ONLINE-ANALYS AV HETA PÅSLAG VID FÖRBRÄNNING

RAPPORT 2015:186





Online-analys av heta påslag vid förbränning

KENT DAVIDSSON, DANIEL RYDE

ISBN 978-91-7673-186-4 | © 2015 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt M 39185 Online-analys av heta påslag vid förbränning (Energimyndighetens projektnummer P 39185) som faller under teknikområde material och kemiteknik inom SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion.

Projektet har följts av en referensgrupp bestående av Pamela Henderson, Vattenfall och Rikard Norling, Swerea Kimab.

SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion, är efterföljaren till Värmeforsks Basprogram och startade som ett samarbetsprogram mellan Värmeforsk och Energimyndigheten 2013. All forskningsverksamhet som bedrevs inom Värmeforsk ingår sedan den 1 januari 2015 i Energiforsk. Därför ges denna rapport ut som en Energiforskrapport.

Programmets övergripande mål är att bidra till långsiktig utveckling av effektiva miljövänliga energisystemlösningar. Syftet är att medverka till framtagning av flexibla bränslebaserade anläggningar som kan anpassas till framtida behov och krav. Programmet är indelat i fyra teknikområden: anläggnings- och förbränningsteknik, processtyrning, material- och kemiteknik samt systemteknik.

Stockholm december 2015 Helena Sellerholm Områdesansvarig Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

Författarnas tack

Ett tack riktas till Bertil Magnusson (SP) för bidrag med sina kunskaper om XRF, och till referensgruppen – Pamela Henderson, Vattenfall och Rikard Norling, Swerea Kimab – för värdefulla synpunkter.



Sammanfattning

Fasta bränslen innehåller askbildande ämnen som kan orsaka problem i förbränningsanläggningar. När dessa ämnen frigörs vid förbränningen kan de föras av rökgasen i form av gas eller partiklar till värmeväxlarytor såsom vatten- och ångbärande tuber. Där bildas då påslag, som i sig hindrar värmeöverföring och rökgaspassage, men också kan orsaka korrosion. Åtgärder för att minska denna typ av störningar eller åtgärda de problem som uppstår ger upphov till betydande drift- och underhållskostnader. Den metod som oftast använts för att vinna kunskap om de mekanismer som ligger bakom bildningen av påslag är sondmätningar. Det innebär att en yta av relevant material via en tempererad sond exponeras för rökgaserna under en given tid varefter det bildade påslaget analyseras. Resultatet blir kemisk sammansättning på hela påslaget. Metoden lider av en viss trubbighet eftersom resultatet är ett aggregat över exponeringstiden. Om tillväxten av påslaget, eller en substans i det, är icke lineär så framgår inte det. En metod som med tillräcklig tidsupplösning följer påslagets sammansättning är alltså önskvärd. Syftet med föreliggande projekt är att demonstrera sådana mätningar samt föreslå mekanismer för bildning av påslag. En sond har konstruerats för att möjliggöra mätning med röntgenfluorescens (XRF) på påslag som ansamlats på en tempererad påslagsyta (300 och 500 °C). Resultaten består av koncentrationer av ett antal element ca var 10-15 min över 6-8 timmars exponering av ytan. De viktigaste elementen som följdes var K, Ca, Cl, S, Pb och Zn. Metoden fungerar såtillvida att själva mätningen inte menligt påverkade påslagets bildning och att tidsupplösningen blev tillräckligt hög. Eftersom påslagen tillväxer över timmar och dagar är upplösningen tillräckligt för att metoden skall kunna kallas online. Alla ovan nämnda element tillväxer i påslaget från början av exponeringen, men resultaten visar att kalium och klor, i de fall det finns närvarande, kan bilda en klibbig yta som partiklar med t.ex. kalcium sedan kan fastna i. Att metoden är att betrakta som en onlinemetod illustreras av att den kunde visa att klor kan avlägsnas ur påslaget genom en temperaturhöjning; det hade inte kunnat observeras med en sondmätning eller om tidsupplösningen varit för låg. Det är viktigt att XRF-signalen tolkas i sitt sammanhang så att ovidkommande grundämnen räknas bort; i detta fall rör det sig främst om dem som finns i stålet som påslagsytan är gjort av.



Summary

Solid fuels contain ash-forming elements that may cause problems in combustion facilities. When these elements are released upon combustion, they may be carried by the flue gas, in the form of particles or gas, to heat exchanger surfaces such as water or steam tubes. Deposits that are thus formed hinder heat transfer and flue gas passage, and cause corrosion. Actions to prevent or lower these kinds of disturbances or to rectify possible damage, give rise to significant operational costs. In order to study the formation of deposits, probe measurements have often been applied. In such a measurement, a surface of relevant material, situated on a cooled probe, is exposed to the flue gas for a certain period. The deposit formed on the surface is then analysed. Typically, the result consists of the chemical composition of the whole deposit. This method suffers from the obvious drawback that the result is aggregated over the whole period. If the growth of the deposit, or some element in it, is non-linear, it will not show. Therefore, a method that time-resolved follows the composition of the deposit is more desirable. The purpose of the present project is to demonstrate such measurements and propose mechanisms for deposit formation. A probe was constructed to make possible measurements of deposits on a cooled (500 and 300 °C) surface with x-ray fluorescence with a time resolution of 10-15 minutes over a period of 6-8 hours of exposure to the flue gas. The results thus consist of concentrations of a number of elements over the period. The most important elements were K, Ca, Cl, S, Pb and Zn. The method works in the respect that the measurement in itself does not affect the composition of the deposit, and that the time resolution was high enough. Since the deposits grow over hours and days, the present time resolution is adequate for it to be considered an online method. All the mentioned elements grow in the deposit from the start of the exposure, but the results suggest that potassium and chlorine, when present, form a sticky surface in which particles with e.g. calcium get stuck. Chlorine was shown to evaporate completely when the temperature of the deposit was raised to 700 °C. The fact that this process could be followed by the present method shows that it is an online method. It is important that, when interpreting the signal of the XRF, irrelevant signals be removed. In the present case this mainly refers to the elements in the sample surface.



Executive summary

Background

Solid fuels contain ash-forming elements that may cause problems in combustion facilities. When these elements are released upon combustion, they may be carried by the flue gas, in the form of particles or gas, to heat exchanger surfaces such as water or steam tubes. Deposits that are thus formed, hinder heat transfer and flue gas passage, and cause corrosion. Actions to prevent or lower these kinds of disturbances or to rectify possible damage, give rise to significant operational costs. In order to study the formation of deposits, probe measurements have often been applied. In such a measurement, a surface of relevant material, situated on a cooled probe, is exposed to the flue gas for a certain period. The deposit formed on the surface is then analysed. Typically, the result consists of the chemical composition of the whole deposit. This method suffers from the obvious drawback that the result is aggregated over the whole period. If the growth of the deposit, or some element in it, is non-linear, it will not show. Therefore, a method that time-resolved follows the composition of the deposit is more desirable. The purpose of the present project is to demonstrate such measurements and propose mechanisms for deposit formation.

Experimental setup

Four experiments were carried out. In each of them a sample was exposed to flue gas from a certain fuel while the collected deposit was analysed with XRF for its composition. The fuels, the probe and the tests are described below.

The fuels

The compositions of the fuel mixtures are described in Table 1. Three fuels or fuel mixtures were applied: wood, wood + 5% straw and wood + 50 % demolition wood. A clean and unproblematic fuel, wood contains less ash, sulphur, chlorine, potassium and calcium, while wood + 50% demolition contains more ash and more of these elements.

