

www.sintef.no



**SINTEF Energiforskning AS**

Postadresse: 7465 Trondheim
Resepsjon: Sem Sælands vei 11
Telefon: 73 59 72 00
Telefaks: 73 59 72 50

www.energy.sintef.no

Foretaksregisteret:
NO 939 350 675 MVA

TEKNISK RAPPORT

SAK/OPPGAVE (tittel)

**Mekanismer for korrosjon og beleggdannelse
ved forbrenning av biomasse og avfall
Litteraturstudie**

SAKSBEARBEIDER(E)

Mette Bugge, Michaël Becidan, Lars Sørum

OPPDRAGSGIVER(E)

Avfall Norge, EGE Oslo, NFR, TEF

TR NR. TR A6591	DATO 2007-11-15	OPPDRAGSGIVER(E)S REF.	PROSJEKTNR. 16X601
EL. ARKIVKODE 070830152223	RAPPORTTYPE	PROSJEKTANSVARLIG (NAVN, SIGN.) Lars Sørum <i>Lars Sørum</i>	GRADERING Åpen
ISBN NR. 978-82-594-3324-4		FORSKNINGSSJEF (NAVN, SIGN.) Inge R. Gran <i>Inge R. Gran</i>	OPPLAG SIDER 29
AVDELING Energiprosesser	BESØKSADRESSE Kolbjørn Hejes vei 1a, 7465 Trondheim	LOKAL TELEFAKS 73592889	

RESULTAT (sammendrag)

Ved forbrenning av biomasse og avfall oppstår det ofte problemer i forbindelse med korrosjon og beleggdannelse i brennkammer og overheter, spesielt når man tilstreber elektrisitetsproduksjon med høy virkningsgrad eller å utnytte et bredere spekter av biobrensel.

Denne rapporten beskriver mekanismer for korrosjon og beleggdannelse som er relevante for forbrenning av biomasse og avfall. Tilgjengelige metoder for reduksjon av korrosjon og beleggdannelse beskrives også kort.

STIKKORD

EGENVALGTE	Korrosjon	Avfall
	Beleggdannelse	Biomasse

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1	INNLEDNING 3
1.1	KORROSJON OG BELEGGDANNELSE I KJELER FYRT MED BIOMASSE OG AVFALL 3
1.2	BRENSELKARAKTERISERING 4
2	KORROSJON 5
2.1	LAVTEMPERATUR KORROSJON 5
2.2	HØYTEMPERATUR KORROSJON 5
2.3	BESKRIVELSE AV RELEVANTE KORROSJONSMEKANISMER 6
2.3.1	Termodynamisk stabilitet for metalloksider og klorider 6
2.3.2	Gassfaseangrep 7
2.3.3	Belegrelatert korrosjon 10
2.3.4	Reaksjoner som involverer smeltede Cl-komponenter 11
2.3.5	Korrosjon forårsaket av smeltede sulfater 13
2.4	VANLIGE TEKNOLOGIER FOR Å REDUSERE KORROSJON 14
3	GROING/BELEGGDANNELSE 16
3.1	OMDANNING AV UORGANISKE BLANDINGER VED KONVERTERING AV BIOMASSE OG AVFALL 16
3.2	BELEGGDANNELSESMEKANISMER 18
3.2.1	Avsetning som følge av kollisjon (<i>impaction</i>) 18
3.2.2	Termoforese 19
3.2.3	Kondensasjon/diffusjon 19
3.2.4	Kjemiske reaksjoner 20
3.2.5	Løsrivelse av dråper (<i>shedding</i>) 20
3.2.6	Karakteristisk tidsskala 20
3.2.7	Oppbygging av belegg 20
3.3	BELEGGETS EGENSKAPER OG SAMMENSETNING – FELT- OG LABORATORIESTUDIER 21
3.4	MODELLERING AV BELEGGDANNELSE 24
3.5	METODER FOR Å REDUSERE GROING OG KONSEKVENSENE AV GROING 25
4	OPPSUMMERING 26
5	REFERANSER 27

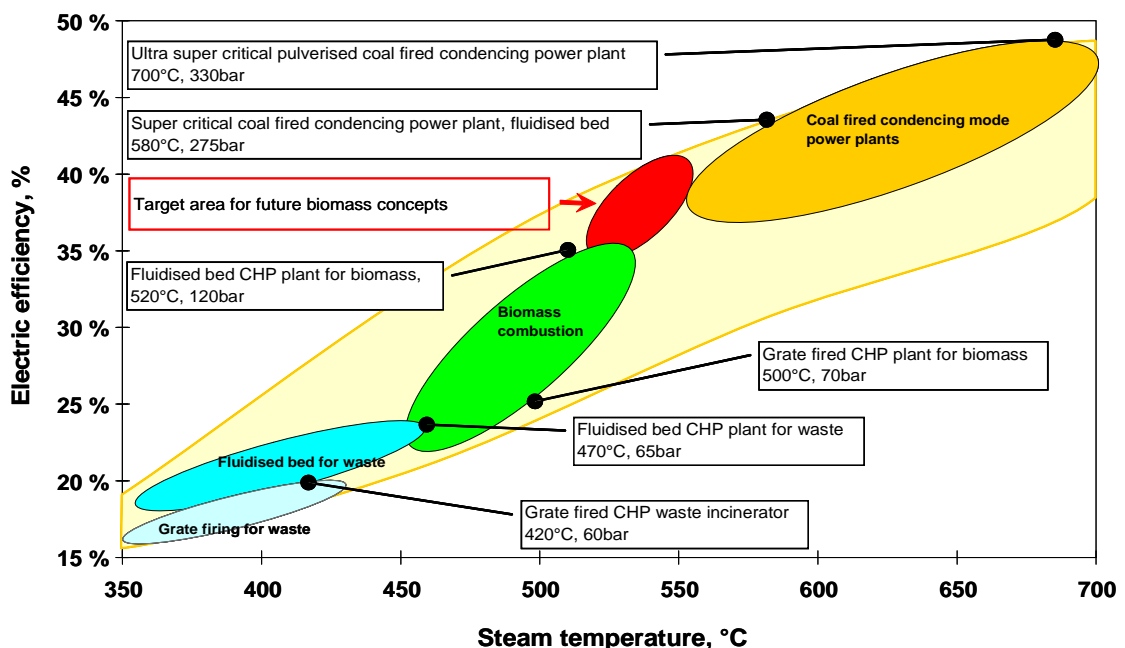
1 INNLEDNING

1.1 KORROSJON OG BELEGGDANNELSE I KJELER FYRT MED BIOMASSE OG AVFALL

Interessen for alternativer til fossile brensel som biomasse og avfall er økende. Det gjenstår imidlertid flere tekniske utfordringer når det gjelder forbrenning av biomasse og avfall. Groing på grunn av uorganisk beleggdannelse og korrosjon på ovnsvegger og kjelrør er blant disse.

Groing er akkumulering av uønskede materialer på heteflater i ovnen og i kjelen (på røykgassiden). Beleggdannelse på konvekktive flater og overhetteterør reduserer varmeoverførings-effektiviteten i anlegget. Beleggdannelse kan også føre til blokkering mellom varmeabsorberende overflater og dermed forårsake hindringer for gasstrømmen og økning i trykkfallet. For å fjerne dette belegget, vil driftsstans være nødvendig. Videre kan belegg være korrosive og dermed redusere levetiden til en installasjon. Vedlikeholdskostnader relatert til groing er for avfallsforbrenning estimert til om lag 1-2% av totale drifts- og vedlikeholdskostnader [1].

Korrosjon er forårsaket av reaksjoner mellom korrosive forbindelser i røykgassen eller belegg og kjelmateriale, og resultatet er at den opprinnelige materialtykkelsen reduseres. Vedlikeholdskostnader relatert til korrosjon er for avfallsforbrenning estimert til om lag 1% av totale drifts- og vedlikeholdskostnader [1].



Figur 1: Elektrisk virkningsgrad som funksjon av damptemperatur for ulike typer kraftverk.

Varmeproduksjon fra biomasse og avfall krever bare moderate temperaturer i vann- eller dampkretsen, mens elektrisitetsproduksjon med høy effektivitet krever høye dampparametre (trykk, temperatur). Dette har resultert i alvorlig korrosjon på varmeoverførende overflater, spesielt i de varmeste delene av overheterne [2]. På grunn av dette er det vanlig å holde damptemperaturen lav for å holde metalltemperaturene lave, noe som reduserer elektrisk virkningsgrad (Figur 1). Korrosjon er et større problem for ubehandlet avfall enn for biomasse,

og for avfall er det vanlig å unngå damptemperaturen høyere enn 400°C, mens det for biomasse er vanlig med damptemperaturer lavere enn 500°C.

1.2 BRENSSELKARAKTERISERING

Forbrenningsprosessen, korrosjons- og groingstendenser og også karakteristikken til røykgass, bunnaske og flyveaske er ikke bare avhengig av selve konverteringsprosessen, men de er også sterkt influert av brenselkvaliteten, forbehandlingen og blandingen. Biomasse omfatter et stort spekter av brensel med ulik kjemisk sammensetning og forbrenningskarakteristikk. Sammenlignet med fossilt brensel har biobrensel vanligvis et høyt innhold av alkaliemetaller og klor, mens svovelinnholdet er relativt lavt.

Avfall inneholder forskjellige fraksjoner med ulike fysiske og kjemiske egenskaper, noe som fører til en kompleks, varierende og heterogen blanding. Dessuten varierer avfallsinnholdet med mange faktorer som f.eks. sortering, årstid, vaner og velstand. Relevante faktorer med hensyn til korrosjon og groing inkluderer en rekke forskjellige komponenter, bl.a tungmetaller (se Tabell 1).

