrecirkulation” reducerar korrosionen kraftigt i pannan, vilket medför att nya pannor kan designas för högre ångdata. Höga ångdata medför högre elverkningsgrad. Idag är utbyte av sönderkorroderade överhettare en stor kostnad för avfallseldade kraftverk. Med installation av svavelrecirkulation i befintliga pannor beräknas livslängden på överhettare öka markant med minskade underhålls- och stilleståndkostnader som följd.

1.2 Problemformulering och mål

Målet med projektet är att utveckla och demonstrera en helt unik teknologi för att recirkulera svavel från ett vått rökgasreningssteg tillbaka till avfallspannan, med syfte att höja SO₂-koncentrationen i rökgasen från normalt ca 200 upp till ca 800 mg SO₂/Nm³. Detta görs för att reducera dioxinets återbildande samt minska korrosionshastigheten i pannans överhettare.

Det är välkänt att pannkorrosion minskar vid svaveldosering. Med hjälp av svavelrecirkulation uppnås denna effekt utan att nytt externt svavel tillförs, och utan att mängden restprodukt från rökgasreningen ökar. Pilotförsök med svavelrecirkulation i en 0,5 MW avfallspanna hos KIT (Karlsruhe Institute of Technology) visade dessutom en minskning av dioxinbildningen med en faktor 10 [1].

Projektet förväntas ge två huvudsakliga resultat:

- Att korrosionshastigheten i pannans överhettare halveras vid svavelrecirkulation.
- Att dioxinhalten i rökgasen reduceras kraftigt

Några mer långsiktiga mål med projektet om ovan nämnda resultat uppnås är:

- Lägre korrosionshastighet kan sänka underhållskostnaderna alternativt tillåta högre ångdata i kraftvärmepannor och därmed ge höjt elutbyte alternativt sänka underhållskostnader.
- Genom recirkulation av bränslets naturliga svavelinnehåll behövs ingen extern tillförsel av svavel, som annars hade ökat mängden restprodukter från rökgasreningen.
- Processen har potential att producera ett överskott av svavel, vilket kan doseras i externa pannor med torr rening för att minska korrosionen i dessa.
- Kravet på dioxinavskiljningsutrustningen i rökgasreningen minskar.
- Minskning av dioxinutsläpp vid uppstart och driftstörningar p.g.a. sulfaterade och därmed inaktiverade beläggningsytor.
- Minskad dioxinhalt i askor och restprodukter: dioxin tas ut ur kretsloppet.

1.3 Avgränsningar

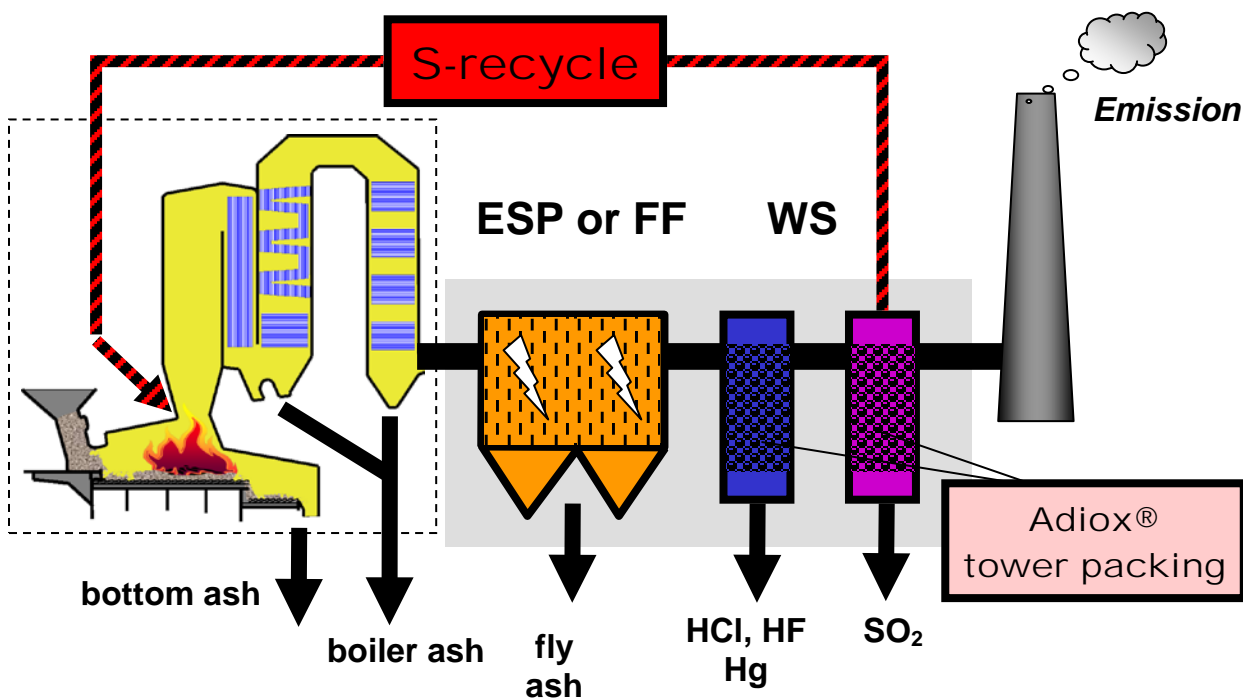
Resultaten i föreliggande projekt är begränsade till rosterpannor med våt rening. Även om bränslet har varit avfall i alla försök, så är det sannolikt att resultaten är tillämpliga även på de flesta fasta bibränslen. Korrosionsmätningarna i detta projekt utfördes endast vid normala driftförhållanden; d.v.s. materialtemperaturen 450 °C. Tester vid högre ångdata (materialtemperatur 525 °C) samt kompletterande experiment i laboratorieskala utfördes i det parallella projektet ”SulphurR” finansierat av ProEnviro.

2 Bakgrund

I avfallseldade pannor, som karakteriseras av ett bränsle med högt klorinnehåll, bildas beläggningar med ett högt innehåll av alkaliklorider, vilket beskrivs i avsnitt 2.2. Dessa alkaliklorider leder till ökad högtemperaturkorrosion (avsnitt 2.3) och dioxinbildning (avsnitt 2.4) jämfört med bränslen som har lågt klorinnehåll. En förhöjd svavelhalt i rökgasen har visat sig minska klorelets skadliga inverkan. Många studier behandlar dosering av svavel i olika former. Gemensamt för dessa metoder är emellertid att stora mängder av en svavelförening tillsätts och att mängden restprodukt från rökgasreningen ökar kraftigt.

2.1 Svavelrecirkulation

Till skillnad från svaveldosering bygger svavelrecirkulation på att inget, eller mycket små mängder, externt svavel tillförs. Mängden restprodukt från anläggningen är därmed oförändrad. Grundprincipen är att svavlet i bränslet återförs, recirkuleras, från rökgasreningen till eldstaden enligt Figur 1. På så sätt höjs halten svavel i eldstaden och pannan medan klorhalten är konstant, vilket resulterar i ett lägre klor/svavelförhållande, och därmed minskar korrosionshastigheten och dioxinbildning.



Figur 1. Vid svavelrecirkulation avskiljs svavel selektivt i ett vått rökgasreningssystem och återförs till eldstaden så att halten svavel i förbränningsrummet höjs. (Från [1])

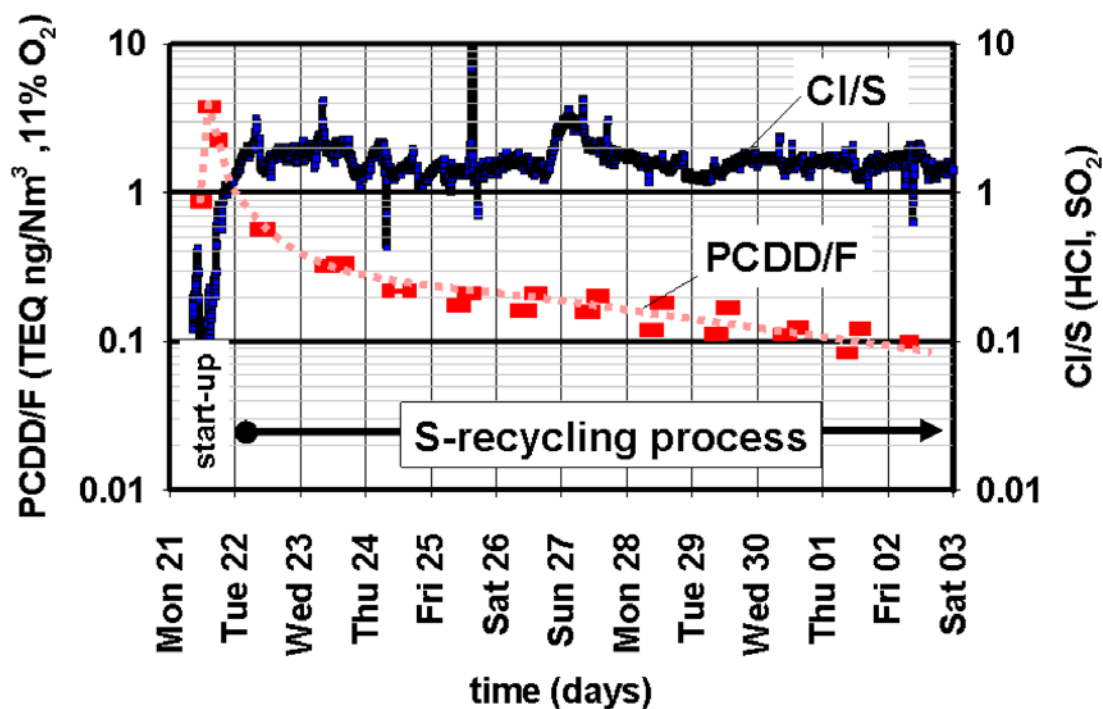
Figure 1. In the sulphur recirculation process, sulphur is selectively removed from the flue gas in a wet scrubber and injected in the furnace. (From [1])

Processen svavelrecirkulation är patenterad av KIT (Karlsruhe Institute of Technology, tidigare Forschungszentrum Karlsruhe). Processen skyddas av två patent med patentnummer DE10338752 och WO2005021136. Götaverken Miljö AB har tecknat ett avtal med KIT om en exklusiv nyttjanderätt av processen svavelrecirkulation i hela världen.

Försök med svavelrecirkulation har genomförts vid en 0,5 MW pilotanläggning i Karlsruhe, kallad TAMARA [2]. Anläggningen är en rosteldad avfallsförbränningsanläggning med våt rökgasrening, som består av en HCl-skrubber och en SO₂-skrubber där NaOH (natriumhydroxid) tillsätts. Avdragsvattnet från SO₂-skrubbern innehåller en blandning av Na₂SO₄ (natriumsulfat) och Na₂SO₃ (natriumsulfit). Avdragsvattnet från båda skrubbrarna förs till en SO₂-stripper, där SO₂ i gasform drivs av enligt reaktionen:



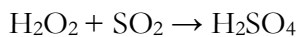
SO₂-gasen injicerades i eldstaden. Figur 2 visar att dioxinhalten under en tiodagarsperiod efter uppstart sjönk från runt 1 ng I-TEQ/Nm³ till koncentrationer nära de 0,1 ng I-TEQ/Nm³, som är EU:s emissionsgränsvärde för avfallsförbränning.



Figur 2. Dioxinhalten och Cl/S-förhållandet i rökgasen som funktion av tiden efter uppstart vid pilotförsök på TAMARA med svavelrecirkulation enligt SO₂-strippermetoden. (Från [1])

Figure 2. The dioxin concentration and molar Cl/S-ratio in the flue gas at pilot tests with SO₂-stripper sulphur recirculation at TAMARA as a function of time after start-up. (From [1])

Ett alternativ till SO₂-strippermetoden är väteperoxidmetoden. Processen arbetar i två steg. Först avskiljs svaveldioxiden från rökgasen i rökgasreningen genom att väteperoxid tillsätts till tvättvätskan i skrubberns avsvavlingssteg. Väteperoxid och svaveldioxid reagerar mycket snabbt och bildar svavelsyra



Den bildade svavelsyran sprutas in i pannan genom tvåfasdysor med omgivande bärgas och sönderfaller till SO₂.



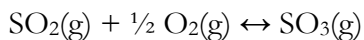
SO₂ kan återigen avskiljas i skrubbern och återföras till pannan så att en recirkulationsloop som höjer halten svavel i systemet bildas.

2.2 Svavels påverkan på askor och beläggningar

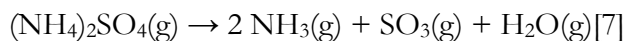
Beläggningens bildning vid avfallseldning är mer problematisk än för de flesta bränslen. Det beror till stor del på att avfall har ett högt klorinnehåll och en stor askfraktion. Nästan inget klor fastnar i bottenaskan utan klor frigörs när bränslet omvandlas och reagerar då gärna med alkali (Na och K) och bildar alkaliklorider.[3][4] De intar gasfas vid eldstadstemperaturer men kondenserar ut till fina partiklar (< 1 μm) när rökgastemperaturen sjunker. Partiklar och alkaliklorider i gasfas kan sedan fastna på kylda ytor såsom vatten- eller ångbärande tuber. Den så bildade beläggningen kan p.g.a. bränslets stora askinnehåll vara riklig, och orsaka problem såsom ökat fläktarbete för rökgasfläkt, minskad värmeöverföring och korrosion. Korrosionen är främst knuten till beläggningens innehåll av klor och alkali, och kan på sikt kräva att tuber eller hela tubpaket byts ut. Om det, utöver klor, finns svavel i bränslet så kommer det att konkurrera med klor om alkali och bilda alkalisulfat; d.v.s. sulfatera alkalikloriden. Detta är önskvärt eftersom alkalisulfaten är mindre korrosiv och troligen befinner sig i fast form vid de aktuella temperaturerna, varför den har mindre benägenhet att bilda beläggningar. Avfallsbränslen innehåller ofta stora mängder svavel men sällan så mycket att det kan tränga undan klor i tillräcklig omfattning. Till det behövs ett visst överskott av svavel i förhållande till klor. Vid samförbränning av bark och torv har det visat sig att beläggningstillväxten ökar då klor/svavelförhållandet Cl/S > 0,15 i ingående aska.[5] Även i förhållande till alkali har påvisats att ett överskott av svavel i bränslemixen krävs för att hålla nere klorhalten i beläggningarna.[6] För att åstadkomma tillräckligt med sulfatering måste alltså svavel oftast tillsättas i någon form. En nackdel är att svavel hellre reagerar med kalcium än med alkali, och att det ofta finns mycket kalcium i olika bränslen.

Sammanfattningsvis är det alltså så att efter förbränningen återfinns en del av svavlet i flygaskan eller i gasfas där det till största delen är i form av SO₂. I flygaskan bildar svavlet i första hand kalciumsulfat men kan också bilda alkalisulfat.

En mekanism för sulfatering av alkali sker genom att gasfas alkaliklorid kommer i kontakt med SO₃, som i ett första steg bildas av SO₂:



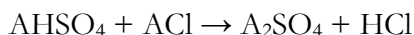
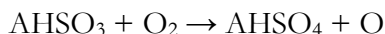
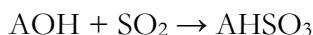
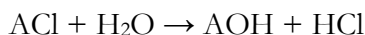
Vid förbränningen bildar det mesta av svavlet i bränslet SO₂. Ett annat sätt att bilda SO₃ är genom termiskt sönderfall av sulfater:



SO₃, kan sedan direkt reagera med alkaliklorid, utan att behöva bildas av SO₂, enligt:



En annan mekanism är föreslagen,[10] som innebär att SO₂ reagerar med ACl enligt:



2.3 Svavels påverkan på korrosion

Det är välkänt att avfallseldade anläggningar drabbas av värre korrosionsproblem än koleldade pannor. Den högre korrosionshastigheten beror på skillnader i förbränningsmiljön. Ny forskning inom centrum för högtemperaturkorrosion HTC indikerar att den snabba överhettarkorrosionen vid avfallseldning sammanhänger med att förbränningsmiljön innehåller mindre svavel, mer vattenånga och mer alkaliföreningar än vid koleldning. Laboratorieundersökningar som tidigare utförts av HTC visar bland annat följande:

- Relativt låga halter av SO₂ (100 ppm) bromsar oxidationen av flera FeCr stål vid temperaturer upp till 600 °C. [11]
- Vattenånga och syrgas reagerar med kromoxid och bildar en förening som förångas så att metallytan utarmas på krom. Eftersom krom är nödvändigt för att bilda ett skyddande oxidskikt hämmas detta skydd och metallen drabbas av snabb korrosion.

Den goda beständighet mot högtemperaturkorrosion som kännetecknar högtemperaturmaterial beror på att de bildar täckande oxider som hämmar vidare oxidation och korrosion. I pannsammanhang används ofta rostfria stål som skyddas av krom(III) oxid (Cr₂O₃). Vid biomasseldning försvåras bildningen av skyddande oxider på grund av höga halter av exempelvis alkalimetaller, klor och vattenånga. HTC har studerat orsakerna till vattenångans korrosivitet och har visat genom laborieförsök att krom förångas i form av CrO₂(OH)₂ från rostfria stål vid 600 °C vid närvaro av vattenånga och syre. Detta är första gången som förångning av krom från rostfritt stål påvisats vid denna förhållandevis låga temperatur [12]. Processen leder till att den skyddande oxiden utarmas på krom vilket

kan försämra dess skyddande egenskaper. Vi bedömer att förångningen av krom från ytan genom denna process kan ha stor betydelse för kromståls oxidation i förbränningsmiljöer.

Inverkan av alkalimetaller respektive klor på korrosionen i en verklig panna kan vara svår att särskilja eftersom det mesta klorret föreligger som alkaliklorid i rökgasen. Traditionellt har den höga korrosiviteten som kännetecknar alkalikloridhaltiga miljöer hänförs till klorrets inverkan. Det är känt att klorider tenderar att ansamlas i gränsskiktet mellan oxid och metall vilket resulterar i ett snabbt korrosionsförlopp. I litteraturen diskuteras alkalikloridinducerad korrosion av rostfria stål ofta utifrån så kallad ”aktiv oxidation” [12] Det är emellertid svårt att förklara gjorda observationer med hjälp av denna mekanism.

I laboratorieförsök har HTC gjort observationer som pekar på andra tänkbara mekanismer för alkalikloriders inverkan på korrosionen av rostfria stål. HTC har till exempel påvisat att krom från den skyddande oxiden reagerar med alkaliklorid under bildning av alkalikromat [14][15]. Eftersom alkalikromat inte bildar något skyddande skikt på metallen tenderar förlusten av krom från den skyddande oxiden att resultera i en kraftigt accelererad korrosion. Det är värt att påpeka att alkalisulfater inte reagerar på motsvarande sätt. Detta kan vara en del av förklaringen till att SO_x-haltiga miljöer tenderar att vara mindre korrosiva.

2.4 Svavels påverkan på dioxiner

Polyklorerade dibenzo-p-dioxiner (PCDD) och Polyklorerade dibenzofuraner (PCDF), är två grupper av polycykliska organiska ämnen som är relativt lika varandra och de omnämns därför vanligtvis under det gemensamma samlingsnamnet dioxiner. Båda ämnena består av två cykliska kolringar som är sammanbundna med syre. På de två kolringarna finns det möjlighet till substituering av klor på åtta platser. Detta ger upphov till att dioxiner finns i alla kloreringsgrader från mono till okta och att det totalt kan bildas 75 PCDD respektive 135 olika PCDF molekyler. Det som skiljer de två grupperna åt är att bindningen mellan de två cykliska kolringarna i PCDD innehåller två syreatomer medan det endast är en syreatom i PCDF. Denna lilla skillnad har dock visat sig ha en avgörande betydelse för hur dessa ämnen bildas. PCDF har en aromatisk stabilitet i sin struktur och dess beteende i en förbränningsprocess är därför mer lika andra polyaromatiska kolväten (PAH). PCDD-molekylen är däremot inte aromatiskt stabil vilket också kan vara en av orsakerna till att det alltid finns betydligt lägre PCDD halter än PCDF halter i rökgasen [16].

Antalet och placeringen av kloratomerna styr molekylens storlek och form, två egenskaper som påverkar hur toxiska och persistenta dioxinerna är. Dioxiner med klor i positionerna 2,3,7,8 är de mest toxiska av dem alla. Av alla dioxinkongener så klassas 17 stycken som toxiska *p.g.a.* att de har klor i alla de ovan specificerade positionerna. Toxiciteten varierar mellan dessa 17 och värderas/viktas med ett uppskattat TEF (Toxic Equivalent Factor) värde. Den mest toxiska kongenen, 2,3,7,8- TCDD, har ett TEF-värde satt till 1. De andra 16 kongenernas TEF värde varierar därefter ner till 0,001 beroende på deras uppskattade toxicitet. Den totala toxiciteten beräknas därefter genom att alla TEF värden multipliceras med den uppmätta halten av den specifika kongenen. Summa av alla 17 kongeners toxicitet adderas därefter och presenteras som provets totala toxicitet (TEQ Toxiska Ekvivalenter). I denna rapport har den samlade toxiciteten av uppmätta dioxiner rapporterats enligt den internationella modellen dvs. I-TEQ.

Man vet inte idag hur PCDD och PCDF bildas i en förbränningsprocess men två olika teoretiska bildningsvägar diskuteras oftast, nämligen via *de novo*-syntes och/eller *precursor* kondensationsreaktioner. *De novo*-syntes, åsyftar nybildning av aromatiska strukturer i gasfasen från kol bundet i aska. PCDD hänvisas ofta till att de bildas genom kondensationsreaktioner av andra mindre aromatiska föreningar (såsom klorfenoler och klorbensener), medan PCDF även anses bildas genom *de novo*-syntesen från kolstrukturer bundna i askor. För att *de novo*-syntesen ska vara aktiv krävs det närvaro av metallklorider. Dessa möjliggör samtidig klorering/oxidation och frigörelse av kolstrukturer som annars är bundna i askpartiklarna. [17][18][19][20][21][22][23][24][25][26]

Svavels reducerande effekt på halten dioxiner i rökgaserna har visat i många olika studier [1][2][27][28][29][30][31]. Svavlets effekt har studerats både i lab-skala och i full-skala, vid direkt injektion av SO₂ och vid samförbränning av svavelhaltigt bränsle (exempelvis kol). Alla studier visar samma tydliga resultat, dvs. svavel i lämplig dos har en reducerande effekt på total halten av dioxin i rökgasen. Ett antal olika scenarios/teorier diskuteras oftast i samband med svavels reducerande effekt på halten dioxin i rökgasen.

- A. SO₂ i rökgasen förskjuter jämvikten så att den reaktiva formen av klor, Cl₂, omvandlas till den inaktiva formen HCl [32][33].
- B. Metallklorider, speciellt CuCl₂, omvandlas till inaktiva metallsvavelföreningar vilket hämmar kloreringen och oxidationen av kol genom *de novo*-syntesen [34][35].

Experiment i full-skala har också visat på en fördröjning av effekten på flera timmar [2]. Ett samband som indikerar att de beläggningar som bildas, innehållande metallklorider, under förbränningsprocessen har stor betydelse för bildningen av dioxiner och att det tar ett tag innan dessa har inaktiverats av svavel.

I en nyligen publicerad avhandling studerades bl.a. effekten av svavel på dioxiner. Försöken gjordes under kontrollerbara former i 5 kW fluidiserande bäddreaktor [36]. Försök utfördes med olika svavelhalter (SO₂:HCl-kvot från 0 till 1,6¹), olika förbränningsförhållanden samt att rökgasprover togs efter olika uppehållstider. Upp till 60% reduktion av halten dioxin i rökgasen noterades vid de högsta SO₂-halterna. Vidare så noterades att PCDF var den grupp som påverkades klart mest medan inga tydliga trender påvisades gällande för PCDD. En dominans av lägre klorerade PCDF molekyler noterades också vid de högsta SO₂-halterna. En möjlig förklaring till skillnaderna mellan PCDD och PCDF är att svavel påverkar genom att deaktivera metallkloriderna i askan (dvs. scenario B ovan). Den deaktiverade askan ger upphov till en lägre *de novo*-syntesaktivitet samt till att askans kloreringsegenskaper reduceras. Bildningsvägen genom kondensation sker oberoende av metall kloridernas medverkan vilket resulterar i en relativt oförändrad PCDD halt samt även också i bildning av de lägre klorerade PCDF-molekylerna [36][37][38].

Det har också ofta diskuterats i litteraturen om den minskade halten dioxiner i rökgasen vid höga svavelhalter är en effekt av att det i stället bildas polyklorerade dibensothiphener PCDT (svavelanaloger till PCDF). Halten av PCDD, PCDF, PCDT och polyklorerade bensener i rökgaserna har analyserats.[38] Man kunde då påvisa att den noterade ökningen av PCDT var obetydligt i jämförelse med den uppmätta 60% reduktionen för både PCDF och polyklorerade bensener. Dessa data visar tydligt att den minskade halt av dioxiner som

¹ Motsvarande en högsta halt av 570 ppm SO₂

noteras vid höga svavelhalter är en effekt av minskade bildningsmängder och inte en omtransformering till dibensothiphener.

2.5 Svavels påverkan på anläggningen

I förbränningsgaser med syreöverskott förekommer svavel i huvudsak som SO_2 . En mindre andel förekommer dock som SO_3 . När rökgasen kyls kan SO_3 falla ut som svavelsyradroppar om daggpunkten underskrids. Om svavelsyradroppar faller ut på metalliska material kan detta leda till så kallad lågtemperaturkorrosion. Normalt är därför gasberörda metalliska material $140\text{ }^\circ\text{C}$ eller varmare i avfallsförbränningsanläggningar.

För att konceptet med svavelrecirkulation skall fungera krävs att avskiljningen av HCl och SO_2 är selektiv och görs i separata steg för att möjliggöra att endast svavlet återförs. En våt rökgasrening med en sur och en alkalisk skrubber uppfyller detta krav. Dessutom måste SO_2 -avskiljningen vara dimensionerad för de höga SO_2 -halter som krävs för att ge positiv effekt på korrosion och dioxinbildning. Vidare måste andelen svavel som återförs från rökgasreningen vara tillräckligt hög för att kunna upprätthålla en hög halt SO_2 i pannan. Om svavel i huvudsak återförs som SO_3 , så leder detta till att recirkulationseffektiviteten blir låg eftersom SO_3 i huvudsak avskiljs tillsammans med HCl i det sura skrubbersteget.

Vid våt rökgasrening med gips som restprodukt skulle det vara möjligt att åstadkomma en svavelrecirkulation genom att blanda in gipsen i bränslet. Effektiviteten hos ett sådant förfarande skulle emellertid vara låg eftersom en stor andel av svavlet då hamnar i bottenaskan. Dessutom skulle den ökade mängden kalcium i bränslet sannolikt leda till en högre mängd kalcium i rökgasen, som skulle reagera med det frigjorda svavlet och bilda gips.

Vid torr och semivåt rökgasrening med kalk avskiljs båda komponenterna i samma steg. Den resulterande restprodukten består i huvudsak av kalciumklorid, kalciumsulfat/sulfit och oreagerad kalciumhydroxid. Om denna restprodukt recirkuleras, så återförs även kloreten, vilket inte är önskvärt.

3 Material och metoder

Projektets övergripande idé är att jämföra den normala driften i pannan med driften under svavelrecirkulation. Följaktligen gjordes, under normal drift, mätningar som tjänar som referens och förkortas Ref. Innan slutgiltigt val av nivån för svavelrecirkulationen valdes, så genomfördes tre mätningar vid olika recirkulationsnivåer och dessa kallas optimeringar och förkortas Opt 1-3. Slutligen genomfördes drift med en vald konstant recirkulationsnivå; kallad recirkulation och förkortad Rec eller Recirk.

3.1 Försöksanläggningen

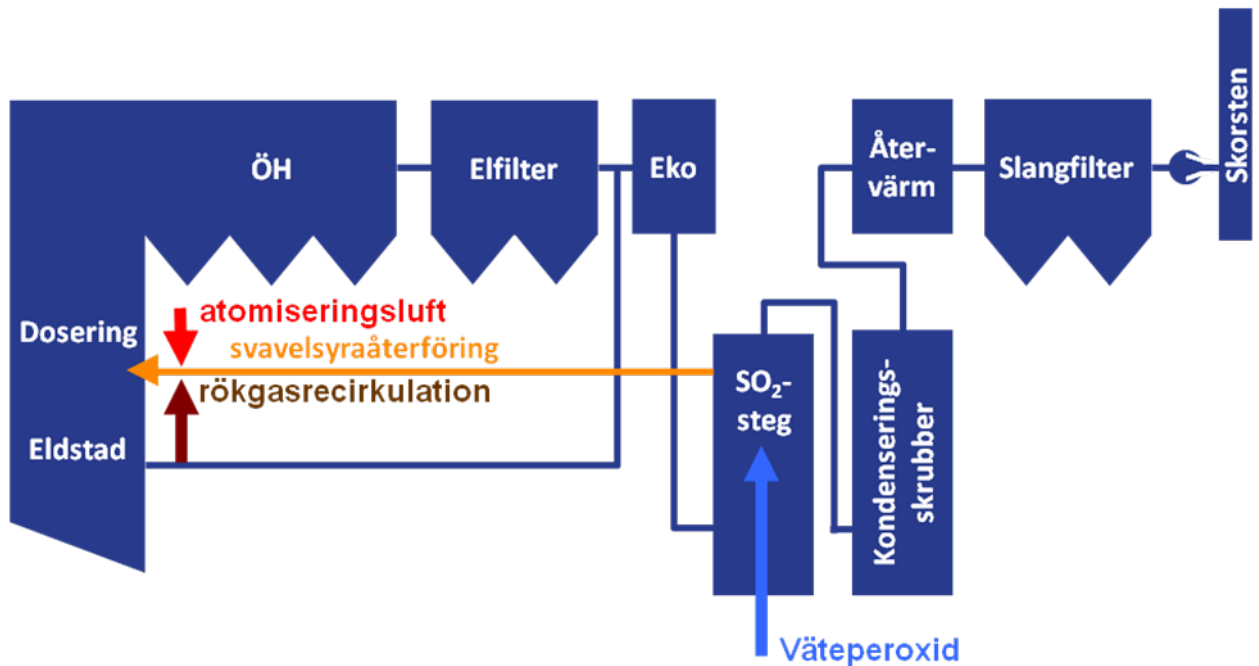
Processen svavelrecirkulation har testats i fullskala vid en av Renovas avfallsförbränningslinjer. Väteperoxidmetoden valdes eftersom den krävde ett minimum av ändringar i den befintliga anläggningen. Avsvavlingskemikalien lut byttes ut mot väteperoxid och den bildade svavelsyran injicerades i eldstaden så att halten svavel i pannan höjdes.