The probe

A probe was constructed to make possible measurements of deposits on a cooled (500 and 300 °C) sample with x-ray fluorescence with a time resolution of 10-15 minutes over a period of 6-8 hours of exposure to the flue gas. It is shown schematically in Figure 1. It is mounted on the flue gas channel of the combustion facility. During measurement, the sample is pulled out of the flue gas to a position where it can be reached by the XRF instrument. An arbitrary spot of the sample can be subject to measurement. The measurement takes about 1 minute and thereafter the sample is pushed into the flue gas again. The temperature decrease during this manoeuvre is about 50 °C.

parameter	unit	wood	wood + 5% straw	wood + 50% demolition wood
moisture	mass-%	7,0	7,115	8,15
ash	mass-%DS	0,3	0,615	4,45
effective heating value	MJ/kgDS	18,93	18,854	18,735
			0	0
sulphur	mass-% DS	<0,01	0,0065	0,05
nitrogen		0,06	0,092	0,93
hydrogen		5,9	5,89	5,75
carbon		48,9	48,755	47,4
oxygen		44,8	44,57	41,4
chlorine		<0,01	0,0355	0,13
			0	0
silicon	mass-% DS	0,010	0,0524	1,166
calcium		0,066	0,0779	0,394
aluminium		0,023	0,02315	0,1535
iron		0,004	0,0053	0,204
potassium		0,028	0,0629	0,1
magnesium		0,013	0,0154	0,054
manganese		0,008	0,0077	0,009
sodium		0,001	0,0072	0,1125
phosphorus		0,005	0,01005	0,0125
titanium		0,000	0,0001	0,0815

Table 1. The compositions of the fuel mixtures (DS = dry substance).



Figure 1. Schematic picture of the probe mounted on the combustion facility: a) in outer position for measurement with XRF, b) in inner position for exposure to flue gas. (1. XRF instrument, 2. probe, 3. flue gas channel)

The tests

Table 2 shows the operational parameters of the combustion facility during the tests.

Table 3 shows the denotations and specifications of the four tests. The fuel mixes were chosen to give different deposits based on their content. Wood contains potassium and calcium but little chlorine and sulphur, whereas straw and demolition wood contain both chlorine and sulphur. In addition demolition wood contains lead and zink. The temperatures correspond to those of superheaters (500 °C) and furnace walls (300 °C) where lead and zinc are more liable to deposit.

Table 2. Operational parameters

parameter	value	unit
duration of test	6	h
mass bed material (Baskarp B35)	800	g
O ₂ concentration in exiting gas	5	% dry gas
primary air supply	50	Ndm ³ /min
secondary air suppy	18	Ndm ³ /min
tertiary air supply	47	Ndm ³ /min
bed temperature	780	°C
excess air	1,3	-

Table 3. Specifications and denotations of the four tests.

denotation	fuel mix	sample temperature (°C)
т	wood pellets	500
тн	wood pellets + 5% straw pellets	500
TRT	wood pellets + 50% demolition wood pellets	500
TRTlåg	wood pellets + 50% demolition wood pellets	300

The sample was weighed before exposure. Before inserting it into the flue gas, an XRF measurement was made. After about 15 minutes of exposure, the sample holder was withdrawn from the flue gas, and an XRF-measurement was made, after which the sample holder was inserted again. Additional measurements were made every 15 min throughout the test. The XRF measured on a spot where the flue gases hit the sample at 90 °. The sample was weighed after the exposure and analysed for elements.

Results

Figure 2 shows photographs of the samples after exposure, and Figure 3 shows the final masses of the deposits. As expected considering the ash content of the fuel mix, the TRT cases give rise to much more deposits than the T and TH cases. The deposits in the T, TH and TRTlåg cases were analysed as for elements. The contents of the deposits reflect the contents of the fuel mixes. In the TRTlåg cases, the deposit contained lead which was not found in the other two deposits.



Figure 2. Photos of the samples after exposure to flue gas.



Figure 3. Final mass of deposits in the different cases.

Figure 4 shows the concentrations of potassium, calcium, chlorine and sulphur in the deposit in the T case. Not much chlorine is present but potassium and sulphur increases from the start of the exposure. The concentration of calcium starts to increase after some 15 minutes.



Figure 4. Composition of deposit versus time in the case T.

Figure 5 shows the concentrations of potassium, calcium, chlorine and sulphur in the deposit in the TH case. Chlorine is present. The other elements behave much like in the T case. An unintended temperature rise at about 300 minutes cleared the deposit of all chlorine.



Figure 5. Composition of deposit versus time in the case TH.

Figure 6 shows the concentrations of potassium, calcium, chlorine and sulphur in the deposit in the TRT case. The concentrations of chlorine and potassium increase strongly from the start of exposure but after some hour they decrease, and instead calcium increases. Sulphur is not present in high concentrations and the concentrations of lead and zinc are very low.



Figure 6. Composition of deposit in the case TRT.

Figure 7 shows the concentrations of potassium, calcium, chlorine and sulphur in the deposit in the TRTlåg case. The deposit is dominated by chlorine, potassium and calcium from the start. Sulphur was not detected and almost no zinc but lead increases slowly over the whole period of exposure.



Figure 7. Composition of deposit in the case TRTlåg.

Discussion

The method

The method requires that the sample is removed from the flue gas during measurement. This causes a deviation from the set temperature of at maximum 50 °C, and it deviates about as much up as down which means that the average temperature is around the set temperature. It takes about 3 minutes until the set temperature is reached again. Based on mechanisms of deposition it is difficult to judge just how much the deposition is affected by the temperature fluctuation. Some should increase and some decrease. Based on the data it seems as if the elements considered here are not affected. Therefore, it is judged that this temperature fluctuation does not severely affect the composition of the deposit as long as there is 15 minutes between them. This could of course easily be tested but it was not done in the present study. With this limitation, concentration fluctuations on a timescale of 15 minutes or more could be monitored. This was most obvious when the temperature went to 700 °C in the T case. The drop in chlorine concentrations could never have been observed with a conventional probe test. It is concluded that the method should be considered an online method. However, the present setup may be inadequate if a higher time resolution is desired, which may be the case if one wants do follow the initial process if deposition.

Deposition mechanisms

In the T case potassium, sulphur and chlorine were observed in the deposit after 15 minutes but no calcium. This suggests that a deposit of KCl and possibly K₂SO₄ is first formed on the surface. Since it is not pure it may well become sticky at 500 °C, and therefore ash particles rich in calcium get stuck in it. In the other cases all four of these elements were observed after 15 minutes. The mechanism might be the same in these cases but then it must be faster than 15 minutes.

The further growth of the deposit is dominated by calcium and potassium. The chlorine should therefore be concentrated to the sample surface. This means that the deposit on a superheater tube is likely to host elevated chlorine concentrations in the deposit close to the tube surface, and thus providing a corrosive environment. Demolition wood contains relatively high concentrations of calcium which explains that even the concentration of potassium appears to decrease in the TRT cases.

The high values of the sulphur concentration in deposits in the T and TH cases are unexpected considering that the fuels in these cases are sulphur lean. It might well have been dismissed as an instrument error because sulphur has been shown to be difficult to measure earlier. However, the chemical analysis of the deposits show that the amount of sulphur is significant. Figure 8 shows the data from the chemical analysis recalculated so that the six elements discussed here constitute 100 %. If not quantitatively, it agrees fairly well with the XRF measurements. This also shows that it is important to interpret the XRF values in the present case: its heterogeneity and content of irrelevant species.



Figure 8. The relative content of the deposits after exposure taking only zinc, lead, potassium, calcium, sulphur and chlorine into account.

During the temperature increase to 700 °C in the T case the concentration of chlorine was quickly reduced to zero. The reason for this is very likely that the vapour pressure increased and, as a result of that, the evaporation of KCl or other chlorine species. The important conclusion is that it may be possible to avoid chlorine and chlorine-induced corrosion by raising the temperature of the superheater.

Conclusions

- An online method to measure the composition of deposits with X-ray fluorescence has been developed. Changes in the composition on a timescale of > 15 minutes can be traced.
- In the case of wood fuel, the deposit formed during the first 15 minutes contains potassium compounds. Because of its stickiness other ash species such as calcium thereafter get stuck in it.
- In the case of wood + straw a similar process may be the case but then it is faster than 15 minutes.
- Chlorine in the fuel gives rise to a deposit with higher concentrations of chlorine near the tube surface, thus inducing a potentially corrosive environment.
- It may be possible to avoid chlorine and chlorine-induced corrosion by raising the temperature of the superheater.
- Interpreting the XRF concentrations, it is important to take the sample's heterogeneity into account, and to subtract irrelevant elements.

