

Additiv för att minska driftproblem vid rostförbränning av avfall

Marianne Gyllenhammar, Solvie Herstad Svärd

Kent Davidsson, Sven Hermansson

Jesper Liske, Erik Larsson

Torbjörn Jonsson, Dongmei Zhao

Additiv för att minska driftproblem vid rostförbränning av avfall

Additive for reducing operational problems in waste fired grate boilers

Marianne Gyllenhammar, Stena Metall
Solvie Herstad Svärd, WSP Kraft & Värme
Kent Davidsson, Sven Hermansson, SP
Jesper Liske, Erik Larsson, Torbjörn Jonsson, Dongmei Zhao, HTC Chalmers

Projektnummer WR-47
År: 2013

WASTE REFINERY
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
www.wasterefinery.se
wasterefinery@sp.se
ISSN 1654-4706

Förord

Detta projekt är utfört av Stena Metall AB, WSP, SP, HTC Chalmers och Tekniska verken i Linköping AB. Projektet har gjorts möjligt genom finansiering av Waste Refinery och dess parter samt våra medfinansierare som har varit Tekniska Verken i Linköping, SP, Stena Metall AB, Renova AB, E.ON, SYSAV, Halmstad Energi & Miljö, B&W Völund, Söderenergi samt Avfall Sverige.

Personer från de medfinansierande organisationerna har fungerat som referensgrupp, vilken har bestått av;

Henrik Lindståhl, Olle Svanfeldt och Johanna Lund	Tekniska verken i Linköping
Lia Detterfelt och Peter Lundblad	Renova
Lars Jacobsson och Fredrik Nilsson	SYSAV
Anna Jonasson och Bengt-Åke Andersson	E.ON
Veronika Mitros	Halmstad Energi och Miljö
Thomas Norman och Lars Mikkelsen	B&W Völund
Sven Wallin	Söderenergi

Tack för alla kloka synpunkter och råd!

Ett varmt tack vill vi rikta till alla personer som har bidragit till projektets utförande. Förutom författarna finns många personer inom respektive organisation som har sett till att allt har fungerat. Framförallt skall personalen vid Gärstadsverket på Tekniska verken i Linköping ha ett stort tack för att anläggningen kördes så fantastiskt bra under försöken. Utan Ert engagemang i projektet hade det inte gått att genomföra försöken!

Göteborg februari 2013

Sammanfattning

Förbränning av olika avfallsfraktioner innebär risk för problem med beläggningar och korrosion i olika delar av en förbränningsanläggning. De senaste åren har mycket forskning och tester genomförts för att hitta åtgärder som kan motverka dessa problem för bl.a. avfallseldade anläggningar. Majoriteten av avfallsförbränningsanläggningarna i Sverige är rostpannor men de flesta dokumenterade förbränningsförsök har genomförts i fluidbäddpannor.

Syftet med projektet har varit att undersöka om samförbränning med rötslam kan reducera problem med beläggningar och korrosion även i en rostpanna liksom tidigare visats i fluidbäddpannor. Målet har varit att bestämma och jämföra mängden beläggning, sammansättningen av beläggningar och de initiala korrosionsangreppen. Dessa resultat har också jämförts med dosering av elementärt svavel som representerar svaveltillsats till bränslet t.ex. i form av någon svavelrik avfallsström.

Målgruppen för projektet är anläggningsägare, leverantörer, forskare, konsulter och myndigheter.

Inom projektet har försök genomförts i en 15 MWth avfallseldad rostpanna med rörlig rost vid Gärtstadverket Tekniska Verken i Linköping. Pannan som producerar mättad ånga 17 bar och 207 °C eldar normalt en blandning av hushålls- och industriavfall. Följande förbränningsförsök har genomförts (vikts-% av fuktigt bränsle):

- Avfall – 100 % ordinarie avfall
- SLF – 80 % ordinarie avfall och 20 % SLF (Shredder light fraction)
- SlamL – 66 % ordinarie avfall, 17 % rötslam och 17 % SLF
- SlamM – 62 % ordinarie avfall, 23 % rötslam och 15 % SLF
- SlamH – 59 % ordinarie avfall, 26 % rötslam och 15 % SLF
- Svavel – 80 % ordinarie avfall, 20 % SLF och 0,5 % svavelgranuler

Under försöken exponerades belägnings- och korrosionssonder under 24 timmar i tre olika positioner i rökgaskanalen vid 770, 630 och 380 °C rökgastemperaturer, och 280, 420 och 500 °C materialtemperatur. Driftdata samt prover på bränsle och aska togs ut under försöksperioderna.

Resultaten visade att samförbränning med en så hög andel som 20 % SLF (25 energi-%) gick mycket bra att hantera förbränningsmässigt i pannan. SLF-inblandningen ökade dock belägningshastigheten framförallt i de två varmaste positionerna i rökgasstråket. Generellt var belägningshastigheten högst i positionen närmast pannan och avtog längre bak i rökgasstråket. Vanlig inblandningsmängd av SLF är 5-10% men vid försöken användes högre för att se effekt av olika åtgärder. Det gick också bra att blanda in upp till 23 vikts-% rötslam när avfall och SLF samförbrändes. Vid den högsta doseringen 26 vikts-% behövdes det stödeldas med olja. Genom att tillsätta rötslam så minskade mängden beläggningar men inte så mycket att ökningen som uppstod vid inblandning av SLF helt försvann.

Beläggningarna var i försöken Avfall och SLF rika på klor. Höga klorhalter återfanns också i flera fall som metallklorider vid gränsytan mellan stálytan och den bildade metalloxiden.

Närvaron av metallklorider i metall/oxid gränsytan försämrar vidhäftningen av oxiden till stålytan vilket resulterar i ökad korrosionshastighet.

Genom att tillsätta rötslam eller svavelgranuler kunde den initiala korrosionen på provringarna minskas. Studien visar att bränsleadditiven hade önskvärd effekt och för både det låglegerade stålet T22 och rostfria stålet 304L mildrades korrosionsangreppet kraftigt jämfört med motsvarande exponering utan additiv. Samförbränning med rötslam gav dock något bättre effekt än tillförsel av svavelgranuler.

Typen av korrosionsangrepp var liknande vid inblandning av SLF som för det ordinarie bränslet men angreppet blev kraftigare. Kvalitativt skiljde sig korrosionsangreppen mellan de högre (420 °C och 500°C) och den lägre (280 °C) materialtemperaturen; speciellt för försöken Avfall och SLF. På de provringar som analyserades vid de högre materialtemperaturerna (motsvarande överhettartuber) var det alkalikloridkorrosion som dominerade. Vid den lägre temperaturen (motsvarande eldstadstuber) fann man indikationerna på en $KCl/ZnCl_2$ smälta vilket förväntats ha accelerat korrosionshastigheten. Det innebär därmed risk för ökad eldstadskorrosion om zinkhalten i bränslet ökas.

De högre halterna av järn, bly, koppar och zink i SLF jämfört med ordinarie avfall återspeglades också i askornas sammansättning där framförallt dessa halter ökade.

Vid jämförelse med tidigare försök i fluidbäddpanna, där liknande försök genomförts, gav eldning på rost högre beläggningstillväxt på de exponerade provringarna. En del av denna effekt kan dock bero på avsaknad av tomdrag i den testade rostpannan samt vissa skillnader i bränslesammansättning (mer klor och mindre svavel i avfallet som eldades i detta projekt). Effekten av att tillsätta rötslam i denna rostpanna liknade den i försök som genomförts i fluidbäddpanna även om beläggningstillväxten och klorhalten i beläggningen vid eldning på rost inte minskades lika effektivt.

Resultaten visar därmed att det kan vara en stor fördel att kombinera inblandning av SLF i bränsleblandningen med tillförsel av rötslam även i en avfallseldad rostpanna. Eftersom SLF oftast har högre värmevärde än normalt avfall så är det möjligt att blanda in förhållandevis höga andelar av det fuktiga rötslammet då SLF ingår i bränsleblandningen. Det är dock viktigt att blanda bränslena väl så att det inte uppstår lokala zoner på rosten med antingen för mycket SLF eller för mycket rötslam. Speciellt viktigt är det också att ha god kontroll på driftsbetingelserna så att t.ex. temperaturen i pannan inte ökar alltför mycket vid inblandning av SLF eller sjunker för mycket vid inblandning av rötslam.

Nyckelord: Avfall, SLF, rötslam, svavel, korrosion, beläggningar, rostpannor.

Summary

The combustion of waste implies a risk for deposits and corrosion in different parts of the combustion facility. In recent years, research and tests have been performed in order to find ways to mitigate these problems in waste-fired plants. Most waste-fired plants in Sweden are grates whereas most of the research has been carried out in fluidised bed plants.

The purpose of this project is to examine whether co-firing of sewage sludge and waste can reduce deposition and corrosion also in grate-fired boilers as has been shown in fluidised beds. The objective is to determine the deposit growth and its composition as well as describing the initial corrosion attack. Representing sulphur-rich waste, elementary sulphur is also added to the waste and thereby compared with sludge as an additive.

The target groups for this project are plant owners, researchers, consultants and authorities.

Tests were performed in a 15 MWth waste-fired boiler with moving grate at Gärstadverket, Tekniska Verken (Linköping). The boiler produces saturated steam of 17 bars and 207 °C, and the normal fuel mixture contains of household and industry waste. The following tests were performed (weight-% of fuel as received):

- Avfall – 100 % ordinary waste
- SLF – 80 % ordinary waste and 20 % SLF (Shredder light fraction)
- SlamL – 66 % ordinary waste, 17 % sewage sludge and 17% SLF
- SlamM – 62 % ordinary waste, 23% sewage sludge and 15 % SLF
- SlamH – 59 % ordinary waste, 26% sewage sludge and 15 % SLF
- Svavel – 80 % ordinary waste, 20 % SLF and 0,5 % elementary sulphur

Deposit and corrosion probes were exposed to the flue gas at 770, 630 and 380 °C while maintaining a surface temperature of 280, 420 and 500°C. Operational data, ash and fuel samples were collected during the test periods.

The results show that co-firing with as high as 20 weight-% SLF (25 energy-%) was possible from an operational point of view, but the deposit rate increased – especially at the two warmest positions. Generally the deposit rate was highest in the position closest to the boiler and decreased further downstream. During the tests a lot higher amount of SLF than normal was used (recommended mix is 5-10 % of SLF) this to be able to see effects of the different measures. Up to 23 weight-% of the rather moist sewage sludge was possible to fire when co-firing waste and SLF, without addition of oil. By adding sludge the deposit rate decreased but the increase upon adding SLF to ordinary waste was not totally eliminated.

In the tests Avfall and SLF the deposits were rich in chlorine. High concentrations of metal chlorides were found in the interface between the steel and the metal oxide. This weakens the adhesion of the oxide to the steel surface and thus increases the corrosion rate.

By addition of sewage sludge or sulphur the initial corrosion was decreased on both the low-alloyed steel T22 and the stainless steel 304L; sewage sludge being a little better than sulphur.

Qualitatively, the corrosion attack firing SLF was similar to that firing ordinary waste, but the attack was stronger. At material temperatures of 500°C and 420°C – corresponding to superheaters – alkali chloride corrosion dominated, while at 280°C – corresponding to furnace walls – a melt of KCl/ZnCl₂ is likely to have accelerated the corrosion. This difference between different material temperatures was especially pronounced in the Avfall and the SLF cases. Higher zinc content in the fuel can therefore increase risk of corrosion.

The higher content of iron, lead, copper and zinc in the ash from the SLF case corresponds to the content of SLF compared with ordinary waste.

Comparing the present tests with similar tests in fluidised beds, grate firing resulted in higher deposit rate on the exposed test rings. This can at least partly be attributed to the lack of empty pass in the present grate boiler and to some differences in fuel composition: more chlorine and less sulphur in the waste used in this project. However, the effect of adding sludge was similar but not as strong as in the fluidised bed tests.

To summarise, the results show that co-firing SLF with sludge can be advantageous also in a grate-fired boiler. Because of the high heating value of SLF, this combination also makes it possible to add a high fraction of moist sewage sludge.

Key words: waste, SLF, sewage sludge, sulphur, corrosion, deposit, grate.

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	7
1.1	PROBLEMBESKRIVNING	7
1.2	SYFTE OCH MÅL	8
1.3	AVGRÄNSNINGAR	9
2	BAKGRUND	10
3	MATERIAL OCH METODER	13
3.1	GENOMFÖRANDE AV FÖRSÖK	16
3.2	BRÄNSLEN	17
3.3	EXPONERING AV PROVNINGAR	22
4	RESULTAT	27
4.1	DRIFTBETINGELSER	27
4.2	ASKOR	31
4.3	BELÄGGNINGSHASTIGHET	33
4.4	BELÄGGNINGSSAMMANSÄTTNING	35
4.5	KORROSIONSANALYS	41
5	RESULTATANALYS	65
5.1	DRIFTBETINGELSER OCH PRAKTISKA ERFARENHETER.	65
5.2	BELÄGGNINGSHASTIGHET OCH SAMMANSÄTTNING	65
5.3	KORRELATIONER	66
5.4	DISKUSSION KORROSION	68
5.5	JÄMFÖRELSE MED TIDIGARE PROJEKT	72
6	SLUTSATSER	74
6.1	UPPFÖLJNING AV PROJEKTETS SYFTE OCH MÅL	74
6.2	SLUTSATSER OCH DISKUSSION	74
7	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	77
7.1	FÖRSLAG TILL FORTSATT ARBETE	78
8	LITTERATURREFERENSER	79

Bilagor

- A Analysmetoder för kemisk sammansättning
- B Bränsleanalyser
- C Utökad försöksmatris
- D Driftdata trendkurvor
- E Analyser askprov
- F Fotografier av beläggningsringar
- G Beläggningshastighet
- H Beläggningar – massammansättning
- I Röntgendiffraktion (XRD)
- J Litteraturstudie

1 Inledning

1.1 Problembeskrivning

Andelen avfall som förbränns ökar i Sverige. 1999 förbrändes 39 % av avfallet och 2009 hade andelen ökat till 48 %.[1] Utbyggnaden av avfallsförbränningsanläggningar de senaste åren har medfört att det finns mer förbränningskapacitet tillgänglig än vad som behövs för det avfall som traditionellt har förbränts i Sverige. Ökningen av förbränningskapacitet har inneburit att anläggningsägarna periodvis importerar avfall och denna mängd kan framdeles bli större. Dessutom innebär den ökade förbränningskapaciteten att anläggningsägarna är mer benägna att ta emot svårare avfallsströmmar. Avfall är förbränningstekniskt ett relativt besvärligt bränsle p.g.a. sitt höga klor- och alkalieinnehåll, vilket gör bränslet korrosivt. Det är inte uteslutet att importerat avfall har en annan sammansättning än det svenska avfallet, och därför kan bidra till driftproblem i förbränningsanläggningen.[2]

På avfallsförbränningsmarknaden finns även speciella avfallsfraktioner. SLF (shredder light fraction), som är en restprodukt från återvinning av metallhaltigt avfall, är ett energirikt bränsle som även innehåller klor, alkali och tungmetaller. Risken för driftstörningar i avfallsförbränningsanläggningar har gjort att materialet historiskt sett har deponerats men idag är deponering inte tillåten. Istället samförbränns SLF med andra bränslen varvid inblandningen av SLF hålls under 10 % så att driftstörningar inte uppkommer. SLF kan anses som ett typiskt besvärligt bränsle och kan representera denna kategori av bränslen som är viktiga att studera för att därmed öka bränsleflexibiliteten i avfallseldade anläggningar i framtiden.

Att förbränna klor- och alkalirika bränslen med rötat avloppsslam har prövats tidigare [3],[4],[5],[6] med gott resultat i form av minskad beläggingsbildning och minskad korrosion. I syfte att möjliggöra ökad inblandning av SLF har högre inblandningsfraktioner studerats.[7] Hög inblandning av SLF (>20 %) visade sig ge ökad initial korrosion på panntuberna i en avfallseldad fluidbädd. Genom samförbränning av SLF och avloppsslam, visade samma projekt att den ökade initiala korrosionen kunde elimineras.

Majoriteten av avfallsförbränningsanläggningarna i Sverige är rostpannor men de flesta dokumenterade samförbränningsförsök har gjorts i fluidbäddpannor. Skillnader mellan rost och fluidbäddtekniken gör att man inte kan vara säker på att de positiva resultaten av sameldning med avloppsslam går att tillämpa på rostteknik.

En litteraturstudie, se Bilaga J, visar att även om det eldas slam i rostpannor tillsammans med avfall så har ingen studerat dess effekt på beläggningar och korrosion. Det finns alltså en kunskapsbrist om vad samförbränning med avloppsslam har för effekt på beläggnings- och korrosionsproblematiken i en rostpanna. Troligtvis är effekten mindre än i en fluidbädd. Litteraturstudien framhåller också att inblandning av slam i en rostpanna är möjlig även vid så låga torrhalter som 20 % men att det finns risk för klumpbildning.

Andra åtgärder som tillämpas för minimering av beläggnings- och korrosionsproblematik är bl.a. tillsats av svavel i någon form t.ex. genom att spraya in sulfat i rökgasen (ChlorOut-konceptet). Ett annat sätt att tillsätta svavel till rökgasen och som med framgång har testats

i en rosterpanna [12] är recirkulation av sulfat från rökgasreningen. Frågan är om man kan få motsvarande positiva effekter av att tillsätta svavlet med bränslet i en rosterpanna t.ex. i form av rötslam eller genom samförbränning av annan svavelrikt avfallsström (gips, fragmenterade gummidäck mm.)

1.2 Syfte och mål

Projektet har omfattat försök i en avfallseldad rostpanna med samförbränning av hushålls/industriavfall och den speciella avfallsfraktionen SLF. Två olika additiv för att minska beläggningar och korrosion har studerats:

- Samförbränning med olika mängder rötat kommunalt avloppsslam
- Inblandning av elementärt svavel till bränslet.

Syftet med projektet är att öka lönsamheten vid avfallseldning i rosterpanna genom att minska bränslerelaterade driftproblem och därigenom öka bränsleflexibiliteten, minska underhållskostnaderna och/eller öka möjligheterna till ökat elutbyte. Detta överensstämmer med Waste Refinerys verksamhetsmål för Termisk återvinning av avfall där bränsleoptimering och ökad energieffektivitet är två prioriterade områden.

Målet har varit att för 24-timmars provperioder bestämma och jämföra mängden beläggning d.v.s. beläggningshastighet, sammansättningen av beläggningar och att jämföra de initiala korrosionsangreppen uppkomna vid sameldning av olika kombinationer av avfall, avloppsslam och SLF i rosterpanna. Dessa resultat har också jämförts med dosering av elementärt svavel som representerar svaveltillsats t.ex. i form av någon svavelrik avfallsström.

Projektet har förväntats ge:

- bättre förståelse för hur olika bränslen kan blandas för att minimera driftstörningar med avseende på beläggningar och korrosion.
- besked om liknande resultat erhålls på roster som i fluidbädd vid samförbränning av normalt avfall och SLF med och utan rötslam med avseende på beläggningar och korrosion
- erfarenheter från om en ökning av svavelhalten i bränsleblandningen t.ex. genom samförbränning med en svavelrik avfallsström är ett bra sätt att minska risken för korrosiva beläggningar
- vilken effekt samförbränning av rötslam med normalt avfall har med avseende på beläggningar och korrosion
- vilka eventuella praktiska problem som finns med slam- respektive SLF-inblandning i normalt avfall.

Målgrupper är befintliga anläggningsägare, de som tänker bygga en anläggning, pann- såväl som bränsleleverantörer, myndigheter, forskare och konsulter.

1.3 Avgränsningar

Projektet har inte studerat tillsats av sulfater i övre delen av eldstaden eller i rökkanal eftersom detta har gjorts i många andra projekt. Resultat från fluidbäddpannor torde vara tillämpliga även för rosterpannor.

I och med att exponeringstiden för korrosionsproven är för kort (d.v.s. 24 h) för traditionella materialförlustmätningar, som ofta genomförs under 1000-2000 timmar, har inte korrosionshastigheten kunnat bestämmas med avseende på hur mycket material som avverkats (presenteras vanligtvis i mm/år). Uppskattning av den initiala korrosionshastigheten har dock gjorts.

Efter genomförda förförsök och i samråd med referensgruppen beslöts att försök med avfall och rötslam (90/10) skulle ersättas av ytterligare ett driftsfall med avfall, SLF och rötslam. Anledningen var att mängden rötslam som kunde tillsättas då pannan eldades enbart med avfall var lägre än när även SLF tillsattes. Detta på grund av rötslammets höga fukthalt. Risken var att mängden tillsatt rötslam annars skulle bli så låg att man inte skulle kunna se några effekter. Förförsök genomfördes dock med avfall och rötslam (90/10).

I samråd med referensgruppen beslöts även att svaveltillsatsen skulle utgöras av elementärt svavel och inte av någon svavelrik avfallsström. Detta för att bättre kunna dosera önskad mängd svavel och för att inte införa ytterligare en okänd parameter som kan påverka resultatet.

Eftersom det är ett krävande och omfattande arbete att ta ut representativa bränsleprover till en rosterpanna beslöt projektledningen i samråd med referensgruppen att utnyttja de analyser som togs fram i projektet *"Bestämning av andel fossilt kol i avfall som förbränns i Sverige"*, Rapport U2012:02. [13]. Här togs det ut ett 6 bränsleprov från varje deltagande anläggning varav Tekniska Verken i Linköping var en. En bedömning gjordes att dessa sex analyser väl skulle representera det avfall som eldades i försökspannan. Därmed togs inga nya bränsleanalyser på hushållsavfall/industriavfall under försöken utan data på avfall från Tekniska Verken i Linköping ur Rapport U2012:02 [13] ansågs vara väl så representativa som om man skulle ta ut nya bränsleprover.

2 Bakgrund

Avfallshanteringen de senaste tio åren har förändrats.[1] Det mest slående är att deponering, till följd av förbud, minskat med mer än 90 %. Samtidigt har mängden hushållsavfall ökat med ca 20 % även om det minskat något de senaste två åren. Avfallet hanteras i ökande grad genom materialåtervinning och energiåtervinning. År 1999 förbrändes 39 % av avfallet och år 2009 hade andelen ökat till 48 %. Under dessa år har många nya anläggningar byggts och förbränningskapaciteten har ökat väsentligt. Ökningen av förbränningskapacitet har inneburit att anläggningsägarna periodvis importerar avfall och denna mängd kan framdeles bli större. Dessutom innebär den ökade förbränningskapaciteten att anläggningsägarna är mer benägna att ta emot svårare avfallsströmmar.

Avfall är förbränningstekniskt ett relativt besvärligt bränsle p.g.a. sitt höga klor- och alkaliinnehåll, vilket gör bränslet korrosivt. Sedan förbudet att deponera organiska avfall infördes har fler avfallsströmmar dykt upp på marknaden för avfallsförbränning.

SLF (shredder light fraction) som är en restprodukt från återvinning av metallhaltigt avfall är ett energirikt avfall som även innehåller klor, alkali och tungmetaller. SLF har tidigare deponerats eftersom det har funnits oro för driftproblem vid förbränningen. Då deponering inte är tillåtet längre är energiåtervinning det bästa alternativet för närvarande. SLF eldas i många anläggningar tillsammans med normalt avfall men då med en låg andel i bränslmixen (<10 %). Med denna låga inblandning blir det inte någon signifikant påverkan på förbränningen. Påverkan av samförbränning med SLF på askor och emissioner finns dokumenterade från en panna i Tyskland.[8] Tungmetallhalten ökade i askorna men inte så mycket att det förändrade klassningen. Det blev heller inga ökade emissioner vid samförbränningen med SLF. Inga mätningar av beläggningar och korrosion gjordes.

Samförbränning av avfall och SLF med hög inblandning (>20 % SLF i bränslmixen) har visat sig ge ökad initial korrosion på provringar som exponerats i en avfallseldad fluidbäddpanna.[7] Genom samförbränning av SLF och rötslam, som är ett organiskt avfall, visade samma projekt att den ökade initiala korrosionen kunde elimineras. Projektet visade också att den befintliga rökgasreningsutrustningen klarade av att hantera variationen i emissioner så att inga ökade emissioner erhöles. Innehållet av tungmetaller i askorna ökade men inte så att det blev någon skillnad i hur askorna kunde avsättas. Vid exponering av beläggnings- och korrosionssonder vid samförbränning av normalt avfall och SLF i en fluidbäddpanna, medförde tillförsel av rötslam att det blev mindre mängd beläggningar och att beläggningarna blev mindre korrosiva (innehöll mindre andel klor) vid materialtemperaturerna 280, 350 och 420 °C.[7]

Rötslam har visat sig ha positiva egenskaper när det gäller att förhindra beläggningar och korrosion på panntuber vid samförbränning med klor- och alkaliinnehållande biobränsle och avfall i fluidbädd.[3],[4],[5],[6],[7] Att rötslammet ger positiva effekter på beläggningar och korrosion kan förklaras av någon/några av följande mekanismer [6]:

1. Alkaliklorid sulfateras och blir till mindre korrosiva ämnen som kondenserar vid högre temperaturer
2. Alkaliklorider kondenserar på askpartiklar och förs ut ur pannan med rökgasen
3. Alkaliklorider reagerar med och binds av aluminosilikater
4. Rötslammet blåstrar tubbytor p.g.a. ökat askflöde
5. Alkalikloriderna fosfateras och binds in i botten- och cyklonaska [9]

Dessutom kan man tänka sig att eftersom rötslam innehåller så mycket aska så blir de besvärliga askpartiklarna utspädda och har mindre chans att fastna och ställa till med besvär.

Studier av rötslams effekter på beläggningar och korrosion har genomförts i fluidbädd; både i bubblande [7][9] och i cirkulerande fluidiserad bädd [4],[5],[6],[10]. Man har i dessa studier försökt förklara de positiva effekterna av rötslammet och inte helt lyckats. Troligtvis är det en kombination av ovanstående mekanismer. Resultat tyder på att en viktig mekanism är att korrosiva alkaliklorider omvandlas till alkalisulfater, och att rötslammets innehåll av fosfor har en liknande effekt; d.v.s. fosfater kan reagera med alkali och ersätta klorid.[5]

Det har visats att slam och avfall kan samförbrännas i rostpannor,[11] vilket också görs på flera ställen i Europa. Det är dock inte utrett om samma positiva effekter som konstaterats vid samförbränning med rötslam i en fluidbäddpanna också kan erhållas i en panna med rostteknik.

Grundläggande skillnader mellan de bägge teknikerna är att:

- På en rost bildar bränslet en fast bädd där bränslet först torkar innan det antänds. Bränslet upphetas långsammare än i en fluidbädd. Bränslet matas in vid ena änden på rosten och transporteras sedan sakta framåt. Uppehållstiden för bränslet på en rost kan vara ca en timme.
- I en fluidbäddpanna matas bränslet direkt in i ett sandhav vid 800-900 °C och uppehållstiden för bränslet är i minutskala.
- Förbränningstemperaturen är ca 850 °C i en fluidbädd och 1100-1200 °C på en rost.
- Omblandningen av bränsle och luft är betydligt bättre i en fluidbädd.
- Det är högre andel partiklar i rökgasen i en fluidbäddpanna.

Ovanstående skillnader kan innebära att de positiva effekter som observerats vid samförbränning med rötslam i fluidbädd inte erhålls på en rost. Däremot kan de konkurrerande reaktioner som man har av bränslets kalciuminnehåll i en fluidbäddpanna, speciellt i en cirkulerande fluidbädd, d.v.s. att svavlet istället för att sulfatera alkaliklorider reagerar med kalcium och bildar kalciumsulfat, är mindre i en

rostpanna. Det sistnämnda kan innebära att bränslets kalciuminnehåll har mindre betydelse i en rostpanna vilket skulle kunna vara positivt i vissa fall.

Recirkulation av svavel i form av sulfat har visat positiva resultat på beläggnings- och korrosionsproblem i rostpanna.[12] Sulfaten tillfördes ett tiotal meter ovanför bädden vid en rökgastemperatur av 950-1000 °C. Frågan är om det blir samma effekt om svavlet förs in med bränslet.

Avfall innehåller idag varierande mängder svavel till exempel i form av gips. Svaveldioxidhalten i rökgasen varierar därför. Det förekommer därmed perioder då det bildas korrosiva beläggningar i en panna även om svavelhalten i medeltal är relativt hög. Om man kontrollerat skulle kunna tillföra en svavelrik avfallsström för att undvika perioder med låga svavelhalter vore det sannolikt gynnsamt för att undvika korrosiva beläggningar.

Stoftbelastningen i rökgasen är mindre i en rostpanna och det kan bl.a. påverka mekanismerna 2-5 ovan.

En litteraturstudie gjordes inför föreliggande projekt, se bilaga J. Målet var att sammanställa erfarenheter av eldning av avloppsslam på rost med avseende på bränslehantering, inblandad mängd och driftparametrar. Studien visar att samförbränning av avfall och rötslam på en rost är möjligt. Om man använder rötslam med en typiskt torrhalt på 25 % bör man tillse att blandningen med avfallsbränslet blir god så att klumpbildning inte uppstår. I annat fall kan förbränningen på rosten försämrats. Slamtillsatsen bör ha en positiv effekt på beläggningar och korrosion till följd främst av dess svavel- och fosforinnehåll men den är förmodligen mindre än i en fluidbädd. Litteraturen uppvisar dock inga exempel där man undersökt denna eventuella effekt. Samtidigt är ca tre fjärdedelar av avfallsförbränningsanläggningarna i Sverige rostpannor. I detta avseende råder alltså en allvarlig kunskapsbrist.

3 Material och metoder

I projektet har inverkan av olika bränsleblandningar och tillförsel av additiv till bränslet studerats på mängden beläggningar och initiala korrosionsförloppet på provringar exponerade i rökgasstråket. Försök har genomförts i en 15 MWth avfallseldad rostpanna med rörlig rost vid Gärsdäverket Tekniska Verken i Linköping. Pannan producerar mättad ånga 17 bar och 207 °C. Pannan eldar normalt en blandning av hushålls- och industriavfall. Den normala blandningen varierar i sammansättning över tid vilket resulterar i varierande värmevärde och varierande halter av svaveldioxid och väteklorid i rökgasen. För att underlätta utvärderingen av försöken utgjordes basbränslet, under försöken i detta projekt, av en blandning av hushålls- och industriavfall från enbart en leverantör av avfall, vilket gav jämnare drift speciellt avseende svaveldioxid och vätekloridhalterna i rökgasen.

Under de flesta försöken blandades det in en hög andel, >20 vikts-% SLF, som representerar en besvärlig klorrik avfallsström, samt 17-26 vikts-% rötat kommunalt avloppsslam. En högre andel SLF än vad som rekommenderas vid vanlig förbränning (5-10% inblandning rekommenderas) användes för att verkligen få effekt av de olika åtgärderna. Blandningen av bränslena skedde med skopförsett fordon med vilket bränslefraktionerna vägdes och sedan omblandades på en hårdgjord yta. Omblandningen syftade till att driftvariationer, i så liten grad som rimligen är möjligt, skulle bero på bränslefluktuationer. Därför blandades bränslet innan det placerades i bränslefickan. Bränsleblandningen lastades ner i en tom separat bränsleficka inför varje nytt driftfall för vidare inmatning enbart i den aktuella pannan. Även under försök med svaveltillförsel blandades svavelgranulerna in i bränsleblandningen på samma sätt.



Figur 1. Avfallslager med hårdgjord yta för blandning av bränslen

Figure 1. Waste storage used for mixing of the different fuels



Figur 2. Bränslen använda i försöken; SLF, hushålls/industriavfall och rötslam

Figure 2. Used fuels in the study; SLF, municipal/industry waste and digested sewage sludge

Projektet har omfattat:

- Förförsök (5 olika bränsleblandningar) där varje försök genomfördes under en dag
- Försök (6 olika bränsleblandningar) där varje försök omfattade ca 3 dygn (undantaget försöken med de högsta rötslamsinblandningarna som bägge nivåerna genomfördes under ca 1 dygn vardera).

Förförsöken genomfördes i december 2011 och syftet var att testa blandningsförfarande och möjliga inblandningsgrader av bl.a. SLF, rötslam och svavel. Förförsöken följdes upp med befintliga driftsinstrument som bl.a. inkluderar mätning av halterna SO_2 och HCl i rökgas före och efter rökgasrening. Försöken varade mellan 1-8 timmar.

Under förförsöken testades följande driftsfall:

1. Referens – (Hushållsavfall + industriavfall från en leverantör)
2. Hushållsavfall/industriavfall + SLF (80/20 vikts-%)
3. Hushållsavfall/industriavfall + rötslam (90/10 vikts-%)
4. Hushållsavfall/industriavfall + SLF + rötslam (60/20/20 vikts-%)
5. Hushållsavfall/industriavfall + SLF + svavel (75/25/0,5 vikts-%)

Resultaten från förförsöken visade att det skulle vara praktiskt genomförbart att testa de bränsleblandningar som planerats. Det gick bra att blanda bränslena och pannans förbränningsbetingelser var normala. I samråd med referensgruppen beslöts att driftfall 3 ovan skulle ersättas av ytterligare driftsfall med hushållsavfall/industriavfall + SLF + Rötslam. Anledningen var att det skulle vara intressant att testa två nivåer på slaminblandning med samma bränsleblandning. Det var möjligt att blanda in mer rötslam när bränslet även innehöll SLF med högre värmevärde än ordinarie avfall.

Under de egentliga försöken, som genomfördes under april-juni 2012, testades 6 olika driftsfall, se Tabell 1, och omfattade bl.a. exponering av korrosions- och beläggningssonder under 24 h enligt samma upplägg som i WR23 [7] med den skillnaden att för de flesta driftfallen genomfördes två 24-timmars provtagningar. Anledningen till att vi i detta

projekt fördubblade provtagningarna är att bränslet till en rostpanna bedöms vara något mer inhomogent än bränslet till en fluidbäddpanna som är mer preparerat, och att vi härigenom minskar risken för att naturliga variationer i bränslet påverkar resultaten.

Från början var det planerat att genomföra fem olika försök under projektet men den slutgiltiga försöksmatrisen omfattade sex olika bränsleblandningar/försök. Anledningen var att under försöket med den högsta slamdoseringen, 26 vikts-% av fuktigt bränsle eller 13 % av ts, så blev fukthalten för hög för att få riktigt bra förbränningsbetingelser. Projektgruppen beslöt då, i samråd med driftledningen, att minska slamblandningen något-till ca 23 vikts-%. Förändringen innebar att vi istället för slamblandning på planerade två nivåer så fick vi tre.

Den genomförda försöksmatrisen visas i Tabell 1 och i bilaga C. Under fallen Avfall, SLF, SlamL och Svavel genomfördes exponeringar av försöksringar under 2·24 timmar medan fallen SlamM och SlamH är genomförda som enkelförsök d.v.s. 1·24 timmar. En annan utökning som genomförts på de flesta av försöken är att det lades till extra 2 timmars exponeringar för att bättre kunna mäta beläggningshastighet.

Tabell 1. Försöksmatris för huvudförsöken vikts-% fuktigt bränsle

Table 1. Matrix for the main trials, Weight%

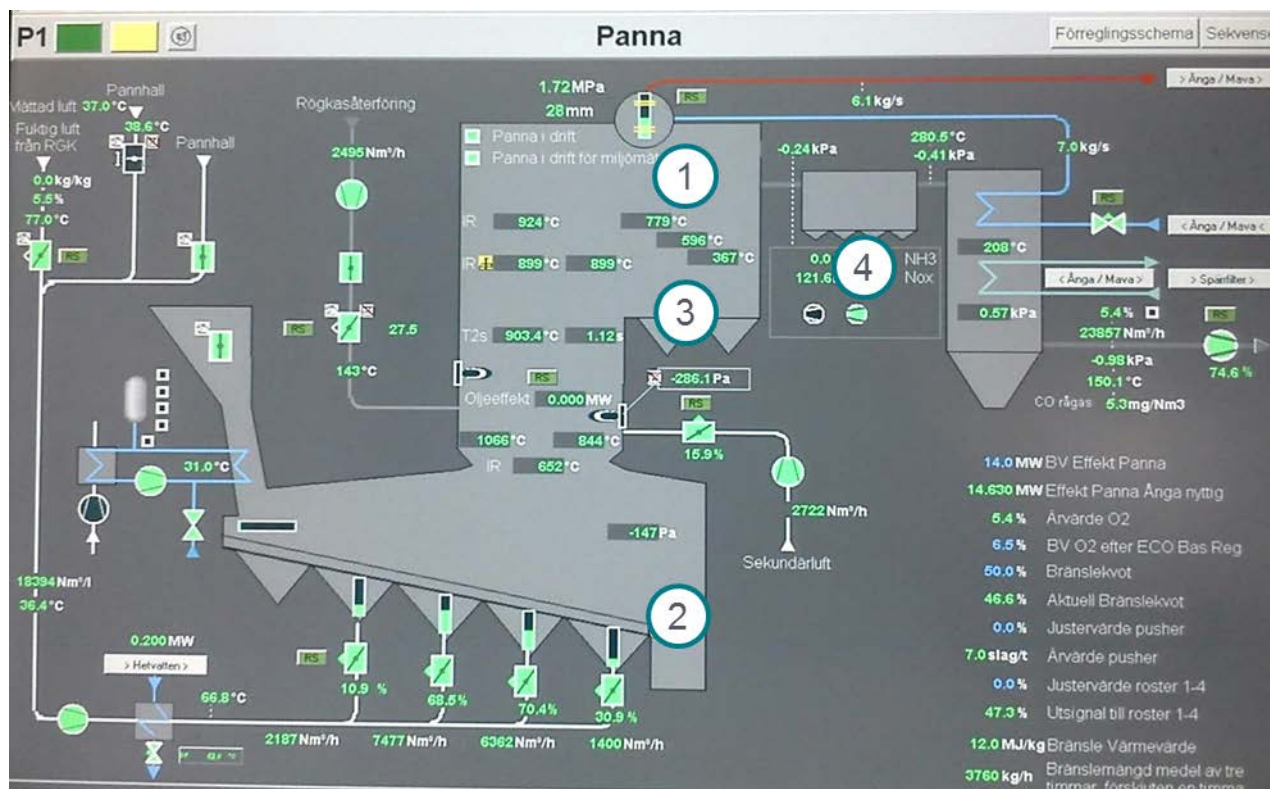
Provbeteckningar	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	SlamH	Svavel
Andel av bränslen och additiv [Vikt% fuktigt]						
Örebroavfall(hushålls- och industriavfall)	100	80,0	66,7	61,5	59,3	79,6
SLF		20,0	16,7	15,4	14,8	19,9
Rötslam			16,7	23,1	25,9	
Svavel						0,5

För att utvärdera försöken användes liknande analysmetodik som i WR 23:

- Bränsleanalys på SLF och rötslam
- Bränsleanalys på avfallet baseras på tidigare analyser på avfall från Rapport U2012:02 Avfall Sverige. Se avsnitt 1.3.
- Insamling av askor (bottenslagg, pannaska och filteraska) och kemiska analyser av dessa
- Exponering av beläggnings- och korrosionssonder i tre positioner i rökaskanalen med rökgastemperaturer på ca 770, 630 och 390 °C. Provringarna exponerades under 24 timmar. Materialtemperaturer på beläggnings/korrosionsringar var 280, 420 och 500 °C. Provringarna analyserades m.a.p. viktändring, kemisk sammansättning och korrosion.
- Driftdata loggades och utvärderades.
- Rökgaskomponenter i rågasen före rökgasrening som CO, NO_x, NH₃, SO₂ och HCl uppmätta kontinuerligt med driftinstrument har dokumenterats.

3.1 Genomförande av försök

Gärstaverkets panna 1 var mycket lämplig att genomföra försök på eftersom den är utrustad med kontinuerliga rökgasinstrument för analys av rågasen före rökgasrening. Det gick därmed att följa inverkan av olika driftsfall på rökgasens innehåll av svaveldioxid och väteklorid i rökgasstråket. Det var även praktiskt en fördel att pannans termiska effekt var relativt liten och att det därmed inte behövdes så stora bränsleflöden. Pannan är dock inte utrustad med tomdrag som avfallspannor normalt har för att sänka rökgastemperaturen före rökgasstråkets tuber.



Figur 3. Bild av P1 Gärstaverket från processdatorn

Figure 3. Drawing of the P1 boiler in the Gärsta plant

Försöken startades genom att det aktuella försöksbränslet lastades in i den separata bränslefickan och sedan vidare in i pannans inmatningsträtt ca klockan 8 på den första provdagen. Pannans och rosterns inställningar justerades vid behov under förmiddagen. Efter 4-6 timmars drift med den nya bränsleblandningen och när pannans drift bedömdes stabil så sattes de tempererade beläggnings/korrosionssonderna in i rökgaskanalen (position 1 i Figur 3). Dessförinnan hade slagsotningen stoppats för att inte störa exponeringarna av sonderna.

Sonderna togs ut efter 24 timmar och en forcerad slagsotning genomfördes (1-3 timmar) innan de nya provringarna sattes in. När bägge 24-timmarsperioderna genomförts så exponerades i några fall provringar i de varmaste positionerna även under två timmar.

Fasta prover (askprover) togs ut andra och tredje provdagen. Tre prov per dag slogs samman till ett samlingsprov om några kg per dag. Proverna förvarades i plåtburkar med

tätsittande lock. Provtagningen syftade till att ta representativa prover men slaggaska är jämförelsevis inhomogen vilket försvårar.

- Slaggaska togs ut efter vattenkylningen i asktråget i botten på pannan (position 2)
- Pannaska togs ut från botten av rökgasstråket- under försöken samt efter försöken under den forcerade slagsotningen (position 3).
- Spärrfilteraska togs ut under försöken (position 4).

Prover på SLF och rötslam togs ut under försökens gång.



Figur 4. Lossning av blandat provbränsle i separat bränsleficka

Figure 4. Unloading of mixed test fuel in the separate fuel bin

3.2 Bränslen

Använda bränslen under försöken var

- “ordinarie avfall” från en av Linköpings avfallsleverantörer
- SLF
- rötat kommunalt avloppsslam.

3.2.1 Avfall

Under försöken eldades avfall från en leverantör. Anledningen till detta var att få så jämna betingelser som möjligt och större möjlighet att utvärdera de olika driftfallen. Avfallet var blandat innan det kom till anläggningen. En bedömning gjordes att avfallet till största delen utgjordes av hushållsavfall. Inga prover togs ut på avfallet. Anledningen till att det inte togs ut prov på avfallet under projektet är att det är svårt att ta ut representativa prover på avfall som eldas i en rosterpanna. Projekt- och referensgruppen ansåg därför att det skulle vara lika noggrant att utnyttja de analyser som tagits ut och analyserats tidigare i ett projekt som genomförts inom Avfall Sverige[13]. Medelvärdet av sex analyser från Tekniska Verken Linköping från Avfall Sverigerapporten har använts som approximation för det avfall som användes som basbränsle under försöken. Fukthalten ökades dock något för att bättre stämma överens med uppmätta fukthalter i rökgasen.

3.2.2 SLF

SLF, allmänt kallat fluff, är en restfraktion från återvinning av komplext metallskrot, d.s.v. bilar, metallskrot från kommunala återvinningsstationer och verksamhetsskrot (ca 20/40/40 fördelning). Metallskrotet matas in i fragmenteringsanläggningen och går igenom en hammarkvarn. Därefter ”dammsugs” den lätta fraktionen (fluff) upp via en stor cyklon. Fluffen innehåller mycket organiskt material (trä, plast, skumplast, textil, gummi) och en del metaller som har trasslats in sig i tygbitar och stoppning. Även kabelbitar hakar sig fast i det lätta materialet. Trots att fraktionen har en relativt hög askhalt (35-45 %ots), så är värmevärdet högt eftersom materialet innehåller mycket plast. Den SLF som används i detta projekt består av den lätta fraktionen från Stena Recyclings fragmenteringsanläggning i Halmstad som är siktat på >14 mm, d.s.v. de riktigt små partiklarna är bortsorterade. De små partiklarna är inte önskvärda då de består till stor del av inert material som endast går igenom som barlast och ger slitage på pannan.



Figur 5. Ingående material till fragmenteringsanläggningen: Bilar, verksamhetsskrot och skrot från kommunens återvinningscentraler

Figure 5. Incoming material to the shredder plant: Dismantled cars, industrial metal scrap and municipal metal scrap



Figur 6. Exempel på SLF (shredder light fraction). Blå penna ditlagd för att se storlek

Figure 6. Example of SLF (shredder light fraction). Blue pen there to show size

3.2.3 Rötslam

I Sverige renas kommunala avloppsvatten normalt med en kombination av mekanisk, biologisk och kemisk rening. Det bildade slammet stabiliseras sedan i de flesta fall genom ett efterföljande rötningssteg och man får då vad vi kallar ett rötslam. Sammansättningen på rötslammet påverkas av sammansättningen på de ingående vattenströmmarna, de ingående reningsstegen och vilka fällnings/flockningskemikalier som används i den kemiska reningen. I Sverige används i huvudsak olika järn och aluminiumsalter (järnsulfat, järnklorid, aluminiumsulfat, polyaluminiumklorid etc.) De flesta större reningsverk använder järnsulfat som fällningskemikalie, ofta kombinerat med polyaluminiumklorid.

De svenska avloppsverken producerar årligen ca 230 000 ton slam (torrsubstans) varav cirka 70 % av denna mängd är rötat slam.

Rötat kommunalt slam innehåller mycket aska, ca 40-55 % av torrsubstansen, och har ofta en hög fukthalt ca 70-80 %. Jämför man den brännbara substansen av slammet (torrt och askfritt bränsle) liknar den biobränsle som trä och bark med undantag för svavel- och kvävehalterna som är högre. Svavelhalten ligger mellan 1-3 % och kvävehalten runt 6 % räknat på torrt och askfritt bränsle. Vid samförbränning med andra bränslen kan den höga svavelhalten vara positiv då svavlet i slammet kan reagera med alkalimetaller i bränsleblandningen och förhindra att korrosiva beläggningar bildas på tuberna. Slam innehåller även mycket fosfor, ca 3-4 % av ts. Även fosfor har visat sig kunna reagera med alkali och ersätta klor i beläggningar och därmed minska risken för korrosiva beläggningar.

Det effektiva värmevärdet på torkat slam ligger runt 10-13 MJ/kg ts [14] men den höga fukthalten sänker det effektiva värmevärdet på fuktigt slam ner till 0,6-1,8 MJ/kg bränsle. Fuktigt slam kan därmed knappast räknas som ett bränsle utan kanske i första hand bör ses som ett additiv för att minska alkalirelaterade driftsproblem.

Slamaskorna består till största delen av järn, aluminium, kisel, kalcium och fosfor. Sammansättningen är till stor del beroende av vilka fällningskemikalier som används i reningsstegen men även av innehållet i vattnet t.ex. fosfater och zeoliter från tvättmedel samt metaller. [14]

Rötslammet som användes i försöken levererades från Linköpings avloppsreningsverk, där man använder järnsulfat som fällningskemikalie, och var avvattnat till en fukthalt kring 73 %.

3.2.5 Bränsleanalyser

Under försöken togs det ut prover på SLF och röttslam vilka analyserades i detta projekt. Analysvärden som använts för avfallet och värden från analyserade prover på SLF och röttslam redovisas i Bilaga B. I Tabell 2 är bränsleanalyserna för de olika bränsleslagen sammanvägda enligt bränsleblandningen för de sex driftsfallen, d.v.s. analyserna är framräknade och gäller blandningen av bränsle. Andelarna av de olika bränsleslagen finns presenterade i Bilaga C.

Tabell 2. Sammanvägda beräknade bränsleanalyser för de aktuella driftsfallen

Table 2. Fuel analysis for the different trials

Försöksbeteckning		Avfall ¹⁾	SLF	SlamL	SlamM	SlamH	Svavel
Fukt	Vikt-% fuktigt	40,0	34,3	40,7	41,4	44,2	34,1
askhalt	Vikt-% torrt	19,2	26,1	27,4	27,9	28,1	25,9
C		46,4	43,4	42,4	42,0	41,8	43,1
H		6,2	5,7	5,6	5,6	5,5	5,7
S		0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	1,0
N		1,3	1,2	1,4	1,5	1,5	1,2
Cl		0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8
F		e.a.					
O		26,0	23,3	22,2	22,0	22,0	22,3
Hkal	MJ/kg ts	20,5	19,6	19,1	18,9	18,8	19,6
Heff	MJ/kg bränsle	10,5	11,5	10,8	10,4	10,3	11,3
Metaller							
Al	mg/kg ts	10 920	17 674	17 392	17 264	17 190	17 540
As		8	12	11	10	10	11
Ba		167	1 201	1 133	1 103	1 086	1 192
Ca		27 516	26 716	26 668	26 647	26 639	26 513
Cd		1	5	5	5	5	5
Co		5	12	12	12	12	12
Cr		42	349	325	314	308	346
Cu		220	7 440	6 901	6 658	6 530	7 383
Fe		5 083	38 792	43 968	46 256	47 248	38 498
K		4 333	4 560	4 552	4 548	4 546	4 526
Mg		2 666	3 498	3 469	3 455	3 447	3 472
Mn		420	664	637	624	618	659
Mo		2	28	26	25	25	27
Na		9 217	8 713	8 191	7 960	7 853	8 647
Ni		15	174	163	158	155	173
P		1 750	1 662	4 427	5 657	6 229	1 650
Pb		54	420	390	376	369	416
Sb		31	76	70	68	66	75
Si		39 900	45 243	44 694	44 448	44 322	44 900
Ti		1 550	2 123	2 069	2 044	2 031	2 107
V		8	20	21	21	22	20
Zn		452	3 737	3 508	3 404	3 349	3 708

1) Bränsleanalysen på avfall baseras på 6 st prover uttagna från Tekniska Verken i Linköping under 2010-2011 [13]. Fukthalten har dock justerats något.

Utgående från bränsleanalyserna kan man beräkna olika nyckeltal baserat på några kemiska reaktioner av intresse. Nyckeltalen ger en mycket förenklad bild av den komplexa kemi som sker i eldstaden och i rökgaskanaler. De kan dock vara ett grovt sätt att bedöma risken för bildandet av klorinnehållande beläggningar och möjligheten att förhindra dessa.

Nyckeltal:

- **Cl/alkali:** anger om det finns så mycket klor att allt alkali teoretiskt har möjlighet att reagera till alkaliklorid $\text{HCl} + \text{AOH} \rightarrow \text{ACl} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na} + \text{K}$)
- **2S/Cl:** anger om det finns svavel tillräckligt att ersätta allt klor
- **2S/alkali:** anger om det finns tillräckligt med svavel för att kunna reagera med alkali enligt formeln $2\text{ACl} + \text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{A}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
- **(2S+3P)/alkali:** anger om det finns svavel och fosfor tillräckligt för att reagera enligt formeln $\text{SO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{2-} + 5\text{ACl} \rightarrow \text{A}_2\text{SO}_4 + \text{A}_3\text{PO}_4$ d.v.s. ersätta klor med svavel och fosfor.
- **Ca/(S+1,5P):** anger om det finns kalcium i sådan mängd att den konkurrerande reaktionen med svavel och fosfor kan ske enligt formeln $2,5\text{Ca} + \text{SO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Denna reaktion är framförallt viktig att ta hänsyn till i fluidiserade bäddar.
- **Al/alkali:** är inte knuten till någon egentlig reaktion men visar förhållandet mellan aluminium och alkali. Aluminium kan bl.a. finnas som aluminiumsilikater i rötslam vilken kan reagera med alkali och därmed minska bildningen av alkaliklorider.

Det nyckeltal som visar om det finns svavel tillräckligt för att reagera med allt alkali och därmed minska risken för att det bildas alkaliklorider är 2S/alkali. Baserat på Tabell 3 ser man att vid samförbränning med rötslam räcker inte den mängd svavel som tillförs med rötslammet till för att reagera med allt alkali i bränsleblandningen och därmed förhindra att alkali reagerar med klor. Det finns alkali i överskott så att både svavel och klor kan reagera med alkali. Läger man däremot till fosfor i nyckeltalet ser det bättre ut. Vid rötslamstillförsel och dosering av svavel är molförhållandet (2S+3P)/alkali >1 d.v.s. rent teoretiskt finns det svavel och fosfor tillräckligt för att reagera med allt alkali. Nyckeltalet (2S+3P)/alkali indikerar därmed att tillförseln av svavel och fosfor via rötslam eller svavel i fallen SlamL, SlamM, SlamH och Svavel varit tillräcklig för att kunna reagera med allt alkali och därmed minska klorhalten i beläggningar. Det finns dock en konkurrerande reaktion där svavel och fosfor kan reagera med kalcium. Nyckeltalet Ca/(S+1,5P) visar att det finns kalcium i överskott mot svavel och fosfor i samtliga fall. I en fluidiserad bädd skulle ett molförhållande $\text{Ca}/(\text{S}+1,5\text{P}) > 1,5-2$ innebära att en stor del av tillgängligt svavel och fosfor skulle reagera med kalcium. I en rosterpanna är dock denna reaktion sannolikt av mindre betydelse bl.a. beroende på sämre kontakt mellan bränsle och rökgas och högre förbränningstemperaturer. Mer om nyckeltal i avsnitt 5.3.