For biomasse bidrar det høye kaliuminnholdet (K) kombinert med klor (Cl) til at det dannes blandinger med lavt smeltepunkt ved forbrenning. Hovedkomponentene som er involvert i beleggdannelse med lavt smeltepunkt for avfall, inkluderer Na, K, Ca, Mg og tungmetallene Zn og Pb. Alle disse askebestanddelene med lavt smeltepunkt leder til omfattende groing og alvorlige korrosjonsproblemer. Det høye klor-svovel forholdet i avfall og biomasse er en annen medvirkende faktor. I Tabell 1 er midlere egenskaper for utvalgte biobrensel og kommunalt avfall presentert sammen med tilsvarende egenskaper for en type kull.

Det er vanskelig å gi typiske verdier for avfallssammensetning, særlig for komponenter med lave konsentrasjoner og sporkomponenter, pga variasjoner og heterogenitet. Avfall inneholder imidlertid ofte mer uorganiske komponenter enn biomasse. Ca, Na, K, Mg, Fe, Si, Al, Pb og Zn er blant de viktigste, men andre er også relevante: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Ni, Sb, Sn. Alle disse finnes vanligvis ved konsentrasjoner lavere enn 0,1 vekt%.

Tabell 1: Midlere egenskaper for utvalgte biobrensel, kommunalt avfall og kull [vekt%].

	Kommunalt Avfall	Halm	Bark	Ved	Kull
Fuktighet [%]	20-40	8-16	45-65	10-50	5-15
Aske [%]	20-30	3-12	2-10	1-10	20
Svovel (S) [% i ds]	~0,2	0,05-0,07	0,03-0,1	0,03-0,15	0,35
Klor (Cl) [% i ds]	~0,5	0,01-1,5	0-0,3	0,01-0,04	0,02
Natrium (Na) [% i aske]	N/A	0,06	0,1-1,2	0,3-0,8	1
Kalium (K) [% i aske]	5-30	5-32	1-4	3-8	1
Kalsium (Ca) [% i aske]	N/A	2-13	16-32	5-40	2

N/A: informasjon ikke tilgjengelig

2 KORROSJON

Korrosjonsangrep i kjeler fyrt med biomasse og avfall kan deles i to typer:

- Høytemperatur korrosjon
- Lavtemperatur korrosjon

Klor og svovel kan være involvert i begge disse typene korrosjon.

2.1 LAVTEMPERATUR KORROSJON

Lavtemperatur korrosjon er temperaturavhengig og forekommer i kjelen så vel som på andre overflater der temperaturen er lav nok. Korrosjon forårsaket av kondensert H_2SO_4 , H_2SO_3 eller HCl kan oppstå når røykgassen kjøles til temperaturer lavere enn duggpunktet for henholdsvis SO_3 , SO_2 eller HCl. Denne situasjonen kan oppstå i bakre del av kjelen, vanligvis som gropdannelse ved kalde punkter [1].

2.2 HØYTEMPERATUR KORROSJON

Kjeler fyrt med biomasse har tradisjonelt ikke hatt så store problemer med høytemperatur korrosjon hovedsakelig fordi metalltemperaturen på overhettene har vært lav. For å øke elektrisk virkningsgrad kan dampparametrene økes (trykk og temperatur), noe som introduserer potensielle problemer med høytemperatur korrosjon.

Høytemperatur korrosjon forekommer på heteflatene i dampkjeler, spesielt på fordamper- og overhettene. Korrosjonen er relatert til rørmaterialet, samt kjemisk sammensetning av røykgassen eller av belegget som dannes på rørene. Høytemperatur korrosjon er også avhengig av røykgasstemperaturen og den korresponderende rørveggtemperaturen, samt at røykgashastigheten normalt på kjelrørene har innflytelse på korrosjonsraten.[5]

Korrosjon i biomassefyrt kjeler er primært forårsaket av interaksjonen mellom klor og alkaliemetaller (Na og K). Angrep kan være et resultat av klorider med lavt smeltepunkt som er avsatt på røroverflaten og av gassfase korrosjon. Forhold som ufullstendig forbrenning kan øke korrosjonsraten betydelig. Svovel kan spille en viktig rolle både ved å fremme klorkorrosjon og ved å oppføre direkte som H_2S under reduserende betingelser [1].

Høytemperatur korrosjon kan være resultatet av [1]:

- Gassfaseangrep forårsaket av HCl/ Cl_2 eller SO_2/SO_3 -holdig gass under oksiderende betingelser
- Gassfaseangrep forårsaket av HCl or H_2S ved betingelser der lokalt partialtrykk for oksygen er lavt nok til at H_2S utgjør en betydelig andel av svovelkomponentene
- Væskefaseangrep ved direkte avsetning av smeltede sulfater eller klorider og deres eutektiske blanding som smelter på kjelmetallet
- Væskefaseangrep under belegget på overhettene

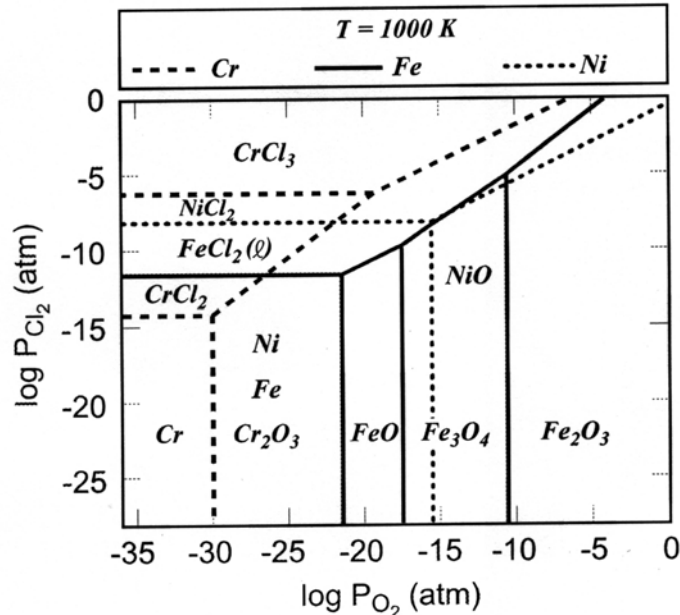
2.3 BESKRIVELSE AV RELEVANTE KORROSJONSMEKANISMER

Høytemperatur korrosjonsmekanismer kan klassifiseres som gassfase, fast fase og smeltebaserte mekanismer.

2.3.1 Termodynamisk stabilitet for metalloksider og klorider

Avhengig av omgivelsene kan jern danne klorider (FeCl_2 , FeCl_3), sulfider (FeS_2 , FeS), sulfater (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) og oksider (Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Stabiliteten til metall-klorider og -oksider som funksjon av gjeldende partialtrykk for klor (Cl_2) og oksygen (O_2) i omgivelsene, kan fremstilles i et Ellingham-Pourbaix diagram, mens stabiliteten til metall-sulfider, -sulfater og -oksider kan fremstilles som funksjon av gjeldende partialtrykk for svovel og oksygen. Et stabilitetsdiagram kan gi informasjon om hvilke korrosjonsprodukter man kan forvente under likevektsbetingelser, og det kan derfor gi indikasjoner på mulige korrosjonsreaksjoner og forventede stabile korrosjonsprodukt ved en gitt temperatur [1].

Stabiliteten til ulike korrosjonsprodukt (klorider og oksider) ved korrosjon av overheterlegeringer (hovedsakelig bestående av jern, krom og nikkel) ved 727°C er vist i Figur 2. Diagrammet viser at metallkloridene er stabile ved lave partialtrykk for oksygen og høye partialtrykk for klor (Cl_2). For at metalloksider skal bli de mest stabile komponentene, noe som er ønskelig, må partialtrykket for oksygen økes og partialtrykket for klor må reduseres.



Figur 2: Stabilitetsdiagram for Cr/Fe/Ni-O-Cl ved 727°C [7].

2.3.2 Gassfaseangrep

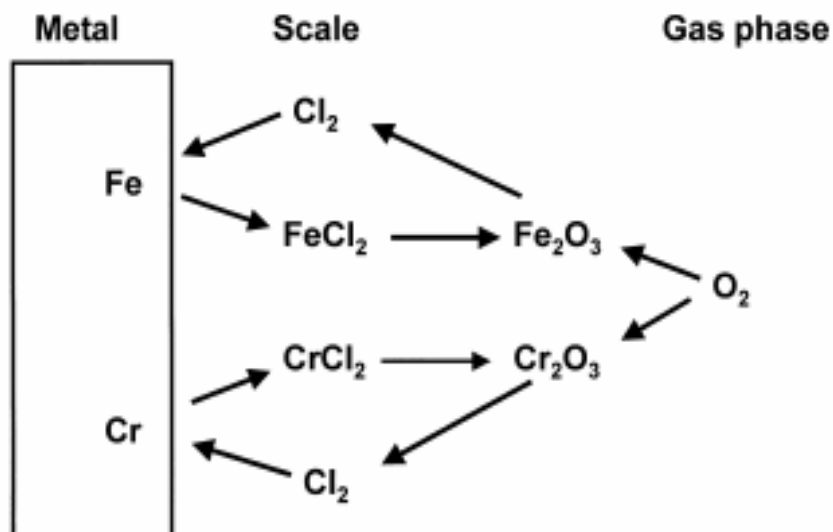
Når stål eksponeres for oksiderende omgivelser ved høy temperatur, vil metallet gradvis oksidere til termodynamisk stabile oksider, og det dannes et oksidskall inntil metalloverflaten. Dette oksidlaget danner en barriere for videre diffusjon av oksygen og de fleste andre gasskomponenter inn til metalloverflaten. Klorider kan imidlertid forårsake nedbrytning av dette normalt så beskyttende oksidskallet. Gassfase korrosjonsangrep kan forårsakes av flere kloridholdige komponenter, hvorav de vanligste er HCl og Cl₂ [7].

I reduserende omgivelser vil oksidlaget være fraværende eller diskontinuerlig, slik at gasskomponenter (som klor- og svovelkomponenter) har direkte tilgang til metalloverflaten, og direkte gassfaseangrep er mulig.