3.1.1 Värdeanläggningen

Försöken genomfördes vid Panna 5 (P5) vid Renova, Sävenäs. P5 är en rosterpanna byggd 1994 av von Roll och Generator. Kapaciteten är 22 ton/h hushållsavfall och verksamhetsavfall. I eldstaden upprätthålls temperaturen 850°C under minst 2 sekunder. Efter det första s.k. tomdraget är rökgastemperaturen runt 550 till 650 °C beroende på hur försmutsade värmeöverföringsytorna är. Därefter kyls gasen i överhettarna och till sist i ekonomisern. Efter pannan avskiljs merparten av partiklarna i gasen i ett tvåfälts elfilter som arbetar runt 240 °C. Halten stoft sjunker då från ca 1-5 g/Nm³ till runt 30 mg/Nm³. Under sommarstoppet byggdes elfiltret om och stofthalten efter elfiltret är nu något lägre än tidigare. Ytterligare en ekonomiser där fjärrvärme produceras är kopplad efter elfiltret. Gasen renas därefter i en våt rökgasreningsanläggning levererad av Götaverken Miljö AB. Först kyls rökgasen i en quench innan gasen leds in i en tvåstegsskrubber försedd med Adioxfyllkroppar för dioxinavskiljning. I det första (undre) HCl-steget är pH under 1. I det övre SO₂-steget doseras normalt lut för att upprätthålla neutralt pH och därmed avskilja SO₂. Den renade gasen kyls i en efterföljande kondenseringskrubber till under 40 °C. Fjärrvärme produceras genom att temperaturen på kondenseringsvärmnet höjs i en värmepump. Sista steget i rökgasreningen är en återvärmare och ett slangfilter med koldosering för dioxinavskiljning.

3.1.2 Systemet för svavelrecirkulation

Istället för lut (NaOH) doseras väteperoxid (H₂O₂) i våtskrubbers andra steg för att avskilja SO₂ efter våtskrubbers första HCl steg. Därigenom bildas svavelsyra, H₂SO₄. Tekniken att avskilja SO₂ med väteperoxid är känd av Götaverken Miljö AB (GMAB). GMAB har tidigare levererat skrubber med SO₂-avskiljning med väteperoxid till SAKAB, där skrubbern är en del av GMAB:s MercOx-system för kvicksilveravskiljning. Svavelsyran återrecirkuleras och injiceras i eldstaden. Svavelsyran bildar därigenom återigen SO₂.



Figur 3. Installationen på Renova består av system för väteperoxid dosering (blått) och system för pumpning och insprutning av svavelsyra (gult) med hjälp av atomiseringsluft (rött) och rökgasrecirkulation (brunt).

Figure 3. The installation at Renova consists of a hydrogen peroxide dosage system (blue) and a system for sulphuric acid recirculation system (yellow) using atomization air (red) and flue gas recirculation (brown).

Installationen på Renova visas i Figur 3 och består av följande delar:

- System för dosering av väteperoxid till SO₂-skrubbersteget bestående av en 25 m³ väteperoxidtank med invallning och dubbla redundanta doseringspumpar med individuella flödesmätare.
- System för analys och pumpning av svavelsyran bestående av en analysator för väteperoxid i vattenfas (Prominent) och en centrifugalspump. Denna del var placerad i direkt anslutning till skrubberna.
- Svavelsyran injicerades i eldstaden 11 meter över rostern genom 6 dyslansar vid en temperatur av 950-1000°C. Dyslansarna (Figur 4) bestod av tvåfasdysor (luft/svavelsyra) instuckna i rökgasdysor där recirkulerad rökgas omgav den atomiserade svavelsyran. Rökgasdysorna var instuckna 300 mm in i eldstaden för att minimera risken för att svavelsyra träffar väggarna. Den recirkulerade rökgasen ökar även fördelningen av svavelsyran över pannans tvärsnitt.



Figur 4. Fotografi av insprutningslansarna.

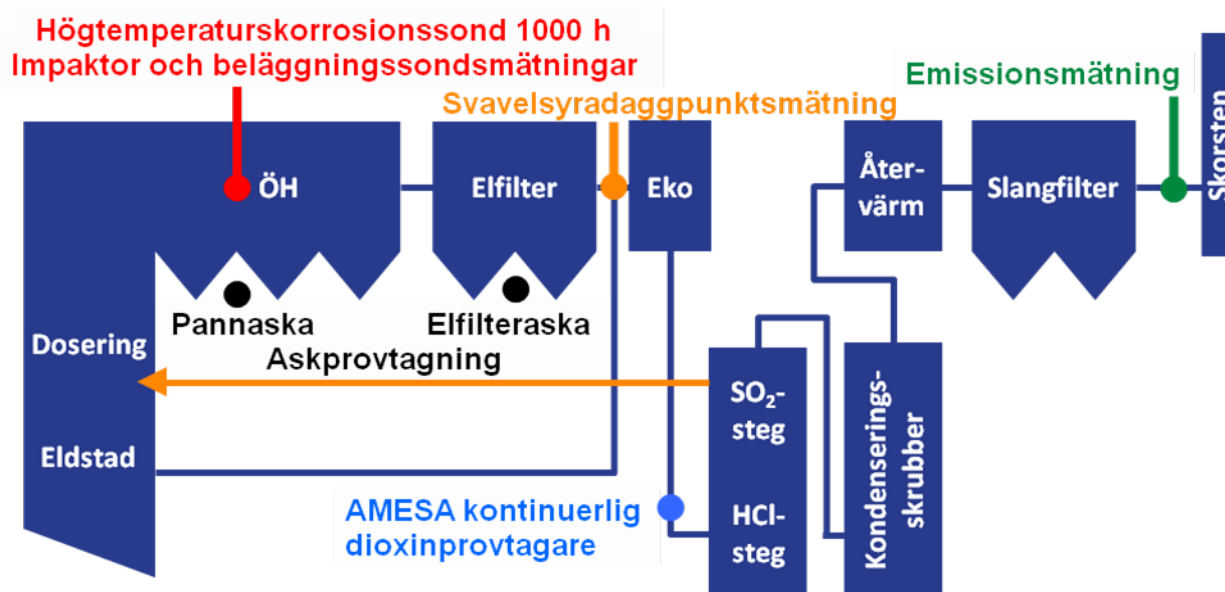
Figure 4. Photograph of the injection lances.

Svavelsyradoseringen till eldstaden styrdes med en börvärdesregulator för SO_2 -koncentrationen i rökgasen efter pannan. Därmed kunde en förinställd SO_2 -koncentration upprätthållas. Doseringen lades automatiskt i standby när pannan ”trippade”, dvs. var utanför normal drift eller om den våta reningen lades i standby. Dessutom begränsades doseringen om nivån i skrubbern sjönk under ett förinställt värde eller om temperaturen i pannan var under 850°C . För att säkerställa en väl fungerande insprutning, så lades även doseringen i standby om atomiseringstryckluftens eller rökgasrecirkulationens tryck var för lågt.

Väteperoxiden doserades baserat på SO_2 -koncentrationen i rökgasen efter pannan samt väteperoxidhalten i skrubbern. Som en extra säkerhet gjordes en engångsdosering automatiskt om SO_2 -halten i skorstenen skulle överskrida emissionsgränsvärdet.

Vid normal drift med lut leds avdragsvattnet från skrubbern till en gipsfällningsanläggning. Under försöksperioden med svavelrecirkulationsprocessen späddes och neutraliserades överskottet av den bildade svavelsyran med lut innan den leddes till gipsprocessen. Därmed kunde gipsfällningsanläggningen köras på samma sätt som tidigare utan några omställningar.

Ett omfattande mätprogram genomfördes och provtagningspunkterna visas i Figur 5.



Figur 5. Provtagningsöversikt: Korrosions-, beläggningssonds- och impaktormätningarna gjordes omedelbart uppströms den första överhettaren. Askprovtagningar gjordes på pannaska och elfilteraska (flygaska). Svavelsyradaggpunkten gjordes före ekonomisern. Dioxinprovtagningarna gjordes före skrubberquenchen. Emissionsmätningar gjordes före skorstenen.

Figure 5. Overview of sampling and measurement positions: Corrosion, deposits and impactor measurements were made immediately upstream of the first superheater. ESP ash (fly ash) and boiler ash were sampled. Acid dew point measurements were made upstream of the economiser. Dioxin sampling was made upstream of the scrubber quench. Emission measurements were made before the stack.

3.1.3 Mätning av svavelsyradaggpunkten

Svavelsyradaggpunkten uppmättes med en "Lancom 200 Acid Dewpoint Monitor" (Figur 6) från LAND Instruments International, som hyrdes av Palgo AB (Arlöv). Mätprincipen bygger på att detektera ledningsförmågan hos svavelsyradroppar som faller ut på ett termostaterat kvartsglas med två platinaelektroder. Kvartsglas, som kyls med tryckluft, är placerat på en sond som förs in ca en meter i rökgaskanalen. Temperaturen mäts på kvartsytan och ställs in genom att variera tryckluftflödet. Platinaelektrodena är spänningssatta och när kvartsytan har en temperatur som understiger daggpunkten, så faller svavelsyradroppar ut vilket resulterar i att en ström i storleksordningen μA detekteras. Enligt tillverkaren är detektionsgränsen 1 ppm H_2SO_4 vilket motsvarar en svavelsyradaggpunkt av 110-120 °C beroende på gasens fukthalt. Vid lägre koncentrationer tar det enligt tillverkaren mycket lång tid för vätskedropparna att falla ut på instrumentet.

Daggpunktsmätningarna gjordes efter elfilter men före ekonomiser, eftersom temperaturen på gasberörda metalliska material är lägst i ekonomisern. Risken för svavelsyrautfällningar är därför störst där.



Figur 6. Svavelsyradaggunkten uppmättes mellan elfilter och ekonomiser med en Lancom 200 Acid Dewpoint Monitor.

Figure 6. The Lancom 200 Acid Dewpoint Monitor for measurements of the sulphuric acid dewpoint downstream of the electrostatic precipitator, before the economiser.

3.2 Partiklar, beläggningar och askor

3.2.1 Impaktormätningar

Impaktormätningar gjordes uppströms första överhettaren vid en gastemperatur på ca 600 °C. För att mäta partiklar i rökgasen användes en lågtrycksimpaktor från Dekati (Dekati Low Pressure Impactor, DLPI). Det låga trycket i DLPI:n ger en högre rökgashastighet än i en vanlig kaskadimpaktor, vilket resulterar i att mindre partiklar kan avskiljas. DLPI:n har 13 steg som fördelar partiklarna i storleksintervallet 0,03-10 µm. Varje impaktionssteg är klätt med ett invägt polykarbonatsubstrat som är infettat för att undvika att partiklar förloras. Rökgasen extraherades och späddes åtta gånger med en Q/D-sond (Quench/Dilution)[39]. Åtta mätningar (5-15 minuter) genomfördes (fyra Ref och fyra Recirk) och totalt fyra polykarbonatset (två Ref och två Recirk) utvärderades med kemisk analys där impaktorstegen summerades i två grupper: fina partiklar d.v.s. partiklar med en diameter < 1 µm (steg 1-7) och grova partiklar d.v.s. partiklar med en diameter > 1µm (steg 8-13). Partikelprover lakades med vatten (vid 80 °C i 24 h) och lakvätskan analyserades med avseende på klorid och sulfat med jonkromatografi med konduktivitetsdetektor. Lakvätskan dunstades sedan in och den kvarvarande resten lakades med en blandning av koncentrerad salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra (vid 80 °C i 4 h). Syrablandningen analyserades sedan med avseende på övriga grundämnen med ICP-OES (induktivt kopplad plasma-optisk emissionsspektroskopi).

3.2.2 Beläggningssonder

Beläggningar samlades på stålringar som satt på en luftkyld sond, som också användes vid korrosionsförsöken (Figur 7). Stålringarna var av materialet Sandvik Sanicro 28, som är ett höglegerat stål som i denna applikation syftar till att minimera korrosionen, vars effekter vi inte vill observera. Stålringens yttemperatur var 450 °C. Sonden placerades uppströms första överhettaren vid en ungefärlig gastemperatur på 600 °C. Den fick sitta i rökgaserna i 2 h. Undantagsvis utsträcktes tiden till över 3 h och därutöver gjordes ett par korta försök som avbröts så snart yttemperaturen hade nått börvärdet.

Efter exponeringen i rökgasen togs sönerna ut och ringen placerades torrt. Därefter vägdes ringen och beläggningen analyserades med avseende på grundämnen på samma sätt som partikelprover.

3.2.3 Askprovtagning

Elfiltret på Renova panna 5 är ett tvåfälts elfilter med två parallella sektioner. Provtagning av elfilteraska gjordes mellan två spjäll direkt efter att askan faller ner från transportören. Omedelbart efter det andra spjället blandas elfilteraskan med pannaska. Aska provtogs endast från höger sida i rökgasriktningen, dvs. samma sida som korrosionssönerna sitter på.

Pannaska provtogs från en lucka i transportören omedelbart efter att askan fallit ner från första och andra tratten. Transportören stoppades och kördes fram ett flertal gånger för att få ett representativt prov.

3.2.4 Lakbarhet av Cl, S och metaller från flygaskor

Lakbarheten för askkomponenter undersöktes med hjälp av ett två-stegs batch-lakningstest, EN-12457-3, som är standardiserat i EU och ett av de test som används för att bedöma om ett granulärt avfall ska tas emot på en deponi [40][41]. Testet är kopplat till kriterier för mottagning av avfall på deponi och dessa kriterier innehåller gränsvärden för hur mycket som får lakas ut till en vattenfas av ett antal miljömässigt intressanta element och joner.

Laktesten och analyserna av de resulterande lakvätskorna utfördes av ALS Analytica i Luleå, vilket är samma laboratorium som utförde elementhaltsanalyser på de torra elfilteraskorna. För att ha något att jämföra de utlakade mängderna av olika askkomponenter med behövdes totalhalter av alla relevanta element samt torrhalten i askproven. Halten torrsubstans (TS) i askproven bestämdes genom torkning vid 105°C och vägning. Torra askprov förbereddes för totalhaltanalys genom smältning med litiummetaborat vid 1000°C följt av upplösning av smältan i utspädd syra. Denna lösning användes för bestämning av halterna av element som inte förångas vid 1000°C. För spårelement som kan förångas vid 1000°C användes en annan upplösningsmetod. Det torra askprovet löstes upp i en tät teflonbomb i en blandning av HF, HCl och HNO₃ i en mikrovågsugn.

Viktförhållandet mellan vatten och aska i de två lakstegen benämns L/S för Liquid to Solid ratio. I steg 1 (L/S 2) blandas en del flygaska med två delar vatten. Därefter filtreras vatten av och analyseras. I steg 2 (L/S 10) tillsätts ytterligare 8 delar vatten till kvarvarande flygaska-vattenblandning. Till dessa laktest används ultrarent vatten. Under lakningen skakas provbehållarna på ett standardiserat sätt (end-over-end) i 6 timmar (steg 1) respektive 18 timmar (steg 2). Efter varje lakningsperiod filteras vätskan av genom ett membranfilter med poröppning 0,45 µm och vätskevolymen mäts. Man redovisar de funna mängderna av intressanta element och joner i lakvätskan från steg 1 (L/S 2) och från steg 2 som de mängder som lakats ut när vätskemängden utökats till L/S 10. Dels kan man redovisa halterna som t.ex. mg element/l vätska, dels kan man redovisa mängderna som mg utlakat/kg TS. Det är vanligast att man väljer den senare modellen.

Bestämning av elementhalter i lakvätskorna bestämdes med ICP-OES när det gällde huvudelement och med ICP-MS för spårelement. ICP står för Inductively Coupled Plasma, OES betyder Optic Emission Spectrometry och MS betyder Mass Spectrometry.

Halterna klorid och sulfat i lakvätskorna bestämdes med jonkromatografi. pH mättes med pH-elektrod och konduktiviteten mättes med en konduktivitetmätare.

3.3 Korrosion

3.3.1 Materialbeskrivning

En översikt över de provade materialen, inklusive standardbeteckning och typiska kemiska sammansättningar, ges i Tabell 1. Alla material är järnbaserade.

Tabell 1. Kemisk sammansättning av de testade materialen i viktsprocent.

Table 1. Chemical composition of the tested materials in weight%

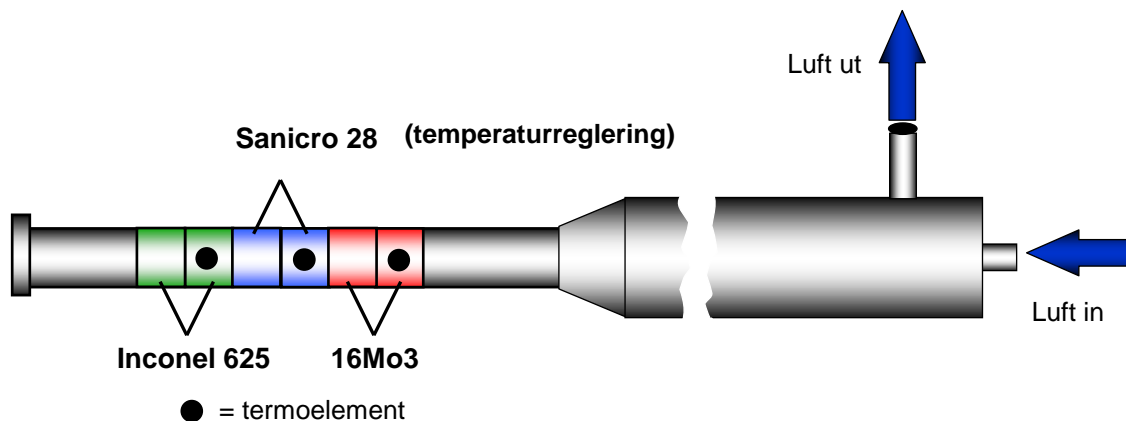
	% C	% Fe	% Cr	% Ni	% Mo	Övrigt
16Mo3	0,12	99	-	-	0,3	0,6 % Mn
Inconel 625	< 0,10	5	22	58	9	0,5 % Mn
Sanicro 28	< 0,02	35	27	31	3,5	1 % Cu

Legeringarna som använts beskrivs nedan:

- 16Mo3 är ett läglegerat ferritiskt stål som vanligtvis används i överhettarmiljöer vid låga materialtemperaturer. Materialet är ett lågkostnadsalternativ och dess främsta korrosionsskydd är bildandet av järnoxid av korund typ (Fe_2O_3).
- Sanicro 28 är en Fe-Cr-Ni-legering som visar goda resultat i aggressiva högtemperaturmiljöer, till exempel vid avfallsförbränning. Stålet är ett kromoxidbildande stål vilket innebär att dess främsta korrosionsskydd är bildandet av kromoxid av korund typ (Cr_2O_3). Den höga halten krom (27 %) och molybden (3,5 %), gör dock legeringen känslig för intermetalliska faser såsom σ -fas. Legeringen är alltså mindre lämplig som vanlig monotub, åtminstone över 500°C. Det är en av anledningarna till att det används som compound-rör. Dess höga Mo- och Cr-innehåll gör det lämpligt i miljöer med höga klorhalter.
- Inconel 625 är en höglegerat Ni-bas legering som är vanligt material i avfallseldade pannor. Oftast sitter det som påsvetsat material på exempelvis vattenväggar. I de fältexponeringar som genomfördes i detta projekt var Inconel 625 påsvetsat på ett stålrör av 16Mo3.

3.3.2 Korrosionssonden

Figur 7 visar en schematisk bild av korrosionssonden som användes i Sävenäs. På den isothermiska sonden monterades de sex proverna i den ordning som visas i bilden. Temperaturen mättes med hjälp av tre termoelement som monterades i metallgodset och riktades mot rökgasen. Sonden kylde med tryckluft som kontrollerades med en PID-regulatorstyrd ventil. Proverna bestod av ringar med diametern 38 mm och längden 33 mm. Godstjockleken var 4 mm.



Figur 7. Schematisk bild av korrosionssonden.

Figure 7. Schematic image of the corrosion probe.

3.3.3 Provpreparering

Före exponering sköljdes proverna med aceton och tvättades sedan i etanol i ultraljudsbad. Alla proverna vägdes och förvarades i plastburkar fram till monteringen på sonden. För att beräkna provens materialavverkning mättes tjockleken upp på de prover som skulle exponeras 1000h.

3.3.4 Korrosionsanalyser

Efter exponering inspekterades provringarna optiskt och vägdes vilket gav en indikation om mängden avlagring samt avlagringens färg, tjocklek och vidhäftning. I och med att sondaerna utrustades med dubbelprov kunde två stycken analysströmmar skapas. Den ena provringen analyserades med röntgendiffraktion (XRD) och den andra med svepelektronmikroskopi (SEM/EDX) på ett metallografiskt tvärsnitt. På provringen som analyserades med XRD skrapades beläggnings- och korrosionsproduktlager bort och analyserna utfördes på pulvret. Detta gav information om vilka faser som fanns i dessa lager. Proverna i den andra analysströmmen göts in i epoxi, kapades samt slipades för att kunna studera beläggning och korrosionsprodukter i tvärsnitt. Dessa tvärsnitt analyserades sedan med SEM/EDX vilket gav information om var de olika elementen och faserna fanns i beläggning respektive korrosionsprodukt. All analys skedde på ringens vindsida om inget annat anges.

3.3.4.1 Materialavverkning

För att bestämma materialavverkningen mättes provernas godstjocklek upp med mikrometerskruv före exponering. Mikrometerskruv hade rundade mätytor för att på bästa sätt mäta på böjda föremål. Provens godstjocklek mättes upp på åtta punkter som var jämnt fördelade runt mantelytan. Hålet för termoelementet, som satt på vindsidan, låg mitt emellan den första och den sista mätpunkten. Efter exponering kapades proverna och vägg tjockleken mättes i tvärsnittet med optiskt mikroskop. Materialavverkningen beräknades utifrån skillnaden mellan de två uppmätta tjocklekarna. För att eliminera systematiska fel mättes ett icke-exponerat prov med både mikrometerskruv och optiskt mikroskop. Det uppmätta mätfelet var 0,03 mm. Inget systematiskt fel upptäcktes när de båda metoderna jämfördes.

3.3.4.2 Röntgendiffraktion

För att bestämma de kristallina faserna i och under avlagringen utfördes röntgendiffraktion (XRD) på avlagringen från alla prov. Beläggning och korrosionsprodukter skrapades av provringarna och finfördelades sedan med hjälp av en mortel. Här användes både vind och läsidan för att få med så mycket beläggning och korrosionsprodukter som möjligt. Det finfördelade materialet analyserades sedan med 8° infallsvinkel i en Grazing Incidence geometri (GI-XRD). Amorfa/icke-kristallina föreningar går inte att detektera med XRD och den undre detektionsgränsen är beroende av vilka faser som finns men är typiskt några volymprocent.

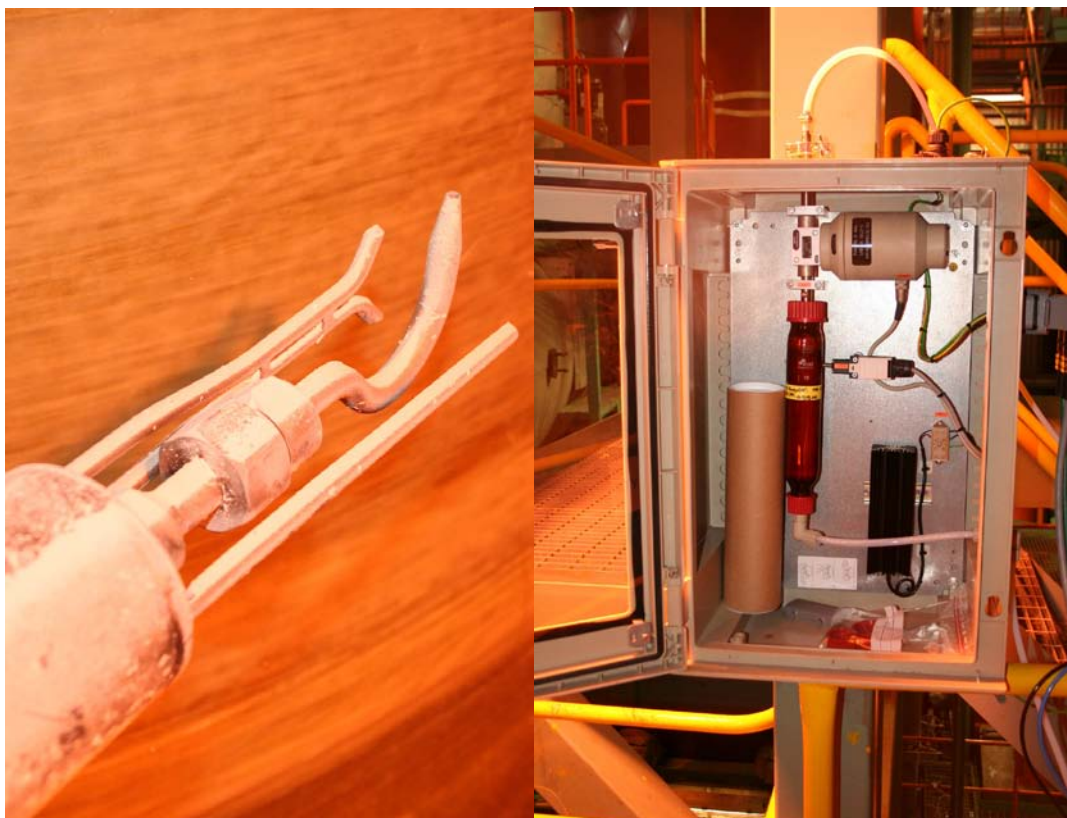
3.3.4.3 Elektronmikroskopi

Provringarna göts in i epoxi och kapades i en precisionssåg. Den kapade sidan slipades med 220, 500, 1000, 2400 och 4000 SiC papper och polerades sedan med 1 µm diamantpasta. All kapning och slipning utfördes med slipmedel utan närvaro av vatten. De slipade tvärsnitten analyserades med hjälp av svepelektronmikroskopi (SEM). Upplösningen och skärpedjupet i ett SEM är mycket högre än i ett vanligt ljusmikroskop. Vidare kan man få information om sammansättningen genom att avbilda med hjälp av bakåtspridda elektroner (BSE) eller att detektera röntgenstrålning. Antalet detekterade BSE elektroner i en punkt avspeglar ett genomsnitt av atomnumren på elementen i den analyserade punkten (volymen) på provet, dvs. områden med tyngre element reflekterar fler BSE elektroner och avbildas då som ljusare områden.

Provets kemiska sammansättning analyserades i SEM med hjälp av Energidispersiv röntgenfluorescens (EDX). EDX-elementkartor visar fördelningen av olika element i bilden. Dessa kartor kompletterades med kvantifiering av sammansättningen i de olika områdena. Kvantifiering ger den kemiska sammansättningen i det analyserade området med en noggrannhet som beror på sammansättningen, dvs. lättare element ger större osäkerhet i kvantifieringen. Detta har tagits hänsyn till i tolkningen av resultaten. Den laterala upplösningen vid analys och avbildning beror på accelerationsspänningen och sammansättning men är typiskt 0,5 µm för BSE och 1 µm för EDX vid 20kV (som använts vid samtliga analyser).

3.4 Dioxiner

Dioxinprovtagningen gjordes efter elfilter och ekonomiser, men direkt före quench. En AMESA kontinuerlig dioxinprovtagare certifierad enligt EN1948, användes (Figur 8) [42]. Provtagningsutrustningen hyrdes av Environnement SA, Tyskland. Provtagaren består av en sond för isokinetisk gasprovtagning, en XAD II ampullkabinett och ett kontrollskåp. Sonden är utförd i titan och försedd med pitotrör för gashastighetsmätning, och ett termoelement. Sonden är förbunden med ampullkabinettet med ca 1,5 m teflonslang. Vid varje analys byttes teflonslangen ut och skickades till analys. Efter att gasen har passerat XAD II ampullen, som även innehåller kvartsull för partikelavskiljning, så dioxinerna avskiljts fullständigt från gasen. Gasen leds sedan till kontrollskåpet där gasen torkas och volymen mäts. Stofthalt, O₂ och CO₂-halt skickas från det centrala kontrollsystemet till kontrollskåpet. Uppgifterna lagras på ett SRAM kort som skickas till laboratoriet. Efter varje genomförd provtagning sköljdes sonden med destillerat vatten, aceton (HPLC grade) och toluen (HPLC grade). Sköljvätskor, XAD II ampull och slang skickades till MAS i Münster, Tyskland för dioxinanalys.



Figur 8. AMESA sond för isokinetisk gasprovtagning (t.v.) och XAD II ampull (t.h.).

Figure 8. AMESA probe for isokinetic gas sampling (left) and XAD II cartridge (right).

4 Genomförande

Provtagningar utfördes först utan extra svaveltillsats, s.k. referensprover. Dessa provtagningar utfördes under våren 2009. Därefter utfördes kortare svavelrecirkulationstester med tre olika SO₂-börvärden under den så kallade optimeringsfasen för att finna den optimala svavelhalten i anläggningen för de fortsatta försöken (se avsnitt 6.2.3). Slutligen utfördes under hösten 2009 motsvarande tester som vid referensprovet men med svavelrecirkulation i drift. Nedan visas ett flödesschema över hur de olika faserna och provtagningarna utfördes under projekttiden.

4.1 Försöksöversikt

Projektet delades upp i fem arbetsområden och sju faser som beskrivs i Tabell 2 och den efterföljande texten. Ansvariga för respektive område framgår av Tabell 2 och innefattar Götaverken Miljö AB (GMAB), High Temperature Corrosion Centre vid Oorganisk Miljö kemi, Chalmers Tekniska Högskola (HTC), Metso Power, samt Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (SP).

Tabell 2. Projektet delades upp i fem arbetsområden A-E. Projektet var även uppdelat i sju faser 1-7.

Table 2. The present project comprised five areas of work A-E. The project was also divided into seven phases 1-7.

Fas	ARBETSMRÅDEN				
	A Svavel- avskiljning och återföring	B Svavel- dosering i eldstaden	C Korrosion i överhettare	D Askor	E Partiklar, beläggningar och dioxiner i rökgasen
Ansvarig	Götaverken Miljö (GMAB)	GMAB Metso	HTC	GMAB CTH	SP
1) Förstudie och planering	X	X	X	X	X
2) Upphandling, Installation och idrifttagning	X	X			
3) Referensdata, askor	X			X	X
4) Optimering av SO ₂ i rökgasen	X	X		X	X
5) Referensdata, korrosion			X		
6) Svavelrecirk. och provtagning	X	X	X	X	X
7) Analys och rapportskrivning	X	X	X	X	X

A) Svavelavskiljning och återföring

Arbetsområdet innefattade teknisk design, projektering, montage och idrifttagning av all utrustning som hör samman med det våta avsvavlingssteget i rökgasreningen, samt utrustning för att återföra svavlet till pannan. För att säkerställa att ingen korrosion skedde i kallare delar av pannan på grund av syrautfällning, gjordes mätningar av SO₃-halten i rökgasen.