Tabell 3. Nyckeltal framräknade från framräknade bränsleanalyser

Table 3. Key numbers based on calculated fuel analysis

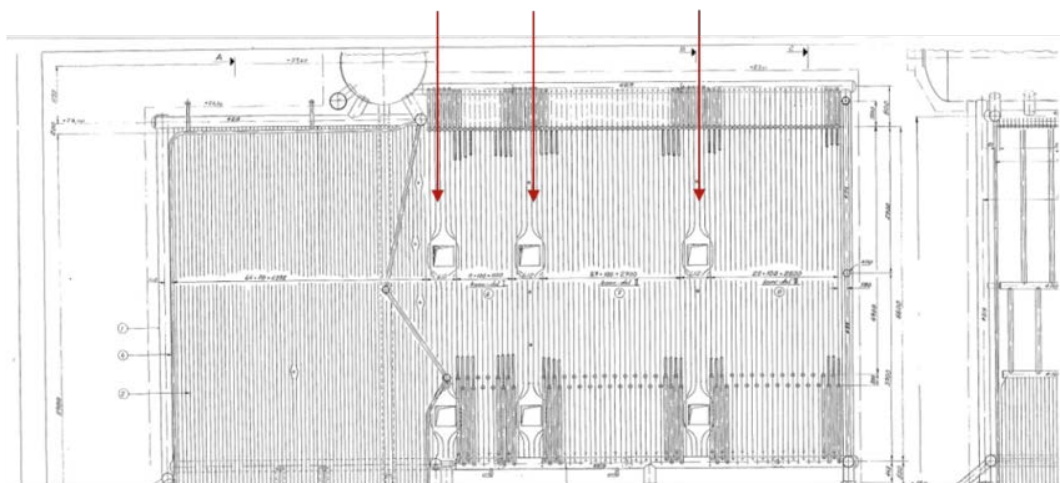
nyckeltal (mol/mol)	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	SlamH	Svavel
Cl/alkali	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5
2S/Cl	0,7	0,6	0,9	1	1,1	2,7
2S/(alkali)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	1,2
(2S+3P)/alkali	0,6	0,6	1,3	1,6	1,8	1,6
(2S+3P)/klor	1,5	1,3	2,9	3,7	4,1	3,4
Ca/(S+1.5P)	4,7	4,4	2,2	1,8	1,6	1,7
Al/alkali	0,8	1,3	1,4	1,4	1,4	1,3

3.3 Exponering av provringar

Exponeringen av provringar för beläggnings- och korrosionsanalyser gjordes i rökaskanalen med hjälp av luftkylda sonder i tre olika positioner, se Figur 7.

- **”Eldstad”** Vid positionen närmast eldstaden, där rökgasen hade en temperatur på ca 760-780 °C, kylde provringarna till 280 °C för att på så sätt efterlikna situationen vid eldstadstuber i en panna även om rökgastemperaturen var något lägre än i en eldstad..
- **”Överhettare”** Vid positionen där rökgastemperaturen håller ca 600-680 °C, motsvarande temperaturen efter tomschaktet i en avfallspanna, kylde provringar till tre olika temperaturnivåer: 280, 420 och 500 °C.
- Vid den lägsta rökgastemperaturen ca 350-400 °C kylde provringarna till 280 °C.

Rökgastemperatur ca 770, 630, 380°C



Rökgastemp	770 °C	630 °C	380 °C
Temperaturer provringar	280	280, 420, 500	280

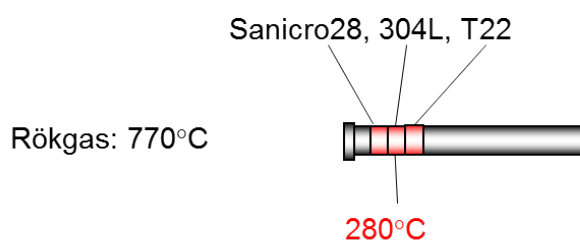
Figur 7. Rökgastemperaturer och materialtemperatur på provringar vid sondprovtagning

Figure 7. Fluegas temperatures and material temperatures during cooled probe exposure

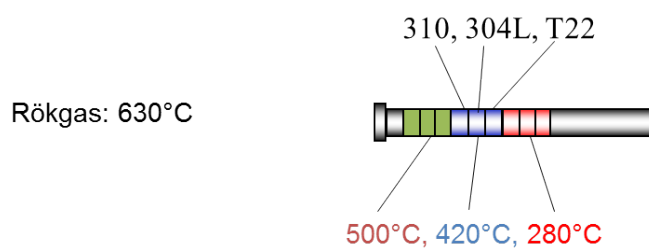
Figur 9 - Figur 11 visar schematiska bilder av sondaerna som användes under försöken. På sonden i Figur 9, som exponerades vid 770 °C rökgastemperatur, monterades 3 provmaterial i den ordning som ses i bilden. Proverna kylades med tryckluft genom en PID-regulatorstyrd ventil för att uppnå en materialtemperatur om 280 °C. Temperaturen uppmättes med ett termoelement som monterades under metallgodset på 304L provet och riktades mot rökgasen. Diametern på provringarna var 38 mm, längden 30 mm och godstjockleken 5 mm. På sonden som exponerades vid 630 °C rökgastemperatur monterades nio prover, vid 3 olika materialtemperaturer (tre provmaterial per temperatur) i den ordning som visas i bilden, se Figur 10. Temperaturen mättes med hjälp av ett termoelement som monterades under metallgodset på 304L provet. Proverna bestod av ringar med diametern 48 mm, längden 33 mm och godstjockleken 2,7 mm. På sonden i Figur 11, som exponerades vid 380 °C rökgastemperatur, monterades 2 identiska provmaterial i den ordning som ses i bilden. Proverna bestod av ringar med diametern 38 mm och längden 15 mm.



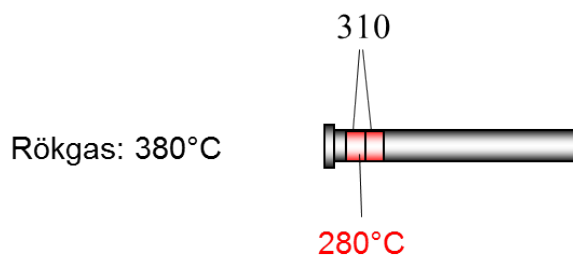
Figur 8. Kyld sond för exponering av provringar vid 630 °C rökgastemperatur
 Figure 8. Cooled probe for exposure of test rings at 630 °C flue gas temperature



Figur 9. Kyld sond för exponering av provringar vid 770 °C rökgastemperatur
 Figure 9. Cooled probe for exposure of test rings at 770 °C flue gas temperature



Figur 10. Kyld sond för exponering av provringar vid 630 °C rökgastemperatur
 Figure 10. Cooled probe for exposure of test rings at 630 °C flue gas temperature



Figur 11. Kyld sond för exponering av provringar vid 380 °C rökgastemperatur

Figure 11. Cooled probe for exposure of test rings at 380 °C flue gas temperature

Försöksmatrisen har genererat ca 50 provringar. Samtliga ringar har vägts före och efter exponeringen för att kvantifiera mängden beläggning. Beläggningen på provringar från varje position, temperatur och driftsfall har också analyserats med avseende på kemisk sammansättning.

Inom projektet har även det initiala korrosionsangreppet av ett antal utvalda prov studerats i detalj. Fokus på korrosionsanalyserna har legat på sonden som exponerats vid 770 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur och på sonden som exponerats vid 630 °C rökgastemperatur samt materialtemperaturerna 420 och 500 °C. I och med detta upplägg har effekten av olika bränslen och additiv på korrosionen på provringar som efterliknar situationen på kokytor i eldstaden och överhettare kunnat studeras.

I försöken har olika materialtyper (både låglegerat och rostfritt stål) använts i de olika positionerna. Materialen har valts ut i samråd med projektgruppen/referensgruppen och det har varit konventionella material för överhettare respektive kokytor i eldstad, se Tabell 4.

Tabell 4. Kemisk sammansättning på material som använts i provringar

Table 4. Chemical composition of materials used in the test rings

(Vikts%)	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	n_{Cr}/n_{Fe}	Add. element
T22	96	2,3	0,1	0,5		1,0	0,02	-
304L	68	19	10	1,4	1,1	0,3	0,28	-
310	51	26	18	1,6	0,9		0,51	-
Sanicro 28	35	27	31	<2	0,6	3,5	0,77	Cu: 1

Materialtemperaturerna har valts så att de omfattar nuvarande materialtemperaturer i avfallseldade verk men även materialtemperaturer för framtidens avfallseldade verk med högre ångdata.

Korrosionsanalysen av de utvalda proven omfattar bl.a. tvärsnittsanalyser med hjälp av ett svepelektronmikroskop, SEM. Utvalda ringar göts in i epoxi och kapades i en precisionssåg. Den kapade sidan slipades med 220, 500, 1000, 2400 och 4000 SiC-papper. All kapning och slipning utfördes med slipmedel fri från 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, d.v.s. områden med tyngre element reflekterar fler BSE elektroner och avbildas då som ljusare områden. På så sätt ger kontrasten i bilden skillnaden mellan olika element.

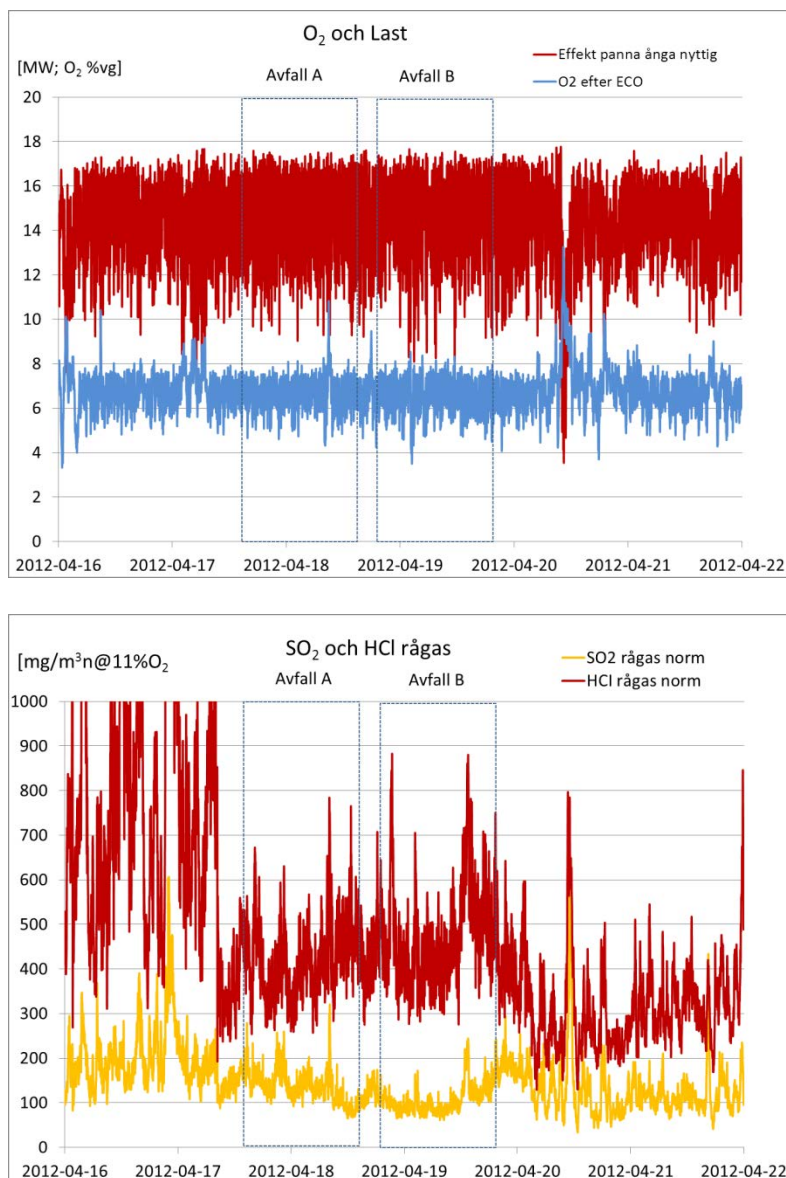
Provets kemiska sammansättning analyserades i SEM med hjälp av Energidispersiv röntgenfluorescens-detektor (EDX). EDX-elementkartor visar fördelningen av olika element i bilden. Dessa kartor kompletterades med kvantifiering av sammansättningen i de olika områdena. Kvantifiering ger den kemiska sammansättningen i det analyserade området med en noggrannhet som beror på sammansättningen, d.v.s. 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 20 kV accelerationsspänning (som använts vid samtliga analyser).

Vidare har det utförts kvalitativ analys av sammansättningen på korrosionsskiktet och den ovanpåliggande beläggningen med hjälp av detta analysinstrument. För att bestämma de kristallina faserna i och under beläggningen utfördes röntgendiffraktion (XRD) på beläggningarna/korrosionsprodukterna från alla utvalda prov. Beläggnings- och korrosionsprodukterna skrapades av provringarna och finfördelades sedan med hjälp av en mortel. Här användes både vind och läsidan för att få med så mycket beläggnings- 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.

4 Resultat

4.1 Driftbetingelser

Genomförandet av försöken gick mycket bra med få driftstörningar. Medelvärden för några utvalda driftparametrar redovisas i Tabell 5. Provbeteckningen A och B betyder att det genomförts två provperioder om 24 timmar, se exempel från försök med enbart avfall i Figur 12. I figuren ses tydligt att SO₂ och HCl i rågasen varierar betydligt mer vid drift med ordinarie avfall (16-17 april) än vid drift med avfall från enbart en leverantör (17-20 april) som användes som basbränsle under alla försöken. Fler trendkurvor visas i Bilaga D.



Figur 12. Loggade data för den första provveckan. Perioderna A och B är markerade i figuren.

Figure 12. Logged data from the first test week. The period A and B are shown in the figure.

Medelvärdena för driftdata under provperioderna, Tabell 5, visar att lasten normalt legat inom intervallet 14,3-14,9 MW. Under den högsta inblandningen av rötslam, 26 % av fuktigt bränsle, betecknat SlamH, sänktes lasten något för att klara den ökade fukthalten. Under SlamH gick det även in olja vid ett flertal tidpunkter för att bibehålla temperaturen på minst 850 °C. Oljan i sig påverkar enligt vår bedömning inte sammansättningen av beläggningarna. Det är dock inte rimligt att blanda in så mycket slam att stödoilja blir nödvändig. Resultaten från SlamH skall därmed bedömas med dessa avvikande driftförhållanden i åtanke.

Tabell 5. Medelvärden av några utvalda driftsparametrar

Table 5. Mean values of some selected operational parameters

	Avfall		SLF		SlamL		SlamM	SlamH	Svavel	
	A	B	A	B	A	B			A	B
Effekt panna [MW]	14,5	14,5	14,3	14,8	14,8	14,8	14,7	13,3	14,9	14,9
Temp. eldstad [°C]	935	937	978 ¹⁾	954	964	962	919	881	1024	1015
Temp RG Mäthål 1 [°C]	773	775	756	760	777	758	756	723	785	803
Temp RG Mäthål 2 [°C]	650	650	622	623	629	600	616	586	677	664
Temp RG Mäthål 3 [°C]	394	390	376	380	387	353	383	369	399	402
H ₂ O rågas [% fuktig gas]	17,0	17,1	16,3	16,2	17,9	18,4	19,4	18,6	16,5	16,8
NO _x rågas [mg/m ³ n@11% O ₂]	81	96	134	136	148	137	121	130	137	140
NH ₃ rågas [mg/m ³ n@11% O ₂]	21	18	1,1	0,5	2,4	2,1	8,9	12,6	1,6	0,7
SO ₂ rågas [mg/m ³ n@11% O ₂]	137	104	105	97	244	285	342	291	733	746
HCl rågas [mg/m ³ n@11% O ₂]	424	471	636	628	726	716	841	793	799	788
O ₂ efter Eco [% fuktig gas]	6,6	6,6	6,7	6,5	6,5	6,5	6,4	7,2	6,4	6,4

¹⁾ eldstadstemperaturen blev för hög i början av provet då rökgasrecirkulationen inte var inkopplad.

Driftdata visar vidare att inblandning av SLF ökade temperaturnivån i eldstaden något, se Figur 13, samtidigt som halten av HCl ökade, vilket var förväntat. (Eldstadstemperaturen för prov SLFA blev alltför hög bl.a. på grund av att rökgasrecirkulationen var för låg.)

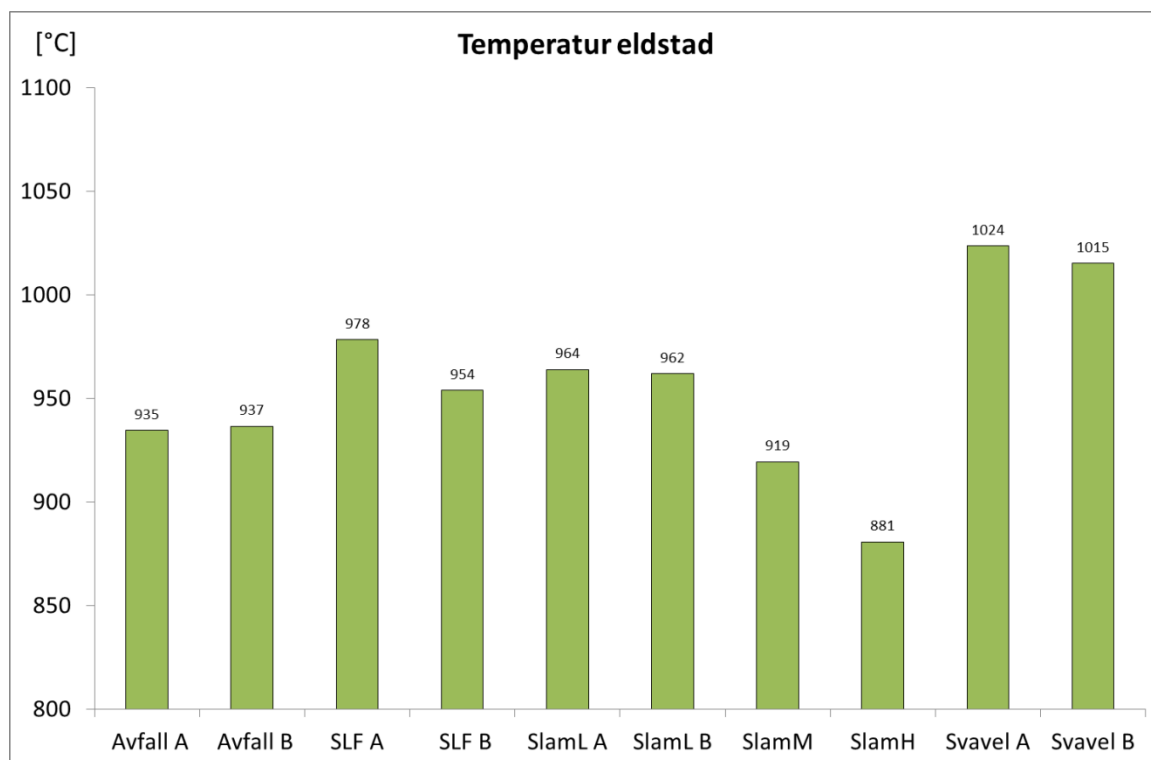
Vid inblandning av rötslam sjönk temperaturen och under försöket med den högsta doseringen sjönk temperaturen alltför mycket och pannan blev svårkörd.

Under försöken med svaveldosering var temperaturnivån generellt högre i eldstad och panna trotsfull rökgasåterföring. Exakt vad det beror på är svårt att bedöma utgående från loggade data. Det samlingsprov på SLF som togs ut under Svavel-försöket hade högre

värmevärde än övriga prov vilket skulle kunna vara en förklaring. En annan att avfallet var torrare.

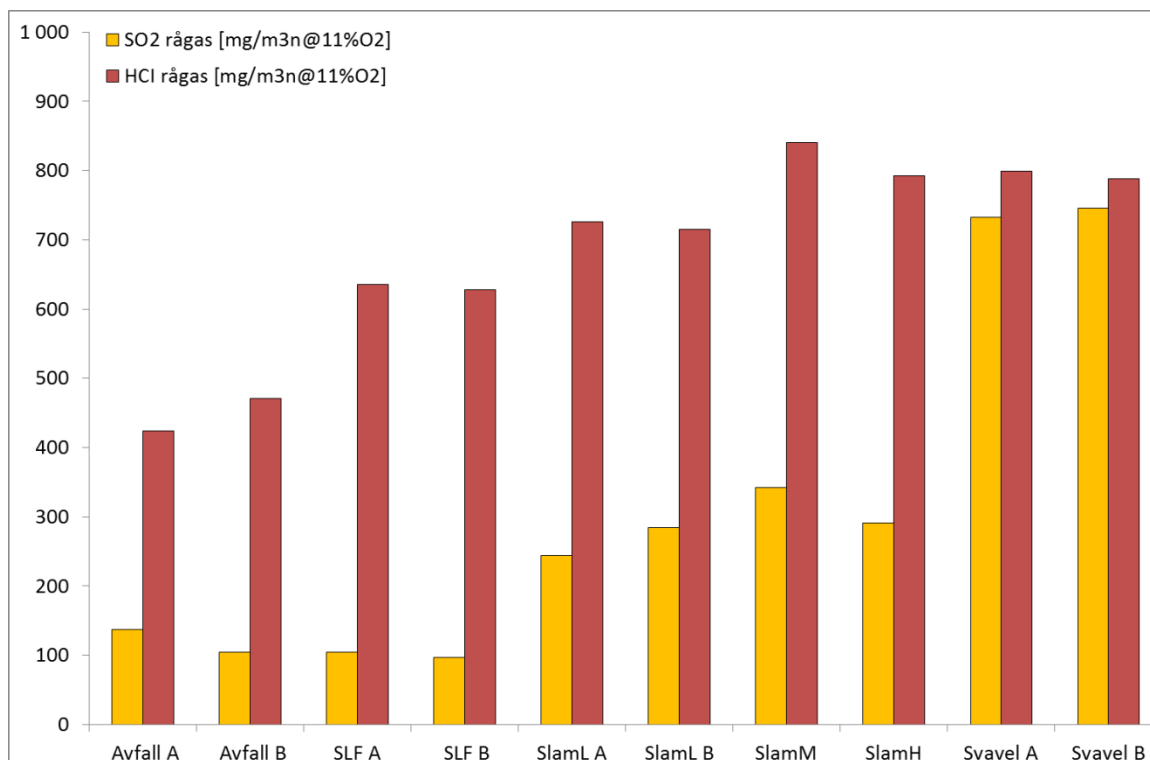
Inblandning av rötslam ökade både SO_2 och HCl halterna, se Figur 14, vilket indikerar att det skett en reaktion där kloriderna i större utsträckning avgår som HCl istället för som alkaliklorider. Samma effekt ser man även vid inblandning av svavelgranuler, här ökar dock SO_2 -halten mer. Den förhöjda HCl -halten vid samförbränning med rötslam och tillförsel av svavel indikerar därmed att klorhalten i beläggningarna torde minska vilket också kunde konstateras se avsnitt 4.4

Figur 15 visar att NO_x -halten i rågasen ökar för samtliga testperioder jämfört med Avfall. Denna effekt kan sannolikt bero på en ökad förbränningstemperatur vid inblandning av SLF. Då rötslam innehåller mycket kväve skulle man kunna förvänta sig en ökad NO_x -bildning då rötslam samförbränns med övriga bränslen i fallen SlamL, SlamM och SlamH. Man kan dock inte se något tydligt samband mellan inblandning av rötslam och ökad NO_x . En orsak till detta kan vara att samtidigt som kvävehalten i bränsleblandningen ökar så sjunker förbränningstemperaturen. Det är dock svårt att dra några långtgående slutsatser om inverkan av de olika bränsleblandningarna på NO_x från dessa försök eftersom förutom temperaturvariationer så har även ureadoseringen varierat.



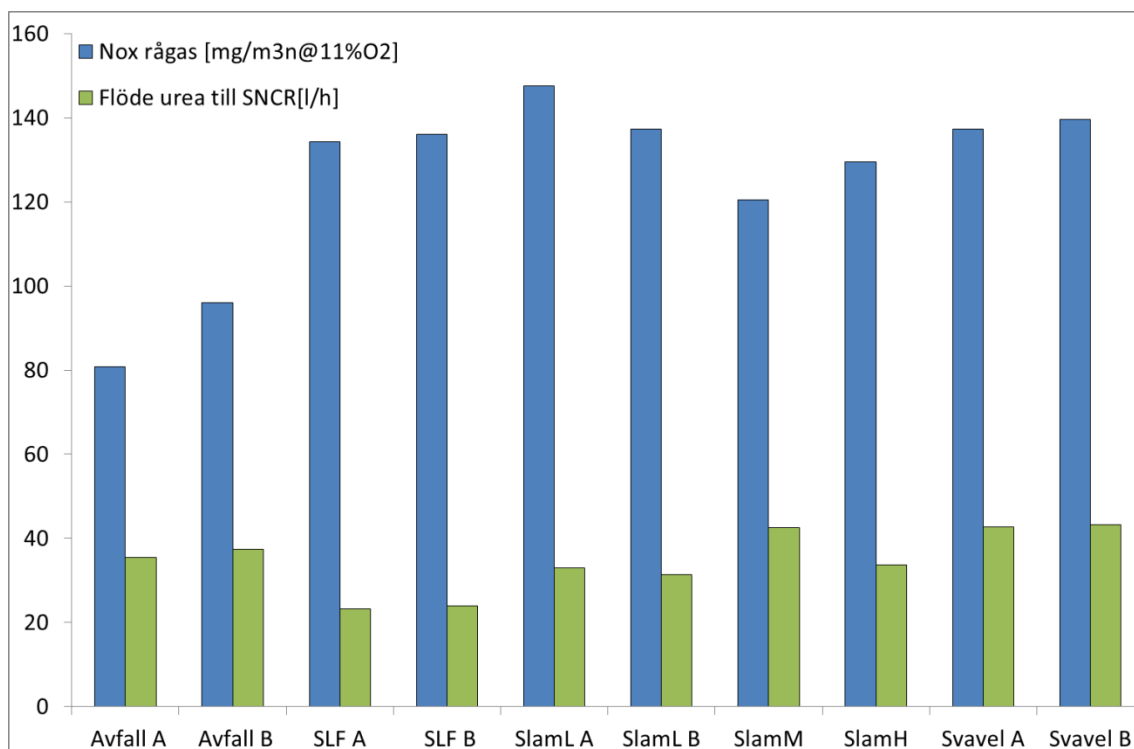
Figur 13. Medelvärden på eldstadstemperaturen under 24-timmars provperioder

Figure 13. Mean values of the combustion temperature during the 24 hour samples



Figur 14. Medelvärden på SO₂ och HCl under 24-timmars provperioder

Figure 14. Mean values of SO₂ och HCl during the 24 hour samples

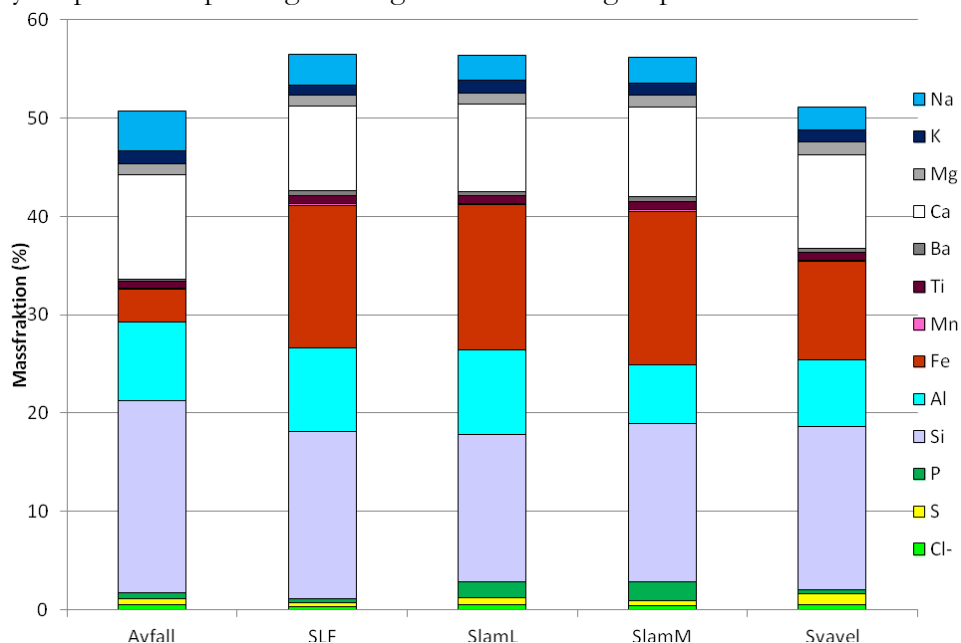


Figur 15. Medelvärden på NO_x och ureadosering under 24-timmars provperioder

Figure 15. Mean values of NO_x and the urea dosage during the 24 hour test periods

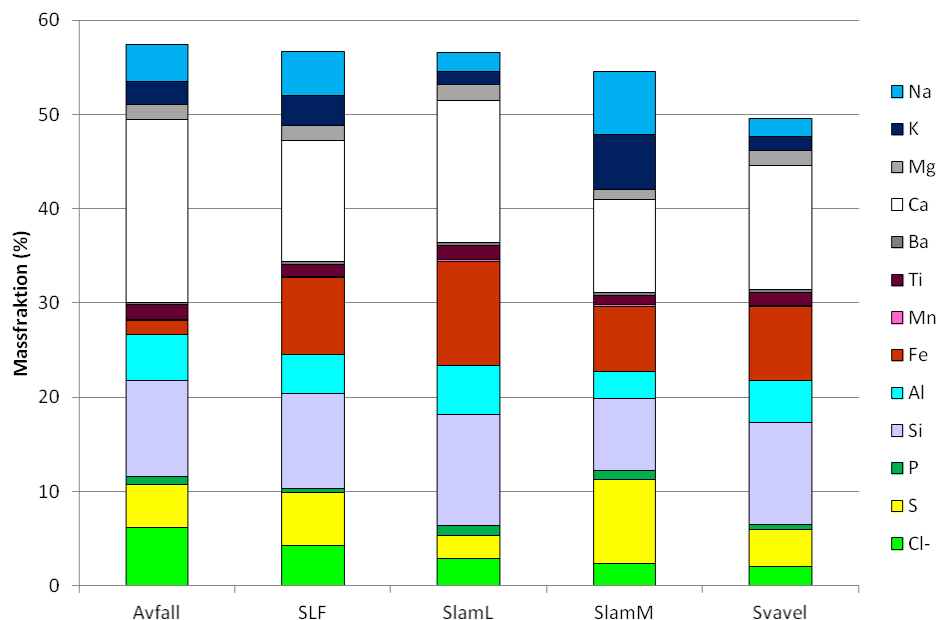
4.2 Askor

Figur 16 visar analysresultat gällande slaggaskans sammansättning med avseende på huvudelement i de olika driftsfallen. I driftsfallet Avfall domineras slaggaskan av Si, Ca och Al. Det finns också en betydande andel Fe och alkali. Vid inblandning av SLF i bränsleblandningen ökar andelen järn i slaggaskan se fall SLF. När rötslam tillsätts, SlamL och SlamM, så ökar andelen P och i fall Svavel så ökar andelen S. Dessa observationer tyder på att den provtagna mängden var tillräckligt representativ.



Figur 16. Slaggaskans sammansättning m.a.p. huvudelement

Figure 16. Bottom ash composition as to main elements



Figur 17. Huvudelement i pannaska

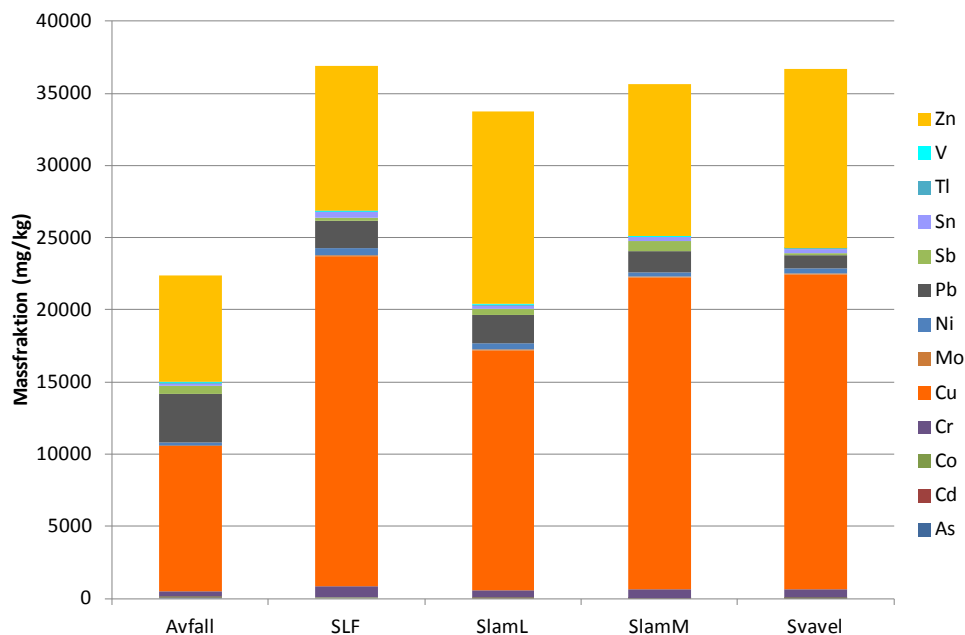
Figure 17. Main elements in boiler ash

Figur 17 visar pannaskans sammansättning med avseende på huvudelement. Jämfört med sammansättningen på slaggaskan innehåller pannaskproverna generellt högre halter av S och Cl. Även halten av Ca och Na+K är något högre medan halten Al är lägre.

I fallet Avfall dominerar Si och Ca. En betydande andel utgörs även av Cl, S, Al och alkali. Även för pannaskan gäller det att inblandningen av SLF medför högre halter av Fe. I fallet SLF förekommer Si, Fe och Ca i de högsta halterna men det finns även Cl, S, Al och alkali. Askanalysen från SlamL och SlamM uppvisar inte konsistenta resultat; det är svårt att förklara de stora skillnaderna i S- och alkaliinnehåll mellan proverna. Jämförs SlamM med SLF syns dock en tydlig ökning av svavelinnehållet och minskning av klorinnehållet. I fallet Svavel har det skett en minskning av halterna av Cl och alkali jämfört med SLF-fallet.

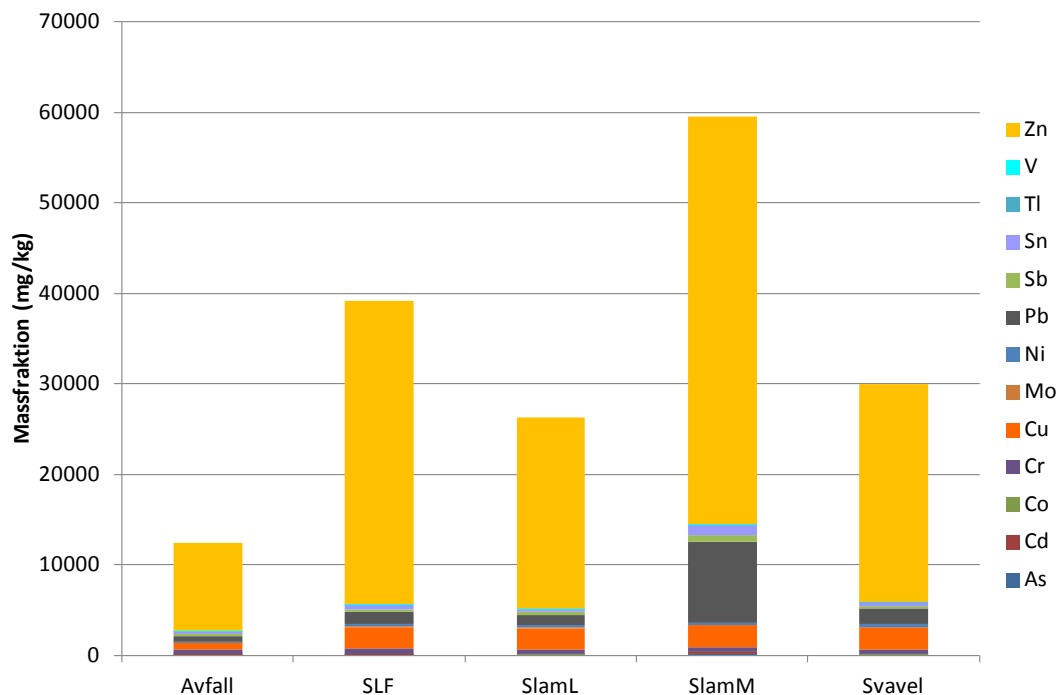
Slaggaskans sammansättning återspeglar bränslets innehåll av ickeflyktiga ämnen. Således återfinns man Si, Al och Ca i proportioner som liknar ingående bränsles. Den betydande mängden alkali i SLF, se analys i Bilaga B, syns inte i slaggaskan. Troligen har en större andel alkali i bränslet övergått till gasfas eller till partiklar medan återstoden förekommer i form av silikater som p.g.a. lägre flyktighet återfinns i slaggaskan. Pannaskan innehåller större andel alkali, Cl och S varför man kan anta att alkali mestadels förekommer som alkaliklorider och alkalisulfater. Slam- och svaveltillsats ökar kvoten mellan S och Cl vilket tyder på att sulfatbildning gynnas medan kloridbildning missgynnas.

Figur 18 och Figur 19 visar sammansättningen av slaggaska och pannaska med avseende på spårämnen. Alla askors sammansättning återfinns i Bilaga E. Figurerna visar att slaggaskans spårämnen domineras i alla försök av Cu och Zn samt en mindre andel Pb. Figurerna visar vidare att andelen Cu är större då SLF finns med som bränsle. Innehållet av spårelement i pannaskan består till stora delar av Zn och mindre mängder Pb i alla försök. Den relativt höga andelen Pb i pannaska i försöket SlamM finns ingen känd förklaring till. Sammansättningen på spårämnen i filteraskan påminner om pannaskan, se Bilaga E.



Figur 18. Spårämnen i slaggaska

Figure 18. Trace elements in bottom ash



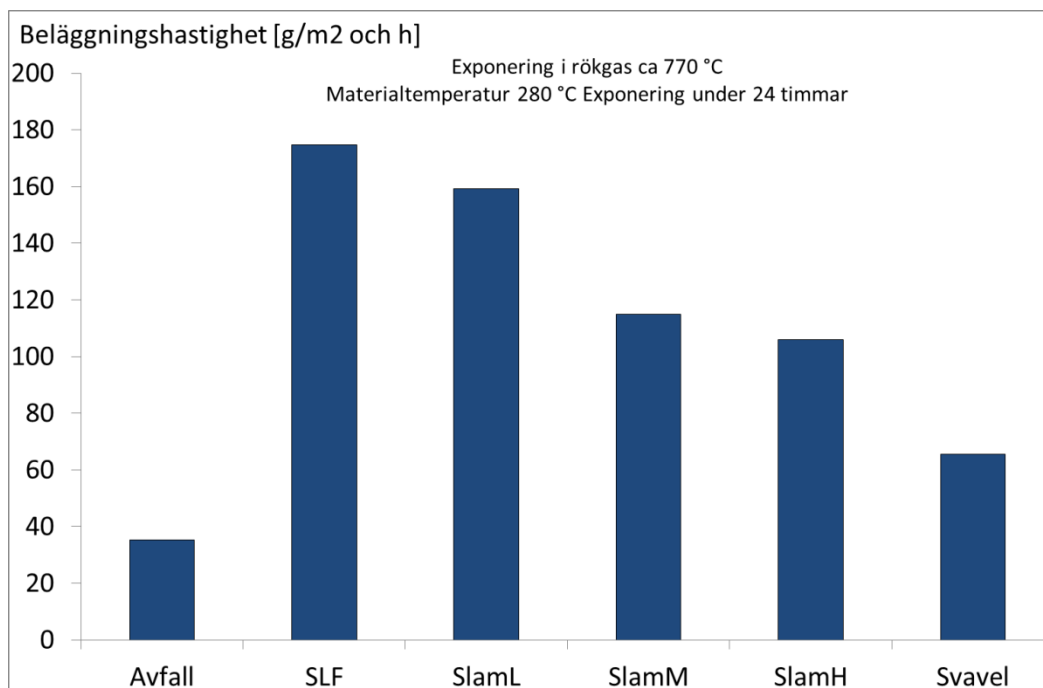
Figur 19. Spårämnen i pannaska

Figure 19. Trace elements in boiler ash

4.3 Beläggningshastighet

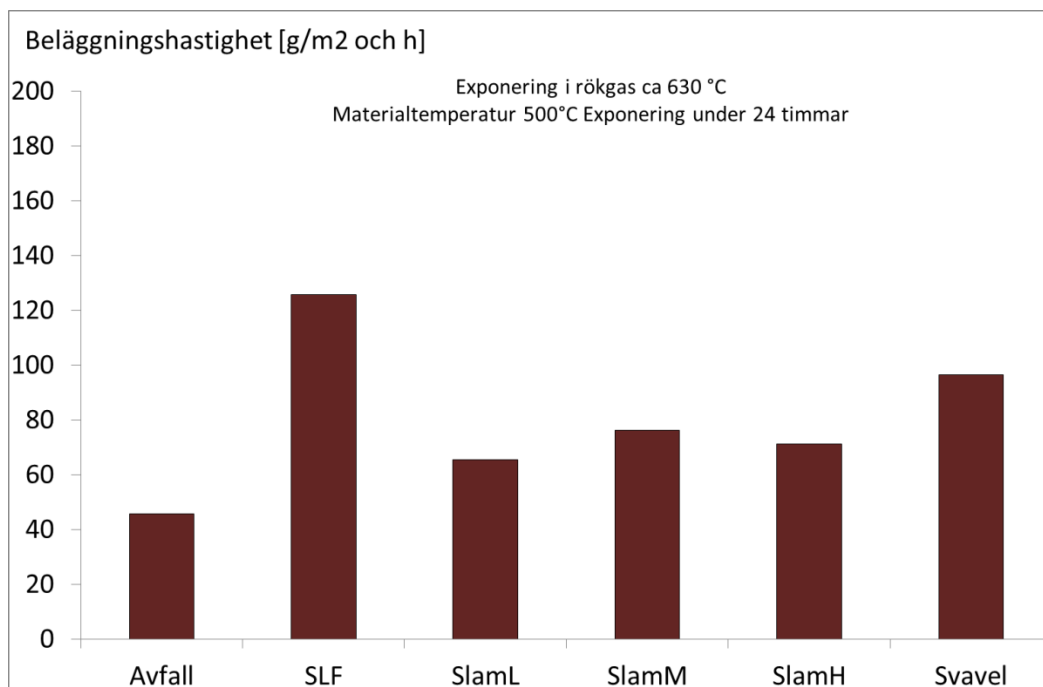
För samtliga exponerade beläggningsslingor kontrollerades vikten före och efter exponeringen. Mängden beläggningar och beläggningshastigheter omräknat till g/m^2 (beläggningsslingans mantelarea) och h, redovisas i Figur 20-Figur 22 och i bilaga G. Massökningen orsakas av beläggningstillväxt från rökgasen och av korrosionsprodukter som bildas på den exponerade ytan, men domineras vanligtvis av beläggningstillväxten. Som alltid vid sondförsök kan en del av beläggningen förloras efter avslutad exponering både p.g.a. att sonden skrapar i väggen vid uttaget och av att beläggningen spricker och ramlar av vid nedkylningen. Detta ska man ha i åtanke när man utvärderar resultaten. Vi rapporterar dock ändå dessa värden för att ge en uppfattning om skillnader mellan de olika driftfallen. Det skall också understrykas att sotningen varit avstängd under provtagningarna.

I Figur 20 och Figur 21 visas beläggningshastigheterna för den första varmaste positionen "Eldstad" och för den andra positionen "Överhettare". Gemensamt för de bägge positionerna är att Avfall visar den lägsta beläggningshastigheten och att den ökar vid samförbränning med SLF. Tillsats av rötslam minskar beläggningshastigheten i bägge positionerna medan det är mer osäkert vilken effekt svaveldoseringen har. I några försök genomfördes även 2-timmars exponeringar. Dessa resultat visar vidare att beläggningshastigheten högre för 2-timmarsexponeringarna jämfört med 24-timmars. I övrigt verkar det vara samma effekt av rötslam och svavel, se bilaga G.



Figur 20. 24 h exponering av beläggningsringar material Sanicro 28 vid rökgastemperatur 770 °C och materialtemperatur 280 °C för de olika driftsfallen

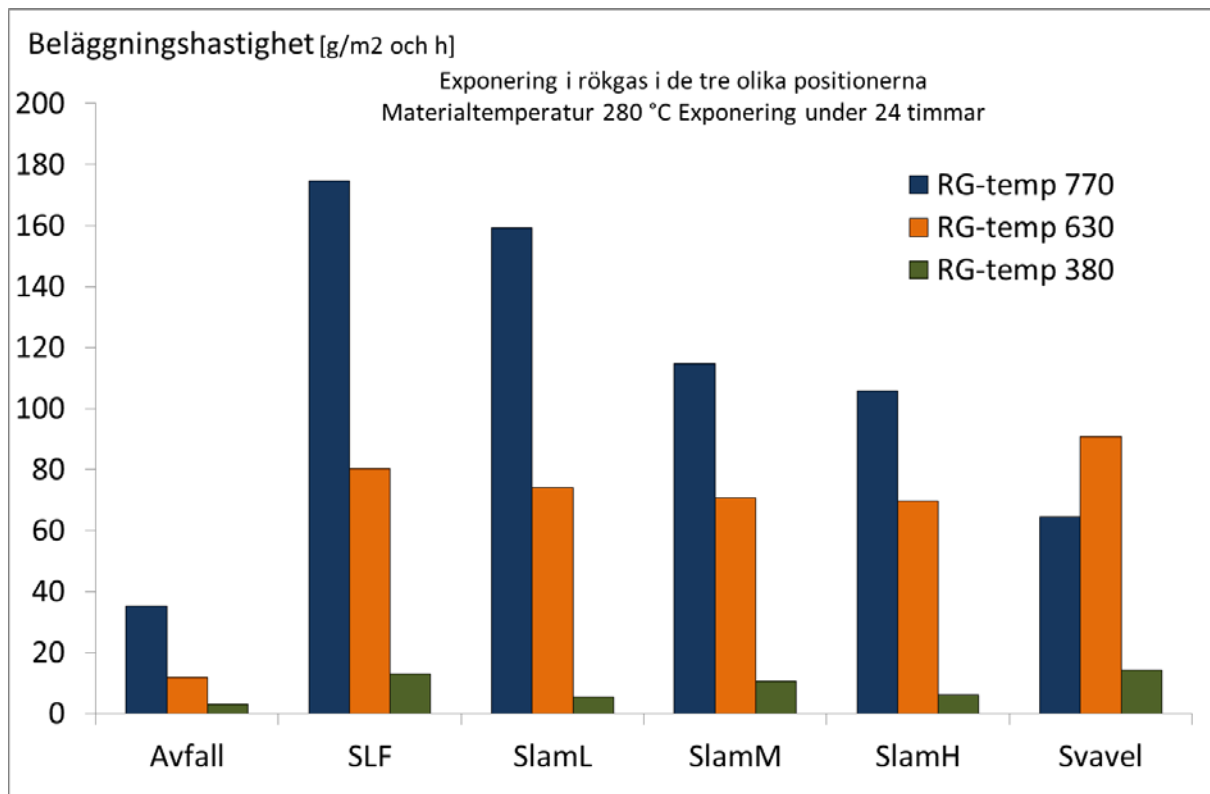
Figure 20. 24 h exposure of deposit rings of Sanicro 28 with at flue gas temperature of 770 °C and 280 °C material temperature



Figur 21. 24 h exponering av beläggningsringar material 310 vid rökgastemperatur 630 °C och materialtemperatur 500 °C för de olika driftsfallen

Figure 21. 24 h exposure of deposit rings of 310 at flue gas temperature 630 °C and 500 °C material temperature

I Figur 22 jämförs beläggningshastigheten i de olika positionerna för beläggningsringar med materialtemperaturen 280 °C. Figuren visar tydligt att beläggningshastigheten är mycket högre i den varmaste positionen direkt efter eldstaden vid en rökgastremperatur på ca 770 °C jämfört med längre bak i rökgasstråket.



Figur 22. 24 h exponering av beläggningsringar med materialtemperatur 280 °C och olika rökgastremperatur

Figure 22. 24 h exposure of deposit rings with 280 °C material temperature and different flue gas temperature

4.4 Beläggningssammansättning

Sammansättningen på beläggningarna som bildats på beläggningsringarna efter exponering i rökgasen redovisas nedan. Position i rökaskanalen och därmed rökgastremperatur, yttemperatur och exponeringstid har varierats. Fotografier av ringarna efter exponering som visar masstillväxt av grundämnen på varje prov finns i Bilaga F.

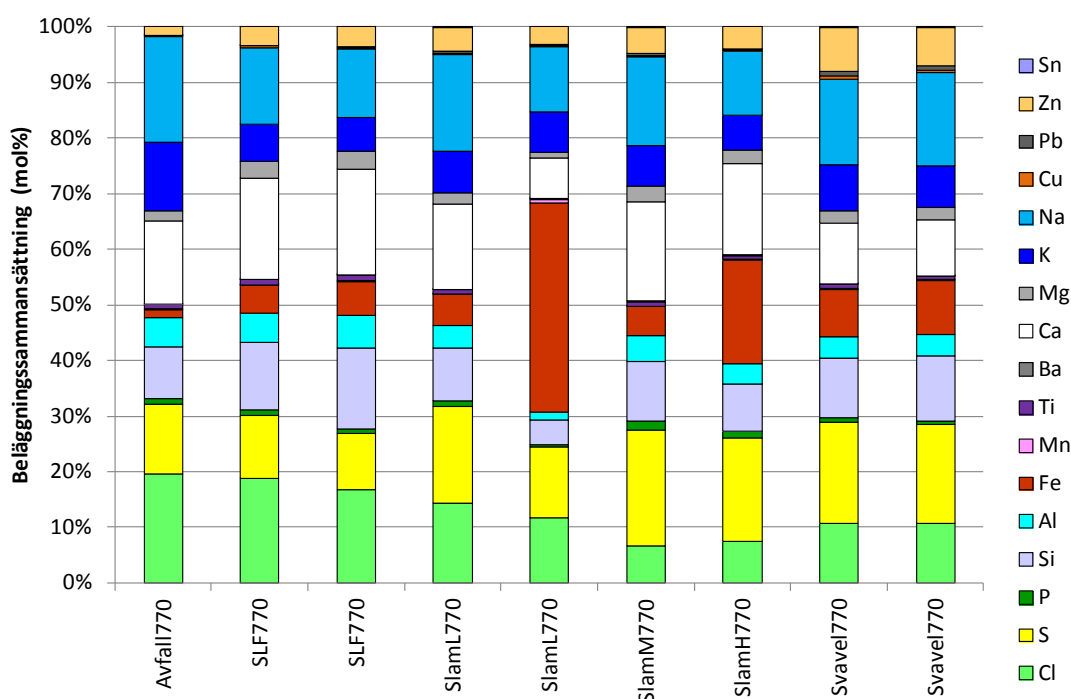
4.4.1 770 °C rökgastremperatur, 280 °C materialtemperatur och 24 h.

Figur 23 visar sammansättningen, i andelar räknat som mol%, av invägd substansmängd på provringarna vid 770 °C rökgastremperatur och 280 °C materialtemperatur efter 24 h exponering i rökaskanalen. Jämfört med fallet Avfall minskar andelen alkali i beläggningarna medan Ca, Fe och Zn ökar vid inblandning av SLF, fall SLF. Slam- respektive svaveltillsats ökar andelen S medan Cl minskar. Denna effekt är större vid ökad slamtillsats d.v.s. i fallet SlamM jämfört med SlamL.

Resultaten visar att beläggningarna i denna position inte blir mer problematiska med avseende på alkaliklorider vid inblandning av SLF än med enbart vanligt avfall. Däremot ökar andelen Zn vid inblandning av SLF, vilket bl.a. kan förklaras med att SLF innehåller betydligt mer zink än det ordinarie avfallet. Bränsleblandningarna där SLF ingår har ca 10 ggr mer zink än i fallet Avfall.

Vid dosering av svavel, i fall Svavel, ökar andelen Zn ytterligare. De ökade svavelhalterna och minskade klorhalterna vid tillsats av slam och svavel indikerar att alkaliklorider har sulfaterats.