2.3.2.1 Korrosjon forårsaket av HCl/Cl₂ i oksiderende atmosfære

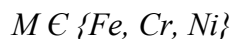
Klorholdige gasser kan forårsake en direkte korrosjon ved å akselerere oksidasjonen av metallegeringene; dette fenomenet kalles ofte aktiv oksidasjon [7].

En skjematisk fremstilling av korrosjon forårsaket av klor (Cl₂) er vist i Figur 3. Klor har evnen til å penetrere det normalt så beskyttende oksidlaget. Cl₂ diffunderer gjennom oksidlaget, antagelig gjennom porer og sprekker, og reagerer med metallegeringen på metall/skall grenseflaten og danner metallklorider. Ved metall/skall grenseflaten er partialtrykket til oksygen veldig lavt fordi oksygen forbrukes ved dannelsen av metalloksider mens partialtrykket til Cl₂ er høyt, og metallklorider er derfor termodynamisk stabile (Figur 2).



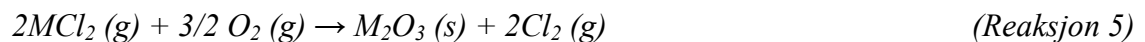
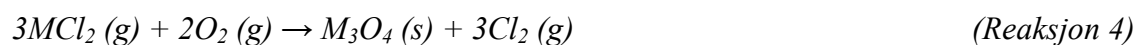
Figur 3: Skjematisk fremstilling av korrosjon forårsaket av Cl₂ (g).

Metallklorider kan dannes fra metall og Cl₂ som beskrevet i reaksjon 1 og fra metall og HCl som beskrevet i reaksjon 2. Metallklorider har høyt damptrykk ved metall/skall grenseflaten, og kontinuerlig sublimering kan finne sted (reaksjon 3) [7].



s – fast stoff (solid) *g* – gassfase (gas) *l* – væskefase (liquid)

De flyktige metallkloridene kan diffundere til skalloverflaten. Oksygenkonsentrasjonen øker med økende avstand fra metalloverflaten. Dette leder til oksidasjon av metallklorider til faste metalloksider (reaksjon 4 og 5). Klor frigis gjennom reaksjon 4 og 5 og kan diffundere til bulkgasstrømmen eller tilbake til metalloverflaten, og dermed er en syklus dannet (Figur 3). Denne syklusen gir en kontinuerlig transport av metaller bort fra metalloverflaten mot høyere partialtrykk for oksygen. Oksidene som kommer fra reaksjon 4 og 5, danner veldig løse metalloksidlag som ikke er særlig beskyttende mot videre angrep [7].



Det hastighetsbestemmende steget i denne mekanismen er antatt å være diffusjon av gass gjennom skallet (utgående diffusjon av metallklorider).

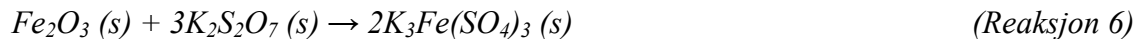
Mayer [8] studerte innflytelsen av HCl i røykgassen på nedbrytning av oksidlag på stål. For røykgass uten HCl ble et kontinuerlig ikke-porøst skall bestående av FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ dannet. Med 0.1 vol% HCl var skallet fremdeles kontinuerlig, men det ytre Fe₂O₃ laget ble blærete og sprukket, mens 0.2 vol% HCl ga et porøst og ikke-kontinuerlig Fe₂O₃ lag. Et HCl innhold på 0.8 vol% gjorde Fe₂O₃ laget forvitret/oppsmuldet og Fe₃O₄ laget irregulært og porøst. Med 2 vol% HCl ble kontinuiteten til det ytre laget fullstendig brutt ned, og de korrosive gassene fikk direkte tilgang til FeO laget [1].

2.3.2.2 Korrosjon forårsaket av SO₂/SO₃ i oksiderende atmosfære/omgivelser

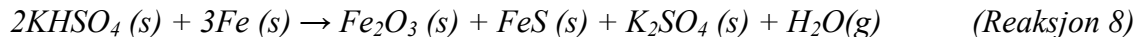
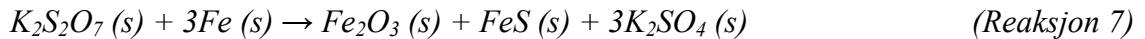
Jernsulfider har et snevrere stabilitetsområde enn jernklorider, og de dannes ved veldig lave partialtrykk for oksygen.

Et av de mest sannsynlige scenarier for sulfatangrep under oksiderende forbrenningsbetingelser i kjeler er, i følge Wright & Krause [1], gjennom alkaliesulfater eller pyrosulfater som dannes i flammen, ved reaksjon mellom SO₃ og alkaliemettallblandinger, og deretter avsettes på brennkammerveggene.

Angrep på jernoksidlaget kan skje gjennom reaksjon 6, denne reaksjonen vil foregå ved temperaturer på 260°C eller høyere:



Direkte angrep på rørmetallet forårsaket av pyrosulfat ($K_2S_2O_7$) og bisulfat ($KHSO_4$) kan skje gjennom reaksjon 7 og 8:



At FeS finnes i skallet som dannes på røroverflaten, er skadelig fordi diffusjonen av Fe i FeS er raskere enn i Fe_3O_4 , og dermed øker metallens materialtap. Den høye korrosiviteten til disse saltene henger sannsynligvis sammen med deres relativt lave smeltepunkt, dette er omtrent 302°C for $K_2S_2O_7$ og 213°C for $KHSO_4$ [1].

2.3.2.3 Korrosjon forårsaket av HCl/Cl₂ i reduserende atmosfære

De fleste høytemperatur legeringer baserer seg på at oksidskall skal motvirke høytemperatur korrosjon. I reduserende omgivelser vil imidlertid oksidfase være fraværende eller diskontinuerlig, slik at metallklorider (og sulfider) kan dannes direkte på metalloverflaten (Reaksjon 9). Korrosjonsraten er bestemt av metallkloridenes flyktighet og fordamping, og den er derfor sterkt temperaturavhengig.



Under reduserende forhold kan det bli en synergieffekt når HCl reagerer med både CO og H₂ med hensyn på angrep av oksidlaget. Tilstedeværelsen av HCl kan akselerere andre typer gassfasekorrosjon som for eksempel sulfidering ved at de beskyttende oksidene brytes ned og komponenter som H₂S får tilgang til metalloverflaten [7].

2.3.2.4 Korrosjon forårsaket av H₂S i reduserende atmosfære

I reduserende atmosfære frigis svovel som H₂S som er veldig korrosivt sammenlignet med SO₂ (som frigis i oksiderende atmosfære). Sulfidet kan dannes ved direkte gass-sulfideringsangrep ettersom oksidfase vil være fraværende eller diskontinuerlig (Reaksjon 10). Korrosjonsraten er sterkt temperaturavhengig, og den er også influert av aktiviteten til svovel i omgivelsene, samt av gasstrømmen [9].



Korrosjonen er raskere i sulfiderende atmosfære enn i oksiderende atmosfære fordi kationdiffusjon (Fe^{2+} , Fe^{3+}) er mye raskere i sulfider enn i tilsvarende oksider. Sulfidskall vokser raskere og skaller lettere av enn oksidskall [9].

2.3.3 Belegget relatert korrosjon

Biomassebelegg har vanligvis et høyt innhold av kalium, silisium og kalsium, og det kan også være rikt på svovel og klor. Det høye innholdet av kalium og klor i belegget er skadelig med hensyn til korrosjon av varmeoverførende overflater.

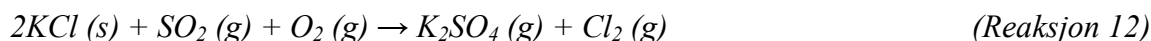
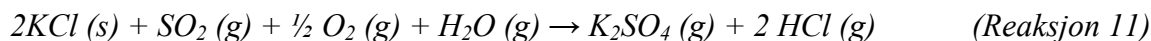
Kaliumklorid er det dominerende kloridet i biomasseforbrenning. I avfallsforbrenning er i tillegg natrium-, kalsium-, sink- og blyklorider viktige. Alkalieklorider kan forårsake veldig høye korrosjonsrater godt under smeltepunktet for det rene saltet [7].

I litteraturen foreslås to hovedretninger for hvordan klorider i belegg kan påvirke korrosjonen [7]:

1. Det dannes høyt partialtrykk for klorerte stoff i belegget nær metalloverflaten som fører til en korrosjonsmekanisme som ligner på gassfase korrosjonsangrep. Dannelsen av klorkomponenter i gassfase kan stamme fra sulfatering av alkalieklorider i belegget og metallskallet.
2. Kloridene i belegget kan danne eutektiske salter som smelter ved lav temperatur, som kan ødelegge oksidlaget.