B) Svaveldosering i eldstaden

Arbetsområdet innefattade design av insprutningsdysa, tillverkning, montage och idrifttagning av all utrustning som hörde samman med dosering av recirkulerat svavel till eldstaden. Panna 5 på RENOVA är mycket lämplig för försöket, då den redan är försedd med 6 stycken extra genomföringar i eldstaden. I tidigare utvecklingsprojekt på RENOVA har eldstadstemperaturen i denna position uppmätts till 950 - 1000°C. Temperaturnivån passar bra för svavelsyrainsprutningen.

C) Korrosion i överhettare

Syftet med arbetsområdet ”korrosion i överhettare” var att kunna kvantifiera hur stor positiv inverkan det recirkulerade svavel har på en överhettares livslängd. För att kunna ge svar på den fråga innefattade projektet optimeringsförsök för att hitta bästa möjliga koncentration av SO₂ i rökgasen med avseende på korrosion, dioxin och ekonomi. En referensmätning av korrosionshastigheten (1000h) genomfördes. Efter referensmätningen gjordes en långtidsmätning av korrosionshastigheten vid optimerad SO₂-koncentration under 1000h. Korrosionsmätningarna utfördes med kyld sond på vilken provringar av olika material var placerade. Vid provtidens slut mättes materialavverkningen. Det bildade oxidskiktet på provet analyserades även med avseende på huruvida oxiden är skyddande eller inte. Sonden placerades före första överhettaren, för att få en så utsatt position som möjligt med avseende på korrosion. Även för detta arbetsområde är panna 5 på RENOVA mycket fördelaktig. Pannan är utrustad med manluckor, i rätt position med avseende på rätt position för korrosionssonden. Befintlig manlucka kunde med enkelhet bytas ut till en nytillverkad med förberedda hål för provtagning, vilket gjordes under sommarstoppet 2008. Det fanns även gott om plats bakom provtagningshålet för att hantera långa sonder.

D) Askor

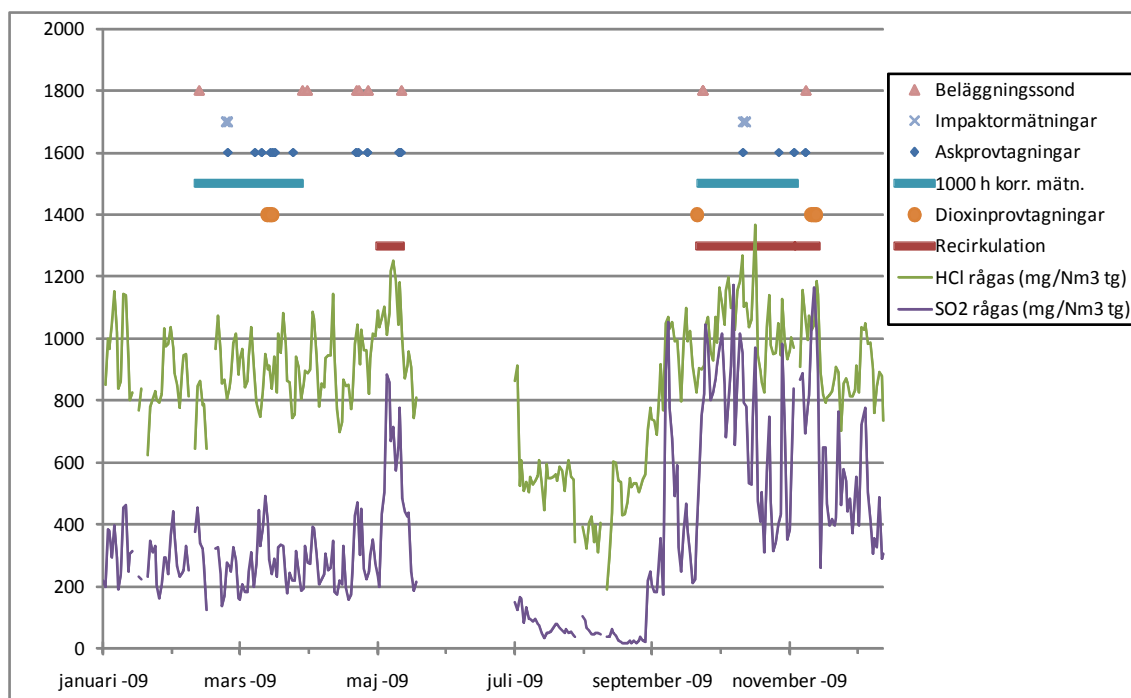
Svaveldosering i avfallsförbränning förväntas leda till sänkta dioxinhalter i rökgasen, vilket i sin tur reducerar dioxinhalten i askströmmarna ut från pannan. För att verifiera hur stor förbättringen blir med avseende på dioxin, gjordes tester av dioxin och kemisk sammansättning både utan och med svavelrecirkulation i drift. För att hålla ned antalet analyser i projektet, men ändå säkerställa kvaliteten på analysresultatet togs delprover ut. Provet som skickades på analys var en blandning av alla delprover. Projektet inkluderade även studier av askans miljöpåverkan med avseende på lakbarhet. Proverna analyserades enligt ett standardiserat två-stegs batchtest.

E) Partiklar, beläggningar och dioxin i rökgas

För att kunna fastställa sambandet mellan reduktionen av korrosionshastigheten och dioxinbildningen mot svavelrecirkulationen, analyserades den kemiska förändringen i det fria stoffet i rökgasen samt i beläggningar på beläggningssond. Provtagning med impaktorer och beläggningssonder med högtemperatursond utfördes i samma position som korrosionssonden i arbetsområde C.

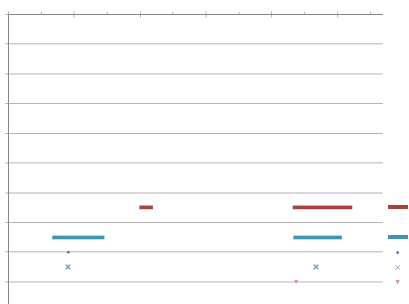
4.2 Försöksgenomförande

Generellt varierar bränslesammansättningen kraftigt vid avfallsförbränning. Dessa variationer förekommer dels som fluktuationer på kort tidsskala och dels som säsongsvariationer. I Figur 9 visas halterna av HCl och SO₂ efter pannan under 2009. Under perioden januari till maj har hushållsavfall med en viss inblandning av verksamhetsavfall eldats. Medelvärdena och fluktuationernas storlek för HCl och SO₂ har varit relativt konstanta för perioden. Under april ställdes avsvavlingen om från lutdrift till väteperoxid-drift och alla system trimmades in. I maj kördes svavelrecirkulationsprocessen vid olika driftfall under den så kallade optimeringsfasen. Optimeringen av SO₂ gick ut på att för tre förutbestämda SO₂-koncentrationer analysera kemisk sammansättning av flygaskan och utifrån den informationen bestämma ett optimum för långtidsförsöket. Under sommarstoppet byggdes elfiltret om för att ge bättre stoftavskiljning och rostern modifierades så att hålarean för primärluft minskade. I perioden juli till augusti eldades mindre verksamhetsavfall och halterna av HCl och SO₂ var betydligt lägre än under januari till maj. Under perioden september till december eldades även en ny avfallsfraktion med högre svavelhalter. Svavelrecirkulationsförsöken genomfördes från slutet av september till mitten av november. Under andra hälften av oktober gjorde stora mängder vatten i avfallsbunkern att man var tvungen bara elda gammalt avfall med högt vatteninnehåll från bunkern. Sannolikt påmände avfallet under denna period om det som eldades under juli till augusti. SO₂-halten efter pannan sjönk drastiskt och svavelrecirkulationsprocessen förmådde inte upprätthålla målhalten för SO₂. I början av november var detta problem löst.



Figur 9. Dygnsmedelvärden 2009 av HCl- och SO₂-koncentrationer efter panna samt drift av svavelrecirkulation, mätningar och provtagg.

Figure 9. 24-h mean values during 2009 for HCl and SO₂ concentrations after boiler together with samples taken and measurements made.



5 Resultatredovisning

5.1 Svavelrecirkulation

Halterna av HCl och SO₂ efter panna redovisas i Tabell 3 tillsammans med beräknad doserad halt SO₂. Emissionsvärdena för relevanta föroreningar redovisas i Tabell 4. I Figur 10 visas ett stegsvar för SO₂ efter pannan vid dosering av ett konstant flöde av svavelsyra till eldstaden. I Figur 11 visas hur reglering av svavelsyradoseringen kan åstadkomma en konstant SO₂-koncentration efter pannan. Svavelsyrans sammansättning visas i Bilaga A.

Tabell 3. Medelvärden för beräknad HCl halt efter panna, doserad halt SO₂ samt SO₂ efter panna, vid 1000 h referens respektive 1000 h svavelrecirkulation.

Table 3. Mean values of HCl concentration after the boiler (calculated from HCl scrubber discharge), calculated SO₂ dosage into the boiler and SO₂ concentration after the boiler during the 1000 hour reference run and 1000 hour sulphur recirculation run.

	HCl efter panna beräknad från skrubberavdrag	SO ₂ doserad till eldstad (beräknad)	SO ₂ efter panna
	mg/Nm ³ tg	mg/Nm ³ tg	mg/Nm ³ tg
Ref	890	0	270
Recirk	1050	460	720

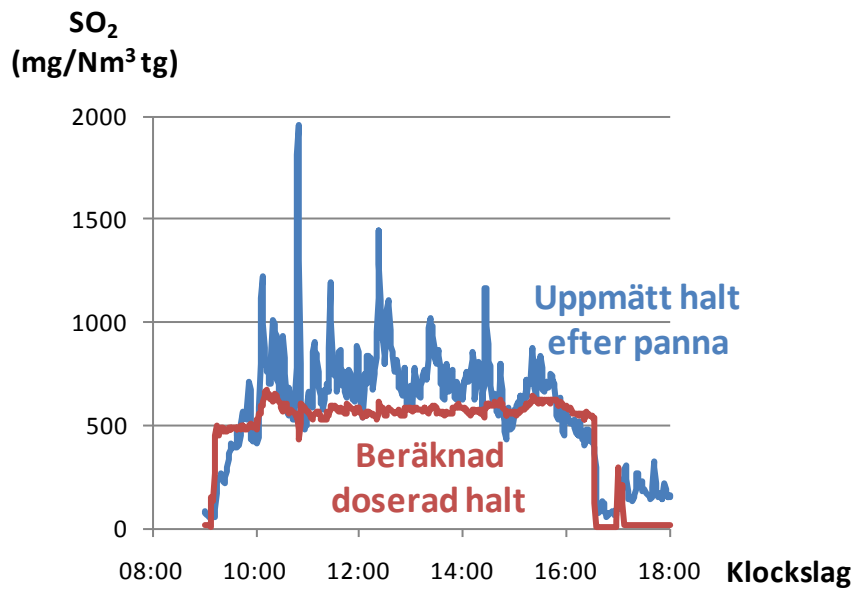
*Tabell 4. Medelvärden av emissionsvärden vid 1000 h referens respektive 1000 h svavelrecirkulation tillsammans med gränsvärden för dygnsmedelvärden. *Riktvärde.*

*Table 4. Mean values of emissions during the 1000 hour reference run and 1000 hour sulphur recirculation run together with the 24-h emission limits. *Guideline value.*

	HCl	SO ₂	NH ₃	NOx	CO	TOC	CO ₂	O ₂
	mg/Nm ³ tg, 11%O ₂	mg/Nm ³ tg, 11%O ₂	mg/Nm ³ tg, 11%O ₂	mg/Nm ³ tg, 11%O ₂	mg/Nm ³ tg, 11%O ₂	mg/Nm ³ tg, 11%O ₂	vol% tg	vol % tg
Gränsvärde	10	50	10*	200	50	10		
Ref	3,8	1,0	1,3	49,0	15	0,23	10,5	8,6
Recirk	3,7	1,5	0,18	53,5	4,7	0,24	10,5	8,7

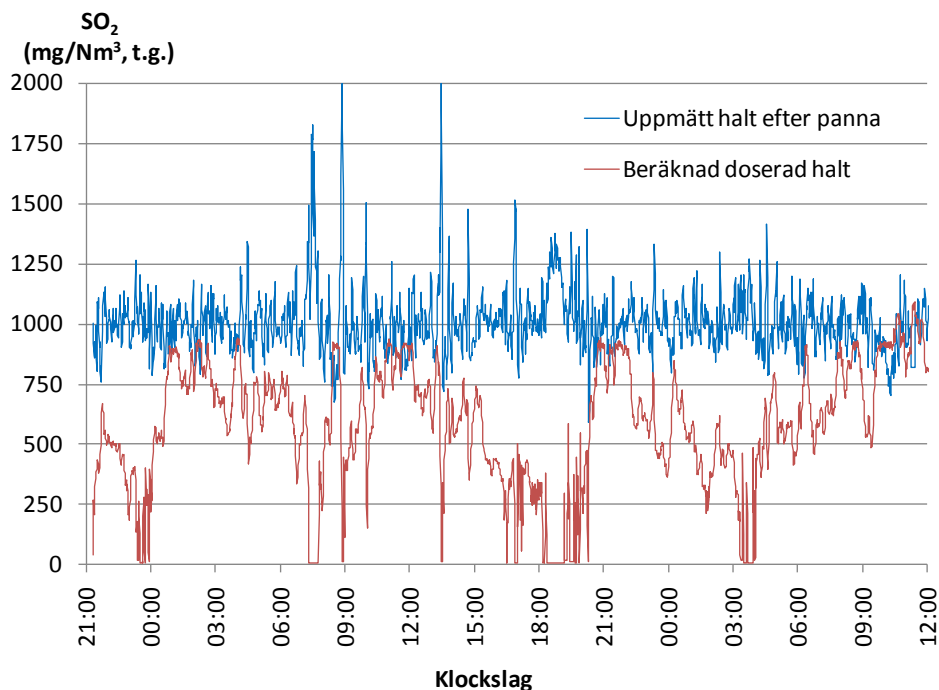
5.1.1 Svavelsyradaggpunkt

Svavelsyradaggpunkten uppmättes mellan elfilter och ekonomiser med en ”Lancom 200 Acid Dewpoint Monitor” beskriven under 3.1.3. Mätningar utfördes under sammanlagt ca 75 timmar. Instrumentet gav inte vid något enda tillfälle utslag vid sondtemperaturer mellan 80-200 °C, vilket betyder att svavelsyradaggpunkten aldrig överskred detektionsgränsen 120 °C under den tid som mätningarna gjordes. När sondtemperaturen sänktes till omkring 60 °C gav instrumentet kraftigt utslag på grund av vattendaggpunkten. För att kontrollera instrumentets funktion genomfördes en mätning vid Borås Energis fluidbäddpanna, där en svavelsyradaggpunkt på 90 °C uppmättes vid ett tillfälle.



Figur 10. Stegsvår för SO_2 vid dosering av ett konstant svavelsyraflöde angivet som beräknad halt SO_2 .

Figure 10. Step response for the SO_2 concentration after the boiler from a constant flow of sulphuric acid into the furnace, given as calculated SO_2 concentration.



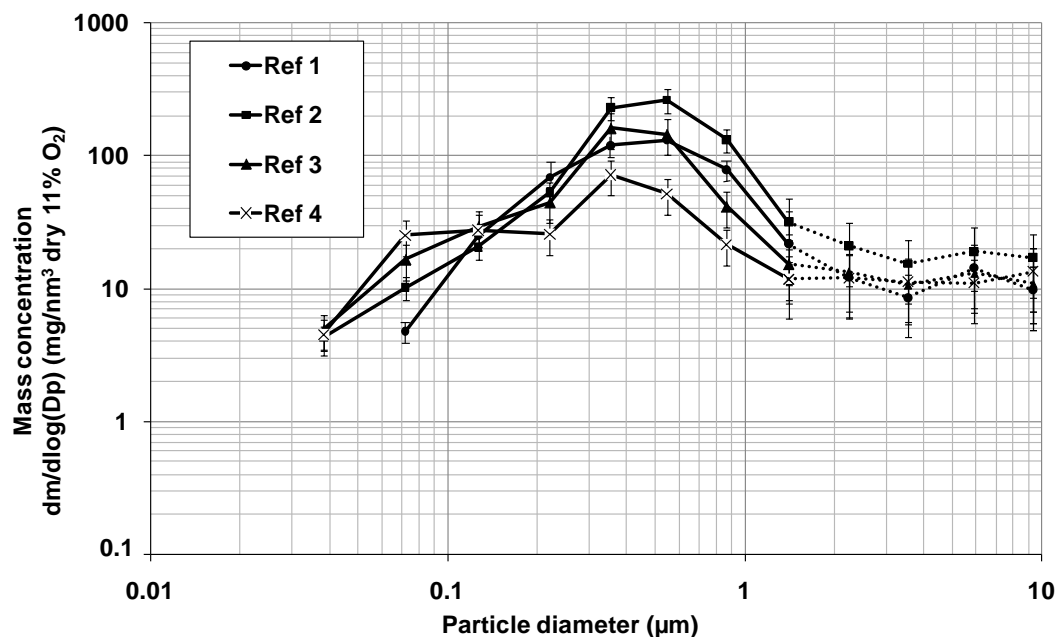
Figur 11. Konstanthållning av SO_2 -halt efter panna skedde med en regulator för svavelsyradosering, angiven som beräknad halt SO_2 .

Figure 11. SO_2 concentration after the boiler was kept constant by controlling the sulphuric acid dosage, given as calculated SO_2 concentration.

5.2 Partiklar, beläggningar och askor

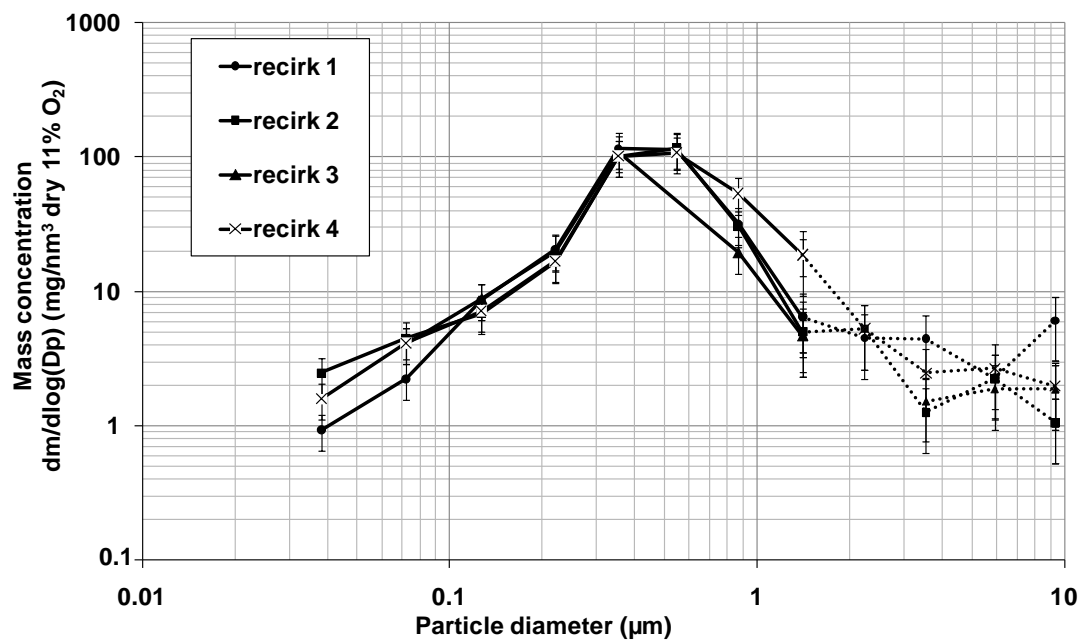
5.2.1 Partikelanalyser

Masskoncentrationen av insamlade partiklar presenteras i Figur 12 vid fyra tillfällen under referensdriften, och i Figur 13 vid fyra tillfällen under recirkulationsdriften. Masskoncentrationen visas på logaritmisk skala mot partikeldiametern på logaritmisk skala. Både totala massan och massan av de fina partiklarna minskade mellan referensfallen och recirkfallen. Masskoncentrationer på partiklar över $1\ \mu\text{m}$ är osäkra pga. mätmetoden [39] och är därför markerade med streckade linjer och osäkerhetsstaplar. Av figurerna kan man utläsa att repeterbarheten för partikelmätningarna varit god.



Figur 12. Massfördelningen av de fyra referensmätningarna. Partiklar större än $1\ \mu\text{m}$ visas med streckade linjer och felstaplar då osäkerheten är stor för provtagningsmetoden.

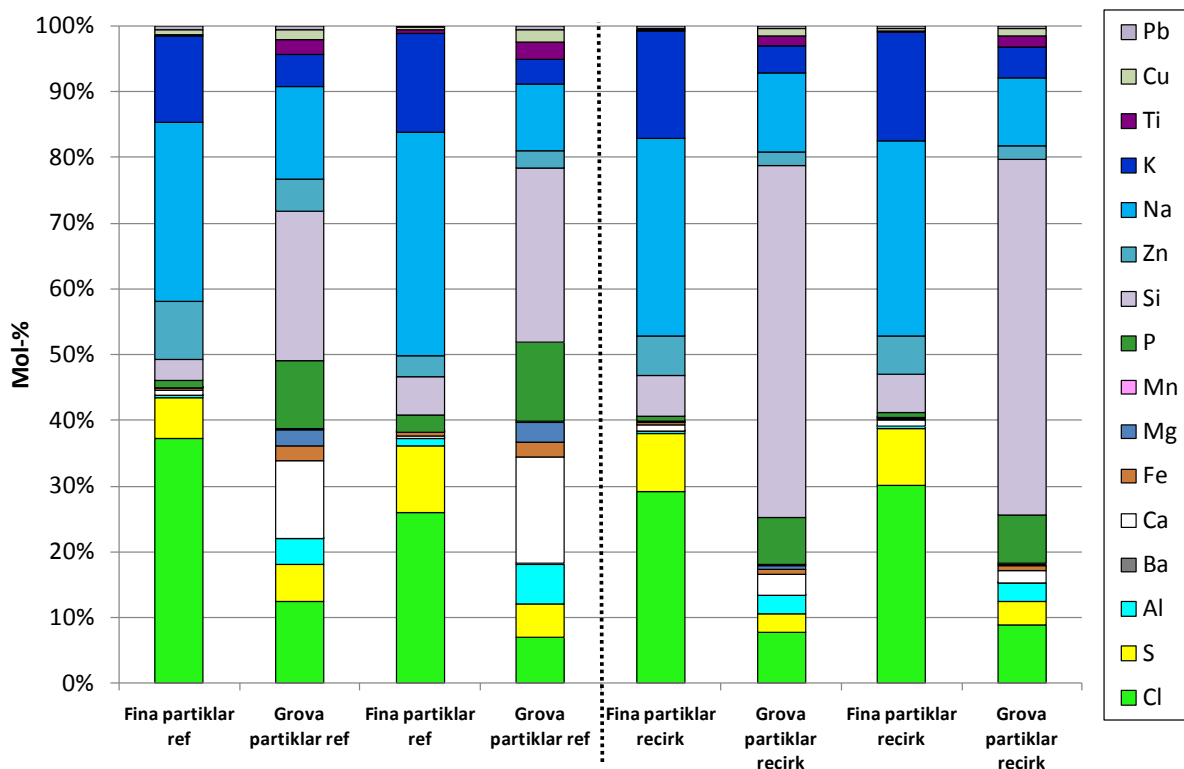
Figure 12. Mass size distribution in the four reference measurements. At particle sizes larger than $1\ \mu\text{m}$, the mass concentrations are shown with dashed lines and error bars because of the larger uncertainty in this region.



Figur 13. Massfördelningen av de fyra Recirk-fallen. Partiklar större än 1 µm visas med streckade linjer och felstaplar då osäkerheten är stor för provtagningsmetoden. (Pga. materialförlust vid utvägning saknas en mätpunkt i serie 3, därav den något avvikande trenden).

Figure 13. Mass size distribution in the four recirculation measurements. At particle sizes larger than 1 µm, the mass concentrations are shown with dashed lines and error bars because of the larger uncertainty in this region. In Recirc 3, one measurement point is missing.

Två filterset från referensmätningarna samt två filterset från recirkulationsmätningarna analyserades för att studera den kemiska sammansättningen på partiklarna. För varje set gjordes analysen på fina respektive grova partiklar. I Figur 14 presenteras den kemiska sammansättningen i mol-%. Till vänster om den streckade linjen presenteras referensmätningarna. Det är tydligt att de mindre partiklarna består av Cl, Na och K vid båda mät-tillfällena och att de större har en högre %-del Ca, P och Si. Trenden är densamma för Recirk-mätningarna, dock domineras innehållet i de större partiklarna i dessa fall av Si.

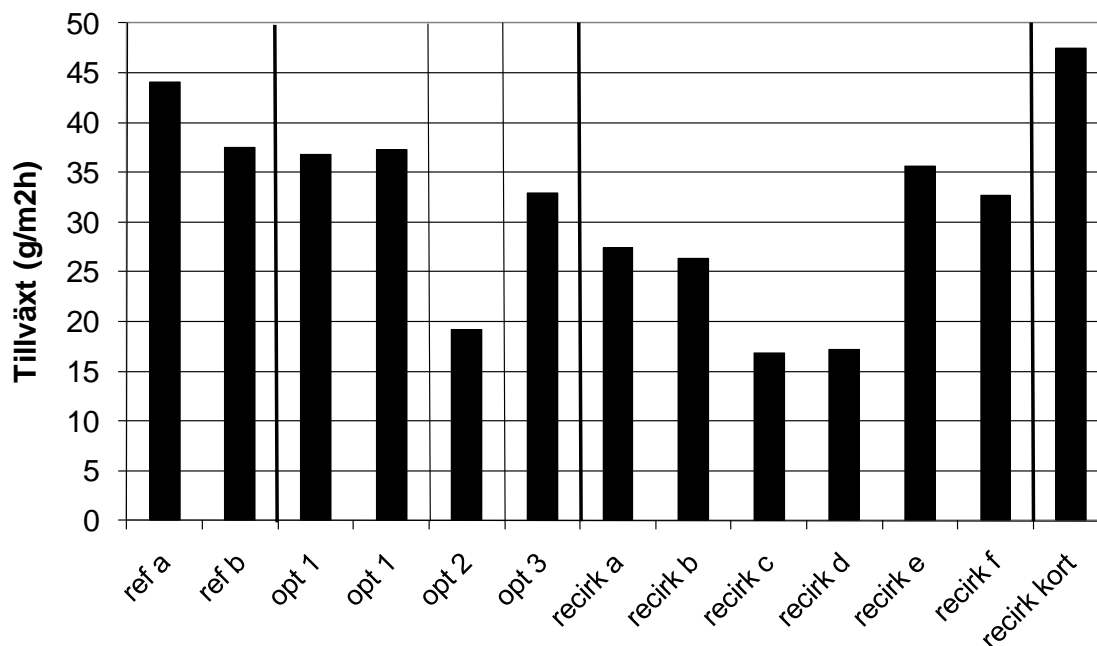


Figur 14. Kemisk sammansättning (mol%) av fina (<1 μm) och grova (>1 μm) partiklar vid referensdrift och recirkulation.

Figure 14. Chemical composition (mol%) of fine (<1 μm) and coarse (>1 μm) particles in reference operation and sulphur recirculation.

5.2.2 Beläggningar

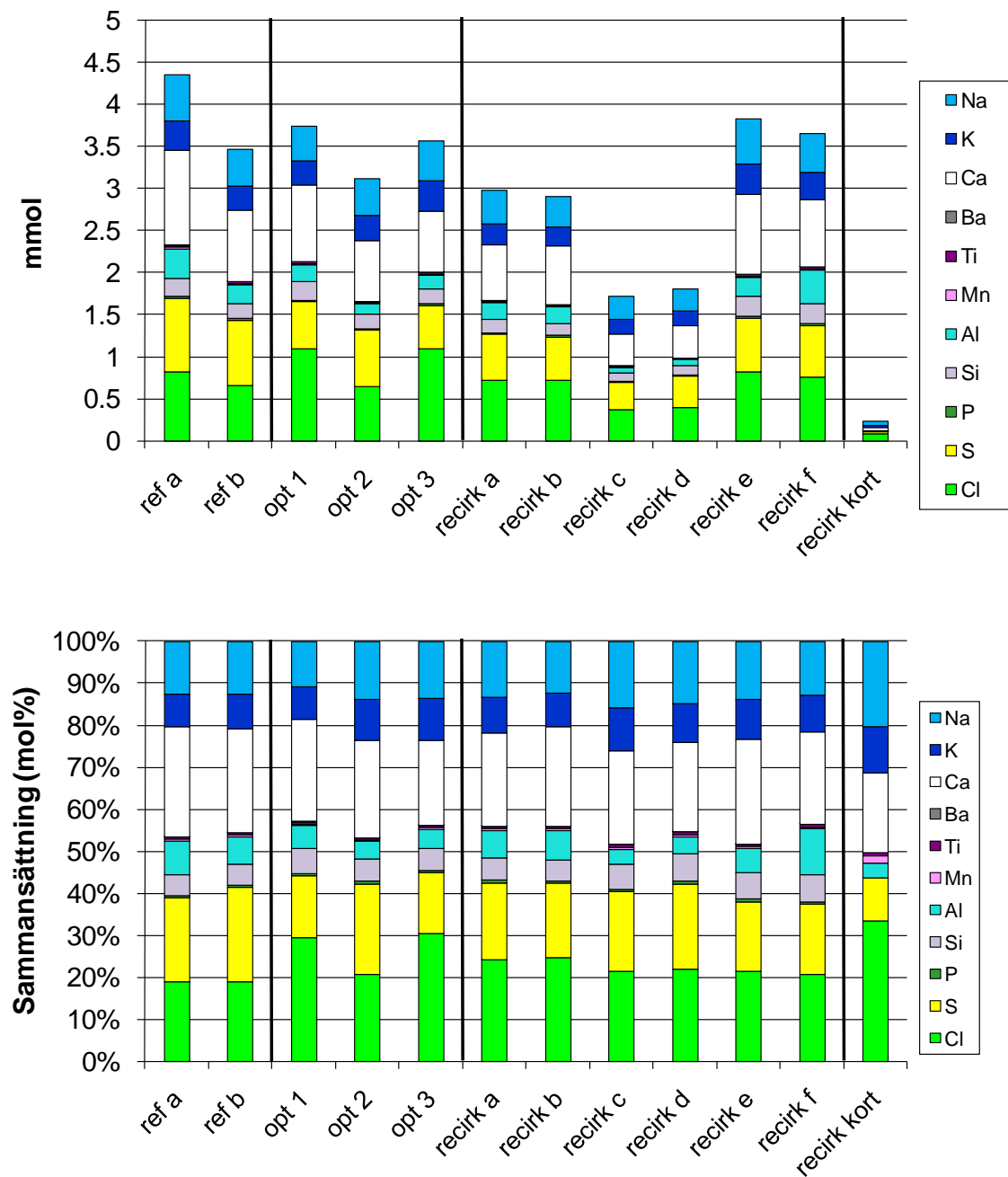
Beläggningstillväxten per yt- och tidsenhet i de olika driftfallen visas i Figur 15. Beläggningstillväxten är i genomsnitt högre under referensdrift än under optimering och recirkulation. För de 6 beläggningsringar som exponerades under recirkulationen är det stor spridning i beläggningstillväxt. Exempelvis är tillväxten dubbelt så hög i Recirk e och f som i c och d. I Opt2 exponerades ringen i 3h 16min p.g.a. en oplanerad fördröjning. I Recirk kort var exponeringen 6 min, och detta gjordes för att undersöka om tillväxten var särskilt hög under det att sonden värmdes från ca 35 °C till 450 °C.