Jämförs de dubbelprov som analyserats, provringar från två olika provdagar, ser man att i de flesta fall är sammansättningen relativt samstämmig. Ett tydligt undantag är dock SlamL där det ena provet innehåller mycket hög halt av järn. Denna skillnad kan bero på att någon flaga från beläggningsringen har kommit med i analysen eller något fel i analysen.



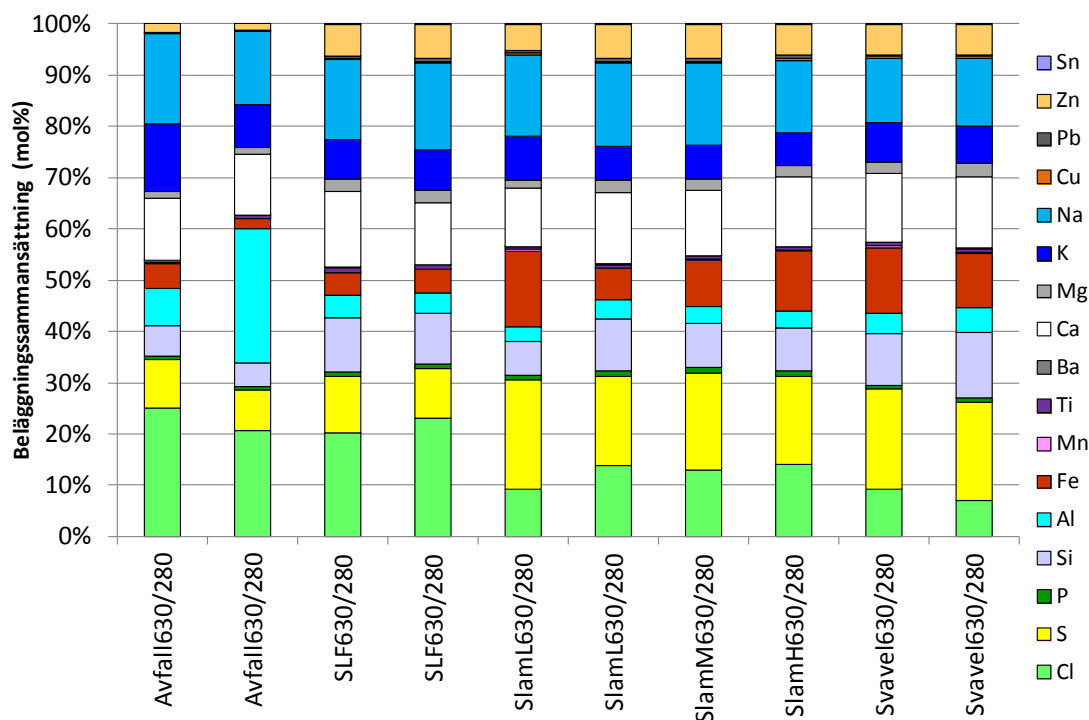
Figur 23. Beläggningssammansättning efter 24 h exponering vid 770 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur

Figure 23 Composition of deposits after 24 h exposure at a flue gas temperature of 770 °C and a material temperature of 280 °C

4.4.2 630 °C rökgastemperatur, 280 °C materialtemperatur och 24 h.

Sammansättningen på beläggningarna i nästa position där rökgastemperaturen är ca 630 °C liknar mycket resultaten från analyserna av beläggningar från den varmare positionen 770 °C. Jämfört med fallet Avfall ökar andelen Fe och Zn vid inblandning av SLF. Slam- respektive svaveltillsats ökar andelen S medan Cl minskar.

Resultaten visar att beläggningarna i mittenpositionen med en rökgastemperatur kring 630 °C inte blir mer problematiska med avseende på alkaliklorider vid inblandning av SLF jämfört med vanligt avfall. Däremot ökar andelen Zn. De ökade svavelhalterna och minskade klorhalterna vid tillsats av slam och svavel indikerar även här att alkaliklorider har sulfaterats.



Figur 24. Beläggningssammansättning efter 24 h vid 630 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur

Figure 24. Composition of deposits after 24 h at a flue gas temperature of 630 °C and a material temperature of 280 °C

4.4.3 380 °C rökgastemperatur, 280 °C materialtemperatur och 24 h.

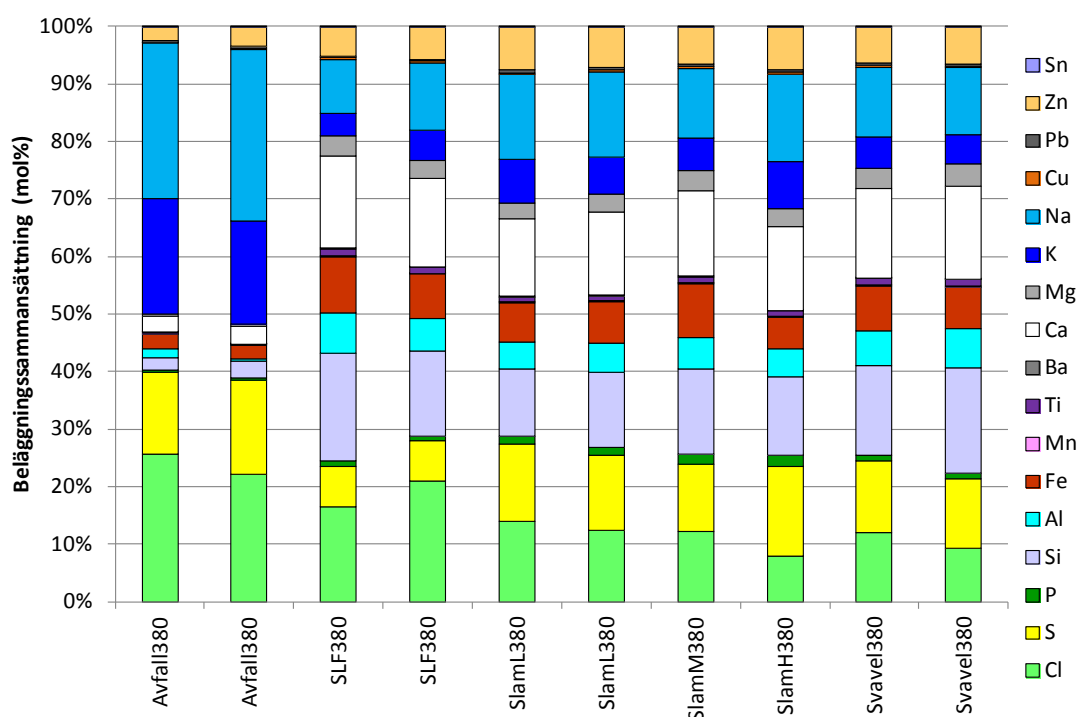
Figur 25 visar beläggningens utseende. Den sida av ringen där rökgasen träffar ringen vinkelrätt kallas 0°. Beläggningen är relativt tunn och vit. Figur 26 visar sammansättningen av invägd substansmängd på beläggningsringarna vid 380 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur efter 24 h exponering. Skillnaden mellan beläggningarna i denna position i rökgaskanalen jämfört med de två varmare positionerna är framförallt att mängden beläggning är betydligt mindre, se Figur 22. I fallet Avfall består beläggningen i huvudsak av alkaliklorider och alkalisulfater. Vid inblandning av SLF minskar andelen alkali markant och beläggningen späds ut med bränslets askkomponenter. Även andelen Cl och S minskar vid jämförelse mellan fall Avfall och SLF medan andelen av Si, Al, Fe, Ca och Zn ökar. Tillsats av slam respektive svavel minskar andelen Cl medan S och även alkali ökar.

Tillsats av slam respektive svavel medför sannolikt en sulfatering av mest alkaliklorider men även andra alkaliföreningar.



Figur 25. Fotografi av beläggningen från Avfall efter 24 h exponering

Figure 25. Photography of the deposit from Avfall after 24 h exposure



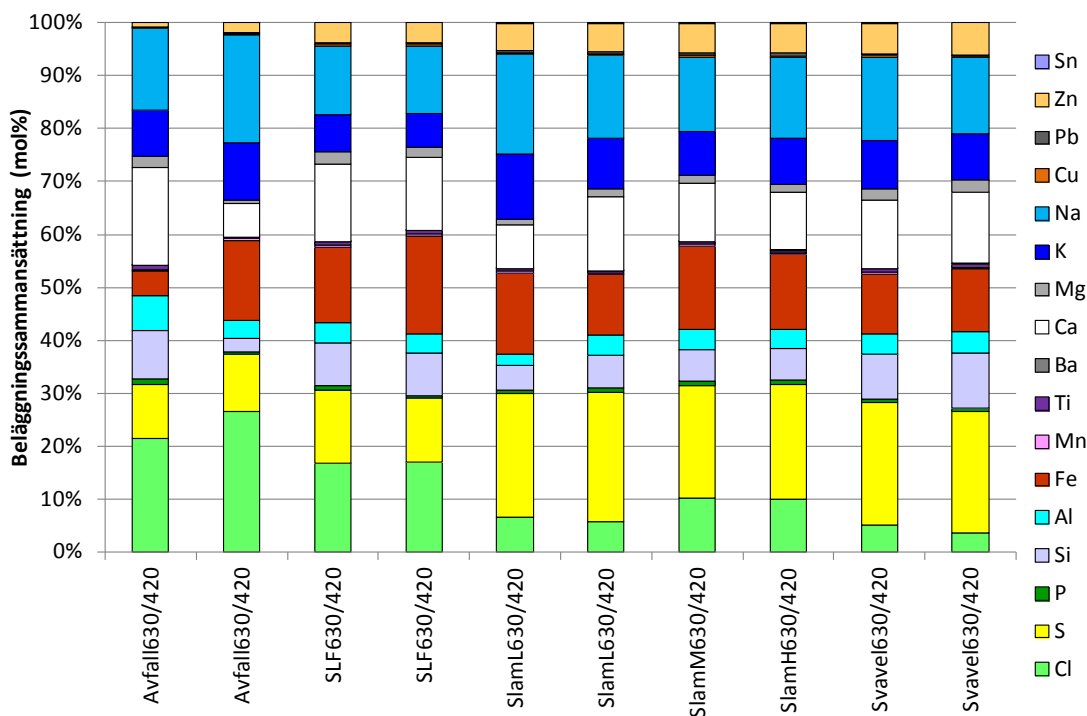
Figur 26. Beläggningssammansättning efter 24 h vid 380 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur

Figure 26. Composition of deposits after 24 h at a flue gas temperature of 380 °C and a material temperature of 280 °C

4.4.4 630 °C rökgastemperatur, 420/500 °C materialtemperatur och 24 h.

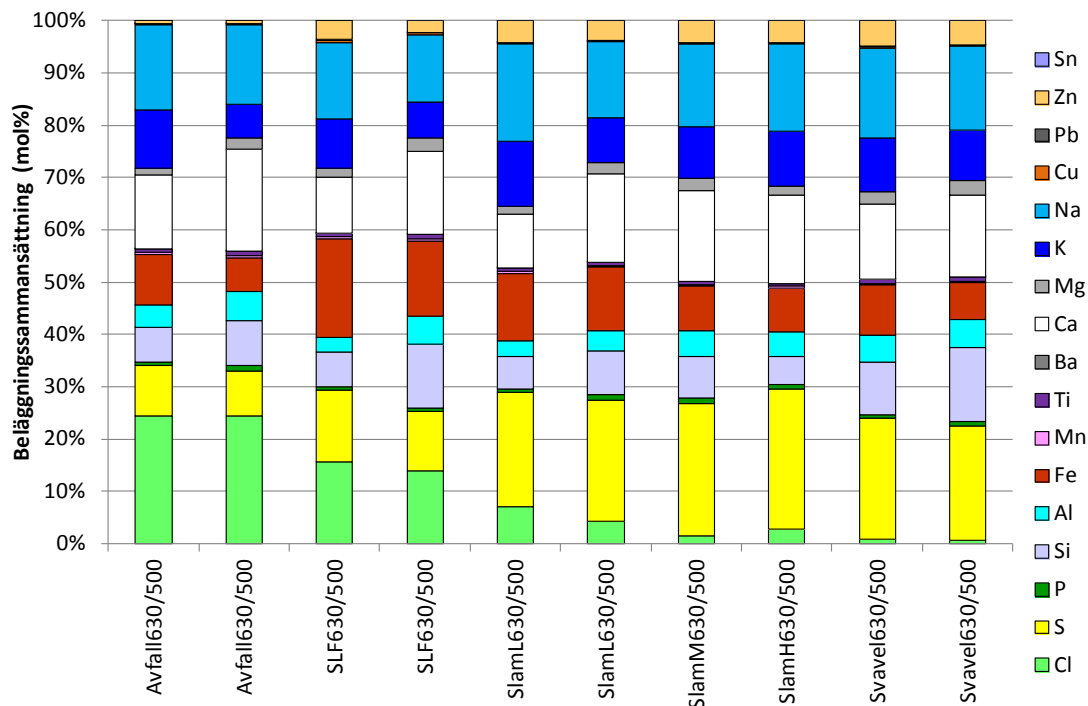
Figur 27 och Figur 28 visar sammansättningen på beläggningar vid 630 °C rökgastemperatur och två olika materialtemperaturer, 420 °C respektive 500 °C, efter 24 h exponering. I SLF-fallet jämfört med Avfall minskar andelen Cl och alkali medan andelen Zn ökar. Övriga skillnader är små. Tillsats av rötslam respektive svavel medför en markant ökning av S och en lika markant minskning av Cl i beläggningarna. Sammansättningen på beläggningarna vid de två olika materialtemperaturerna är likartad men med den skillnaden att minskningen av kloridinnehållet blir kraftigare, d.v.s. effekten av rötslamsdosering och svavel tillsats blir effektivare vid den högre temperaturen. Detta gäller även om man jämför alla tre materialtemperaturerna från samma mätsond, d.v.s. även Figur 24. Ju högre materialtemperatur desto lägre klorhalt och högre svavelhalt i beläggningarna.

Effekten av additiven på klorinnehållet i beläggningarna blir större ju högre materialtemperaturen är. Det kan bero på att benägenheten att deponera är olika för klorider och sulfater, och att hastigheten hos sulfateringsreaktioner i beläggningen ökar med ökande temperatur.



Figur 27. Beläggningssammansättning efter 24 h vid 630 °C rökgastemperatur och 420 °C materialtemperatur

Figure 27. Composition of deposits after 24 h at a flue gas temperature of 630 °C and a material temperature of 420 °C



Figur 28. Beläggningssammansättning efter 24 h vid 630 °C rökgastemperatur och 500 °C materialtemperatur

Figure 28. Composition of deposits after 24 h at a flue gas temperature of 630 °C and a material temperature of 500 °C

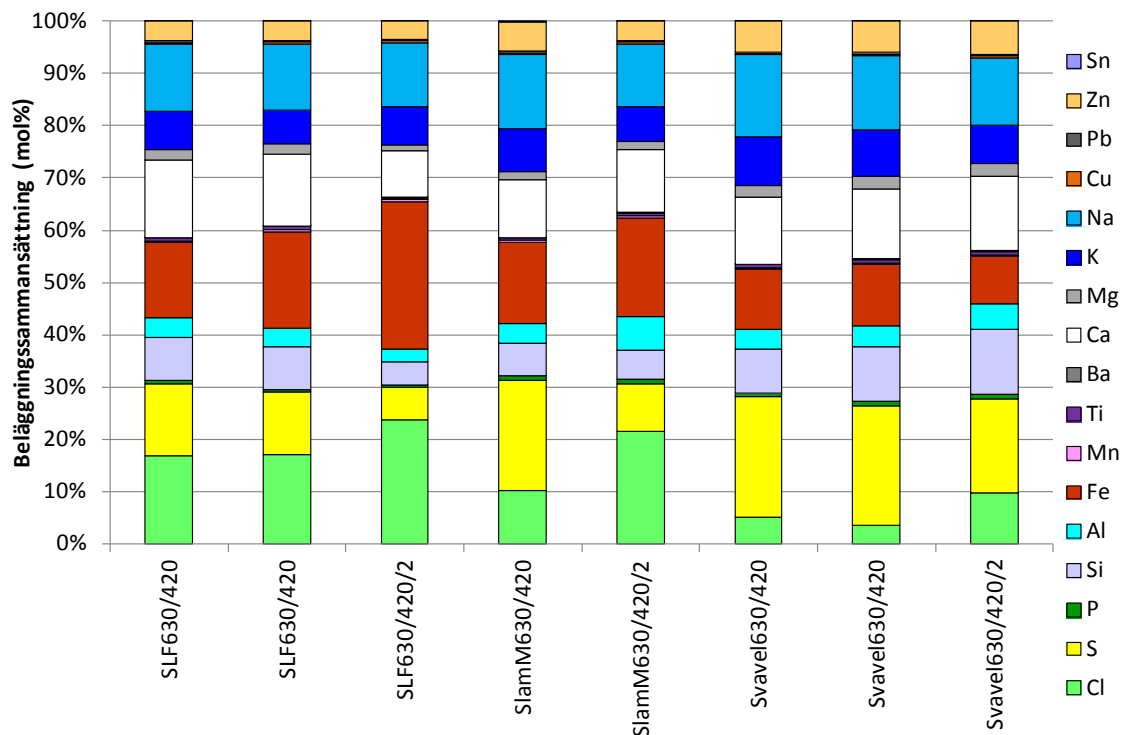
4.4.5 630 °C rökgastemperatur, 420 °C materialtemperatur och olika exponeringstid.

Figur 29 visar sammansättningen på beläggningen vid olika exponeringstid, efter 2 och 24 h exponering. (De beteckningar som slutar på 2 är exponerade under 2 timmar och övriga i 24 timmar.)

Den mest framträdande skillnaden mellan exponering i 2 h och exponering i 24 h är att de förra innehåller högre andel Cl och mindre andel S. Samma tendens ses även vid exponering i den varmare positionen 770 °C.

Orsaken till skillnaden mellan sammansättningarna kan vara att:

- Kloriders benägenhet att deponera på provringarna, relativt andra föreningar, är större under uppvärmningen av sonden under de första minuterna av exponeringen. Det skulle i sin tur kunna bero på att de är i gasfas eller delvis flytande i partikelform och därmed klibbiga.
- Det pågår en långsam sulfateringsprocess i beläggningen under hela exponeringen. Då skulle klorider successivt överföras till sulfater och klorinnehållet minska med tiden även om det som deponeras har samma sammansättning hela tiden.



Figur 29. Beläggningssammansättning efter 2 och 24 h vid 630 °C rökgastemperatur och 420 °C materialtemperatur

Figure 29. Composition of deposits after 2 and 24 h at a flue gas temperature of 630 °C and a material temperature of 420 °C

4.5 Korrosionsanalys

Korrosionsanalyserna inom detta projekt syftar till att undersöka huruvida olika bränsleadditiv påverkar korrosionsattacken på låglegerade och rostfria stål exponerade i en rostpanna som eldar ett besvärligt bränsle (som hushållsavfall med en hög inblandning av SLF). Utöver detta har även effekten av en förhöjd materialtemperatur på korrosionen undersökts så att resultaten kan ligga till underlag för att bedöma huruvida bränsleadditiv kan vara en framkomlig väg för att höja ångdatan utan risk för ökad korrosion i dessa typer av anläggningar. Exponeringsmatrisen, se Figur 30, nedan belyser de prov som har undergått korrosionsanalys samt de prover som har analyserats avseende kemisk sammansättning m.h.a. ICP-OES.

Rökgastemperatur	770						630						380			
Materialtemperatur	280			500			420			280			280			
Material	Sanicro	28	304L	T22	310	304L	T22	310	304L	T22	310	304L	T22	310	304L	T22
Avfall																
SLF																
SlamL																
SlamM																
SlamH																
Svavel																

= prioriterad korrosionsanalys

= Beläggningsanalys

Figur 30. Översiktlig matris över genomförda exponeringar samt analyser

Figure 30. Schematic matrix over performed exposures and analysis

I och med denna matris har 3 prioriterade frågeställningar/områden med avseende på korrosion belysts genom kylda sondförsök, se Figur 31;

- ”Eldstadsvägg”
- ”Överhettare – befintliga material & temperatur”
- ”Överhettare – olika material & höjda ångdata”

Då dessa korrosionsprov endast har exponerats i 24 timmar och genomförts med sonder, skall resultaten tolkas mer kvalitativt och ligger inte till grund för att bedöma den långvariga korrosionshastigheten.

Temperatur	Material	Material	Benämning
770°C → 280°C		T22	”Eldstadsvägg”
630°C → 420°C		T22	”Överhettare” befintliga material och temperaturer
630°C → 500°C		T22, 304L	”Överhettare - höjda ångdata” Jämförelse material och temperatur

Figur 31. Exponeringsparametrar för prioriterade frågeställningar med avseende på korrosion

Figure 31. Exposure conditions for prioritized issues related towards corrosion

Korrosionsanalysen av de utvalda proverna har bestått av

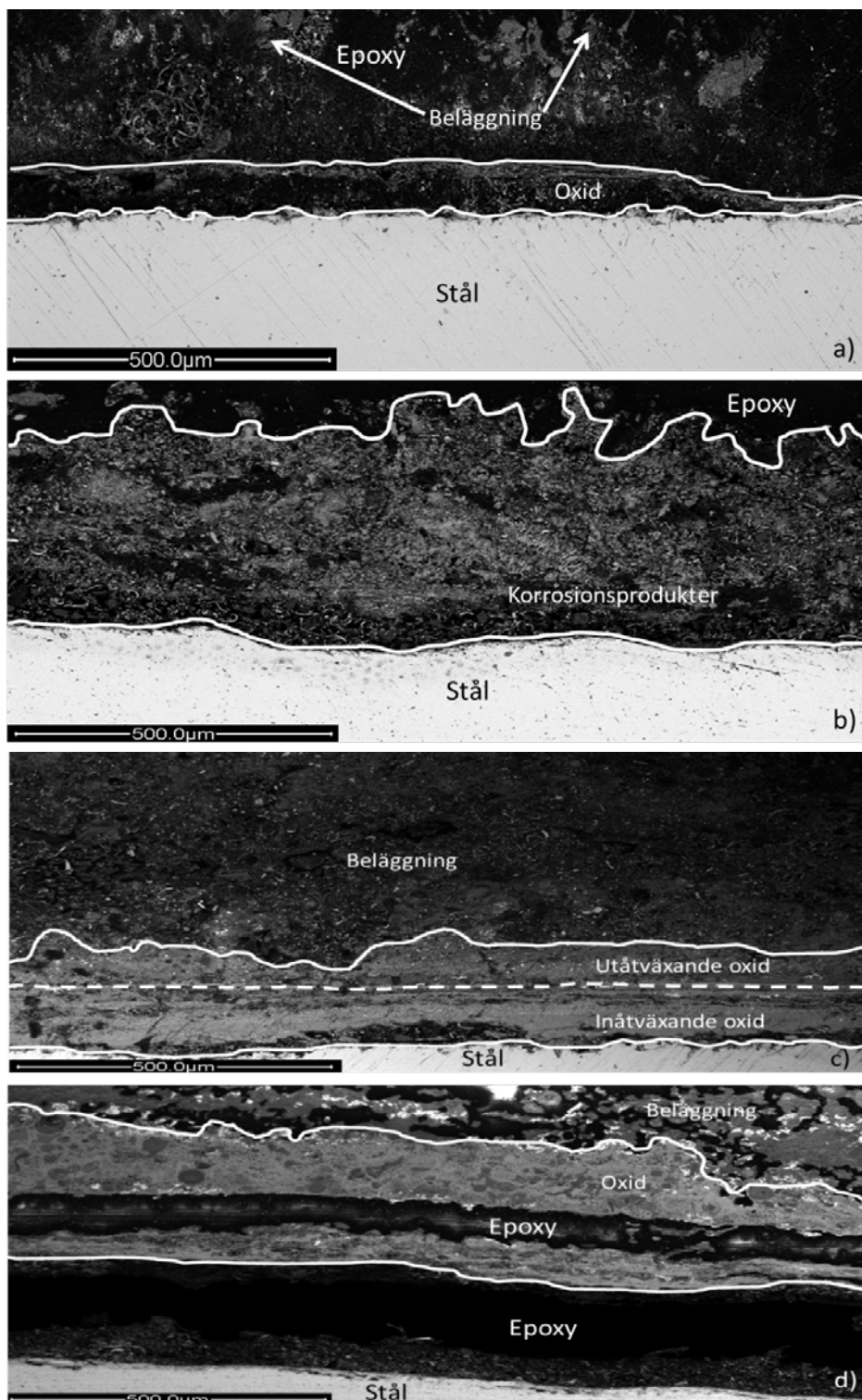
- Svepelektronmikroskopi (SEM med tillhörande EDX analys)
- Röntgendiffraktion (XRD)
- Gravimetri (beläggningstillväxt)
- Optiska bilder.

För att öka läsbarheten av korrosionsresultaten har inte alla analyser presenterats i rapporten. Dessutom presenteras delar av analyserna i bilagor och refereras endast till från texten. Alla analyser har dock bidragit till våra slutsatser av korrosionsresultaten.

4.5.1 ”Eldstadsvägg” - Effekten av olika bränsleadditiv

I Figur 32 visas SEM-bilder av tvärsnitt av T22 prover som exponerats vid fyra olika försök (Avfall, SLF, SlamM och Svavel) vid 770 °C (rökgastemperatur) och 280 °C (materialtemperatur). Figuren visar att korrosionsangreppet är högst för SLF>>Svavel>SlamM >Avfall.

I Figur 32.a ses tvärsnittet för T22 provet som exponerats i försöket med endast avfall som bränsle, Avfall. Oxiden som bildats har en tjocklek på ungefär 100 µm och är relativt porös. Tvärsnittet för T22 provet som exponerats i försöket SLF visas i bild b) i Figur 32. Jämfört med försöket Avfall ger detta försök upphov till ett tjockare skikt med korrosionsprodukter på T22, ca 350 µm tjockt. Detta skikt av korrosionsprodukter är dock inte homogent, d.s.v. inget kontinuerligt oxidskikt har bildats och skiktet är relativt poröst vilket leder till ett dåligt korrosionsskydd. Då slam tillsätts som ett bränsleadditiv till SLF, försök SlamM, minskar skiktet av korrosionsprodukter till cirka hälften, ~200 µm, se Figur 32.c. Korrosionsskiktet blir även mer tätt och vidhäftande, något som är positivt ur korrosionssynpunkt. Även tillsatsen av svavel i försök Svavel ger upphov till tunnare skikt av korrosionsprodukter, d.v.s. mindre korrosion, se Figur 32.d. Dock är vidhäftningen dålig och oxidlagret har släppts från stålet.

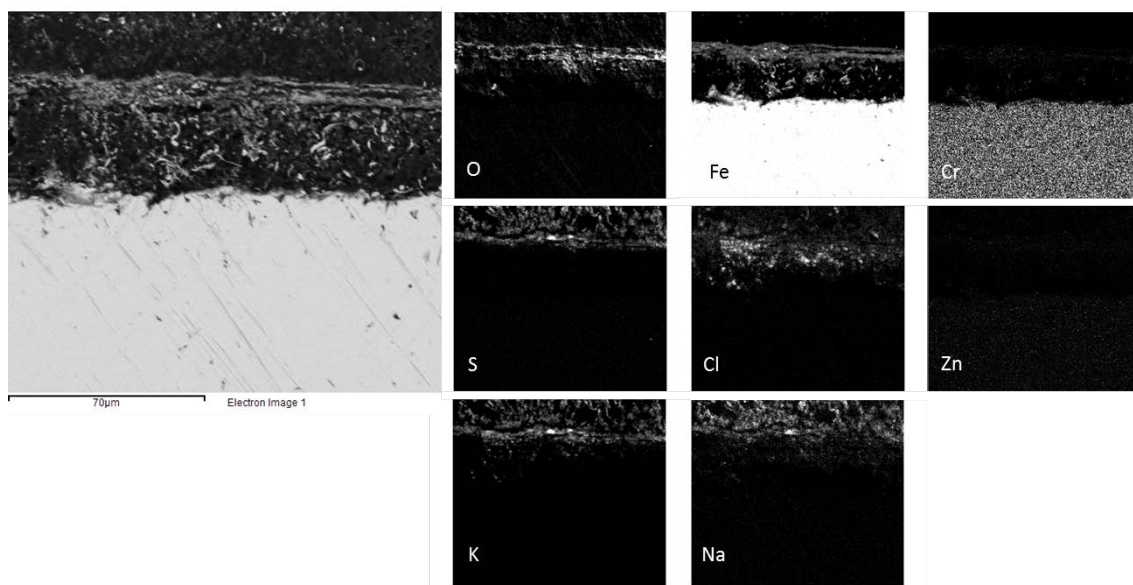


Figur 32. SEM bilder av T22 exponerat vid 770°C rökgastemperatur och med 280 °C materialtemperatur i 24 timmar i olika försök a) Avfall b) SLF c) SlamM d) Svavel

Figure 32. SEM images of T22 exposed at 770°C flue gas temperature and 280 °C material temperature for 24 hours in different exposures a) Avfall b) SLF c) SlamM d) Svavel

SEM/EDX 770 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur T22 Avfall

Med hjälp av en EDX-detektor kan SEM-bilden delas upp så att den relativa koncentrationen av ett specifikt element kan illustreras i form av en bild. Dessa bilder (även kallade kartor) ger information var de olika element är distribuerade i bilden. SEM/EDX-kartor av T22-ringar som exponerats i 24 timmar i försöket Avfall visas i Figur 33. Enligt denna analys dominerar beläggningen av K, Na, S och O vilket är i överensstämmelse med XRD-analysen där den kristallina fasen KNaSO_4 hittas. Närvaron av Cl korrelerar väl med K, Na och Zn och med XRD detekterades NaCl och K_2ZnCl_4 , se bilaga I. Utöver närvaron av klor i beläggningen detekteras klor även under det oxidskikt som bildats, troligtvis i form av FeCl_2 .



Figur 33. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 770°C rökgastemperatur och med 280°C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Avfall

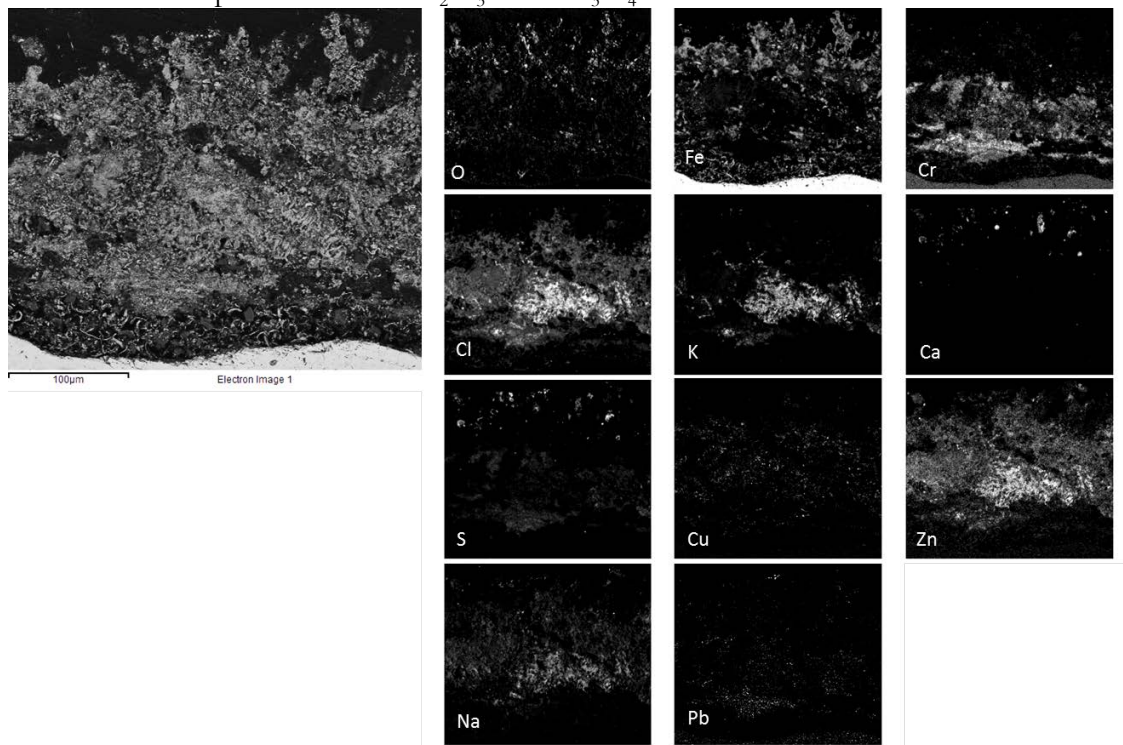
Figure 33. SEM/EDX images of T22 exposed at 770°C flue gas temperature and 280°C material temperature for 24 hours in the exposure Avfall

SEM/EDX 770 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur T22 SLF

Det kraftigaste angreppet på T22 ringarna observerades i SLF-fallet se Figur 32b). I detta försök har inget kontinuerligt oxidskikt bildats, vilket kan tydligt ses i Figur 34 där EDX kartor över korrosionsfronten visas. Detta ses extra tydligt i Fe-kartan där järnet är heterogent distribuerat genom hela korrosionsproduktskiktet och inte som ett sammanhängande band tillsammans med O ovanför stålytan. Då ett materials oxidskikt är det som bestämmer materialets korrosionsresistans antas detta osammanhängande oxidskikt inte utgöra något bra skydd mot fortsatt korrosion. En förklaring till bildandet av detta osammanhängande oxidskikt kan vara förekomsten av kloridsaltblandningar med låg smälttemperatur. Alldeles ovanför stålytan ses ett område där K, Zn och Cl överlappar varandra och med XRD detekteras även fasen K_2ZnCl_4 . Saltblandningar av KCl och ZnCl_2 har en eutektisk smältpunkt (d.s.v. lägsta smältpunkt) vid ca 230 °C, se Figur 55. Närvaron av en smälta i korrosionsattacken medför kraftigt ökade diffusionshastigheter av joner (jämfört med diffusionshastigheten av joner i en oxid) samt att en smälta kan lösa upp den befintliga oxiden. Således förväntas korrosionsangreppet kraftigt förvärras då en smälta

varit närvarande samt att det kan vara en möjlig förklaring till att inget kontinuerligt oxidskikt bildats.

Utöver närvaron av K_2ZnCl_4 detekteras även $CaSO_4$ och $NaCl$ med XRD, se Bilaga I. Även korrosionsprodukter som Fe_2O_3 samt Fe_3O_4 detekterades med XRD.



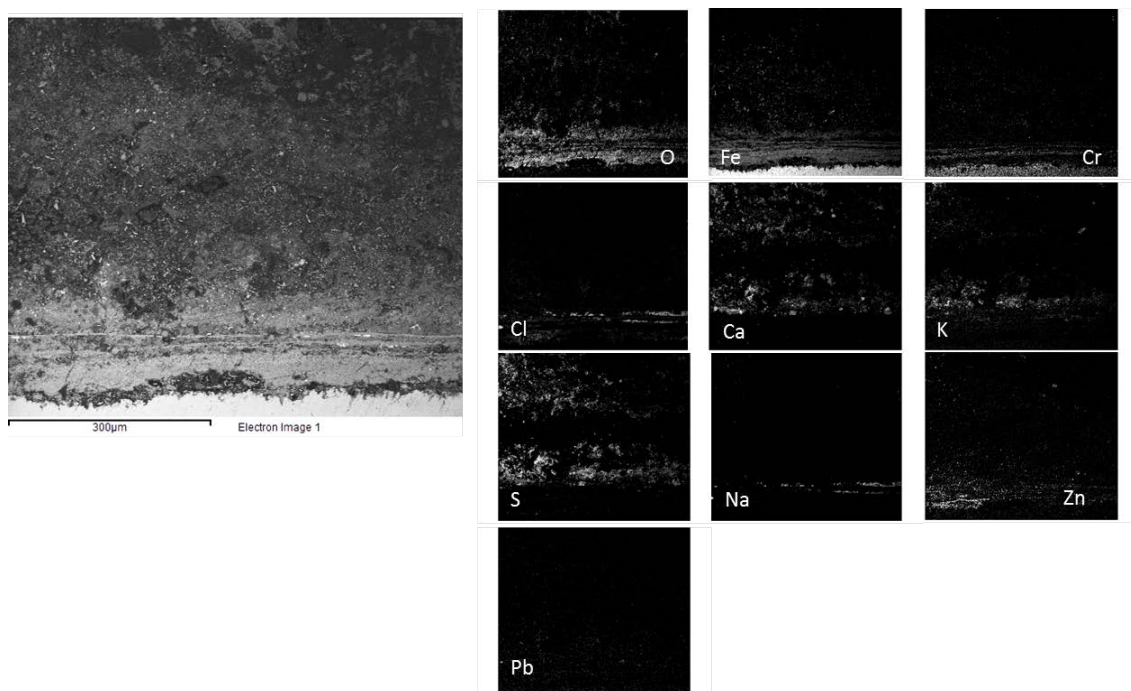
Figur 34. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 770°C rökgastemperatur och med 280°C materialtemperatur i 24 timmar i försöket SLF

Figure 34. SEM/EDX images of T22 exposed at 770°C flue gas temperature and 280°C material temperature for 24 hours in the exposure SLF

SEM/EDX 770 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur T22 SlamM

Till skillnad mot försöket SLF uppvisar T22 ett sammanhängande oxidskikt med bra vidhäftning till stålet vid inblandning av rötslam, SlamM. Enligt EDX-analysen i Figur 35 kan noteras att oxidskiktet är tvädelat, det löper en relativt tydlig gräns mellan den inåtväxande och en utåtväxande delen. Det utåtväxande oxidskiktet består av ren järnoxid med inkorporerade belägningspartiklar. Det inåtväxande oxidskiktet består även det till största delen av järnoxid men innehåller även kromrika band, vilket tenderar att bildas på dessa av typer av låg kromhaltiga stål.

Utöver detta oxidskikt detekteras även Ca, S och O samt låga halter av K, vilket överensstämmer med XRD-analysen där primärt $CaSO_4$ detekterades. XRD-analysen detekterade även närvaron av $NaCl$. Enligt EDX-analysen detekterades små mängder $NaCl$ och då främst i inkorporerad i den utåtväxande oxiden. Vid metall/oxid gränssytan detekteras även områden med Cl anrikningar sporadiskt, dock verkar mängden vara såpass låg att inte metallklorider skadar vidhäftningen till stålet nämnvärt.

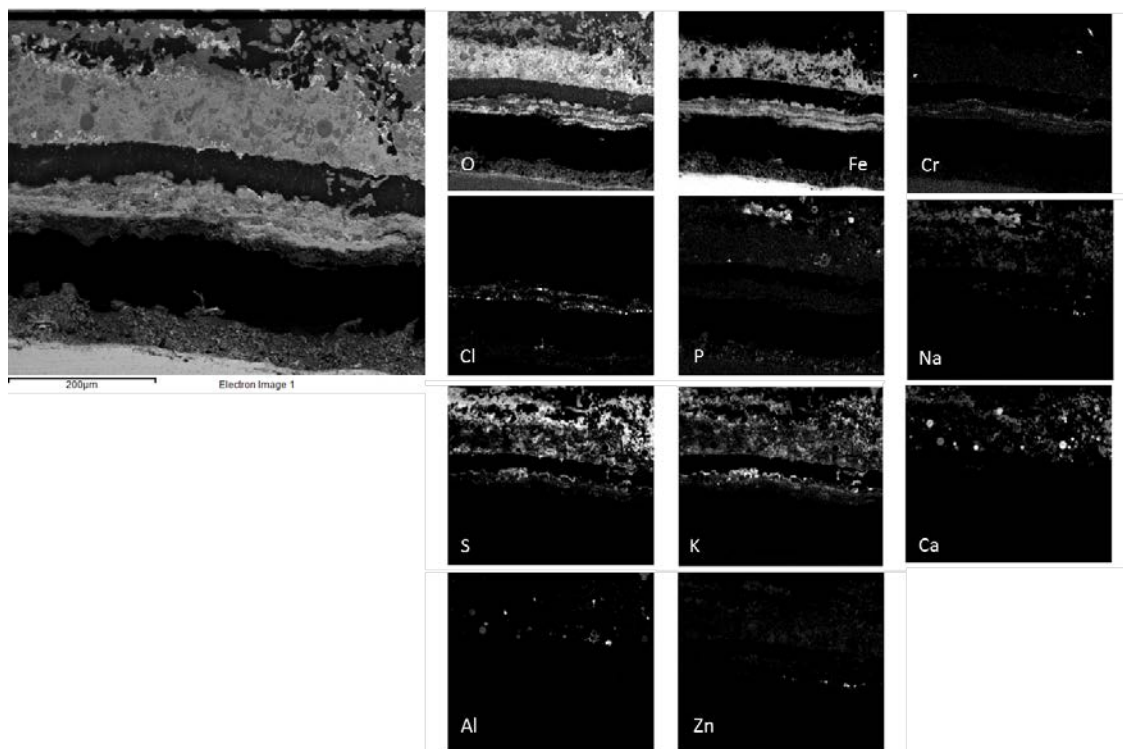


Figur 35. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 770°C rökgastemperatur och med 280°C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Slam M

Figure 35. SEM/EDX images of T22 exposed at 770°C flue gas temperature and 280°C material temperature for 24 hours in the exposure Slam M

SEM/EDX 770 °C rökgastemperatur och 280 °C materialtemperatur T22 Svavel

I likhet med korrosionsmorfologin av T22 i försöket SlamM är oxiden uppdelad i en utåtväxande- och en inåtväxande del, se Figur 36. I den utåtväxande delen förekommer mörka partier, vilka innehåller K, Na, S och O ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ enligt XRD), d.s.v. inkorporerade belägningspartiklar. XRD-analysen påvisade också närvaron av CaSO_4 och $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ samt Fe_2O_3 och Fe_3O_4 . Närvaron av klorinnehållande föreningar var låg enligt XRD-analysen, något som antyder att tillsatsen av svavel har lett till en sulfatering av dessa specier. EDX-kartan för Cl visar dock förekomsten av klor både på ovansidan och på undersidan av den inåtväxande oxiden. Således har inte sulfatering varit fullständig vilket lett till att hela oxidskiktet flagat från stålytan, samt att den inåtväxande delen har separerat från den utåtväxande delen. Vid denna materialtemperatur, 280°C, verkar tillsatsen av slam kunna mildra de negativa effekterna av SLF-inblandningen bättre än tillsats av elementärt svavel.



Figur 36. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 770 °C rökgastemperatur och med 280 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Svavel

Figure 36. SEM/EDX images of T22 exposed at 770 °C flue gas temperature and 280 °C material temperature for 24 hours in the exposure Svavel

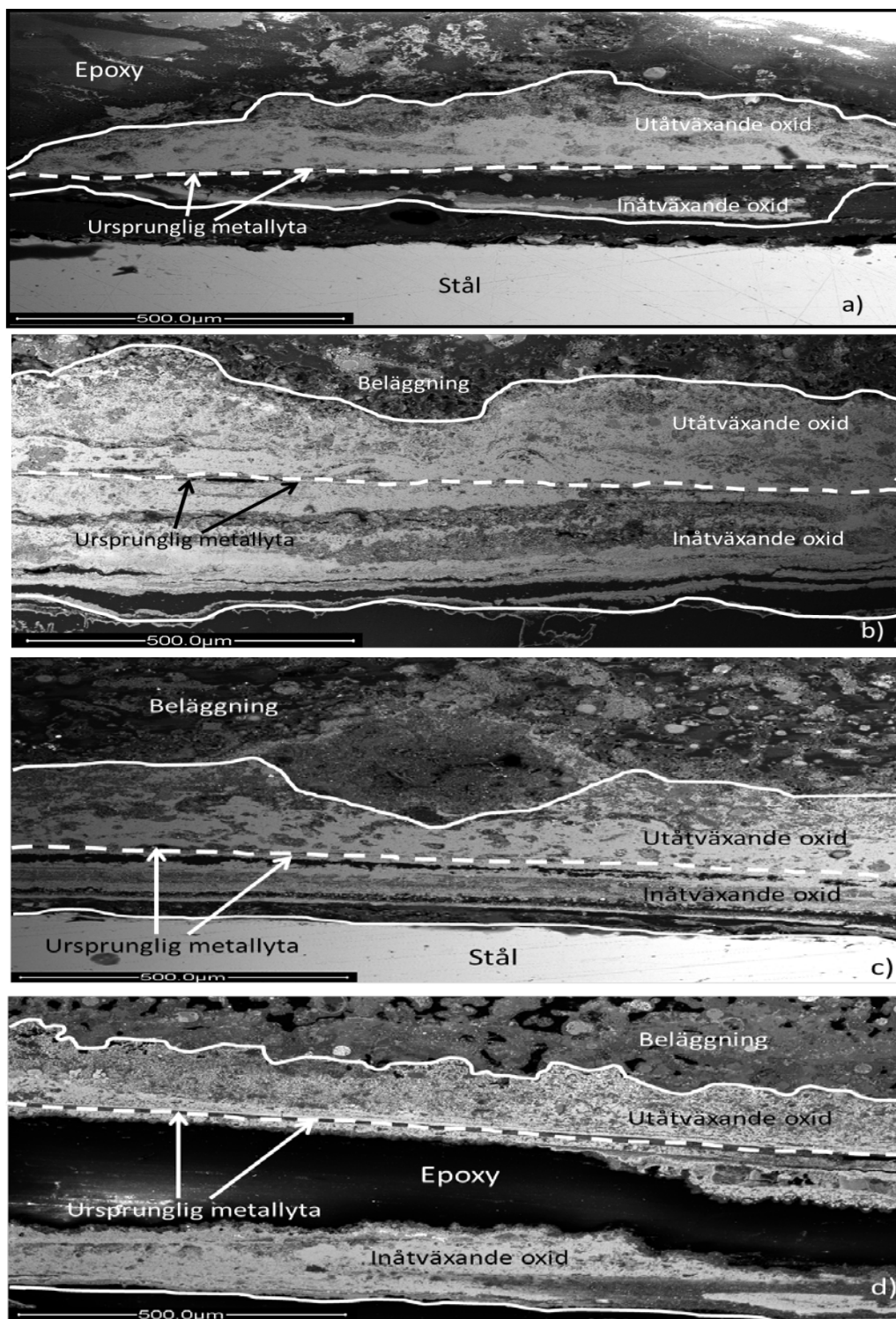
4.5.2 ”Överhettare” – Befintligt material och temperatur

I Figur 37 visas SEM-bilder av tvärsnitt av T22 prover som exponerats vid fyra olika försök (Avfall, SLF, SlamM och Svavel) vid 630 °C (rökgas) och 420°C (material). Resultaten visar att även i denna position och materialtemperatur så mildras korrosionsattacken genom att använda bränsleadditiv i form av slam (i försök SlamM) eller elementärt svavel (i försök Svavel). Korrosionsskiktens tjocklek sjunker från ca 250-420 µm i försöket SLF till ca 130-200 µm för försöket SlamM samt ca 250 µm för försöket Svavel. Det bör tilläggas att oxidlagret som bildats på T22 i försöket SlamM sitter kvar vid stålytan och utgör därför ett bättre skydd mot fortsatt oxidation än oxidlagret som bildats i försöket Svavel, se Figur 37.c. Detta indikerar att svavel som additiv är något sämre än slam för att mildra de korrosiva effekterna av SLF vid 420 °C framförallt med avseende på vidhäftning till stålytan.

Provringarna i försöket Avfall, se Figur 37.a, har bildat ett oxidlager med dålig vidhäftning, antagligen p.g.a. metallklorider som anrikas vid stål/oxid gränsytan. Dessa bildar ett lager mellan oxid och stål och därigenom försämrar vidhäftningen dramatiskt mellan dessa. Med EDX-analysen detekteras även relativt höga koncentrationer av Cl i de nedre regionerna av den flagade oxiden, vilket stärker detta påstående, se Figur 38. Den ursprungliga stålytan är markerad med en streckad linje, man ser också att den inätväxande oxiden har släppt från den yttre. Tjockleken av korrosionsproduktsskiktet är i storleksordningen 150-200 µm.

Jämfört med T22 exponerat vid 280 °C (obs vid 770 °C rökgastemperatur) ger den högre materialtemperaturen upphov till ett tjockare korrosionsproduktlager, d.s.v. kraftigare korrosionsangrepp. Det mesta av beläggningen har förlorats varför man endast ser ingjutningsmassan ovanför oxiden.

I försöket SLF ökar korrosionsproduktslagrets tjocklek kraftigt för T22 (samtidigt som dess vidhäftning minskar, jämfört med motsvarande exponering i Avfall, se Figur 37.b.) Orsaken till den sämre vidhäftningen antas bero på att bränslmixen med SLF introducerar en större mängd kloridföreningar som kondenserar på provytan, vilket resulterar i bildandet av metallklorider vid stálytan (på samma sätt som i försöket Avfall) och därmed sämre vidhäftning av oxiden, se SEM/EDX analys i Figur 39. Korrosionsskiktets totala tjocklek i SLF-fallet är ca 250-420 µm och kan delas upp i en utåtväxande och en inåtväxande del. Den ursprungliga metallytan är markerad i bilden och kan ses som ett band som avdelar den utåtväxande oxiden från den inåtväxande där Cr ingår i en blandoxid med Fe. Skiftet mellan den inåt- och utåtväxande ses tydligt i Figur 39 om EDX-kartan för krom över oxiden analyseras. Man ser då att Cr från stålet återfinns i oxiden upp till en tydlig gräns där den utåtväxande, Cr-fria oxiden, tar vid.

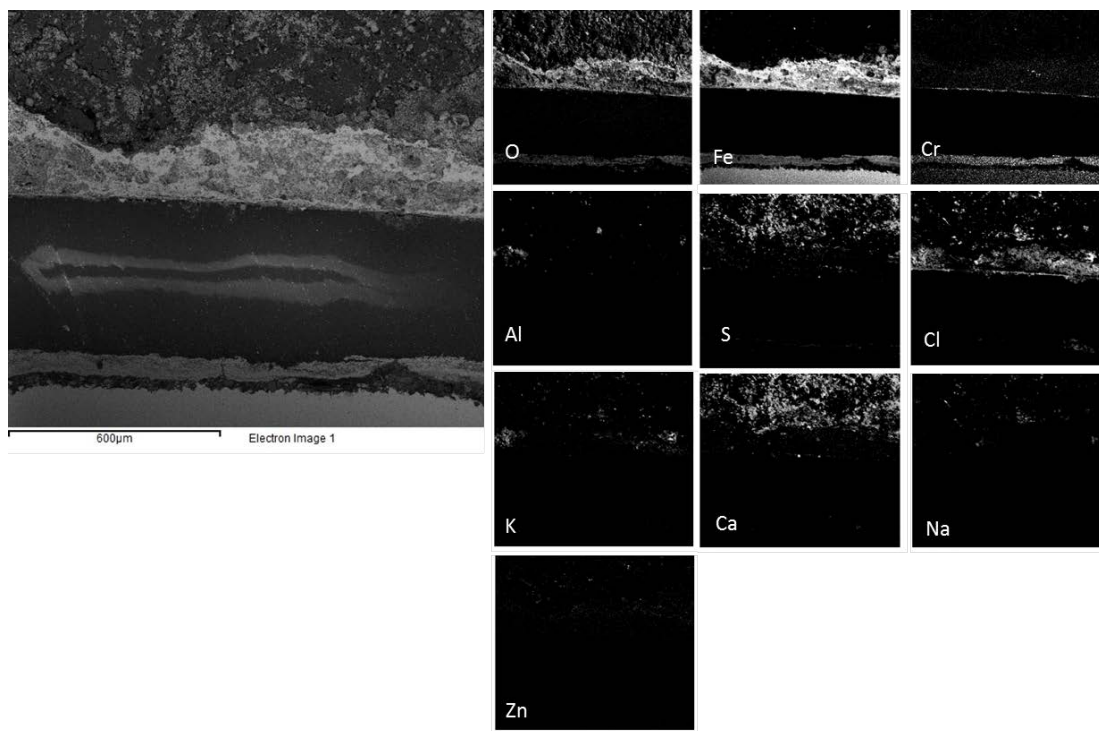


Figur 37. SEM bilder av T22 exponerat vid 630°C rökgastemperatur och med 420°C materialtemperatur i 24 timmar i olika försök a) Avfall b) SLF c) SlamM d) Svavel

Figure 37. SEM images of T22 exposed at 630°C flue gas temperature and 420°C material temperature for 24 hours in different exposures a) Avfall b) SLF c) SlamM d) Svavel

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 420 °C materialtemperatur T22 Avfall

I Figur 38 visas en SEM/EDX analys av T22 exponerat vid 420 °C (material) i försöket Avfall. Oxidlagren har tydligt släppt från varandra och den utåtväxande delen som består av järnoxid innehåller även klorinnehållande beläggingspartiklar. Enligt XRD-analysen bestod beläggningen främst av NaCl, KCl samt CaSO₄. Närvaron av zink är lågt, speciellt i jämförelse med motsvarande prov exponerat vid 280 °C materialtemperatur.