2.3.3.1 Sulfatering av alkalieklorider i belegget

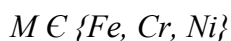
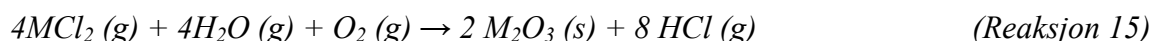
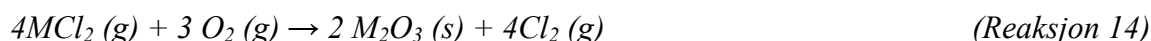
Sulfatering av avsatte alkalieklorider antas å forårsake økt korrosjon (Ref 1 og 8). Kondensert kaliumsulfat dannes ved reaksjon mellom avsatt kaliumklorid og gassformig SO₂ og/eller SO₃. Sulfateringsreaksjonen kan beskrives ved hjelp av følgende reaksjoner der HCl fortrinnsvis dannes dersom H₂O er tilgjengelig [7]:



Frigitt HCl eller Cl₂ diffunderer til metalloverflaten for å danne flyktige metallklorider (FeCl₂ eller CrCl₂) eller HCl kan oksideres til Cl₂:



Noen av de flyktige metallkloridene som er dannet diffunderer gjennom belegget mot områder med høyere partialtrykk for oksygen (O₂) og kan danne metalloksider som beskrevet i følgende reaksjoner:

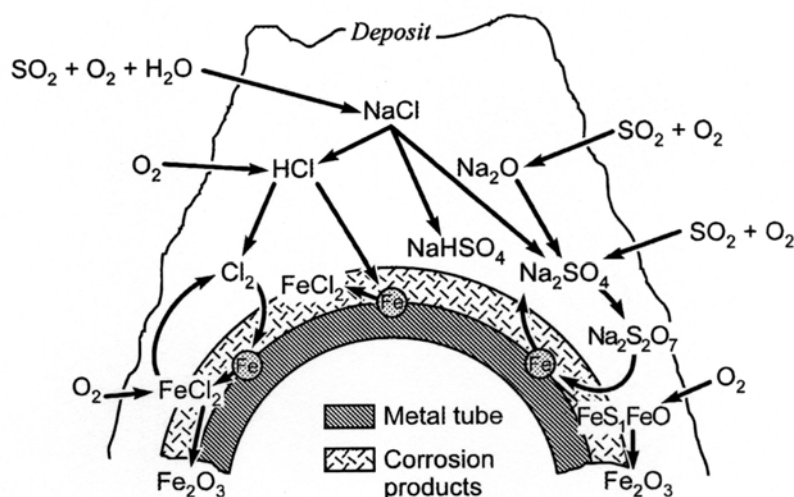


HCl eller Cl₂ frigis gjennom disse reaksjonene og kan diffundere mot bulkstrømmen eller mot metalloverflaten og forsterke prosessen. Etter sulfateringstrinnet er korrosjonsmekanismen lik den som er beskrevet for gassfaseangrep (korrosjon forårsaket av HCl/Cl₂ i oksiderende atmosfære,

kapittel 2.3.2.1). Gjennom denne mekanismen kan høyt partialtrykk av klor dannes nær metall-overflaten selv om klorkonsentrasjonen i røykgassen er lav.

Viktige parametre i korrosjonsmekanismen er klorinnholdet i belegget og SO₂ konsentrasjonen i røykgassen, og det er sannsynligvis en synergieffekt. Med SO₂ i røykgassen, er korrosjonen mer alvorlig hvis det er et klorholdig belegg enn om det ikke er noe belegg. Med SO₂ i røykgassen og et klorholdig belegg på rørene, er korrosjonsraten høyere enn om det ikke er SO₂ i røykgassen.

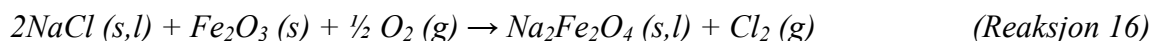
Figur 4 viser de ulike korrosjonsmekanismene som finner sted under et belegg i avfallsforbrenning [6]. Kaliumforbindelser kan ha samme rolle som (oppføre seg på samme måte som) natriumforbindelser [7].



Figur 4: Belegget relatert angrep – Reaksjoner mellom røykgass, belegg og metall [6].

2.3.3.2 Reaksjoner mellom klorkomponenter i belegget og metallskallet

Det har også blitt foreslått at Cl₂ dannes gjennom reaksjoner mellom alkalieklorider og metalloksider i stedet for gjennom sulfatering [7].



Etter dette trinnet er korrosjonsmekanismen lik den beskrevet ovenfor i kapittel 2.3.3.1 .

2.3.4 Reaksjoner som involverer smeltede Cl-komponenter

Smeltede faser på røroverflaten er langt mer korrosive enn faste forbindelser, og det er to årsaker til dette [1, 7]:

1. Kjemiske reaksjoner kan være raskere mellom væske og fast stoff (fluid-solid) enn mellom to faste stoff (solid-solid).
2. En væskefase skaffer en elektrolytt, eller en transportvei for ioneladninger, for elektrokjemisk angrep.

Korrosjon forårsaket av smeltede salter som inneholder klor (eller svovel) skjer på brennkammervegger eller overheterrør der forbindelser med lavt smeltepunkt eller eutektiske blandinger dannes i belegget. De mest sannsynlige kildene til korrosjon på grunn av smeltede salter er metallkloridene, dette på grunn av deres lave smeltepunkt og flukseegenskaper [1].

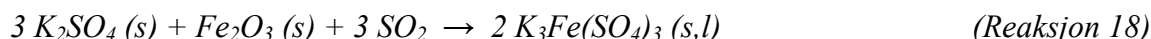
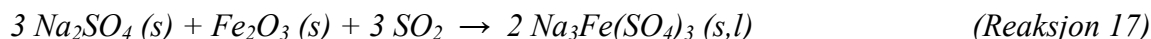
Forbindelser som KCl, NaCl and FeCl₂, som ikke har lavt smeltepunkt, kan danne eutektiske blandinger med flere kjemiske komponenter (stoff). KCl (med smeltepunkt 774°C) danner lavtemperatur eutektisk blanding med FeCl₂ og CrCl₂ ved temperaturer på henholdsvis 355 °C og 470°C, og med FeCl₃ ved temperaturer så lave som 202-220°C. Dette innebærer at ved typiske temperaturnivå for overheterrør, og også brennkammervegger, kan en væskefase dannes på belegg-metall grenseflaten når KCl i belegget reagerer med skallet eller metallet. Tabell 2 oppsummerer smeltepunkt for rene stoff og eutektiske punkt for binære blandinger [7].

Tabell 2: Smeltepunkt eller eutektisk temperatur for ulike rene stoff og binære blandinger [7].

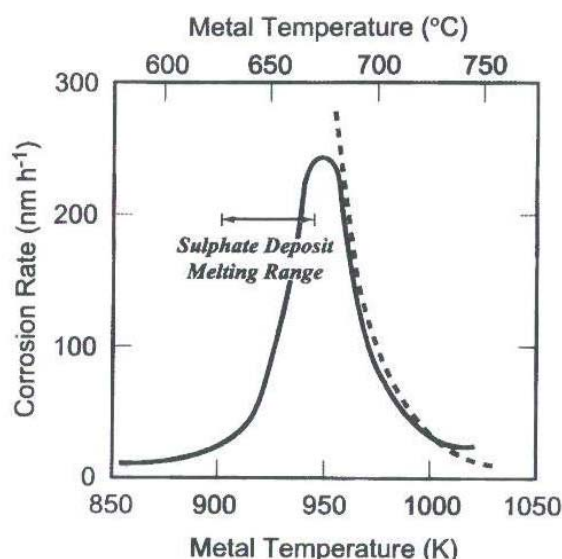
System	Melting/eutectic temperature (°C)	Composition at eutectic point (mol% alkali)
NaCl	801	
KCl	772	
FeCl ₂	677	
FeCl ₃	300	
NaCl-FeCl ₂	370-374	~56
NaCl-FeCl ₃	151	45.3
KCl-FeCl ₂	340-393	45.8-91.8
KCl-FeCl ₃	202-202	24-47
CrCl ₂	845	
CrCl ₃	947	
NaCl-CrCl ₂	437	53.7
NaCl-CrCl ₃	544-593	68-95
KCl-CrCl ₂	462-475	36-70
KCl-CrCl ₃	700-795	54-89
Na ₂ CrO ₄	792	
K ₂ CrO ₄	980	
NaCl-Na ₂ CrO ₄	557	
KCl-K ₂ CrO ₄	650	68.4
Na ₂ Cr ₂ O ₇	356.7	
K ₂ Cr ₂ O ₇	398	
NaCl-Na ₂ Cr ₂ O ₇ (1)	592	30
KCl-K ₂ Cr ₂ O ₇	366-368	25-27.5
ZnCl ₂	283	
PbCl ₂	501	
ZnCl ₂ -KCl	250	66.5
ZnCl ₂ -KCl	262	28.7
ZnCl ₂ -PbCl ₂	300	84.7 (ZnCl ₂)
NaCl-PbCl ₂	410	68.1
KCl-PbCl ₂	411	49.8

2.3.5 Korrosjon forårsaket av smeltede sulfater

Svovelholdige blandinger spiller en viktig rolle med hensyn til saltsmelte-angrep i temperaturområdet som er vanlig for kjelrør. I konvensjonelle kullfyrte kjeler er den vanligste formen for akselerert korrosjon av overheterrør forårsaket av smeltede alkalimetall-trisulfater. Belegg dannet på overheterrør har ofte et indre hvitt lag som er rikt på natriumsulfat. Avsatt alkaliesulfat reagerer med SO_2 og jernoksid og danner alkali-jern-trisulfat i væskefase (Reaksjon 17 og 18) [7]:



Korrosjon forårsaket av alkali-jern-trisulfat beskrives generelt sett av det som i litteraturen kalles "the basic fluxing modell". Korrosjonsratens temperaturavhengighet beskrives av den klokkeformede kurven i Figur 5.



Figur 5: Klokkeformet kurve som viser temperaturavhengigheten til korrosjon av overheterrør i kullfyrte kjeler [7].

Ved relativt lave temperaturer er askeavsetningen et porøst lag, og relativt fri diffusjon av gass mellom røroverflaten og bulkstrømmen av røykgass er mulig. Korrosjonen fortsetter med en moderat hastighet, omtrent tilsvarende den temperaturavhengige hastigheten for gassfase oksidasjon av metallet. Ved høye metalltemperaturer øker korrosjonshastigheten dramatisk, ettersom avsetningene danner et smeltelag av alkali-metall-trisulfater inntil røroverflaten.