Innehåll

1	Inledn	ing		16
	1.1	Bakgru	nd	16
	1.2	Mål		18
	1.3	Avgrän	isningar	18
	1.4	Begrep	ppet online	18
2	Experi	ment		20
	2.1	Förber	edande försök	20
	2.2	Bränsle	en	20
	2.3	Förbrä	nningsAnläggningen	21
	2.4	XRF-in:	strumentet och sonderna	23
		2.4.1	XRF-instrumentet	23
		2.4.2	Sonden	24
	2.5	Genon	nförande	28
		2.5.1	Försöksmatris	28
		2.5.2	Procedur	28
		2.5.3	Kemisk analys	28
	2.6	Databe	ehandling	28
3	Result	at		30
	3.1	Påslag	sringarnas temperatur	30
	3.2	Påslag	eNs slutliga massa och sammansättning	31
	3.3	Påslag	ens sammansättning över tid	34
		3.3.1	Trä 34	
		3.3.2	Trä + halm	35
		3.3.3	Trä + RT	36
		3.3.4	Trä + RT låg	37
4	Diskus	sion		38
	4.1	Mätnir	ng över tid	38
	4.2	Mekan	ismer	38
		4.2.1	Den initiala processen	39
		4.2.2	Den fortsatta tillväxten	39
		4.2.3	Effekten av en plötslig temperaturhöjning	41
5	Rekom	nmenda	tioner och fortsatt arbete	42
6	Slutsat	ser		43
7	Refere	nser		44



1 Inledning

Nedan presenteras bakgrund till projektet och dess mål.

1.1 BAKGRUND

Fasta bränslen innehåller askbildande ämnen som kan orsaka problem i förbränningsanläggningar. När dessa ämnen frigörs vid förbränningen kan de föras av rökgasen i form av gas eller partiklar till värmeväxlarytor såsom vatten- och ångbärande tuber. Där bildas då påslag, som i sig hindrar värmeöverföring och rökgaspassage, men också kan orsaka korrosion. Åtgärder för att minska denna typ av störningar eller åtgärda de problem som uppstår ger upphov till betydande drift- och underhållskostnader. För att minska problem med påslag används i dag lägre ångtemperaturer än i anläggningar som eldas med t.ex. fossila bränslen.[1] Studier har visat att bränslets sammansättning har en betydande inverkan på förekomsten av påslag och korrosion.[2][3][4][5] Vissa biobränslen och avfallsbränslen är mer komplicerade än andra på grund av den höga halten av aska och dess sammansättning. Påslagen bildas av oorganiska komponenter från askan i kombination med t.ex. klor. Höga halter av alkalimetaller och klor är särskilt besvärligt eftersom de bildar alkaliklorider som vid förbränningen gärna bildar påslag på värmeväxlande ytor

De flesta studier av påslag har skett med påslagssonder som simulerar ångtuber.[4][6][7][8][9][10] En påslagssond kan i korthet beskrivas som en kyld yta som sätts in på lämplig plats i rökgasstråket i förbränningsanläggningen. Efter en bestämd tid tas den ut för vidare analys som t.ex. påslagets sammansättning och korrosion på ytan. Den information man får beror givetvis på vilka analyser man gör men torde i de flesta fall vara integrerad över den tid då sonden var exponerad för rökgaser. Det innebär i sin tur att utsagor om hur påslaget utvecklas avseende mängd och sammansättning över tid i bästa fall är kvalificerade gissningar. Ett krångligt och dyrt sätt att få tidsupplösning vore att sätta in flera sonder på samma plats och exponera dem olika länge. Det skulle dock stöta på praktiska problem som att man helt enkelt inte får plats med så många sonder samtidigt. Det faktum att man inte kan placera påslagsytorna på exakt samma plats kan också vara ett problem eftersom en liten rumslig avvikelse kan innebära stora skillnader i påslag.[11] Ett alternativ vore att exponera sonderna efter varandra i samma position fast olika länge. Kravet på stabil förbränning blir då väldigt högt och denna metod lämpar sig bäst för mindre forskningsanläggningar och homogena bränslen.[4][6][7]

I litteraturen är online-mätning av påslag sällsynt. I labskala har påslag av Na2SO4 och Na2CO3 av gaser från en flamma följts online genom ramanspridning.[12] I detta sammanhang är det emellertid intressantare om online-metoder har använts i större förbränningsanläggningar. En sådan sond



har utvecklats för att i realtid mäta påslagets tjocklek.[13] Den baseras på värmeflöde: ju tjockare påslag desto lägre värmeflöde. En annan sond vägdes genom ett gungbrädeliknande arrangemang under exponeringen.[14] På så vis kunde påslagets massa följas online liksom värmeupptaget. I en annan uppställning mättes värmeflödet genom sonden och påslagets tjocklek online genom videokamera.[15] Därigenom kunde påslagets spontana avskalning på olika ställen på sonden mätas. Påslagens sammansättning bestämdes inte med någon av dessa sonder. Sammanfattningsvis saknas en metod för att i realtid följa sammansättningen under det att påslaget växer till.

Analysinstrument som använts för att bestämma sammansättningen i påslag är ofta stora och noggranna. Elementarsammansättningen har t.ex. bestämts med ICP (Inductively Coupled Plasma) m.fl. som kräver mycket laboratoriearbete. Resultatet blir massandelar av olika grundämnen. XRF (röntgenfluorescens) är mindre noggrann men har fördelen att den kan konstrueras mindre; nuförtiden finns handhållna XRF-apparater. Det man således förlorar i noggrannhet kan man vinna i tid och pengar eftersom det tar någon minut att göra en mätning med ett handhållet instrument. Det innebär att det går att göra hundratals XRF-mätningar på lika lång tid som det tar att göra en ICPbestämning. Noggrannheten hos ett handhållet XRF-instrument vid mätning på askprover har undersökts och visat sig fungera väl för de flesta element av intresse vad det gäller påslagsproblematiken.[16] Instrumentets ringa storlek gör också att det är lätt att komma åt på olika ställen och utföra fältmätningar. Detta har ytnyttjats i t.ex. undersökning av påslag på eldstadsväggar. Även påslag på sonder har analyserats med XRF.[17] Det faktum att man snabbt kan göra många mätningar, har utnyttjats så att mätpunkterna fördelats över ytan för att ge sammansättningen på vind- respektive läsidan.

Något verkligen nytt och angeläget vore att mäta påslagets sammansättning vid den förhöjda temperaturen under tillväxten. Det skulle ge en fördjupad förståelse av de mekanismer som styr deponeringen, och möjlighet att under drift få information om påslagstillväxten. Det, i sin tur, kan ge underlag för justeringar av driften, och därigenom utgöra ett underlag för alla åtgärder som syftar till att minska dessa problem: bränsleval, bränslebehandling, val av additiv, val av driftparametrar, sotningsteknik och val av material i och temperatur på ångtuber. Om dessa problem skall kunna adresseras krävs en onlinemetod (jfr. 1.4).

Med hänsyn till att det i det aktuella fallet blir fråga om manuella mätningar där påslagen vid mättillfället avlägsnas från den varma rökgasen vilket innebär en avkylning så är bedömningen att en mätning ca var 13:e minut är möjligt. Själva mätningen tar någon minut efter vilken också resultatet erhålles. Tiden från parameterförändring till åtgärd överstiger alltså inte 15 minuter. Eftersom påslag och korrosion uppträder på en tidsskala om timmar eller mer så är dessa 15 minuter i de flesta fall tillräckliga, vilket innebär att vi kan tala om en onlinemetod. Möjligen skulle det krävas en högre mätfrekvens för att studera den allra första bildningen av påslag.



1.2 MÅL

Övergripande syfte: att minska kostnaderna för hanteringen av påslag i förbränningsanläggningar.

Specifika mål

- att bestämma elementarsammansättningen för påslaget över tid under en dag vid förhöjd temperatur
- att föreslå mekanismer som förklarar elementarsammansättningen

1.3 AVGRÄNSNINGAR

Begränsningar och tillkortakommanden hos instrumentet eller XRF i sig är inte föremålet för detta projekt. Det innebär inte att den mätnoggrannheten är ovidkommande, men om brister i denna inte är en följd av den aktuella experimentuppställningen, och rimliga värden på koncentrationer över tid erhålls så räcker detta.

1.4 BEGREPPET ONLINE

Mätningar kan ha olika syften som ställer olika krav på mätningen. Om syftet är att avgöra om en viss parameter klarar ett gränsvärde eller en standard så blir kravet högt på precision och noggrannhet. I andra fall räcker det med att en förändring i parametern kan följas. Ett viktigt fall är då syftet med mätningen är att ge underlag för ifall en åtgärd behöver vidtas för att förändra värdet på parametern och därigenom undvika någon negativ effekt. Det kan exempelvis vara en temperaturmätning som, då temperaturen blir för hög, föranleder en åtgärd för att sänka denna. En mätning som uppfyller detta syfte kallas online-mätning och har egenskapen att vara snabb och frekvent nog för att åtgärden skall hinna genomföras.