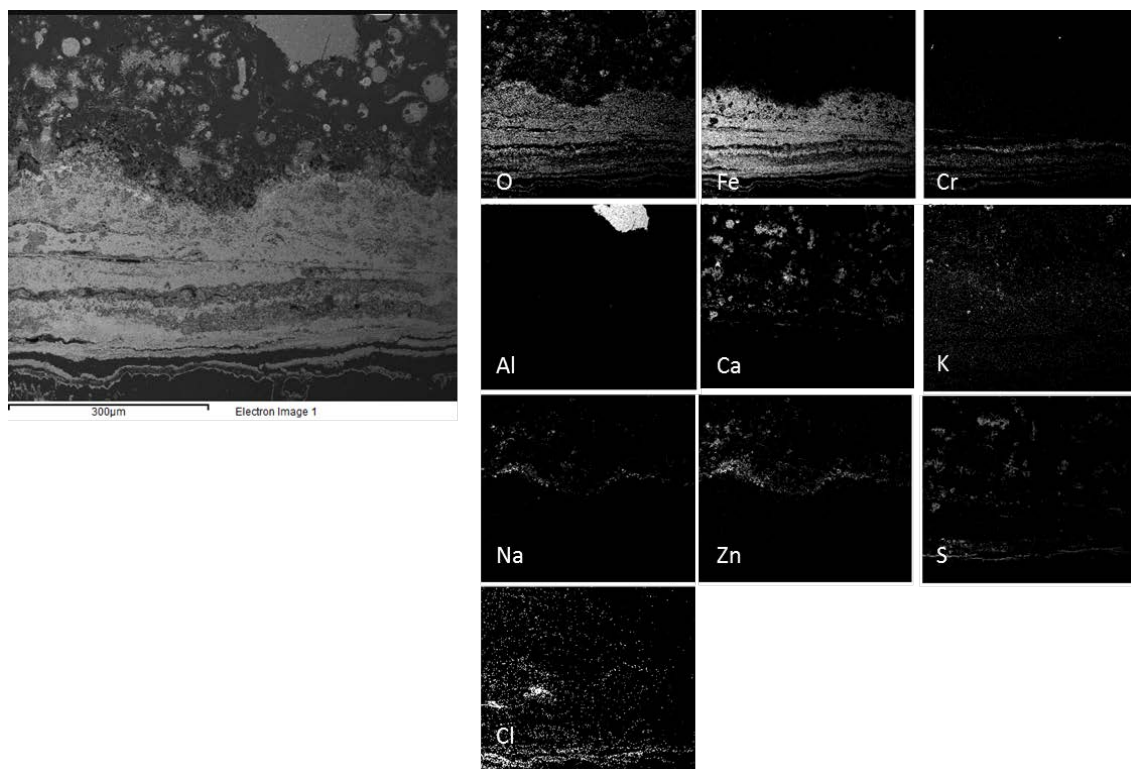


Figur 38. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 420 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Avfall

Figure 38. SEM/EDX images of T22 exposed at 630 °C flue gas temperature and 420 °C material temperature for 24 hours in the exposure Avfall

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 420 °C materialtemperatur T22 SLF

I Figur 39 visas en SEM/EDX analys av T22 exponerat vid 420 °C (material) i försöket SLF. I likhet med beläggningen som bildats på T22 i försöket Avfall är beläggningen rik på NaCl och CaSO₄. Vidhäftningen av oxidlagret är mycket dåligt i försöket med SLF och en trolig orsak till detta kan vara närvaron av klor (i form av metallklorider), som kan ses som ett band mellan oxiden och stålet. Utöver Cl detekteras även en anrikning av S här. I likhet med metallklorider förväntas motsvarande metallsulfider att medföra samma försämring av en oxids vidhäftning till stålet, om det bildas i metall/oxid gränsytan. Beläggningsanalyserna i Figur 27 påvisar de högsta uppmätta koncentrationerna av klorider i försöken Avfall och SLF. Den Al-rika partikeln som ses i den övre delen av SEM-bilden är metalliskt aluminium och antas härröra direkt från bränslet. Den snabba retentionstiden genom pannan samt den tunna aluminiumoxid som bildas runt partikeln har skyddat den från att oxideras helt till aluminiumoxid genom sin resa i pannan.

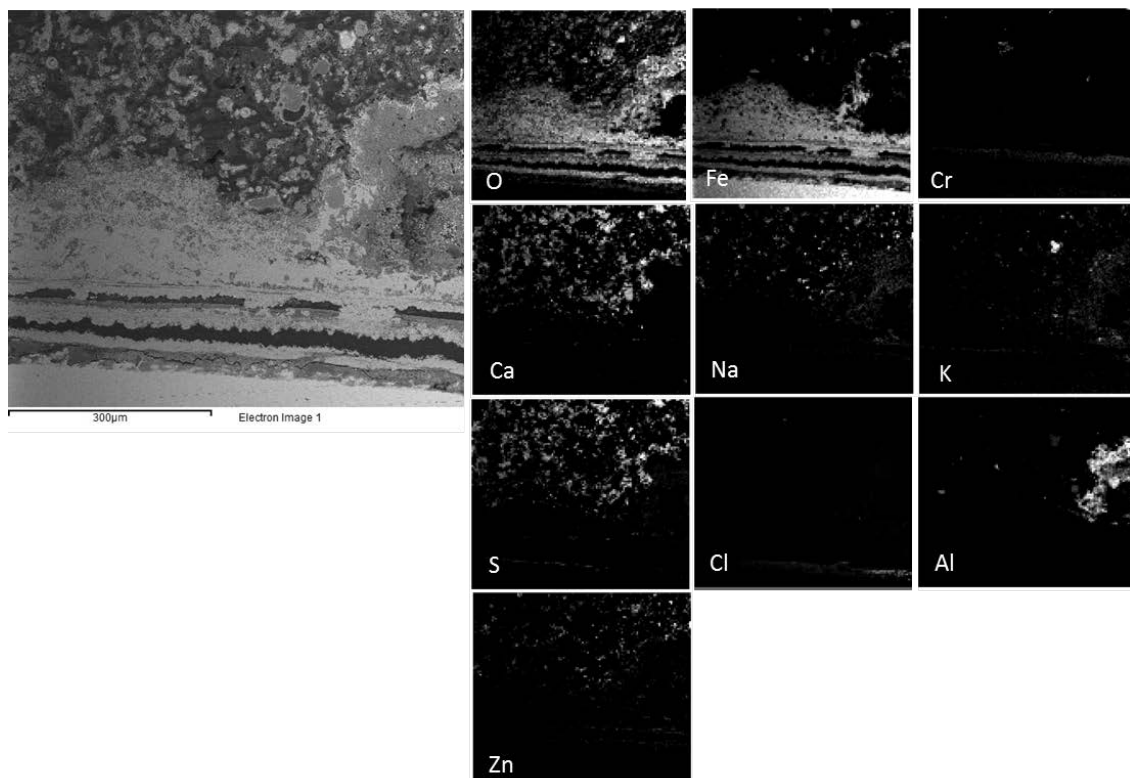


Figur 39. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 420 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket "SLF"

Figure 39. SEM/EDX images of T22 exposed at 630 °C flue gas temperature and 420 °C material temperature for 24 hours in the exposure "SLF"

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 420 °C materialtemperatur T22 SlamM

I Figur 40 visas en SEM/EDX analys av T22 exponerat vid 420 °C (material) i försöket SlamM. Enligt beläggingsanalysen i Figur 27 är mängden klorid låg jämfört med motsvarande prov exponerat i försöket SLF. Detta överensstämmer väl med XRD-analysen där inga kloridinnehållande föreningar detekteras. Dock detekteras sporadiskt små mängder Cl i metall/oxid gränsytan med hjälp av SEM/EDX-analysen. Beläggningen domineras av CaSO_4 samt $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Dessa faser kan ses som mörkare partier inbäddade i den utåtväxande oxiden och förväntas inte accelerera korrosionen vid denna temperatur. Zn detekteras sporadiskt och korrelerar väl med Na. Det är dock oklart vilken kemisk förening dessa specier föreligger som.

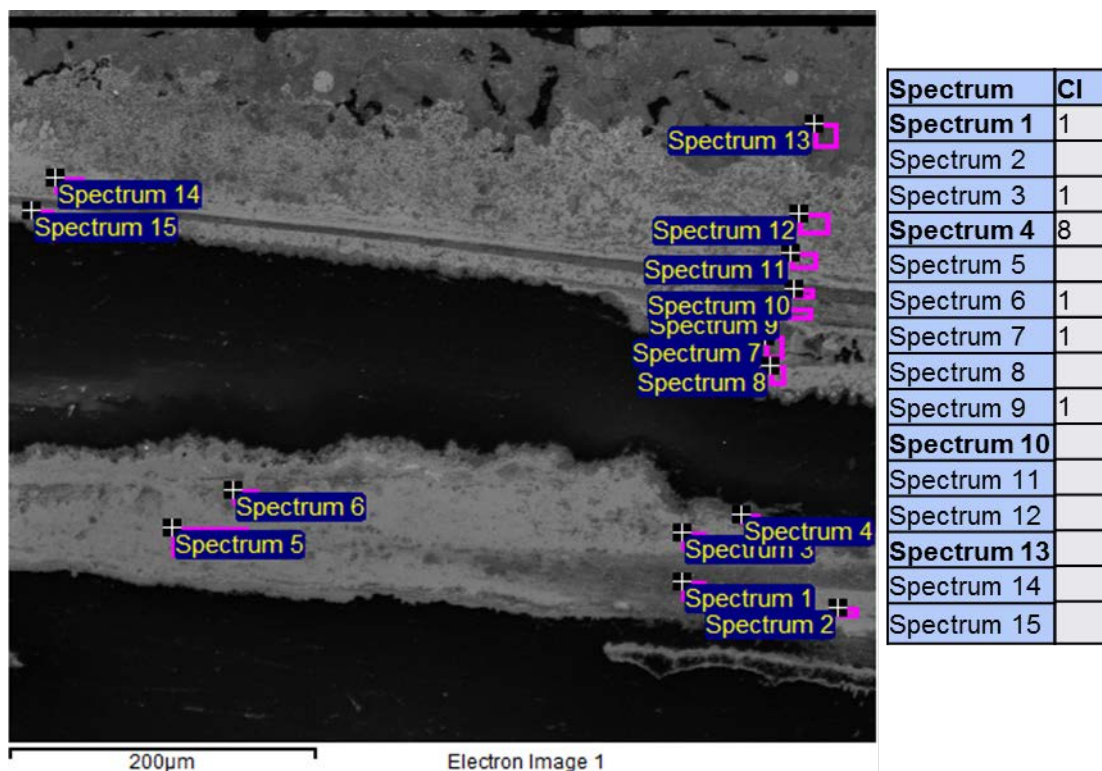


Figur 40. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 420 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Slam M

Figure 40. SEM/EDX images of T22 exposed at 630 °C flue gas temperature and 420 °C material temperature for 24 hours in the exposure Slam M

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 420 °C materialtemperatur T22 Svavel

I Figur 41 visas en SEM/EDX punktanalys av T22 exponerat vid 420 °C (material) i försöket Svavel. Analysen visar att närvaron av klor är låg genom hela korrosionsproduktslagret. Oxidlagret har trots detta mycket dålig vidhäftning och de olika oxidlagren (inåt- respektive utåtväxande) har släppt från varandra likväl som att de har släppt från stålet. Orsaken till den dåliga vidhäftningen kan, trots avsaknaden av klor i analysen, bero på (en tidigare) närvaro av metallklorider men som under provpreparering fallit bort. Det kan även bero på bildandet av metallsulfider, exempelvis FeS. SEM/EDX-analysen gav dock inget stöd för någon av dessa teser. Den dåliga vidhäftningen tillsammans med det tjockare korrosionsproduktslagret ger att svavel som bränsleadditiv är något sämre än slam på att mildra de korrosiva effekterna av SLF vid 420 °C.



Figur 41. SEM/EDX punktanalys av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 420 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Svavel

Figure 41. SEM/EDX point analysis of T22 exposed at 630 °C flue gas temperature and 420 °C material temperature for 24 hours in the exposure Svavel

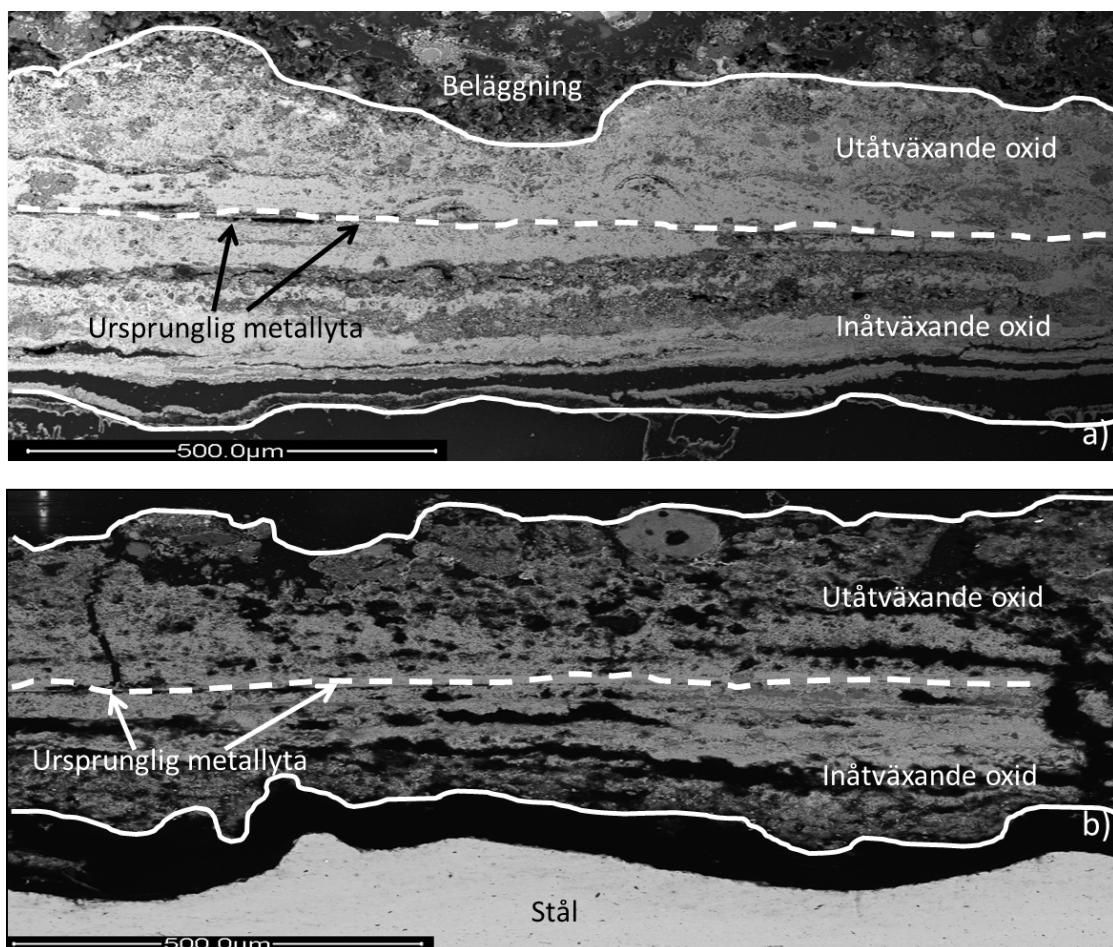
4.5.3 "Överhettare" – Befintligt material (T22) och höjd temperatur i SLF-fallet

För att undersöka huruvida korrosionsattacken ökar som funktion av temperaturen för ett låglegerat stål jämfördes T22 provringar som exponerats i försöket SLF vid 420 °C och 500 °C. Detta för att se hur korrosionen av befintliga överhettarmaterial skulle påverkas vid denna temperaturhöjning när man eldar ett besvärligt bränsle. Resultaten visade att ökad temperatur ökade korrosionen genom att oxidlagret är mindre skyddande vid 500 °C jämfört med 420 °C.

I Figur 42 visas tvärsnitt av T22 prov exponerade vid 420 °C och 500 °C i försöket SLF. Bilderna visar typiska områden för korrosionsattacken för varje prov. Vid 420°C har ett korrosionsskikt med en tjocklek om 250-420 µm bildats. Oxiden har flagat av och är dåligt vidhäftad till stålitan.

Motsvarande prov som exponerats vid 500 °C har bildat ett korrosionsskikt med en tjocklek om 300-400 µm. Även denna oxid har flagat och uppvisar dålig vidhäftning. Även om tjockleken på korrosionsskiktet inte skiljer sig nämnvärt mellan de båda temperaturerna har provet som exponerats vid 500 °C bildat en avsevärt mer porös oxid. Även stora sprickor kan detekteras i oxidlagret. Om man skulle exponera proverna under en längre tid förväntas oxidlagret som bildats vid 500 °C utgöra ett betydligt sämre skydd mot fortsatt

korrosion än motsvarande oxidskikt vid 420 °C. Detta är orsaken till att T22 normalt inte används som överhettarmaterial vid denna högre temperatur.

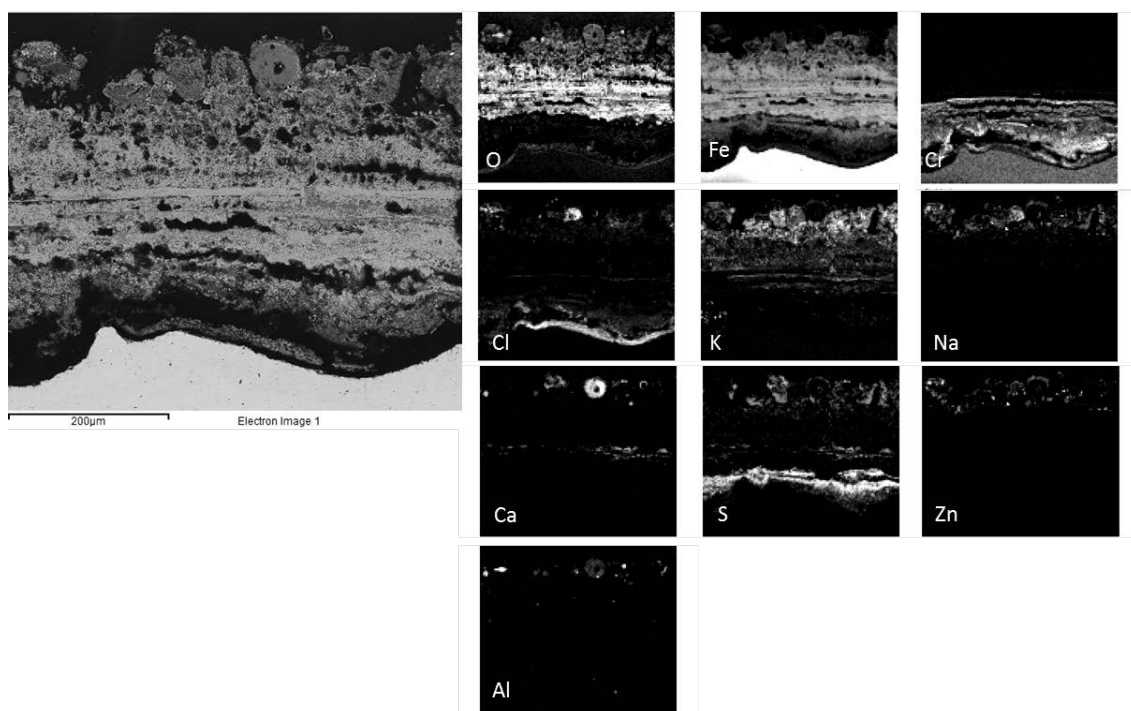


Figur 42. SEM bilder av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur i försöket "SLF" i 24 timmar vid materialtemperatur a) 420 °C b) 500 °C

Figure 42. SEM images of T22 exposed at 630 °C flue gas temperature in the "SLF" exposure for 24 hours with material temperature a) 420 °C b) 500 °C

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 500 °C materialtemperatur T22 SLF

I Figur 43 visas en SEM/EDX analys av T22 exponerat vid 500 °C (material) i försöket SLF. I likhet med beläggningen som bildats vid 420 °C domineras beläggningen vid 500 °C av CaSO_4 och NaCl, enligt XRD analysen. Utöver dessa faser ger SEM/EDX analysen indikation på närvaron av föreningar innehållandes K, S och O samt Na och Zn. Den bildade oxiden har både dålig vidhäftning samt är fylld med håligheter, d.s.v. porös. Detta har gett upphov till att både Cl och S detekteras i höga halter vid metall/oxid gränsytan. Den ursprungliga metallytan kan ses som ett svagt böjt band som avdelar den utåtväxande oxiden från den inåtväxande. Gränsytan mellan den inåt- och utåtväxande oxiden ses tydligt i EDX-kartan för krom, där Cr endast återfinns i den inåtväxande oxiden.

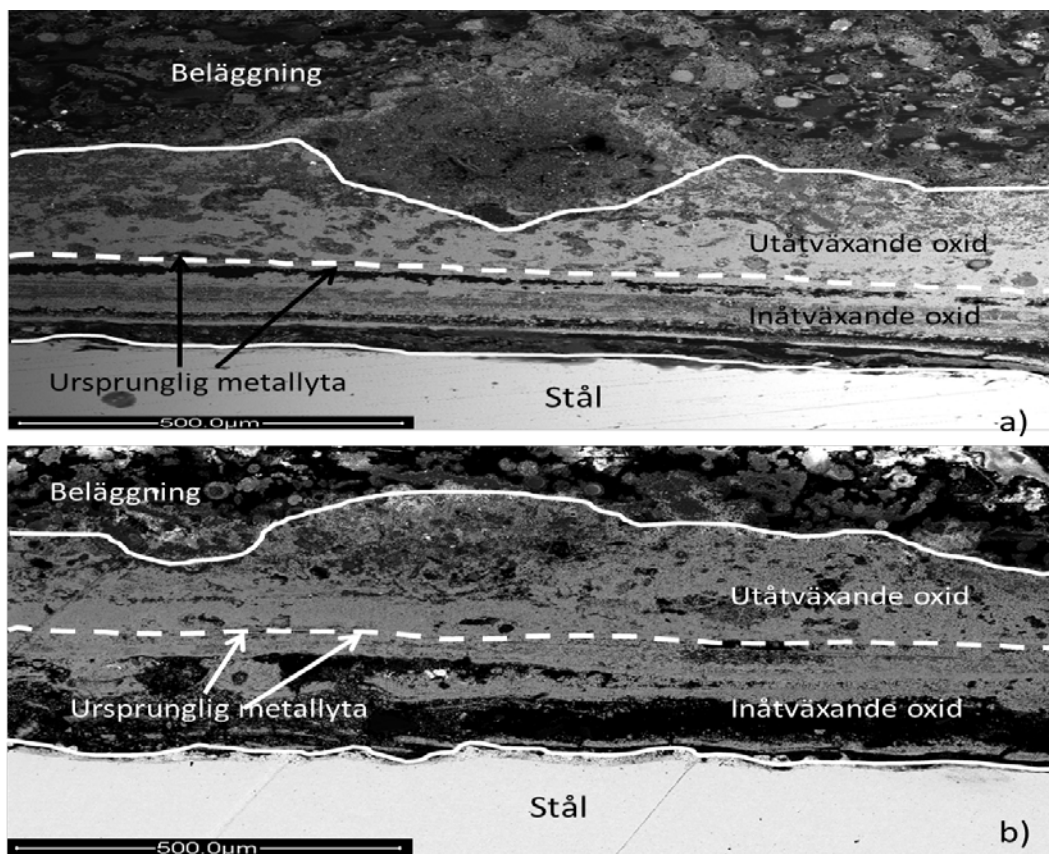


Figur 43. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket SLF

Figure 43. SEM/EDX images of T22 exposed at 630 °C flue gas temperature and 500 °C material temperature for 24 hours in the exposure SLF

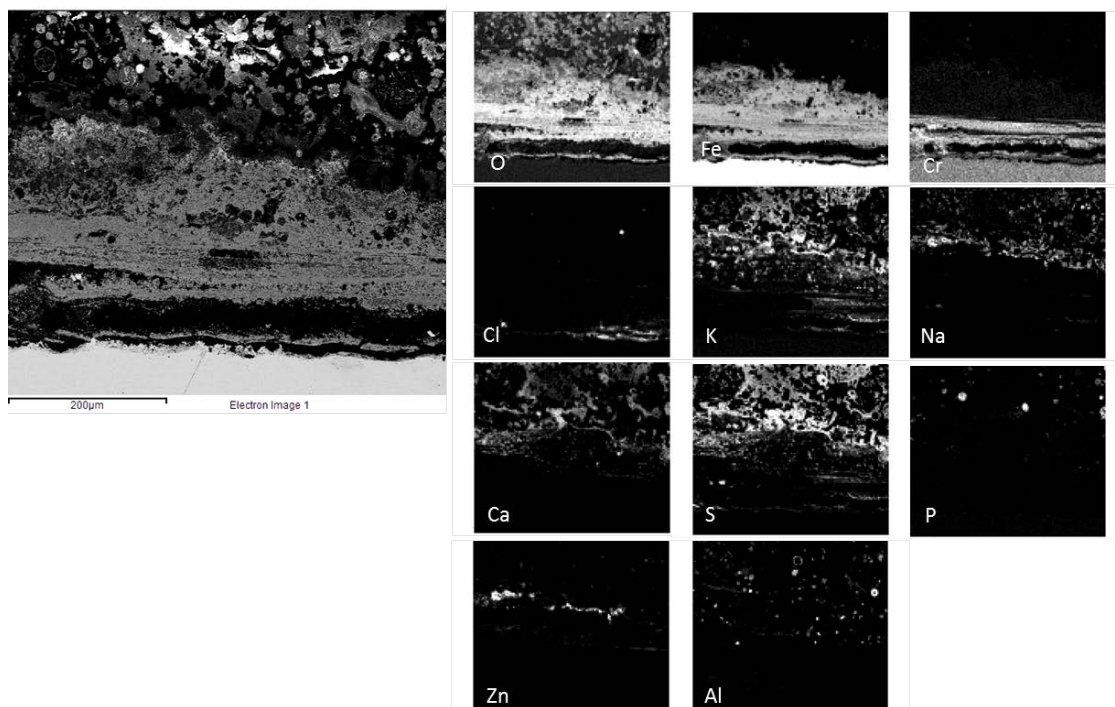
4.5.4 "Överhettare" – Befintligt material(T22) och höjd temperatur i SlamM

I Figur 44 visas SEM bilder över tvärsnitt av T22 provringarna som exponerats i 24 timmar vid 420 °C och 500 °C i försöket SlamM. Bilderna visar typiska områden på ringarna. Att använda slam som bränsletillsats till SLF-bränslemixen ger vid båda testade materialtemperaturerna oxider som sitter fast vid metallytan. Vid 420 °C har ett oxidlager med en tjocklek på ungefär 130-200 µm bildats. Beläggningen består mestadels av CaSO_4 med inslag av andra sulfater, se Figur 40. Oxid tjockleken vid 500°C är ungefär 240 µm. Beläggningen består till stor del av CaSO_4 och $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Halten av klor är relativt låg, enligt XRD-analys samt SEM/EDX i Figur 45. Enligt SEM bilderna i Figur 44 uppvisar de bildade oxiderna i båda försöken relativt låg porositet, vilket innebär att oxiderna skyddar stålet relativt bra mot fortsatt oxidation jämfört med oxider med hög porositet. Skillnaden mellan proverna är primärt att oxiden ungefär är 70 µm tjockare vid den högre temperaturen, vilket är väntat eftersom oxidtillväxten är temperaturberoende.



Figur 44. SEM bilder av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur i försöket SlamM i 24 timmar vid materialtemperatur a) 420 °C b) 500 °C

Figure 44. SEM images of T22 exposed at 630°C flue gas temperature in the SlamM exposure for 24 hours with material temperature a) 420 °C b) 500 °C



Figur 45. SEM/EDX bilder av T22 exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket SlamM

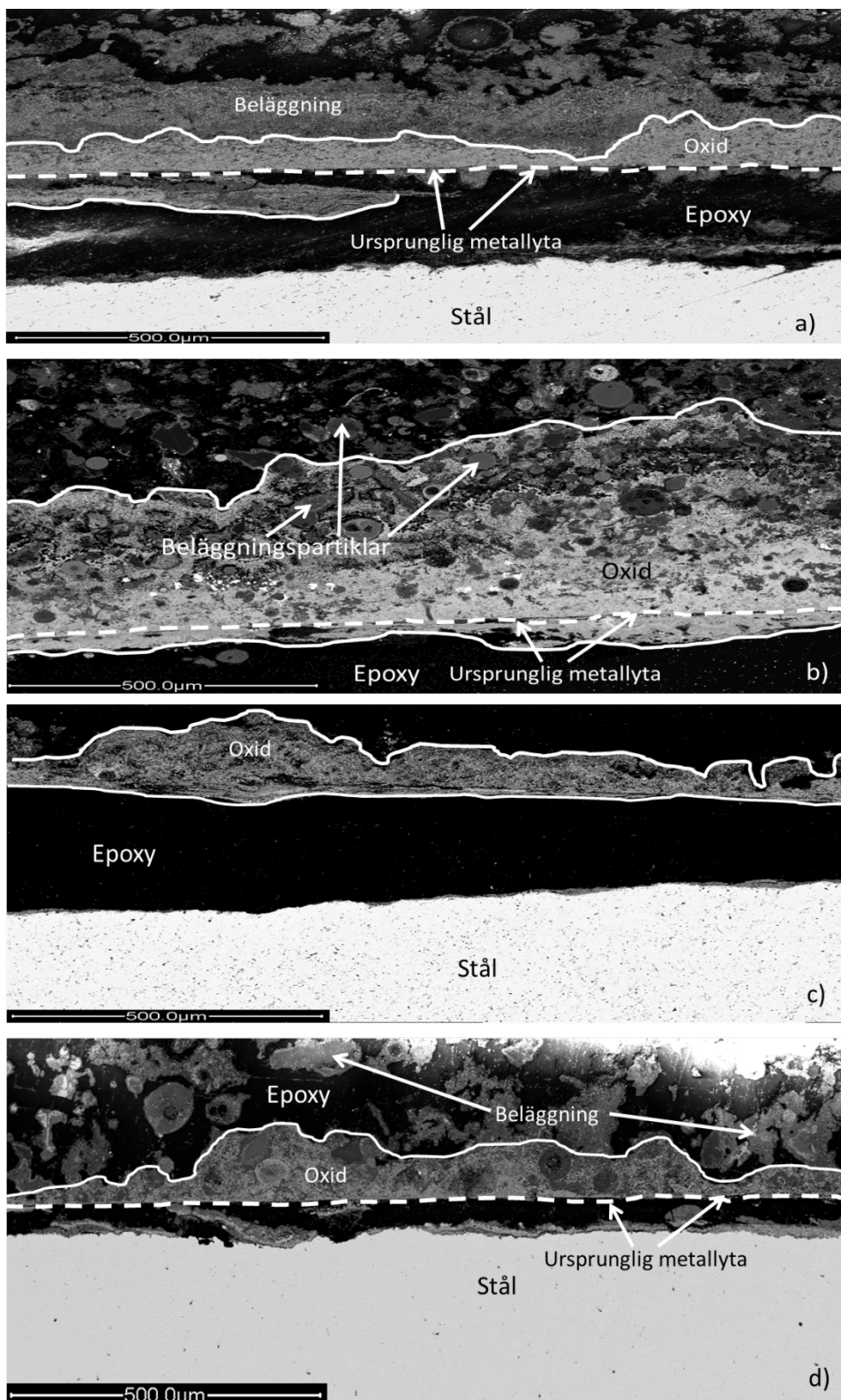
Figure 45. SEM/EDX images of T22 exposed at 630 °C flue gas temperature and 500 °C material temperature for 24 hours in the exposure SlamM

4.5.5 "Överhettare" – höglegerat stål (304L) och höjd temperatur

I Figur 46 visas SEM bilder på tvärsnitt av 304L prover som exponerats vid försöken Avfall, SLF, SlamM och Svavel vid 630 °C (rökgas) samt 500 °C (material). Till skillnad mot T22 innehåller 304L tillräckligt mycket Cr för att kunna bilda en skyddande (kromrik) oxid och därigenom skydda stålet bättre mot korrosion. Det förekommer dock processer som bryter ned detta skyddande oxidskikt och likväl kan korrosionsattacken vara kraftigt.

I Figur 46.a. visas korrosionsangreppet av 304L exponerat i försöket Avfall vid 500 °C i 24 timmar. I denna miljö har 304L bildat ett oxidskal som är ca 130 µm tjockt. Vidhäftningen av detta korrosionsskikt är dåligt och oxiden har släppts från stålet.

I Figur 46.b. visas motsvarande korrosionsangrepp av 304L exponerat i försöket SLF. I detta försök bildar 304L ett korrosionsskikt som är ca 250-375 µm tjockt. Oxidlagret som bildats är inte tätt utan innehåller mycket beläggningpartiklar, vilket skulle kunna indikera en snabb diffusion av metalljoner från stålet ut i beläggningen. I likhet med 304L exponerat i försöket Avfall är vidhäftningen till stålet dåligt. Båda bränsleadditiven (d.s.v. slam och svavel) mildrar den korrosionsattack av 304L som uppstått vid exponering i försöket SLF. Korrosionsskiktets tjocklek sjunker från ca 300 µm i försöket SLF till ca 60-125 µm för 304L exponerat i försöket SlamM, se Figur 46.c, samt försöket Svavel, se Figur 46.d. Vidhäftningen av oxiden är dock fortsatt dåligt.

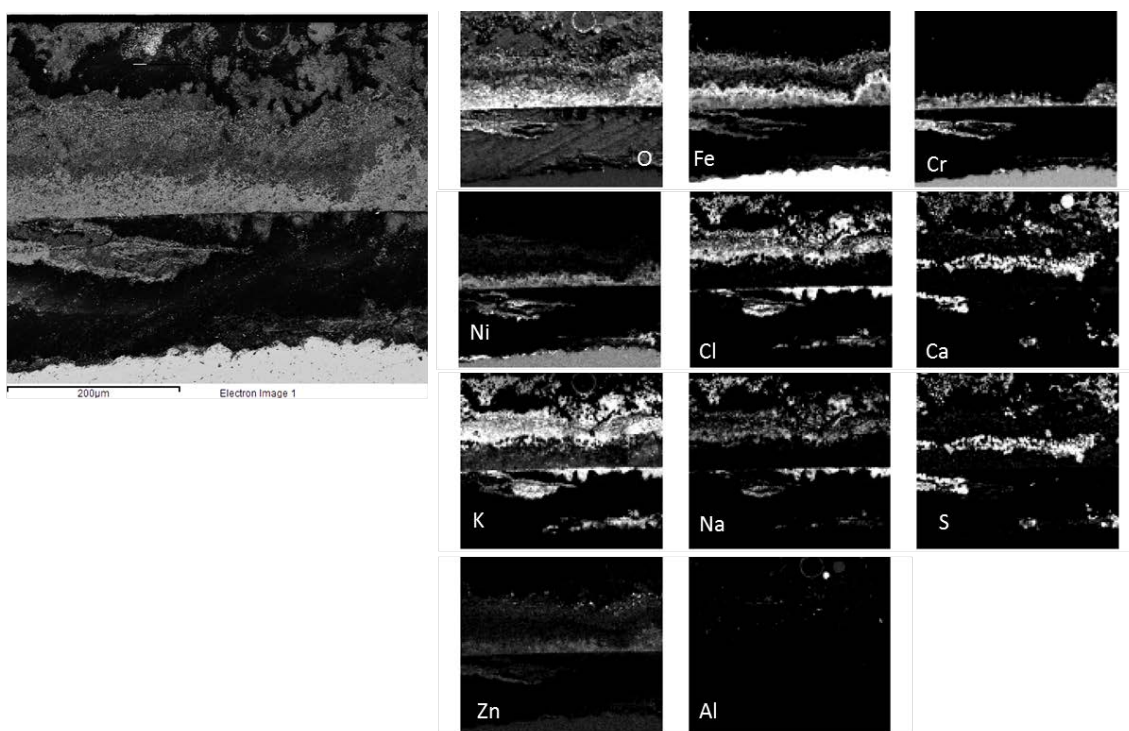


Figur 46. SEM bilder av 304L exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i olika försök a) Avfall b) SLF c) SlamM d) Svavel

Figure 46. SEM images of 304L exposed at 630°C flue gas temperature and 500°C material temperature for 24 hours in different exposures a) Avfall b) SLF c) SlamM d) Svavel

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 500 °C materialtemperatur 304L Avfall

I Figur 47 visas en SEM/EDX analys av korrosionsfronten av 304L exponerat vid 500°C (material) i försöket Avfall. I enlighet med XRD analysen, som påvisade en dominans av CaSO_4 , NaCl och KCl, ses K och Cl, Na och Cl samt Ca, S och O korrelera väl. Oxidlagret som bildats är järnrikt med en inre del som är något mer kromrikt. Oxidslagrets vidhäftning till stålet är dåligt och stålet och korrosionsskiktet är ej längre i kontakt med varandra. Detta har även medfört en artefakt i denna analys, orsakad under provpreparereringen av tvärsnittet (s.k. smearing). I hålrummet under oxiden återfinns olika beläggningselement, exempelvis ett band av Na, K, Cl samt ett annat område av Ca och S, vilket alltså antas vara en effekt av polering av tvärsnittet.

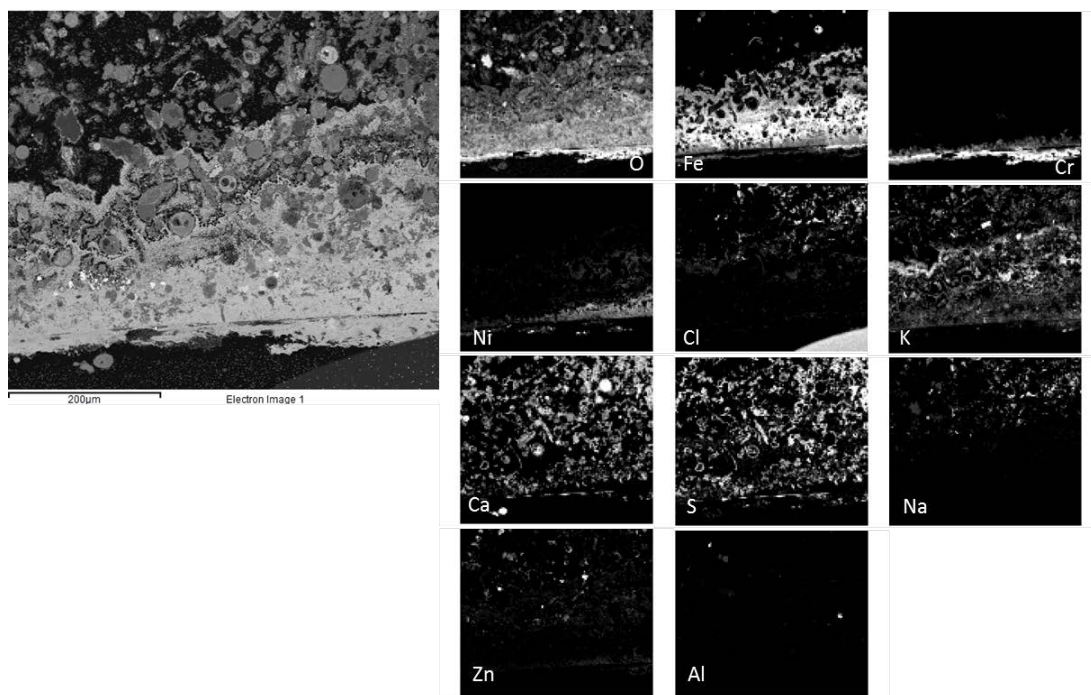


Figur 47. SEM/EDX bilder av 304L exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Avfall

Figure 47. SEM/EDX images of 304L exposed at 630 °C flue gas temperature and 500 °C material temperature for 24 hours in the exposure Avfall

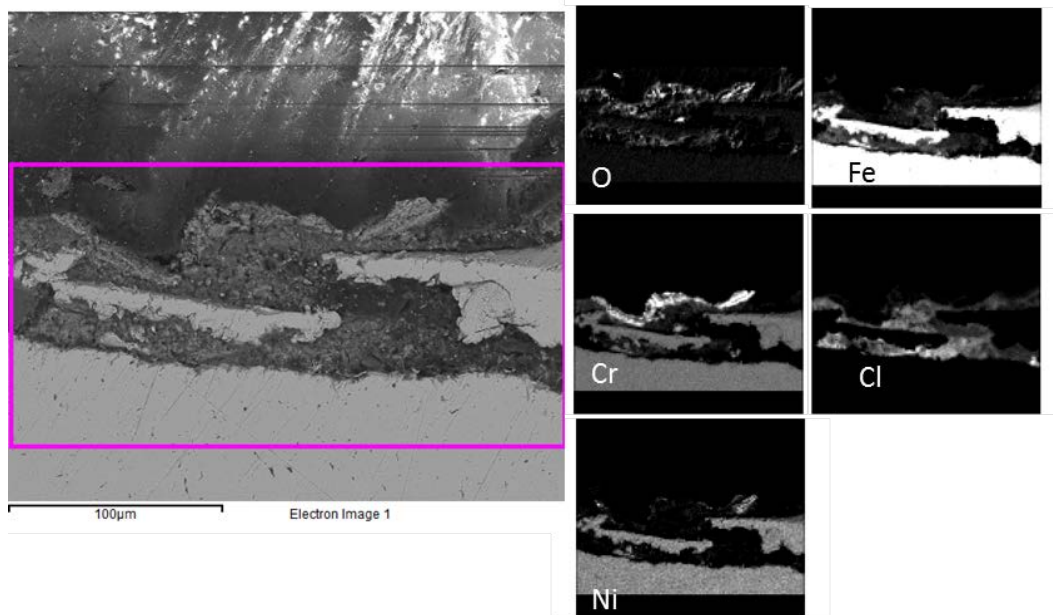
SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 500 °C materialtemperatur 304L SLF

I Figur 48 samt Figur 49 visas SEM/EDX analyser av korrosionsfront och stålyta av 304L exponerat vid 500°C (material) i försöket SLF. I analysen av korrosionsskiktet i Figur 48 ses Fe-kartan där oxiden främst består av järn med mörka områden där beläggningpartiklar av CaSO_4 inkommerats. Cr återfinns till stor del endast i den inåtväxande delen av oxidskiktet. Förekomsten av Cl är koncentrerad till de yttre delarna av oxidskiktet (förekomsten av klor i nedre vänstra hörnet har sitt ursprung från anti-statisk färg påmålad under provpreparering). Då hela korrosionsskiktet släppt helt från stålytan analyserades även stålytan, se Figur 49. Där oxiden flagat detekteras stor närvaro av Cl, vilket tyder på att vidhäftningen skadats på grund av bildandet av metallklorider.



Figur 48. SEM/EDX bilder av korrosionsfronten på 304L exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket SLF

Figure 48. SEM/EDX images of the corrosion front of 304L exposed at 630 °C flue gas temperature and 500 °C material temperature for 24 hours in the exposure SLF

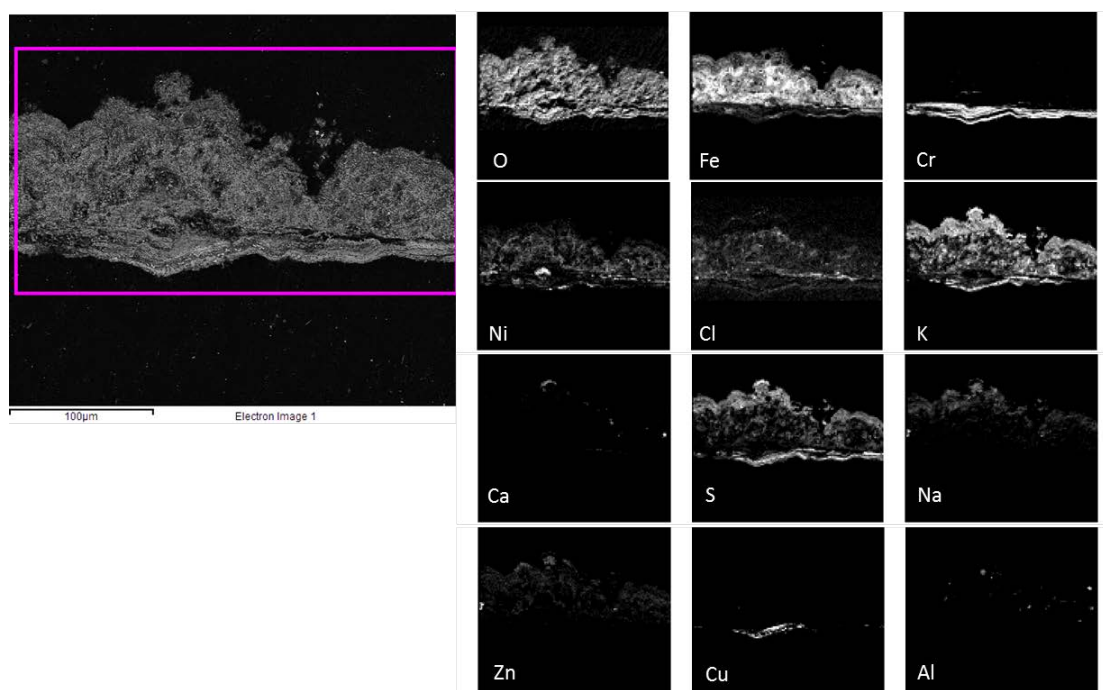


Figur 49. SEM/EDX bilder av stålytan där korrosionsskiktet flagat på 304L exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket SLF

Figure 49. SEM/EDX images of steel surface where the corrosion scale has spalled on 304L exposed at 630 °C flue gas temperature and 500 °C material temperature for 24 hours in the exposure SLF

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 500 °C materialtemperatur 304L SlamM

I Figur 50 visas en SEM/EDX analys av korrosionsfronten av 304L exponerat vid 500 °C (material) i försöket SlamM. Enligt EDX-analysen består korrosionsfronten av en Fe-rik yttre oxid och inre kromrik oxid. Analysen visar vidare att detta korrosionsskikt även innehåller beläggingspartiklar som är rika på K och S. Även Cl detekteras och Cl-kartan visar att de högsta koncentrationerna hittas i de yttre delarna av oxiden. Detta indikerar att flagningen inte orsakats av metalklorider i gränsen mellan stål och oxid, men även att den inre kromrika oxiden i detta fall fungerar som en diffusionsbarriär mot att Cl ska kunna ta sig ner till stålytan och bilda metalklorider. Istället antyder EDX-analysen att S har anrikats i nederkant oxidskal, vilket indikerar närvaron av metallsulfider, exempelvis FeS. I likhet med metalklorider bör metallsulfider minska oxidlagrets vidhäftning. I EDX-analysen ses även en överlapp av Cu- och S-kartorna, vilket överensstämmer med XRD-analysen där Cu₂S detekterades.

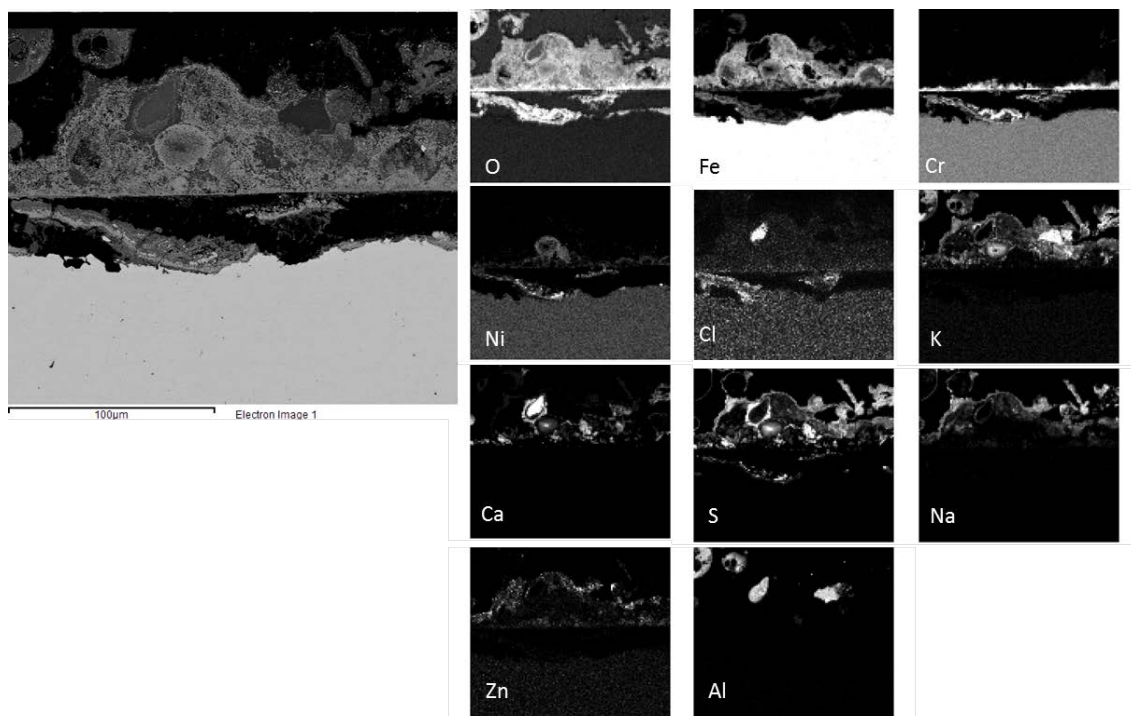


Figur 50. SEM/EDX bilder av 304L exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket SlamM

Figure 50. SEM/EDX images of 304L exposed at 630 °C flue gas temperature and 500 °C material temperature for 24 hours in the exposure SlamM

SEM/EDX 630 °C rökgastemperatur och 500 °C materialtemperatur 304L Svavel

I Figur 51 visas en SEM/EDX analys av korrosionsfronten av 304L exponerat vid 500°C (material) i försöket Svavel. I likhet med försöket SlamM bildas på 304L exponerad i försöket Svavel ett relativt tunt korrosionsskikt med beläggningpartiklar inkomplexiterade i oxiden. Oxiden har inte flagat lika påtagligt som i övriga försök med 304L. EDX-analysen påvisar högsta halten av Cl i ett område som överlappar med Al och Ca, vilket ligger inbäddat i oxiden och inte i gränsytan mellan stål och oxid. Cr hittas som tidigare i stor utsträckning i den inåtväxande delen av oxiden. Beläggningen består till stor del av K, Na och S, vilket stämmer väl överens med XRD-analysen där KNaSO_4 detekterades.



Figur 51. SEM/EDX bilder av 304L exponerat vid 630 °C rökgastemperatur och med 500 °C materialtemperatur i 24 timmar i försöket Svavel

Figure 51. SEM/EDX images of 304L exposed at 630 °C flue gas temperature and 500 °C material temperature for 24 hours in the exposure Svavel

5 Resultatanalys

5.1 Driftbetingelser och praktiska erfarenheter.

Gärstaverkets panna 1 var mycket lämplig att genomföra försök på eftersom den är utrustad med kontinuerliga rökgasinstrument för analys av rågasen före rökgasrening. Det gick därmed att följa inverkan av olika driftsfall på rökgasens innehåll av svaveldioxid och väteklorid i rökgasstråket. Det var även praktiskt en fördel att pannans termiska effekt var relativt liten och att det därmed inte behövdes så stora bränsleflöden. Pannan är dock inte utrustad med tomdrag som avfallspannor normalt har för att sänka rökgastemperaturen före rökgasstråkets tuber; detta bör ge en högre beläggningshastighet i den aktuella pannan.

Under försöken blandades de olika bränsleslagen och additiv noga vilket resulterade i en relativt välblandad bränslemix in till pannan. Enbart att blanda ett bränsle bättre än vad som normalt sker på en anläggning har en utjämnande effekt på fukthalt, värmevärde och kemisk sammansättning. Redan detta att bättre blanda om ordinarie bränsle skulle sannolikt minska riskerna för korrosion genom att det svavel och klor som förekommer i bränslet blir jämnare fördelat i tiden.

Inblandningen av SLF var under försöken betydligt högre (ca 20 % av fuktigt bränsle eller 25 energi-%) än de mängder som normalt blandas in (ca 5 %) i bränslet när SLF eldas i avfallspannor idag. Denna höga inblandning gjordes för att kunna få tydliga resultat. Den höga inblandningen gick förbränningsmässigt mycket bra att hantera dock påverkades mängden beläggningar och sammansättningen på beläggningarna negativt.

Under de olika försöken var det inte möjligt att hålla samtliga driftparametrar konstanta t.ex. varierade temperaturen i panna och rökgas vilket kan ha påverkat rökgas/beläggningskemin. Även fukthalten i rökgasen varierade mellan de olika försöken.

Vid inblandning av rötslam och svavel ökade halten HCl och SO₂ i rågasen, vilket man måste ta hänsyn till om man planerar att tillsätta dessa additiv i en befintlig panna. Rökgasreningsutrustningen måste klara de ökade halterna i rågasen.