Det smeltede laget av alkali-metall-trisulfater endrer oksidasjonspotensialet ved den ytre overflaten til oksidlaget og tillater oppløsning av skallet som metallsulfater. SO_3 er mer løselig enn O_2 i smeltet alkaliesulfat. Videre forbrukes O_2 ved oksidasjon av metallene på metall/skall grenseflaten. Dette øker svovelpotensialet og tillater sulfidering av metallet (Reaksjon 19). Skallet som dannes er mindre beskyttende enn det som dannes ved normal oksidasjon.



Temperaturgradienten gjennom det smeltede sulfatlaget medfører kontinuerlig massetransport gjennom det beskyttende skallet.

Høyre side av den klokkeformede korrosjonskurven kan forklares med redusert/minkende stabilitet av jern og kromsulfater ved høye temperaturer [7].

Klorider kan ha innflytelse på korrosjon forårsaket av smeltede sulfater på to måter:

1. Klorider kan forårsake nedbrytning av det normalt så beskyttende skallet. SO_x kan da trenge gjennom oksidlaget gjennom sprekker i skallet som kloridene har forårsaket. Dette kan resultere i økt sulfatkorrosjon av overheterrør.
2. Klorider i alkaliesulfat reduserer smeltetemperaturen av saltblandingen, og dermed øker temperaturområdet for korrosjon.

Generelt så gjør klor den klokkeformede kurven bredere og høyere.

2.4 VANLIGE TEKNOLOGIER FOR Å REDUSERE KORROSJON

De vanligste teknologiene for å redusere korrosjon på brennkammervegger og overheterrør ved forbrenning av biomasse er listet nedenfor:

Forbedret forbrenning

Metoder som kan bidra til bedre kontroll av forbrenningsbetingelsene og sikre fullstendig forbrenning i nedre del av ovnen for dermed å unngå understøkiometriske betingelser lokalt i øvre del av ovnen, kan være flytting av sekundærluftinnløp og optimalisering av innløpsbetingelser for sekundærluft. Ledeplater kan brukes for å øke turbulensen og sikre fullstendig forbrenning. Tilførsel av luft langs veggene (*air blanking*) er en metode for å sikre at tilstrekkelig mengde oksygen er tilgjengelig langs de vannkjølte veggene for å unngå understøkiometriske soner.

Begrenset forbrenningstemperatur (~950°C)

Forbrenningsgassen burde kjøles til ~950°C i nedre del av brennkammeret for å minimere korrosjonen av de øvre, vannkjølte veggene som ofte er ubeskyttede. EU direktivet for avfallsforbrenning krever imidlertid en temperatur på 850°C eller høyere i minst to sekunder. For avfall med klorinnhold høyere enn 1 vekt%, kreves en temperatur på 1100°C eller høyere i minst to sekunder.

Redusere røykgasstemperatur før den tilføres kjelen

Installasjon av beskyttende ildfast materiale i strålingskammer kan bidra til at røykgasstemperaturen reduseres før den tilføres kjelen. For avfall anbefales det i BREF WI [23] å redusere temperaturen til 600-750°C.

Minimere overføring av partikler til kjelen

Design av ovnen som minimerer transport av partikler fra forbrenningssonen til kjelen.

Ytterligere reduksjon av røykgasstemperatur før overheteronen i kjelen

Det kan installeres tilstrekkelig med heteflater som skal fungere som avskjermingsrør for den siste overheteren. Det bør arrangeres slik at det kaldeste røret kommer i kontakt med den varmeste røykgassen, for eksempel slik at røykgassen passerer en fordamper før siste overheter.

Beskytte oppstrøms rader i overheter

De første radene i siste overheter er et kritisk område med hensyn til korrosjon. Disse rørradene kan beskyttes med strålings skjerm i metall eller keramisk materiale, rørmaterialet kan erstattes med et som er mer korrosjonsbestandig.

Anbefalt maksimum overhetertemperatur

For å oppnå høy elektrisk virkningsgrad, er det ønskelig med høye dampparametre. Høye damp-temperaturer øker imidlertid korrosjonen forårsaket av smeltede faser i belegget [2].

I avfallsforbrenningsanlegg er det vanlig med temperatur rundt 400°C (40bar), ved forbrenning av biomasse er temperaturer opp til 480°C vanlig. Overflatetemperaturen på metallrørene vil normalt være 50-70°C høyere enn damptemperaturen.

Beskytte rør nær sotblåsere

Sotblåsing antas å fjerne eksisterende belegg og oksidlag, og dermed frata røret en potensiell barriere mot korrosive reaksjoner. Rør som ligger nær sotblåsere kan beskyttes med skjerming, eller sotblåserne kan erstattes med mekaniske hammere (banking) eller sonisk rensing [1].

Beskytte områder der røykgasstrømmen skifter retning

Områder der røykgasstrømmen skifter retning kan beskyttes med skjerming eller ildfast belegg.

Bruk av additiver [4]

En metode for å redusere korrosjon og beleggdannelse er å hindre klorblandinger (alkalieklorider) å feste seg til de varmeoverførende overflatene. Dette kan enten gjøres ved å erstatte klorene i disse blandingene med svovel eller ved å binde alkaliene til andre stoff. Additiver kan tilsettes brenselet eller sprøytes inn i røykgassen.

Sambrenning

Sambrenning med brensel som er rike på svovel og/eller silikater er et alternativ til bruk av additiver.

Korrosjonsbestandige kjelmaterialer eller belegg

Det finnes flere korrosjonsbestandige materialer og belegg. De fleste høytemperatur legeringer stoler på at oksidskall skal hindre høytemperatur korrosjon. Krom anses som det mest gunstige legeringselementet for sulfideringsbestandige stål. Aluminium og silisium er også rapportert å øke sulfideringsbestandigheten til stål [9].

3 GROING/BELEGGDANNELSE

Energi fra biomasse og avfall er et alternativ til fossile brensel, og interessen er økende. Det gjenstår imidlertid flere tekniske utfordringer når det gjelder termisk konvertering av biomasse og avfall, og beleggdannelse på grunn av uorganiske avsetninger er en av disse. Groing på konvektive flater og overheterrør reduserer varmeoverføringseffektiviteten i anlegget. Dannelse av avsetninger kan også føre til blokkering av strømningspassasjer mellom varmeabsorberende rør. For å fjerne dette belegget, vil driftsstopp av anlegget være nødvendig. Belegget kan også være korrosivt, noe som kan redusere installasjonens levetid. Dette kapitlet presenterer en kort oversikt over dannelse av uorganisk belegg ved forbrenning av avfall og biomasse, også kalt groing.

3.1 OMDANNING AV UORGANISKE BLANDINGER VED KONVERTERING AV BIOMASSE OG AVFALL

Uorganiske grunnstoff som Ca, Mg, K, S, Zn, Fe, Cl, Na og Si kan finnes i ulike former i biomasse og avfall. Hovedfunksjoner og forbindelser for uorganiske elementer i biomasse kan deles i tre typer [10, 11]:

- Vannløselige (fri ionisk form)
- Organo-metallisk (som Mg i klorofyll)
- Salter som Na₂SO₄, KCl eller NaCl (salt i matavfall)

Uorganiske komponenter kan finnes atomært fordelt eller som korn internt eller eksternt i forhold til biomassestrukturen. Dette vil avhenge av grunnstoffet og biomassen. De fleste uorganiske grunnstoff som finnes i biomasse er naturlige bestanddeler, men biomasse kan også ha blitt forurenset gjennom forbehandling eller på grunn av tidligere behandling (for eksempel avfallsvirke).

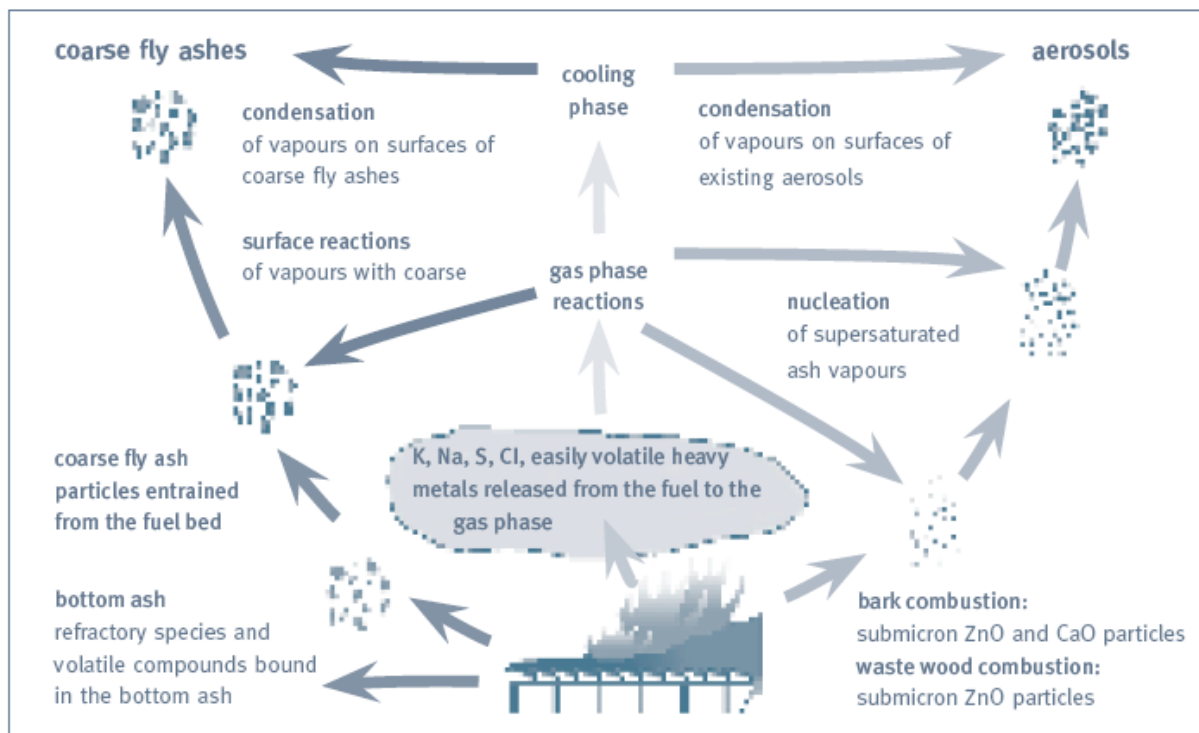
Uorganiske komponenter kan frigis fra brenselet via mange ulike veier. Hvordan de frigis er avhengig av brenselkarakteristikk og forbrenningsbetingelser inkludert lokale betingelser. Brenselkarakteristikk omfatter blant annet flyktighet, kjemiske forbindelser (*modes of occurrence*), reaksjoner med organiske komponenter så vel som med andre uorganiske komponenter. Viktige forbrenningsbetingelser er oppvarmingshastighet, temperatur, støkiometri og oppholdstid. Figur 6 viser en oversikt over de ulike fenomenene som finner sted. Uorganiske komponenter kan bli blandet inn i gasstrømmen som:

- Grov flyveaske (residual fly ash) ($d_p > 1 \mu\text{m}$)
- Damp
- Aerosoler, også kalt submikron partikler ($d_p < 1 \mu\text{m}$)

Som vist i Figur 6 er det en rekke reaksjoner/transformasjoner som kan foregå:

- Homogene gassfase reaksjoner
- Heterogene reaksjoner (damp på grove flyveaske partikler)
- Homogen dannelse av væskedråper
- Kondensasjon av damp på aerosoler og/eller flyveaske
- Koagulering av partikler (grove eller submikron)

Det er mange ulike dannelsesveier, men typiske biomasseprøver har blitt omfattende studert og de viktigste transformasjonene identifisert [13]. Noen av dem er presentert i Tabell 3.



Figur 6: Dannelsesveier for flyveaske og aerosoler i ristforbrenningssystemer [12].

Tabell 3: De viktigste dannelsesveier for flyveaske og aerosoler i ristforbrenningssystemer for vanlige biomassetyper [13].

Brensel	Hovedmekanismer
Treflis	Nukleasjon av alkaliemetallsalter
Bark	Kondensasjon på Ca-kjerner og nukleasjon av alkaliemetaller er konkurrerende
Avfallsvirke	Nukleasjon på ZnO og kondensasjon av alkaliemetaller på ZnO overflater

3.2 BELEGGDANNELSESMEKANISMER

Flyveaske, aerosoler og damp som frigis ved forbrenning av biomasse og avfall, kan avsettes på varmeveksler overflater. Fire mekanismer er identifisert [11, 14, 15]:

- Avsetning som følge av partikkelkollisjon mot varmeveksleroverflate (*impaction*)
- Termoforese, partikkeltransport i gass forårsaket av temperaturgradienter
- Kondensasjon/diffusjon
- Kjemiske reaksjoner

Andre undermekanismer kan defineres for spesielle partikkelfamilier.

Avsetningsraten [kg/s] kan uttrykkes som summen av disse fire prosessene:

$$\frac{dm}{dt} = I(t) + T(t) + C(t) + R(t)$$

- I: Avsetning som følge av kollisjon av partikler mot overflate (*impaction*) [kg/s]
 T: Termoforese [kg/s]
 C: Kondensasjon [kg/s]
 R: Kjemiske reaksjoner [kg/s]

Et korreksjonsledd (-S(t) [14]) kan legges til for å ta hensyn til løsrivelse av dråper (*shedding*), med andre ord naturlig fjerning av belegget ved erosjon eller gravitasjon.

Generelle matematiske uttrykk som beskriver de ulike mekanismene presenteres nedenfor med fokus på hva som er drivende kraft for et gitt fenomen.

3.2.1 Avsetning som følge av kollisjon (*impaction*)

Partikler i røykgasstrømmen som kolliderer med varmeveksleroverflaten kan avsettes.

Avsetningen vil da være funksjon av lokal konsentrasjon av flyveaske på massebasis, gasshastighet, kollisjonseffektivitet og innfangingseffektivitet (hvor stor andel av partiklene som kolliderer blir sittende fast). Avsetningen som følge av kollisjon mot overflaten kan derfor uttrykkes som:

$$I = u \cdot C \cdot \eta \cdot f \cdot s$$

- u: gasshastighet [m/s]
 C: konsentrasjon av store flyveaskepartikler [kg/m³]
 η: (lokal) kollisjonseffektivitet [-]
 f: (total) innfangingseffektivitet [-]
 s: areal [m²]

Innfangingseffektivitet (*sticking coefficient*) er avhengig av askekjemien, mens kollisjonseffektiviteten er strømningsavhengig. Sistnevnte er avhengig av Stokes tallet (Stk^c) [11] som er en dimensjonsløs størrelse som beskriver oppførselen til partikler som er i gasstrømmingen, og det gir en indeks for kollisjonssannsynlighet for en aerosolpartikkel; om $Stk^c \gg 1$ vil det bli sammenstøt, mens om $Stk^c \ll 1$ vil partikkelen følge gasstrømmen.

Praktiske betraktninger

Dette er den viktigste avsetningsmekanismen for store partikler (10 μ m og større).

Bulkmassen (vekt) av avsetningene under de fleste forhold skyldes partikler som fester seg etter kollisjon mot heteften.

Sannsynligheten for at en kolliderende partikkel skal feste seg (innfangningseffektiviteten) øker med innholdet av kalium fordi askesmeltepunktet reduseres (klebrighet øker med innholdet av smeltet fase).

Det er store variasjoner i innfangningseffektivitet blant de ulike kjemiske komponentene.

3.2.2 Termoforese

Partikler som ikke kolliderer med heteften som følge av strømningsfeltet, kan dras mot overften av termoforetiske krefter. Disse kreftene er drevet enten av temperaturgradienten i gassen eller som en konsekvens av en temperaturgradient i selve partikkelen. Den termoforetiske kraften kan uttrykkes som [11]:

$$T = -6\pi \cdot \mu_g \cdot d_p \cdot f(\text{Kn}) \cdot \nabla T_g$$

μ_g : gassens viskositet [kg/(m · s)]

d_p : askepartikkelens diameter [m]

$f(\text{Kn})$: funksjon avhengig av partikkeldiameter, Knudsen tall og materialspesifikke egenskaper [m/K]

∇T_g : temperaturgradient [K/m]

Praktiske betraktninger

Denne mekanismen kan være viktig for aerosoler dersom temperaturgradienten er stor nok.

3.2.3 Kondensasjon/diffusjon

Komponenter i røykgassen kan kondensere ut på varmeveksleroverften som har en lavere temperatur enn røykgassen. Den totale kondensasjonsraten er kontrollert av massetransport (Ficks lov). Kondensasjonsfluksen kan beskrives ved følgende ligning [11]:

$$C = (\zeta \cdot \theta \cdot k_m \cdot (C_g - C_s) + \text{konvektivt ledd}) \cdot s$$

ζ : kondensasjonseffektivitet [-]

θ : "blowing factor" [-] (~1 her)

k_m : massetransportkoeffisient [m/s]

C_g : konsentrasjon av en gitt komponent i gassen [kg/m³]

C_s : konsentrasjon av en gitt komponent ved røroverften [kg/m³]

s : areal [m²]

Praktiske betraktninger

To viktige kaliumholdige komponenter, nemlig KCl(g) and K₂SO₄(g), kan avsettes ved kondensasjon [14]. Dette kan være den viktigste mekanismen for aerosoler.

3.2.4 Kjemiske reaksjoner

Heterogene reaksjoner mellom gasser og komponenter i belegget gjør mekanismene for oppbygning av belegg fullstendig. Den matematiske beskrivelsen av disse ligner på den for kondensasjon. De er begge sterkt temperaturavhengige.

Praktiske betraktninger

De viktigste kjemiske reaksjonene involvert i askeavsetning er sulfatering, alkaliabsorpsjon og oksidasjon.

3.2.5 Løsrivelse av dråper (*shedding*)

Løsrivelse av dråper fra belegget vil være drevet av ustabiliteter knyttet til overflatespenning og gravitasjon. Detaljer kan finnes i Zhou m.fl. [14].

3.2.6 Karakteristisk tidsskala

Tidsskalaene for de ulike mekanismene kan sammenlignes. Nødvendig tid for en mekanisme for å bygge opp et belegg av en gitt tykkelse, her 10 μ m, er i følge Tech. Univ. Den. [16]:

Diffusjon/kondensasjon	10000-25000 s
Termoforese	5000-15000 s
Avsetning som følge av kollisjon	50-250 s

3.2.7 Oppbygging av belegg

Sjikt dannelse [16]

Forutsatt stabile betingelser, kan oppbyggingen av belegg deles inn i flere trinn:

- (1) Dannelsen av et initielt hvitt lag
 - Diffusjon av små partikler og gass, og termoforese
 - Askepartikler holdes på plass av elektrostatiske krefter
- (2) Dannelse av et overgangslag (fra hvitt til slagg)
 - Avsetning som følge av kollisjon (*impaction*)
 - Dampfase avsetning (kondensasjon)
 - Fastklebring av partikler skjer på grunn av den kombinerte effekten av partiklenes klebrighet og dannelsen av væske i belegget på grunn av temperaturøkning i belegget
- (3) Dannelse av ytre slagglag (*sinter layer*)
 - Avsetning som følge av partikkelkollisjon mot heteflaten (*impaction*) er den dominerende mekanismen (sannsynligheten for fast klistring er høy)
 - Dampfaseavsetning øker på grunn av høyere temperatur

Vekstregime

Feltstudier [14] har vist at beleggets vekstrate skjer i tre regimer:

- (1) Rask økning av beleggets vekt i en tidlig fase
- (2) Sakte økning av beleggets vekt
- (3) Ingen vektøkning, konstant vekt for belegget

I det første regimet øker belegget raskt (oppstrøms side). Tykkere belegg fører til større avsetningsareal og høyere overflatetemperatur for belegget, med andre ord høyere