För enkelhets skull kan tiden för mätförloppet beskrivas med två tider: tiden till nästa mätning (t_n) och tiden för själva mätningen (t_m). Om t_e är tiden tills den negativa effekten uppstår så kan inte den negativa effekten undvikas om $t_n + t_m > t_e$. t_n bestäms av hur ofta mätningen genomförs; d.v.s. frekvensen. Om frekvensen är f gånger/tidsenhet så blir t_n i genomsnitt 0,5tidsenhet/f. t_m beror på ett eventuellt mätinstrument eller dess placering. Det kan vara tid för transport av någon ström till instrumentet eller samplingstid som beror av signal/brus-förhållandet, och tid för databehandling och leverans av utdata. I de flesta instrument är denna tid mycket kort men om mätningen utgörs av tagning av prover som skall skickas på analys så kan det röra sig om dagar eller veckor.

För att illustrera effekten av en mätmetod som inte uppfyller kravet på onlinemätningar så ponera att man rörde sig i en trafikerad miljö utrustad med en hjälm som via en kamera visade gatubilden med fördröjning. Gatubilden motsvarar den mätta parametern och en trafikolycka motsvarar den negativa effekten. Om fördröjningen är en hundradels sekund är problemet kanske



ringa men om den blir några tiondelar eller mer ökar risken snabbt för olycka. Detta illusterar ett fall där t_m är för stort. Ett stort t_n skulle motsvaras av bildvisning utan fördröjning men endast stillbilder. Om bildfrekvensen är hög nog blir det som en film i realtid men om den minskar ökar risken för en olycka.



2 Experiment

Resultaten i projektet togs fram genom experiment i en förbränningsanläggning. Nedan beskrivs bränslena, anläggningen, XRF-instrumentet och genomförandet.

2.1 FÖRBEREDANDE FÖRSÖK

Eftersom påslagen är varma kan man inte gå för nära med instrumentet utan att riskera att skada detta. Försöken syftade till att bestämma hur nära man måste gå och vilka värmeskyddande åtgärder som måste vidtas. Det bestämdes också hur länge man måste mäta givet ett visst krav på noggrannhet. Resultaten från denna undersökning ledde fram till den konstruktion och metod som användes i detta projekt.

2.2 BRÄNSLEN

Bränslena var träpellets, halmpellets och returträpellets (RT-pellets). I försöken användes träpellets som ett basbränsle med inblandning av 5 vikt-% halm respektive 50 vikt-% returträ. I Tabell 1 återfinns de framräknade data för dessa blandningar.



parameter	enhet	trä	trä+5% halm	trä+ 50% returträ
fukt	mass-%	7,0	7,115	8,15
aska	mass-%TS	0,3	0,615	4,45
effektivt värmevärde	MJ/kgTS	18,93	18,854	18,735
svavel	mass-% TS	<0,01	0,0065	0,05
kväve		0,06	0,092	0,93
väte		5,9	5,89	5,75
kol		48,9	48,755	47,4
syre		44,8	44,57	41,4
klor		<0,01	0,0355	0,13
kisel	mass-% TS	0,010	0,0524	1,166
kalcium		0,066	0,0779	0,394
aluminium		0,023	0,02315	0,1535
järn		0,004	0,0053	0,204
kalium		0,028	0,0629	0,1
magnesium		0,013	0,0154	0,054
mangan		0,008	0,0077	0,009
natrium		0,001	0,0072	0,1125
fosfor		0,005	0,01005	0,0125
titan		0,000	0,0001	0,0815

Tabell 1. Bränslenas sammansättning (TS = torrsubstans). Table 1. The compositions of the fuel mixtures (DS = dry substance).

Beräkningarna baseras på analyser av de enskilda bränslena. Analyser av de enskilda bränslena återfinns i Bilaga 1.

2.3 FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGEN

Den större fluidbädden visas schematiskt i Figur 1. Den består i stort sätt av ett lodrätt rör indelad i olika förbränningszoner samt bränslematning och enheter för styrning och reglering. Primärluften värms i en elektrisk förvärmare innan den når bädden. Lufttemperaturen från förvärmaren styrs från en överordnad reglering för att hålla bäddtemperaturen på önskat värde. Den fluidiserade bädden vilar på en flödesfördelarplatta i austenitiskt 253MA rostfritt stål. Plattan är 1 mm tjock och har 559 små hål med 0,5 mm diameter. Vid en volym på 500 ml sand blir höjden på sandbädden ca 6,5 cm i icke fluidiserat tillstånd, och 8-11 cm vid fluidisering. Bränslet matas kontinuerligt in med en matarskruv och trillar ner i sandbädden via fallröret. Gasolbrännaren tillsammans med förvärmaren används vid uppstart innan bränslet matas in. Sandbäddens kylslinga består av ett rostfritt rör i en kort spiral. Kylmediet är luft blandat med vatten där flödena justeras manuellt med nålventiler för att få ett lämpligt arbetsområde på förvärmarens automatiska reglering av bäddtemperaturen. Till kylslingan är en ångkondensator kopplad för att återkondensera ångan som bildas i kylslingan.





Figur 1. Schematisk bild av fluidbädden.

Figure 1. Schematic picture of the fluidised bed.

Primär och sekundärluft styrs med massflödesregulatorer (Aalborg, modell GFC57, 0-200 L/min). Bränslematningen består av en sluten bränslebehållare med en skruv som matar in bränslet till fallröret. Bränsleflödet styrs av rotationshastigheten på skruven, och denna regleras manuellt via en steglös utväxling. Skruvens utformning och storleksfördelningen på bränslet gör att bränsleflödet varierar över tid. Pellets tenderar dessutom att komma i sjok om flera stycken. Bränsleflödet justeras därför manuellt i små steg mot en önskad syrehalt i rökgaserna på ca 5% över hela mätperioden. Driftparametrar anges i Tabell 2.

Rökgaser för gasanalys renades i ett tubfilter inuti reaktorröret och fördelades till instrument för FTIR, samt CO, CO₂ och O₂.



parameter	värde	enhet
försökets längd	6	h
mängd bäddsand (Baskarp B35)	500	ml (800 g)
syrekoncentration utgående gas	5	% torr gas
primärluftflöde	50	Ndm ³ /min
sekundärluftflöde	18	Ndm ³ /min
tertiärluftflöde	47	Ndm ³ /min
bäddtemperatur	780	°C
luftfaktor	1,3	-

Tabell 2. Driftparametrar.

Table 2. Operational parameters.

2.4 XRF-INSTRUMENTET OCH SONDERNA

2.4.1 XRF-instrumentet

Ett handhållet XRF-instrument av märket Thermo Niton med modellbeteckningen XL3t Gold användes i projektet. XRF innebär något förenklat att röntgenstrålning riktas mot ett objekt. Det ger upphov till elektronövergångar i objektets atomer. Det grundämnesspecifika ljus fluorescensen – som utsänds på grund av elektronövergångarna detekteras med EDS (Energy Dispersive X-ray). I den bästa av världar skulle intensiteten i ljuset vara proportionell mot koncentrationen i objektet av grundämnet. Tyvärr svarar olika grundämnen olika starkt på röntgenstrålningen. Det kan emellertid hanteras i instrumentets interna databehandling och genom kalibrering. Ett större problem är heterogena prov. Röntgenstrålningen har ett inträngningsdjup och en bredd, och utgör alltså en sorts strålningslob. Atomer närmast röntgenkällan har störst sannolikhet att bli detekterade. Sannolikheten minskar och går mot noll i lobens kanter. Detta skulle inte vara ett problem i ett homogent prov eftersom dess sammansättning är likadan i hela loben. I ett heterogent prov är det inte fallet. I föreliggande projekt är objektet heterogent i den meningen att det består av en metallring med ett tunt påslag. Allteftersom påslaget växer kommer metallringens atomer att ge olika mycket fluorescens. Även påslaget kan ändra natur under tillväxten genom att olika grundämnen har olika benägenhet vid olika tillfällen att fastna där. Det betyder att man måste beakta att de senast ansamlade atomerna ger störst signal och därmed att den av instrumentet rapporterade sammansättningen inte kan tolkas som hela påslagets sammansättning.



