

Additivs inverkan på lågtemperaturkorrosion
SEBRA Bränslebaserad el- och värmeproduktion
Stockholm 15 -16 juni 2016
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
◆ Anders Hjörnhede

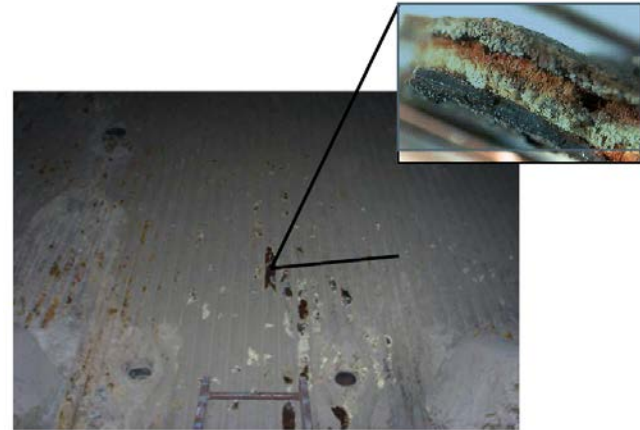


Mål

Genom dosering av svavel och svavelföreningar till en fluidbäddtestrigg experimentellt bestämma i vilken omfattning lågtemperaturkorrosionen påverkas vid tillsatser av olika additivhalter

Additiv

- Svaveladditiv och alkalisorbenter.
- Syftet med båda typerna är att förhindra bildandet av alkaliklorid genom att bilda mindre aggressiva ämnen.
- Svavel som tillsätts reagerar med korrosiva alkaliklorider och bildar alkalisulfater och gasformigt väteklorid.
- $2 \text{KCl}(\text{g}) + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$
- $2 \text{KCl}(\text{g}) + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$



Lågtemperaturkorrosion

- Korrosionsangrepp på ekonomiser, luftfövärmare och på andra ytor med en relativt låg temperatur
- Orsakerna till detta är flera men bl.a. så understigs syradaggpunkten, T_d ...
- Den utkondenserade gasen är oftast mycket korrosiv, vilket hänger samman med faktorer som exempelvis fukthalt i rökgaserna, bränslekvalité och tillsatser.
- I en helt ren rökgas, som inte innehåller några föroreningar beror daggpunkten enbart på vattenånghalten. Ju högre fukthalt i rökgasen, desto högre blir daggpunktstemperaturen för vatten. Vid en fukthalt i bränslet på 50% ligger daggpunkten i området 60-70°C.
- Om rökgasen innehåller lättlösliga salter kommer kondensering att ske vid högre temperatur. Bränsle som innehåller svavel kan bilda svavelsyra enligt:
$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}, \text{aq})$$

Delikvescenta salter - Delikvescent korrosion

- I pannor som förbränner korrosivt bränsle kan stoft som innehåller salter med delikvescenta egenskaper bildas.
- Delikvescenta salter är hygroskopiska i den mening att de bildar en elektrolyt som potentiellt orsakar omfattande korrosion
- Den delikvescenta korrosionen skiljer sig från daggpunktkorrosion genom att salter som innehåller halogener, vanligen klorider, övergår från gasfas till fast fas och består rökgasen av tillräckligt hög fukthalter, vilken den vanligtvis gör, bildas en mättad saltlösning som utgör den korrosiva elektrolyten.
- Doserat svavel eller svavelföreningar kompliceras bilden ytterligare genom att korrosionen inte bara påverkas av daggpunkten utan också av den s.k. delikvescenta korrosionen.
- Värt att notera är att salter med delikvescenta egenskaper bildas företrädesvis av Ca, Mg och Zn men inte med K eller Na

Mätning av lågtemperaturkorrosion

- Vid studier av lågtemperaturkorrosion är egentligen syradaggpunkter inte helt relevanta eftersom de endast indirekt ger information om korrosionen och korrosionsprocessen.
- Bestämning av syradaggpunkt identifierar ej heller den delikvescenta korrosionen
- Korrosionssonder detekterar således den korrosion som uppstår p.g.a. de delikvescenta egenskaperna hos bildade salter, samt den korrosion som uppstår p.g.a. syradaggpunktens underskridande.
- Korrosionssonderna detekterar ej daggpunkt men kan indirekt användas för detta.