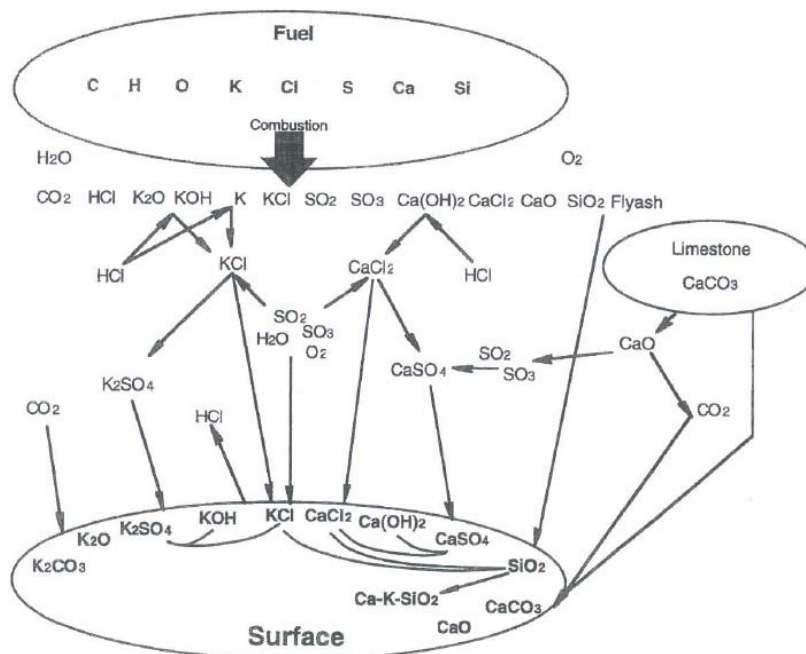
innfangningseffektivitet. Masseøkningen reduseres når dråper begynner å falle av på grunn av beleggets vekt (*shedding*). I dette andre trinnet skjer masseøkningen hovedsakelig nedstrøms. I det tredje trinnet er likevekt oppnådd, og beleggets masseøkning er lik massetapet på grunn av løsrivelse av dråper.

3.3 BELEGGETS EGENSKAPER OG SAMMENSETNING – FELT- OG LABORATORIESTUDIER

Beleggets kjemiske sammensetning og fysiske egenskaper vil variere betydelig med prosessbetingelser og brenselets sammensetning og egenskaper. Beleggets egenskaper vil også variere romlig på grunn av de ulike lagene (se kap. 3.2.7) og avhengig av lokalisering i installasjonen så vel som variasjon med tiden i løpet av vekst og aldring (*maturation*).

De uorganiske grunnstoffene som er involvert i beleggdannelse ved forbrenning av biomasse er Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, S, Si, Zn (de viktigste er understreket). Ved forbrenning av avfall er også Al og tungmetaller som Pb og Zn viktige. Det er mange ulike kjemiske forbindelsene som forårsaker groing. Ved termisk konvertering danner uorganiske grunnstoff flyveaske og aerosoler. Som diskutert tidligere er dekomponeringsveiene komplekse og sterkt avhengig av brenselet. Når det gjelder kjemi, vil uorganiske forbindelser reagere og danne oksider, klorider, hydroksider, sulfater, silikater og karbonater.

Figur 7 viser en skjematisk oversikt over interaksjoner mellom de viktigste groingsforbindelsene i biomasseforbrenning. For avfall er stort sett de samme forbindelsene involvert, men hvor viktig hver enkelt er kan variere betydelig fra anlegg til anlegg, og det er vanskelig å gi et typisk bilde.



Figur 7: Skjematisk oversikt over interaksjoner mellom utvalgte groingskomponenter i biomasseforbrenning [17].

Noen nøkkelresultater angående beleggsammensetning for biomasseforbrenning kan oppsummeres fra litteraturen. Resultatene presenteres her i form av konklusjoner og generelle betraktninger istedenfor kvalitativt ettersom de varierer betydelig.

Michelsen m.fl gjennomførte avsetningsmålinger ved en 10MW ovn for kombinert varme- og kraftproduksjon. Ovnene hadde stokerinnmating og ble fyrt med hvete-halm [18].

- Avsetningsmålinger gjennomført ved en posisjon tilsvarende andre overheter viste belegg rike på kalium og klor og med et mindre omfang av Si, Ca and S. K og Cl utgjorde 40-80 vekt % av belegget.

Frandsen m.fl har gjennomgått danske erfaringer med beleggdannelse og korrosjon i ovner fyrt med halm eller der halm sambrennes med kull [15].

- Halmfyrte ristovner produserer flyveaske og belegg med veldig høyt innhold av K og Cl (40-80 vekt%).
- Flyveaske og probebelegg i halmfyrte ristovner er rike på KCl, mens i ovner med pulverisert brensel er flyveaske og probebelegg rike på aluminosilikater (ofte blandet med små mengder Ca og K).
- I sirkulerende fluidized bed-ovner (CFB) med sambrenning er det observert lite Cl i flyveasken, men probebelegget er i høy grad anrikt med Cl. I ”gamle” overheterbelegg er det imidlertid mindre enn 0.5 vekt% Cl, noe som indikerer at det skjer en sulfatering av klorider ($KCl \rightarrow K_2SO_4$) med tiden.

Sandia laboratorier [17] gjennomførte en svært omfattende felt- og laboratoriestudie på oppførselen til uorganiske forbindelser i biomassefyrte ovner for kraftproduksjon. De viktigste resultatene med hensyn til beleggsammensetning er:

- I biomasse er, i motsetning til kull og med noen få unntak, den viktigste alkalieforbindelsen kalium istedenfor natrium.

Plantebrensel:

- Naturlig K konsentrasjon er omtrent 1 vekt% av brenselets tørrstoff, og nesten alt dette kan potensielt fordampe ved forbrenning. De samme brenslene er rike på Cl, Si og S som i kombinasjon med kalium representerer de primære groingsfaktorene (fouling agents).
- Klor er en viktig tilrettelegger og leder til kondensasjon av KCl-salter på overflater. Disse reagerer ofte med svoveloksid for å danne kaliumsulfat, og dette leder til at det dannes klebrige belegg som øker innfangingen av partikler.
- Kalium, noen ganger i kombinasjon med jordalkalimetaller som kalsium, reagerer med silikater avsatt som flyveaske og danner flytende glassfase noe som gir kompakte slaggstrukturer.
- I ovner fyrt med hvete-halm representerte klorider hovedandelen av den avsatte massen på overheterflatene.

Trebrensel:

- Ved forbrenning av trebrensel, enten i kombinasjon med belger, skall og fruktsteiner eller med forurenset trevirke, kan rollen til kalium bli redusert mens rollen til alkaliske jordmetaller som Ca kan bli mer tydelig.
- Brensel fra trestammer av gammel skog (mature stem wood) har relativt lavt naturlig innhold av kalium (K), rundt 0.1 vekt%, og lavt naturlig innhold av Si og Cl. Initiell avsetning, sannsynligvis som kondensasjon av hydroksider, etterfølges av sulfatering av alkalie- og alkaliske jordelementer. Dersom det er store mengder av fremmede materialer i form av leire eller andre jordforurensninger, kan rollen til Si være ganske tydelig også i sekundær beleggvekst ved partikkelkollisjon (sjikt 2, se 3.2.7). Kompleks dannelse av alkalie- jordalkalie-aluminosilikat er på denne måten inkludert i overheterbelegg.
- Kalsiumsulfat var spesielt tydelig i overheterbelegg i fluidized bed-ovner sammenlignet med ristovner.

Laboratorieeksperiment:

- Laboratoriesimuleringer bekrefter anriking av alkaliekomponenter i den tidlige fasen av beleggdannelse.
- For halm kan man forvente at initiell avsetning inneholder alkalieklorider.
- Kaliumrike mandelskall dannet belegg som inneholdt mer kalium enn man kunne gjøre rede for som sulfater og klorider. Natriumrike oliven steiner viste et lignende resultat. Med slike brensel kan kanskje initiell avsetning som alkaliehydroksider eller karbonater være viktig.

Flere egenskaper er viktige for å karakterisere materialet i belegg; noen av disse er:

- Farge
- Form
- Porøsitet
- Styrke (på bulk materialet)
- Klebrighet (tenacity)
- Størrelse
- Intern struktur
- Viskositet
- Effektiv termisk konduktivitet
- Elementsammensetning
- Kjemisk sammensetning
- Morfologi

Flere systemer kan brukes for å klassifisere belegget, som for eksempel:

- Lavtemperatur belegg [16]
- Probebelegg [16]

3.4 MODELLERING AV BELEGGDANNELSE

Avsetningsvekst og utvikling av egenskaper kan formaliseres i form av en avsetningsmodell. Avsetningsmodeller er på ulike utviklingsstadier, og de kan inndeles i tre kategorier:

- Empiriske modeller – Brukes tradisjonelt. Disse modellene estimerer hvor alvorlig askeavsetningen er ved å beregne empiriske indekser basert på total askesammensetning
- Mekanistiske modeller – Basert på matematisk (forenklet) behandling av de ulike avsetningsmekanismene (kollisjonsstyrt, kondensering/diffusjon, termoforese, kjemiske reaksjoner)
- CFD (Computational Fluid Dynamics) modeller – Dette er veldig komplekse modeller som inkluderer en rekke fysiske og kjemiske fenomen for å prediktere vekst av avsetning

Mueller m.fl [19] har utviklet en CFD submodell for å prediktere transport av flyveaskepartikler nær brennkammervegger og varmevekslerflater. Modellen inkluderer også en beskrivelse av partiklenes termokjemiske oppførsel. Parametrene det tas hensyn til er partikkeltransport, inkludert partikkelkollisjon mot vegg, diffusjon og termoforese, og beleggdannelse, f.eks å bestemme hvordan partikler som transporteres mot overflater bidrar til beleggvekst basert på partiklenes termokjemiske egenskaper og karakteristika ved kollisjonen.