2.4.2 Sonden

Sonden består av en provhållare och en hylsa som provhållaren kan löpa i. Figur 2 visar ett fotografi av sonden med ett monterat prov och diverse anslutningar för luft och temperaturmätning.



Figur 2. Provhållare (1. prov, 2 temperaturring, 3. tilluft för kylning, 4. frånluft för kylning, 5 termoelement). Figure 2. Sample holder (1. sample, 2. temperature ring, 3. cooling air supply, 4. cooling air exit, 5. thermocouple).

Provet visas i detalj i Figur 3. Provet består av en cylindrisk ring (diameter 20mm, höjd 24 mm) av Inconel 625 (≥ 58% Ni, 20-23% Cr, ≤ 5% Fe, 8-10% Mo, 3-4% Nb samt spårämnen) som kyls av luft som strömmar genom provhållaren. Kylluften PID-regleras med målet att undvika större temperatursvängning än 50 °C från måltemperaturen.



Figur 3. Detalj av provhållare (1. prov, 2 temperaturring). Figure 3. Detail of sample holder (1. sample, 2. temperature ring).



Figur 4 visar ett fotografi av hylsan och schematiskt hur den är monterad i förbränningsanläggningen. Monteringen medger att provet kan exponeras för rökgaser.



Figur 4. Hylsa (1. markering av var hylsan är fastmonterad i förbränningsanläggningens vägg, 2. hållare för XRF, 3. fönster genom vilket mätning med XRF sker, 4. tillflöde av skyddsgas för XRF). Figure 4. Casing of deposit probe (1. marker of where the casing is situated in the furnace wall, 2. holder for XRF, 3. window through which measurement with XRF is carried out, supply of protection gas).



Figur 5 visar sonden med provhållaren i en position för exponering för rökgas. Provhållaren löper i hylsan och kan därmed föras in i och ut ur rökgasen.

Figur 5. Sond. Provhållaren är inskjuten som den är då provet skall exponeras för rökgas. Figure 5. Probe. The sample holder in its inner position for exposure to flue gas.



Figur 6 visar sonden med provet i position för mätning. I denna position är en godtycklig del av provet åtkomligt för XRF-instrumentet som då placeras i en särskild hållare (jfr. Figur 4). Den omgivande hylsan minskar värmeförlusten under mätningen och gör att provet kan föras till samma position efter mätning. Hylsan medger också förvärmning av provet på så sätt att detta hålls i en position i hylsan så att värme överförs till provet från rökgasen utan direkt kontakt med denna tills temperaturen stigit tillräckligt. På så sätt undviks kondensation på provet av vatten, HCl och SO₂ m.fl.



Figur 6. Sond. Provhållaren är utdragen som den är då mätning med XRF sker. Figure 6. Probe. The sample holder in its outer position for measurement with XRF.



Figur 7 visar schematiskt hur sonden är monterad i förbränningsanläggningen vid mätning och exponering. Temperaturmätningen av provet sker med ett termoelement placerat i sonden närheten av provet. Tidigare undersökningar har visat att om provet skall hålla en temperatur på 500 °C så skall måltemperaturen sättas till 490 °C. För 300 °C gäller måltemperaturen 290 °C.



Figur 7. Schematisk bild av sonden monterad i förbränningsanläggningen: a) sonden utdragen för mätning med XRF, b) sonden inskjuten för exponering för rökgaser. (1. XRF-instrument, 2. sond, 3. rökgaskanal).

Figure 7. Schematic picture of the probe mounted on the combustion facility: a) in outer position for measurement with XRF, b) in inner position for exposure to flue gas. (1. XRF instrument, 2. probe, 3. flue gas channel)



2.5 GENOMFÖRANDE

2.5.1 Försöksmatris

Tabell 3 sammanfattar de olika försöken.

Tabell 3. Beteckningar och beskrivningar av de olika försöken.Table 3. Specifications and denotations of the four tests.

beteckning	bränsle	provets yttemperatur (°C)
т	träpellets	500
тн	träpellets + 5% halmpellets	500
TRT	träpellets + 50% returträpellets	500
TRTlåg	träpellets + 50% returträpellets	300

2.5.2 Procedur

Förbränningsanläggningen försattes i drift vid stationärt tillstånd med parametrar enligt Tabell 2. Provet vägdes och monterades på provhållaren. Den första mätningen med XRF gjordes innan provet exponerats. Provet fördes sedan in så långt att det värmdes upp utan att vara direkt exponerat för rökgas. När det blivit varmare än 250 °C fördes provet in helt och exponeringen startade. Mätningar genomfördes ca var 15:e minut under försöket. Vid mätning stängdes först kylluften av vilket gjorde att temperaturen gick upp 10-20 °C. Syftet med detta var att undvika en alltför kraftig temperatursänkning vid mätningen. Sedan drogs provhållaren ut så att provet var åtkomligt för mätning vilken tog ca 1 minut. Därefter fördes provhållaren in igen. Efter avslutat försök vägdes provet igen.

2.5.3 Kemisk analys

Påslagen analyserades med avseende på element med standardmetoder efter försökets slut. Klor detekterades som klorid med jonkromatografi sedan påslaget lakats med vatten. Övriga ämnen detekterades med induktivt kopplad plasma-optisk emissionsspektrometri (ICP) sedan påslaget uppslutits i syra.

2.6 DATABEHANDLING

XRF-instrumentet detekterar fluorescens hos grundämnen i objektet i form av en signal. Signalen svarar mot koncentrationen av ämnet i provet. I stort sett alla intressanta grundämnen med atomnummer > 12 (magnesium) detekteras genom fluorescens vid atmosfärstryck. Exempelvis kol och syre detekteras alltså inte genom fluorescens. Däremot kan de ge upphov till att den av instrumentet emitterade röntgenstrålningen reflekteras och på så vis ändå ge information om objektet. Information är mer diffus och mindre ämnesspecifik än fluorescensen, och tolkningen av den bygger på erfarenhet av mätning på vissa typer av objekt. Denna signal, som inte kan identifieras som specifika



ämnen men som ändå bidragit till totalsignalen, utgör s.k. balans. Det innebär att

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} S_i + balans}{total signal} = 100\%,$$

där Si är signalen från grundämne i, och n är antalet identifierade grundämnen.

I detta fall är kalium, kalcium, svavel och klor samt zink och bly de mest intressanta. Själva provringen är av materialet Inconel 625 vilket består huvudsakligen av nickel, krom, molybden, niob och järn. Dessa ger – särskilt innan ett påslag bildats – en stark signal som, vad påslagets sammansättning beträffar, är helt ointressant. Därför har dessa ämnen tagits bort då koncentrationerna i påslaget beräknats. Huruvida balansen skall räknas bort kan diskuteras. Ämnena som ger upphov till den är oidentifierade men å andra sidan finns de i påslaget. Tyvärr finns troligen en del också i provringens material. I detta fall har balansen räknats bort eftersom det är svårt att bedöma hur mycket av balansen som härrör från påslaget, och eftersom ämen i balansen troligen har liten betydelse för påslagets korrosiva egenskaper. Det betyder att massandelen av grundämne X (X=K, Ca, Cl, S, Zn eller Pb) beräknas

$$[X] = \frac{S_X}{1 - balans - S_{Ni+Cr+Mo+Nb+Fe}}.$$

Vid exponeringens början skall de intressanta grundämnenas halter vara noll. Därför har eventuella avvikelser från noll före exponeringen subtraherats från senare mätvärden.



3 Resultat

Resultaten från experimenten består av påslagsringarnas temperatur, påslagens massa och sammansättning med avseende på ett antal grundämnen givna under ringarnas exponering var 10-15 minut. Det gjordes också en standardmässig kemisk analys av tre av proverna efter exponeringen.

3.1 PÅSLAGSRINGARNAS TEMPERATUR

Figur 8 visar en representativ mätning av temperaturen över en period med sju XRF-mätningar. Vid mätningarna svänger temperaturen under ca 3 minuter först upp, sedan ner, sedan upp och slutligen ner igen för att därefter stabiliseras. Temperaturen varierar mellan 450 och 515 °C. Eftersom måltemperaturen är 490 °C innebär detta en något större avvikelse nedåt (ca 30 °C) än uppåt (ca 25 °C). Genomsnittstemperaturen under mätningarna är ungefär densamma som måltemperaturen.