Figur 15. Beläggningstillväxt vid de olika driftfallen. Rökgasconcentrationen av SO₂ var i Opt1 = 928 mg/Nm³, Opt2 = 672 mg/Nm³ och i Opt3 = 422 mg/Nm³.

Figure 15. Growth rate of deposition in the different operating conditions. The concentration of SO₂ in the flue gas was in Opt1 = 928 mg/Nm³, Opt2 = 672 mg/Nm³ and Opt3 = 422 mg/Nm³.

Beläggningarnas beståndsdelar och relativa sammansättning visas i Figur 16. De dominerande grundämnena i beläggningarna är svavel, kalcium, klor, natrium och kalium. Syre och kol är inte med. De positiva jonerna (kalium, natrium och kalcium) balanseras i hög utsträckning av klor och svavel i alla försök. Så är det även i Recirk kort men i det försöket är andelen klor och alkali större än i de övriga.

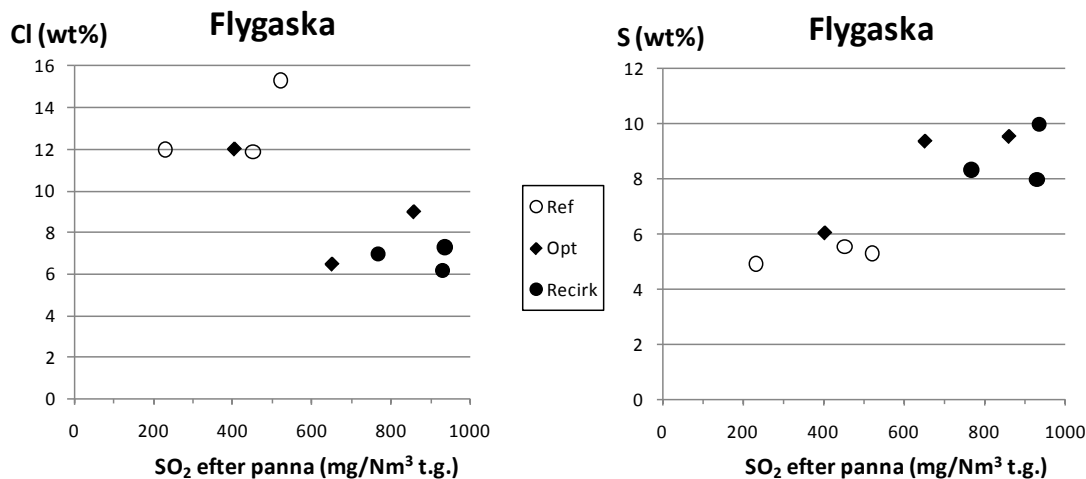


Figur 16. Absolut och relativ sammansättning i beläggningarna. Syre och kol är ej medräknat.

Figure 16. Absolute and relative compositions of the deposits. Oxygen and carbon are not included.

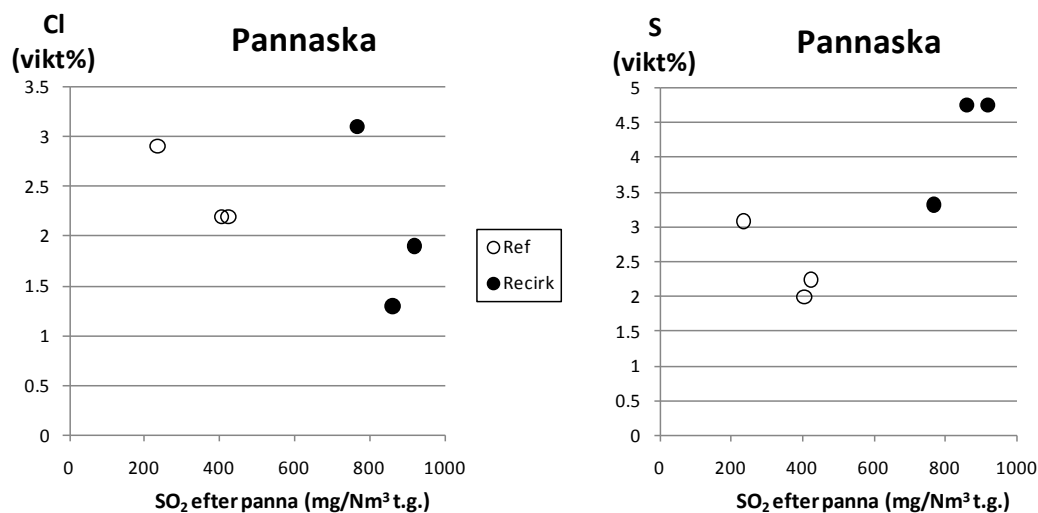
5.2.3 Askor

Flygaskornas och pannaskornas sammansättningar visas i Bilaga B respektive C. Flygaskans klor- respektive svavelinnehåll som funktion av SO_2 efter pannan visas i Figur 17. Pannaskans dito visas i Figur 18.



Figur 17. Klor- respektive svavelkoncentrationen i flygaska vid Ref, Opt och Recirk avsatta mot rökaskkoncentrationen av SO_2 .

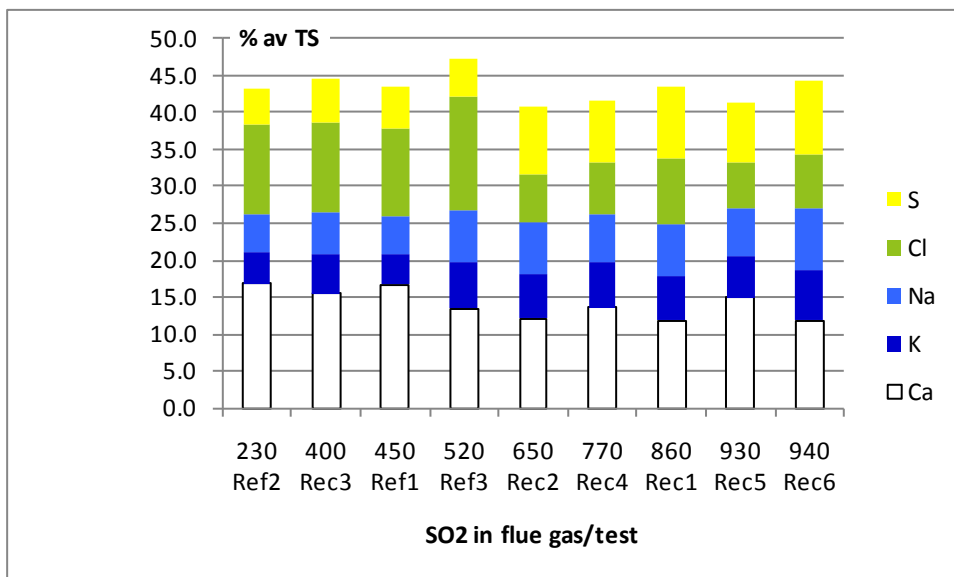
Figure 17. Chlorine and sulphur concentrations (in wt%) of the fly ash for the reference (○), optimisation (◆) and recirculation (●) cases as a function of the SO_2 concentration after the boiler.



Figur 18. Klor- respektive svavelkoncentrationen i pannaska vid Ref respektive Recirk avsatta mot rökaskkoncentrationen av SO_2 .

Figure 18. Chlorine and sulphur concentrations (in vikt%) of the boiler ash for the reference (○) and recirculation (●) cases as a function of the SO_2 concentration after the boiler.

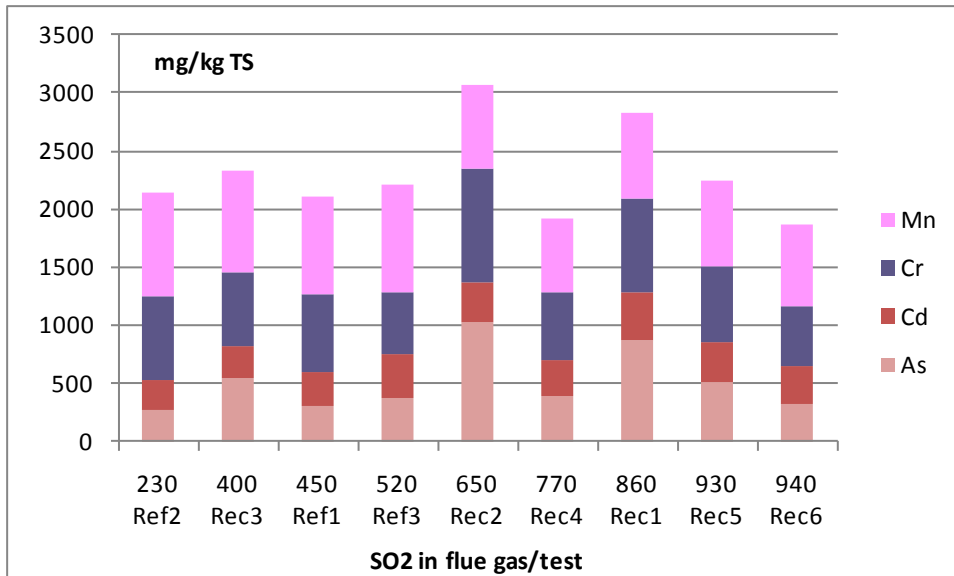
Av huvudelementen är det främst Ca, K, Na, Cl och S som visar ändringar i halter i recirkulationsförsöken (Figur 19). Data i diagrammet är organiserade efter stigande halt SO₂ i gasen. Svavelhalten i askan ökar medan klorhalten minskar generellt. Visserligen är halten Cl hög i Recirk3-provet men det verkar vara tillfällig och är troligen orsakat av en ändring i klorhalt i bränslet. Elfilteraskans halter av Na och K ökar också under recirkulation vilket troligen orsakas av sulfatbildning. Kalciumhalten visar inte någon tydlig variationstrend under recirkulationsförsöken jämfört med i referensfallen.



Figur 19. Elfilteraskans variationer i halter för Ca, K, Na, Cl och S över provtagningsserien med rökgaskoncentrationen SO₂ i mg/Nm³ t.g.

Figure 19. Contents of Ca, K, Na, Cl and S in ash samples from the electric precipitator during the test period with the flue gas concentration in mg/Nm³ dry gas.

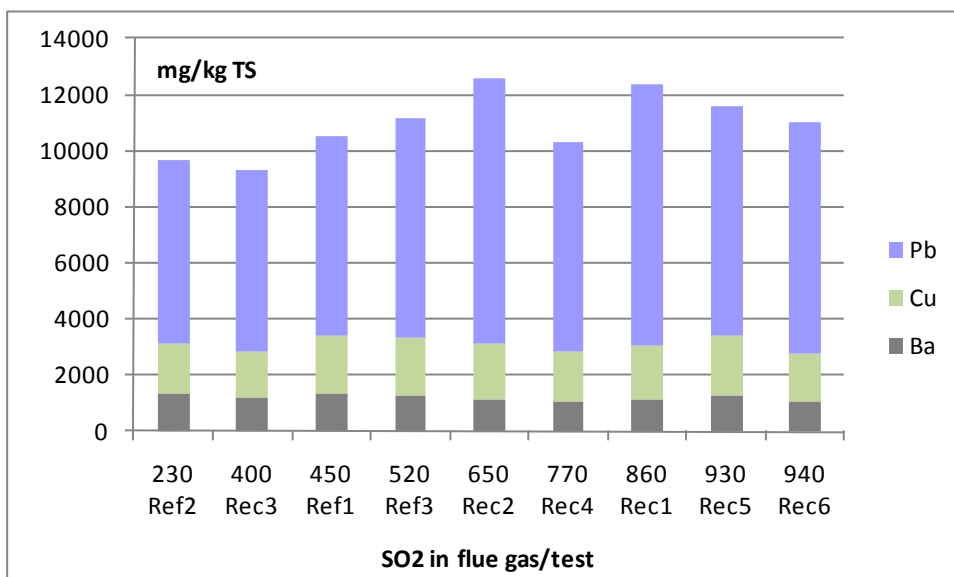
Eftersom spårämnenas halter ligger inom ett mycket brett område delas de här upp i grupper med likande halter för att göra diagrammen tydligare. Utvärderingen av hur spårämneshalterna påverkas av ändringar i förbränningen försvåras av att elementhaltsbestämningarna görs enligt standarden på en ytterst liten mängd aska (0,1 g). Visserligen är askan homogeniserad, men det finns ändå risk att det just i denna mängd finns med ett antal kristaller av ett metallsalt eller en annan förening som gör att halten av den metallen blir högre just där än i provets medelsammansättning. Elfilteraska är, trots att partikelstorleken är ganska liten, inte homogen i sin sammansättning utan den varierar mellan partiklar och också inom askpartiklarna [43]. Dessutom inverkar analysmetodernas mätosäkerheter mer på låga elementhalter i proven än på höga.



Figur 20. Elfilteraskans variationer i halter för As, Cd, Cr och Mn över provtagningsserien med rökgaskoncentrationen SO_2 i mg/Nm^3 t.g.

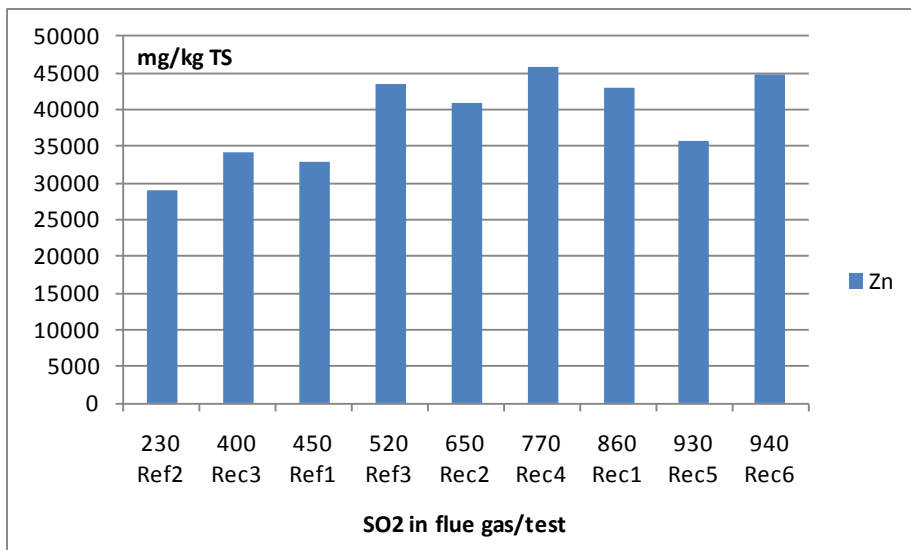
Figure 20. Contents of As, Cd, Cr and Mn in ash samples from the electric precipitator during the test period with the flue gas concentration in mg/Nm^3 dry gas

Figur 20 antyder att halten As och möjligen Cd ökade under recirkulationstesten. Det beror troligen på variationer i bränslets spårmetallhalter. Data i Figur 21 visar att man inte kan se några tydliga förändringar i halter av Pb, Cu eller Ba.



Figur 21. Elfilteraskans variationer i halter för Pb, Cu och Ba över provtagningsserien med rökgaskoncentrationen SO_2 i mg/Nm^3 t.g..

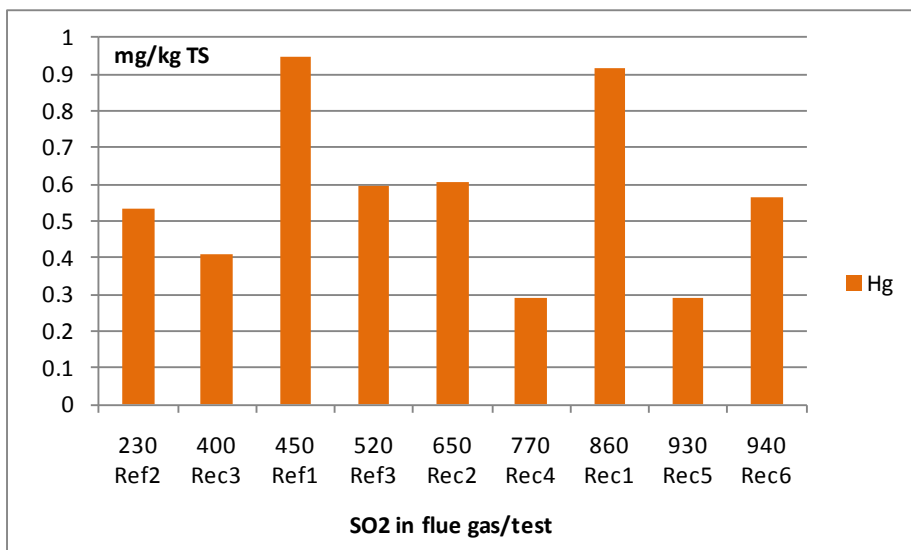
Figure 21. Contents of Pb, Cu and Ba in ash samples from the electric precipitator during the test period with the flue gas concentration in mg/Nm^3 dry gas.



Figur 22. Elfilteraskans variationer i Zn-halt över provtagningsserien med rök-gaskoncentrationen SO_2 i mg/Nm^3 t.g.

Figure 22. Contents of Zn in ash samples from the electric precipitator during the test period with the flue gas concentration in mg/Nm^3 dry gas.

Figur 22 visar att det kan ha blivit en högre halt Zn i elfilteraskan med ökande SO_2 -halt i gasen. Det som visas här kan också vara orsakat av naturliga variationer i Zn-halt i bränslet. Zn, Cu och Cd tillhör de metaller som man skulle kunna misstänka skulle påverkas av en ökande sulfatbildning eftersom de bildar flyktiga klorider om förhållandena är lämpliga. Halterna av Co, Ni och Sb förändrades inte under försöksperioden. Ingen trend för Hg-halten i flygaskan kan identifieras. Halterna av Hg i askan visas i Figur 23.



Figur 23. Elfilteraskans variationer i Hg-halt över provtagningsserien med rök-gaskoncentrationen SO_2 i mg/Nm^3 t.g.

Figure 23. Contents of Hg in ash samples from the electric precipitator during the test period with the flue gas concentration in mg/Nm^3 dry gas.

5.2.4 Resultat från laktest

I lakvätskorna från Ref1 och Ref2 var pH ca 11, medan i vätskorna från lakning vid L/S2 för Recirk4 och Recirk6 låg pH på 7,1 respektive 6,3. I lakvätskorna för L/S10 var pH 10,6 och 10,8 för Recirk-askorna. Mekanismen bakom detta är okänd, men det kommer att vara en viktig faktor för löslighetsjämvikterna.

En jämförelse mellan utlakade mängder från de obehandlade askproven i studien och gränsvärdena för icke-farligt och farligt avfall enligt deponikriterierna visas i Tabell 5. Utlakningsdata som ligger inom gränsvärdena för mottagning på icke-farligt avfall deponi är markerade med vitt medan data som ligger inom gränserna för mottagning på farligt avfall deponi är markerade med orange. Data i röda rutor är sådana som överskrider gränsvärdena för mottagning på farligt avfall deponi. För elfilteraska från recirkulations-testen är det flera komponenter som lakas ut mera än i normalfallet. Fastän kloridlakningen har gått ner är den fortfarande högt över gränsvärdet. Dessutom har en kraftigt ökad sulfatlakning tillkommit och lakbarheten för flera metaller har ökat markant. Den tydligaste ökningen noterades för utlakad mängd Cd som gick från ca 0,1 mg/kg till ca 200 mg/kg vid under svavelrecirkulationen där totalhalterna av Cd i elfilteraskan ligger på 250-400 mg/kg TS. Den troligaste förklaringen till den stora andelen utlakad Cd att pH i lakvätskan är så lågt i L/S2-fallet att Cd inte faller ut som sekundärt bildad hydroxid. I L/S10 fallet är pH tillräckligt högt för att bilda hydroxid och halten Cd i lösning sjunker då till samma nivå som L/S10 i referensfallet (Figur 24).

Tabell 5. Resultat från laktest för prover på obehandlad elfilteraska jämfört med gränsvärden från deponikriterierna. Vitt=data ligger inom gränsvärdet för icke-farligt avfall deponi; Orange=data ligger inom gränsvärdet för farligt avfall deponi; Rött=data ligger över gränsvärdet för farligt avfall deponi.

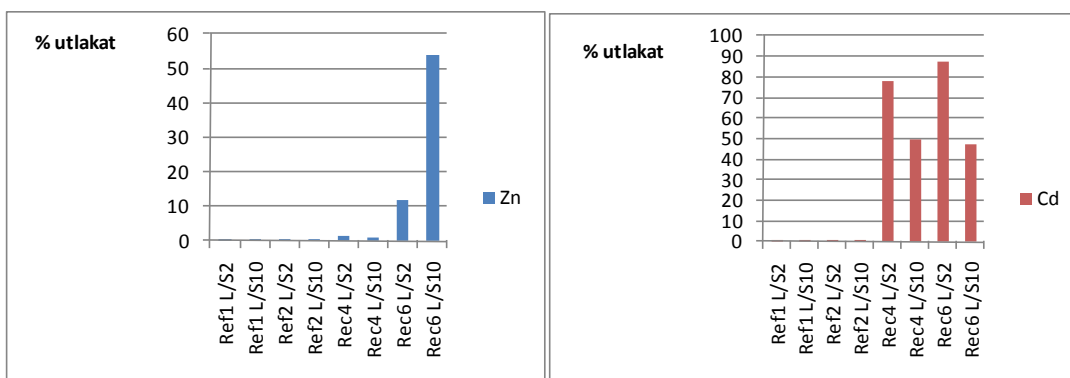
Table 5. Results from leaching test for the untreated ESP ash samples compared with the land fill criteria. White=data are within limits for non-hazardous waste landfills; Orange=data are within limits for hazardous waste landfills; Red=data are above limits for hazardous waste landfills.

Komponent mg/kg	Icke-farligt avfall		Farligt avfall		LakRef1		LakRef2		LakRec4		LakRec6		
	L/S2	L/S10	L/S2	L/S10	L/S2	L/S10	L/S2	L/S10	L/S2	L/S10	L/S2	L/S10	
As	0,4		6	25	0,0706	0,176	0,0554	0,133	<0,02	<0,5	<0,04	<0,5	
Ba		30	100	300	2,02	3,66	3,32	4,94	1,13	2,6	0,936	2,49	
Cd	0,6		3	5	0,116	0,0859	0,0298	0,0255	236	149	296	159	
Cr total		4	10	25	70	<0,006	<2	<0,01	<3	0,28	2,54	0,0862	2,55
Cu		25	50	50	100	0,058	0,0732	0,128	0,109	0,496	<0,3	1,16	<0,6
Hg	0,05		0,2	0,5	2	0,000148	0,00164	0,000109	0,00098	<0,00004	<0,00065	0,000074	0,000827
Mo		5	10	20	30	6,1	8,92	6,66	9,64	0,206	8,53	0,139	7,77
Ni		5	10	20	40	<0,006	<0,008	<0,01	<0,01	0,674	<0,4	1,25	<0,7
Pb		5	10	25	50	8,1	5,3	25,8	15,9	26,4	17,5	38,4	24,3
Sb	0,2		0,7	2	5	0,194	0,197	0,00656	0,112	0,642	<5	0,844	4,29
Se		0,3	0,5	4	7	0,114	0,175	0,1	0,149	0,166	0,23	0,191	0,439
Zn		25	50	90	200	2,3	2,37	13,3	9,99	682	431	5340	2870
Klorid	10 000	15 000	17 000	25 000	108400	113200	107300	112000	61100	64900	70600	75200	
Fluorid	60	150	200	500	<12	<33	13,8	35,6	58	98,6	<40	<307	
Sulfat	10 000	20 000	25 000	50 000	14400	31400	8800	25300	85500	117900	128200	176000	
DOC	380	800	480	1 000	9,4	<14	4,4	<11	<2	<10	2	<10	
Torrsubstans (TS) för lösta ämnen	40 000	60 000	70 000	100 000									
pH					11,1	10,8	11,4	10,8	7,1	10,6	6,3	10,8	

Om man tittar lite närmare på utlakningsdata och speciellt hur många procent av totalhalten som lakas ut i de olika stegen i laktestet ser man att ca 80% av allt kadmium finns i lakvätskan efter första steget för proven från recirkulationen. I dessa lakvätskor är pH 6,3-

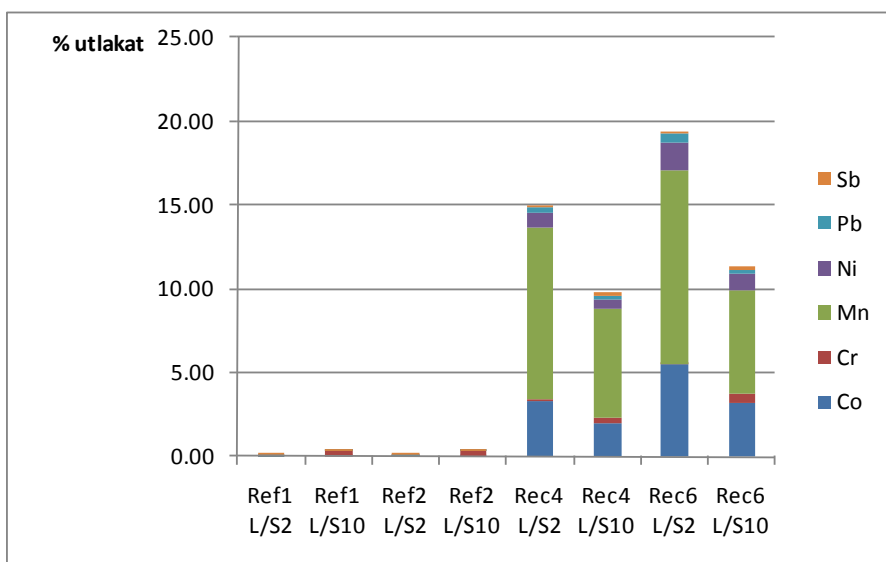
7,1. I det aktuella pH-området bildar den inte hydroxid, vilket är en omvandling som bidrar till att sänka halten Cd i lakvätskan.

Även för Zn, Pb och Sb är den utlakade mängden så mycket högre för askorna från recirkulationstesten än för askor från referensfall att gränsvärdet för mottagning på deponi för farligt avfall överskrids. Även för dessa metaller är det troligen så att utfällning som hydroxid från lakvätskan inte kunna ske på grund av det låga pH-värdet och därmed har metallerna blivit kvar i vätskan i lösta former. Som framgår av Figur 25 ökar även den procentuella utlakningen av flera metaller, men det gör inte att mängden utlakat överstiger gränsvärdena.



Figur 24. Procentuell utlakning av Zn och Cd från obehandlad flygaska.

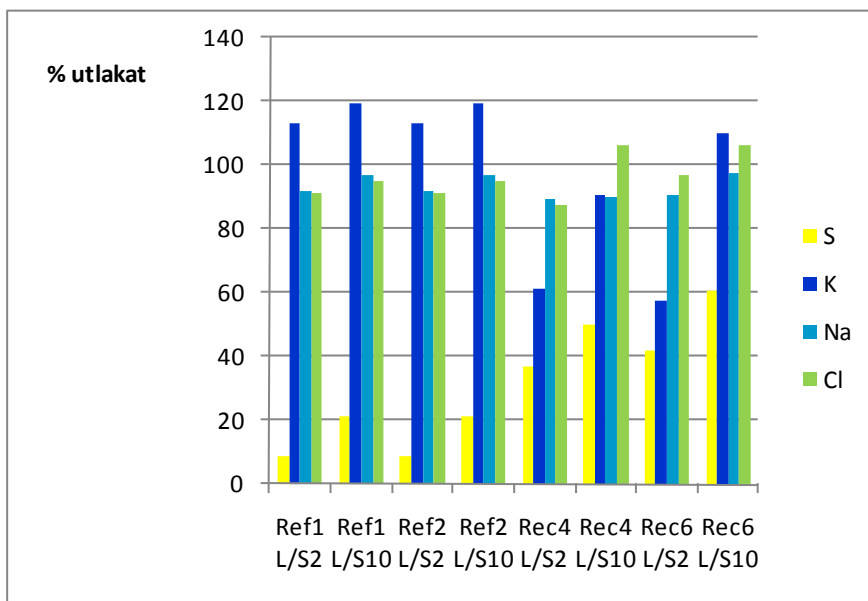
Figure 24. Percent of Zn and Cd released from untreated fly ash in leaching test.



Figur 25. Procentuell utlakning av spårmetaller från obehandlad flygaska.

Figure 25. Percent of trace metals released from untreated fly ash in leaching test.

I Figur 26 visas utlakade mängder och den procentuella utlakningen av K, Na, S och Cl i referensfall och recirkulationsfallen. Kalium verkar ha fått en något dämpad lakbarhet.



Figur 26. Procentuell utlakning av S, K, Na och Cl från obehandlad flygaska.

Figure 26. Percent of S, K, Na and Cl released from untreated fly ash in leaching test.

Renova använder Bambergmetoden för att behandla sina askfraktioner, vilket innebär att flygaskan (stoff från elektrofiltren) och recirkulat från spärrfiltren (bestående i huvudsak av kalk och aktivt kol) blandas med slam från vattenreningen till en s.k. Bambergkaka. Slammet innehåller ett överskott av fällningsmedlet TMT-15 som genom sulfidbindingar binder till sig tungmetaller i svårösliga föreningar. Bambergkakan klassas som icke farligt avfall och deponeras på Renovas deponi i Tagene.