Under försöken noterades att NO_x-halterna ökade med ökad temperatur i pannan. Dock kunde det inte påvisas om rötslammets höga kvävehalter påverkade NO_x-emissionen. Detta bl.a. på grund av att ureadoseringen varierat under försöken.

5.2 Beläggningshastighet och sammansättning

5.2.1 Bränslesammansättning

Genom att analysera bränslets sammansättning och jämföra vilka kemiska komponenter som ingår kan man bedöma risken för bildandet av olika föreningar. En förenklad utvärdering, som bygger på olika nyckeltal, kan ge en första indikation om det finns risk för bildandet av korrosiva beläggningar. En annan metod är att genomföra jämviktsberäkningar vilket dock inte ingått i detta projekt.

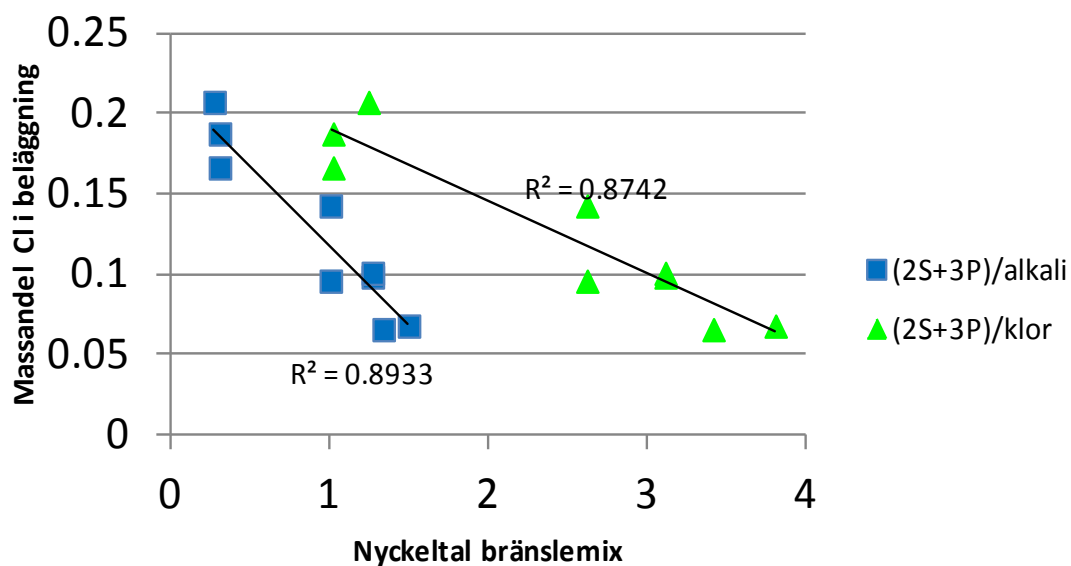
De beläggningar som bildas består naturligtvis av ämnen som finns i ingående ström av bränslen och additiv. De viktigaste ämnena för denna kemi är kalium, natrium, klor, svavel, fosfor, kalcium och aluminium. Det är i huvudsak dessa ämnens inbördes förhållande som avgör ifall det blir en klorrik, och med stor sannolikhet, korrosiv beläggning. Ett sätt att enkelt bilda sig en uppfattning om risken för klor i beläggningar är att betrakta de nyckeltal som återges i Tabell 3. I korthet baseras nyckeltalen på att klor och alkali (natrium och kalium) gärna bildar alkaliklorider som ger upphov till korrosiva beläggningar. Detta kan motverkas av svavel och fosfor som gör att alkali istället bildar sulfater och fosfater vilka är mindre korrosiva. Kalcium kan dock motverka denna effekt genom att reagera med svavlet och fosfor. Aluminium kan binda alkali i stabila aluminosilikater. Det bör alltså ur denna synpunkt vara fördelaktigt om nyckeltalen $(2S + 3P)/\text{alkali}$ och $(2S + 3P)/\text{Cl}$ är höga medan $\text{Ca}/(\text{S} + 1,5P)$ är låg. Det är också fördelaktigt om Al/alkali är hög.

Jämför man de olika fallen ser man att bränslesammansättningarna för de två fallen Avfall och SLF visar att det är underskott på svavel och fosfor, både relativt klor och alkali. Man kan alltså förvänta sig beläggningar som innehåller alkaliklorider. Detta syns också i beläggningsanalyserna där klorhalten i beläggningarna är högre för Avfall och SLF än för övriga driftsfall. För fallet Avfall är dessutom alkali- och klorhalten i flera beläggningsanalyser högre än i SLF-fallet. (Figur 23 - Figur 28).

Samma trend kan man också se vid analys av pannaska erhållen efter forcerad sotning efter respektive försök. Pannaskan innehåller större andel klor i Avfall än i de andra försöken, vilket är rimligt eftersom pannaskan härrör från beläggningar som lossnar vid slagsotning av tuber som sitter på den sträcka där rökgasen passerar sonderna; pannaskan består alltså till större delen av material som har suttit på tuber. Försöken visar alltså att man med kännedom om bränslets innehåll med avseende på vissa särskilt viktiga grundämnen kvalitativt kan förutse beläggningens art.

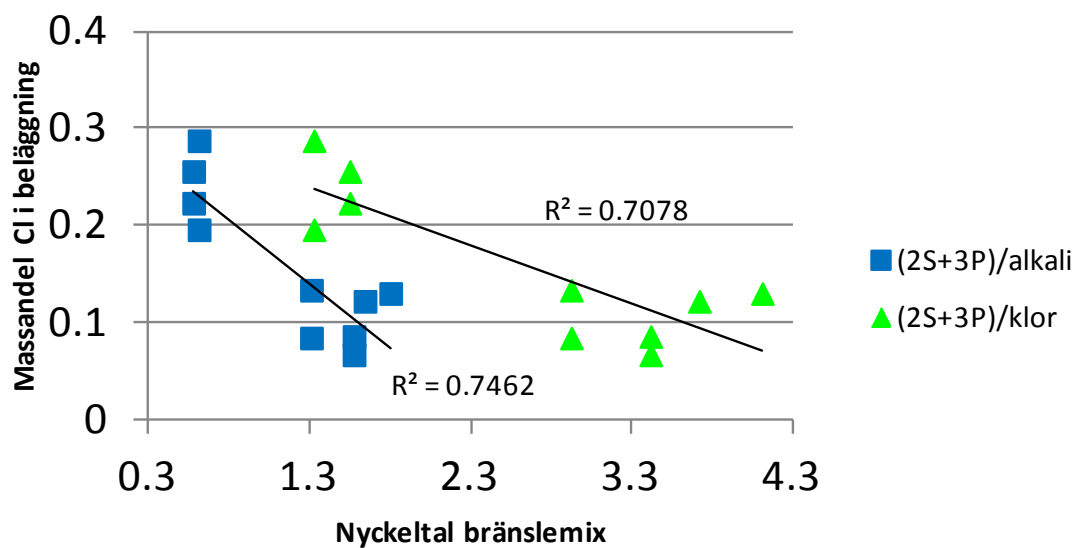
5.3 Korrelationer

Figur 52 - Figur 54 visar andelen klor i beläggningar vid olika positioner och ytttemperaturen 280 °C avsatta mot nyckeltalen $(2S+3P)/\text{alkali}$ och $(2S+3P)/\text{Cl}$. En rät linje har anpassats till försöksdata eftersom det är den enklaste formen av trend. Det betyder inte att det finns en modell som beskriver beläggningsbildningen i termer av lineära funktioner. För att kunna jämföra hur väl mätserierna uppvisar trend finns R^2 -värdet med i figurerna, vilket dock inte utesluter att dessa värden hade varit annorlunda om andra funktioner använts vid anpassningen. Även om spridningen är stor är trenden att en ökning av halten svavel och fosfor i ingående ström minskar alkali- och klorinnehållet i beläggningarna. Detta bör rimligen leda till en mindre korrosiv beläggning vilket är syftet med additiven i denna studie.



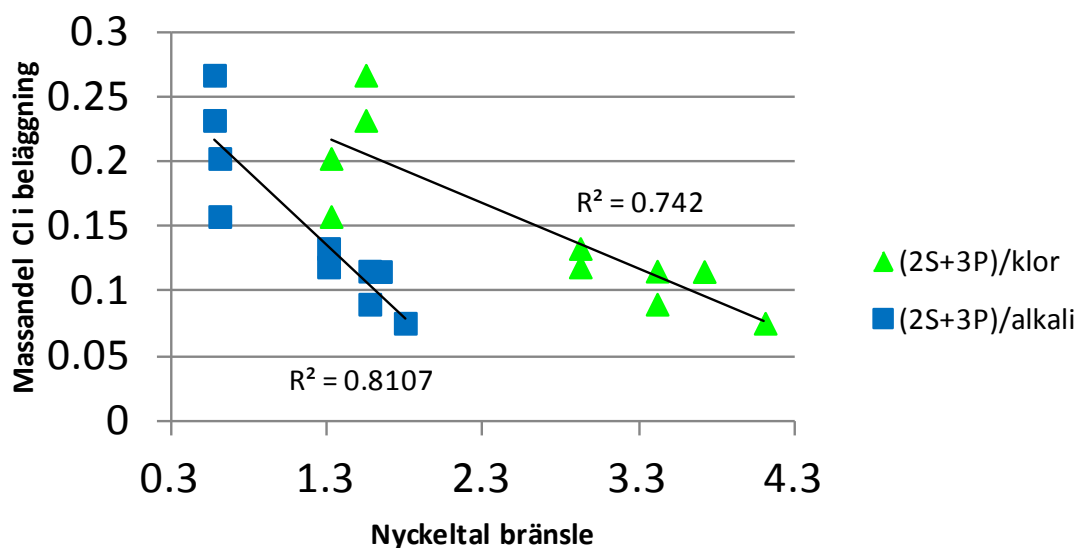
Figur 52 Andel klor i beläggningar i 770 °C rökgastemperatur och 280 °C yttemperatur avsatta mot nyckeltalen (2S+3P)/alkali och (2S+3P)/Cl i bränslemixen

Figure 52 Mass fraction of chlorine in deposits at a flue gas temperature of 770 °C and a surface temperature of 280 °C vs key numbers of the fuel mix



Figur 53 Andel klor i beläggningar i 630 °C rökgastemperatur och 280 °C yttemperatur avsatta mot nyckeltalen (2S+3P)/alkali och (2S+3P)/Cl i bränslemixen

Figure 53 Mass fraction of chlorine in deposits at a flue gas temperature of 630 °C and a surface temperature of 280 °C vs key numbers of the fuel mix



Figur 54 Andel klor i beläggningar i 380 °C rökgastemperatur och 280 °C yttemperatur avsatta mot nyckeltalen (2S+3P)/alkali och (2S+3P)/Cl i bränslemixen

Figure 54 Mass fraction of chlorine in deposits at a flue gas temperature of 380 °C and a surface temperature of 280 °C vs key numbers of the fuel mix

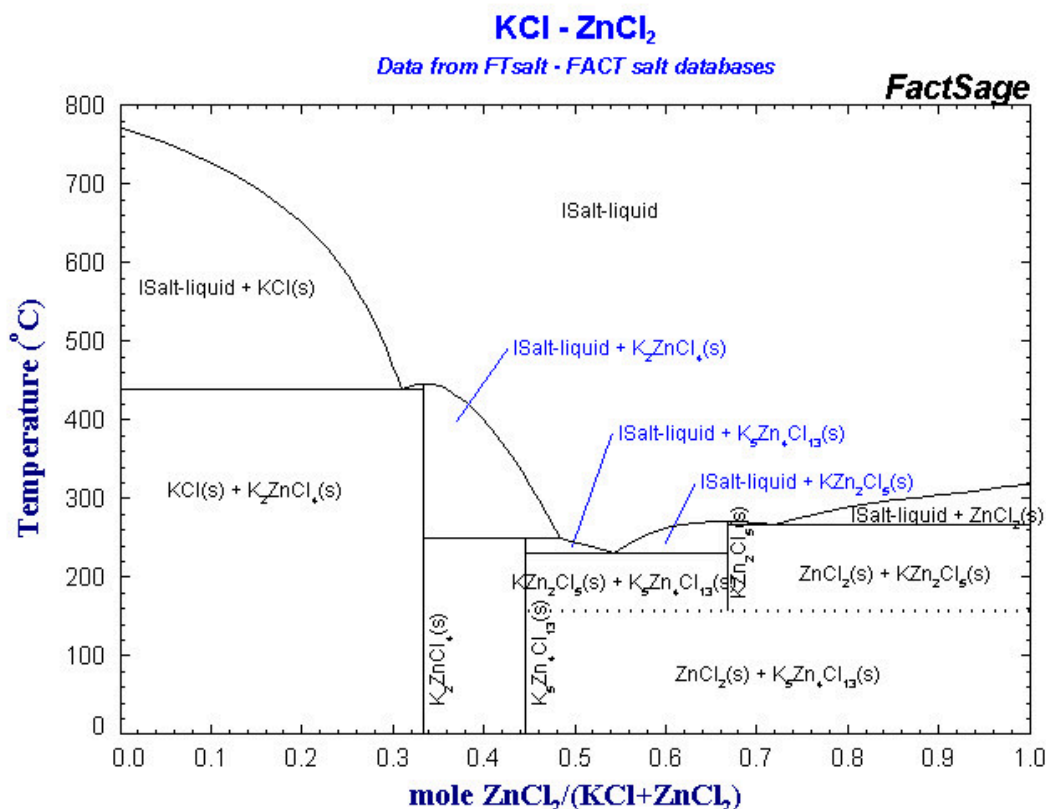
5.4 Diskussion korrosion

Det initiala korrosionsangreppet på det låglegerade stålet T22 och det rostfria stålet 304L har undersökts för försöken Avfall, SLF, SlamM samt Svavel. En summering av resultaten av dessa exponeringar kan ses i Tabell 6, där korrosionsprodukternas tjocklek, närvaron av klor i korrosionsprodukterna samt tätheten (d.v.s. mängden porositet) hos korrosionsskiktet presenteras. Oavsett material eller materialtemperatur ökar korrosionen då SLF sameldas med avfall. Studien visar även att bränsleadditiven (rötslam samt svavelgranuler) har önskvärd effekt och för både T22 och 304L mildras korrosionsangreppet kraftigt jämfört med motsvarande exponering utan additiv.

Generellt var beläggningarna i försöken Avfall och SLF rika på klor, höga halter återfinns också i flera fall vid gränsytan mellan stål och oxid. Närvaron av metallklorider i metall/oxid gränsytan förväntas försämra vidhäftningen av oxiden till stålytan, något som ofta detekterats för proverna som exponerats i Avfall eller SLF-fallet, se Tabell 6. Oavsett orsak till flagningen innebär detta att stålet förlorar sitt skydd i form av oxidlagret och den korrosiva omgivningen kan obehindrat komma i kontakt med metallen, vilket resulterar i ökad korrosionshastighet.

För T22-provet som exponerats i SLF-fallet vid 280 °C materialtemperatur och 770 °C (simulerar en eldstadsvägg) detekterades höga halter av klor, kalium och zink i korrosionsfronten, se Figur 34. Närvaron av K_2ZnCl_4 detekterades med hjälp av XRD, se Bilaga I.

Denna kristallina fas smälter fullständigt vid ca 450°C, se Figur 55. Om innehållet av ZnCl_2 ökar kommer smältpunkten att minska och den eutektiska (=lägsta) smältpunkten för KCl - ZnCl_2 systemet är endast ca 230 °C. Närvaron av en smälta tenderar att förvärra korrosionsangreppet, dels då diffusionshastigheten kraftigt ökar (jämfört diffusionen genom fasta ämnen), dels genom att oxiden kan lösas upp av smältan. T22 provet som exponerades i SLF-försöket vid 280 °C uppvisade inte något tätt sammanhängande oxidlager, d.v.s. tecken på att oxidlagret lösts upp. Detta antyder att en smälta har varit närvarande. Detta korrosionsförlopp (smälta i form av en KCl - ZnCl_2 blandning) förväntas inte ske vid högre materialtemperaturer då ZnCl_2 förgasas vid högre temperaturer, och därigenom höjer halten KCl i smältan, se Figur 55. Om all ZnCl_2 gasat är smälttemperaturen 770 °C (d.v.s. 100 % KCl).



Figur 55. Termodynamiskt fasdiagram över systemet KCl - ZnCl_2

Figure 55. Thermodynamical phase diagram over the KCl - ZnCl_2 system

Tillsatsen av bränsleadditiv (rötslam samt svavelgranuler) mildrade korrosionsangreppet kraftigt för både materialen, T22 och 304L. I försöket SlamM bildas vid alla testade materialtemperaturer med T22 en betydligt tunnare och tätare oxid med bra vidhäftning jämfört med motsvarande exponering i SLF-fallet. Även för 304L provet minskades bildandet av korrosionsprodukter kraftigt vid 500 °C då slam tillsattes. Korrosionsskiktets tjocklek sjönk från ca 300 μm i SLF-fallet till ca 100 μm i försöket SlamM. Dock var vidhäftningen av oxidlagret, i likhet med SLF-fallet, dåligt för 304L exponerat i SlamM. Denna flagning beror dock troligtvis inte på bildandet av metallklorider eftersom väldigt låga halter klor detekterades i korrosionsfronten. Flagningen kan istället uppstå vid

antingen provprepareringen eller vid uttaget av korrosionssonden från pannan då provringarna utsätts för snabb nedkylning.

Tillsatsen av svavelgranuler sänker, i likhet med slam, korrosionshastigheten av både T22 och 304L. Dock är vidhäftningen hos oxidlagret som bildas på dessa stål genomgående sämre än i motsvarande exponeringar i försöket SlamM. Vidare uppvisar oxidlagret i försöket Svavel en högre porositet. Båda dessa aspekter visar att korrosionsangreppet har varit något kraftigare i försöket Svavel jämfört med försöket SlamM och med fortsatt exponering förväntas det sämre korrosionsskyddet hos proverna exponerade i Svavel-fallet leda till än större skillnad.

Generellt ger tillsatserna av slam och svavel upphov till mindre mängd klor i beläggningen, vilket ses både i beläggningsanalyser och SEM/EDX analyser. Detta visas också av XRD-analyserna där antalet kloridföreningar som detekteras minskar i antal och för de kloridföreningar som detekteras så sjunker diffraktionstopparnas intensitet (vilket indikerar att mängden minskar i förhållande till andra kristallina faser). Då närvaron av kloridinnehållande salt, exempelvis NaCl och KCl, attackerar stålen genom att (för rostfria stål) förstöra den skyddande kromrika oxiden som normalt bildas samt bilda metallklorider i metall/oxid gränsytan (som försämrar vidhäftningen) minskar korrosionsangreppet då additiv används genom att omvandla dessa kloridsalt till mindre korrosiva sulfatsalt [15].

Tabell 6. Sammanställning av de olika försöken m.a.p. oxidtjocklek, om klor förekommer i höga koncentrationer, om oxiden är dåligt skyddande och porös och om oxiden har tappat vidhäftningen till stålytan och flagat

Table 6. Overview of the different exposure cases regarding oxide thickness, if chlorine is present in large quantities, if the oxide is porous and poorly protective and if the oxide has suffered from spallation

Försök ¹	Tjocklek (µm)	Klor	Porös	Flagning	Gradering av korrosivitet
T22 Avfall 280°C	100-125	X	X	X	SLF>>Svavel>SlamM>Avfall
T22 SLF 280°C	250-375	X			
T22 SlamM 280°C	125-200	X			
T22 Svavel 280°C	125-200		X	X	
T22 Avfall 420°C	150-200	X		X	SLF>Svavel>Avfall>SlamM
T22 SLF 420°C	250-420	X	X	X	
T22 SlamM 420°C	130-200				
T22 Svavel 420°C	240-250			X	
304L Avfall 500°C	125-130	X		X	SLF >Avfall>>Svavel >SlamM
304L SLF 500°C	300-325	X		X	
304L SlamM 500°C	60-125			X	
304L Svavel 500°C	60-125		X		
T22 SLF 500°C	300-400	X	X		SLF >SlamM
T22 SlamM 500°C	240-250				

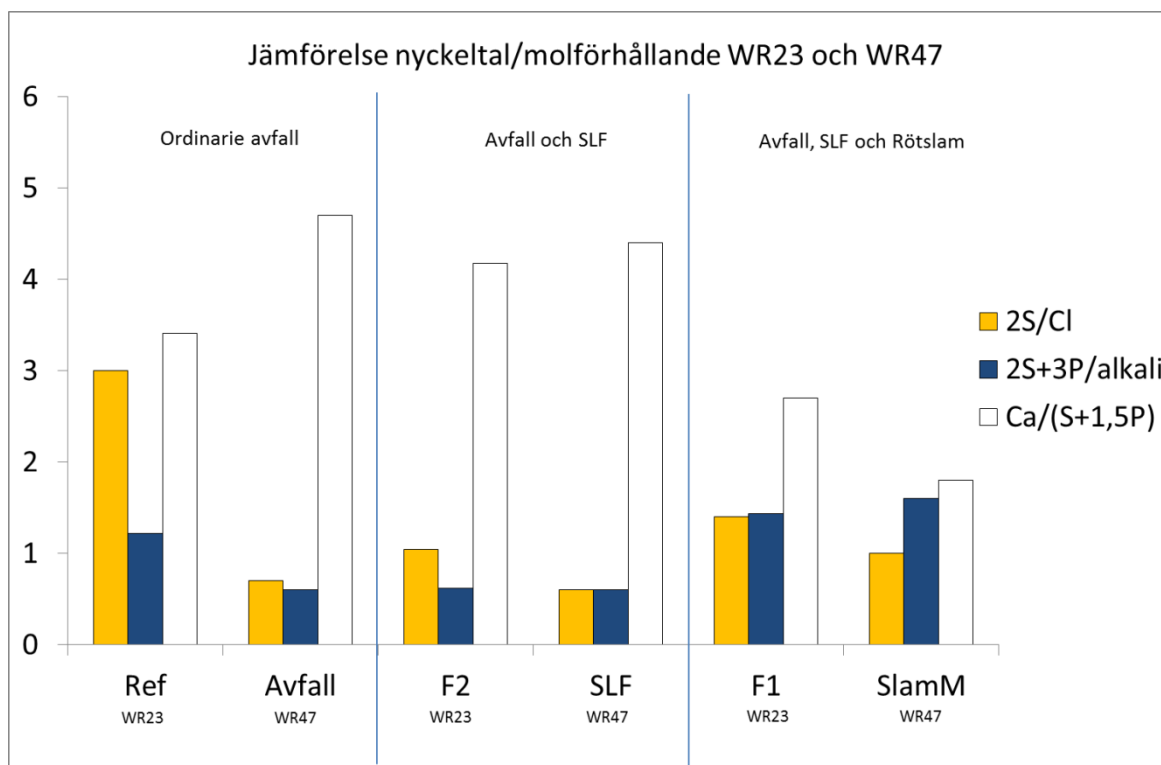
¹ T22 vid 280°C materialtemperatur är exponerad vid ca 770 °C rökgastemperatur. Övriga vid ca 630 °C.

5.5 Jämförelse med tidigare projekt

I WR23 (Waste Refinery-projekt nr 23) gjordes försök med avfall, SLF och avloppsslam i en bubblande fluidbäddpanna.[7] Tre olika bränslekombinationer eldades:

- Ref - ordinarie avfall
- F2 - avfall+23%_{energi} SLF
- F1 - avfall+21%_{energi} SLF+4%_{energi} slam

Dessa driftfall skall närmast jämföras med Avfall, SLF och SlamM i föreliggande projekt (se driftfallen i Bilaga C). Jämförs nyckeltalen beräknade från bränsleanalyserna så ser man att nyckeltalet 2S/Cl och (2S+3P)/alkali är högre medan Cl/(Na+K) är lägre i WR23. Framförallt gäller detta försöken utan inblandning av SLF eller rötslam. Av detta skulle man förvänta sig större problem med beläggningar och korrosion i WR47, föreliggande projekt. Jämförs försöken med inblandning av rötslam ser man att i bägge fallen finns det tillräckligt med svavel och fosfor för att teoretiskt kunna reagera med allt alkali: 2S+3P/alkali>1. Det är dock högre klorhalter i WR47 och förhållandet 2S/Cl är lägre än i WR23. Detta indikerar att det kan vara svårare att minska kloridhalterna i beläggningarna i WR47 än i WR23.



Figur 56. Jämförelse av nyckeltal för bränsleblandningarna som eldades i WR23 och WR47

Figure 56. Comparison of some key numbers for the fuel mixtures used in WR23 and WR47

Även i WR23 var beläggningssonder exponerade i 24 h. De var placerade i vändschaktet vid en rökgastemperatur på 540-590 °C och med en yttemperatur på 420 °C. Denna skall jämföras med sonderna 630/420 i föreliggande projekt. Beläggningssonder var också placerade nedströms konvektionsdelen vid en rökgastemperatur på 300-350 °C och med en

yttemperatur på 280 °C. Denna skall jämföras med sonderna 380/280 °C i föreliggande projekt.

5.5.1 Beläggningstillväxt

Beläggningstillväxten var i WR23 i vändschakt och nedströms konvektionsdelen 3-10 g/m²h i alla försök. I WR47 och positionen en bit in i konvektionsdelen ”Avfall 630/420” är beläggningshastigheten ca 40 g/m²h d.v.s. högre än i WR23. Här skall dock påpekas att P1 på Gärstaverket inte har något tomdrag före rökgasstråket vilket sannolikt påverkar mängden beläggningar. I fallen SLF och SlamM är beläggningshastigheten 80-120-g/m²h vilket alltså är betydligt mer. I positionen 380/280 är skillnaden mot WR23 mindre men även här uppvisade WR23 nedströms konvektion överlag lägre beläggningshastighet än i WR47.

Eftersom man kan räkna med att stoftbelastningen är större i rökgasen i en fluidbäddpanna så är detta lite oväntat. Å andra sidan visar nyckeltalen att beläggningshastigheten kan bli större i föreliggande projekt. Jämfört med ordinarie bränsle ökade beläggningshastigheten vid tillsats av SLF till ungefär det dubbla i WR23 medan den ökar med minst 3 och upp till ca 10 gånger i föreliggande projekt. Slamtillsatsen har en minskande effekt i SlamM men den är inte lika stor som i WR23 där beläggningshastigheten var lika stor som den för ordinarie avfall. Beläggningsoökningen vid samförbränning med SLF verkar alltså bli större vid rosteldning än i fluidbädd medan den positiva effekten av slam blir mindre. Det är dock viktigt att komma ihåg att vändschakt saknas i den aktuella rostpannan.

5.5.2 Beläggningssammansättning

Andelen Cl i beläggningarna i WR23 var vid ordinarie bränsle 5 och 20 % i vändschakt respektive nedströms konvektion. I föreliggande projekt är andelarna 20-25 % i båda positionerna. I WR23 var det tydligt att SLF ökade andelen klor och alkali i beläggningen och att slammet minskade dessa andelar genom att klor ersattes av svavel. I positionen 630/420 minskar andelen klor även vid tillsats av SLF och ännu mer vid tillsats av slam. Effekten av slam tycks här vara densamma i båda projekten. I positionen 380/280 tycks effekten av SLF mest vara utspädning med främst Si och Ca men även Al och Fe; en effekt som inte observerades i WR23. Slammet har dock ungefär samma effekt som beskrivits ovan i det att andelen klor minskar, men inte till fullt så låga nivåer som i WR23.

6 Slutsatser

6.1 Uppföljning av projektets syfte och mål

Uppföljning av projektets syfte och mål, se kapitel 1.2, listas nedan:

- *bättre förståelse för hur olika bränslen kan blandas för att minimera driftstörningar med avseende på beläggningar och korrosion.*
Problem relaterade till besvärliga bränslen kan även i rosterpannor minskas genom samförbränning med rötslam eller tillförsel av svavel.
- *besked om liknande resultat erhålls på roster som i fluidbädd vid samförbränning av normalt avfall och SLF med och utan rötslam med avseende på beläggningar och korrosion.*
Mängden beläggningar, halten klor i beläggningar och korrosionen på exponerade metallringar minskade vid samförbränning med rötslam vilket är i överensstämmelse med liknande resultat från fluidbäddpannor.
- *erfarenheter från om en ökning av svavelhalten i bränsleblandningen t.ex. genom samförbränning med en svavelrik avfallsström är ett bra sätt att minska risken för korrosiva beläggningar.*
Svaveltillsats kan vara ett bra alternativ för att minska mängden klor i beläggning och korrosionen. Rötslam verkade dock vara mer effektivt.
- *vilken effekt samförbränning av rötslam med normalt avfall har med avseende på beläggningar och korrosion.*
Detta fall genomfördes inte efter samråd med referensgruppen.
- *vilka eventuella praktiska problem som finns med slam- respektive SLF-inblandning i normalt avfall.*
Den höga fukthalten på rötslammet respektive det höga värmevärdet på SLF kan innebära problem. Det är dock möjligt att delvis motverka dessa problem genom god blandning av de olika bränsleströmmarna.

6.2 Slutsatser och diskussion

Inverkan av inblandning av 25 energi% SLF i avfall:

Under försöken i detta projekt blandades det in 25 energi% SLF i det ordinarie avfall. Denna bränsleblandning utgjorde sedan basbränslet till vilket det tillsattes rötslam respektive svavelgranuler. Slutsatser:

- Vid inblandning SLF i ordinarie avfall så ökar värmevärdet, askhalten och halten aluminium, kisel, järn, koppar, bly och zink i bränslet. Klorhalten ökar något.
- Samförbränning av den höga andelen SLF (25 energi-%) tillsammans med hushålls- och industriavfall i rostpannan gick förbränningstekniskt mycket bra. Temperaturen i eldstaden ökade och fick matchas med ökad rökgasrecirkulation. (Det är viktigt att blanda bränslen väl och ha god kontroll på bl.a temperaturen i eldstaden så att den inte ökar för mycket då man blandar in ett så energirikt bränsle som SLF).
- Mängden beläggningar på värmeförande ytor i bakre drag ökade. Beläggningshastigheten i fallet SLF var 3-5 ggr högre jämfört med fallet Avfall.

- Beläggningarnas sammansättning påverkas vid inblandning av SLF i avfallet. Främst är det halterna av kisel, järn, bly, koppar och zink som ökar jämfört med ordinarie bränsle.
- Jämför man korrosionsangreppen på de exponerade provringarna i försöken Avfall och SLF så ser de likartade ut d.v.s. det är samma korrosionsmekanismer men angreppen blir kraftigare i SLF-fallet.
- Oavsett material eller materialtemperatur ökar den initiala korrosionen då SLF sameldas med Avfall.
- Den ökade halten av järn, bly, koppar och zink i SLF jämfört med ordinarie avfall återspeglades också i askornas sammansättning där framförallt dessa halter ökade.

Inblandning av rötslam och svavel till bränsleblandningen av avfall och SLF

Inblandning av 17-26 vikt-% eller 2,7-4,7 energi-% rötslam gjordes till blandningen av avfall och SLF. Detta innebar att fukthalten ökade, förbränningen skedde senare på rosten och eldstadstemperaturen sjönk något. I fallet med den högsta rötslamsinblandningen kunde inte driften upprätthållas utan frekvent tillsats av stödolja d.v.s. rötslamsinblandningen blev för hög. Pannan klarade dock en inblandning av 23 vikts-% eller 4 energi-% rötslam till avfall/SLF-blandningen utan att driften påverkades negativt. I ett fall tillsattes istället för rötslam svavelgranuler motsvarande 0,5 vikts%. Slutsatser:

- Samförbränning med rötslam minskar mängden beläggningar och klorinnehållet i beläggningar samtidigt som innehållet av svavel ökar.
- Vid rötslamsinblandning är svavel och fosfor i överskott jämfört med alkali och klor i bränslet vilket indikerar minskad risk för korrosion.
- Den initiala korrosionen minskade på de exponerade provringarna vid inblandning av rötslam. Exempelvis minskade det korrosionsproduktlager som bildats på det låglegerade stålet T22, vid en materialtemperatur på 420 °C, från 250-420 µm i fallet SLF ner till 130-200 µm vid rötslamsinblandning, i fallet SlamM.
- Även tillsats av elementärt svavel minskar klorinnehållet i beläggningar och den initiala korrosionen på provringarna. Dock verkar rötslam ha en något bättre effekt när det gäller att motverka korrosionen.
- Studien visar att bränsleadditiven (Rötslam samt Svavelgranuler) har önskvärd effekt och för både materialen T22 och 304L mildras korrosionsangreppet väsentligt jämfört med motsvarande exponering utan additiv.
- Den minskade korrosionen förklaras primärt av att mängden korrosiva alkaliklorider samt, vid materialtemperatur 280 °C, även ZnCl₂ minskade till följd av att dessa sulfaterades. Detta innebär att de oxidlager som bildats bättre fungerar som ett fortsatt korrosionsskydd samt att dess vidhäftning förbättras.

Jämförelse mellan olika positioner i rökgasstråket

Under projektet exponerades provringar i tre olika positioner i rökgasstråket vilket innebar olika rökgastemperaturer och olika stoftbelastning i de olika positionerna. Slutsatser:

- Mängden beläggningar (beläggningstillväxten) minskar ju längre bak i rökgasstråket man kommer. Jämfört med positionen närmast eldstaden var beläggningshastigheten i positionen längst bak endast 10 %.

- Innehållet i beläggningarna skiljer sig mellan de olika positionerna i rökgasstråket. Speciellt tydligt är det för fallet Avfall där beläggningen i positionen längst bak i huvudsak bestod av alkaliklorid/sulfat. I positionen närmast eldstaden återfanns även övriga askkomponenter som t.ex. kisel, aluminium, järn och kalcium.

Jämförelse av olika materialtemperaturer

De initiala korrosionsangreppen utvärderades på provringar exponerade i de två första positionerna närmast eldstaden. För positionen närmast eldstaden analyserades provringar med materialtemperaturen 280 °C. I nästa position analyserades provringar med 420 respektive 500 °C materialtemperatur. Slutsatser:

- Kvalitativt skiljer sig inte korrosionsangreppen åt mellan temperaturerna 420 °C och 500 °C d.v.s. det är samma typ av korrosion, i huvudsak orsakad av alkali och klor.
- Kvalitativt skiljer sig korrosionsangreppen från de högre (420 °C och 500 °C) och den lägre (280 °C) materialtemperaturen. På den lägre temperaturen återfanns indikationerna på en KCl/ZnCl₂ smälta i fallen Avfall och SLF, vilket förväntas ha accelerat korrosionshastigheten. Det bör dock tilläggas att i jämförelsen mellan olika materialtemperaturer ändrades även provpositionen i pannan.
- Korrosionen vid 280 °C materialtemperatur förväntas öka med mängden zink i bränslet. Detta under förutsättning att en KCl/ZnCl₂ smälta riskerar att uppstå.
- KCl/ZnCl₂ detekterades endast på provringar i Avfall och SLF körfallet, vilket innebär att sammansättningen på bränsle/rökgas/beläggning i körfallen, då vi sameldat med slam eller svavel, inte gett upphov till denna blandning. Det betyder dock inte att rötslam och svavel helt motverkar uppkomsten av dessa, men resultaten indikerar att de minskar.

Jämförelse mellan fluidbädd och rosterförbränning:

- Jämfört med fluidbädd [7] ger eldning på rost högre, och ibland betydligt högre, beläggningstillväxt. En del av denna effekt kan dock bero på avsaknad av tomdrag i den testade rosterpannan.
- Klorhalten i beläggningen vid eldning på rost minskades inte lika effektivt med rötslamtillsats i försöken i detta projekt jämfört med försök i fluidbäddpanna. En orsak till detta kan, förutom skillnader i förbränningsteknik, vara skillnader i bränslesammansättning.

7 Rekommendationer och användning

Resultat från detta projekt och tidigare undersökningar[3][4][5][6][7] visar att man effektivt kan minska risken för korrosiva beläggningar (och agglomerering av bäddmaterial i en fluidbädd) vid inblandning av rötslam. Mängden rötslam som behövs beror självklart på bränsleblandningen men ca 10 % av torrt bränsle eller ca 20-25 % baserat på fuktigt bränsle verkar behövas. Det är viktigt med god omblandning när man skall blanda bränslen med olika sammansättning, fukthalt mm. Det gäller att ha god kontroll på driftparametrar så att inte temperaturen sticker iväg eller sjunker för mycket.

De potentiella problem som kan tänkas uppstå vid inblandning av rötslam är:

- Ej anpassad bränslehantering/beredning. Bränsleberedningen måste vara rationell om slameldningen skall kunna ske i större kvantiteter över längre tid. Kortare tid kan man blanda på hårdgjort underlag med hjullastare som i föreliggande projekt.
- Värmevärde – rötslam har i fuktigt tillstånd mycket lågt värmevärde – klarar pannan detta?
- Emissioner – Vid samförbränning av rötslam eller dosering av svavel ökar SO_2 -halten och HCl-halten i rökgasen. Rökgasreningen måste klara denna ökade belastning
- Mer flygaska - Rökgasreningen måste klara denna ökade belastning

Rekommendationer för anläggningar som vill testa att elda rötslam:

1. Analysera slammet så att dess fukthalt, askhalt, innehåll av t.ex. S, värmevärde samt huvud- och spårelement är kända.
2. Beräkna vad bränslemixen (rötslam + ordinarie bränsle) får för fukthalt, askhalt och värmevärde.
3. Blanda bränsle i lämpliga proportioner. Eftersom det är bra att ta det försiktigt så blanda i första försöket in mindre slam än vad anläggningen bör klara.
4. Följ väsentliga parametrar under eldningen: emissioner, temperaturer m.m.
5. Stega upp inblandningen i hanterbara steg och följ driftparametrarna.
6. Upprepa steg 5 till dess målet för slamkvoten är nådd eller att bedömningen görs att inblandningen inte bör ökas m.h.t. driftparametrarna.
7. Följ askmängderna.
8. Gör gärna några beläggningsanalyser med sonder före och efter inblandningen så att man kan se att det ger resultat.

Resultaten från projektet visade vidare att enbart en god omblandning av avfallet minskar driftvariationerna t.ex. svaveldioxid och väteklorid i rågasen. Ett första steg kan därmed vara att förbättra omblandningen av ordinarie bränsle.

7.1 Förslag till fortsatt arbete

- Långtidsförsök med rötslamsdosering i rostpanna med uppföljning av eldstadskorrosion, överhettarkorrosion och lågtemperaturkorrosion
- Fukthaltens inverkan på mängden korrosiva beläggningar; d.v.s. kan en del av rötslammets effekt förklaras med den ökade fukthalten och därmed lägre bäddtemperatur och/eller panntemperatur?
- Vidare studier om hur mycket eldstadskorrosion som härrör från alkali/zinkklorider?

8 Litteraturreferenser

- [1] www.avfallsverige.se/statistik/
- [2] www.recyclingnet.se/artiklar/nyheter/brittiska-och-italienska-sopor-branns-i-sverige/
- [3] Davidsson, K., Eskilsson, D., Gyllenhammar, M., Herstad Svärd, S., Kassman, H., Stenaari, B.M., Åmand, L-E.; "*Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem*", Värmeforsk Service AB, rapport 997, Stockholm december 2006.
- [4] Gyllenhammar, M., Herstad Svärd, S., Davidsson, K., Åmand, L-E, Steenari, B-M., Folkesson, N., Pettersson, J., Svensson, J-E, Boss, A., Johansson, L., Kassman, H.; "*Ramprogram - Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 2*", Värmeforsk Service AB, rapport 1037, Stockholm december 2007.
- [5] Herstad Svärd, S., Åmand, L-E., Bowalli, J., Öhlin, J., Steenari, B-M., Pettersson, J., Svensson, J-E., Karlsson, S., Larsson, E., Johansson, L-G., Davidsson, K., Bäfver, L., Almark, M.; "*Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 3*", Värmeforsk Service AB, rapport 1167, januari 2011.
- [6] Åmand, L-E., Leckner, B., Eskilsson, D., Tullin, C., (2006), "*Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of sewage sludge*", Fuel 85, 1313-1322.
- [7] Gyllenhammar, M., Davidsson, K., Jonsson, T., Pettersson, J., Victorén, A., Andersson, H., Widén, C.; "*Energiåtervinning av brännbar fraktion från fragmentering av metallhaltigt avfall – Steg 2*", Waste Refinery ISSN nr 1654-4706 WR-23, Borås Mars 2010.
- [8] Mark, F.E., Fisher, M.M., Smith, K.A.; "*Energy recovery from automotive shredder residue through co-combustion with municipal solid waste*", Association of plastics manufacturers in Europe, Brussels September 1998.
- [9] Grimm, A., Skoglund, N., Eriksson, G., Boström, D., Boman, C., Öhman, M.; "*Effekter av fosfortillsats vid förbränning av biomassa*", Värmeforsk Service AB, Rapport 1157, Stockholm november 2010.
- [10] Pettersson, J., Svensson, J-E., Skog, E., Johansson, L-G., Folkesson, N., Froitzheim, J., Karlsson, S., Larsson, E., Israelsson, N., Enestam, S., Tuiremo, J., Jonasson, A., Heikne, B., Andersson, B.-Å., Arnesson, B.; "*Utvärdering av olika additivs möjligheter att bemästra korrosion och påslag på ångöverhettare i en avfallseldad CFB-panna*", KME 411.
- [11] Linder, K.; "*Sameldning av rötslam och energirika avfallsbränslen eller skogsbränslen*", Värmeforsk Service AB, Rapport 741, Stockholm April 2001.
- [12] Andersson, S., Blomqvist, E., Bäfver, L., Claesson, F., Davidsson, K., Froitzheim, J., Karlsson, M., Pettersson, J., Steenari, B-M.; "*Minskad pannkorrosion med snavelrecirkulation*", Waste Refinery ISSN nr 1654-4706 WR-07, Borås 2010.
- [13] Blomqvist, E; Jones F., "*Bestämning av andel fossilt kol i avfall som förbränns i Sverige*", *Avfall Sverige Rapport U2012:02 ISSN1103-4092 Malmö 2012.*
- [14] Strömberg B., Herstad Svärd, S. "*Bränslehandboken 2012*", Värmeforsk Service AB, Rapport 1234, Stockholm April 2012.
- [15] Pettersson J.; Folkesson N.; Johansson L.G; et al. "*The Effects of KCl, K₂SO₄ and K₂CO₃ on the High Temperature Corrosion of a 304-Type Austenitic Stainless Steel*"
OXIDATION OF METALS 76 1-2 93-109 2011

A Analysmetoder för kemisk sammansättning

SLF och slam

Total fukt: SS-EN 14774-2

Aska: SS-EN 14775

Svavel: SS-EN 15289 (svavelanalysator)

Klor: SS-EN 15289 A (jonkromatografi)

Fluor: jonkromatografi

Brom: ICP-OES

Kol, väte, kväve: SS-EN 15104

Syre: Beräknat som differens

Värmevärde: SS-EN 14918 (likvärdig med ISO 1928)

Huvudelement

- Al, Si, Fe, Mn, Ti, Ca, Mg, Ba, Na, K, P mod. ASTM D 3682

Spårelement

- As, Pb, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, V, Mo, Sb, Tl, Sn: mod. ASTM D 3683

Se: ICP-OES

Kvicksilver: EPA 7473

Kvantifiering av bortplockad metallandel (SLF prover): röntgenfluorescens

Aska

Svavel: SS 18 71 86

Klor: Lakning kvantifiering med jonkromatograf*

Huvudelement

- Al, Si, Fe, Mn, Ti, Ca, Mg, Ba, Na, K, P: mod. ASTM D 3682

Spårelement

- As, Pb, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, V, Mo: mod. ASTM D 3683

*Ej ackrediterad metod.

Beläggningar

Ringarna lakades med vatten vid 80 °C i 24 h.

Utlakad mängd klord bestämdes med jonkromatografi.

Lakvätskan indunstades till torrhet.

Fast återstod lakades med en blandning av salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra vid 80 °C i 4 h.

Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sn, Ti och Zn bestämdes med Induktivt kopplat plasma - optisk emissionsspektrometri (ICP-OES).

B Bränsleanalyser

Tabell 7. Bränsleanalyser för de olika ingående bränslena

Table 7. Fuel analysis of the different fuels used in the trials

Bränsle	Enhet	Hushållsavfall Tekniska Verken [13] mv av 6 prover	SLF mv av 4 prover	Rötslam mv av 3 prover
Fukthalt	Vikt-% fuktigt	40,00*	11,30	72,80
Askhalt	Vikts-% torrt	19,20	44,93	41,87
C	mg/kg ts	46,40	35,28	30,50
H		6,20	4,45	4,23
S		0,20	0,30	1,23
N		1,28	0,93	3,70
Cl		0,68	1,17	0,04
F		e.a.	0,09	0,02
O		26,05	12,87	18,43
Hkal	MJ/kg torrt bränsle	20,5	17,4	13,3
Heff	MJ/kg fuktigt bränsle	10,5	14,3	1,6
Metaller				
Al	mg/kg ts	10 920	35 950	13 900
As		8	23	0
Ba		167	4 000	300
Ca		27 516	24 550	26 100
Cd		1	17	1
Co		5	31	10
Cr		42	1 178	32
Cu		220	26 975	300
Fe		5 083	130 000	106 000
K		4 333	5 175	4 450
Mg		2 666	5 750	3 100
Mn		420	1 325	300
Mo		2	97	7
Na		9 217	7 350	1 900
Ni		15	605	28
P		1 750	1 425	37 800
Pb		54	1 410	25
Sb		31	198	1
Si		39 900	59 700	38 000
Ti		1 550	3 675	1 400
V		8	51	35
Zn		452	12 625	700

*Fukthalten har sänkts något från det ursprungliga medelvärde på 43,1%. Orsaken var att den från bränslesammansättningen beräknade fukthalten i rökgasen bättre stämde överens med den uppmätta fukthalten.