Figur 8. Provets temperatur i fallet T över en period med sju XRF-mätningar. Figure 8. The temperature of the sample in the case T over a period of seven measurements.

Temperaturavvikelsen nedåt är inte så stor att det finns någon risk för kondensation av HCl eller SO₂. Däremot kan andra ämnens transport mot provets yta och deponering där påverkas av avvikelser både uppåt och nedåt. Dessa processer är emellertid komplexa varför det inte är lätt att säga hur temperaturavvikelser påverkar. En lägre temperatur höjer temperaturgradienten nära ytan vilket leder större transport genom termofores och troligen större transport genom diffusion genom att ångtrycket sänks. Själva ytan blir också effektivare på att kondensera. Å andra sidan bör ytan bli mindre klibbig vid en lägre temperatur om delar av den befinner sig nära



någon smältpunkt. Det bör minska förmågan att binda impakterande partiklar. Under ett förbredande försök och i fallet TH inträffade oavsiktliga temperaturökningar på uppemot 200 °C. Andelarna kalium och kalcium i påslagen påverkades nästan inte alls av detta medan andelarna klor och svavel minskade respektive ökade. Temperatursvängningarna vid en mätning är av betydligt lindrigare art i det att de är 25-30 °C och begränsar sig till 3 minuter. Dessutom svänger temperaturen både upp och ned så om effekterna av dessa svängningar inte släcker ut varandra så motverkar de åtminstone varandra. Vidare kan man konstatera att en låg temperatur (300 °C), som i fallet TRTlåg, ger betydligt mindre påslag än vid 500 °C. Även här blir temperatursvängningen vid en mätning relativt lindrig jämfört med ett 6timmarsförsök med en temperatur 200 °C lägre.

Sammanfattningsvis konstateras att

- effekter av temperatursvängningarna vid mätning kan påverka andelarna svavel och klor men effekten är inte så stor att det påverkar slutsatserna i detta projekt.
- tätare mätningar ökar problemet. För att studera t.ex. den allra första påslagsbildningen kanske man vill mäta var 5:e i stället för var 15:e minut. Då kan de 3 minuterna med svängningar bli ett större problem.

3.2 PÅSLAGENS SLUTLIGA MASSA OCH SAMMANSÄTTNING

Figur 9 visar påslagsringarna efter exponeringen i de olika experimentella fallen. Ett heltäckande påslag har bildats i alla fallen även om struktur, mängd och färg skiljer sig åt.



Figur 9. Påslagsringarna fotograferade efter exponering i de olika experimentella fallen. Figure 9. Photos of the samples after exposure to flue gas.



Figur 10 visar påslagens massa vid exponeringens slut i de olika fallen. Det mest slående är att inblandning av RT-flis ger så mycket mer påslag än rent trä och trä med inblandning av halm. Halminblandning ger något mer påslag än rent trä men under försöket TH skedde en temperaturökning som har reducerat massan i någon mån varför skillnaden egentligen är större. En sänkning av provringens temperatur från 500 till 300 °C ger betydligt mindre påslag.



Figur 10. Påslagens massa vid exponeringens slut i de olika fallen. Figure 10. Final mass of deposits in the different cases.



Figur 11 visar påslagens sammansättning med avseende på huvudelement, klor, svavel, zink och bly efter exponeringen i tre av de experimentella fallen. Andra element förekommer i små koncentrationer. Skillnaden mellan påslagets massa i Figur 11 och de uppmätta massorna i Figur 10 utgörs troligen av syre och en del kol.



Figur 11. Påslagens sammansättning efter exponeringen mätt med ICP och jonkromatografi. Figure 11. The composition of the deposits after the exposure measured with ICP and ion chromatography.



3.3 PÅSLAGENS SAMMANSÄTTNING ÖVER TID

Nedan redovisas påslagens sammansättning över tid i de experimentella fallen.

3.3.1 Trä

Figur 12 visar temperatur och koncentrationer av kalium, kalcium, klor och svavel i fallet T. Andelarna kalium och svavel i påslaget tillväxer kraftigt första timmen. Tillväxten av kalcium är också kraftig men börjar ca 15 minuter senare. Därefter fortsätter tillväxten för dessa tre grundämnen med måttligare hastighet. Tillväxten av svavel och även kalcium planar nästan ut efter några timmar. Klor tillväxer endast måttligt och uppvisar efter ett par timmar en minskande trend.



Figur 12. Provets temperatur och påslagets sammansättning av kalium, kalcium, klor och svavel i fallet Trä mätt med XRF.

Figure 12. Composition of deposit versus time in the case T measured with XRF.



3.3.2 Trä + halm

Figur 13 visar temperatur och koncentrationer av kalium, kalcium, klor och svavel i fallet TH. Alla grundämnen tillväxter från början av exponeringen men koncentrationerna av svavel och kalium växer snabbare än de av kalcium och klor. Efter ca en timme planar tillväxten ut med undantag för koncentrationen av kalium som fortsätter att öka. Därefter fortsätter tillväxten med måttligare hastighet.

Vid ca 300 minuter inträffade en temperatursvängning på grund av att kylregleringen av misstag inte kopplades in igen efter mätningen. Det innebar att provet på kort tid nådde nära 700 °C; d.v.s. ca 200 °C högre än måltemperaturen. Samtidigt sjunker andelen klor till noll medan andelen svavel ökar. Andelen kalcium ändras inte medan den för kalium minskar något, men det är svårt att avgöra om denna minskning är en tillfällighet.



Figur 13. Provets temperatur och påslagets sammansättning av kalium, kalcium, klor och svavel i fallet Trä + halm mätt med XRF.

Figure 13. Composition of deposit versus time in the case TH measured with XRF.



3.3.3 Trä + RT

Figur 14 visar temperatur och koncentrationer av kalium, kalcium, klor, svavel, zink och bly i fallet TRT. Alla andelar utom dem för zink och bly tillväxer från början av exponeringen, men efter ca en timme avtar tillväxten för kalium, klor och svavel och de börjar minska. Andelen kalcium fortsätter att öka kraftigt under hela försöket. Zink och bly uppvisar mätbara mängder efter någon timmes exponering. Tillväxten är konstant men låg under resten av exponeringen.



Figur 14. Provets temperatur och påslagets sammansättning av kalium, kalcium, klor, svavel, zink och bly i fallet TRT mätt med XRF.

Figure 14. Composition of deposit in the case TRT measured with XRF.



3.3.4 Trä + RT låg

Figur 15 visar temperatur och koncentrationer av kalium, kalcium, klor, svavel, zink och bly i fallet TRTlåg. Svavel detekteras inte överhuvudtaget. Visserligen varierar den uppmätta koncentrationen men denna variation får betraktas som brus i denna mätning. Att koncentrationen mestadels är negativ kan bero på att den just vid tiden 0 råkade vara något högre än genomsnittet. Denna koncentration subtraheras från alla därefter uppmätta koncentrationer (jfr. 2.6). Vidare kan molybden, som finns i stålet, interferera med svavel vid XRFmätningen. En överskattning av svavelkoncentrationen på grund av molybden när provet är fritt från påslag kan därför inte uteslutas. Denna falska svavelsignal bör dock försvagas med tiden när påslaget bildas och det kan inte observeras. Alla andra andelar utom den för zink tillväxer från början av exponeringen,



Figur 15. Provets temperatur och påslagets sammansättning av kalium, kalcium, klor, svavel, zink och bly i fallet TRTlåg mätt med XRF.

Figure 15. Composition of deposit in the case TRTlåg measured with XRF.



4 Diskussion

Resultaten diskuteras nedan i relation till projektets mål.

4.1 MÄTNING ÖVER TID

Målformuleringen lyder

att bestämma elementarsammansättningen för påslaget över tid under en dag vid förhöjd temperatur

Med de begränsningar (jfr. 2.4) som finns i XRF-tekniken kan sägas att elementarsammansättningen i påslag vid 300-500 °C mätts under en period av ca 6 h. Ett värde ca var 15:e minut har erhållits och det finns inga svängningar eller andra förändringar i systemet som indikerar att mätfrekvensen behöver vara högre. I samtliga fall är det så att koncentrationstillväxten efter någon timme minskar markant, vilket tvärtom skulle medge en lägre mätfrekvens. Detta är viktigt eftersom det vore fördelaktigt att inte höja mätfrekvensen och därmed riskera att påverka provet genom den temperatursvängning som då uppstår (jfr. 3.1). Metoden ger tillräckligt frekventa mätvärden och är i detta avseende en online-metod. En permanent installation av ett dylikt mätsystem skulle dock kräva automatisering av sondmanövrer och dataöverföring till exempelvis ett kontrollrum. Att följa den initiala process då påslaget bildas kan kräva högre mätfrekvens eftersom den föreliggande metoden inte levererar mätdata mellan tiden noll och 15 minuter. Det blir helt enkelt svårt att uttala sig om mekanismen då det första påslaget bildas om denna tar kortare tid än 15 minuter.