5.3 Korrosion

5.3.1 Fotografier

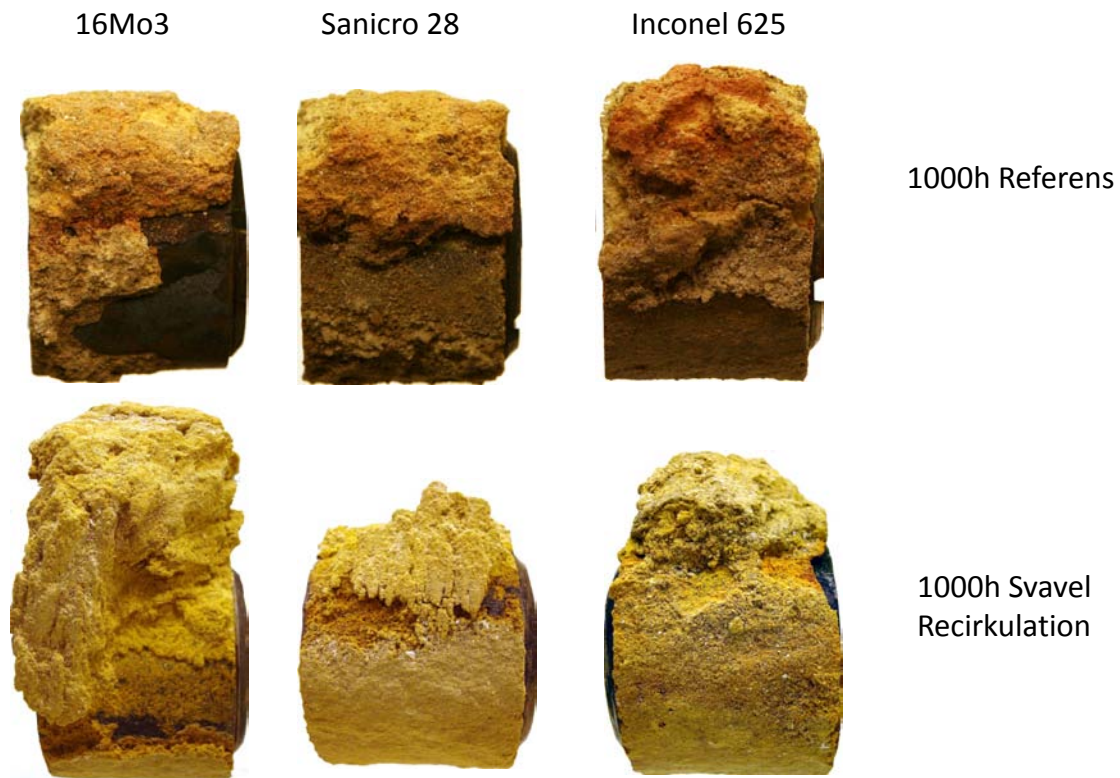
I Figur 27 visas bilder på hur korrosionssonden i referensfallet såg ut direkt efter att den tagits ut från pannan. I det stora blocket med avlagring som syns i bilden sitter 6 st provringar monterade. Det går inte att se någon skillnad i beläggningstillväxt/sammansättning med blotta ögat för de olika materialen. Den inklippta bilden till vänster i Figur 27 visar hur en provring ser ut efter det att den har demonterats från sonden. Även fast en stor del av avlagringen sitter kvar på provringen har en del av avlagringen förlorats då provet demonterades. Vidare så är den avlagring och det korrosionsproduktlager som fortfarande är kvar relativt dåligt vidhäftande.



Figur 27. Fotografier på korrosionssonden direkt efter uttag efter 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. Den inklippta bilden till höger visar en provring direkt efter att den demonterats från korrosionssonden.

Figure 27. Photographs of the corrosion probe directly after outtake after 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure. The image to the right shows a sample ring directly after it was demounted from the probe.

I Figur 28 visas bilder på de exponerade provringarna, sorterat på material och körfall, efter uttag från pannan och demontering från sonden. Direkt efter proverna tas ut från pannan startar nedkylningen till rumstemperatur. Under denna period ramlar en del avlagring bort och den variation i avlagringsmängd som kan ses härrör främst från detta faktum. Bortfallet var något större för de prov som exponerades i referensfallet. I vissa fall föll även korrosionsproduktlagret av och stålringen kom i dager. Den skillnad i färg på avlagringen som kan ses för de olika körfallen är en effekt av olika ljusförhållanden och kamera-inställningar då bilderna togs och är således inte reell.

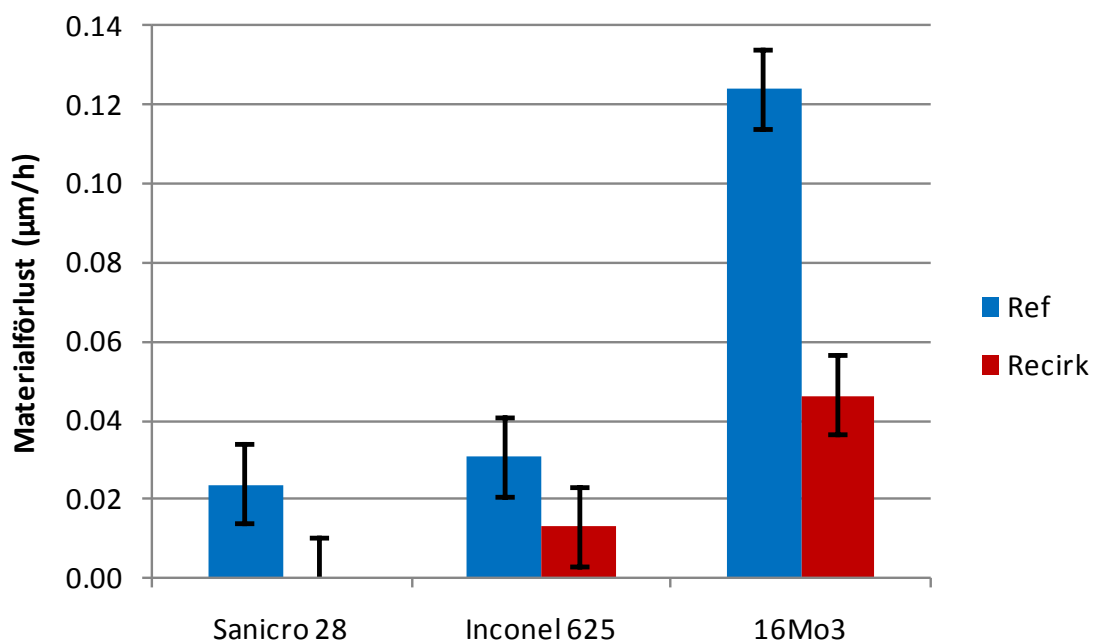


Figur 28. Fotografier av exponerade provringar. Övre raden visar provringar exponerade i 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. Nedre raden visar motsvarande provringar exponerade i 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet.

Figure 28. Photographs of exposed sample rings. The upper row shows sample rings exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure. The lower row shows the sample rings exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the sulphur recirculation exposure.

5.3.2 Materialförlust

I Figur 29 visas medelvärden av materialförlustmätningar på 16Mo3, Sanicro 28 samt Inconel 625 prov som exponerats i referens samt svavelrecirkulationsfallet vid 450°C (materialtemperatur) i 1000 timmar. För alla material ses en sänkning av materialförlusten i körfallet med svavelrecirkulation jämfört med referensfallet. Störst är effekten av svavelrecirkulation för det låglegerade stålet 16Mo3 där minskningen är ca 60 %. Materialförlusten för de båda höglegerade stählen ligger betydligt lägre jämfört med 16Mo3, oavsett körfall. Det bör dock påpekas att materialförlusterna är generellt sett låga och att de uppmätta värdena på de höglegerade stählen ligger strax över mätosäkerheten.

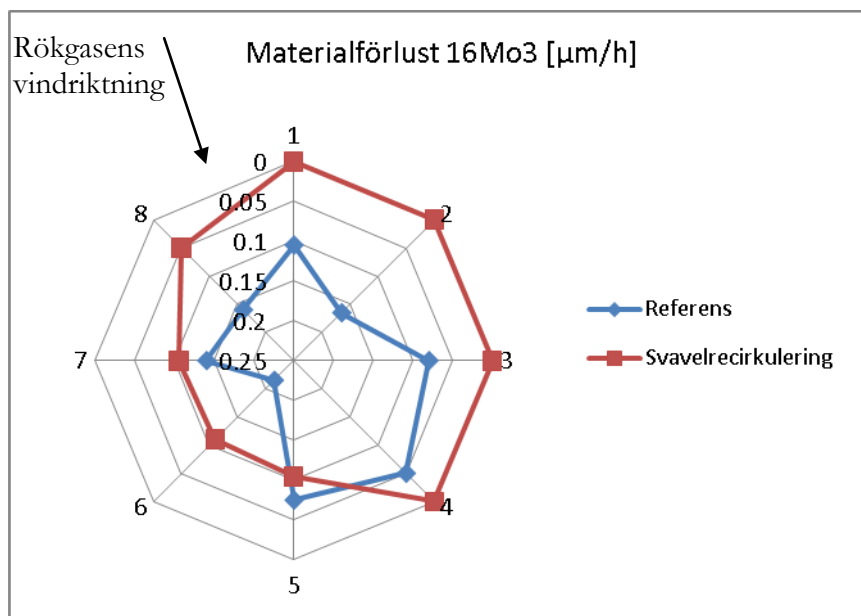


Figur 29. Medelvärden av 8 materialförlustmätningar per provring. Mätosäkerheten är 0,02 µm/h vilket representeras av felstaplarna. Blå staplar representerar referensfallet och röd staplar representerar svavelrecirkulationsfallet.

Figure 29. Mean values of 8 material loss measurements per sample ring. The measurement uncertainty is 0.02 µm/h which is represented by the error bars. The blue bars represent the reference exposure and the red bars represent the sulphur-recirculation exposure.

Materialförlustmätningarna i Figur 29 medelvärdet bildades på 8 individuella mätpunkter jämnt fördelade på provringens omkrets vilket visas i Figur 30 - Figur 32 för 16Mo3, Sanicro 28 respektive Inconel 625. Korrosionsönderna var monterade i pannan så att rökgasen träffade provringen mellan mätpunkt 1 och mätpunkt 8, d.v.s. vindsidan.

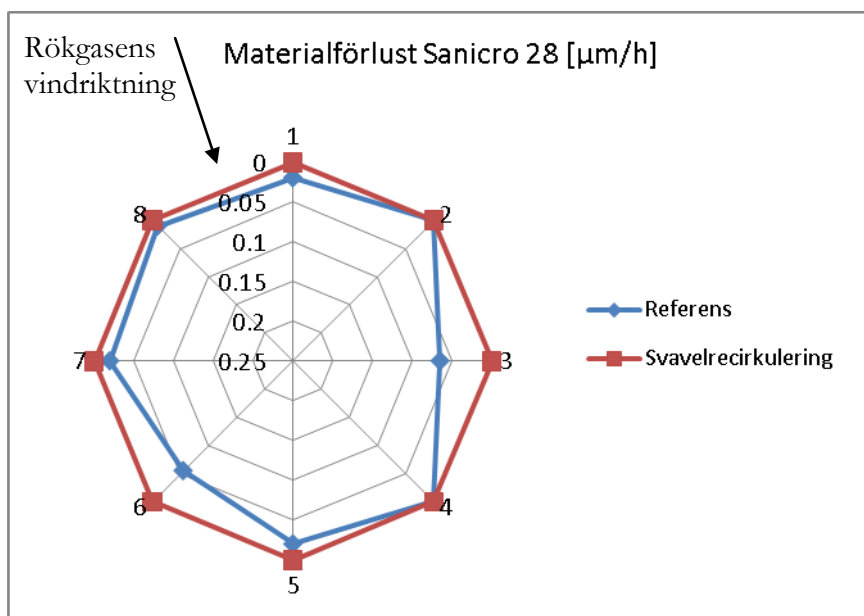
I Figur 30 visas materialförlustmätningarna på 16Mo3 provet exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur). I referensfallet (blå linje) är avverkningen mellan 0,05 och 0,25µm/h och materialförlusten är något högre på vindsidan jämfört mot läsidan. Materialförlusten för det 16Mo3 prov som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet visas med röd linje i Figur 30. Med undantag av mätpunkt #5 är materialförlusten högre eller mycket högre för provet som exponerats i referensfallet jämfört med provet som exponerats i svavelrecirkulationsfallet. Den högsta materialförlusten som uppmättes på 16Mo3 provet som exponerats i svavelrecirkulationsfallet är 0,1µm/h, vilket ligger nära det lägsta uppmätta värdet för referensprovet. Merparten av 16Mo3 provet som exponerades i svavelrecirkulationsfallet hade en materialförlust som låg inom mätosäkerheten, det vill säga mycket låg.



Figur 30. Diagram över uppmätt materialförlust i 8 punkter runt om 16Mo3 provet som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur). Blå linje representerar referensfallet och röd linje representerar svavelrecirkulationsfallet.

Figure 30. Diagram of the measured material loss in 8 points around the 16Mo3 sample exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature). The blue line represents the reference exposure and the red line represents the sulphur-recirculation exposure.

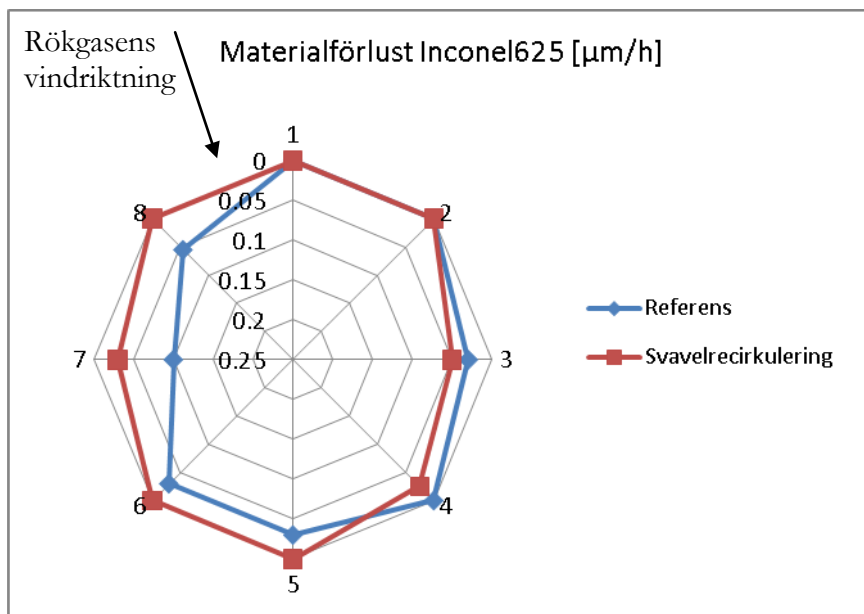
I Figur 31 visas materialförlustmätningarna på Sanicro 28 provet exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur). Referensfallet visas med blå linje och svavelrecirkulationsfallet visas med en röd linje. I de båda körfallen är korrosionshastigheten mycket låg, i nivå med mätosäkerheten. Materialförlusten ligger dock generellt något högre för det prov som exponerats i referensfallet. Det är endast i två mätpunkter, båda i referensfallet, som korrosionshastigheten är marginellt högre (0,05µm/h respektive 0,06µm/h för de två mätpunkterna).



Figur 31. Diagram över uppmätt materialförlust i 8 punkter runt Sanicro 28-provet som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur). Blå linje representerar referensfallet och röd linje representerar svavelrecirkulationsfallet.

Figure 31. Diagram of the measured material loss in 8 points around the Sanicro 28 sample exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature). The blue line represents the reference exposure and the red line represents the sulphur recirculation exposure.

I Figur 32 visas materialförlustmätningarna på Inconel 625 provet exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur). Referensfallet visas med blå linje och svavelrecirkulationsfallet visas med en röd linje. I likhet med Sanicro 28 så är materialförlusten på Inconel 625 mycket låg, majoriteten av mätpunkterna ligger inom mätosäkerheten. Punkt 5-8 på provringen som exponerats i referensfallet visar dock små materialförluster: 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ som högst. I svavelrecirkulationsfallet är ett par punkter något högre (0,05 $\mu\text{m}/\text{h}$) än mätosäkerheten.



Figur 32. Diagram över uppmätt materialförlust i 8 punkter runt Inconel 625 provet som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur). Blå linje representerar referensfallet och röd linje representerar svavelrecirkulationsfallet.

Figure 32. Diagram of the measured material loss in 8 points around the Inconel 625 sample exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature). The blue line represents the reference exposure and the red line represents the sulphur-recirculation exposure.

5.3.3 Röntgendiffraktion

I Tabell 6 visas de kristallina faser som detekterades med XRD på de exponerade proverna. Den övre delen av tabellen visar resultaten för de prov som exponerades i referensfallet. Avlagringen på alla tre materialen dominerades av CaSO_4 . Avlagringen innehöll även NaCl på alla tre material. Diffractionstoppar med svag intensitet från KCl kunde ses på 16Mo3 och Sanicro 28. På Inconel 625 detekterades även KCaCl_3 . De korrosionsprodukter som detekterades med XRD återfanns båda på Sanicro 28 och var CaCrO_4 samt Fe_2O_3 .

I den nedre delen av Tabell 6 visas de kristallina faser som detekterades med XRD i svavelrecirkulationsfallet. I likhet med referensfallet domineras avlagringen av CaSO_4 . Avlagringen på de olika materialen i svavelrecirkulationsfallet skiljer sig dock mot den avlagringen som bildades i referensfallet på närvaron av alkaliklorider; mängden alkaliklorider i svavelrecirkulationsfallet är under detektionsgränsen. Istället detekteras olika sulfatföreningar såsom Na_2SO_4 och $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. På de höglegerade stålen, Sanicro 28 och Inconel 625, detekteras även CaSiO_3 i avlagringen. På 16Mo3 detekterades även Fe_2O_3 med svaga diffractionstoppar.

Tabell 6. Kristallina faser detekterade på de exponerade materialen med XRD.

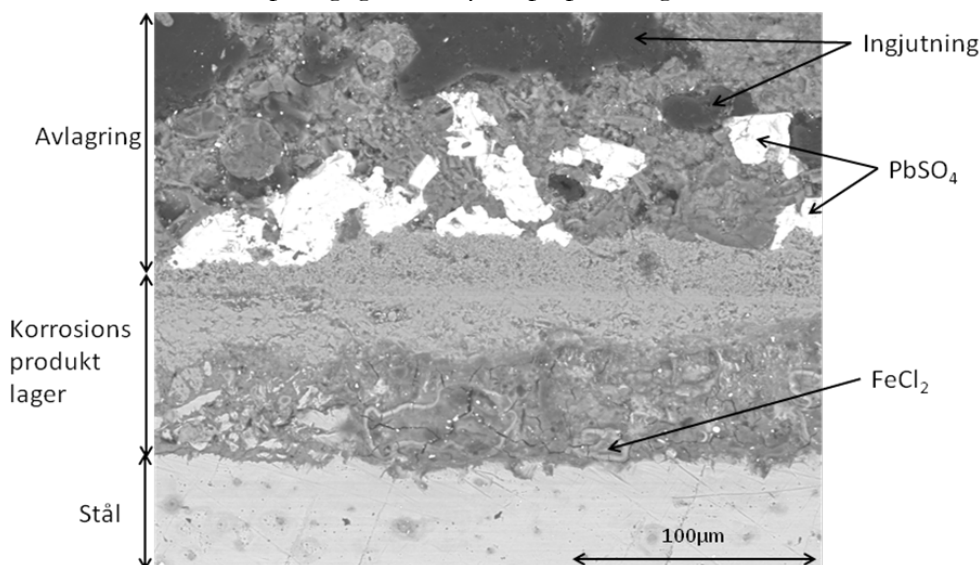
Table 6. Crystalline phases detected on the exposed samples by XRD.

Referens	CaSO_4	NaCl	KCl	KCaCl_3	CaCrO_4	Fe_2O_3
16Mo3	S	M	W			
Sanicro 28	S	M	W		M	W
Inconel 625	S	W		W		
W = Svag, M= Medium och S = Stark						
Svavelrecirkulation	CaSO_4	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Na_2SO_4	CaSiO_3	Fe_2O_3	
16Mo3	S	S			W	
Sanicro 28	S	M		M		
Inconel 625	S		W	M		
W = Svag, M= Medium och S = Stark						

5.3.4 Elektronmikroskopi

5.3.4.1 16Mo3 Ref

I Figur 33 visas ett metallografiskt tvärsnitt av ett 16Mo3 prov som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. Bilden kan delas upp i tre delar, nämligen (nedifrån och upp) stål, korrosionsproduktslager samt avlagring. Då bilden är tagen med en BSE-detektor, se avsnitt 3.3.4.3, är kontrasten i bilden ett resultat av olika grundämnen. Tunga grundämnen är ljusa i bilden emedan lätta grundämnen är mörka. Detta syns tydligt i avlagringsdelen där tre olika områden kan uppfattas med avseende på ljushet; de ljusaste områdena består av PbSO_4 , det största området som består av olika små avlagringspartiklar (exempelvis CaSO_4 och K_2SO_4) och det sista området är tidigare porer i avlagringen som fyllts med injutningsmassa (består till största del av kol). Under avlagringsskiktet återfinns korrosionsproduktslagret vilket är ca 100µm tjockt och kan delas upp i två delar. Den inre delen är något mörkare än den yttre och består främst av FeCl_2 . Den yttre delen är ett oxidskikt som i sig kan delas upp i två olika delar, nämligen en utåtväxande del samt en inåtväxande del. Dessa delar är ungefär lika stora och gränsen mellan dessa oxidskikt kan ses som ett svagt, något välvd linje i bilden. Denna linje markerar även den ursprungliga metallytan på provringen.

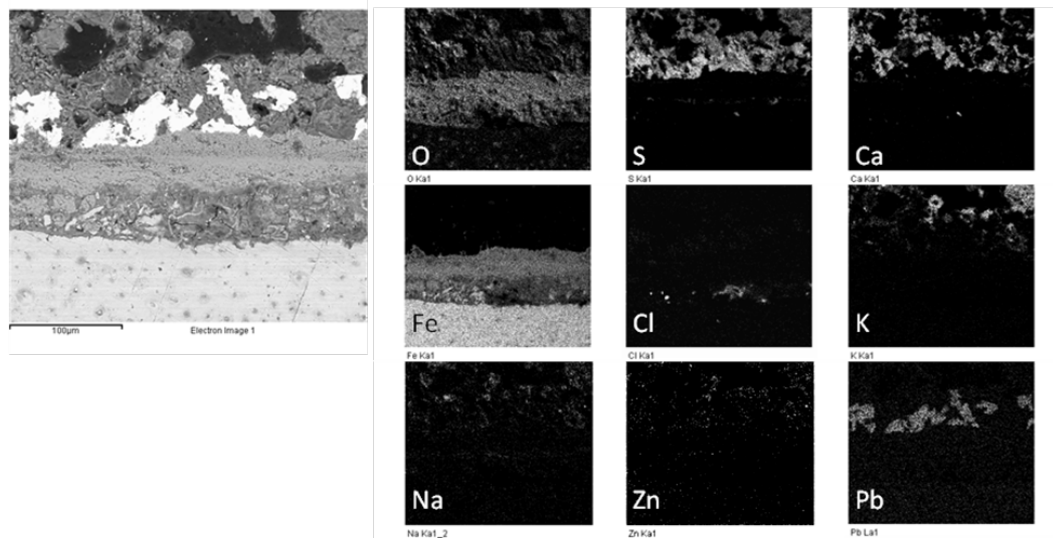


Figur 33. SEM-bild med BSE-detektor av ett tvärsnitt på 16Mo3 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet.

Figure 33. SEM image with BSE detector of a cross section of 16Mo3 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure.

I Figur 34 visas EDX-mappar (Energy Dispersive X-rays) över det metallografiska tvärsnittet av 16Mo3 som visades i Figur 33. Avlagringen domineras av S, Ca och K, vilket indikerar närvaron av CaSO_4 och K_2SO_4 (eller blandningen av dessa $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$). Förutom överlapp med Ca och K så kan S även matchas mot Pb och i viss mån Zn, vilket indikerar närvaron av en blandning av PbSO_4 - ZnSO_4 . Denna fastfaslösning av PbSO_4 - ZnSO_4 befinner sig i avlagringsskiktet och inte i direkt kontakt till metallen. EDX-mapparna konfirmerar det tvådelade korrosionsproduktslagret som presenterades i SEM-

bilden i Figur 33. Den yttre delen består av en järnoxid och den inre består av en blandning av järnklorid och järnoxid. Det bör dock påpekas att mängden järnklorid, FeCl_2 , troligtvis varit högre och att den vattenfria provprepareringen som använts då det metallografiska tvärsnittet förbereddes förstörde en del av järnkloriderna.

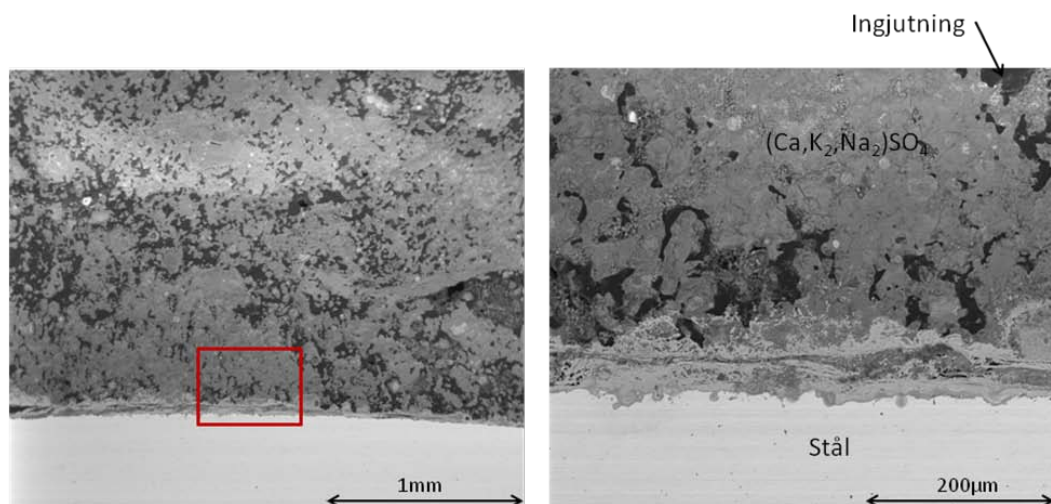


Figur 34. SEM/EDX-mappar av ett tvärsnitt på 16Mo3 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet.

Figure 34. SEM/EDX maps of a cross section of 16Mo3 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure.

5.3.4.2 Sanicro 28 Ref

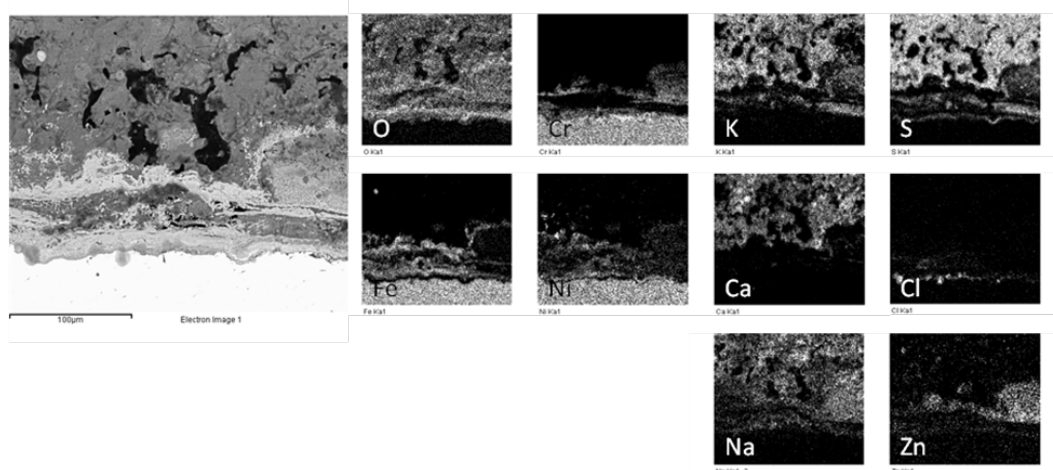
I Figur 35 visas ett tvärsnitt av Sanicro 28 exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. Bilden till vänster är med låg förstoring och de innersta 2 mm av avlagringen kan ses. Avlagringen är inte helt homogen och en del mörka områden kan ses. Dessa områden är porer och även efter 1000 timmars exponering är avlagringen inte helt tät. Förutom de mörka porerna är avlagringen relativt jämn i färgen vilket indikerar att sammansättningen i avlagringen är relativt likartad. Till höger i Figur 35 visas en förstoring av det markerade området i den vänstra bilden. På denna bild ses korrosionsproduktlagret tydligt och den är i storleksordningen 100µm tjock och relativt heterogen. I bilden till vänster ses att korrosionsproduktlagret varierar mellan 30 – 100µm i tjocklek.



Figur 35. SEM-bilder med BSE-detektor av ett tvärsnitt på Sanicro 28 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. Bilden till höger är en förstoring av markerat område i den vänstra bilden.

Figure 35. SEM images with BSE detector of a cross section of Sanicro 28 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure. The right image is a close up of the marked area in the left image.

I Figur 36 visas SEM/EDX-mappar över korrosionsfronten som visades till höger i Figur 35. Avlagringen domineras av K, Ca, Na, S och O. Troliga faser är CaSO_4 och $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ som detekterades med XRD. Under avlagringen ses en oxid innehållandes Fe, Cr och Ni i olika band. En korrelation mellan K och S, troligtvis K_2SO_4 , kan ses insprängt i mellan två olika oxidlager. S kan även korreleras med Ni i ett smalt band längst in mot metall. Då närvaron av syre är låg i metall/oxid gränsskiktet föreligger nicklet och svavlet sannolikt som nickelsulfid. I detta gränsskikt kan även en anrikning av klor ses. Då denna anrikning inte matchas av alkali föreligger troligtvis kloreten som metallklorider. Vidare kan en anrikning av Zn ses i den yttre delen av korrosionsproduktlagret, till höger i bilden i Figur 36. Enligt EDX analysen kan zinkanrikning härröra från närvaron av en spinelloxid innehållandes nickel och krom.