C Utökad försöksmatris

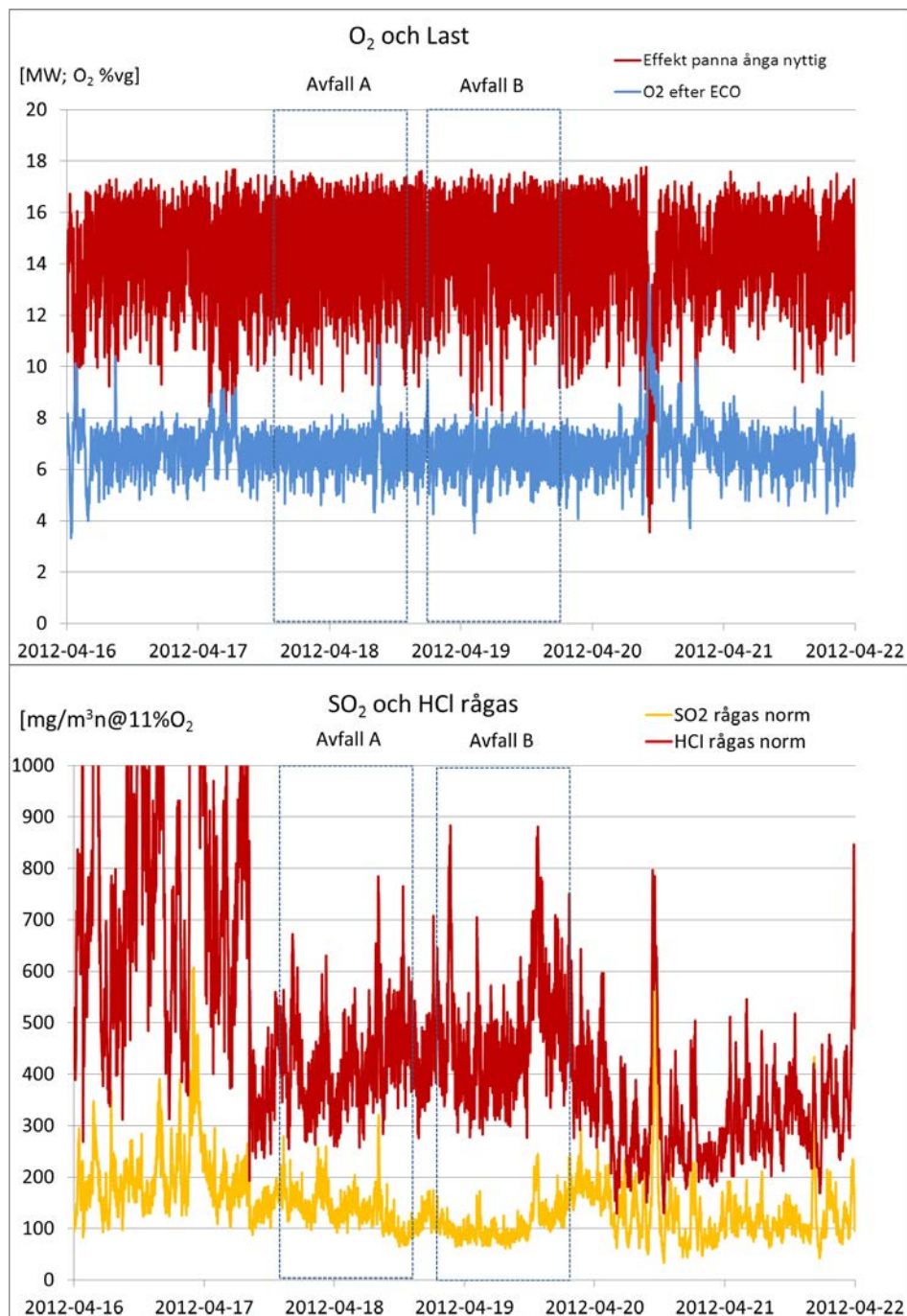
Tabell 8. Försöksmatris

Table 8. Trial matrix

Provbeteckningar	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	SlamH	Svavel
Vikt% fuktigt						
Örebroavfall	100	80,0	66,7	61,5	59,3	79,6
SLF		20,0	16,7	15,4	14,8	19,9
Rötslam			16,7	23,1	25,9	0,0
Svavel						0,5
Vikt% torrt						
Örebroavfall	100	73,0	67,4	64,9	63,8	72,5
SLF		27,0	24,9	24,0	23,5	26,8
Rötslam			7,7	11,1	12,6	
Svavel						0,8
Energi%						
Örebroavfall	100	74,6	72,6	71,6	71,2	74,0
SLF		25,4	24,7	24,4	24,1	25,1
Rötslam			2,7	4,0	4,7	0,0
Svavel						0,8

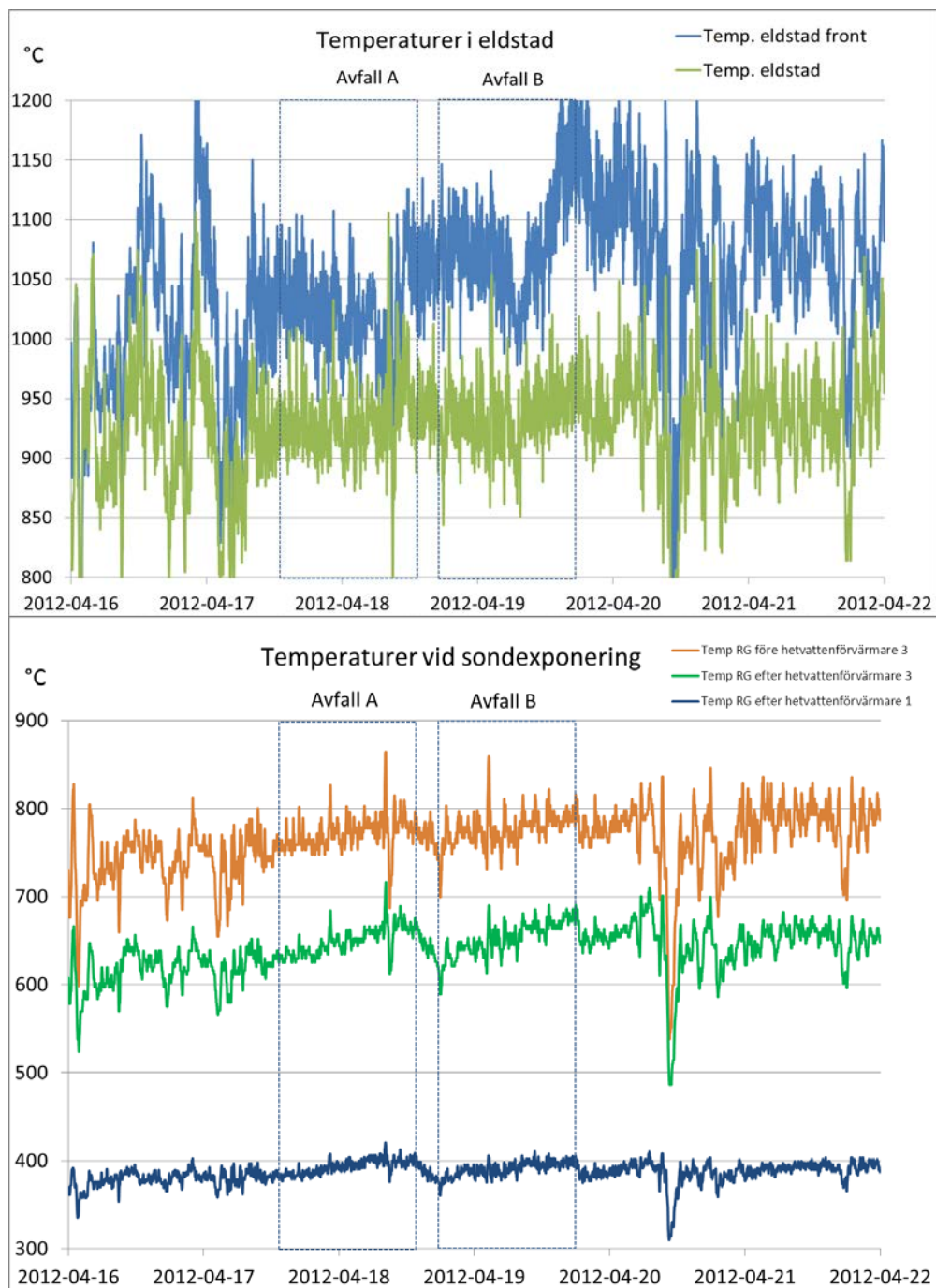
D Driftdata trendkurvor

D.1 Försök "Avfall" vecka 16



Figur 57. Trendkurvor loggade data - överst O₂ och last nederst SO₂ och HCl rågas före rökgasrening

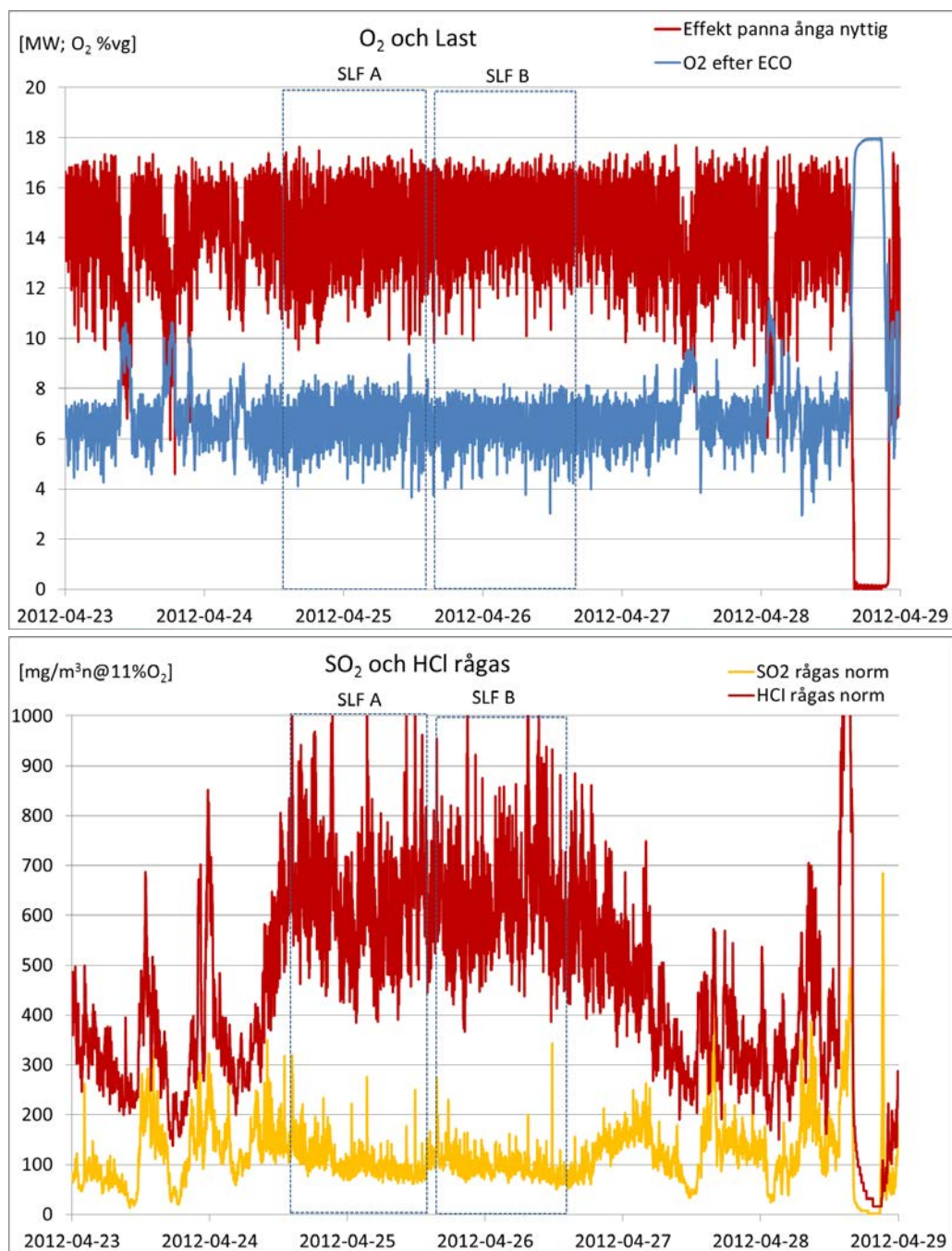
Figure 57. Logged data - at the top O₂ and load and at the bottom SO₂ and HC before flue gas cleaning



Figur 58. Trendkurvor loggade data - överst temperaturer i eldstad nederst temperaturer i rökgas där sonda exponerades

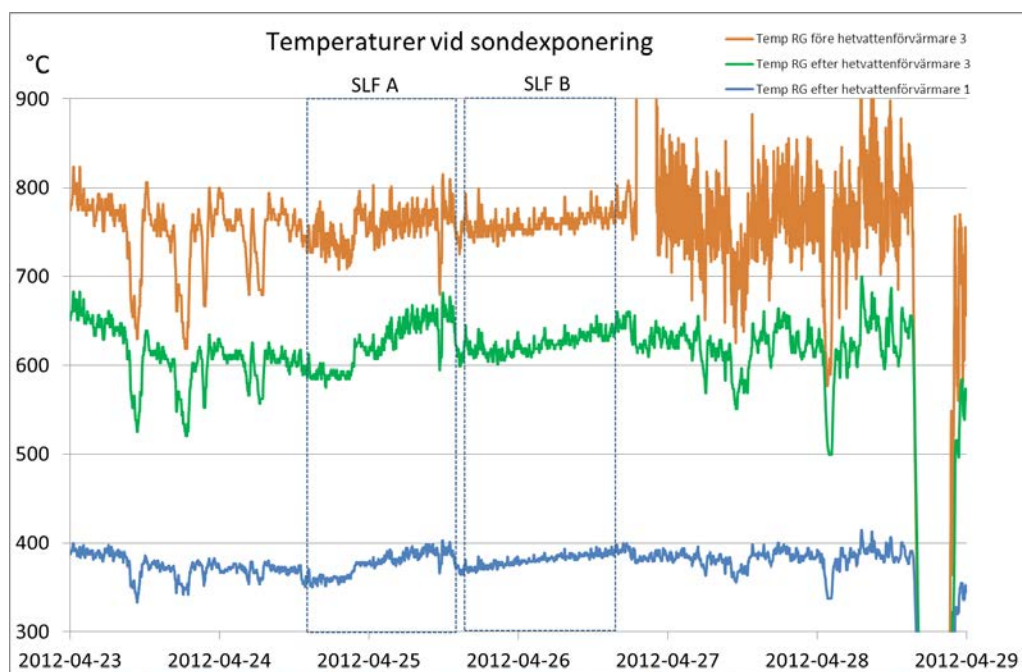
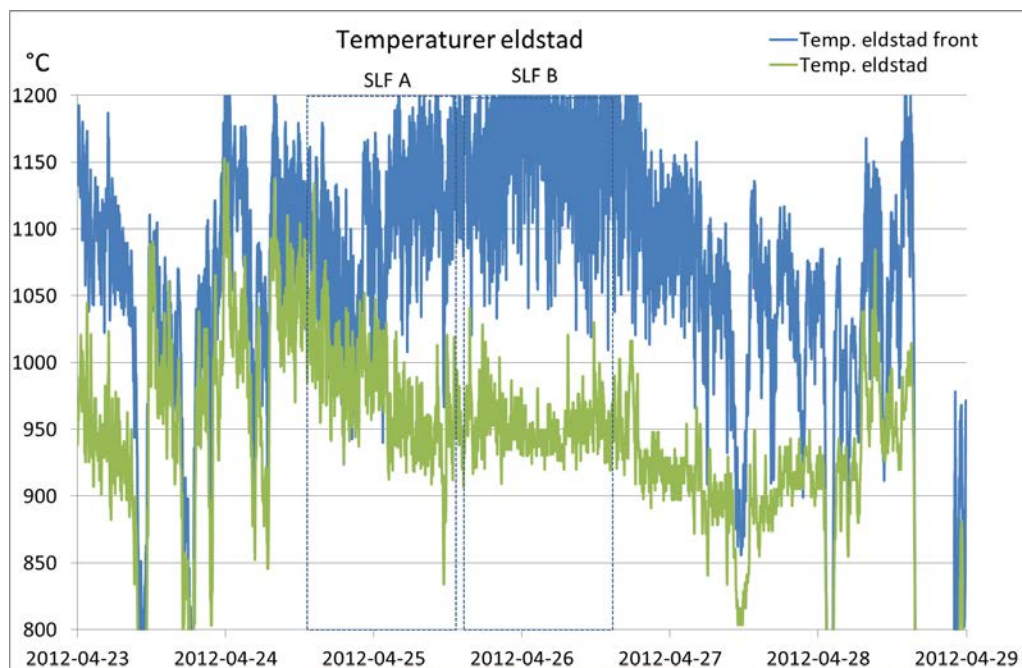
Figure 58. Logged data - at the top temperatures in the combustion zone bottom flue gas temperatures at the probe positions

D.2 Försök "SLF" vecka 17



Figur 59. Trendkurvor loggade data - överst O₂ och last nederst SO₂ och HCl rågas före rökgasrening

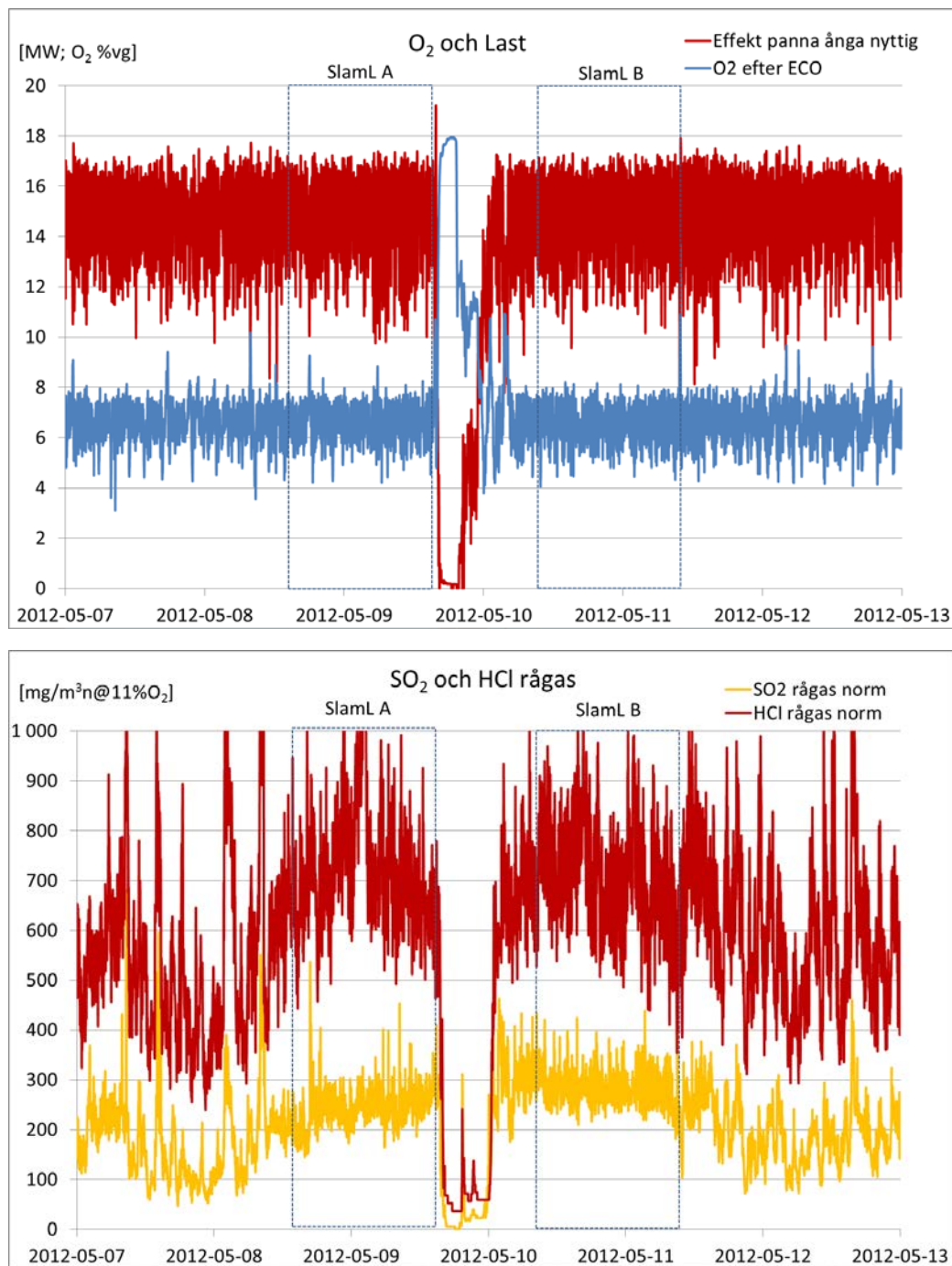
Figure 59. Logged data - at the top O₂ and load and at the bottom SO₂ and HC before flue gas cleaning



Figur 60. Trendkurvor loggade data - överst temperaturer i eldstad nederst temperaturer i rökgas där sonda exponerades

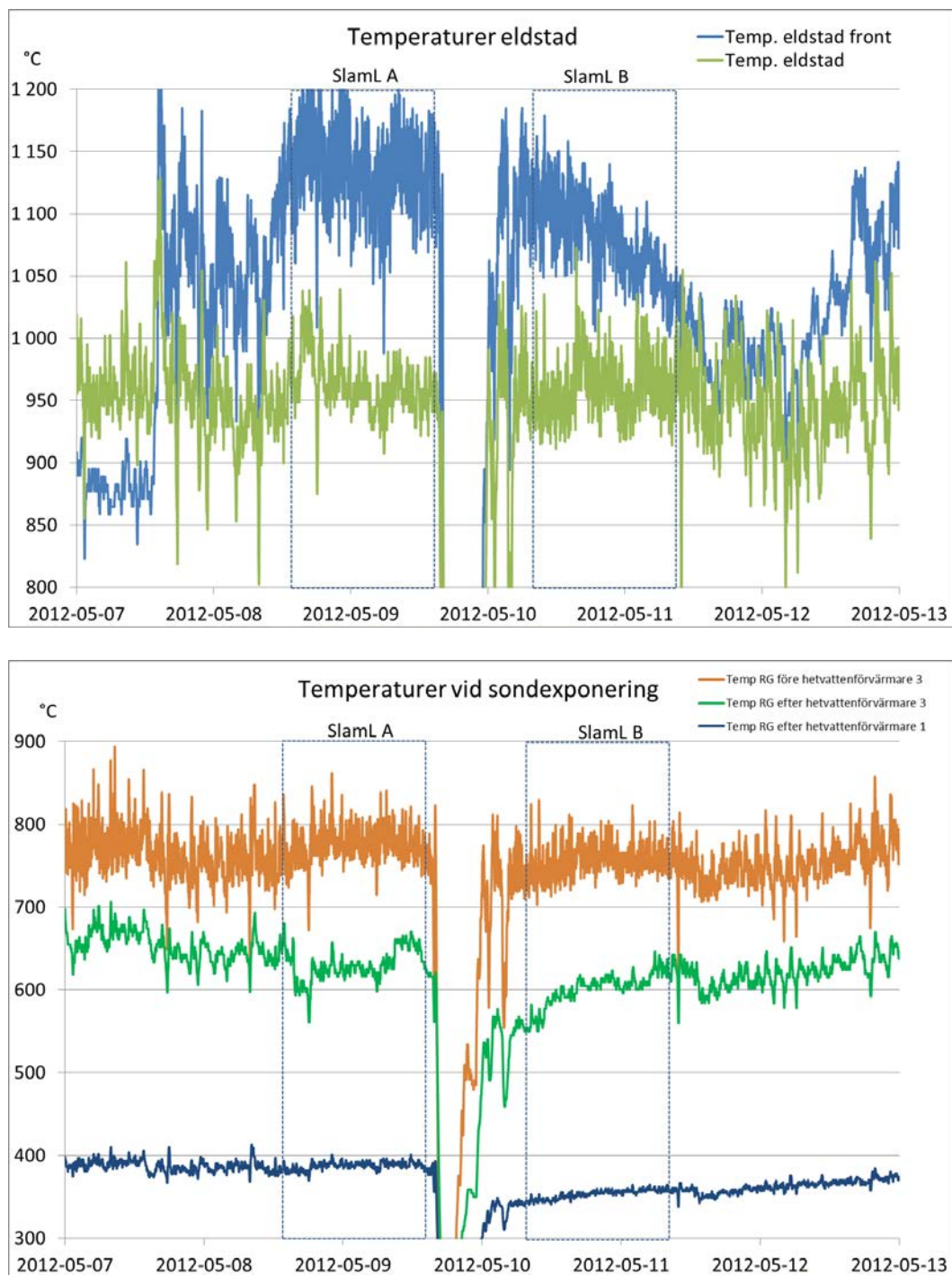
Figure 60. Logged data - at the top temperatures in the combustion zone bottom flue gas temperatures at the probe positions

D.3 Försök ”SlamL” vecka 19



Figur 61. Trendkurvor loggade data - överst O₂ och last nederst SO₂ och HCl rågas före rökgasrening

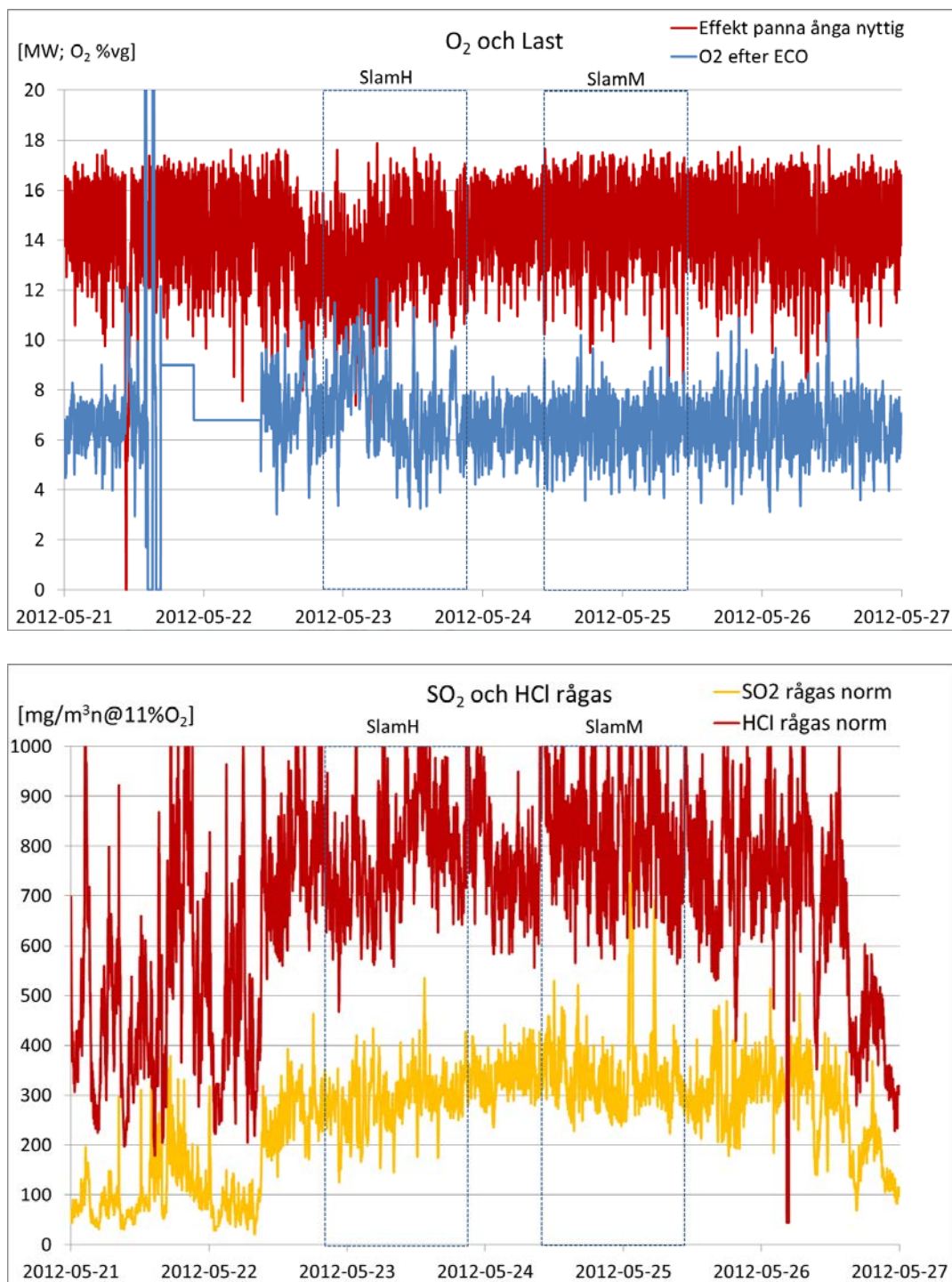
Figure 61. Logged data - at the top O₂ and load and at the bottom SO₂ and HC before flue gas cleaning



Figur 62. Trendkurvor loggade data - överst temperaturer i eldstad nederst temperaturer i rökgas där sönerna exponerades

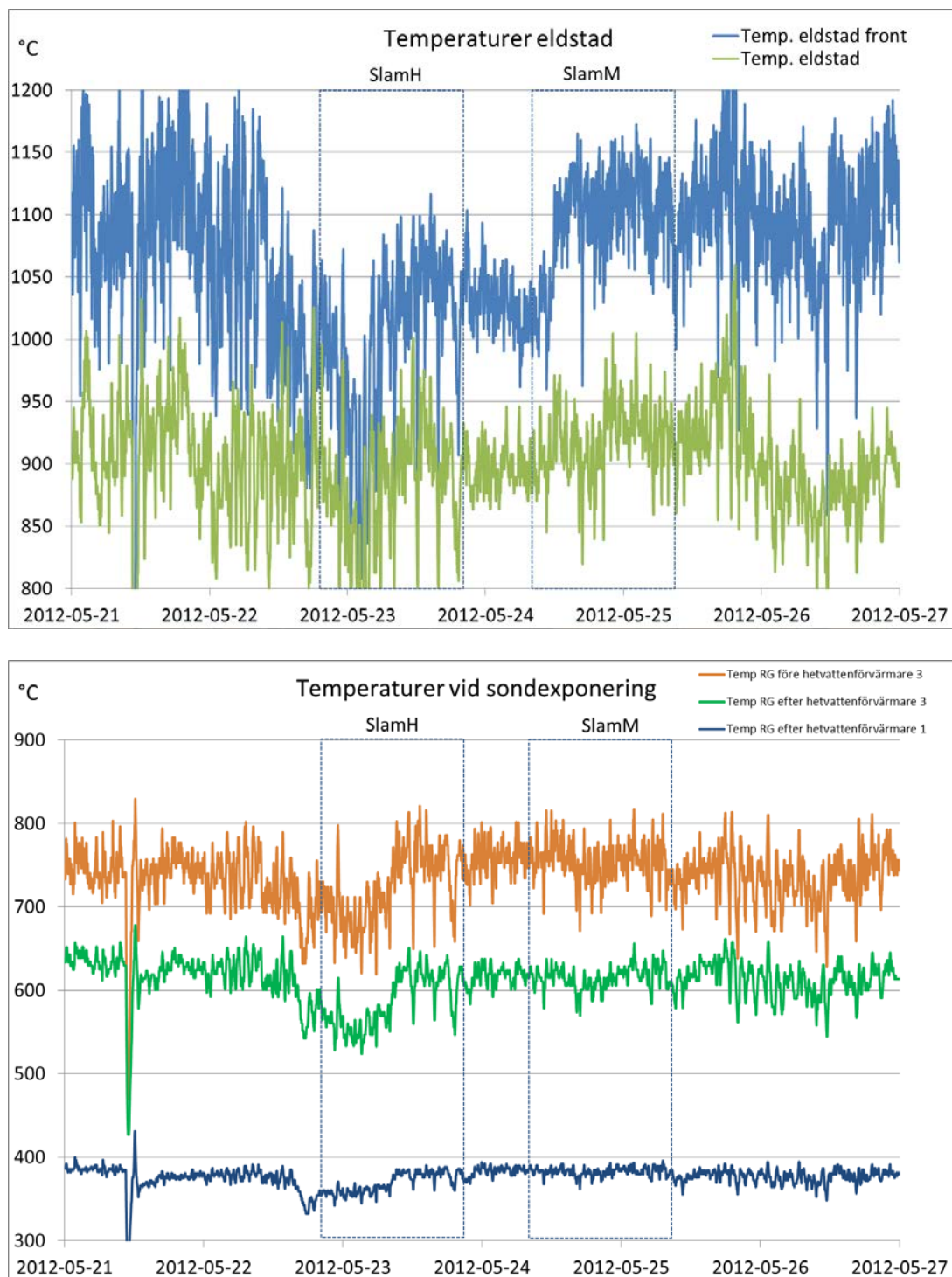
Figure 62. Logged data - at the top temperatures in the combustion zone bottom flue gas temperatures at the probe positions

D.4 Försök ”SlamM” och ”SlamH” vecka 21



Figur 63. Trendkurvor loggade data - överst O₂ och last nederst SO₂ och HCl rågas före rökgasrening

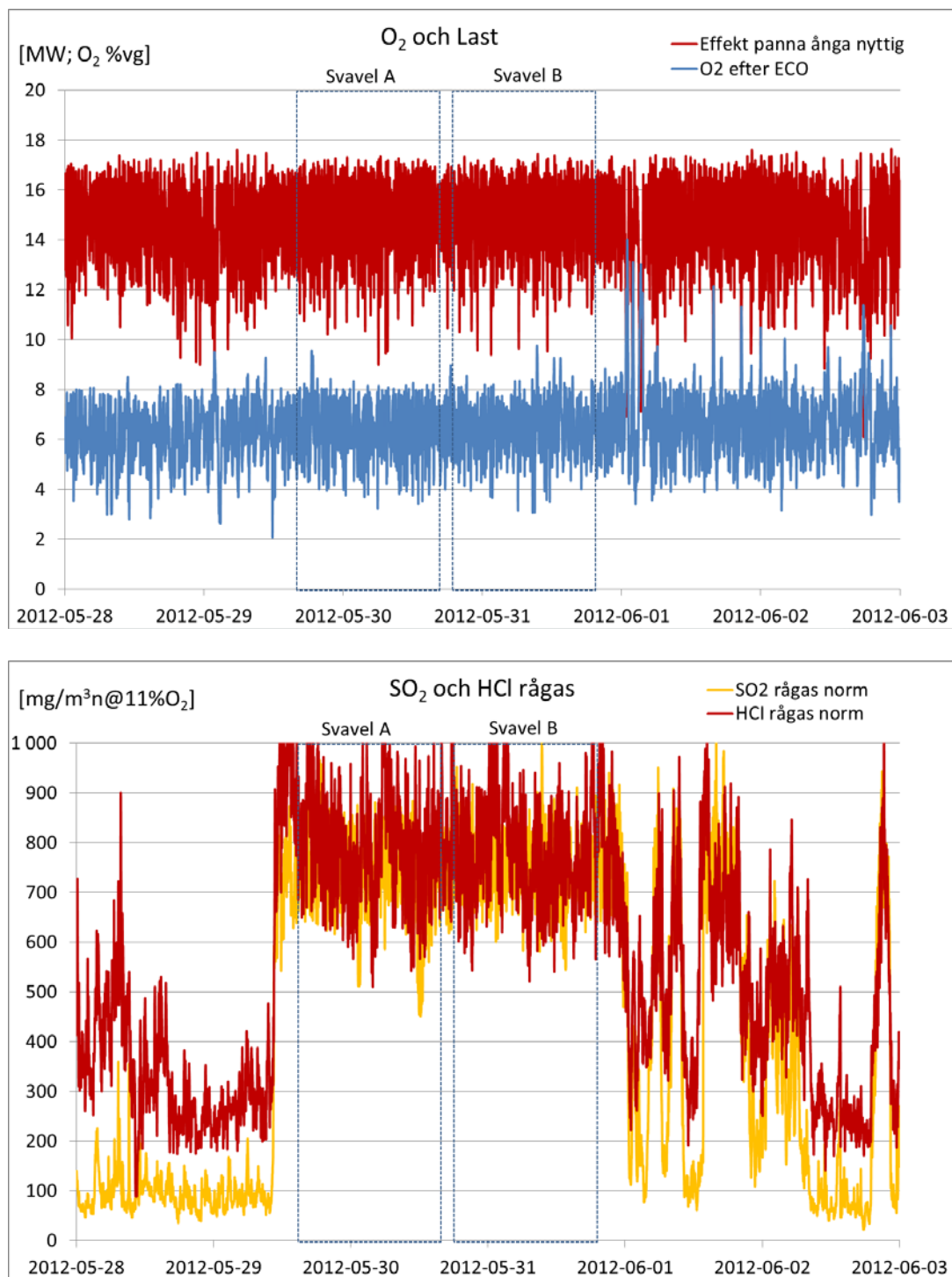
Figure 63. Logged data - at the top O₂ and load and at the bottom SO₂ and HC before flue gas cleaning



Figur 64. Trendkurvor loggade data - överst temperaturer i eldstad nederst temperaturer i rökgas där sonda exponerades

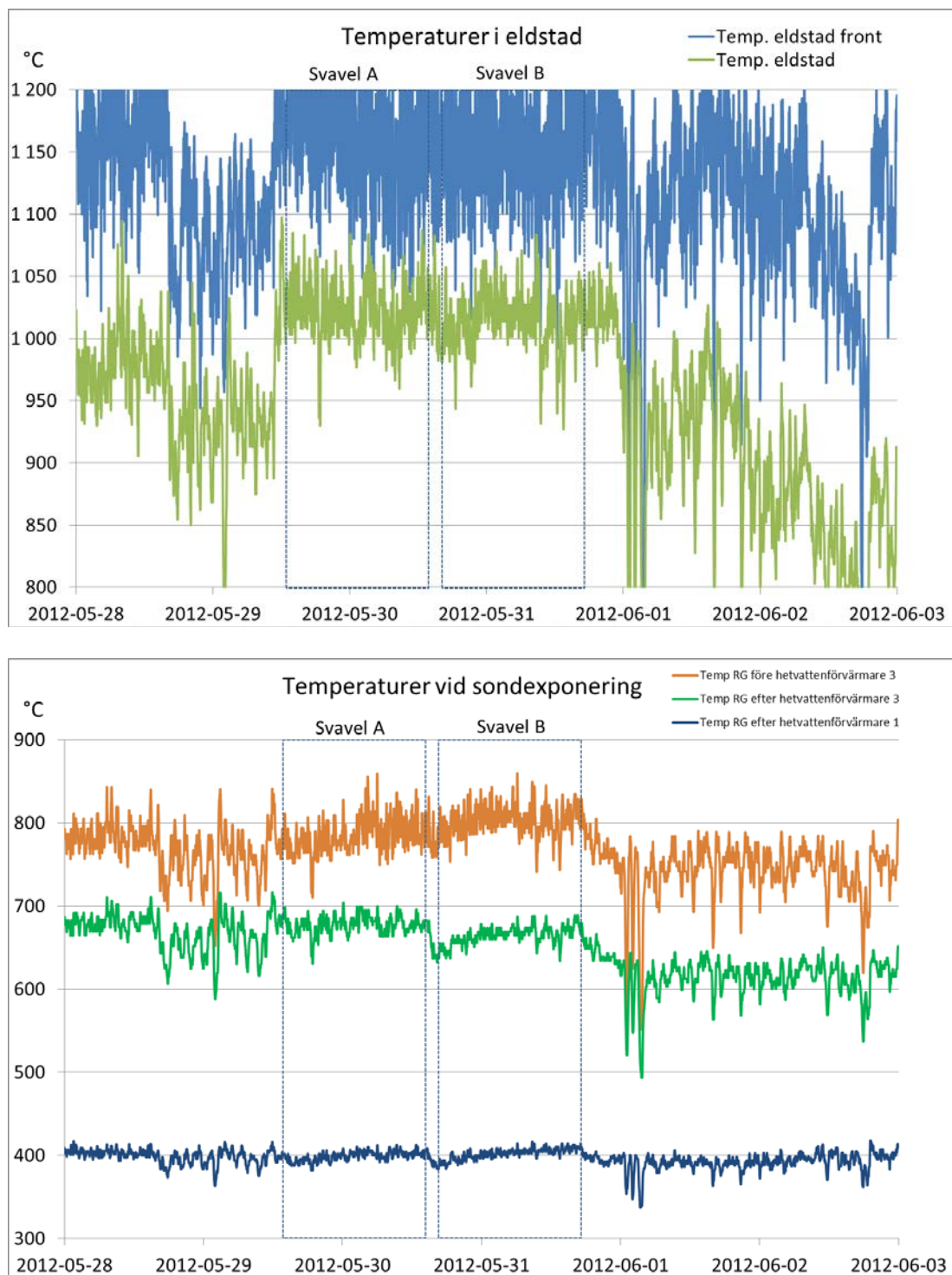
Figure 64. Logged data - at the top temperatures in the combustion zone bottom flue gas temperatures at the probe positions

D.5 Försök ”Svavel” vecka 22



Figur 65. Trendkurvor loggade data - överst O₂ och last nederst SO₂ och HCl rågas före rökgasrening

Figure 65. Logged data - at the top O₂ and load and at the bottom SO₂ and HC before flue gas cleaning



Figur 66. Trendkurvor loggade data - överst temperaturer i eldstad nederst temperaturer i rökgas där sonda exponerades

Figure 66. Logged data - at the top temperatures in the combustion zone bottom flue gas temperatures at the probe positions

E Analyser askprov

Tabell 9. Analysresultat huvudkomponenter i slaggaska

Table 9. Main components in bottom ash

asktyp	Slagg	Slagg	Slagg	Slagg	Slagg
försök	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	Svavel
Klorid, Cl-, vikt-%	0,55	0,27	0,54	0,39	0,5
Svavel, S, vikt-%	0,56	0,41	0,65	0,52	1,08
Aluminium, Al, vikt-%	7,96	8,43	8,61	5,98	6,76
Kisel, Si, vikt-%	19,6	17,1	15	16,1	16,6
Järn, Fe, vikt-%	3,35	14,5	14,7	15,6	9,99
Titan, Ti, vikt-%	0,73	0,86	0,8	0,83	0,85
Mangan, Mn, vikt-%	0,07	0,17	0,17	0,16	0,13
Magnesium, Mg, vikt-%	1,1	1,18	1,11	1,19	1,39
Kalcium, Ca, vikt-%	10,6	8,58	8,87	9,12	9,44
Barium, Ba, vikt-%	0,23	0,48	0,43	0,52	0,41
Natrium, Na, vikt-%	4,11	3,07	2,47	2,62	2,33
Kalium, K, vikt-%	1,3	1,01	1,35	1,22	1,18
Fosfor, P, vikt-%	0,58	0,39	1,67	1,95	0,48

Tabell 10. Analysresultat huvudkomponenter i pannaska

Table 10. Main components in boiler ash

asktyp	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn
försök	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	Svavel
Klorid, Cl-, vikt-%	6,16	4,32	2,87	2,37	2,08
Svavel, S, vikt-%	4,6	5,55	2,46	8,91	3,87
Aluminium, Al, vikt-%	4,78	4,21	5,27	2,83	4,43
Kisel, Si, vikt-%	10,2	10	11,7	7,68	10,9
Järn, Fe, vikt-%	1,51	8,1	11	6,96	7,85
Titan, Ti, vikt-%	1,6	1,29	1,54	1	1,37
Mangan, Mn, vikt-%	0,09	0,15	0,17	0,12	0,14
Magnesium, Mg, vikt-%	1,52	1,54	1,69	1,07	1,58
Kalcium, Ca, vikt-%	19,5	12,8	15	9,94	13,1
Barium, Ba, vikt-%	0,19	0,33	0,35	0,27	0,33
Natrium, Na, vikt-%	3,88	4,61	2,06	6,66	1,99
Kalium, K, vikt-%	2,48	3,26	1,37	5,77	1,45
Fosfor, P, vikt-%	0,87	0,49	1,1	0,92	0,51

Tabell 11. Analysresultat huvudkomponenter i filteraska

Table 11. Main components in filter ash

asktyp	Filter	Filter	Filter	Filter	Filter
försök	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	Svavel
Klorid, Cl-, vikt-%	21,3	32,1	18,9	16,6	15,7
Svavel, S, vikt-%	1,05	1,28	3,31	2,55	6,07
Aluminium, Al, vikt-%	1,22	0,8	0,8	0,79	0,54
Kisel, Si, vikt-%	2,22	1,71	1,72	1,85	1,15
Järn, Fe, vikt-%	0,4	0,88	0,98	0,97	0,54
Titan, Ti, vikt-%	0,39	0,24	0,2	0,21	0,1
Mangan, Mn, vikt-%	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
Magnesium, Mg, vikt-%	0,71	0,55	0,61	0,53	0,53
Kalcium, Ca, vikt-%	29,1	19,4	27,6	21,3	34,7
Barium, Ba, vikt-%	0,04	0,05	0,05	0,05	0,02
Natrium, Na, vikt-%	3,85	3,31	1,25	1,29	1,11
Kalium, K, vikt-%	2,38	1,86	0,72	0,79	0,18
Fosfor, P, vikt-%	0,24	0,13	0,14	0,19	0,01

Tabell 12. Analysresultat spårämnen i slagg aska

Table 12. Trace elements in bottom ash

Asktyp	Slagg	Slagg	Slagg	Slagg	Slagg
Försök	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	Svavel
Arsenik, As, mg/kg	57	<20	<20	<20	21
Kadmium, Cd, mg/kg	9	<1	3	2	10
Kobolt, Co, mg/kg	86	94	53	46	54
Krom, Cr, mg/kg	340	740	540	570	570
Koppar, Cu, mg/kg	10100	22900	16600	21600	21800
Molybden, Mo, mg/kg	28	70	48	79	54
Nickel, Ni, mg/kg	180	440	410	290	340
Bly, Pb, mg/kg	3400	1900	2000	1500	950
Antimon, Sb, mg/kg	510	260	420	650	93
Tenn, Sn, mg/kg	190	390	220	280	290
Tallium, Tl, mg/kg	51	36	56	48	58
Vanadin, V, mg/kg	56	65	60	81	61
Zink, Zn, mg/kg	7400	10000	13300	10500	12400

Tabell 13. Analysresultat spårämnen i pannaska

Table 13. Trace elements in boiler ash

Asktyp	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn	Pann-Slagsotn
Försök	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	Svavel
Arsenik, As, mg/kg	46	60	39	140	46
Kadmium, Cd, mg/kg	45	55	30	230	40
Kobolt, Co, mg/kg	54	66	71	48	71
Krom, Cr, mg/kg	460	550	480	490	440
Koppar, Cu, mg/kg	730	2400	2400	2400	2500
Molybden, Mo, mg/kg	29	52	52	74	54
Nickel, Ni, mg/kg	100	310	300	250	330
Bly, Pb, mg/kg	670	1300	1100	8900	1700
Antimon, Sb, mg/kg	200	320	280	760	300
Tenn, Sn, mg/kg	280	380	280	1100	330
Tallium, Tl, mg/kg	20	60	47	24	67
Vanadin, V, mg/kg	59	64	67	65	61
Zink, Zn, mg/kg	9700	33600	21100	45100	24000

Tabell 14. Analysresultat spårämnen i filteraska

Table 14. Trace elements in filter ash

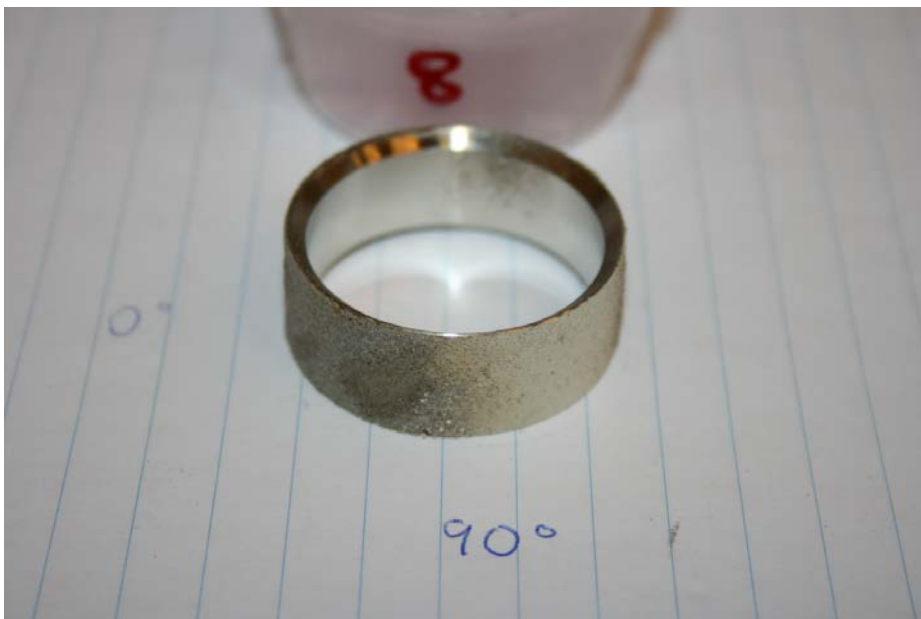
Asktyp	Filter	Filter	Filter	Filter	Filter
Försök	Avfall	SLF	SlamL	SlamM	Svavel
Arsenik, As, mg/kg	40	120	73	57	50
Kadmium, Cd, mg/kg	120	210	120	87	110
Kobolt, Co, mg/kg	16	14	13	10	6
Krom, Cr, mg/kg	120	93	72	65	34
Koppar, Cu, mg/kg	650	2800	1500	1300	1200
Molybden, Mo, mg/kg	<10	23	15	16	11
Nickel, Ni, mg/kg	21	37	30	33	14
Bly, Pb, mg/kg	1800	9700	4700	3000	2800
Antimon, Sb, mg/kg	410	860	580	370	510
Tenn, Sn, mg/kg	510	1100	620	550	580
Tallium, Tl, mg/kg	44	42	34	26	46
Vanadin, V, mg/kg	16	15	16	14	10
Zink, Zn, mg/kg	11600	71400	30600	22500	27400

F Fotografier av beläggningsringar



Figur 67. Fotografi av beläggningar från SLF efter 24 h exponering

Figure 67. Photography of deposits from SLF after 24 h exposure



Figur 68. Fotografi av beläggning från SlamL efter 24 h exponering

Figure 68. Photography of deposits from SlamL after 24 h exposure



Figur 69. Fotografi av beläggning från SlamM efter 24 h exponering

Figure 69. Photography of deposits from SlamM after 24 h exposure



Figur 70. Fotografi av beläggning från SlamH efter 24 h exponering

Figure 70. Photography of deposits from SlamH after 24 h exposure

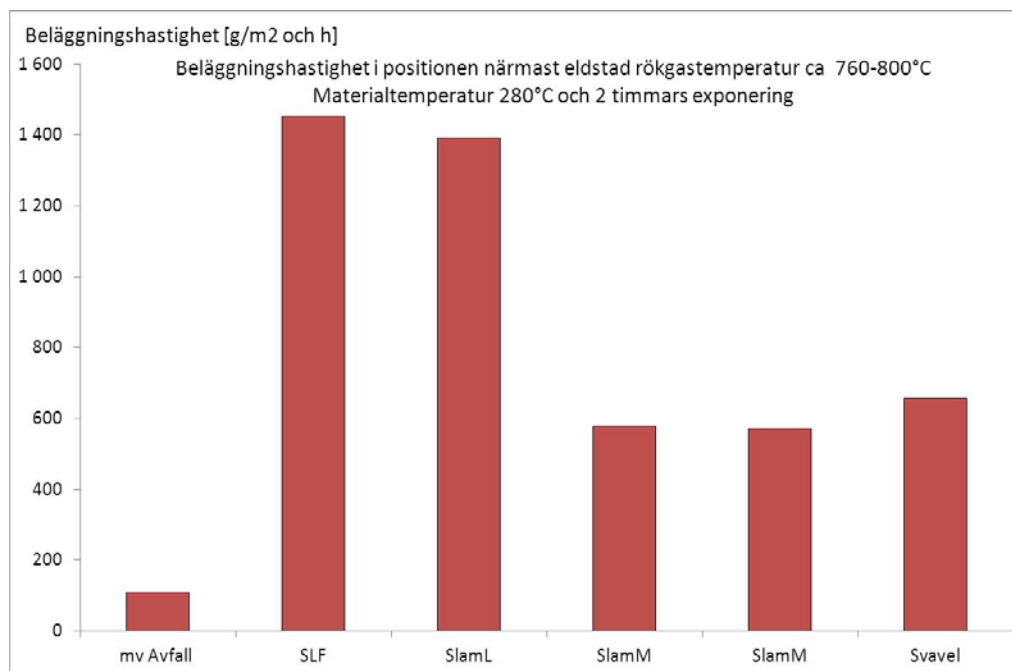


Figur 71. Fotografi av beläggning från Svavel efter 24 h exponering

Figure 71. Photography of deposits from Svavel after 24 h exposure

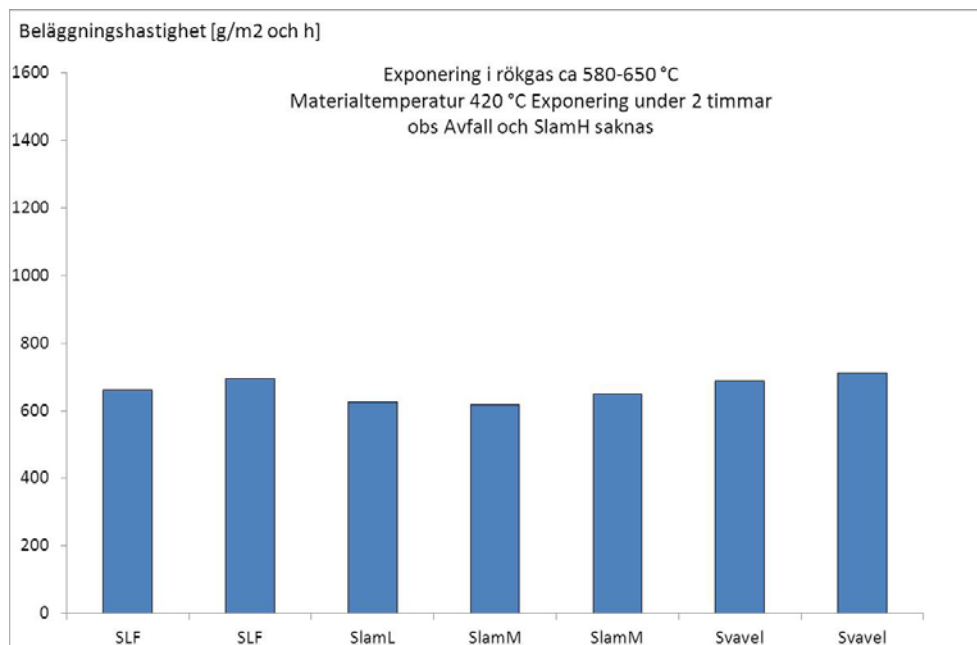
G Beläggningshastighet

G.1 Två timmars exponering



Figur 72. Resultat från 2 h exponeringar - obs inga prov togs ut under SlamH-försöket

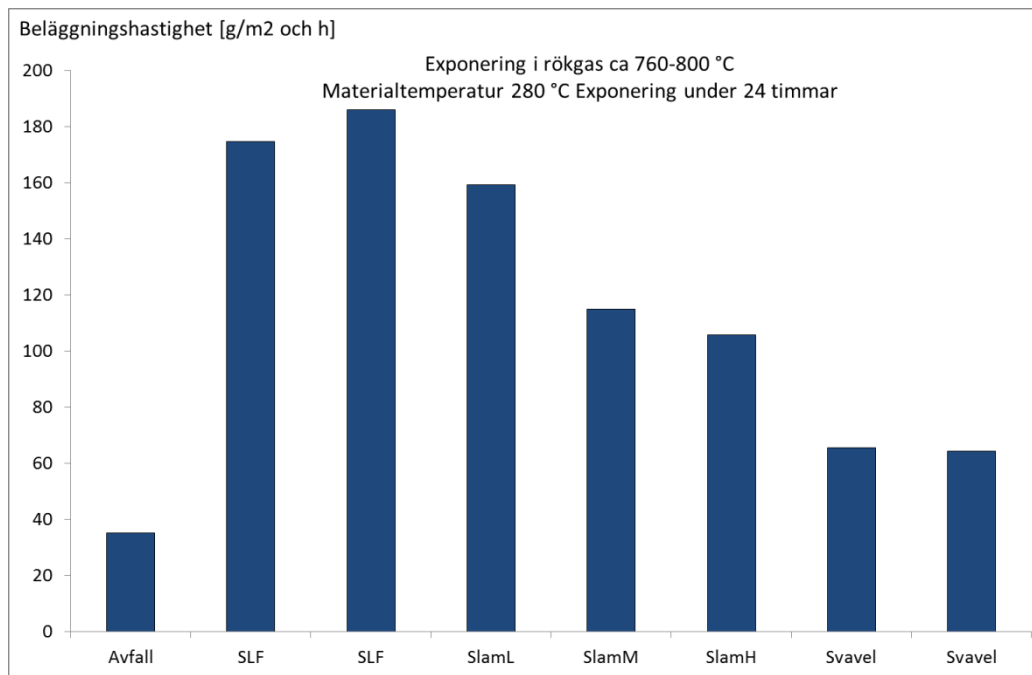
Figure 72. Results from 2 h exposures – no rings were exposed during trial SlamH



Figur 73. 2 h exponeringar vid mittenpositionen - obs inga prov togs ut under Avfall och SlamH

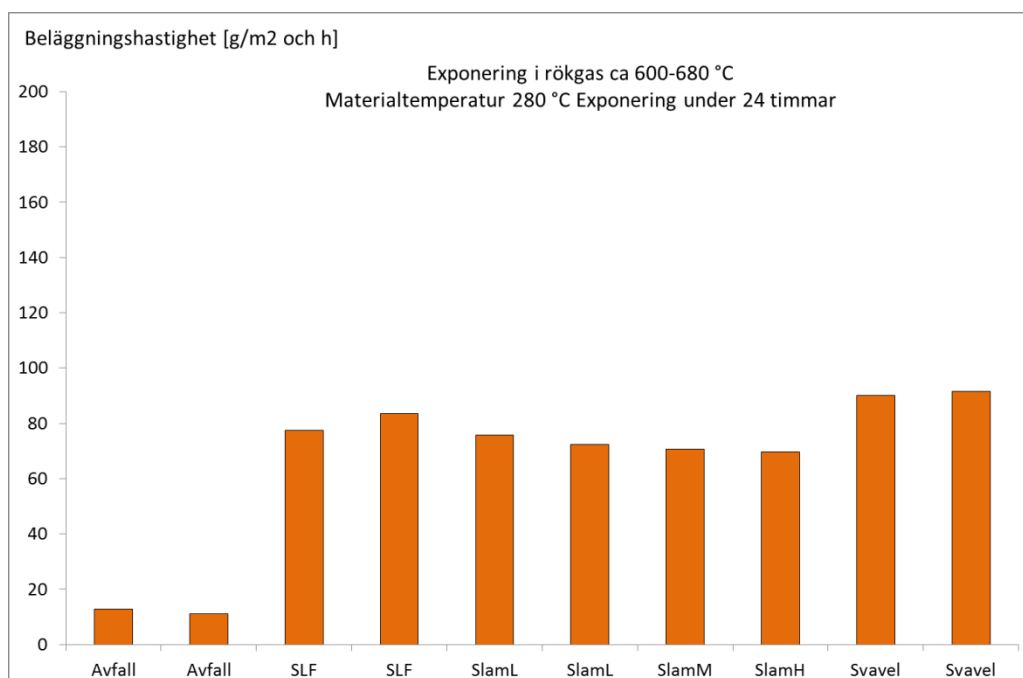
Figure 73. 2 h exposures from the middle position – no rings were exposed during Avfall and SlamH