4.2 MEKANISMER

Målformuleringen lyder

att föreslå mekanismer som förklarar elementarsammansättningen

Innebörden av detta mål är inte att hela förloppet då ett påslag bildas skall kunna förklaras. Snarare skall det förstås som att delar av förloppet kan ges möjliga förklaringar. Ett viktigt delförlopp är den initiala bildningen av påslaget. Kan man förstå detta så kan man kanske också hindra eller kraftigt fördröja bildningen. Vidare är den fortsatta tillväxten av påslaget med avseende på vilka element som tillväxer och hur fort det går ett viktigt delförlopp eftersom det i längden avgör påslagets egenskaper såsom korrosivitet och hur svårt det är att avlägsna genom sotning. Slutligen är speciella effekter som kan uppstå under experimentellt arbete viktiga att studera. I det aktuella fallet skedde vid ett par tillfällen temperaturökningar vars effekter kan ge insyn i påslagets bildning.

Ett viktigt faktum att ha i åtanke när man tolkar XRF-resultat är att de är mass-%. Det betyder att om andelen av ett ämne minskar över tid så innebär det inte



nödvändigtvis att den absoluta massan av det har minskat. Det kan bero på att något annat har ökat mer.

4.2.1 Den initiala processen

I fallen TH, TRT och TRTlåg startar tillväxten (jfr. Figur 13, Figur 14 och Figur 15) av de studerade grundämnena före första mättillfället vid ca 15 minuter. Som ovan konstaterats uttalar sig inte metoden om tiden mellan 0 och 15 minuter. Det betyder att processer på kortare tidsskala än 15 minuter inte är gripbara med den föreliggande metoden. Av de data som finns kan man konstatera att efter 15 minuter har kalium tillväxt kraftigt tillsammans med klor eller svavel. Gissningsvis har KCl, K2SO4 och andra kaliumföreningar bildats på provringens yta. Det finns också höga halter kalcium i påslaget. I fallet T har inget kalcium tillväxt vid 15 minuter. Det bildas alltså först ett påslag med huvudsakligen kalium innan kalcium tillväxer. En förklaring till detta kan vara att kaliumföreningar kondenserar ut på metallytan eller deponeras i form av submikrona partiklar som sedan fastnar på ytan. Denna mekanism är en anrikning av kalium, klor och svavel jämfört med bränslets asksammansättning. Det går inte att utesluta en kemisk anrikning av klor genom bildning av korrosionsprodukter som FeCl2 men några tydliga korrosionsangrepp kunde inte observeras på proven. Det initiala påslaget av kaliumföreningar och blandningar därav kan vara nära sin smältpunkt och därför bli klibbiga så att andra partiklar, såsom flygaskpartiklar med kalcium, fastnar i den. Förekomsten av kalcium efter ca 30 min talar för att det tar minst 15 minuter i detta fall att få en tillräckligt täckande yta av kaliumföreningar innan kalcium binds in effektivt. I fallen TH, TRT och TRTlåg innehåller bränslet mer av askbildande ämnen (jfr. Tabell 1) – d.v.s. mer kalium och kalcium – och framförallt klor, varför denna process kan förväntas gå snabbare. Det skulle krävas mer specialiserade experiment för att pröva om kaliumföreningar först bildar ett påslag som sedan kalcium och andra fastnar i, men i det föreliggande projektet har denna hypotes åtminstone inte kunnat avfärdas.

- På en tidsskala av 15 min i fallet T bildas först ett påslag med kalium och sedan tillväxer kalcium
- I de övriga fallen (TH, TRT och TRTlåg) kan en liknande process vara fallet men den är då snabbare än 15 minuter.

4.2.2 Den fortsatta tillväxten

Efter den första timmen fortsätter påslaget att växa men inte alla grundämnen. Tillväxten av klor planar ut eller minskar i alla fallen. Det innebär att klor i ett påslag som är några timmar gammalt är koncentrerat till metallytan vilket kan ge upphov till en korrosiv miljö där. Efter den initiala anrikningen av klor på tubytan dominerar andra ämnen tillväxten. En förklaring till detta kan vara att klor ofta utgör en mindre del av ett bränsles askbildande ämnen och att den fortsatta tillväxten av påslaget i större utsträckning avspeglar flygaskans



sammansättning. Kalium och kalcium är typiska element i flygaskan. Därför fortsätter de att tillväxa – om än långsammare – efter första timmen. I fallet TRT dominerar kalcium tillväxten medan andelen kalium minskar. Detta kan tillskrivas det faktum att trä + returträ innehåller mer kalcium i förhållande till kalium än de andra bränslena (jfr. Tabell 1).

Mätningen av svavel ger höga halter i fallen T och TH. Dessa värden är anmärkningsvärda eftersom bränslena är påtagligt svavelfattiga. Svavel har visat sig svårt att mäta vid tidigare försök [16] varför de uppmätta värdena kunde vara överskattade. I fallen med returträ är de uppmätta svavelhalterna nära eller lika med noll vilket är mer i linje med vad man skulle förvänta sig med tanke på bränsleanalysen. Den kemiska analysen (jfr. Figur 11) av påslagen visar dock att det finns en hel del svavel i påslagen. För att jämföra med XRF-mätningarna kan halterna räknas om så att endast de grundämnen som betraktades vid XRF-mätningarna tas med. Figur 16 visar de relativa halterna av zink, bly, kalium, kalcium, svavel och klor efter exponeringen. XRF-mätningar med ett litet handhållet instrument kan sällan göra anspråk på att vara kvantitativa, och ännu mindre så i detta fall eftersom provet är inhomogent och tillväxer på olika sätt i olika faser. Ändå överensstämmer andelarna i Figur 16 hyfsat med dem uppmätta med XRF i fallen T, TH och TRTlåg mot slutet av exponeringen. Slutsatsen blir att det är viktigt att XRFinstrumentets rapporterade koncentrationer räknas om med hänsyn till provets heterogenitet eller ovidkommande innehåll så som ovan beskrivits (jfr. 2.6). Överensstämmelsen hade inte blivit lika god om stålets grundämnen och balansen inte hade eliminerats ur beräkningen.



Figur 16. Påslagens relativa halter då endast zink, bly, kalium, kalcium, svavel och klor tagits med efter exponeringen mätt med ICP och jonkromatografi.

Figure 16. The relative content of the deposits after exposure taking only zinc, lead, potassium, calcium, sulphur and chlorine into account measured with ICP and ion chromatography.



4.2.3 Effekten av en plötslig temperaturhöjning

Av misstag steg temperaturen på provet under försöket TH till nära 700 °C. I Figur 13 syns tydligt att andelen klor i påslaget då sjönk till noll. En trolig förklaring till detta är att någon klorförening avdunstat snabbt för att ångtrycket stigit på grund av den förhöjda temperaturen. Vilken klorförening detta skulle vara är svårt att säga. En kandidat är KCl men kalium minskar inte påtagligt. Det skulle i sin tur kunna bero på att endast en mindre del av kaliumet föreligger som KCl. Att svavel ökar är svårt att finna en naturlig förklaring till. Tillväxten av klor är inte lika snabb efter temperatursänkningen som vid starten av exponeringen. Det beror troligen på att temperaturen på påslagets yta är högre än 500 °C. Det är en effekt av att påslaget sitter mellan den varma rökgasen och den kylda stålytan. Därför blir inte den ovan beskrivna anrikningseffekten lika kraftig (jfr. 4.2.1 och 4.2.2).