Utrustning: Realtidskorrosionssensorer

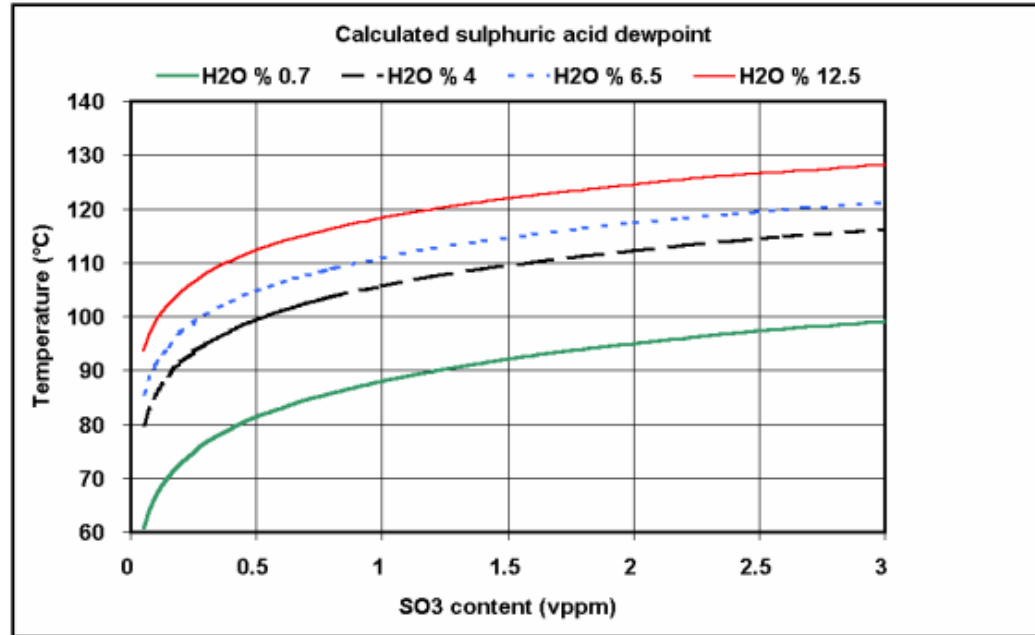
- Korrosionshastigheten på godtycklig legering mäts var 30:e sekund
- Linjär polarisationsresistans och elektrokemiskt brus (electrochemical noise)
- Allmänkorrosion och gropfrätning
- Från mikrometer till decimeter per år
- Korrosion i sopbilar, kraftvärmeverk <300C, kylsystem, bottenaska från avfallseldade pannor, dricksvatten

Utrustning: ERC SO₃-Quickspot-mätinstrument

- SO₃-Quickspot-mätinstrumentet är dock förhållandevis okänsligt och ger ett grovt värde på SO₃-halten.
- Dagpunkten (Td) för SO₃ kan beräknas enligt Verhoffs metod:

$$Td=1000/\{2.276 - 0.0294\ln(PH_2O) - 0.0858*\ln(PSO_3) + 0.0062*\ln(PH_2O*PSO_3)\}$$

Syradaggpunkttemperaturer



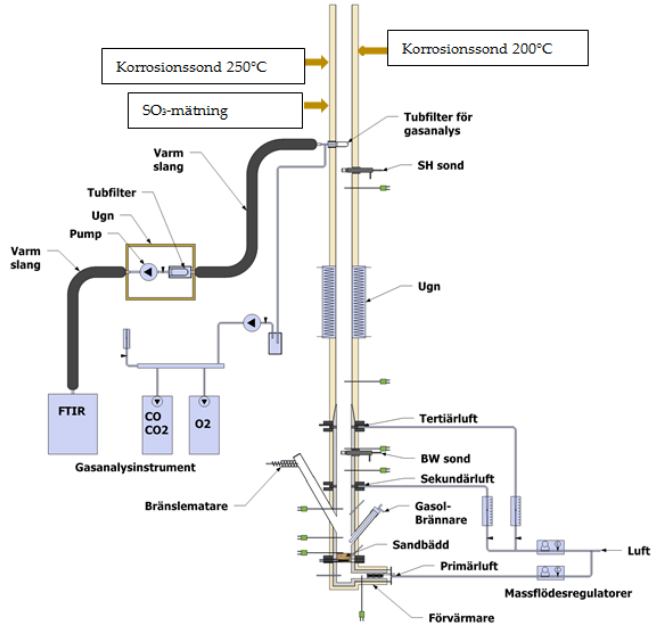
Bränsleanalyser

Parameter	enhet	Trä	RT-flis
Fukthalt	vikt-%	7,0	7,4
Aska	vikt-%TS	0,3	8,6
effektivt värmevärde	MJ/kgTS	18,93	18,54
Svavel	vikt-% TS	<0,01	0,1
Kväve		0,06	1,8
Väte		5,9	5,6
Kol		48,9	45,9
Syre		44,8	38
Klor		<0,01	0,26
Kisel	vikt-% TS	0,010	2,31
Kalcium		0,066	0,72
Aluminium		0,023	0,28
Järn		0,004	0,4
Kalium		0,028	0,17
Magnesium		0,013	0,10
Mangan		0,008	0,01
Natrium		0,001	0,22
Fosfor		0,005	0,02
Titan		0,000	0,16