G.2 24 timmars exponering



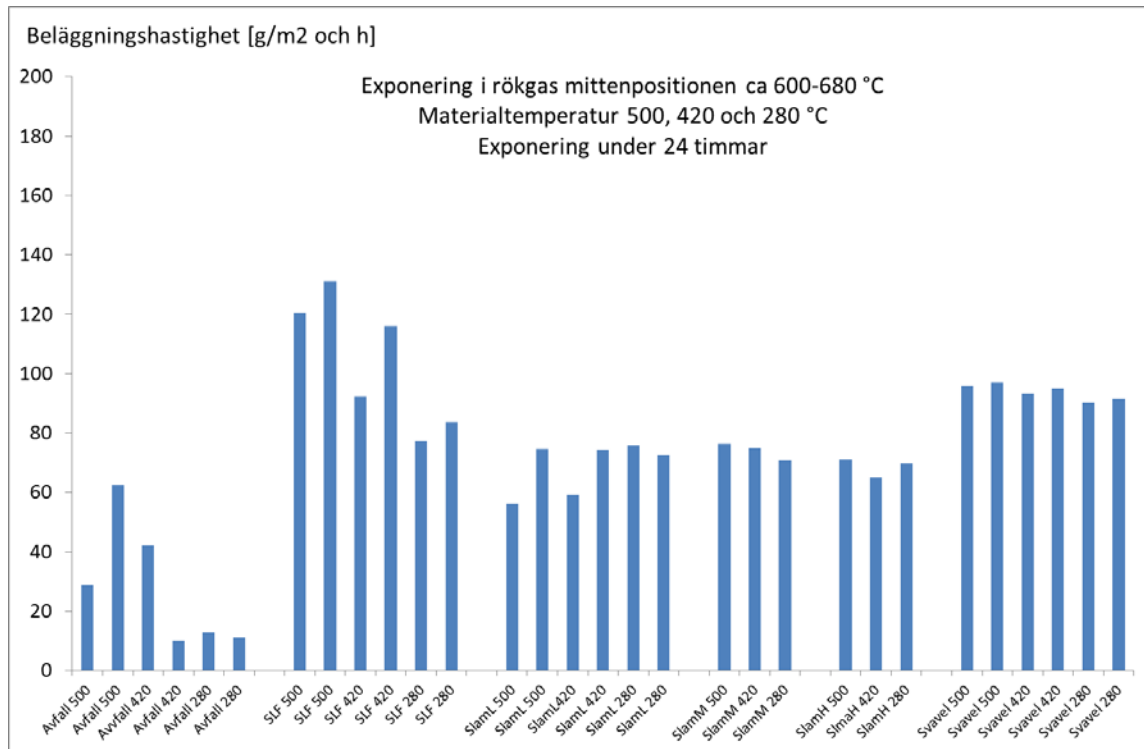
Figur 74. 24 h exponeringar i den varmaste positionen närmast eldstaden

Figure 74. 24 h exposures in the hottest position



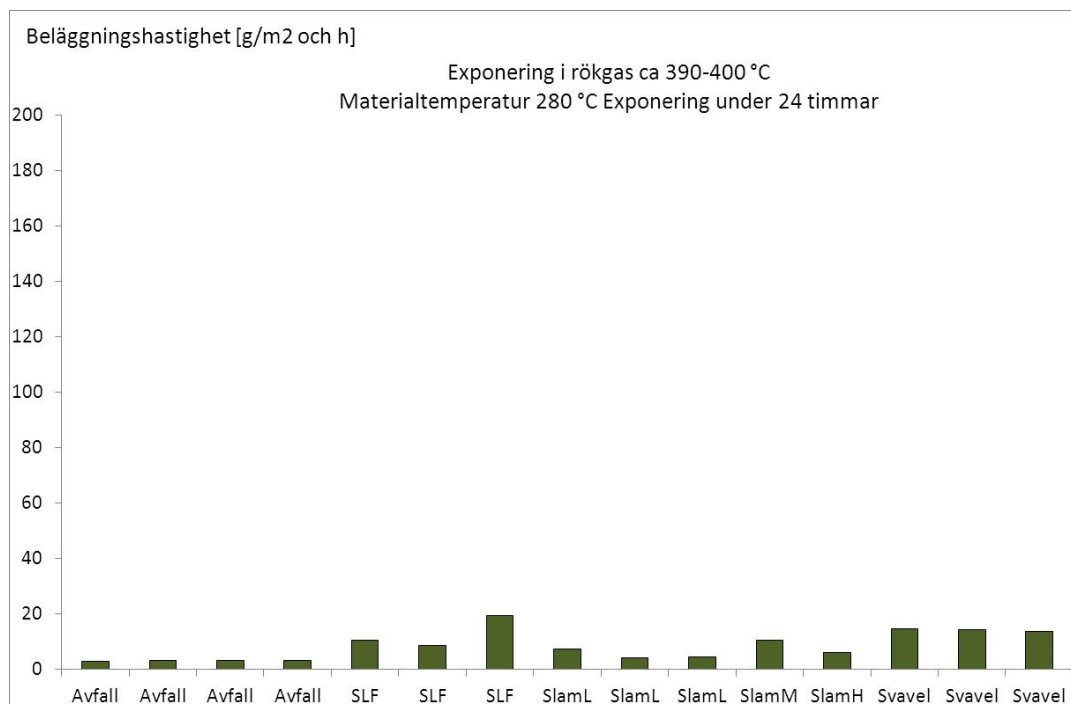
Figur 75. 24 h exponeringar i mittenpositionen

Figure 75. 24 h exposures in the middle position



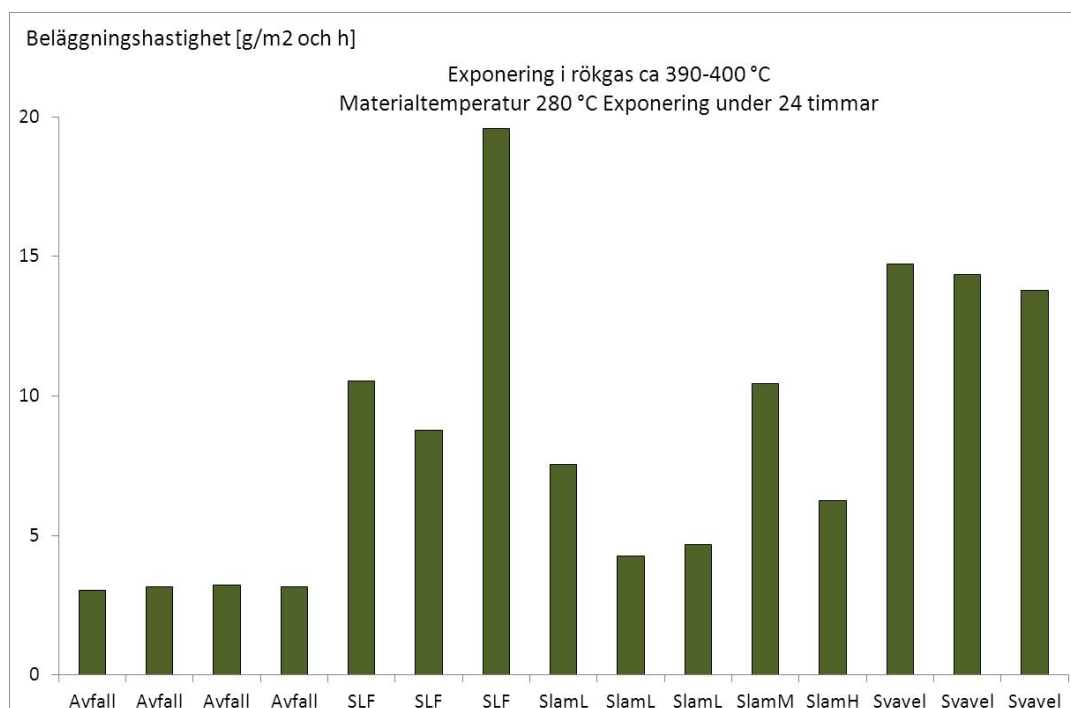
Figur 76. 24 h exponeringar i mittenpositionen (vid ca 630 °C rökgastemperatur)

Figure 76. 24 h exposures in the middle position (at appr. 630 °C flue gas temperature)



Figur 77. 24 h exponeringar i den kallaste positionen efter sista hetvattenförvärmaren

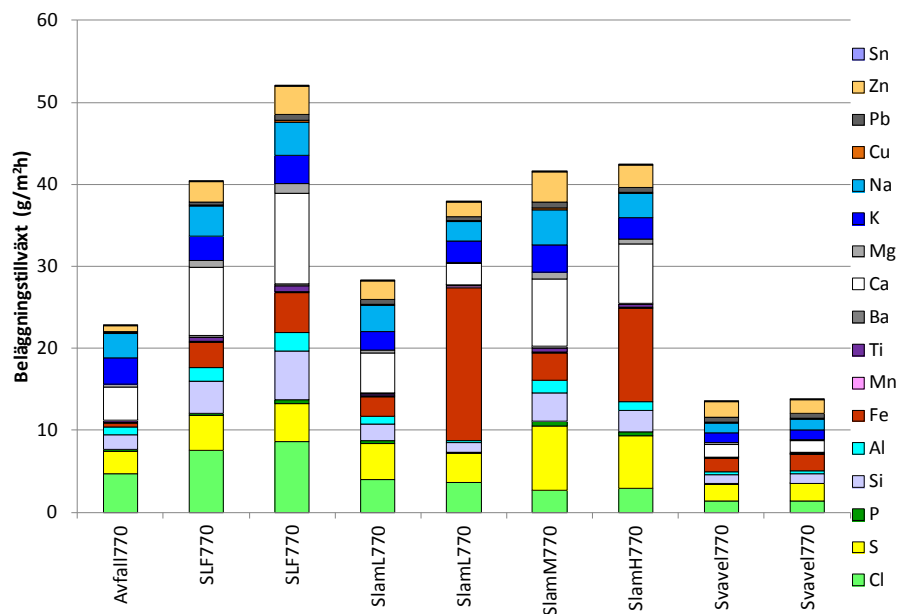
Figure 77. 24 h exposures in the coolest position after the last heat water preheater



Figur 78. 24 h exponeringar i den kallaste positionen efter sista hetvattenförvärmaren. Observera skalan

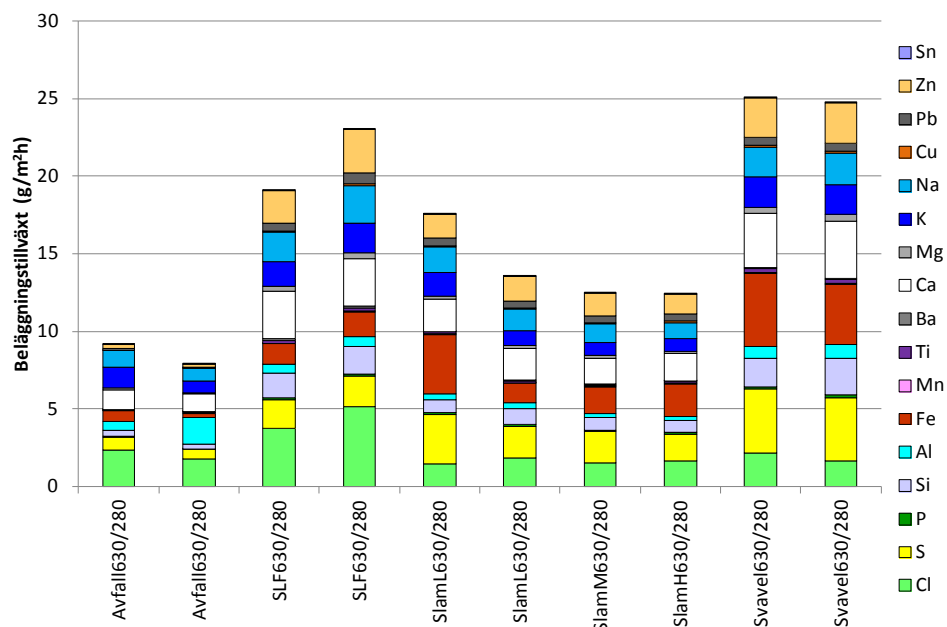
Figure 78. 24 h exposures in the coolest position after the last heat water preheater

H Beläggningar – massammansättning



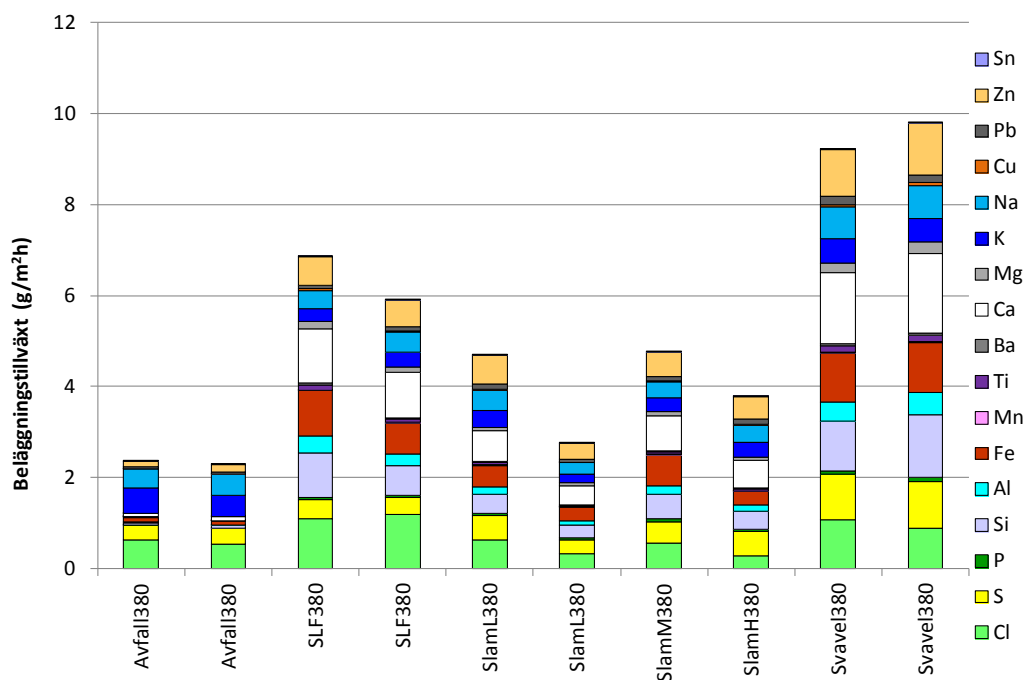
Figur 79. Masstillväxt för grundämnen vid 770 °C rökgastemperatur och 280 °C ytemperatur efter 24 h exponering

Figure 79. Mass growth for elements at 770 °C flue gas temperature and 280 °C surface temperature after 24 h of exposure



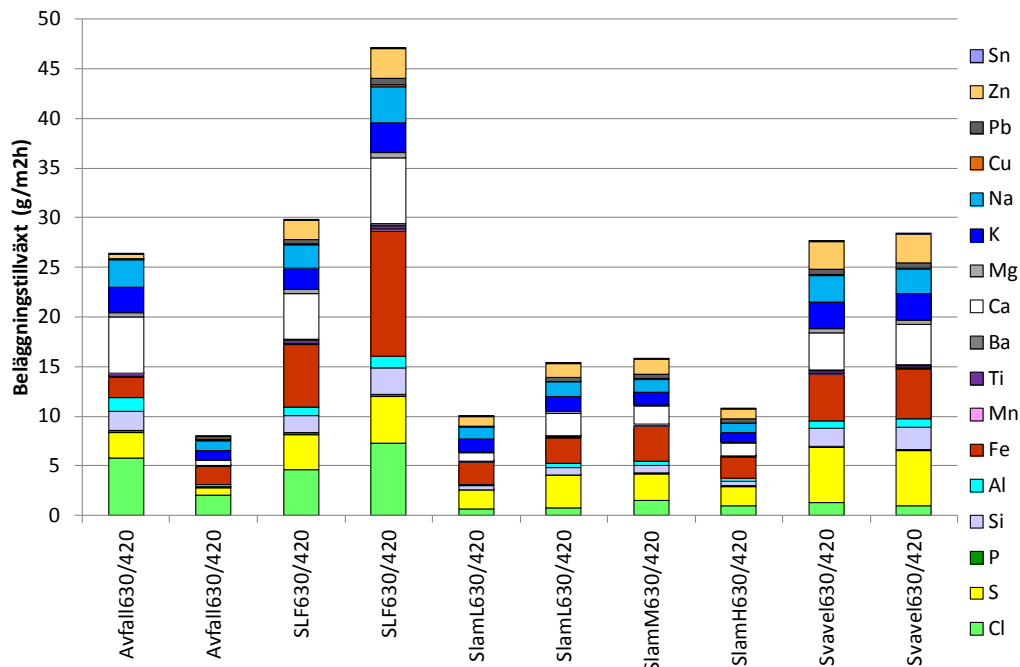
Figur 80. Masstillväxt för grundämnen vid 630 °C rökgastemperatur och 280 °C ytemperatur efter 24 h exponering

Figure 80. Mass growth for elements at 770 °C flue gas temperature and 280 °C surface temperature after 24 h of exposure



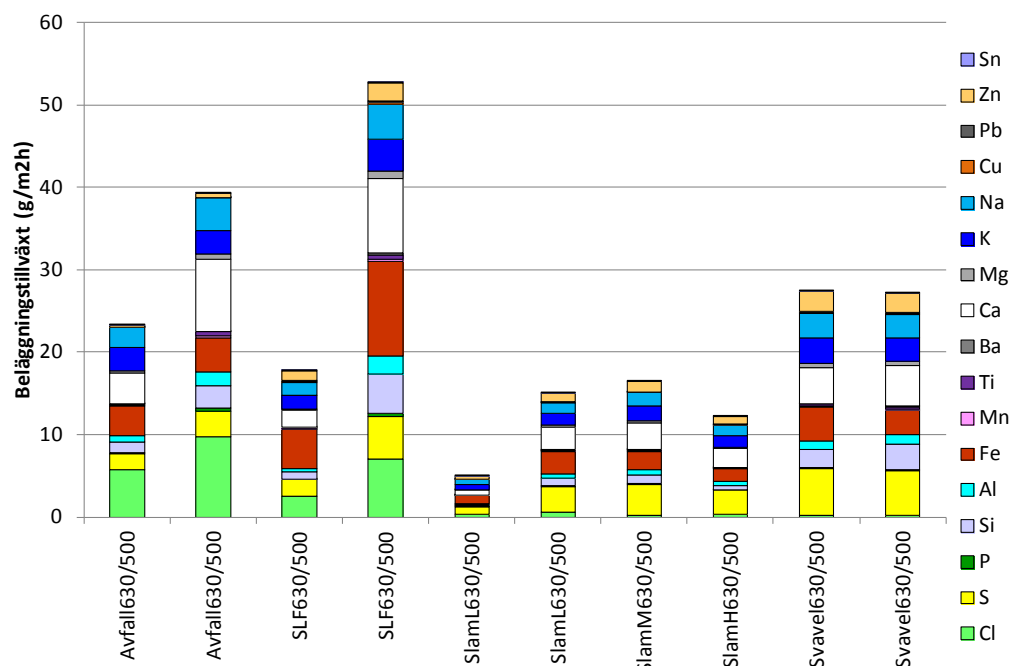
Figur 81. Masstillväxt för grundämnen vid 380 °C rökgastemperatur och 280 °C yttemperatur efter 24 h exponering

Figure 81. Mass growth for elements at 380 °C flue gas temperature and 280 °C surface temperature after 24 h of exposure



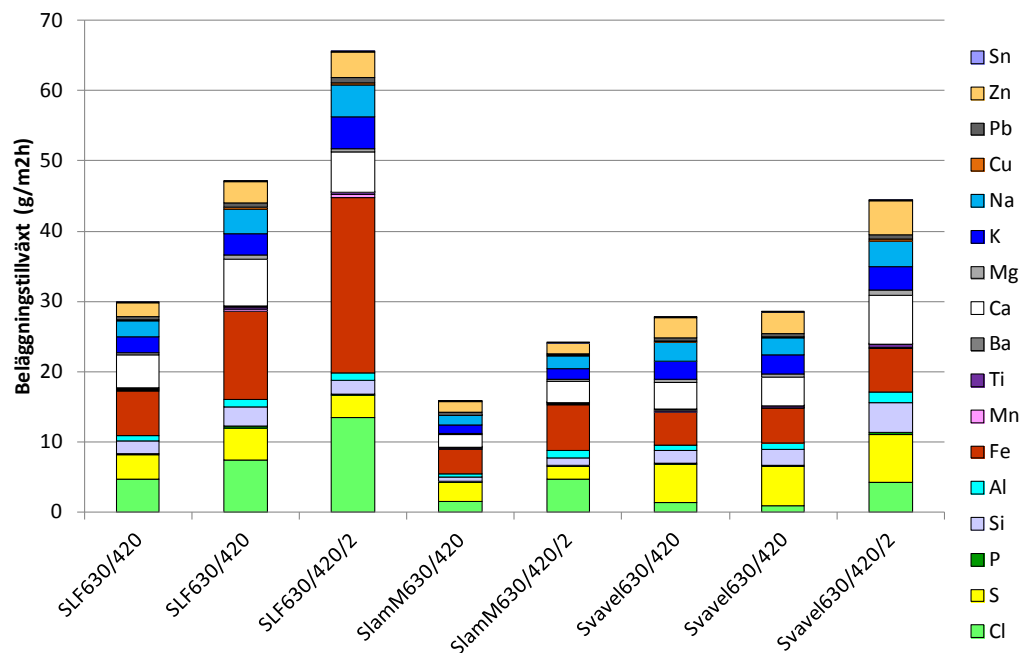
Figur 82. Masstillväxt för grundämnen vid 630 °C rökgastemperatur och 420 °C yttemperatur efter 24 h exponering

Figure 82. Mass growth for elements at 630 °C flue gas temperature and 420 °C surface temperature after 24 h of exposure



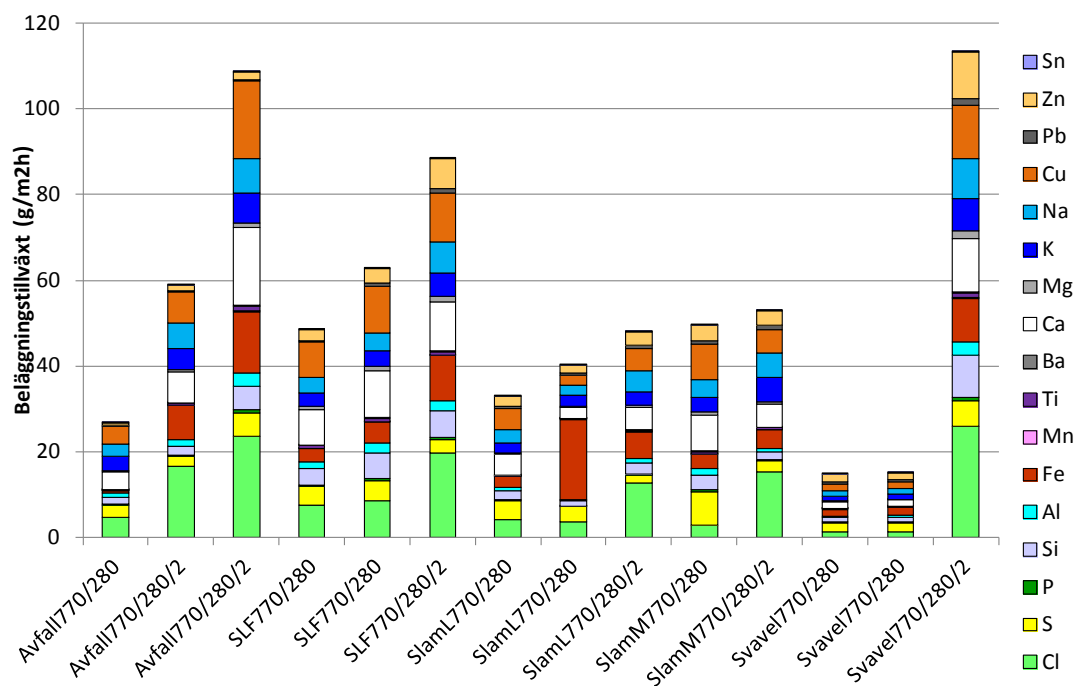
Figur 83. Masstillväxt för grundämnen vid 630 °C rökgastemperatur och 500 °C yttemperatur efter 24 h exponering

Figure 83. Mass growth for elements at 630 °C flue gas temperature and 500 °C surface temperature after 24 h of exposure



Figur 84. Masstillväxt för grundämnen vid 630 °C rökgastemperatur och 420 °C yttemperatur efter 2 respektive 24 h exponering

Figure 84. Mass growth for elements at 630 °C flue gas temperature and 420 °C surface temperature after 2 and 24 h of exposure, respectively



Figur 85. Masstillväxt för grundämnen vid 770 °C rökgastemperatur och 280 °C yttemperatur efter 2 respektive 24 h exponering

Figure 85. Mass growth for elements at 770 °C flue gas temperature and 280 °C surface temperature after 2 and 24 h of exposure, respectively

I Röntgendiffraktion (XRD)

Beläggning och korrosionsprodukter på utvalda prover analyserades med XRD. På de flesta prov detekterades CaSO_4 och/eller någon annan sulfatförening. Även SiO_2 och Fe_2O_3 detekterades på de flesta prover. Diffractionstopparna från Fe_2O_3 och Fe_3O_4 på 304-proverna är oftast något förskjutna, detta beror på att Cr bildar en blandoxid tillsammans med Fe vilket gör att järnoxiderna kan skrivas som $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ och $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. På T22-proverna är Cr-halten i stålet så låg att inget krom återfinns i den utåtväxande hematiten (Fe_2O_3), men i den inåtväxande magnetiten (Fe_3O_4) kan en blandoxid med Cr bildas. Som alltid när det gäller analys av prover från pannor är resultaten svårtolkade, detta beror på att en mängd olika kristallina faser är närvarande.

I.1 T22 vid 630°C gastemperatur och 420°C materialtemperatur

Förutom de ovan nämnda föreningarna detekterades alkaliklorider på de T22 prover som exponerats i försöken med Avfall och avfall med tillsats av SLF, medan inga klorider hittades i fallet med tillsatt slam. För mer information om detekterade faser se Tabell 15.

Tabell 15. Kristallina faser detekterade på T22 prover exponerade 24h vid 420 °C i de olika försöken (Avfall, SLF, SlamM och Svavel)

Table 15. Crystalline phases detected on T22 samples exposed for 24h at 420 °C in the different cases (Avfall, SLF, SlamM and Svavel)

	CaSO_4	SiO_2	NaCl	KCl	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$
<i>Avfall</i>	<i>S</i>	<i>W</i>	<i>S</i>	<i>S</i>		<i>M</i>		<i>M</i>	
<i>SLF</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>S</i>		<i>M</i>				
<i>SlamM</i>	<i>S</i>	<i>M</i>			<i>M</i>		<i>M</i>		
<i>Svavel</i>	<i>S</i>	<i>W</i>	<i>W</i>		<i>M</i>	<i>M</i>			<i>S</i>

S=Strong

W=Weak

M=Medium

I.2 T22 vid 780 °C gastemperatur och 280 °C materialtemperatur

På de prover som exponerats i eldstaden vid den högsta røkgastemperaturen detekterades NaCl på alla prover, vid försöken med Avfall och SLF hittades även en blandklorid av K och Zn (K_2ZnCl_4). Föreningar som denna har ofta beskrivits som en betydande orsak till korrosion av vattenväggar i eldstaden eftersom de har en låg smältpunkt och därför kan förekomma som kloridsmältor vid dessa materialtemperaturer. Alla faser kan ses i Tabell 16.

Tabell 16. *Kristallina faser detekterade på T22 prover exponerade 24 h vid 280 °C i de olika försöken (Avfall, SLF, SlamM och Svavel)*

Table 16. *Crystalline phases detected on T22 samples exposed for 24 h at 280 °C in the different cases (Avfall, SLF, SlamM and Svavel)*

	$CaSO_4$	SiO_2	$NaCl$	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$KNaSO_4$	$NaK_3(SO_4)_2$	$Na_2Zn(SO_4)_2$	K_2ZnCl_4
<i>Avfall</i>			<i>S</i>			<i>S</i>			<i>S</i>
<i>SLF</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>M</i>				<i>S</i>
<i>SlamM</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>S</i>					
<i>Svavel</i>	<i>S</i>	<i>S</i>		<i>M</i>	<i>S</i>		<i>M</i>	<i>M</i>	

I.3 T22 & 304 vid 630 °C gastemperatur och 500 °C materialtemperatur

På både T22-provet och 304-provet som exponerats i fallet med tillsatts av slam (SlamM) detekterades Titaniumfosfat (TiP_2O_7), vilket är väntat eftersom avloppslam ofta innehåller varierande mängder av fosfor (P). Förutom $CaSO_4$ detekterades även $K_2Ca_2(SO_4)_3$ i SlamM fallen för både T22 och 304. I SLF-fallet med 304 detekterades ZnS och Cu_2S . Alla faser kan ses i Tabell 17 och Tabell 18.

Tabell 17. Kristallina faser (sulfater och diverse) detekterade på 304 och T22 prover exponerade 24h vid 500°C i de olika försöken (Avfall, SLF, SlamM och Svavel)

Table 17. Crystalline phases (sulphates and others) detected on 304 and T22 samples exposed for 24h at 500°C in the different cases (Avfall, SLF, SlamM and Svavel)

	$CaSO_4$	TiP_2O_7	$K_2Ca_2(SO_4)_3$	$KNaSO_4$	Cu_2S	ZnS
<i>Avfall/ 304</i>	<i>S</i>					
<i>SLF/T22</i>	<i>S</i>					
<i>SLF/ 304</i>	<i>S</i>					<i>W</i>
<i>SlamM/T22</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>			
<i>SlamM/ 304</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>M</i>		<i>M</i>	
<i>Svavel/ 304</i>	<i>S</i>			<i>S</i>		

Tabell 18. Kristallina faser (klorider och oxider) detekterade på 304 och T22 prover exponerade 24 h vid 500 °C i de olika försöken (Avfall, SLF, Slam M och Svavel)

Table 18. Crystalline phases (chlorides and oxides) detected on 304 and T22 samples exposed for 24 h at 500 °C in the different cases (Avfall, SLF, Slam M and Svavel)

	SiO_2	$NaCl$	KCl	$(KNa)Cl$	Fe_2O_3	Fe_3O_4
<i>Avfall/ 304</i>	<i>W</i>	<i>S</i>	<i>S</i>		<i>M</i>	<i>W</i>
<i>SLF/T22</i>	<i>M</i>	<i>M</i>			<i>M</i>	
<i>SLF/ 304</i>	<i>M</i>			<i>W</i>	<i>S</i>	
<i>Slam M/T22</i>	<i>S</i>				<i>S</i>	<i>S</i>
<i>Slam M/ 304</i>		<i>M</i>			<i>S</i>	
<i>Svavel/ 304</i>	<i>S</i>				<i>S</i>	<i>W</i>

Bilaga J

Litteraturstudie om slameldning i rostpanna

Literature survey about firing of sludge in grate boilers

Kent Davidsson

Projektnummer WR-37
År: 2011

WASTE REFINERY
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
www.wasterefinery.se
wasterefinery@sp.se
ISSN 1654-4706

Förord

I projektgruppen till WR-37 har förutom rapportförfattaren ingått Marianne Gyllenhammar (Stena Metall AB), Lia Detterfelt (Renova), Veronica Mitros (Halmstads Energi och Miljö AB), Torbjörn Jonsson och Jesper Pettersson (båda High Temperature Corrosion Centre på Chalmers tekniska Högskola). Ett tack riktas till Sven Hermansson (SP, Energiteknik) vars initierade beskrivningar av rostpannors funktion och karaktäristik till stor del används i föreliggande rapport. Ett tack riktas också till Solvie Herstad Svärd (S.E.P. Scandinavian Energy Project AB) för läsning och synpunkter på rapporten.

Sammanfattning

Eldning av bränslen med högt klor- och alkaliinnehåll kan ge upphov till beläggningar och korrosion på ångbärande tuber. Försök i fluidbäddanläggningar har visat att sameldning med avloppsslam kan minska dessa problem. Dels minskar beläggningstillväxten och dels minskar klorhalten i beläggningarna. Ett bränsle med högt klor- och alkaliinnehåll är avfall. De flesta avfallsförbränningsanläggningar är dock inte av typen fluidbädd utan av typen rost. Rosten skiljer sig avsevärt från fluidbädden; exempelvis finns ingen kvartsbaserad bädd och omblandningen av bränslet är mindre omfattande. Frågan är om de positiva effekterna av avloppsslam även skulle bli fallet i en rostpanna. Innan fullskaleförsök med sameldning av avfall och avloppsslam i en rostpanna genomförs bör befintlig information om erfarenheter från eldning av avloppsslam i rostpanna beaktas. Med de stora skillnader som finns mellan fluidbädd och rost är det också av vikt att studera de metoder som använts för att motverka beläggning och korrosion i rostpannor. Således är målet med föreliggande projekt att sammanställa erfarenheter dels av eldning av avloppsslam på rost, och dels av åtgärder, som ändrar rökgaskemin, vidtagna mot beläggningar och högttemperaturkorrosion i rostanläggningar.

Oftast är det rötat och avvattat slam som kommer i fråga för förbränning. Det håller en torrhalt på 20-25% och ett värmevärde nära noll. Detta kan sedan torkas ytterligare beroende på förbränningsprocess. Man kan skilja på mono- och samförbränning där det förre avser förbränning av enbart slam varvid ytterligare torkning behövs. Vid samförbränning utgör slammet en mindre del av bränslemixen varför torrhalten inte blir lika kritisk ur denna synpunkt. Svårigheten är oftast att blanda slammet jämnt med huvudbränslet och att transportera in det i eldstaden. För att undvika klumpar är det viktigt med 35-45% torrhalt. Då kan också slammet blandas i bränslebunkern med kranen. Detta har t.ex. gjorts i MHKW Bamberg, Tyskland. Torrare slam kan blåsas in över bränslebädden t.ex. enligt Martin GmbH:s koncept, men det kräver speciell utrustning. Hur mycket slam som kan blandas in beror på en lång rad faktorer där den viktigaste troligen är slammets fukthalt. För avvattat slam är massandelen av bränslemixen ofta 10-15%. Det finns ett antal anläggningar som har eldat slam och avfall men upphört med det p.g.a. inmatnings- eller driftproblem. I ingen anläggning eldas slam för att motverka beläggningar och korrosion. Slutsatsen är ändå att det är möjligt att samelda avfall och avloppsslam men att det är oklart hur stor den positiva effekten av slammet blir.

Med åtgärder mot belägnings- och korrosionsproblem avses i detta projekt främst tillsats av aluminiuminnehållande ämnen och tillsats av svavel därför att slam innehåller dessa ämnen. Kaolin är en aluminiumsilikat som med framgång använts som tillsats i fluidbädd. På en rost skulle effekten troligen bli sämre p.g.a. den mindre omblandningen. Effekten av svavel i en rostpanna är svårare att säkert uttala sig om, men en större del av svavlet som går in med bränslet bör bilda SO₂. Därmed kan det, liksom en del kaolin, följa med rökgaserna och reagera med ämnen, som KCl, i gasfas. ChlorOut och svavelrecirkulation som bygger på införsel av sulfatlösning i rökgaserna ovanför bädden har önskvärd effekt.

Litteraturen visar inte på hur beläggning och korrosion kan undvikas genom tillsats i bränslet, som t.ex. avloppsslam, i en rostanläggning. Av den anledningen bör forskningsprojekt med sameldning av avloppsslam och avfall genomföras. Det är önskvärt att kunna blanda in en massandel på ca 15% slam; något som kan kräva att man använder sig av torkat slam.

Summary

Firing of fuels with high content of chlorine and alkali may give rise to deposits and corrosion on steam tubes. Experiments in fluidised beds have shown that co-firing with sewage sludge can counteract these problems by decreasing the deposition rate and the content of chlorine. Waste contains a relatively large fraction of chlorine. However, most waste incineration plants are not fluidised beds, but grate fired boilers. A grate differs substantially from a fluidised bed. For example, there is no quartz-based bed of sand and the mixing of the fuel is much less vigorous. The question is whether the positive effects of sewage sludge would be as strong in a grate facility as in a fluidised bed. Before full-scale experiments with co-firing of sludge and waste are carried out, prevailing information of firing of sludge in a grate boiler should be considered. It is also important to study methods aimed at counteracting deposits and corrosion in grate boilers. Hence, the objective of the present study is to collect experience of firing of sludge, and measures for changing the flue gas chemistry in order to decrease deposition in grate-fired units.

The sludge in question is usually dewatered and digested. It has a dry content of 20-25% and a heat content close to zero. It can be further dried depending on combustion process. For mono combustion, where the sludge is the sole fuel, further drying is needed. During co-firing, the sludge is only a small fraction of the fuel mix, why the dry content is not critical from this point of view. The difficulty is often to mix the sludge evenly with the main fuel and to convey it to the furnace. To avoid cladding, the sludge should have 35-45% dry content. Then the fuels can be mixed with the crane in the fuel bunker. This has been done at MHKW Bamber, Germany. Drier sludge can be blown into the furnace, e.g. in accord with the Martin GmbH concept, but it requires special equipment. The amount of sludge that can be introduced to the furnace is dependent on a number of factors of which the moisture is the most important. In the case of dewatered sludge, the mass fraction is usually 10-15%. A number of facilities have fired sludge and waste but stopped because of feeding problems or operational problems. In no plant, sludge is fired to mitigate deposition and corrosion. The conclusion is, however, that co-firing of sludge and waste is possible, but that the positive effects are unknown.

In this project, actions against deposition and corrosion include addition of aluminium-containing substances and addition of sulphur because sludge contains these substances. Kaolin is an aluminium silicate that has been successfully used as additive in fluidised beds. On a grate, kaolin would probably be less effective due to a lower mixing rate. It is more difficult to predict the effect of sulphur on a grate. However, both sulphur, in the form of SO₂, and kaolin can follow the flue gas and react with gaseous species such as KCl. ChlorOut and sulphur recirculation, which are based on input of a sulphate solution into the flue gas, have the desired effects.

Research projects with co-firing of sludge and waste should be carried out. It is desirable to reach a mass fraction of about 15% fraction of sludge. This may require that the tests be performed with dried sludge.

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	9
1.1	PROBLEMDISKUSSION	9
1.2	PROBLEMFORMULERING OCH MÅL	12
1.3	AVGRÄNSNINGAR	12
2	KÄLLOR	13
3	FÖRBRÄNNING AV AVLOPPSSLAM	14
3.1	UTVECKLING ÖVER TID TILL NUTID	14
3.2	TEKNIK	14
4	ROSTELDNING	16
4.1	KARAKTÄRISTIK	16
4.2	BELÄGGNINGS OCH KORROSIONSPROBLEM	18
5	SLAMELDNING PÅ I ROSTPANNA	22
5.1	ALLMÄNNA FÖRUTSÄTTNINGAR	22
5.2	MONOFÖRBRÄNNING	22
5.3	SAMFÖRBRÄNNING MED AVFALL	23
6	SLUTSATSER	27
7	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	28
8	REFERENSER	29

1 Inledning

Eldning av bränslen med högt klor- och alkaliinnehåll kan ge upphov till beläggningar och korrosion på ångbärande tuber.[1][2] Försök i fluidbäddanläggningar (FB) har visat att sameldning med avloppsslam kan minska dessa problem.[3] Beläggningstillväxten, beläggningarnas klorhalt och korrosionen minskar. Ett bränsle med högt klor- och alkaliinnehåll är avfall. Av Sveriges trettiotal avfallsförbränningsanläggningar är dock endast en fjärdedel av typen FB medan de andra är rostpannor.[4] Rosten skiljer sig avsevärt från FB; exempelvis finns ingen kvartbaserad bädd, och omblandningen av bränslet är mindre kraftig och sker vid en högre temperatur. Frågan är om de positiva effekterna av slam även skulle bli fallet i en rostpanna.

1.1 Problemdiskussion

1.1.1 Beläggings- och korrosionsproblem

Vid förbränningen av bränslet avgår vissa ämnen i gasfas. Av särskild betydelse för beläggings- och korrosionsproblematiken är alkali (kalium, K och natrium, Na) och klor. När det gäller biobränslen så är det främst de askrika bränslena som har höga halter av kalium och klor. I hushållsavfall och verksamhetsavfall förekommer mer natrium, t.ex. som natriumklorid, och klor återfinns i t.ex. PVC-plast. Ett särskilt svårt bränsle ut beläggings- och korrosionsproblem är Shredder Light Fraction (SLF, även kallat fluff), som är en lätt fraktion från återvinning av metallskrot. Det kännetecknas av hög ask- och alkalihalt och hög klorhalt. Tabell 1 visar innehållet av viktiga ämnen i några bränsletyper.

Tabell 1 Innehållet i några bränslen. Halter anges i procent av torrt bränsle.

Table 1 The contents of some fuels. Values are given in percent of dry fuel.

parameter	träpellets [5]	barkpellets [6]	halmpellets [5]	avfall [3]	SLF
aska	0,3	4,2	5,6	21	45
Cl	<0,01	0,02	0,3	0,42	1,32
S	<0,01	0,03	0,1	0,57	0,22
K	0,029	0,193	0,616	0,389	0,27
Na	0,003	0,042	0,050	0,645	0,46
Al	0,002	0,109	0,036	1,132	2,6
Si	0,012	0,462	1,680	4,200	0,41
Fe	0,003	0,050	0,012	0,580	16
Ca	0,064	0,832	0,291	3,150	2,5
Mg	0,010	0,071	0,056	0,313	0,39
P	0,004	0,042	0,078	0,109	0,11

Även om alkali delvis stannar i bottenaskan och klore delvis bildar väteklorid (HCl) så bildar de också gärna natriumklorid och kaliumklorid (KCl),[7] som p.g.a. sitt relativt höga ångtryck återfinns i gasfas vid typiska förbränningstemperaturer. I bränslet finns ofta alkali i överskott i förhållande till klor och kan då avgå till gasfas även i form av KOH.[8] Med detta innehåll av alkaliföreningar når de heta rökgaserna småningom kylda ytor; oftast i

form av ståltuber med vattenånga eller vatten i. Rökgaserna kyls och ångtrycket av alkaliföreningar kan då nå mättnadstryck och kondensera. Kondensationen kan ske genom nukleation, kondensation på partiklar i rökgasen eller direkt på stålytan. Partiklarna i rökgasen härrör från bränslets aska och är tillräckligt små för att föras med rökgasströmmen. De består av askbildande föreningar med lågt ångtryck såsom kalciumföreningar och kiselföreningar. Materialtransporten till tubytan kan ske genom diffusion, impaktion och termofores.[9] Diffusion är transport av gasformiga ämnen från hög till låg koncentration som exempelvis av KCl från rökgasen in mot tubytan. Impaktion sker när partiklar är för stora för att följa med gasströmmen då den böjer av kraftigt som exempelvis kring en tub. De kan då fortsätta rakt fram och träffa tubytan. Termofores är transport av små partiklar från högre till lägre temperatur vilket kan ske i närheten av tubytan. Partiklar som når ytan kan fastna där om tubytan eller partikelytan redan har ett lager av beläggning; särskilt om detta är flytande och därmed klabbigt, vilket kan vara fallet om blandningen av ämnen i beläggningen har fått en smältpunkt som ligger under ytans temperatur.

Det står alltså klart att om ett bränsle innehåller höga halter av alkali och klor så finns förutsättningar för att beläggningar på kylda ytor skall bildas. Beläggningar utgör i sig ett problem. Dels blir rökgaspassagen kring tuberna trängre vilket kan orsaka erosionproblem och ökar fläktarbetet för rökgasfläkten, och dels hindras värmeöverföringen till vattnet i tuberna. Allteftersom beläggningarna blir tjockare ökar också, p.g.a. minskad värmeöverföring, beläggningens temperatur så att risken för smältor ökar. Det största problemet torde dock vara att högtemperaturkorrosion gynnas av beläggningen. KCl är särskilt benäget att orsaka korrosionsproblem eftersom det innehåller både kalium och klor vilka båda ingår i mekanismer för högtemperaturkorrosion av stål.[10] Om korrosionen fortgår tillräckligt länge så måste tuberna bytas ut till stora kostnader.

1.1.2 Motmedel

För att motverka beläggningsbildningen har flera metoder prövats som har det gemensamt att de syftar till att alkali skall reagera och bilda något annat än klorid. Tillsats av elementärt svavel till eldstaden har t.ex. visat sig tränga undan klorid från alkali som istället bildar alkalisulfat,[11][5][12] som har betydligt lägre ångtryck än klorid och dessutom är mindre korrosivt. Bildningen av sulfat har visat sig ske med större effektivitet genom tillsats av ammoniumsulfat [5][13] som då sprayas in i rökgasen. Sulfat kan också tas ut i rökgasreningssteget som svavelsyra och återföras till rökgasen.[14] En annan metod är att tillsätta kaolin som är en aluminiumsilikat som binder alkali. Detta har oftast prövats för att minska agglomereringsrisken i FB-pannor men eftersom alkali binds av kaolinet så minskar även alkalikloridhalten i rökgasen.[5][13][15] En helt annan metod är att sänka bäddtemperaturen i eldstaden för att minska ångtrycket och därmed koncentrationen av alkaliklorider i rökgasen.[16]

Verkan av ovan nämnda tillsatser antyder att sameldning av ett besvärligt bränsle med ett bränsle som innehåller kaolinliknande ämnen och/eller svavel vore en tänkbar metod. Således har sameldning av kol och halmpellets prövats med framgång.[17] Kol innehåller förutom svavel, en askfraktion som till stor del består av aluminiumsilikater.[18]

Avloppsslam innehåller både svavel och aluminium och torde därför vara lämplig som sameldningsbränsle. Avloppsvattnet genomgår i reningsverket mekanisk, biologisk och kemisk rening. I den kemiska reningen ingår tillsats av en fällningskemikalie varav den

vanligaste är järnsulfat, men även järnklorid och polyaluminiumklorid används. De flesta reningsverk har efter reningsstegen en rötkammare. I denna avgår bl.a. metan från slammet vilket gör att energiinnehållet minskar men också att slammet blir mer hygieniskt vilket är en fördel ur hanteringssynpunkt. Efter rötningen sker en mekanisk avvattning till ca 25% torrhalt, och det är detta mekaniskt avvattnade rötslam som kommer i fråga för förbränning. Några exempel på sammansättningen av avloppsslam ges i Tabell 2. Det framgår att halterna av svavel, fosfor och aluminium är höga. De senare är extra höga i slammet från Nohaga där en aluminiumbaserad fällningskemikalie används. Sammantaget visar analysen av slamminnehållet att man kan förvänta sig positiva egenskaper ur beläggings- och korrosionssynpunkt av sameldning med slam.

Tabell 2 Innehållet i avvattnade rötslam från några avloppsreningsverk. Halter är givna i procent av torrsubstans.[6]

Table 2 The contents of dewatered and digested sludges from some sewage treatment works. Values are given in percent of dry matter.[6]

parameter	Gryaab	Sjölunda	Himmerfjärden	Nohaga
aska	46	43	42.3	42.6
Cl	0.05	0.10	0.06	0.04
S	0.86	1.71	1.38	0.80
K	0.67	0.53	0.44	0.47
Na	0.32	0.31	0.21	0.26
Al	3.96	2.14	2.03	8.14
Si	5.66	5.33	4.44	5.28
Fe	7.18	5.55	8.04	1.99
Ca	1.95	4.00	2.51	1.71
Mg	0.48	0.55	0.42	0.32
P	2.83	3.16	3.32	2.36

Sameldning med avloppsslam och byggavfall har visat att beläggingsbildningen och mängden submikrona partiklar i rökgasen minskade.[19] På liknande sätt har slam visat sig i kraftigt minska beläggingsbildningen när det eldats tillsammans med halmpellets.[5][17] Orsakerna till slammets goda egenskaper har föreslagits vara en eller flera av följande [19]

- a) relativt högt svavelinnehåll
- b) högt innehåll av aluminiumsilikater
- c) en hög askhalt som ger hög koncentration av askpartiklar i rökgasen och därigenom utgör en stor yta för alkaliklorider att kondensera på
- d) erosiv verkan på beläggningar p.g.a. hög partikelhalt i rökgaserna

Betydelsen av slammets innehåll av aluminiumsilikater och svavel har konstaterats [5][17] men ingen av de andra tänkbara orsakerna kan uteslutas. Effekten av tillsats av slam med olika ursprung vid avfallseldning har undersökts.[6] Slam som fällt med aluminiumsalt gav inte bättre effekt på beläggningstendensen och korrosionstendensen än sådana som fällt med järnsalt. Förutom svavlets effekt framkom att fosfor sannolikt har en positiv effekt; troligen genom att binda alkali som fosfat. Till faktorerna a-d ovan kan alltså läggas

- e) relativt hög fosforhalt

Shredder light fraction (SLF) är en fraktion som uppstår vid hantering av metallhaltigt avfall, som exempelvis kan härstamma från bils-krotni-ng. SLF innehåller högre halt av klor än vanligt avfall och kan därför väntas orsaka större problem med beläggningar och korrosion än vanligt avfall. För att hantera detta blandas en mindre mängd SLF med vanligt avfall och förbränns i avfallsförbränningsanläggningar. Inblandningskvoten uppgår då till 5-10%. Möjligheten att öka inblandningen har undersökts i Lidköpings Värmeverk AB:s FB-panna.[3] En inblandning av drygt 20% SLF gav ökade belägnings- och korrosionsproblem i ett 24-timmarsförsök. Exempelvis nästan fördubblades belägningstillväxten i vändschaktet och nedströms konvektionsstråket. En slamtillsats på motsvarande 23% avvattnat slam gjorde att ökningen av problemen med SLF i stort sett eliminerades.

De ovan nämnda studierna har gjorts på FB-pannor. Tre fjärdedelar av avfallsförbränningsanläggningarna i Sverige är emellertid rostpannor.[4] Exempelvis SLF eldas i fem olika pannor i Sverige vilka alla är rostpannor. De mest uppenbara skillnaderna mellan FB och rost är själva förekomsten av en bädd och att omblandningen är kraftigare och därmed kontakten mellan bränslepartikel och förbränningsluft mycket större i FB. Temperaturen är lokalt betydligt högre på en rost än i en FB. Rostpannor är ganska okänsliga för bränslets form och fukthalt vilket gör att de är lämpade för avfallsbränslen som är heterogena i många avseenden. Förbränningen kan dock ske till priset av en större halt oförbränt i askan. Frågan är om fördelarna av sameldning av avfall och slam vore lika tydliga under rosteldning som i FB. Med de ovan beskrivna skillnaderna kan man på en rost förvänta sig att slammet lokalt, p.g.a. den sämre omblandningen, riskerar att orsaka en relativt kall zon med följdverkningar på rök-gassammansättning, utbränning, verkningsgrad m.m. Det kan också vara en fördel att samelda det relativt fuktiga slammet med avfall som har högt värmevärde eftersom värmeutvecklingen då blir mer kontrollerbar. Innan man genomför fullskaleförsök är det alltså lämpligt att ta del av den information som eventuellt finns tillgänglig om erfarenheter av slameldning på rost. Eftersom slammet kan ses som ett motmedel mot belägningsbildning och korrosion i fluidbäddar är det också lämpligt att studera detta och andra åtgärder, som är jämförbara med slamtillsats, vid rosteldning.

1.2 Problemformulering och mål

Målet är att sammanställa erfarenheter av eldning av avloppsslam på rost med avseende på bränslehantering, inblandad mängd och driftparametrar. Målet är också att studera de mekanismer som minskar belägnings- och korrosionsproblem vid slameldning i rostpanna. Målgruppen är ägare/blivande ägare av rostanläggningar.

1.3 Avgränsningar

Föreliggande studie begränsas till förbränning. Härvid tas endast de tekniska aspekterna upp; d.v.s. ekonomiska frågor om t.ex. lönsamheten i slamhanteringen utelämnas. Det slam som avses är rötat avloppsslam från avloppsreningsverk. Studien behandlar driftrelaterade frågor vid slamförbränning men ej konsekvens för emissioner till luft och vatten eller för innehåll i askor.

2 Källor

Den främsta källan vid litteraturstudier av föreliggande slag bör vara vetenskapliga artiklar. Dels är de granskade av sakkunniga och dels är de lätta att få tag på inte bara för författaren utan även för den läsare som vill ta del av källmaterialet. En annan fördel är att litteraturen är engelskspråkig och att man därigenom kan få en relativt stor geografisk spridning av sitt källmaterial. Frågan om eldning av avloppsslam på rost är dock sällan omskriven i sådana medier. Ett av skälen till den begränsade vetenskapliga litteraturen är troligtvis att slameldning på rost är ovanligt. Det gör att även andra källor är sparsmakade i detta ärende. Källorna inskränker sig därför till ett antal rapporter, presentationer och sammanställningar som beskriver de fåtal fall som förekommit och förekommer av eldning av slam på rost. Därtill kommer information som i skrivande stund är tillgänglig på internet; bl.a. från tillverkare av system för slameldning på rostpannor. Orsaken till att det har blivit ett visst fokus på tyska exempel och källor står främst att finna i det faktum att det verkligen förekommit eldning av slam på rostpanna där, och att den litteratur som omskriver dessa förekomster är, om inte lättläst, så åtminstone begriplig för författaren. När det gäller åtgärder vidtagna mot beläggingsbildning och korrosion finns vederbörlig litteratur att finna i vetenskapliga tidskrifter.