Den intressanta slutsatsen av att klor går att eliminera med höjd temperatur är att det skulle kunna leda till mindre korrosiv miljö. Normalt sett sänker man temperaturen på t.ex. överhettare för att minska korrosionen. I avfallsförbränningsanläggningar där bränslet är klorrikt har man betydligt lägre ångdata och därmed lägre elverkningsgrad än i bioeldade kraftvärmeverk. Kanske skulle en väl avvägd höjning av ångtemperaturen leda till en minskning av korrosionen. Det finns dock en hel del problem att lösa innan man vidtar en sådan åtgärd. Även om det finns en ur korrosionssynpunkt optimal ångtemperatur som ligger väsentligt över dagens, så måste ångan värmas och därmed någonstans i ångsystemet erhålla temperaturer som är mindre lämpliga. Det kanske kan lösas med lämpliga materialval men sådana material har höga priser och kan vara känsliga för temperaturutvidgning.



5 Rekommendationer och fortsatt arbete

Av praktiska skäl och kostnadsskäl gjordes de föreliggande experimenten i ett förbränningslaboratorium. Det finns dock inga tekniska hinder att göra en sond för en storskalig kommersiell anläggning. Framför allt vid någon större förändring i anläggningen skulle denna typ av påslagsmätning kunna ge viktig och ny information. Sådana förändringar vore exempelvis byte av bränsle, bäddmaterial eller sotningssystem.

Ovan nämnda exempel antyder att behovet av en påslagsmätning troligen är störst under vissa perioder. Även om det vore önskvärt att mäta påslagets sammansättning jämt så måste det vägas mot kravet på automatisering av bl.a. sondhanteringen som med befintliga ångsotningslansar. Att de inte alltid fungerar problemfritt kan vara skäl att överväga påslagsmätningar – när de behövs – med den metod som använts i föreliggande projekt. Det blir visserligen arbetsintensivt men man skulle uppskattningsvis kunna ha upp till fyra sonder samtidigt i väl valda positioner och utföra mätningar på dessa med ett XRF-instrument.

Ett närliggande användningsområde är att undersöka hur påslag bildas på olika ytmaterial avsedda för exempelvis överhettare. Särskilt intressant vore då sådana material som är av typen low-sticking vars syfte är att hindra eller fördröja påslagsbildningen.

Ur forskningssynpunkt har i detta projekt kommit fram en del intressanta resultat men det finns en begränsning i det att den initiala påslagsbildningen är svår att följa. Det beror på att man inte kan dra ut sonden för ofta eftersom temperaturen sjunker. Temperaturregleringen kan säkerligen förbättras någon regelrätt optimering gjordes inte i detta projekt – och man kan tänka sig extern värmning av hylsan (jfr. Figur 4) men det blir svårt att komma undan temperatursänkningen helt. Kunskap om den initiala påslagsbildningen är viktig för förståelsen av hur påslag skall motverkas; kan man hindra, begränsa eller fördröja det första påslaget så kan man begränsa påslag i stort. Frågan inställer sig huruvida det skulle gå att mäta in situ; d.v.s. mäta på provet då det befinner sig i rökgasflödet. Det instrument som använts i föreliggande projekt måste vid mätning befinna sig maximalt ett par centimeter från provet för att ge tillförlitliga resultat. Eftersom man uppenbarligen inte kan stoppa in instrumentet i rökgasen så blir det, om inte omöjligt, i alla fall svårt att konstruera en mätanordning som löser kravet på maximalt avstånd, ostörd optik och kylning av instrumentet. En optisk metod som kan verka på större avstånd vore önskvärd i detta avseende. En sådan skull också ha en större potential att bli ett standardinstrument.



6 Slutsatser

- En metod för att mäta ett påslags sammansättning över tid med röntgenfluorescens har utvecklats. Mätningarna är online avseende förändringar i sammansättningen som sker på en tidsskala ≥ 15 minuter. Metoden har potential att utvecklas till en permanent mätmetod för påslag i kommersiella anläggningar.
- På en tidsskala av 15 min med träbränsle bildas först ett påslag med kaliumföreningar som kan föreligga i delvis smält form och därmed vara klibbigt. Kalciuminnehållande partiklar kan sedan fastna på denna yta.
- Med träbränsle+halm och träbränsle+returträ kan en liknande process vara fallet men den är då snabbare än 15 minuter.
- Med träbränsle + halm och träbränsle + returträ koncentraras klor till påslaget närmast ytan. Det kan ge upphov till korrosiv miljö.
- Klor kan avlägsnas ur påslaget genom att temperaturen höjs. Det kan alltså vara en framkomlig väg för att uppnå högre ångdata och mindre korrosion då ett klorrikt bränsle används. Hur mycket temperaturen bör höjas får framtida studier utvisa.
- XRF-instrumentet mäter de viktiga ämnena men också komponenter i provringens yta samt en mer obestämd signal som kallas balans. För tolkningen av mätvärdena bör man subtrahera koncentrationerna ämnen i provringen och balansen och normalisera de viktiga komponenterna till 100 %.



Referenser 7

- Nielsen, H.P. et al. Progress in Energy and Combustion Science 2000, 26, 283. [1]
- [2] Uberoi, M. et al. Progress in Energy and Combustion Science 1990, 16, 205.
- [3] van Lith, S.C. et al. Energy & Fuels 2008, 22, 1598.
- [4] Davidsson, K. et al. Värmeforskrapport 997.
- [5] Davidsson, K. et al. Chemical Engineering Science 2008, 63, 5314.
- Gyllenhammar, M. et al. Värmeforskrapport 1037. [6]
- [7] Herstad Svärd, S. et al. Värmeforskrapport 1167.
- Andersson, S. et al. Waste Refinery-rapport 07 [8]
- [9] Gyllenhammar, M. et al. Waste Refinery-rapport 23.
- [10] Gyllenhammar, M. et al. Waste Refinery-rapport 47.
- [11] Niklasson, F. et al. Waste Refinery-rapport 19.
- [12] McCarty K.F och Anderson R.J, Combustion Science and Technology 1987, 54, 51.
- [13] Brink A. et al. Fuel Processing Technology 2007, 88, 1129.
- [14] Bashir M.S. et al. Energy & Fuels 2012, 26, 2317.
- [15] Zhou, H. et al. Energy & Fuels 2013, 27, 7126.[16] König L. Examensarbete, Högskolan i Borås, nr. 18/2013.
- [17] Stålenheim, A. et al. KME512-rapport.



Bilaga 1

Bränsleanalyser

parameter	enhet	trä	halm	returträ
fukt	mass-%	7,0	9,3	9,3
aska	mass-%TS	0,3	6,6	8,6
flyktiga ämnen	mass-%TS	ej analysera	75,2 t	ej analysera
effektivt värmevärde	MJ/kgTS	18,93	17,41	18,54
svavel	mass-%TS	<0,01	0,13	0,1
kväve		0,06	0,7	1,8
väte		5,9	5,7	5,6
kol		48,9	46	45,9
syre		44,8	40,2	38
klor		<0,01	0,71	0,26
kisel	mass-% TS	0,010	0,858	2,322
kalcium		0,066	0,304	0,722
aluminium		0,023	0,026	0,284
järn		0,004	0,030	0,404
kalium		0,028	0,726	0,172
magnesium		0,013	0,061	0,095
mangan		0,008	0,002	0,010
natrium		0,001	0,125	0,224
fosfor		0,005	0,106	0,020
titan		0,000	0,002	0,163



ONLINE-ANALYS AV HETA PÅSLAG VID FÖRBRÄNNING

Här presenteras en onlinemetod för att följa bildningen av påslag till exempel på överhettartuber vid förbränning. Fasta bränslen innehåller askbildande ämnen som kan orsaka problem i förbränningsanläggningar. När ämnena frigörs kan de föras med rökgasen till värmeväxlarytor som vatten- och ångbärande tuber. Då bildas påslag som hindrar värmeöverföring och rökgaspassage och som kan orsaka korrosion vilket medför stora kostnader för drift och underhåll.

Den här metoden har en tidsupplösning på 15 minuter vilket är tillräckligt för de flesta processer då påslag bildas. Påslagsytan sitter på en kyld sond som dras ut från rökgaserna någon minut då mätningen görs. Ett röntgenfluorescensinstrument detekterar påslagets innehåll optiskt för att finna grundämnen, varefter sonden skjuts in igen. Koncentrationerna av klor, svavel, kalium, kalcium, bly och zink i påslaget visas tidsupplöst över en period av sex timmar vid eldning av trä, trä och halm, respektive trä och returträ.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se