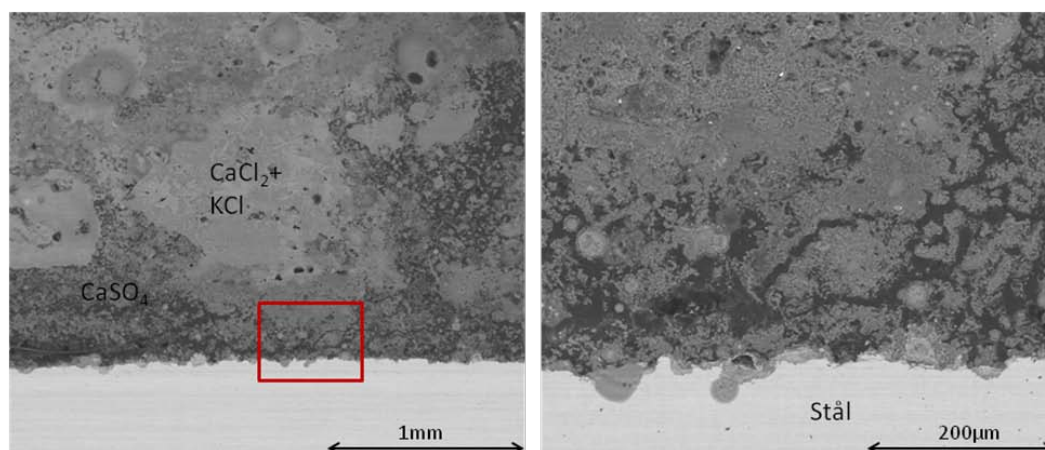


Figur 36. SEM/EDX-mappar av ett tvärsnitt på Sanicro 28 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet.

Figure 36. SEM/EDX maps of a cross section of Sanicro 28 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure.

5.3.4.3 Inconel 625 Ref

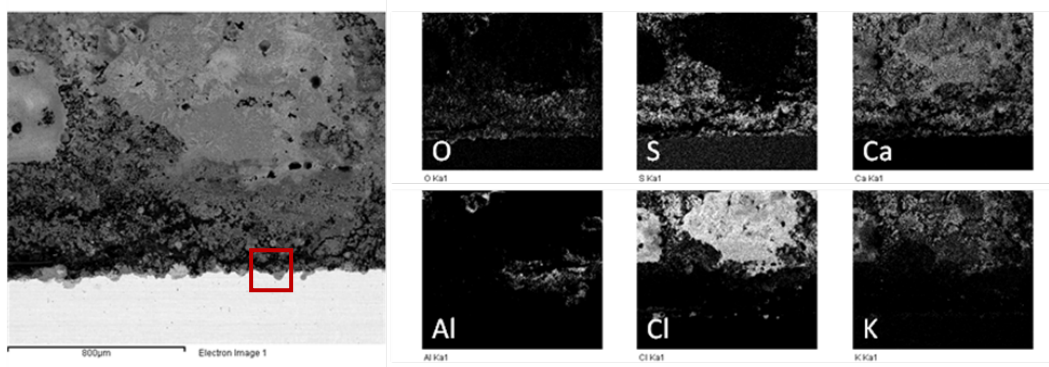
I Figur 37 visas ett tvärsnitt av Inconel 625 exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. Bilden till vänster är med låg förstoring och de innersta 2 mm av avlagringen kan ses. Avlagringen är inte helt homogen utan består av större partiklar (0,5-1mm i diameter) omgivna av områden med betydligt mindre partiklar. Ingen av de större partiklarna ligger i direkt anslutning till provringen. Bilden till höger i Figur 37 visar en förstoring av det markerade området i den vänstra bilden. Det är svårt att i bilden se något avgränsat korrosionsproduktlager vilket indikerar att korrosionshastigheten varit låg. Dock så kan ett antal lokala angrepp ses. Dessa är ca 50µm breda och 30µm djupa.



Figur 37. SEM-bilder med BSE-detektor av ett tvärsnitt på Inconel 625 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. Bilden till höger är en förstoring av markerat område i den vänstra bilden.

Figure 37. SEM images with BSE detector of a cross section of Inconel 625 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure. The right image is a close up of the marked area in the left image.

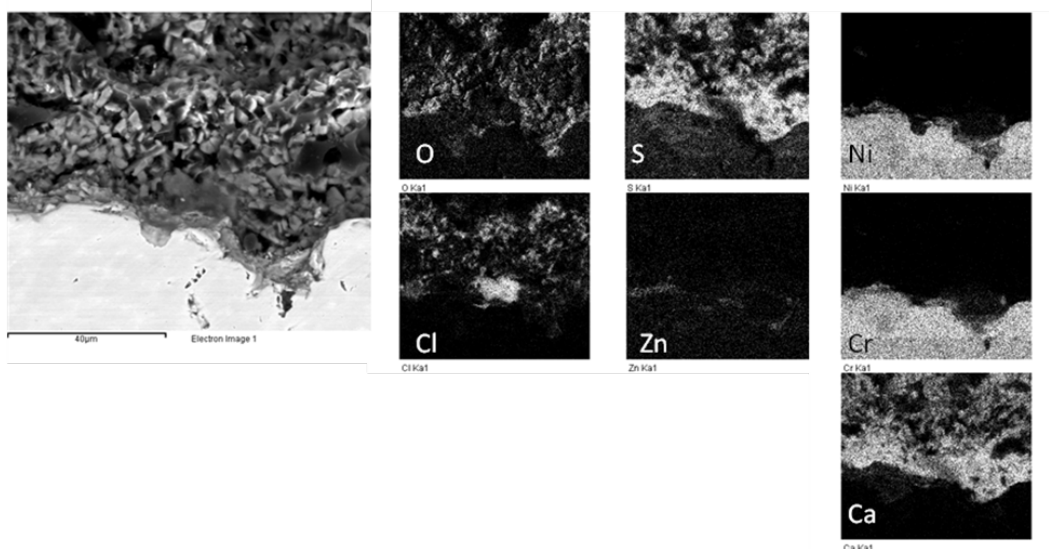
EDX-analysen i Figur 38 visar att de stora partiklarna består av en blandning av K, Ca och Cl (KCaCl_3 detekterades med XRD men det kan även finnas KCl och CaCl_2) medan resten av avlagringen främst är uppbyggd av en blandning av K, Ca och S, vilket indikerar närvaron av CaSO_4 , K_2SO_4 eller en blandning av dessa. En anrikning av Al kan även ses i avlagringsskiktet. Enligt EDX-mapparna kan inte aluminiumet matchas med någon motjon och det föreligger sannolikt som metalliskt aluminium eller som aluminiumoxid. Det klor som detekterades föreligger främst i de stora saltpartiklarna men en liten anrikning kan ses i metall/oxid gränsskiktet, kopplat till de lokala angreppen som visades i Figur 37. En liten anrikning av Zn kan även ses i metall/oxid gränsskiktet, dock inte i direkt anslutning till klorret. En förstoring av det markerade området i metall/oxid gränsskiktet i Figur 38 visas i Figur 39.



Figur 38. SEM/EDX-mappar av ett tvärsnitt på Inconel 625 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet.

Figure 38. SEM/EDX maps of a cross section of Inconel 625 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure.

I Figur 39 visas en SEM/EDX-bild av metall/oxid gränsskiktet markerat i Figur 38 på Inconel 625 exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet. I likhet med Figur 38, ses en avlagring som främst består av CaSO_4 samt CaCl_2 . Mappen med S visar att även metallen innehåller en del svavel. Detta är dock en artefakt och är på grund av ett överlapp mellan Mo samt S i EDX-spektrumet och härrör i det här fallet från Inconel 625:s innehåll av Mo. Den bildade oxiden på Inconel 625 är mycket tunn (1-2 μm) och syns knappt i tvärsnittet. Man kan dock se en anrikning av Zn i oxidskiktet och det verkar främst vara korrelerat till Cr, troligtvis som en Zn-Cr spinell.

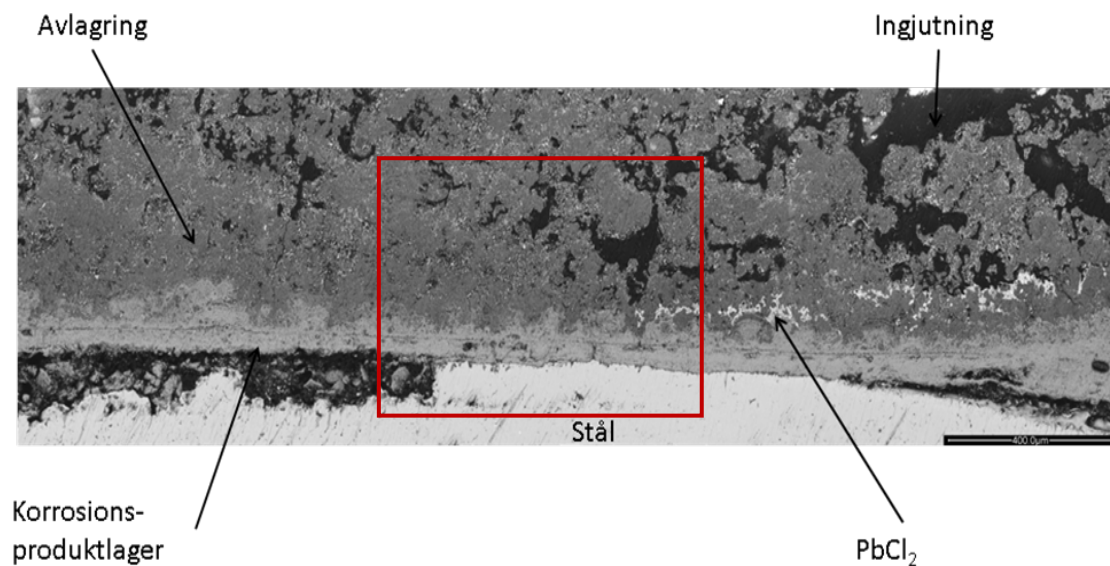


Figur 39. SEM/EDX-mappar av ett tvärsnitt på Inconel 625 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i referensfallet.

Figure 39. SEM/EDX maps of a cross section of Inconel 625 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the reference exposure.

5.3.4.4 16Mo3 Recirk

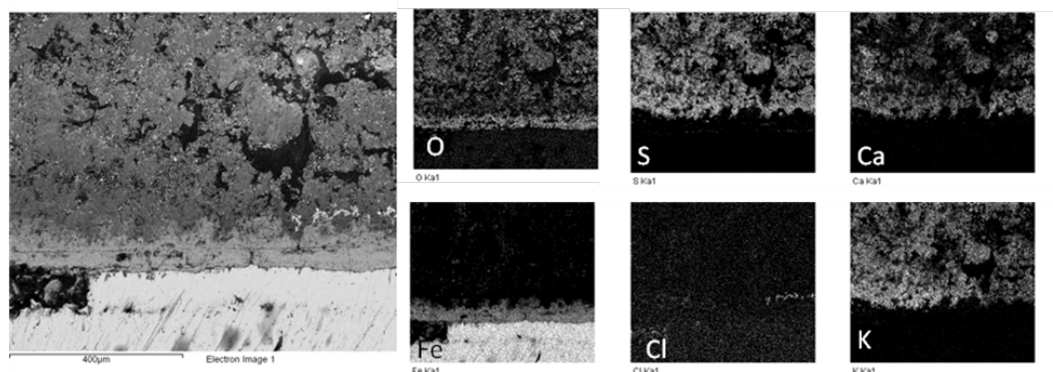
I Figur 40 visas ett tvärsnitt av 16Mo3 exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet. Bilden är panoramabild sammansatt av 3 SEM-bilder. I likhet med referensfallet kan tvärsnittet delas upp i stål, korrosionsproduktlager samt avlagring. I denna panoramabild ses stålet variera något i tjocklek. I den vänstra delen av bilden syns ett ca 100 μm djup område där stålringen är borta. Denna kraftiga variation återspeglas inte i korrosionsproduktlagret. Till skillnad från referensexponeringen av detta material så är korrosionsproduktlagret relativt homogent och kan inte, så som var fallet i referensexponeringen, delas upp i ett oxid och klorid skikt. Utanför oxidskiktet ses avlagringen som är relativt homogen i färgen. Dock kan ett ljust område/streck ses i högra delen av bilden vilket indikerar närvaron av ett tungt grundämne.



Figur 40. Panorama SEM-bild med BSE-detektor av ett tvärsnitt på 16Mo3 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet.

Figure 40. Panoramic SEM image with BSE detector of a cross section of 16Mo3 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the sulphur recirculation exposure.

I Figur 41 visas EDX-mappar över det markerade området i det metallografiska tvärsnittet av 16Mo3 som visades i Figur 40. Enligt EDX-analysen domineras avlagringen av K, Ca och S, troligtvis föreliggandes som K_2SO_4 , $CaSO_4$ eller blandningar av dessa. Under denna avlagring ses en anrikning i O vilket markerar ett oxidskikt med Fe närvarande. Mängden klor är låg och finns främst associerad till det ljusa området beskrivet i Figur 40 och är troligtvis $PbCl_2$. Till skillnad mot referensfallet ses inte lika mycket klor anrikat i metall/oxid gränsskiktet.

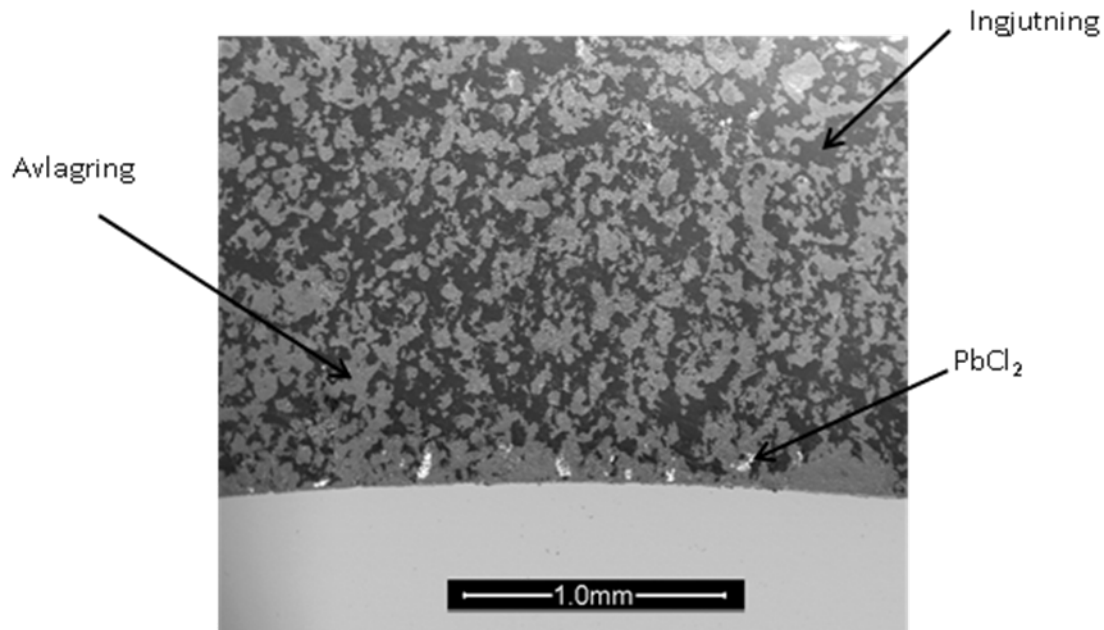


Figur 41. SEM/EDX-mappar av ett tvärsnitt på 16Mo3 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet.

Figure 41. SEM/EDX maps of a cross section of 16Mo3 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the sulphur recirculation exposure

5.3.4.5 Sanicro 28 Recirk

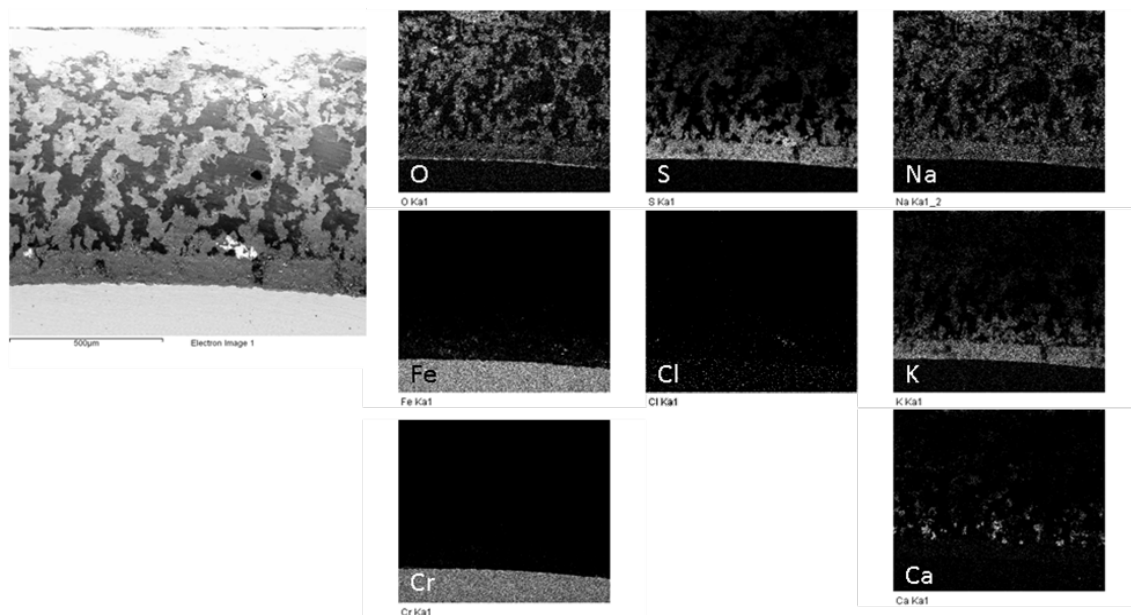
I Figur 42 visas ett metallografiskt tvärsnitt av ett Sanicro 28-prov som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet. I denna lågförstoringsbild ses stålytan relativt jämn och det är inte möjligt att särskilja något korrosionsproduktlager. I övrigt är det en porös avlagring som bildats på stålringen vars färg är relativt homogen. Det finns dock några få områden som är betydligt ljusare än avlagringen och indikerar närvaron av tungmetaller.



Figur 42. SEM-bild med BSE-detektor av ett tvärsnitt på Sanicro 28 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet.

Figure 42. SEM image with BSE detector of a cross section of Sanicro 28 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the sulphur recirculation exposure.

I Figur 43 visas EDX-mappar över ett metallografiskt tvärsnitt av Sanicro 28 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet. Enligt EDX-analysen domineras avlagringen av K, Na, Ca och S. Till skillnad från referensfallet är närvaron av Ca lägre. Närmast stålytan har en mycket tunn (1-2µm) oxid bildats. En svag antydning till detta kan ses i O-mappen. Ovanför denna tunna oxid finns ett lager med en relativt tät blandsulfat av kalium och natrium ((K,Na)₂SO₄). Strax över detta skikt blir avlagringen betydligt mer porös och individuella CaSO₄ partiklar kan ses. Mängden klor i tvärsnittet är mycket lågt och den enda kloranrikning som kan ses är i det ljusa området strax över den täta K-Na sulfaten där det troligtvis föreligger som PbCl₂.

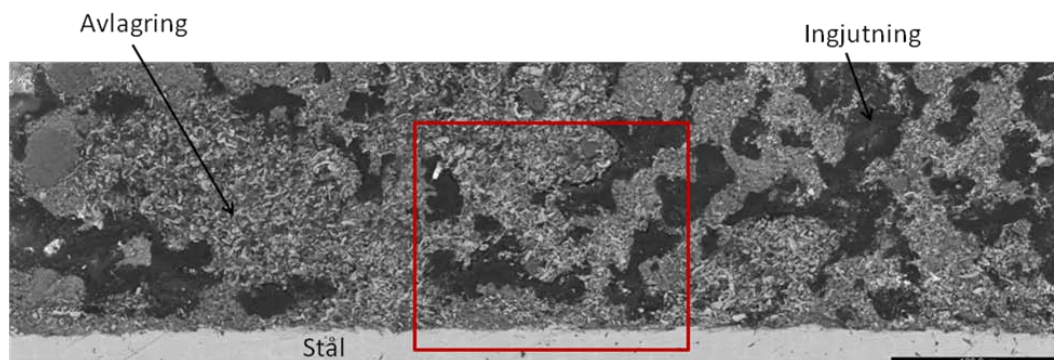


Figur 43. SEM/EDX-mappar av ett tvärsnitt på Sanicro 28 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet.

Figure 43. SEM/EDX maps of a cross section of Sanicro 28 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the sulphur recirculation exposure

5.3.4.6 Inconel 625 Recirk

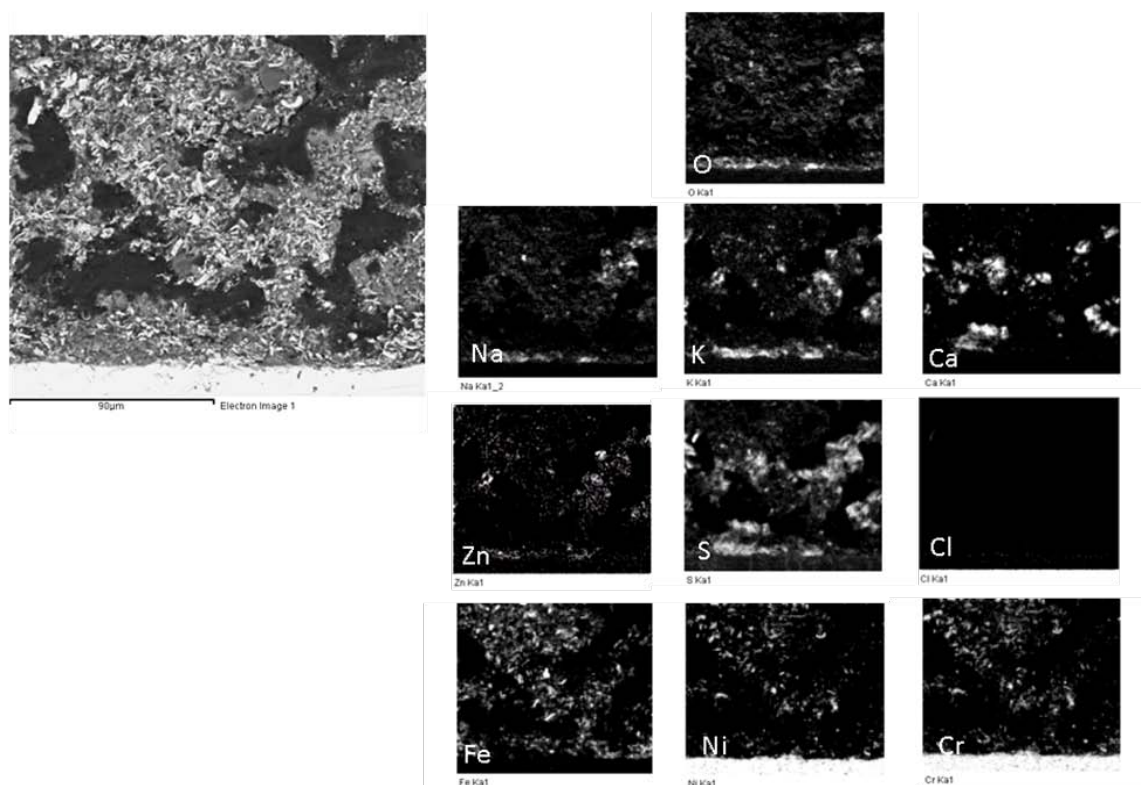
I Figur 44 visas ett tvärsnitt av Inconel625 exponerat 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet. Bilden är en panoramabild sammansatt av 3 SEM-bilder. I likhet med det höglegerade Sanicro 28 så syns inget korrosionsproduktlager på stålringen vilket antyder att korrosionshastigheten varit mycket låg. I motsats till referensfallet så syns inte några lokala angrepp. Istället har det bildats en någorlunda porös avlagring på ringen.



Figur 44. Panorama SEM-bild med BSE-detektor av ett tvärsnitt på Inconel 625 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet.

Figure 44. Panoramic SEM image with BSE detector of a cross section of Inconel 625 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the sulphur recirculation exposure.

I Figur 45 visas EDX-mappar över det markerade området i ett metallografiskt tvärsnitt av Inconel 625 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet. EDX-analysen visar att avlagringen främst består av Ca, K, Na och S, troligtvis olika sulfatföreningar. Mängden klor är mycket låg. Zn finns genom hela avlagringen och tycks även det vara associerat till S. Zn halten är dock låg och aldrig över 3%. Genom hela avlagringen kan även Fe, Cr och Ni ses korrelerat i enskilda partiklar. Enligt EDX-kvantifieringen är dessa partiklar mest anrikade på järn. Då Inconel 625 endast innehåller 2-5% Fe så är härrör dessa partiklar troligtvis inte från stålet i form av korrosionsprodukter. Istället anses dessa partiklar ha sitt ursprung från provprepareringen då provringen kapas och slipas för att få till ett metallografiskt tvärsnitt.



Figur 45. SEM/EDX-mappar av ett tvärsnitt på Inconel 625 som exponerats 1000 timmar vid 450°C (materialtemperatur) i svavelrecirkulationsfallet.

Figure 45. SEM/EDX maps of a cross section of Inconel 625 exposed for 1000 hours at 450°C (material temperature) in the sulphur recirculation exposure.

5.4 Dioxiner och klorbensener

I Bilaga D-E visas de uppmätta dioxinerna (PCDD och PCDF) samt klorbensenerna (PCBz) i rökgaserna vid de olika försökstillfällena. Totalt så analyserades halten PCDD och PCDF i sju prover och PCBz i fem rökgasprover. Fyra rökgasprover togs vid normaldrift och tre med svavelrecirkulation. Medelvärde från proverna tagna vid normaldrift beräknades till 1,34 ng I-TEQ/Nm³ (t.g., 11%O₂) samt 1,00 när svavelrecirkulation användes. Fyra askprover analyserades också, två utan svavelrecirkulation och två med, vilket visas i Bilaga F.

6 Resultatanalys

6.1 Svavelrecirkulationens påverkan på anläggningen

Styrningen av svaveldoseringen har fungerat mycket bra, så att en jämn baslinje har kunnat hållas för svavel samtidigt som doseringen automatiskt styrts ner vid de naturligt förekommande svaveltopparna. Svavelhalten i skorstenen har hela tiden legat på en nivå långt under gällande gränsvärden vilket visas i Tabell 4.

Daggpunktsmätningar har genomförts för att säkerställa att den doserade svavelsyran inte ger upphov till förhöjda SO_3 -halter i pannan, vilka skulle kunna ge andra negativa effekter, som lågtemperaturkorrosion i ekonomisern.

Medelvärden av emissionsvärdena vid 1000 h referens respektive 1000 h svavelrecirkulation redovisades i Tabell 4, som visar att emissionsvärdena för HCl, NO_x och TOC har varit i stort sett oförändrade. SO_2 -halten i rengasen steg endast från 1,0 till 1,5 mg/ Nm^3 (t.g., 11% O_2), att jämföras med gränsvärdet som är 50 mg/ Nm^3 (t.g., 11% O_2), trots att medelvärdet av SO_2 efter pannan ökat från 270 mg/ Nm^3 t.g. vid referensdrift till 720 mg/ Nm^3 t.g. under recirkulationsförsöket. Detta kan förklaras av att väteperoxid är en mycket effektiv avsvavlingskemikalie. Ammoniakhalten har sjunkit kraftigt som följd av att avsvavlingen skett i sur miljö vilket innebär att ammoniakavskiljningen skett i två sura steg istället för ett, som vid normal drift. CO halten sjönk med två tredjedelar, vilket man även sett i andra studier [44].

6.2 Partiklar, beläggningar och askor

6.2.1 Partiklar

Från partikelmätningarna (fyra mätningar vid referensfall respektive svavelrecirkulation) kan man se en minskning av partikelkoncentrationen från referensfall till recirkfall, både för fina och grova partiklar. De fina partiklarna, som har bildats ur gasformiga komponenter i pannan, består främst av natrium- och kaliumklorid, men också innehållet av sulfater och zink är signifikant. Kemiska analyser gjordes i hälften av partikelmätningarna. De visar att både koncentrationen av klorider och sulfater i fina partiklar är lägre i recirkfallen, vilket indikerar minskning av alkaliklorider och alkalisulfater. Dock var halterna av natrium och kalium i fina partiklar ungefär desamma vid de mätningar där kemisk analys gjordes. Orsaken till att den kemiska sammansättningen av de fina partiklarna inte tydligare visar på effekten av svavelrecirkulationen, t.ex. genom minskat Cl/S, kan mycket väl vara det inhomogena bränslet kombinerat med den korta provtagningstiden på 5-10 min., så trenden är otydlig och fler analyser bör göras. Kemisk analys av grova partiklar visade samtidigt på en högre andel kisel i grova partiklar vid svavelrecirkulation, vilket tyder på att natrium och kalium fångats upp av kisel och bildat svårflyktiga föreningar, såsom alkali-aluminiumsilikater.

Vid Recirk minskade koncentrationen av Zn i de fina partiklarna jämfört med referensfallet. Detta indikerar att koncentrationen av zinkklorid och zinksulfat minskat vid recirkfallen, men det skulle behövas fler mätfall för att säkerställa trenden.

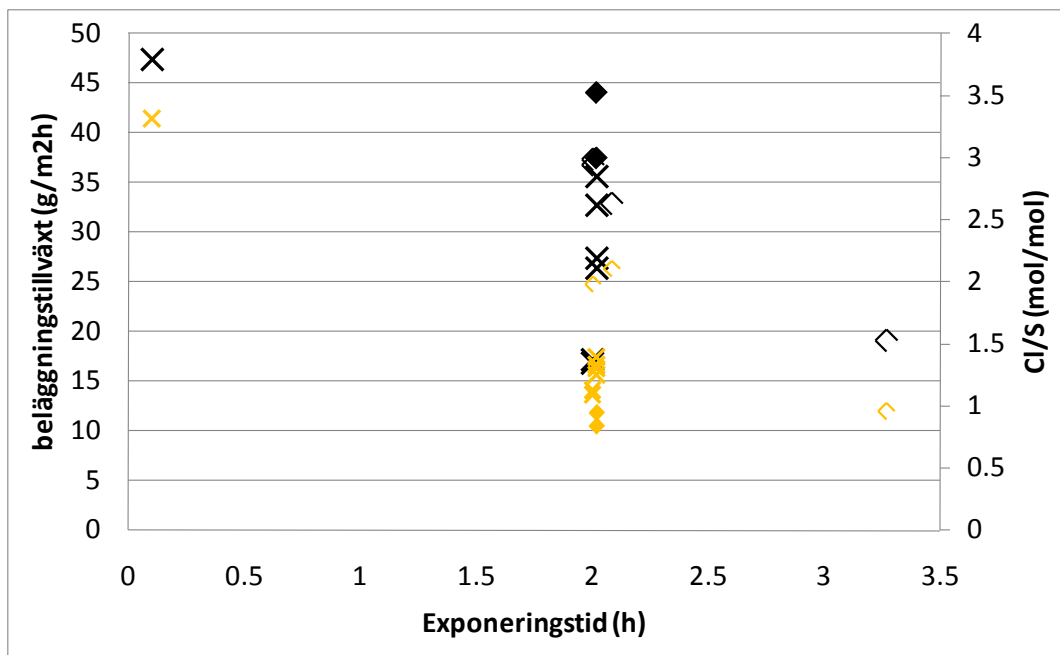
Då den insamlade mängden partiklar (mg/min) minskade med 50 % från referensfallet till recirkfallet kan man anta att även mängden alkaliklorider minskade kraftigt eftersom de submikrona partiklarna har samma kemiska sammansättning.