3 Förbränning av avloppsslam

I detta avsnitt behandlas kort förbränning av avloppsslam generellt. Dels beskrivs utvecklingen över tid och dels de tekniker för förbränning som kommer i fråga.

3.1 Utveckling över tid till nutid

I Sverige finns en uttalad önskan att sluta fosforkretsloppet. Ett sätt att verka i den riktningen är att utnyttja avloppsslammet som gödningsmedel på åkrar.[20] I föreliggande rapport betraktas slammet i Sverige inte som ett bränsle trots att det är förbränning som diskuteras. Snarare är det att betrakta som ett additiv för att förbättra förbränningsprocessen. En enkel kalkyl visar att om exempelvis all avfallsförbränning i Sverige skulle ske med slamtillskott så skulle ca 70 % av den totala slamproduktionen tas i anspråk. Det är orimligt så länge fosfor inte kan återvinnas ur askan på ett tillförlitligt sätt. Den totala produktionen av avvattat avloppsslam är ca 1 Mt vilket motsvarar ca 0.25 Mt torrsubstans. År 2008 gick drygt hälften av detta till deponitäckning, en femtedel till anläggningsjord och en femtedel till jordbruk/åker. Bland ett antal småposter finns 1% till förbränning,[21] varav en del är knutet till forskning och utveckling i FB. Det faller sig därför naturligt att erfarenheter från förbränning måste sökas i andra länder.

Behandlingen av avloppsslam dominerades i Tyskland 1987 av deponi medan ca 15% av slammet behandlades termiskt. Från slutet av 90-talet har den termiska behandlingen ökat i omfattning och står idag för mer än 50% av slambehandlingen medan deponi har upphört nästan helt.[22] Den troliga orsaken till ökningen från slutet av 1990-talet till idag är förbudet mot deponi. Förbränningen är alltså ett sätt att hantera de slammängder som produceras. Från mitten av 70-talet har den totala kapaciteten att ta emot slam till monoförbränningsanläggningar ökat stadigt och var 2008 ca 500 000 ton torrsubstans per år. Samförbränningskapaciteten har ökat kraftigt från 0 1996 till 700 000 ton torrsubstans per år 2008.[22] I Tyskland finns f.n. ca 50 anläggningar för slamförbränning. Av dessa är 16 för monoförbränning, hälften för samförbränning i kraftverk och 10 för samförbränning i cementverk.[23] Även i Nederländerna har man sett en ökning av produktionen av avloppsslam.[24]

I Tyskland och Nederländerna pågår relativt mycket slamförbränning som kan jämföras med att ca 1% av allt avloppsslam i exempelvis Tjeckien [25] och Sverige går till förbränning. Andra länder med relativt hög andel förbränning är Österrike, Storbritannien och Danmark.[25] I Schweiz förbrändes år 2002 över 70% av avloppsslammet.[26] Huvudsyftet med förbränningen tycks vara att minska slammets volym; d.v.s. att göra sig av med det.

3.2 Teknik

Tekniker som används för förbränning av avloppsslam kan indelas i monoförbränning och samförbränning. Vid monoförbränning utgör slammet det enda bränslet och måste därför torkas före förbränning. För torkning finns en mängd anläggningar.[22][23][27] Syftet är att öka värmevärdet och transporterbarheten. Avvattat slam kan eldas vid monoförbränning och samförbränning, och fulltorkat slam kan eldas i samförbränning och omvandlas med alternativa behandlingsmetoder såsom förgasning. För att torka slammet finns termiska tekniker och solstrålningsbaserade tekniker. För detta finns flera kommersiella

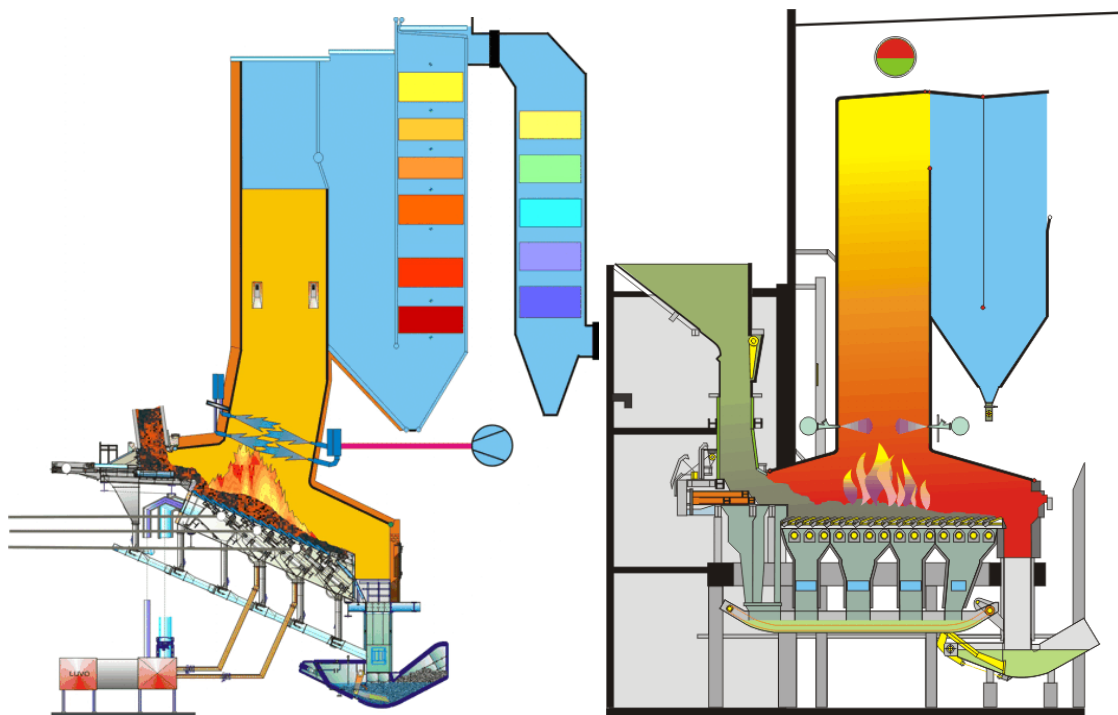
lösningar.[22][23] Monoförbränning sker oftast i FB-pannor.[22] Det finns också rostanläggningar för monoförbränning såsom i Altenstadt (Emter).[22] Även roterugnar och olika typer av smältugnar förekommer.[29] Vid samförbränning eldas slammet tillsammans med ett annat bränsle som då står för större delen av det totala värmevärdet. Härvid blir behovet av torkning mindre. Oftast samförbränns slammet med kol i vad för anläggning det råkar vara; pulvereldning, FB eller, mer ovanligt, rost. I Nederländerna förbrändes år 2002 ca 45% av allt kommunalt avloppsslam i FB.[24] Även i Japan dominerar FB-tekniken,[27] men det finns även flera rostanläggningar för samförbränning med avfall. Samförbränning av slam och avfall på rost finns/har funnits i Krefeld,[30] Hengelo (VIT) [24] och Bamberg[31].

En stor del av samförbränningen utgörs också av cementfabriker. Även ett antal stora energiaktörer bedriver samförbränning av slam.[22]

4 Rosteldning

4.1 Karaktäristik

En rostpanna kan delas in i primärförbränningszon och sekundärförbränningszon. I primärförbränningszonen sker torkning och den inledande omvandlingen av det fasta bränslet, vanligtvis under substökiometrisk förhållanden, varefter förbränningen fullbordas i den efterföljande sekundärförbränningszonen där luft blandas med rökgasen högre upp i eldstaden. I primärförbränningszonen matas bränslet in på den så kallade rosten. Rosten har uppgifterna att transportera det fasta bränslet och den producerade askan samt att fördela primärluften längs med rosten och sidled så att luften inte smiter längs väggarna.[32][33] Rostar indelas ofta efter den mekanism som flyttar bränslet. Den vanligast förekommande rosttypen i Sverige, som därför är av störst relevans för samförbränning med avfall, är den sluttande rörliga rosten av vilken finns cirka 350 enheter $>5 \text{ MW}_{\text{th}}$. [34] Den är uppbyggd av en mängd roststavar som skjuter bränslebädden framåt. Andra exempel är sluttande fast rost (anläggningar $<5 \text{ MW}_{\text{th}}$), vibrerande rost (halm- och avfallsförbränning) och wanderrost (kolförbränning). Av vibrerande rostar finns endast ett fåtal i Sverige, men då dessa är stora förbränningsanläggningar så kan slamförbränning vara aktuellt.



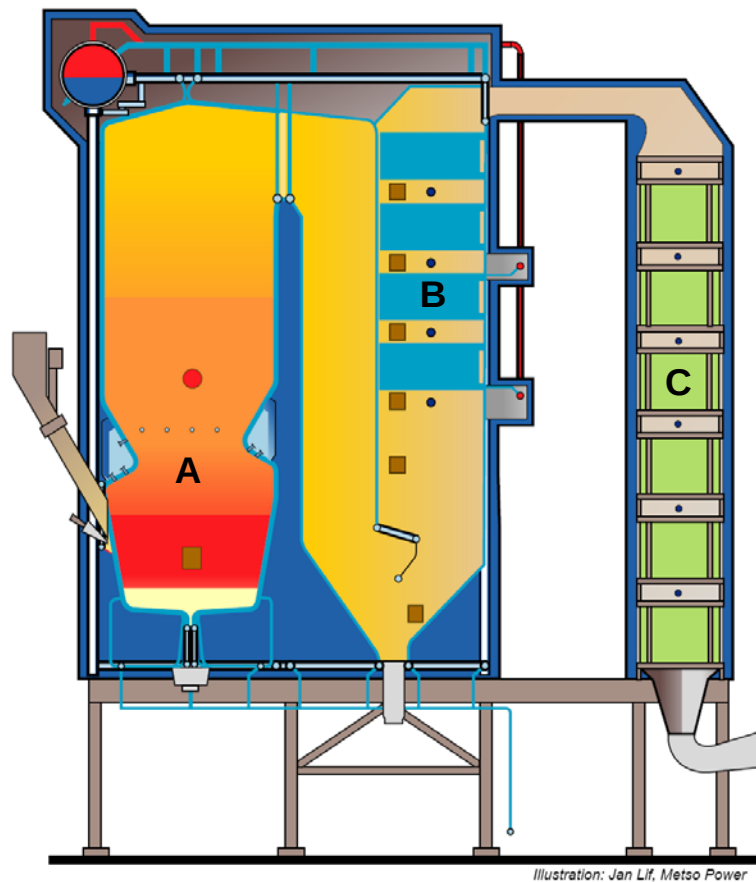
Figur 1. Schematiska bilder av sluttande rost (t.v.) och horisontell rost (t.h.).[28]

Figure 1 Schematic pictures of a sloping grate (left) and a horizontal grate (right).[28]

Rostpannor föredras framför allt på grund av de låga investerings- och driftkostnaden samt den goda robustheten i drift både vid fullast och vid dellast.[29][32] Rostpannor används därför vanligtvis för förbränning av bränsle med låg och varierande kvalitet [32], som exempelvis varierande fukthalt. De används även för värmeproduktion i småskaliga enheter

där drift utan stationär personal är prioriterad. Små rostanläggningar för förbränning av förädlade och oförädlade träbränslen ($<5 \text{ MW}_{\text{th}}$) används nästan enbart för värmeproduktion eftersom elproduktion inte är lönsam. I de större rostanläggningarna, som kan vara aktuella för samförbränning med slam, är kombinerad el- och värmeproduktion förekommande. I dessa eldas vanligen fuktigt skogsavfall av ($<20 \text{ MW}_{\text{th}}$) eller avfall i form av hushållssopor eller industriavfall ($>20 \text{ MW}_{\text{th}}$).

Inom denna studie är jämförelsen mellan rostförbränning och andra förbränningstekniker begränsad till förbränning i FB, eftersom slam och eventuella samförbränningsbränslen kan eldas i båda typerna av anläggningar. En schematisk bild på en bubblande FB visas i Figur 2. Denna panntyp har beskrivits utförligt i.[3]



Figur 2. Schematisk bild av en bubblande FB. A = eldstad, B = konvektionsdel och C = ekonomiser.

Figure 2 Schematic picture of a bubbling fluidised bed. A = furnace, B = convection pass and C = economiser.

Den grundläggande skillnaden mellan förbränning på rost och i FB är att bränslet på en rost bildar en fast bädd genom vilken en omvandlingsfront vandrar, medan en FB består av en bädd av inerta partiklar (sand) i vilken bränslepartiklar blandas in. Detta medför att bränslet hettas upp betydligt långsammare på en rost än i en FB där bränslet kastas rakt in i ett sandhav vid $850\text{--}900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Bränslet förs på en rost in vid ena änden och transporteras sedan sakta framåt varvid den successivt utsätts för ökande strålning innan den antänds. På

bränslebädden i en rost kan detta ses som områden med synbart olika processer samtidigt, såsom flammor i vissa områden medan det saknas i andra.[35][33] Omvandlingsmässigt innebär detta att torkning och pyrolys sker långsammare och vid en lägre temperatur än i FB. Koksförbränningen sker däremot ofta över 1000 °C.[32][36] I både förbränning på rost och i FB är flexibiliteten god vad avser bränslefukthalt och partiklarnas form och storlek.[32] Detta beror på att det i båda fallen finns en stor mängd lagrad värme som kan utnyttjas för att stabilisera förändringar. Med tanke på avloppsslammets höga fukthalt är det viktigt att framhålla att bränslemixens totala fukthalt inte får vara så stor att förbränning svårigen kommer till stånd. Detta kan man relativt enkelt reglera med bränsleprover. En större svårighet på en rost kan vara att undvika lokala höjningar av fukthalten orsakade av dålig omblandning vilket leder till temperatursänkningar. Omblandningen av bränslet är betydligt mindre på en rost än i en FB, vilken uppvisar en kraftig omblandning p.g.a. bäddens fluidisering. Det leder i en rostanläggning till en betydligt ojämnare temperaturfördelning över bäddytan med högre temperaturtoppar, men också mindre materialslitage.[32] Rosten kan dock skadas om den friläggs för strålning [38] från eldstaden eller när låga primärluftflödes hastigheter ger upphov till höga koksförbränningstemperaturer vid rostens yta [39]. Den högre omblandningen och flödes hastigheten i en FB medför att halten av rökgasstoft är betydligt högre från en FB jämfört med en rostpanna; i koksförbränningszonen på en rost kan luftflödet hållas lågt varvid medryckning av aska minskas. Däremot är halten av oförbränt material vanligtvis större i en rostpanna. Det har i en modell av rostförbränning av stråbränsle visats bero på otillräcklig omblandning mellan rökgaser och luft i sekundärförbränningszonen.[37]

4.2 Beläggnings och korrosionsproblem

Här diskuteras beläggnings- och korrosionsproblem i rostpannor samt åtgärder som kan vidtas mot dessa. De åtgärder som är aktuella här förutom tillsats av avloppsslam är sådana som kan jämföras med slamtillsats. Det gäller exempelvis tillsatser av ämnen som förekommer i slam, men inte åtgärder som innebär förändringar av rostpannans utformning.

4.2.1 Förekomst

Biobränslen och avfall innehåller aska av varierande mängd, sammansättning och smältpunkt. Askan i bränslet kan smälta, förångas eller ryckas med av gasflödet och på så vis överförs till en yta där den, förutom att verka som ett hinder, kan medverka till korrosion. En viktig parameter för smältpunkten och därmed askans benägenhet att skapa beläggningar med eventuell korrosion är askans innehåll av alkalimetaller.

Beläggningar i rostpannor förekommer i form av slaggnings (beläggningar på rosten) och beläggningar på värmeöverförande ytor ovanför rosten. Vid förbränning av relativt askfattiga träbränslen med låg alkalihalt, såsom stamvedsflis, skogsavfall och bark, är slaggnings det vanligaste problemet. Vid förbränning av bränslen med askor av högre alkalihalt, som halm, tenderar beläggningar på värmeöverförande ytor att bli problematiska.[37] Till stor del kan erfarenheter från studier kring beläggningsförekomst i FB användas som vägledning för rostpannor, men skillnaderna mellan de två teknikerna gör dock att mekanismerna för bildning av beläggningar kan se olika ut, och att metoder för att motverka beläggningar och korrosion i FB inte nödvändigtvis fungerar i en rostanläggning.[32] En uppenbar skillnad mellan rost och FB är avsaknaden av en sandbädd. I en FB kan askan reagera och bindas av den oftast kvartsbaserade bäddsand.

Detta är ur beläggnings- och korrosionssynpunkt en fördel eftersom denna alkali då inte kan bilda beläggningar men kan vara problematisk p.g.a. låg smältpunkt. Denna alkalibindning begränsas på en rost av bränslets innehåll av kiselbaserade ämnen såsom kvarts. Den låga smältpunkten kan leda till slaggnings på rosten med både försämrade bränsletransport och fördelning av primärluften som följd.

Beläggningar på ytor ovanför rosten bildas ur förångade askämnen eller vidhäftning av medtryckta partiklar. Partiklar i rökgasen kan bildas genom fragmentering av koks i olika stadier av utbränning. När den är helt utbränd kvarstår aska, som, om den bildar tillräckligt små partiklar, kan föras med av rökgaserna och bilda flygaska. Dessa partiklar kan sedan fastna på tuber och bidra till beläggningsbildning. Partikelmängden i rökgasen är betydligt lägre i en rostpanna än i en FB [32] men ångtrycket av beläggningsbildande ämnen är högre. Det kan resultera i mer kondensation av gasformiga ämnen på överhettartuber och andra kylda ytor men mindre påbyggnad av beläggningen p.g.a. impakterande partiklar.

Beläggningsbildningen i en rostpanna eldad med stråbränsle har beskrivits i en modell, vars simuleringsresultat jämförts med experiment.[40] Studien visar att beläggningen initieras av kondensation av KCl som bildar ett inre lager. Därefter tar partikelimpaktion vid som viktigaste mekanism. Dock har det visat sig, vid studier av mogna ("mature") överhettarbeläggningar från två stråeldade danska rostpannor (Masnedö, 33MWth, och Ensted, 100 MWth), att det innersta lagret tillväxer genom kondensation av KCl trots decimetertjocka befintliga beläggningar.[41] Även i avfallseldade rostanläggningar fås beläggningar och flygaska med höga halter av kalium.[42] Ytterligare labskaleexperiment för att undersöka korrosion under omständigheter motsvarande stråeldning har gjorts.[43] KCl-innehållande beläggning befanns vara mycket korrosiv. Sulfatering av KCl skedde till mindre del om KCl-beläggningen bestod av små partiklar än om den bestod av stora; möjligen p.g.a. tätare packning. CaO i beläggningen reagerade med HCl i rökgasen och bildade CaCl_2 vilket ökade korrosionshastigheten.

4.2.2 Motåtgärder

De vanligaste åtgärderna mot beläggningar och korrosion är att genomföra diverse förändring i drift eller av konstruktionsmaterial. Korrosion kan naturligtvis motverkas genom användande av beständigare material. Exempelvis har aluminidbeläggning på försökstuber i en rostanläggning för avfallseldning visat sig öka korrosionsmotståndet.[44] För att minska korrosion på värmeöverförande ytor, vid eldning av svåra bränslen som avfall, kan även ångtemperaturen i ångbärande tuber sänkas; en åtgärd som tyvärr också leder till sänkt elverkningsgrad. För att minska slaggnings, termiskt slitage och korrosion på själva rosten är framför allt ökad kylning av denna, med samtidigt höjning av förbränningsfronten från dess yta, effektiv. Praktiskt görs detta lämpligen genom att penetrationshastigheten av luften genom rosten och in i bädden ökas, vilket kan stödjas med rökgasåterföring.[39] Rökgasåterföring genom rost vid avfallsförbränning är dock ej vanligt då det kan orsaka korrosion på rosten. Eftersom föreliggande studie fokuserar på hur sameldning med avloppsslam kan påverka beläggningar och korrosion, bortses här från ovanstående och liknande åtgärder som innebär ombyggnad av delar av pannan. Istället fokuseras på motåtgärder som tillsats av slam eller additiv som kan jämföras med slam samt andra sameldningsbränslen som i någon väsentlig mån liknar slam.

För att motverka agglomerering i FB-anläggningar har man bl.a. tillsatt kaolin. Det har även visat sig att kaolin effektivt binder alkali och därmed även verkar minskande på

beläggningar både vad avser mängd och alkaliinnehåll.[5][13][45] Det är dock inte givet att kaolin fungerar lika bra på en rost med dess mycket sämre omblandning.[32] Att blanda kaolinet med bränslet kan vara svårt men nödvändigt för bästa resultat. I den mån kaolinet är så finfördelat att det följer med rökgaserna, som har observerats i FB,[15] kan en positiv effekt bli reaktion med gasformiga ämnen såsom alkaliklorider.

Elementärt svavel har prövats som tillsats till FB. Tanken är att svavlet skall bilda SO_2 och reagera med alkaliklorider under bildning av alkalisulfat och väteklorid.[5] Huruvida motsvarande effekter skulle bli fallet vid rosteldning är oklart men sannolikt. Minskande effekt av tillsats av elementärt svavel på zinkhalten i beläggningar har rapporterats.[12] Bränslets innehåll av kalcium är viktigt för vad som händer med svavlet, och att avfall innehåller mycket kalcium framgår av Tabell 1. Därutöver påverkar bränsleomblandningen, temperaturen och distributionen/uppehållstiden i reducerande zoner. Omblandningen är långsammare på en rost än i FB, varför bindningen av svavel och kalcium till gips bör vara relativt missgynnad och leda till ökad bildning av SO_2 . Å andra sidan bör reaktionen mellan svavel och syre till SO_2 också vara missgynnad. Temperaturen på en rost är så hög att gips är mindre stabilt än i FB vilket gynnar bildningen av SO_2 . Bildningen av SO_2 respektive gips kräver syre varför dessa svårigen bildas i reducerande zoner. Istället bildar svavlet H_2S som i rökgasen kan omvandlas till SO_2 där sekundärluft tillsätts. SO_2 i rökgasen kan reagera med kalcium i fina partiklar och bilda gips. Det finns med stor sannolikhet större mängd kalciuminnehållande partiklar i FB. Sammantaget är det svårt att kvantitativt svara på hur effektiv svaveltillsats på en rost är jämfört med FB med avseende på bildning av alkalisulfat. Hursomhelst övergår en del av det svavel som tillförs via bränslet i form av elementärt svavel eller sulfat till SO_2 i gasfas, vilket ger en positiv effekt i form av sulfatering av alkaliklorider.

Svavel kan också tillsättas i form av sulfat i rökgasen. Detta görs t.ex. under namnet ChlorOut [46] och innebär att en lösning av sulfat sprutas in i rökgaserna. Även i detta fall ombildas alkalikloriderna till sulfat och frigör väteklorid. Denna typ av svaveltillförsel har visat sig effektivare än elementärt svavel i FB.[5] ChlorOut används i rostpannor för biomassa [47] respektive avfall [32] och har där minskat beläggningar och korrosion. Ett annat sätt att tillföra sulfat är genom svavelrecirkulation varigenom svavel tas från scrubbersteget i rökgasreningen och i form av svavelsyra återförs till rökgaserna ovanför bädden vilket har prövats i Renovas avfallsförbränningsanläggning i Sävenäs.[14] Det visade sig ge en minskning av partikelhalten i rökgasen och beläggningstillväxten. Korrosionen minskade för alla provade material och ändrade karaktär med mindre bildning av metallklorid i metall/oxid-gränssnittet på överhettartuberna.

Fosfor har visat sig vara korrelerat med minskad koncentration av alkaliklorider i rökgasen och minskad andel klor i beläggningen vid slamförbränning i FB.[6] Troligen bildas alkalifosfat via reaktion med alkaliklorider. Fosfor har därmed en effekt som liknar den hos svavel. Även i fallet med fosfor är kalcium en viktig komponent som minskar fosfors positiva effekt genom bildning av kalciumfosfat. Det är okänt om den positiva effekten av fosfor även skulle finnas vid eldning på rost.

Den betydligt mindre partikelmängden i rökgasen som är fallet vid rosteldning jämfört med FB gör troligt att effekten av en stor kondenseringsyta i form av partiklar för gasformig alkaliklorid är mindre. Även en eventuell effekt av erosion av beläggningar bör vara mindre.

Sameldning innebär här att ett bränsle som är besvärligt ur beläggings- och korrosionssynpunkt, såsom t.ex. avfall, blandas med ett annat bränsle som motverkar de problematiska tendenserna. Bland de föreslagna sameldningsbränslena finns kol, torv och avloppsslam.[29] Dessa bränslen kan innehålla både kaolinliknande föreningar och svavel. Sameldning i rostpanna har genomförts med strå och träflis [48] men träflis innehåller inga substantiella mängder kaolinliknande ämnen eller svavel. De få rapporterade fallen av sameldning i rostpanna har inte haft syftet att minska beläggingsproblematiken utan snarare att omvandla slammet till aska och därmed minska volymen som skall hanteras.

5 Slameldning på i rostpanna

5.1 Allmänna förutsättningar

Det avloppsslam som kommer i fråga för förbränning är rötat och avvattnat, vilket görs på reningsverket. Härvid uppnås en torrhalt på ca 25% och ett värmevärde nära noll. För att ytterligare öka slammets torrhalt kan torkning ske i anläggningar som utnyttjar solstrålningen varigenom uppnås 55-80% torrhalt. Med termisk torkning kan 95% torrhalt erhållas. På torrbasis ökar värmevärdet då till ca 9 MJ/kg.[49]

Man kan skilja på mono- och samförbränning. Det förra innebär att avloppsslam är det enda bränslet och det senare att slammet eldas tillsammans med ett annat bränsle, som i detta fall är avfall. Speciellt vid monoförbränning är det viktigt att ha tillräcklig torrhalt. Torrhalten påverkar också slammets konsistens. Det avvattnade slammet har i detta hänseende egenskaper som jord. Det är tungt att gräva i men är pumpbart om pumpen är tillräckligt stark. Soltorkat slam är för hårt och torrt för att pumpas medan termiskt torkat slam är dammigt. Beroende på vilken torrhalt man har på sitt slam måste man alltså använda olika metoder för att föra in det i förbränningsanläggningen. Det finns tre metoder:[31]

- inblåsning av torkat slam över bädden
- spridare fördelar slammet över bädden
- blandning av slam och avfallsbränsle före förbränning

Slammets relativt höga ask- och svavelhalt (jfr. Tabell 1 och Tabell 2) kan påverka emissionerna om inte rökgasreningssystemet kan hantera det.

5.2 Monoförbränning

Anläggningar för monoförbränning är oftast ganska små jämfört med samförbränningsanläggningar. De syftar mest till att hantera slamvolymerna i mindre tätorter även om energiutvinning också görs. Slammet som används i dessa anläggningar är torkat till minst ca 45% torrhalt.[50] Förutom torrhalten kan man vänta sig att slammets olikhet beträffande partikelstorlek, i jämförelse med traditionella bränslen, kommer att ställa krav på driften vid monoförbränning. Vid förbränning på rost är bränslebäddens täthet av betydelse,[51][52][53] vilket till viss del påverkas av partikelstorlek och dess fördelning. En kompakt bränslebädd, d.v.s. en med låg porositet och hög densitet vilket kan förväntas vid förbränning av otorkat slam, ger en annan störningsbild och förbränningskaraktäristik än en volyminös bädd med hög porositet och låg densitet. En tänkbar jämförelsemodell för erfarenhetsöverföring till monoförbränning av slam från existerande anläggningar är därför förbränning av sågspån. Sågspån från sågverk uppvisar liknande partikelstorleksfördelning och håller dessutom vanligtvis hög fukthalt på uppemot 50 %.

Anläggningar speciellt utvecklade för monoförbränning av slam finns på den tyska marknaden. Aldavia BioEnergi GmbH har utvecklat ett system kallat Awina genom vilket torrt slam kastas in över rostbädden. Ingående slam håller 25% torrhalt men torkas

ytterligare med en av Aldavia utvecklad teknik. Pannor av denna typ kan göras i storlekar mellan 0.5-30 MW.[54] Systemet används bl.a. av Emter GmbH i Altenstadt, Tyskland.

Hans Huber AG har utvecklat ett system kallat sludge2energy för småskalig monoförbränning.[55] Avvattnat slam tillförs en torkare som ökar torrhalten till mer än 65% innan det förs in på bädden i eldstaden.

5.3 Samförbränning med avfall

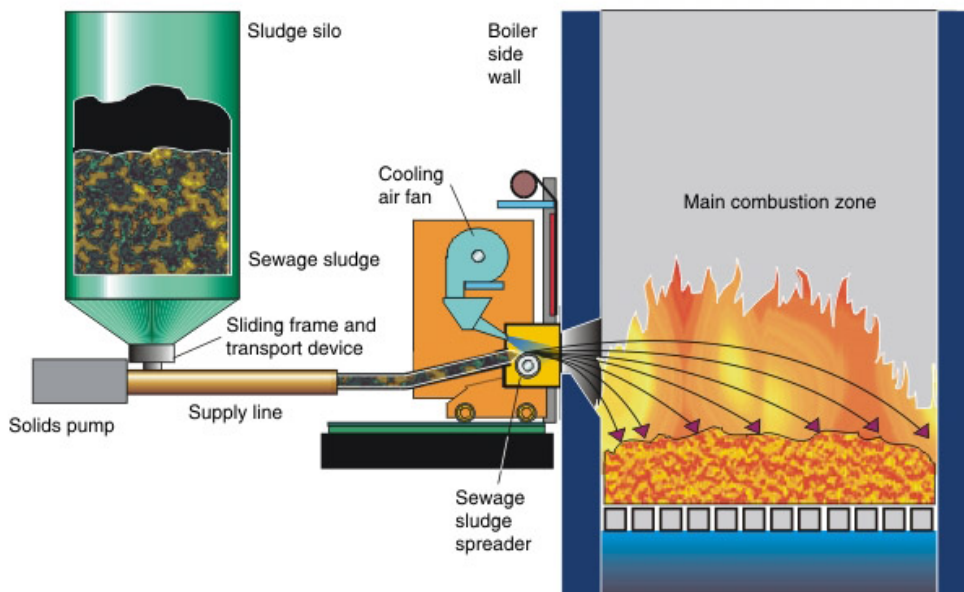
5.3.1 Förutsättningar

Mekaniskt avvattnat slam kan samförbrännas på rost tillsammans med avfall men bildning av alltför stora klumpar bör undvikas eftersom bränslet då inte fullständigt hinner brinna ut på rosten.[22][50] För att förhindra hopklumpning är det viktigt att sprida slammet jämnt i avfallsbränslet.[24] Slam och avfall kan blandas med gripklon i avfallsbunkern. Risken att slammet klumpar ihop sig ökar om dess konsistens är ofördelaktig och inblandningen för stor. Bl.a. riskerar man thixotropi som innebär att slammet får en kraftigt minskad viskositet vid rörelse. Slammet kan också sprutas in via lansar över bädden.[56] Upp till 10% inblandning är erfarenhetsmässigt möjligt.[31][50] Andelen slam bör ej överstiga 25%. Slam med högre torrhalt kan blåsas in direkt i eldstaden.[24] Stoftreningen måste vara anpassad för den ökade stoftbelastning som följer med slammet.[50]

I likhet med monoförbränning förväntas slammet även vid samförbränning inverka på bränslebäddens täthet. Om partikelstorleken hos det ursprungliga bränslet är betydligt större än slammets, kan slammet misstänkas agera som en sammanbindande matris och bidra till en kompaktare bädd. Detta är en parameter som behövs tas i åtanke vid design och drift, och även här kan tänkas att erfarenheter kan överföras från etablerad kunskap om förbränning av träbränslen – förslagsvis samförbränning av flis och sågspån.

5.3.2 Kommersiella lösningar för samförbränning

Martin GmbH har utvecklat en teknik som visas i Figur 3 för samförbränning av slam med en torrhalt på 20-45% med avfall.[31] Slammet sprids från ena sidoväggen i eldstaden med en speciell spridningsmaskin över hela rostens bredd. Den viktigaste delen i spridningsmaskinen är en rotor som kastar in slam i bitar om ca 3 cm över bädden. Slammet hamnar på detta sätt i den mest aktiva förbränningszonen på rosten och blir därigenom fullständigt utbränt. Inblandningen bör ej överstiga 25% slam. En fördel är att förbränningen kan bli lugnare än med rent avfall. Risk finns dock för att rökgaserna inte håller 850 °C i två sekunder om slammets vattenhalt varierar mycket. Kvicksilver ökar i rökgasen vid slameldning medan zink, bly och kadmium snarare minskar något jämfört med förbränning av enbart avfall. En fördel med systemet är att ingen termisk torkning behövs.



Figur 3. Schematisk bild av Martin GmbH:s system för slamförbränning på rost.[28]

Figure 3 Schematic picture of a system by Martin GmbH for firing of sewage sludge on a grate.[28]

L. & C. SteinMüller GmbH har utvecklat system för samförbränning av avvattnat slam respektive torkat slam med avfall.[31] Avvattnat slam blandas med avfallet innan det når eldstaden. Detta görs antingen direkt i avfallsbunkern och blandas då med kranen, eller i avfallstratten varifrån blandningen med avfallet sker under transporten till rosten. I båda fallen är spridningen viktig för att undvika klumpbildning. Det torkades slammet kan föras in i eldstaden genom fallrör eller genom dysor i eldstadens sidovägg. Det senare lämpar sig bättre om slammet är finkornigt och dammigt. I båda fallen är en jämn spridning över rostbredden viktig.

5.3.3 Exempel

Halmstad Energi och Miljö AB (HEM)

HEM förbränner avfall i Kristinehedsverket som är en rostpanna på 45 MW. Den utrustades 2003 för slamförbränning som sker då avloppsreningsverket av någon orsak får för mycket slam för att det skall kunna tas om hand.[56] Hur mycket slam och hur många gånger det förbränns varierar alltså; 2010 förbrändes slam en gång. Slammets lagras i en silo på ca 25 m³ varifrån det via doserskruvar förs till en pump. Slammets pumpas sedan stötvis in i pannan strax ovanför inmatningen av det ordinarie bränslet. Slammets torrsubstanshalt skall högst vara 30% för att transportsystemet skall fungera. Vatten finns anslutet till slamledningen för att underlätta transporten. Ungefär 1.9 ton/h av slammet förbränns och det motsvarar 12% av bränsleblandningens vikt. Utrustningen har falerat ett antal gånger

varefter ledningar och pumpar har behövt bytas ut. Driftmässigt har förbränningen och ångproduktionen påverkats så att den blivit ojämn.

Renova AB

Renova AB förbränner avfall i fyra rostpannor i avfallskraftvärmeverket i Sävenäs. 73 ton avfall per timme förbränns till en effekt av ca 200 MW. Eldning av rötat avloppsslam har testats.[57] Slammet blandades direkt i avfallsbunkern med kranen. Detta visade sig fungera om slammet håller minst 30% torrhalt och utgör högst 5% av bränsleblandningens vikt. Det är också fördelaktigt om bränsleblandningen förbränns så snart som möjligt efter slaminblandning.

MHKW Würzburg [58]

Avfallsförbränningsverket i Würzburg (Müllheizkraftwerk Würzburg) utrustades från början med möjligheter att torka och föra in avloppsslam. Från 1984 har man eldat torkat slam i anläggningen.[59] Inkommande avloppsslam med en torrhalt på minst 40% blandas först med torkat slam (90% torrhalt). Heta rökgaser från förbränningen torkar blandningen varefter denna sönderdelas och via dysor sprids över rosten. En del av det torkade slammet återförs dock för att blandas med det inkommande slammet.

MHKW Göppingen [58]

Avfallsförbränningsanläggningen i Göppingen, Tyskland, togs i bruk 1975. Till denna hör en s.k. homogeniseringsanläggning som syftar till att blanda avfall och avloppsslam så att det kan förbrännas i anläggningen. Avfall och slam inkommer till en bunker varifrån det förs till en roterande torktrumma i vilken det blandas och torkas. Temperaturen på blandningen når 80 °C genom utvändigt värmning med ånga och genomströmning av trumman med varm luft. Eldning med upp till 25% slam är på detta sätt möjligt men en nackdel är att det blir en ökad erosion på överhettartuber.

MHKW Bamberg [58]

I avfallsförbränningsanläggningen i Bamberg har två metoder att förbränna slam använts. Den första innebär att avvattnat slam vid ca 25% torrhalt blandades med torrt slam och sedan fördes in i en tork där de fina delarna fördes in i eldstaden och de andra återfördes till blandningen med det avvattnade slammet. Stora problem med pannans reglersystem och framför allt slammets innehåll av främmande föremål som stoppade flödet av slam i torkprocessen gjorde att denna metod att förbränna slam kompletterades med den andra metoden. I denna avvattnas inkommande slam med en torrhalt på 2-3% till 30-35%. Kalk tillförs varigenom en kornformig slamblandning med över 40% torrhalt uppstår. Denna sprids i avfallsbunkern. Den således bildade blandningen förbränns sedan utan försämring av förbränningen eller utbränningen.

MKVA, Krefeld EGK (Entsorgungsgesellschaft Krefeld GmbH & Co. KG) [30]

I avfalls- och slamförbränningsanläggningen i Krefeld eldas avfall och torkat slam. Slammet torkas till mer än 90% torrhalt med ånga från anläggningen. Därefter förs det pneumatiskt till eldstaden var det blåses in över bädden. Förbränningstemperaturen är 850-1100 °C och uppehållstiden 30-45 min.

Nederländerna [24]

Ett antal rostpannor i Nederländerna är förberedda för slamförbränning men få tillämpar det. Avfallsförbränningen i Dordrecht (GEDUVO) har varit i drift sedan tidigt 1970-tal.

Den var från början utrustad med ingångar för slamförbränning men dessa togs bort i början av 1990-talet. V.I.T. Hengelo stängdes år 2001 efter svåra problem med att elda förtorkat slam. Avfallsförbränningsanläggningen i Duiven (AVR AVIRA) är utrustad med ett system för spridning av avloppsslam i avfallsbunkern. Systemet är inte i drift. Rostanläggningen för avfallsförbränning i Roosendaal (AVI Roosendaal, Sita ReEnergy) är utrustad med en torkanläggning för slam. Rostanläggningen för avfallsförbränning i Amsterdam (AVI Amsterdam (GDA)) är förberedd för sameldning med avloppsslam genom direkt inmatning på bädden.

6 Slutsatser

Slameldning på rost tillsammans med avfall är möjligt. Enklast är att använda torkat slam men även avvattnat slam med minst 20% torrhalt fungerar. Enklaste sättet att föra in slammet i anläggningen är att blanda det i avfallsbunkern men man måste då undvika att slammet klumpar ihop sig. Att föra in slammet direkt på bränslebädden i eldstaden kräver speciell utrustning.

Beläggingsbildningen vid eldning av svåra bränslen som avfall i rostpannor liknar den som observerats i FB-pannor. Möjligen blir det mer kondensation av gasformiga alkaliklorider i rökgasen men mindre beläggningstillväxt p.g.a. partiklar. En motåtgärd i form av slam tillsats har troligen mindre effekt på rost än i FB när det gäller de mekanismer som beror på slammets innehåll av aluminiumbaserade ämnen. Däremot bör det svavel som bildar SO₂ vid förbränningen av slammet ha en positiv effekt jämförbar med den i FB. Effekten kan bli större än i FB eftersom bindningen av svavel i form av gips bör vara mindre vid temperaturer typiska för rostförbränning.

En viktig slutsats är att ingen litteratur har hittats, vari beskrivs sameldning av slam och ett besvärligt bränsle på rost i syfte att studera beläggings- och korrosionsproblem. Huruvida slammet har en positiv effekt har alltså inte visats.

Sammanfattningsvis:

- Slameldning på rost tillsammans med avfall är möjligt.
- Slammets effekt på beläggings- och korrosionsproblem har inte visats i någon publicerad studie
- Slammets eventuella positiva effekter beror troligen mer p.g.a. dess innehåll av svavel än dess innehåll av aluminosilikater.
- Troligen sker beläggningstillväxt på ångtuber i rostpannor mer p.g.a. kondensation av gasformiga ämnen än på partikelimpaktion.

7 Rekommendationer och användning

I experimentell forskning är det grundläggande att den parameter man varierar kan kopplas till en effekt som är större än rena tillfälligheter. Vid förbränning av ett variabelt bränsle som avfall är detta ett hårt krav. Man bör därför se till att man varierar den aktuella parametern tillräckligt kraftigt. I praktiken innebär det att tillsätta tillräckligt mycket slam. Tydliga positiva resultat av en slam tillsats på drygt 10% på torr basis har erhållits i FB. Eftersom man i en rostpanna riskerar att få sämre effekt av slammet vore det önskvärt att kunna blanda in uppemot 15%; något som kan bli svårt om slammet är för fuktigt. Med ett torrare slam underlättas själva inblandningen av slammet och mer slam kan blandas in. Effekten av slam tillsats på rost förblir spekulationer intill dess man prövat det. Därför rekommenderas att experimentella studier genomförs där slam tillförs avfallseldning på rost, och effekten av inblandad mängd på rökassammansättning, partikelmängder, beläggingsbildning och korrosion undersöks.

Det rekommenderas också att man vid nybyggnation av rostpannor för avfallsförbränning överväger möjligheten att samförbränna avfallet med avloppsslam.

8 Referenser

- [1] Miles, T.R., Miles Jr., T.R., Baxter, L.L., Bryers, R.W., Jenkins, B.M., Oden, L.L. "Boiler deposits from firing biomass fuels" *Biomass and Bioenergy* 10, 1996, 125-138.
- [2] Nielsen, H.P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Baxter, L.L. "The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers" *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 2000, 283-298.
- [3] Gyllenhammar, M., Davidsson, K., Jonsson, T., Pettersson, J., Victorén, A., Andersson, H., Widén, C. "Energiåtervinning av brännbar fraktion från fraktionering av metallhaltigt avfall-steg 2" *Waste Refinery, projekt WR-23*, 2010, ISSN 1654-4706.
- [4] "Svensk avfallsförbränning bäst i världen" *Avfall Sverige AB, Prostgatan 2*, 211 25 Malmö.
- [5] Davidsson, K., Eskilsson, D., Gyllenhammar, M., Herstad Svärd, S., Kassman, H., Steenari, B.-M., Åmand, L.-E. "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem" *Värmeforskrappport nr. 997, projekt nr. A5-509*, 2006.
- [6] Herstad Svärd, S., Åmand, L.-E., Bowalli, J., Öhlin, J., Steenari, B.-M., Pettersson, J., Svensson, J.-E., Karlsson, S., Larsson, E., Johansson, L.-G., Davidsson, K., Bäfver, L., Almark, M. "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 3" *Värmeforskrappport nr. 1167, projekt nr. A08-817*, 2011.
- [7] Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles Jr., T.R., Jenkins, B.M., Milne, T., Dayton, D. Bryers, R.W., Oden, L.L. "The behavior of inorganic material i biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences" *Fuel Processing Technology* 54, 1998, 47-78.
- [8] Miettinen Westberg, H., Byström, M., Leckner, B. "Distribution of potassium, chlorine and sulphur between solid and vapor phases during combustion of wood chips and coal" *Energy & Fuels* 17, 2003, 18-28.
- [9] Baxter, L.L. "Ash Deposition during Biomass and Coal Combustion: A mechanistic Approach" *Biomass and Bioenergy* 4, 1993, 85-102.
- [10] Pettersson, J., Asteman, H., Svensson, J.-E., Johansson, L.-G. "KCl induced Corrosion of a 304L-type Austenitic Stainless Steel at 600 °C; The role of Potassium", *Oxidation of Metals* 64, 2005, 23-41.
- [11] Henderson, P., Kassman, H., Andersson, C. "The use of fuel additives in wood and waste wood-fired boilers to reduce the corrosion and fouling problems" *VGB PowerTech* 84, 2004, 58-62.
- [12] Andersson, A., Andersson, C., von Bahr, B., Berg, M., Ekvall, A., Eriksson, J., Eskilsson, D., Harnevie, H., Hemström B., Ljungstedt, J., Keihäs, J., Kling, Å., Mueller, C., Sieurin, J., Tullin, C., Wikman, K. "Förbränning av returträflis; Ramprojekt returträflis" *Värmeforskrappport nr. 820, projekt nr. F9-861-865*, 2003.
- [13] Gyllenhammar, M., Herstad Svärd, S., Davidsson, K., Åmand, L.-E., Steenari, B.-M., Folkesson, N., Pettersson, J., Svensson, J.-E., Boss, A., Johansson, L. Kassman H. "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 2" *Värmeforskrappport 1037, projekt nr. A06-621*, 2007.
- [14] Andersson, S., Blomqvist, E., Bäfver, L., Claesson, F., Davidsson, K., Froitzheim, J., Karlsson, M., Pettersson, J., Steenari, B.-M. "Minskad pannkorrosion med svavelrecirkulation" *Waste Refinery, projekt nr. WR-07*, ISSN 1654-4706, 2010.

- [15] Davidsson, K.O., Steenari, B.-M., Eskilsson, D. "Kaolin addition during biomass combustion in a 35 MW circulation fluidized-bed boiler" *Energy & Fuels* 21, 2007, 1959-1966.
- [16] Niklasson, F. "Förstudie – Sänkt bäddtemperatur i FB-pannor för avfallsförbränning" *Waste Refinery*, projekt WR-13, 2009, ISSN 1654-4706
- [17] Davidsson, K. O., Åmand, L.-E., Elled, A.-L., Leckner B. "Effect of cofiring coal and biofuel with sewage sludge on alkali problems in a circulating fluidized bed boiler" *Energy & Fuels* 21, 2007, 3180-3188.
- [18] Raask, E. "The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal" *Progress in Energy and Combustion Science* 11, 1985, 97-118.
- [19] Åmand, L.-E., Leckner, B., Eskilsson, D., Tullin, C. "Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of biofuels and sewage sludge" *Fuel* 85, 2006, 1313-1322.
- [20] <http://www.naturvardsverket.se/sv/Toppmeny/Press-arkiv/Pressmeddelanden-2009/December/Aterfor-mer-fosfor-till-kretsloppet/>
- [21] Hellström, H. "Avsättning av energiprodukter från biologisk behandling – vilka frågeställningar kommer att bli aktuella?" *Waste Refinery*, projekt WR-30B, 2009, ISSN 1654-4706.
- [22] Lehrmann, F. "Stand und Perspektiven der thermischen Klärschlammentsorgung" *VDI Wissensforum*, 2010-10-27.
- [23] Jacobs, U. "Dezentrale Klärschlammverbrennung" *VKU Infotag*, 2010-11-09.
- [24] Ministry of housing, spatial planning and the environment "Dutch notes on BAT for the incineration of waste" *InfoMil*, P.O. box 30732, NL-2500 GS The Hague, The Netherlands, www.infomil.nl, ISBN 90.76323.062, 2002.
- [25] Stasta, P., Boran, J., Bebar, L., Stehlik, P., Oral, J. "Thermal processing of sewage sludge" *Applied Thermal Engineering* 26, 2006, 1420-26.
- [26] Monteil, M.B. "Klärschlammentsorgung in der Schweiz" *VDI Wissenforum* 2004-02-12--13.
- [27] http://www.gec.jp/JSIM_DATA/Contents/Contents_WASTE_5.html#2
- [28] <http://www.martingmbh.de/index.php>
- [29] Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.-U., Ogada, T., Siagi, Z. "Combustion of agricultural residues" *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 2000, 1-27.
- [30] MKVA, Krefeld EGK (Entsorgungsgesellschaft Krefeld GmbH & Co. KG) <http://www.egk.de/verbrennung.php>
- [31] Thomé-Kozmiensky, K.J. "Klärschlammentsorgung" *Enzyklopädie der Kreislaufwirtschaft*, TK Verlag, ISBN 3-924511-87-X, 1998.
- [32] Yin, C., Rosendal, L.A., Kær, S.K. "Grate-firing of biomass for heat and power production" *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 2008, 725-754.
- [33] Hermansson, S. "Detecting, modelling and measuring disturbances in fixed-bed combustion" *PhD thesis*, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2010.
- [34] Svensk Fjärrvärme, pannregister 2007.
- [35] Bøjer, M., Jensen, P.A., Frandsen, F., Dam-Johansen, K., Hedegaard Madsen, O., Lundtorp, K. "Alkali/Chloride release during refuse incineration on a grate: Full-scale experimental findings" *Fuel Processing Technology* 89, 2008, 528-539.

-
- [36] Frey, H.-H., Peters, B., Hunsinger, H., Vehlow, J. "Characterization of municipal solid waste combustion in a grate furnace" *Waste Management* 23, 2003, 689-701.
- [37] Kær, S.K. "Numerical modelling of a straw-fired grate boiler" *Fuel* 83, 2004, 1183-1190.
- [38] Wiese, J., Führer, K., Mathias, B. "Roststabschäden am Walzenrost eines MVA-Kessels mit Gleichstromfeuerung - Ursachenfindung und Lösungsansatz" *VGB Powertech* 11, 2009, 79-83.
- [39] Hermansson, S., Thunman, H. "Measures to reduce grate material wear in fixed-bed combustion" *Energy & Fuels* 2011, in press.
- [40] Zhou, H., Jensen, P.A., Frandsen, F.J. "Dynamic mechanistic model of superheater deposit growth and shedding in a biomass fired grate boiler" *Fuel* 86, 2007, 1519-1533.
- [41] Jensen, P.A., Frandsen, F.J., Hansen H., Dam-Johansen, K., Henriksen, N., Hörlyck, S. "SEM investigation of superheater deposits from biomass-fired boilers" *Energy & Fuels* 18, 2004, 378-384.
- [42] Phongphiphat, A., Ruy, C., Finney, K.N., Sharifi, V.N., Swithenbank, J. "Ash deposit characterisation in a large-scale municipal waste-to-energy incineration plant" *Journal of Hazardous Materials* 186, 2011, 218-226.
- [43] van Lith, S.C., Frandsen, F.J., Montgomery, M., Vilhelmsen, T., Jensen, S.A. "Lab-scale investigation of deposit-induced chlorine corrosion of superheater materials under simulated biomass-firing conditions Part 1: Exposure at 560 °C" *Energy & Fuels* 23, 2009, 3457-3468.
- [44] Phongphiphat, A., Ruy, C., Yang, Y.B., Finney, K.N., Leyland, A., Sharifi, V.N., Swithenbank, "Investigation into high-temperature corrosion in a large-scale waste-to-energy plant" *Corrosion Science* 52, 2010, 3861-3874.
- [45] Davidsson, K.O., Åmand, L.-E., Steenari, B.-M., Elled, A.-L., Eskilsson, D., Leckner, B. "Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a fluidized bed boiler" *Chemical Engineering Science* 63, 2008, 5314-5329.
- [46] ChlorOut. European Patent EP 1354167.
- [47] Dormann T., Kassman, H., Status report - ChlorOut in Germany, Presented at the 17th Meeting of the Working Panel Biomass, VGB PowerTech, Mannheim, Germany, June 2008.
- [48] Frandsen, F.J. "Utilizing biomass and waste for power production-a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products" *Fuel* 84, 2005, 1277-1294.
- [49] Arlt, A., Leible, L., Seifert, H., Nieke, E., Fürniss, B. "Processing of sewage sludge for energetic purposes-a challenge for process technology" *Bioprocessing of solid waste & sludge* 2, 2002, 19-29.
- [50] Steier, K. "KS-Mitverbrennung in kraftwerken kapazitätsabschätzung" *VDI Wissenforum*, 2004-02-12--13.
- [51] Ergun, S. "Fluid flow through packed columns" *Chem Sci Eng Prog* 48, 1952, 89-94
- [52] Yang, Y.B., Goodfellow, J., Goh, Y.R., Nasserzadeh, V., Swithenbank, J. "Investigation of channel formation due to random packing in a burning waste bed" *Process Safety and Environmental Protection* 79, 2001, 267-277.

- [53] Hermansson, S., Thunman, H. "CFD modelling of bed shrinkage and channelling in fixed-bed combustion" Combustion and Flame 158, 2011, 988-999.
- [54] Aldavia hemsida <http://80.243.160.76/aldavia/index.php?id=3>
- [55] Hans Huber AG hemsida <http://www.sludge2energy.eu/en/index.htm>
- [56] Mitros, V. Halmstad Energi och Miljö, skriftlig kommunikation.
- [57] Detterfelt, L. Renova AB, skriftlig kommunikation.
- [58] Reimann, D.O. "Klärschlammentsorgung" Beihefte zu Müll und Abfall nr. 28, ISBN 3 503 02794 7, 1989.
- [59] Kleppmann, F. "Zweckverband abfallwirtschaft raum Würzburg 179 bis 2009" 2009.



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