Baxter [11] valgte en mekanistisk tilnærming for å beskrive skjebnen til uorganiske materialer/komponenter i faste brensel med et fokus på mekanismene for askeavsetning, og han diskuterte ulike brenselkarakteristikker og driftsbetingelser. Denne modellen er brukt for å estimere karakteristikken til askeavsetninger. Zhou m.fl. [14] benyttet samme type tilnærming, men dette arbeidet er nyere. Det inkluderer ikke bare submodell for beleggdannelse, men også submodell for beleggdannelse nedstrøms, askedråpedannelse og løsrivelse, og en korrelasjon for askesmeltefraksjon som funksjon av temperatur og askens kjemiske sammensetning. Dette synes å være en av de mest vanlige modelleringsmetoder for beleggdannelse. Disse modellene kan prediktere utviklingen av avsetningens vekt rimelig bra selv om det er gjort forenklinger i forbindelse med beregningene når det gjelder forbrenningsprosessen og fluiddynamikken.

Omdanning som fordamping og kondensasjon, og konsentrasjon og tilstand (*speciation*) av de ulike uorganiske komponenter ved forbrenning kan studeres ved hjelp av termodynamiske likevektsberegninger for eksempel ved hjelp av programvaren Factsage [20].

3.5 METODER FOR Å REDUSERE GROING OG KONSEKVENSENE AV GROING

Selv om mekanismene for beleggdannelse er ganske bra forstått, er ikke metoder for å redusere/begrense/bekjempe dette fenomenet i konverteringsenhetene lett tilgjengelig. Operatører for biomasseanlegg satser/stoler ofte på brenselvalget, å benytte brensel med lavt innhold av groingskomponenter. Dette begrenser imidlertid spekteret av brensel dramatisk. Når det er begrensede muligheter til å endre brensel, kan andre metoder benyttes. De mest vanlige metodene er:

Reduksjon av utløpstemperaturen fra ovnen [17]

En temperaturreduksjon reduserer styrken til belegget (hvor hardt det sitter fast) ved at partikler størkner, dermed reduseres klebrigheten til belegget og reaksjonsratene til de kjemiske reaksjonene. Dette vil imidlertid også føre til lavere varmetransport og eventuelt tap av inntjening.

Fjerning (utvasking) av uorganiske forbindelser fra brenselet [21]

En metode for å unngå groingskomponenter er å fjerne dem fra brenselet før forbrenning. Selv om sikting kan fjerne noen uønskede materialer (stein etc.) er det uegnet for å fjerne uorganiske komponenter som er en naturlig del av brenselet og dermed spredd ut i hele biomassen. For biomasse kan en løsning være å vaske ut deler av disse komponentene fra biomassen. Vasking med vann kan fjerne mer enn 80 % av K og Na og mer enn 90% av Cl. Denne metodens effektivitet er blitt demonstrert både i laboratorieskala og i full skala. Fra et økonomisk synspunkt er metodens muligheter avhengig av hvor høye merkostnadene blir, disse kan reduseres ved bruk av regnvann og soltørking.

Bruk av additiver [4, 17]

Groing kan også bekjempes ved å tilsette additiver, for eksempel kalk, elementært svovel eller ammoniumsulfat, for å påvirke de kjemiske reaksjonene i forbindelse med beleggdannelse. Selv om effekten av additiver er omdiskutert, har det blitt vist at de kan ha betydelig effekt med hensyn til reduksjon av beleggdannelse og korrosjon.

Optimalisering av varmeveksler [17]

Groing kan begrenses ved å optimalisere design og driftsbetingelser for varmevekslerflatene.

Sambrenning [22]

Blanding av brensel (ulike biomassefraksjoner eller biomasse-kull) kan også ha en gunstig effekt med hensyn til groing ved at konsentrasjonen av uorganiske komponenter reduseres og ved å fremme interaksjoner som begrenser groing, mellom brensel med ulike sammensetninger og egenskaper.

Rengjøring av installasjonen

Effektive og regelmessige rutiner for fjerning av askeavsetning kan også bidra til å bekjempe de negative effektene av groing. BREF WI [23] anbefaler som beste tilgjengelige teknikker (BAT): mekanisk banking, sotblåsing ved dampinnsprøyting, vannspray, sonisk rensing, eksplosjonsrensing, luftinnsprøyting, manuell rengjøring (offline) og kjemisk rengjøring (online).

4 OPPSUMMERING

Korrosjon og beleggdannelse i brennkammer og overheter er problemer i biomasseforbrenning, spesielt når man tilstreber elektrisitetsproduksjon med høy virkningsgrad eller å utnytte et bredere spekter av brensel. Utfordringene er vanligvis enda større ved forbrenning av avfall på grunn av brenselets sammensetning og heterogenitet.

Denne rapporten beskriver mekanismer for korrosjon og beleggdannelse som er relevante ved forbrenning av biomasse og avfall. Tilgjengelige metoder for reduksjon av korrosjon og beleggdannelse beskrives også kort.

5 REFERANSER

1. Wright I, Krause H.H; “*Assessment of Factors affecting boiler tube lifetime in waste-fired steam generators: New opportunities for research and technology development*”, Battelle, 505 King Avenue, Columbus, OH 43201, USA, 1994
2. Blomberg T: “*Which are the right test conditions for the simulation of high temperature alkali corrosion in biomass combustion?*”, Materials and Corrosion, 57, Nr.2, 2006
3. Henderson P, Andersson C, Kassman H: “*The use of additives in wood and waste wood-fired boilers to reduce corrosion and fouling problems*”, VGB Powertech, Vol 84, Nr 5, s. 58-62, 2004
4. Stålenheim A; “*Additives for reduced corrosion and slagging in waste fired boilers*”, D1.1.2, 019809 NextGenBioWaste, 2006
5. Miltner A, Beckmann G, Friedl A; “*Preventing the chlorine-induced high temperature corrosion in power boilers without loss of electrical efficiency in steam cycles*”, Applied thermal engineering 26, s. 2005-2011, 2006
6. Krause H. H: “*High temperature corrosion problems in waste incineration systems*”, Journal of materials for energy systems, Vol 7, Nr 4, s. 322-332, 1986
7. Nielsen H.P, Frandsen F.J, Dam-Johansen K, Baxter L.L; “*The implication of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers*”, Energy and Combustion Science 26, s. 283-298, 2000
8. Mayer P, Manolescu AV, Corrosion-NACE 1980; 36:367
9. Uusitalo M.A, Vouristo P.M.J, Mäntylä T.A: “*High temperature corrosion of coatings and boiler steels in reducing chlorine-containing atmosphere*”, Surface and Coatings Technology 161, s. 275-285, 2002
10. Marschner H: “*Mineral nutrients of higher plants*”, Second Edition, Academic Press, New York, 2002.
11. Baxter L.L: “*Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach*”, Biomass and Bioenergy, Vol. 4, Nr. 2, s. 85-102, 1993
12. Obernberger I: “*Ash related problems in biomass combustion plants*”, Inaugural lecture presented on May 20, 2005 ved Technische Universiteit Eindhoven.
13. Obernberger I, Brunner T, Jöller M: “*Characterisation and formation of aerosols and fly-ashes from fixed-bed biomass combustion*”, Rapport fra EU-prosjekt “Aerosols from biomass combustion”, s. 69-74.
14. Zhou H, Jensen P.A, Frandsen F.J: “*Dynamic mechanistic modell of superheater deposit growth and shedding in a biomass fired grate boiler*”, Fuel, Article In Press, 2006.
15. Frandsen F.J, Nielsen H.P, Jensen P.A, Hansen L.A, Livbjerg H, Dam-Johansen K, Hansen P.F.B, Andersen K.H, Sørensen H.S, Larsen O.H, Sander B, Henriksen N, Simonsen P: “*Deposition and corrosion in straw- and coal-straw co-fired utility boilers – Danish Experiences*”, Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion, edited by Gupta et al., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
16. Technical University of Denmark, in cooperation with The Nordic Graduate School of Biofuel Science and Technology: “*Thermal conversion of biomass and waste*”, Ph.D/In-service training course, August 2004.
17. Baxter L.L, Miles T.R, Miles Jr T.R, Jenkins B.M, Dayton D.C, Milne T.A, Bryers R.W, Oden L.L: “*Alkali deposits found in biomass boilers. The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers – Field and laboratory studies*”, available to the public from NTIS, U.S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, USA, March 1996.
18. Michelsen H.P, Frandsen F., Dam-Johansen K, Larsen O.H: “*Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler*”, Fuel Processing Technology 54 (1998) 95-108.

19. Mueller C, Selenius M, Theis M, Skrifvars B.-J, Backman R, Hupa M, Tran H: *"Deposition behaviour of molten alkali-rich fly ashes – development of a submodel for CFD applications"*, Proceedings of the Combustion Institute 30 (2005) 2991-2998.
20. Blander M, Milne T.A, Dayton D.C, Backman R, Blake D, Kühnel V, Linak W, Nordin A, Ljung A: *"Equilibrium chemistry of biomass combustion: a round-robin set of calculations using available computer programs and databases"*, Energy & Fuels 2001, 15, 344-349.
21. Dayton D.C, Jenkins B.M, Turn S.Q, Bakker R.R, Williams R.B, Belle-Oudry D, Hill L.M: *"Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion"*, Energy & Fuels 1999, 13, 860-870.
22. Aho M, Silvennoinen J: *"Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium-silicon rich biomass residue and additive"*, Fuel 83 (2000) 1299-1305.
23. BREF Waste Incineration. EU rapport, 2005.

SINTEF Energiforskning AS
Adresse: 7465 Trondheim
Telefon: 73 59 72 00

SINTEF Energy Research
Address: NO 7465 Trondheim
Phone: + 47 73 59 72 00