6.2.2 Beläggningar

Analys av beläggningstillväxten visade att svavelrecirkulation gav lägre tillväxt än referensdrift med i genomsnitt ca en tredjedel (Figur 15). Detta är en önskad effekt, och skulle kunna bero på att svavel sulfaterar KCl och därmed hindrar beläggning av KCl såsom tidigare observerats.[45] Emellertid visar inte beläggningarnas sammansättning (Figur 16) tydligt att halterna alkali eller svavel i beläggningarna förändras. Ett mått på ifall sulfatering har förekommit är substansmängdförhållandet Cl/S i beläggningen. Det bör minska om sulfatering skett. I Figur 46 visas detta förhållande för alla beläggningsprover avsatt mot exponeringstid. Här kan man se att Cl/S t.o.m. är lägre vid referensdrift än vid recirkulation. Ett liknande resultat får man om man avsätter Cl/S mot halt SO₂ i rökgaserna, vilket dock inte visas här. Detta är ett oväntat resultat som inte med lätthet låter sig förklaras med en kemisk/fysikalisk mekanism. En sannolik orsak är därför det faktum att beläggningen vid den kemiska analysen gett upphov till en lösning där löslighetsprodukten av CaSO₄ närmast sin gräns. Det innebär att man i den analyserade lösningen har erhållit fast CaSO₄ som alltså inte detekterats och därmed lett till underskattning av sulfathalten.

Figuren visar också att beläggningstillväxten avtar närmast lineärt under de första 3 timmarnas exponering. Beläggningstillväxten är alltså visserligen högre i början av en exponering men Cl/S avtar likaså lineärt och det visar att mekanismen för bildning av klor och svavel i beläggningen inte påverkas olika av exponeringstiden. Den högre beläggningstillväxten i början av exponeringen kan bero på att sonden då var kall och behövde ca 10 min på sig att nå 450 °C. Exempelvis masstransportprocessen termofores är snabbare vid höga temperaturgradienter nära tytan. Vidare ger den kalla ytan upphov till ett lägre ångtryck av eventuellt deponerat material vilket ger snabbare diffusion mot tytan. Även efter att sonden nått 450 °C stiger temperaturen långsamt på tytan som utgörs av en allt tjockare beläggning och det torde göra att masstransporten mot tytan minskar, om än långsammare. Ännu en mekanism som bör leda till minskad tillväxt är om beläggningarna sitter allt lösare. Då bör mer och mer material också lossna p.g.a. rökgasens vinddrag och eventuell blästringseffekt av flygskpartiklar.

Sammanfattningsvis minskade beläggningstillväxten med en tredjedel och partikelkoncentrationen i impaktormätningarna med hälften vid svavelrecirkulation.



Figur 46. Beläggningstillväxt (svarta symboler, vänster y-axel) och Cl/S (mol/mol, gula symboler, höger y-axel) i beläggningarna avsatta mot exponeringstid. Fyllda symboler avser referensdrift, tunna ofyllda symboler avser optimeringsdrift och tjocka ofyllda symboler avser svavelrecirkulation.

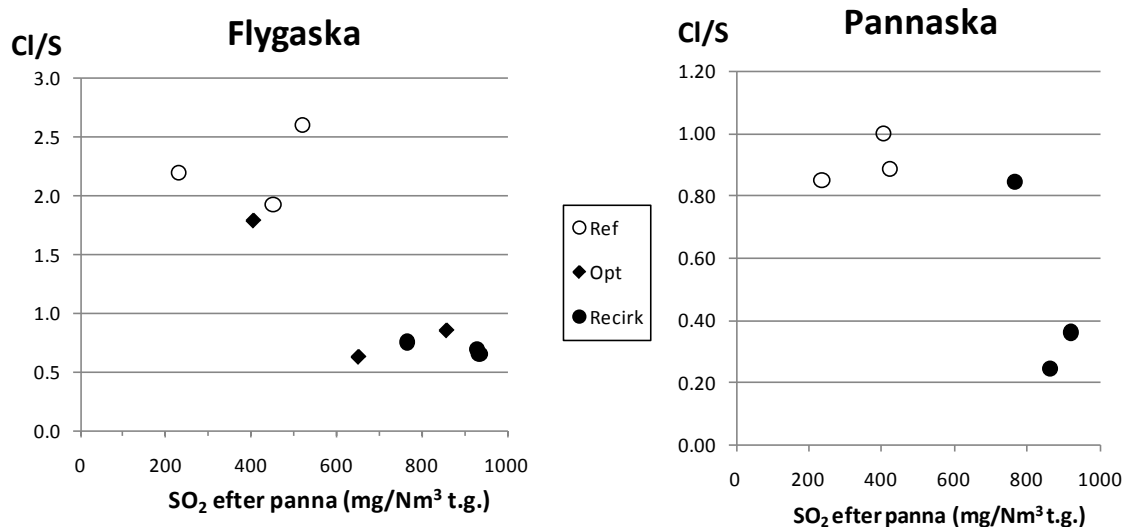
Figure 46. Deposition growth (black symbols, left y-axis) and Cl/S (mol/mol, yellow symbols, right y-axis) in deposits vs. time of exposure. Filled symbols denote reference, thin and unfilled symbols denote optimisation and thick unfilled symbols denote recirculation.

6.2.3 Askor

Klor- svavelförhållandet i flygaskan från referensfallet, optimeringsfasen och svavelrecirkulation visas i Figur 47. Efter att ha studerat analysresultaten från referensfallet och optimeringsfasen, så valdes SO₂-halten 800 mg/Nm³ (t.g.) för de fortsatta försöken med svavelrecirkulation eftersom denna halt bedömdes säkerställa en signifikant förändring av Cl/S-förhållandet i askan.

SO₂-halten i rökgasen efter pannan var enligt Tabell 3 i genomsnitt 720 mg/Nm³ t.g. under recirkulationsförsöket jämfört med 270 mg/Nm³ t.g. vid referensdrift. I snitt motsvarade svavelsyradoseringen en SO₂-halt av 460 mg/Nm³ t.g. Utgående från svavelsyraanalysen i Bilaga A, motsvarar detta en höjning av HCl halten i gasen av 29 mg/Nm³ t.g., vilket motsvarar knappt 3% av HCl-halten efter pannan; att jämföras med den 170-procentiga ökningen av SO₂-halten. Återföringen av svavelsyra är alltså mycket selektiv med avseende på klor och svavel.

Mätningarna vid långtidstestet med svavelrecirkulation ligger i linje med resultaten från referensdriften och optimeringsfasen. Som visas i Figur 47, har en signifikant minskning av Cl/S-förhållandet uppnåtts vid samtliga flygaskprover med svavelrecirkulation bortsett från den lägsta SO₂-halten i optimeringsfasen (400 mg/Nm³ t.g.) som ligger i linje med referensmätningarna vid samma halt.



Figur 47. Molförhållandet Cl/S i askorna som funktion av SO₂-halt efter panna vid Ref, Opt och Recirk.

Figure 47. The molar Cl/S ratio in the ashes as a function of the SO₂ concentration after the boiler the reference (○), optimisation (◆) and sulphur recirculation (●) cases

Elfilteraskans halter av olika element visades i Figur 17-Figur 23 i resultatredovisningen. I utvärderingen ställdes elfilteraskans elementhalter mot halten SO₂ i gasen för att eventuella trender i elementens ansamling i flygaskan under försöken skulle kunna visas. Av huvudelementen är det främst Ca, K, Na, Cl och S som visar ändringar i halter i recirkulationsförsöken (Figur 19). Svavelhalten i askan ökar medan klorhalten minskar vilket också har konstaterats tidigare i resultatdiskussionen. Elfilteraskans halter av Na och K ökar också under recirkulation vilket troligen orsakas av sulfatbildning då alkalimetallerna binds i icke-flyktig form. Kalciumhalten visar inte någon tydlig variationstrend under recirkulationsförsöken jämfört med i referensfallen.

Figurerna 20-23 visar hur halterna av ett antal spårmetaller varierar i elfilteraskan under försöksperioden. Zn, Cu och Cd tillhör de metaller som bildar flyktiga klorider i närvaro av HCl i förbränningen. För dessa metaller skulle ändringen i rök-gassammansättning under recirkulationstesten kunna påverka deras fördelning i olika kemiska bindningsformer. Om, till exempel, KCl omvandlas till K₂SO₄ kommer HCl att frigöras och kan då bilda flyktiga metallklorider, såsom ZnCl₂. En sådan mekanism skulle ge större halter Zn i flygaskan i Recirk-fallen än i Ref-fallen. Indikationer på att sådana processer kan påverka fördelningen av Zn i olika askfraktioner ha noterats i ett tidigare projekt [46] Man kan se en antydning till ökning av halten Zn i aska med ökande närvaro av svaveldioxid i gasen (d.v.s. i Recirk-fallen), men de variationerna kan också orsakas av variationer av mängden Zn i bränslet. För de övriga metallerna visade resultaten inga tydliga variationstrender.

Askans miljöpåverkan på kort sikt (ett par hundra år) i en deponi eller i någon annan situation beror mest på hur lösliga och lakbara dess kemiska komponenter är i vatten. Både huvudelement, såsom Ca, Al m.fl., och spårelement kan förekomma i olika kemiska former, d.v.s. i olika kemiska föreningar med olika löslighet i vatten. Fördelningen av ett element i

olika föreningar är avgörande för hur lakbart elementet blir. Utlakningen styrs dock inte enbart av lösligheten hos de ingående föreningarna och det pH som upplösningen av olika föreningar orsakar, utan också av askpartiklarnas uppbyggnad. Partiklarnas storlek, porositet, porernas form och närvaron av olika mineralytor där upplösta joner kan adsorberas har inverkan på vilken mängd av ett visst element som kan lösas och transporteras ut till bulken av lakvätska. Lakning från en askpartikel är alltså ett rätt komplicerat förlopp om man tittar på det i detalj. Dessutom påverkas utlakningen från ett lager av aska i en deponi av partikelstorleksfördelning, packningsgrad, omgivande avfall eller jord, reduktionspotential, regnmängd, återföring av lakvatten etc. Allt detta kan naturligtvis inte studeras i varje tekniskt projekt och därför har det utvecklats standardiserade laktest som t.ex. simulerar vad som händer i en deponi under en viss tidsrymd.

Lakbarheten för elfilteraskans kemiska komponenter undersöktes i detta projekt med laktest EN-12457-3 där vatten användes som lakmedium. I utvärderingen har vi valt att dels titta på hur de utlakade mängderna förhåller sig till de kriterier (gränsvärden) som finns för mottagning av ett granulärt avfall på deponi [40][41], dels att jämföra den procentuella utlakningen av olika element och hur den förändras av svavelrecirkulationen. Hur många procent av ett element som kan lakas ut säger en del om hur kemin för det elementet ser ut i askan. Som nämndes ovan är det en rad andra faktorer som inverkar också och det får vi ha med oss i diskussionen av resultaten. Alla laktest utfördes här på obehandlade askor. I normalfallet behandlas askan enligt Bambergmetoden vilket bl.a. innebär att man fastlägger tungmetaller genom att tillsätta en organisk sulfid som binder metallerna i olösliga sulfidformer. Askkan kan då deponeras på en lokal deponi eftersom lakbarheten blir låg.

I lakvätskorna från Ref1 och Ref2 var pH ca 11, medan i vätskorna från lakning vid L/S2 för Recirk4 och Recirk6 låg pH på 7,1 respektive 6,3. I lakvätskorna för L/S10 var pH 10,6 och 10,8 för Recirk-askorna. Mekanismen bakom detta är okänd men det kommer att vara en viktig faktor för löslighetsjämvikterna.

En jämförelse mellan utlakade mängder från askproven i studien och gränsvärden för icke-farligt avfall och farligt avfall deponier enligt deponikriterierna visas i Tabell 5. Kloridutlakningen överskrider gränsvärden för mottagning både till icke farligt avfall och farligt avfall deponi. Utlakning av Pb överskrider också gränsen för farligt avfall deponi i enstaka prov i denna undersökning. I ordinarie askbehandling åtgärdas detta genom fällning som sulfid i Bamberg-behandlingen.

För elfilteraska från recirkulationstesten är det flera komponenter som lakas ut så mycket att gränsvärden för mottagning på farligt avfall deponi överskrids. Fastän kloridutlakningen har gått ner är den fortfarande högt över gränsvärdet. Dessutom har en kraftigt ökad sulfatutlakning tillkommit och lakbarheten för flera metaller har ökat markant. I Figur 26 visas utlakade mängder och den procentuella utlakningen av K, Na, S och Cl i referensfall och recirkulationsfallen. Kalium verkar ha fått en något dämpad lakbarhet. Kaliumsulfat har ungefär hälften så hög löslighet i vatten som kaliumklorid vilket ser ut att stämna väl med uppmätta mängder utlakat.

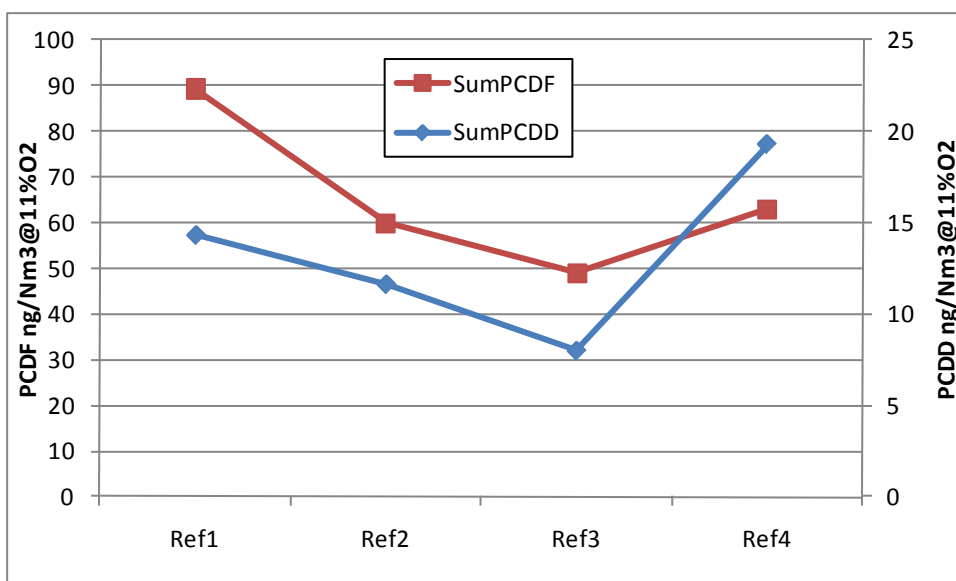
För spårmetaller visades den tydligaste ökningen för utlakad mängd Cd som gick från ca 0,1 mg/kg till ca 200 mg/kg under svavelrecirkulationen där totalhalterna av Cd i elfilteraskan ligger på 250-400 mg/kg TS. Den troligaste förklaringen till den stora andelen utlakad Cd att pH i lakvätskan är så lågt i L/S2-fallet att Cd inte faller ut som sekundärt bildad

hydroxid. I L/S10 fallet är pH tillräckligt högt för att bilda hydroxid och halten Cd i lösning sjunker då till samma nivå som L/S10 i referensfallet.

Även för Zn, Pb och Sb är den utlakade mängden mycket högre för askorna från recirkulationstesten än för askor från referensfall. Dessa metaller bildar också svårslösliga hydroxider vid högt pH och har alltså inte gjort det vid det låga pH som förelåg i L/S2 steget för Rec-askorna. Som framgår av Figur 25 ökar även den procentuella utlakningen av flera andra metaller, men det gör inte att mängden utlakat överstiger gränsvärdena. Varför pH i lakvätskan i det första laktteststeget blir så lågt för askorna från Rec-testen är inte klarlagt.

6.3 Dioxiner

Referensmätningar för att bestämma halten dioxin i rökgasen vid normal drift togs vid två tillfällen. Det första tillfället innehöll tre provtagningar (Ref1-3) tagna i mitten av mars i tät följd medan den andra utfördes i slutet av september efter sommaruppehållet (Ref4). Figur 48 (och Bilaga E) visar variationen i PCDD respektive PCDF för de fyra proverna. PCDF halten i provet taget efter sommaruppehållet uppmäter ungefär samma halt som de andra tre proven. Den signifikanta skillnaden återfinns i den noterade fördubblingen av PCDD. Under sommaruppehållet byttes elfiltret samt minskades hålen för primärluftinsläppet i rostern. Efter sommaren används också en annan bränsleblandning (se avsnitt 4.2). Exakt hur dessa förändringar har påverkat miljön för bildandet av dioxiner och då främst PCDD är svårt att förklara med endast dessa provtagningar.

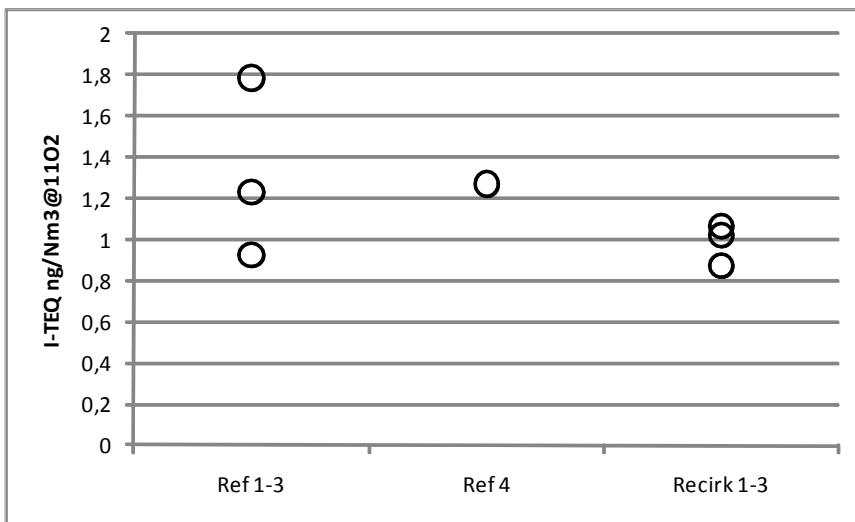


Figur 48. Totalhalten av tetra- till okta klorerade PCDD och PCDF homologerna vid de fyra proverna tagna vid normal drift (Ref1-4). Halterna är angivna i ng/Nm³ t.g. @ 11%O₂.

Figure 48. The total levels of tetra to octa chlorinated PCDD and PCDF homologues in the four samples taken at normal combustion conditions (Ref1-4). The levels are expressed in ng/Nm³ d.g. @ 11%O₂.

TVå askprover togs under normaldrift och dessa två prover uppvisar även de en stor spridning (ungefär faktor två) i de uppmätta dioxinhalterna (Bilaga E). Detta trots att askprovet är ett samlingsprov av aska från en längre period av förbränning. Resultat som tydligt visar att det är svårt att erhålla stabila representativa dioxin halter från en fullstor anläggning.

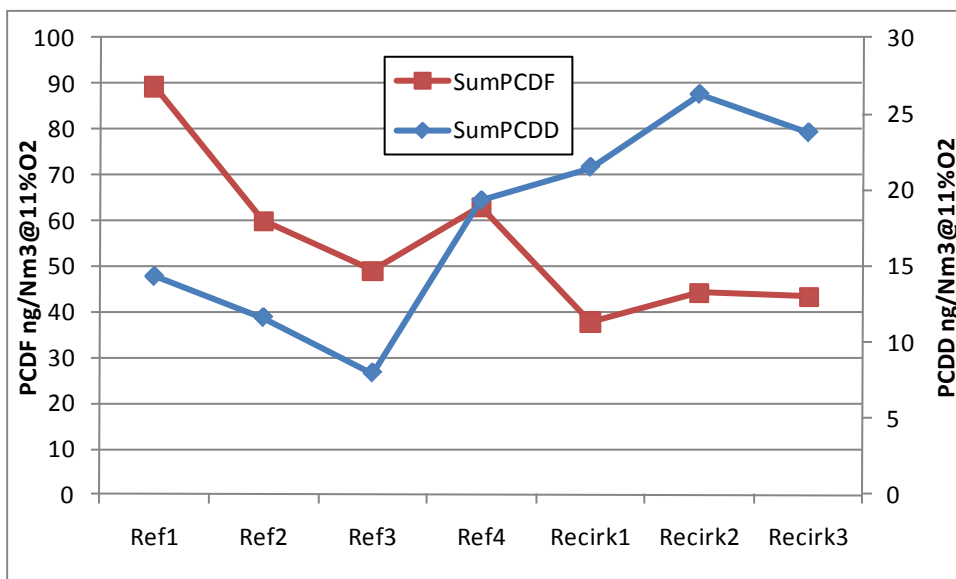
Tre rökgasprovtagningar utfördes när pannan kördes med svavelrecirkulation. Medelvärde med och utan recirkulation var 1,34 respektive 1,00 ng I-TEQ/Nm³ (t.g. @ 11%O₂). En reduktion av I-TEQ halten motsvarande 26% kunde noteras jämfört med de fyra tidigare proverna tagna vid normaldrift (Bilaga D och Figur 49).



Figur 49. De uppmätta I-TEQ halterna i de fyra rökgasproverna tagna vid två tillfällen under normal drift (Ref) och de tre svavelrecirkulationsproverna (Recirk). Varje punkt representerar ett prov. Halterna är angivna i ng/Nm³ @ 11%O₂.

Figure 49. Measured I-TEQ levels in the four flue gas samples taken at two sampling occasions during normal conditions (Ref) and in the three samples taken at sulphur recirculation (Recirk). Each circle represents one flue gas sample. The levels are expressed at ng/Nm³ @ 11%O₂.

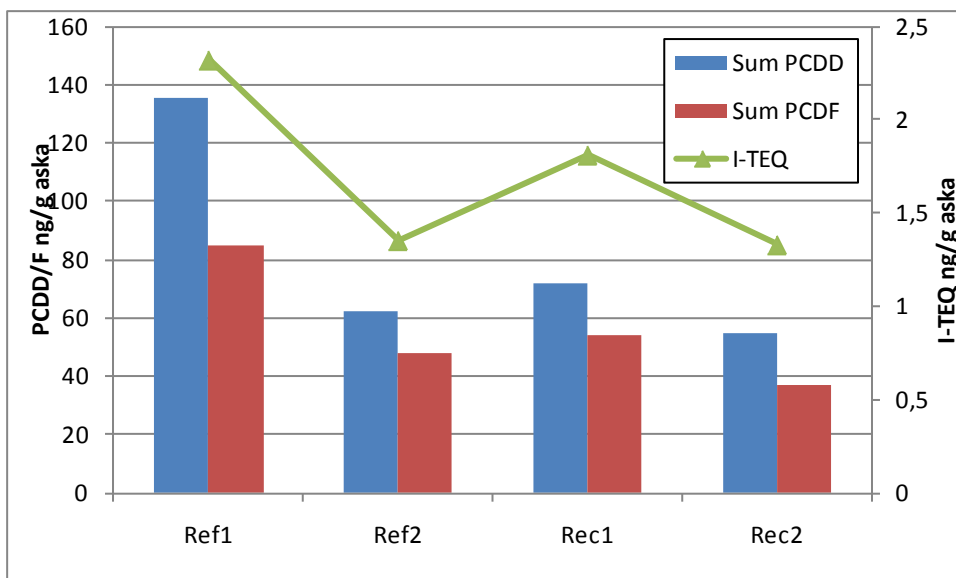
En djupare analys av data visar att halten PCDF nästan har halverats i rökgasproverna när halten av svavel i processen höjdes (Bilaga D och Figur 50). Halten av PCBz i rökgasen varierar relativt mycket mellan de tre proverna tagna vid normal drift, men samma trend med en ungefärlig halvering av halterna vid förhöjda svavelhalter kan noteras även där (Bilaga D). Vidare kan man notera att halten av PCDD samtidigt fördubblats om man jämför med de tre tidigare (Ref 1-3) proverna tagna vid normalförhållande. Denna fördubbling är mest troligt inte orsakad av den ökade svaveltillsatsen eftersom samma förhöjda halter uppmättes i Ref 4 provet som togs just innan recirkulationen startade (Bilaga D och Figur 50). De förhöjda halterna är snarare ett resultat av oförklarade förändringar i processen som uppstod efter sommaruppehållet och inte kopplat till den ökade svavelhalten. En möjlig förklaring till den tydligare påverkan på PCDF jämfört med PCDD kan vara att dessa enligt tidigare publicerade teorier påverkas mera om *de novo*-syntesen reduceras medan bildningen av PCDD mer kontrolleras av prekursor-kondensationsreaktioner vilka är relativt opåverkade av Cl/S-förhållandet i förbränningsprocessen [36][37][38].



Figur 50. Halterna av Summa PCDD och PCDF homologerna i rökgaserna vid normal drift (Ref) och vid svavelrecirkulation (Recirk). Halterna är angivna i ng/Nm³ (t.g., 11%O₂).

Figure 50. The total PCDD and PCDF levels in the flue gas at normal conditions (Ref) and at sulphur recirculation (Recirk). The levels are expressed at ng/Nm³ (d.g., 11%O₂)

En sjunkande halt av PCDD och PCDF samt I-TEQ noterades i de askprover som togs vid förhöjda svavel tillsatser jämfört med normaldrift (Bilaga E och Figur 51). Variationen mellan de två normaldriftsproverna var dock nästan i samma storleksordning. Det första askprovet som togs med svavel tillsatts togs redan i maj, dvs. relativt kort tid efter processändringen. Tidigare forskning har visat att det kan ta ett tag innan effekten av sulfatering i askan ger effekt på halten dioxiner [2].



Figur 51. Halterna av Summa PCDD och PCDF homologerna och I-TEQ i askproverna tagna vid normal drift (Ref) och vid svavelrecirkulation (Recirk). Halterna är angivna i ng/g aska.

Figure 51. The total PCDD and PCDF levels and I-TEQ in the ash samples taken at normal conditions (Ref) and at sulphur recirculation (Recirk). The levels are expressed at ng/g.

6.4 Korrosionshastighet

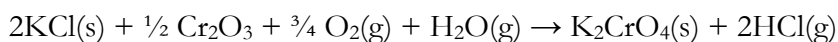
Korrosionsanalyser inkluderande materialförlustmätningar har genomförts för tre olika material (16Mo3, Sanicro 28 och Inconel 625 påsvetsad på 16Mo3) exponerade vid 450°C under 1000 timmar i två körfall (referens samt svavelrecirkulation). Materialförlusterna visar en gynnsam effekt på korrosionen då svavel recirkuleras i pannan, för det låglegerade 16Mo3 sänks korrosionshastigheten ca 60 %. För de båda höglegerade stålen är korrosionshastigheten något lägre i svavelrecirkulationsfallet än i referensfallet. Dessa material har dock låg avverkning även i referensfallet vid den här exponeringstemperaturen och tiden. Skillnaden mellan de olika stålen (främst det låglegerade 16Mo3 jämfört med de höglegerade Sanicro 28 och Inconel 625) förklaras av att de höglegerade stålen bildar en kromrik, mer skyddande, oxid än 16Mo3 som bildar en järnrik oxid, se nedan.

Oavsett körfall eller material dominerades avlagringen av olika sulfatinnehållande föreningar, främst CaSO_4 . I svavelrecirkulationsfallet detekterades även $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ och Na_2SO_4 . I referensfallet detekterades förutom CaSO_4 även alkaliklorider (NaCl , KCl och KCaCl_3) i avlagringen. De metallografiska tvärsnitten som genomfördes på de exponerade proverna bekräftar en mer klorrik miljö för de prover som exponerats i referensfallet jämfört med svavelrecirkulationsfallet. På alla tre material detekterades ett metallklorid skikt, med varierande tjocklek (tjockast för 16Mo3), närmast metallen. Sanicro 28 visade i de metallografiska tvärsnitten även tecken på att korrosionsattacken var kraftig och CaCrO_4 detekterades med XRD vilket indikerar att den skyddande oxiden som normalt bildas på Sanicro 28 hade förstörts. Materialförlustmätningarna visade dock att korrosionshastigheten överlag var låg för Sanicro 28 i referensfallet och tvärsnittet visar ett område

där det lokalt var högre avverkning. Detta innebär att svavelrecirkulationen varit effektiv i att konvertera alkaliklorider till motsvarande sulfater och därigenom minskat mängden klor och reaktivt alkali i avlagringen.

Korrosionsangrepp på låglegerat och höglegerat stål i kloridhaltiga miljöer förklaras ofta med utgångspunkt i den föreslagna korrosionsmekanismen ”aktiv oxidation” (även kallad klorcykeln) [47]. Hypotesen förutsätter att alkaliklorid eller HCl på oxidytan omvandlas till klorgas (Cl₂). Klorgasen antas diffundera genom oxiden till metall/oxid gränssytan där den reagerar med metallen och bildar (övergångs-)metallklorid. Metallkloriden som är stabil i den reducerande miljön vid metallytan har relativt högt ångtryck och förutsätts diffundera utåt genom oxiden. När metallkloriden når de yttre delarna av oxiden där förhållandena är mer oxiderande sönderfaller den under bildning av metalloxid och klorgas. Klorgasen fortsätter sedan reagera enligt ovan. I denna hypotes spelar klorgasen således rollen av katalysator för korrosionen. Ovanstående hypotes lider dock av flera grundläggande svagheter. Till exempel förutsätter den att gasformig klorgas och gasformig övergångsmetallklorid kan diffundera genom oxiden medan syrgas inte förutsätts kunna diffundera genom oxiden, trots att O₂ molekylerna är betydligt mindre än Cl₂ och FeCl₂.

Tidigare laboratoriestudier vid centrum för högtemperaturkorrosionsforskning, HTC vid Chalmers, har visat att salter som KCl kan orsaka kraftiga korrosionsangrepp på höglegerade stål på grund av sitt alkaliinnehåll [14][15]. Förklaringen är att KCl reagerar med den kromrika oxid som initialt bildas på höglegerade stål och därmed förstör dess skyddande egenskaper:



Det har nyligen visats att motsvarande angrepp även kan orsakas av alkaliskalter som inte innehåller klorid.[48] Exempelvis har laboratorieförsök visat att K₂CO₃ orsakar ett korrosionsangrepp på 304L som liknade det som observerades med KCl. Detta indikerar att kromatbildningen, se reaktionen ovan, är en viktig del av det totala korrosionsangreppet. I motsats till KCl och K₂CO₃, orsakar K₂SO₄ inte högtemperaturkorrosion (upp till 600°C) av höglegerade stål vilket kan förklaras med K₂SO₄ oförmåga att bilda kaliumkromat vilket leder till att den skyddande oxiden skonas.

När det skyddande kromrika skiktet förstörts på höglegerade stål har klor betydligt lättare att penetrera det tidigare korrosionsskyddande oxidskallet och bilda metallklorider i metall/oxid gränsskiktet. Ty jämfört med kromrik oxid är diffusionskonstanterna för järnrika dito betydligt högre och utgör därmed ett sämre korrosionsskydd. Det är oxidbildningen som skiljer låglegerade stål mot höglegerade stål, sett ur korrosionssynpunkt. Låglegerade stål kan endast bilda järnrika oxider och ger därmed från start ett relativt dåligt korrosionsskydd som är mottagligt för kloridinducerad korrosion. Detta är orsaken till varför låglegerade stål (exempelvis 16Mo3) korroderar snabbare än höglegerade stål som drabbas av snabb kloridinducerad korrosion först sedan den skyddande oxiden omvandlats till järnrik dito.

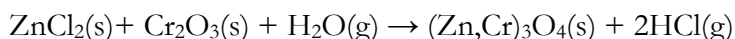
Nyligen har det publicerats nya förslag till mekanismer för korrosion av låglegerade stål inducerad av KCl [49]. I detta fall ökar KCl korrosionshastigheten genom en klorinducerad mekanism där den korrosionsaccelererande effekten förklaras av bildandet av ett metallkloridskikt i metall/oxid gränsskiktet. Till skillnad från tidigare mekanismer rörande klor-

inducerad korrosion förväntas inte klorret penetrera korrosionsproduktlagret i formen av klorgas utan som kloridjon längs oxidens korngränser. Detta ger upphov till en ökad jonledning genom oxiden samt genom en försämrad vidhäftning av oxiden [50][14].

I båda körfallen och på alla tre materialen detekterades bly och zink på provringarna. Både Pb och Zn är ojämnt fördelade över provytan. Pb återfanns uteslutande i avlagringsskiktet och ej i direkt kontakt med korrosionsfronten. EDX-analyserna visar att Pb är associerat med antingen klor eller svavel (dvs. Pb föreligger som klorid och sulfat). Det faktum att Pb inte detekteras i anslutning till korrosionsfronten indikerar att Pb inte heller spelar någon viktig roll för själva korrosionsförloppet. Detta visas även av att korrosionsangreppets omfattning inte är relaterad till förekomsten av Pb i avlagringen.

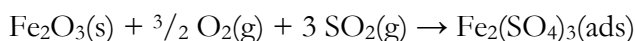
Det som man hade förväntats, i det fall bly medverkar till ett accelererat korrosionsangrepp, är att det detekterats i korrosionsfronten och där gett upphov till en smälta, exempelvis ihop med $ZnCl_2$ (smältpunkt $300^\circ C$) eller om temperaturen varit något högre, som ren $PbCl_2$ (smältpunkt $498^\circ C$). Det kan inte uteslutas att temperaturen i avlagringen varit högre än materialtemperaturen på sonden och således kan den $PbCl_2$ som detekterades i avlagringsskiktet ha varit i smält form. Detta förväntas dock inte påverka korrosionshastigheten då det hastighetsbestämmande steget är diffusionen genom korrosionsproduktlagret.

Till skillnad från bly detekterades en del zink i korrosionsfronten. Detta detekterades enbart för de höglegerade stålen och var enligt EDX-analyserna associerat till krom och syre. Den oxid som har bildats är troligtvis en Zn-Cr-spinell, $(Zn,Cr)_3O_4$. Det var endast i referensfallet denna spinell detekterades och dess närvaro förväntas inte vara positiv ur korrosionssynpunkt. Troligtvis har $ZnCl_2$ reagerat med den skyddande kromrika oxiden, Cr_2O_3 under bildandet av $(Zn,Cr)_3O_4$ och HCl.



I likhet med kromatbildningen förväntas den bildade Zn-Cr-spinellen ha ett sämre korrosionsskydd än den initialt bildade korund oxiden (Cr_2O_3).

En del av den positiva effekten, sett ur korrosionssynpunkt, av svavelrecirkulation är som beskrivits ovan, omvandlingen av alkaliklorider till alkalisulfater. Tidigare laboratorieundersökningar har även visat att den korrosiva effekten av kombinationen av vattenånga och syrgas gentemot rostfria stål mildras i närvaro av SO_2 [11]. Effekten beror på att kromförångningen från stålytan minskar i närvaro av SO_2 . Detta beror på att det bildas ett skikt av adsorberad sulfat på oxidytan som försvårar bildningen av sexvärt krom. Denna effekt har även visat sig aktiv i oxidationen av låglegerade stål vid $500-600^\circ C$ i närvaro av syrgas [51]. Även denna effekt tillskrivs bildningen av ett skikt av adsorberat sulfat på oxidytan:



I detta fall tycks den minskande oxidationshastigheten bero på att sulfatskiktet bromsar reduktionen

7 Slutsatser

Den nya teknologin Svavelrecirkulation, som syftar till att kraftigt reducera pannkorrosionen och att minska dioxinbildningen, demonstrerades vid fullskaleförsök på Renovas avfallsförbränningsanläggning vid Sävenäs i Göteborg. Detta åstadkoms genom att återföra svavel från rökgasreningen till pannan så att beläggningarnas kloridinnehåll minskar vilket minskar pannkorrosionen och dioxinbildningen. Trots att svavelhalten i bränslet varierade mycket under försöksperioden, så reducerades korrosionshastigheten kraftigt.

I projektet har normaldrift, d.v.s. förbränning av hushållsavfall med en viss andel verksamhetsavfall, jämförts med drift av svavelrecirkulation. Recirkulationens effekt på aska, rökgaspartiklar, tubbeläggningar, korrosion och dioxinbildning har undersökts. De viktigaste effekterna av svavelrecirkulation jämfört med normaldrift är följande:

- SO₂-halten i pannan kunde styras genom svavelsyradoseringen så att ett börvärde kunde konstanthållas.
- Processen har potential att kunna upprätthålla en hög och jämn svavelhalt i rökgasen utan vare sig svaveltillsats eller avdrag av sulfathaltigt vatten.
- Emissionsvärden för SO₂, HCl, NO_x och TOC ändrades inte signifikant.
- Korrosionshastigheten sjönk för alla undersökta material (16Mo3, Sanicro 28 samt Inconel 625). För 16Mo3 mer än halverades korrosionshastigheten.
- Karaktären på korrosionsangreppet ändrades så att uppkomsten av metallklorider i metall/oxid-gränsskikt och bildandet av kromat motverkades, samt närvaron av zink i korrosionsprodukterna reducerades.
- Dioxinhalten (I-TEQ) minskade med en fjärdedel i rökgasen (Halten av PCDF minskade med nästan hälften men PCDD påverkades inte signifikant.) Samtidigt minskade klorbensener (PCBz) med nästan hälften.
- En viss minskning av dioxiner (PCDD och PCDF) i flygaskan observerades, vilket tillsammans med den minskade mängden flygaska gör att mängden dioxiner som deponeras minskar.
- Partikkelkoncentrationen i rökgaserna minskade med hälften.
- Beläggningstillväxten och även mängderna klor, svavel och alkali minskade med ca en tredjedel.

8 Rekommendationer och användning

Svavelrecirkulationsprocessen har i detta projekt demonstrerats i full skala. En korrosionshämmande effekt vid förhöjda svavelhalter har funnits. Ingen negativ inverkan på övriga emissioner kunde fastställas. Ammoniakavskiljningen förbättrades genom att avsvavlingssteget kördes vid lågt pH.

Svavelrecirkulationsprocessen kan installeras och användas på både befintliga och nya avfallseldade förbränningsanläggningar med våt rökgasreningsteknik. Processen hämmar högtemperaturkorrosion och bildning av dioxiner. I befintliga anläggningar innebär svavelrecirkulation möjligheter till reducerade underhållskostnader för överhettarbyten samt lägre stilleståndskostnader eftersom drifttid för överhettare blir längre. I tillägg har svavelrecirkulation potential att eliminera behovet av sulfatvattenavdrag, vilket innebär en avsevärd fördel för anläggningsdriften.

Alla pannleverantörer strävar efter att förbättra verkningsgraden genom att höja ångdata på sina anläggningar. Svavelrecirkulation förbättrar miljön i avfallseldade pannor med hänsyn tagen till överhettarkorrosion, vilket öppnar för ny panndesign med högre ångdata och därmed kraftigt ökad elproduktion. Målet med svavelrecirkulation är att öka elproduktionen med ca 20-30% i framtiden jämfört med dagens ångdata på avfallspannor (405 °C och 40 bar(g)). Parallellt med detta projekt studerades korrosionshastigheter och -mekanismer vid högre ångdata i projektet "SulphurR" finansierat av ProEnviro.

9 Litteraturreferenser

- [1] Hunsinger H. et al. "An economic process to inhibit PCDD/F formation in MSWI by SO₂" *Organohalogen Compounds* 2006, 68, 151-56.
- [2] Hunsinger H. et al. "Reduction of PCDD/F Formation in MSWI by a Process-Integrated SO₂ Cycle", *Environ. Eng. Sci.* 2007, 24, 1145-1159.
- [3] Miles, T.R. et al. "Boiler deposits from firing biomass fuels" *Biomass & Bioenergy* 1996, 10, 125-138.
- [4] Olsson, J. et al. "Alkali Metal Emission during Pyrolysis of Biomass" *Energy & Fuels* 1997, 11, 779-784.
- [5] Theis M. et al. "Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 2: Deposit chemistry" *Fuel* 2006, 85, 1992-2001.
- [6] Robinson, A. L. et al. "Pilot-scale investigation of the influence coal-biomass cofiring on ash deposition" *Energy & Fuels* 2002, 16, 343-355.
- [7] Henderson P. et al. "Reducing superheater corrosion in wood-fired power plant" *Baltica VI*, 2004, VTI Symposium 233, 143-154.
- [8] Lisa K. et al. "Sulfation of potassium chloride at combustion conditions" *Energy & Fuels* 1999, 13, 1184-1190.
- [9] Glarborg P., Marshall P. "Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates" *Combustion and Flame* 2005, 141, 22-39.
- [10] Hindiyarti L. et al. "An exploratory study of alkali sulfate aerosol formation during biomass combustion", *Fuel* 2008, 87, 1591-1600.
- [11] Jardnas A. et al. "Influence of SO₂ on the oxidation of 304L steel in O₂+40% H₂O at 600°C" *Oxidation of Metals*, 2008, 69, 249-263.
- [12] Asteman, H. et al. "Influence of water vapor and flow rate on the high temperature oxidation of 304L; Effect of chromium oxide hydroxide evaporation" *Oxidation of Metals* 2000, 54, 11-26.
- [13] Grabke, H.J. et al. "The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits" *Corros. Sci.*, 1995, 37, 1023-1043.
- [14] Pettersson J., et al. "KCl Induced Corrosion of a 304-type Austenitic Stainless Steel at 600°C; The Role of Potassium" *Oxidation of Metals* 2005, 64, 23-41.
- [15] Pettersson C. et al. "KCl-induced high temperature corrosion of the austenitic Fe-Cr-Ni alloys 304L and Sanicro 28 at 600°C" *Corrosion Science* 2006, 48, 1368-1378.
- [16] Wikström E. et al. "Influences of Variation in Combustion Conditions on the primary formation of Chlorinated Organic Micropollutants during Municipal Waste Combustion" *Environmental Science & Technology* 1999, 33, 4263-4269.
- [17] Stieglitz L. et al. "On the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly as of municipal waste incineration" *Chemosphere*, 1989, 18, 1219-1226.
- [18] Luijk, R. et al. "The formation of PCDDs and PCDFs in the catalyzed combustion of carbon" *Fuel*, 1993, 72, 343-347.
- [19] Stieglitz L. et al. "On formation conditions of organohalogen compounds from particulated carbon of fly as" *Chemosphere* 1991, 23, 1255-1264.
- [20] Iino F. et al. "De novo synthesis mechanism of polychlorinated dibenzofurans from polycyclic aromatic hydrocarbons and the characteristics isomers of polychlorinated naphthalenes" *Environmental Science & Technology* 1999, 33, 1038-1043.

-
- [21] Luijk R. et.al. "Mechanisms of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurnas in the catalyzed combustion of carbon" *Environmental Science & Technology*, 1994, 28, 312-321.
- [22] Mulholland J.A. et.al. "Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by CuCl₂-catalyzed condensation of 2,6 chlorinated phenols" *Combustion Science and Technology*, 2001, 169, 107-126.
- [23] Born J.G. "Fly ash mediated reactions of phenols and monochlorophenols; oxychlorination, deep oxidation, and condensation." *Environmental Science & Technology* 1993, 27, 1849-1863.
- [24] Dickson L.C "Inhibition of chlorinated dibenzo-p-dioxin formation on municipal incineration fly ash by using catalyst inhibitors" *Chemosphere*, 1989, 19, 1435-1445.
- [25] Wikström E. et al. "Key parameters for de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans" *Environmental Science & Technology*, 2003, 37, 1962-1970.
- [26] Wikström E. et al. "Origin of carbon in polychlorinated dioxin and furans formed during sooting combustion", *Environmental Science & Technology*, 2004, 26, 3778-3784.
- [27] Chang M.B. et al. "Reducing PCDD/F formation by adding sulfur as inhibitor in waste incineration process", *Science of the Total Environment* 2006, 366, 456-465.
- [28] Gullett B.K., et al. "Effect of cofiring coal on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans during waste combustion" *Environmental Science & Technology* 2000, 34, 282-290.
- [29] Lindbauer R.L. et al, "Combustion dioxin suppression in municipal solid waste incineration with sulfphur additives" *Chemosphere*, 1992, 25,1409-1414.
- [30] Ogawa H. et al. "Dioxin reduction by sulfur component addition" *Chemosphere*, 1996, 32, 151-157.
- [31] Hunsinger H. et al. "Formation of PCDD/F during start-up of MSWI", *Organo Halogen Compound*, 2003, 63, 37-40.
- [32] Griffin R.D., et al. "A new theroiy of dioxin formation in municipal solid waste combustion" *Chemosphere*, 1986, 15, 1987-1999.
- [33] Wikström E. et al. "Importance of chorine speciation on de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dinbenzofurnas", *Environmental Science & Technology* 2003, 37,1108-1113.
- [34] Ryan P.S. et al. "Experimental study on the effect of SO₂ on PCDD/F emissions: Determination of the importance of gas-phase versus solid-phase reactions in PCDD/F formation" *Environmental Science & Technology* 2006,40,7040-7047.
- [35] Gullett B.K. et al. "Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzifuran in municipal waste combustion" *Environmental Science & Technology* 1992, 26, 1983-1943.
- [36] Aurell J. "Effects of Varying Combustion Conditions on PCDD/F formation" *Doctoral Thesis, Department of Chemistry, Umeå University, Sweden*, 2008.
- [37] Aurell J. et al. "Effects of varying combustion conditions on PCDD/F emissions and formation during MSW incineration" *Chemosphere*, 2009, 75, 667-673.
- [38] Aurell J. et al. "Effects of sulfur on PCDD/F and PCDT formation under stable and transient combustion conditions during MSW incineration" *Chemosphere*, 2009, 76, 767-773.
- [39] Johansson L. et al. "Properties of Particles in the Fly Ash of a Biofuel-Fired Circulating Fluidized Bed (CFB) Boiler" *Energy & Fuels*, 2008, 22, 3005-3015.

- [40] NFS 2004:10 "Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall; beslutade den 8 juli 2004."
- [41] 2003/33/EG "Rådets Beslut av den 19 december 2002 om kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid avfallsdeponier "
- [42] Becker E. et al. "Continuous Monitoring of the Dioxin/Furan Emission of all Waste Incinerators in Belgium" *Organohalogen Compounds* 2000, 49S, 21-23.
- [43] Camerani M.C. et al. "Synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence spectroscopy on municipal solid waste fly ashes" *Spectrochimica Acta* 2001, Part B 56, 1355-1365.
- [44] Bjurström H. et al. "Influence of sulphur addition on emissions of organic substances during combustion, Värmeforskrapport nr. 1049" Värmeforsk Service AB, Stockholm feb 2008.
- [45] Davidsson K. et al. "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Värmeforskrapport nr. 997" Värmeforsk Service AB, Stockholm dec. 2006.
- [46] Steenari B.-M., Norén K. "Speciation of Zinc in ash investigated by X-ray absorption spectroscopy, Värmeforskrapport nr. 1063" Värmeforsk Service AB, Stockholm jun. 2008.
- [47] Grabke H.J. et al "The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits" *Corrosion Science* 1995, 37, 1023-43.
- [48] Pettersson, J. "Alkali Induced High Temperature Corrosion of Stainless Steel - Experiences from Laboratory and Field" Department of Chemical and Biological Engineering, 2008, Chalmers University of Technology, Gothenburg
- [49] Folkesson N. et al. "The influence of small amounts of KCl(s) on the high temperature corrosion of a Fe-2.25Cr-1Mo steel at 400 and 500°C" Accepted by *Materials and Corrosion*.
- [50] Folkesson N. et al. "Initial stages of the HCl-induced high-temperature corrosion of alloy 310" *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154, C515-C521.
- [51] Jardnas A. et al. "The inhibitive effect of traces of SO₂ on the oxidation of iron" *Oxidation of Metals* 2003, 60, 427-445.

Tack

Ett varmt tack till driftpersonalen på Renova för all hjälp med att genomföra försöken.

Bilagor

A Svavelsyrans sammansättning

Sammansättning hos svavelsyran i SO₂-skrubbersteget 2009-05-12.

Composition of the sulphuric acid produced in the SO₂ scrubber stage on 2009-05-12.

ELEMENT	Enhet	Svavelsyra
Ca	mg/l	5,33
Fe	mg/l	3,45
K	mg/l	59,5
Mg	mg/l	0,986
Na	mg/l	91,1
Al	µg/l	1250
As	µg/l	177
Ba	µg/l	409
Cd	µg/l	255
Co	µg/l	3,56
Cr	µg/l	73,8
Cu	µg/l	1700
Hg	µg/l	1600
Mn	µg/l	98,9
Mo	µg/l	13,1
Ni	µg/l	34,3
Pb	µg/l	11700
Sb	µg/l	1880
Se	µg/l	62
Zn	µg/l	37300
SO ₄ ²⁻	g/l	146*
Cl	g/l	7,00
F	g/l	0,138
Cl/S	mol/mol	0,116

*medelvärde av ICP-AES och DIN EN ISO 10304-1. Mean value from ICP-AES and DIN EN ISO 10304-1

B Flygaskans sammansättning

Sammansättningen i flygaskan vid referens (Ref1-3) optimeringsfas (Rec1-3) och svavelrecirkulation (Rec4-6) tillsammans med medelvärdet av SO₂-koncentrationen efter pannan under den närmast föregående timmen innan provtagning.

Fly ash composition at reference (Ref1-3), optimization (Rec1-3) and with sulphur recirculation (Rec4-6) together with mean values of the SO₂ concentration after boiler over one hour preceding the ash sampling.

		Ref1	Ref2	Ref3	Rec1	Rec2	Rec3	Rec4	Rec5	Rec6
TS	%	100	100	99,8	99,8	100	100	99,6	99,8	99,8
SiO ₂	% TS	16,5	16,9	13,4	15	14,1	18,8	14,7	14,2	11,8
Al ₂ O ₃	% TS	7,16	7,72	5,81	5,3	5,42	7,39	6,19	7,18	4,96
CaO	% TS	23,3	23,6	18,9	16,5	16,9	21,7	19,1	20,9	16,5
Fe ₂ O ₃	% TS	2,42	2,29	3,79	2,06	1,84	2,89	3,16	2,23	1,52
K ₂ O	% TS	4,94	4,94	7,62	7,23	7,29	6,4	7,25	6,69	8,21
MgO	% TS	2,34	2,54	2,18	1,83	1,85	2,13	2,01	2,06	1,84
MnO	% TS	0,109	0,115	0,12	0,0958	0,0921	0,114	0,0829	0,0961	0,0905
Na ₂ O	% TS	7,02	7,13	9,28	9,63	9,3	7,66	8,79	8,69	11,4
P ₂ O ₅	% TS	1,1	1,39	1,3	1,07	1,21	1,31	1,24	1,45	1,29
TiO ₂	% TS	1,69	1,89	1,23	1,32	1,53	1,72	1,82	1,84	1,27
Sum.	% TS	66,6	68,5	63,6	60	59,5	70,1	64,3	65,3	58,9
LOI	% TS	14,6	13,3	13,3	13	10,2	11	7,1	6,9	12,8
As	mg/kg TS	298	268	380	873	1020	539	392	514	319
Ba	mg/kg TS	1350	1380	1290	1140	1140	1230	1090	1310	1050
Be	mg/kg TS	0,771	0,777	0,703	0,652	0,681	0,831	0,637	0,773	<0,6
Cd	mg/kg TS	292	264	373	408	353	280	302	346	338
Co	mg/kg TS	28,7	26,4	26,6	25,1	25,9	22,5	20,6	33,9	18,6
Cr	mg/kg TS	678	716	523	807	976	633	590	647	502
Cu	mg/kg TS	2060	1770	2040	1940	1970	1580	1750	2070	1730
Hg	mg/kg TS	0,946	0,531	0,597	0,914	0,606	0,409	0,29	0,289	0,565
Mo	mg/kg TS	25,2	34,9	39,7	31,3	28,5	22,2	33,3	40,7	33,8
Nb	mg/kg TS	6,86	6,71	<6	<6	<6	6,21	<6	9,63	<6
Ni	mg/kg TS	109	106	94,3	72	67,8	76,1	71,3	96,1	74,3
Pb	mg/kg TS	7080	6550	7820	9280	9450	6530	7480	8230	8220
S	mg/kg TS	55700	49400	53100	95400	93700	60600	83500	79900	100000
Sb	mg/kg TS			2160				1870	2210	2010
Sc	mg/kg TS	2,35	2,16	<1	2,11	1,58	2,43	<1	1,88	1,84
Sn	mg/kg TS	980	848	1490	1100	1190	737	1450	1570	1570
Sr	mg/kg TS	394	422	343	314	301	413	332	371	313
V	mg/kg TS	62	57,4	42,7	51,4	43,4	43,2	37,7	29,9	34,7
W	mg/kg TS	78,6	67	729	105	116	79,5	739	617	577
Y	mg/kg TS	11,6	14,2	10,5	10,8	9,61	12,5	9,42	10,5	8,6
Zn	mg/kg TS	33000	29000	43400	43000	40900	34300	45700	35800	44800
Zr	mg/kg TS	146	159	138	158	134	167	126	127	105
Cl	% av TS	11,9	12	15,3	9	6,5	12	7	6,2	7,3
SO ₂ rågas	mg/Nm ³ (t.g.)	451	231	520	858	651	404	766	929	935

C Pannaskans sammansättning

Sammansättningen hos pannaskan vid referens (Ref 1-3) och svavelrecirkulation (Rec4-6) tillsammans med medelvärdet av SO₂-koncentrationen efter pannan under den närmast föregående timmen innan provtagning.

Boiler ash composition at reference (Ref 1-3) and with sulphur recirculation (Rec 4-6) together with mean values of the SO₂ concentration after boiler over one hour preceding the ash sampling.

		Ref1	Ref2	Ref3	Rec4	Rec5	Rec6
TS	%	99,9	100	99,8	100	100	100
SiO ₂	% TS	36,8	36,7	37,2	35,5	27,6	33,7
Al ₂ O ₃	% TS	11,5	11,2	11	10,3	11,4	10,1
CaO	% TS	27,2	26,8	24,4	25,4	26,3	25
Fe ₂ O ₃	% TS	4,46	4,33	4,49	3,32	4,67	3,71
K ₂ O	% TS	1,75	2,1	1,81	1,91	2,39	2,36
MgO	% TS	3,01	3,29	3,18	2,78	2,84	2,95
MnO	% TS	0,141	0,148	0,145	0,118	0,139	0,143
Na ₂ O	% TS	2,82	3,21	2,92	2,74	3,31	3,26
P ₂ O ₅	% TS	1,17	1,44	1,4	1,35	1,78	1,6
TiO ₂	% TS	2,46	2,44	2,51	2,52	2,65	2,46
Summa	% TS	91,3	91,7	89,1	85,9	83,1	85,3
LOI	% TS	6,2	5,7	6,3	6,1	4,2	4,3
As	mg/kg TS	47,8	67,6	55,4	73,8	157	101
Ba	mg/kg TS	2140	2080	2090	1760	2100	1850
Be	mg/kg TS	1,44	1,54	1,5	1,45	1,21	1,31
Cd	mg/kg TS	13,4	19,9	17,6	21,9	41,3	42,5
Co	mg/kg TS	30,4	28,1	25,9	29,8	38,5	30,5
Cr	mg/kg TS	728	691	785	659	947	601
Cu	mg/kg TS	1190	935	776	791	1150	1250
Hg	mg/kg TS	0,017	0,0131	0,0194	0,0199	<0,5	<0,5
Mo	mg/kg TS	14,5	22,8	22,3	19,3	29,1	18,2
Nb	mg/kg TS	12	12,7	13,2	12,9	14	13,9
Ni	mg/kg TS	144	119	138	102	162	104
Pb	mg/kg TS	458	987	485	1120	1430	1690
S	mg/kg TS	22400	30800	19900	33200	47500	47500
Sb	mg/kg TS	235	316	214	226	300	267
Sc	mg/kg TS	3,07	3,35	3,68	2,9	3,7	4,34
Sn	mg/kg TS	119	155	104	123	161	164
Sr	mg/kg TS	521	534	512	483	486	520
V	mg/kg TS	73	74	87,6	60,1	54,7	61,1
W	mg/kg TS	87,9	155	99	164	210	154
Y	mg/kg TS	21,3	26,4	21,4	20,2	18,6	18,4
Zn	mg/kg TS	6660	8340	6130	8110	11300	11000
Zr	mg/kg TS	283	281	250	294	204	243
Cl	% av TS	2,2	2,9	2,2	3,1	1,3	1,9
SO ₂ rågas	(mg/Nm ³ t.g.)	423	235	404	766	861	918

D Dioxiner i rökgasen

Uppmätta halter av PCDD och PCDF i rökgaserna vid normal drift (Ref) och vid svavelrecirkulation (Recirk). Halterna anges som ng/Nm³ t.g. och rökgasvolymen är normerad till 11%O₂.

Detected PCDD and PCDF levels in the flue gas at normal combustion conditions (Ref) and with sulfur recirculation (Recirk). The levels are expressed as ng/Nm³ d.g. @ 11%O₂.

Datum	090316	090317	090318	090923	091113	091114	091115
Prov	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Recirk1	Recirk2	Recirk3
TeCDD	3,22	2,23	1,72	3,07	2,50	3,27	2,73
PeCDD	2,90	1,85	1,53	3,24	3,38	4,35	3,75
HxCDD	2,06	1,60	1,22	3,85	4,18	5,25	5,01
HpCDD	2,29	1,95	1,21	3,90	5,40	6,53	5,76
OCDD	3,83	3,98	2,29	5,22	6,20	6,85	6,49
ΣPCDD	14,3	11,61	7,97	19,28	21,48	26,26	23,74
TeCDF	51,40	32,67	28,74	31,74	18,46	21,95	21,40
PeCDF	54,42	16,84	13,31	17,68	10,54	12,38	11,88
HxCDF	8,88	6,38	4,50	7,90	5,20	5,99	6,09
HpCDF	3,16	2,61	1,67	4,07	2,64	3,07	3,17
OCDF	1,45	1,43	0,71	1,62	0,91	0,78	0,83
ΣPCDF	89,3	59,9	48,9	63,0	37,8	44,2	43,4
ΣPCDD/F	103,6	71,5	46,9	82,3	59,2	70,4	67,1
I-TEQ	1,78	1,23	0,93	1,27	0,87	1,07	1,02

E Dioxiner i flygaskan

Uppmätta halter av PCDD och PCDF i flygaskströmmarna vid normal drift (Ref) och vid svavelrecirkulation (Recirk). Halterna anges som ng/g aska.

Detected PCDD and PCDF levels in the fly ash samples at normal combustion conditions (Ref) and with sulfur recirculation (Recirk). The levels are expressed as ng/g ash.

Datum	090309	090316	090512	091115
Prov	Ref1	Ref2	Recirk1	Recirk2
TeCDD	2,10	0,99	1,45	1,36
PeCDD	2,93	1,68	3,37	3,17
HxCDD	9,64	4,81	7,90	6,63
HpCDD	27,9	15,	17,6	13,1
OCDD	91,8	39,5	41,7	30,2
ΣPCDD	135	62,1	72,0	54,4
TeCDF	15,6	11,3	8,63	6,85
PeCDF	15,3	9,64	10,6	8,39
HxCDF	16,3	9,67	13,6	8,43
HpCDF	21,7	10,2	15,9	10,2
OCDF	16,2	7,31	5,58	3,20
ΣPCDF	85,1	48,1	54,2	37,1
ΣPCDD/F	220	110	126	91,5
I-TEQ	2,32	1,35	1,81	1,33

F Polyklorerade bensener (PCBz) i rökgasen

Uppmätta halter av polyklorerade bensener (PCBz) i rökgaserna vid normal drift (Ref) och vid svavelrecirkulation (Recirk). Halterna anges som $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ t.g. och rökgasvolymen är normerad till 11%O₂.

Detected polychlorinated benzens (PCBz) levels in the flue gas at normal combustion conditions (Ref) and with sulphur recirculation (Recirk). The levels are expressed as $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ d.g. @ 11%O₂

Datum	090316	090317	090318	091114	091115
Prov	Ref1	Ref2	Ref3	Recirk2	Recirk3
1,3,5-TrCBz	0,14	0,10	0,07	0,05	0,05
1,2,4-TrCBz	1,07	0,73	0,58	0,33	0,35
1,2,3-TrCBz	0,34	0,24	0,18	0,12	0,13
1,2,3,5-TCBz	0,49	0,34	0,25	0,17	0,18
1,2,4,5-TCBz	0,37	0,23	0,20	0,12	0,13
1,2,3,4-TCBz	0,48	0,32	0,24	0,18	0,19
1,2,3,4,5-PeCBz	0,70	0,49	0,35	0,33	0,37
HxCBz	0,36	0,25	0,17	0,18	0,20
Σ PCBz	4,0	2,7	2,0	1,5	1,6



WASTE REFINERY
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
wasterefinery@sp.se
www.wasterefinery.se