Försök 8-fall

Träflis (referens)	RT-flis (referens)
Träflis + 1% svavel	RT-flis + 1% svavel
Träflis + 3% svavel	RT-flis + 3% svavel
Träflis + 12,4% ammoniumsulfat (motsvarar 3% svavel)	RT-flis + 12,4% ammoniumsulfat (motsvarar 3% svavel)

Fluidbäddrigg



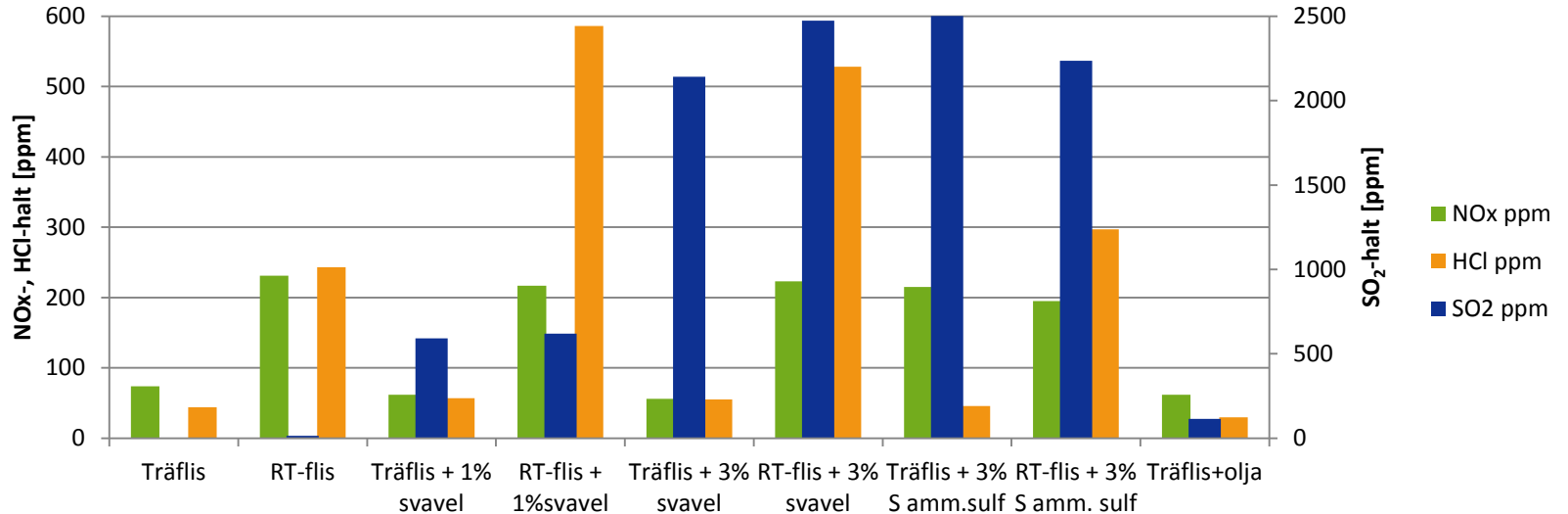
Korrosionssond



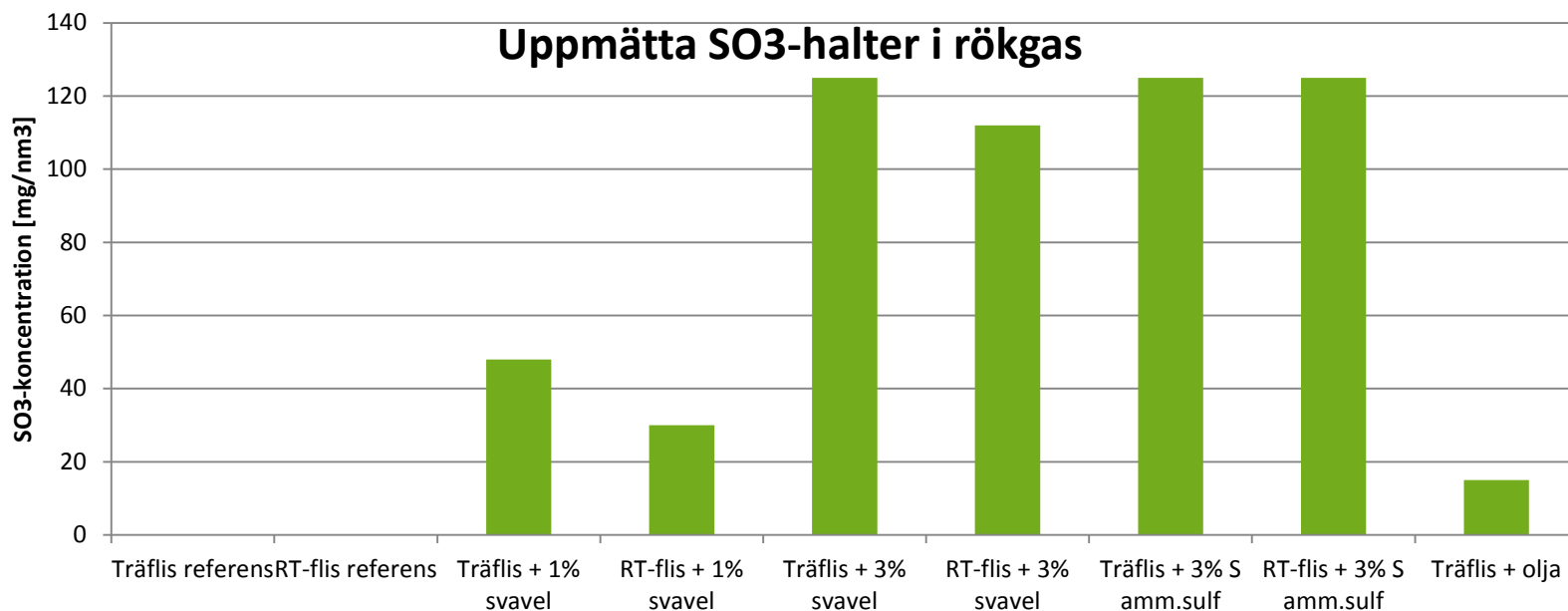


Uppmätta NOx-, HCl- och SO₂-halter

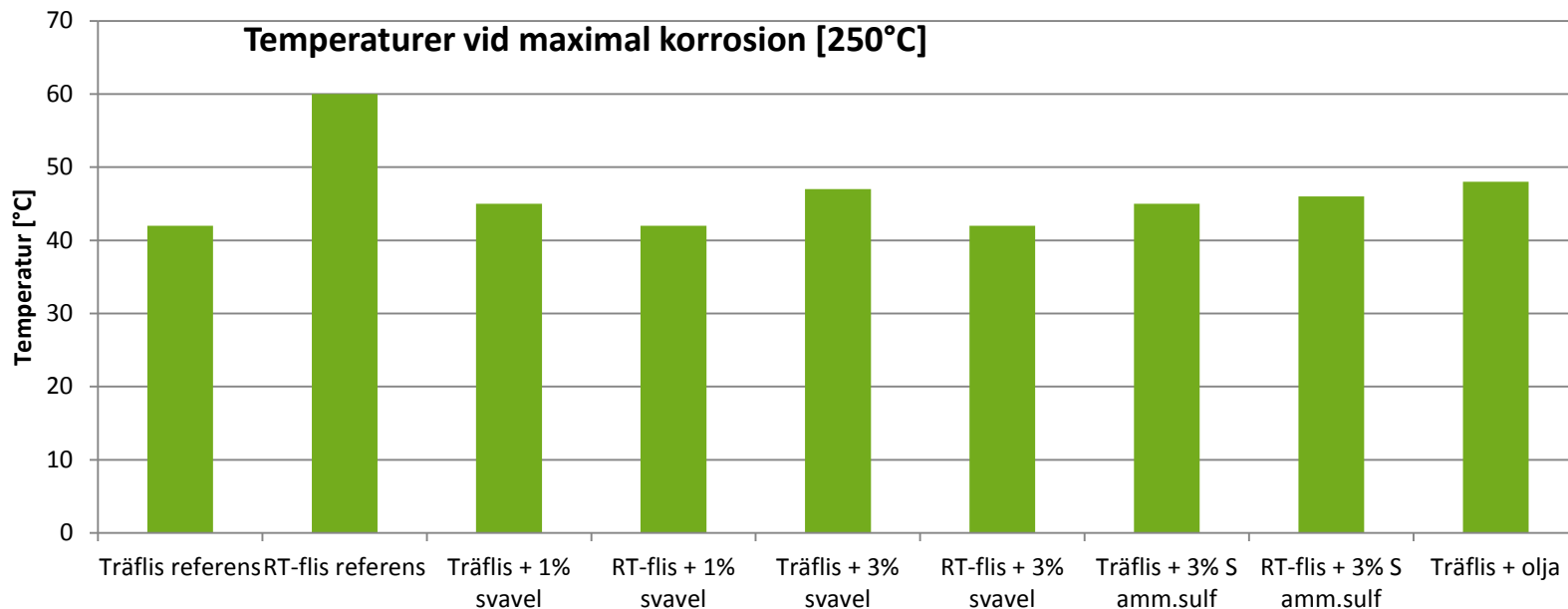
NOx-, HCl- och SO₂-halt



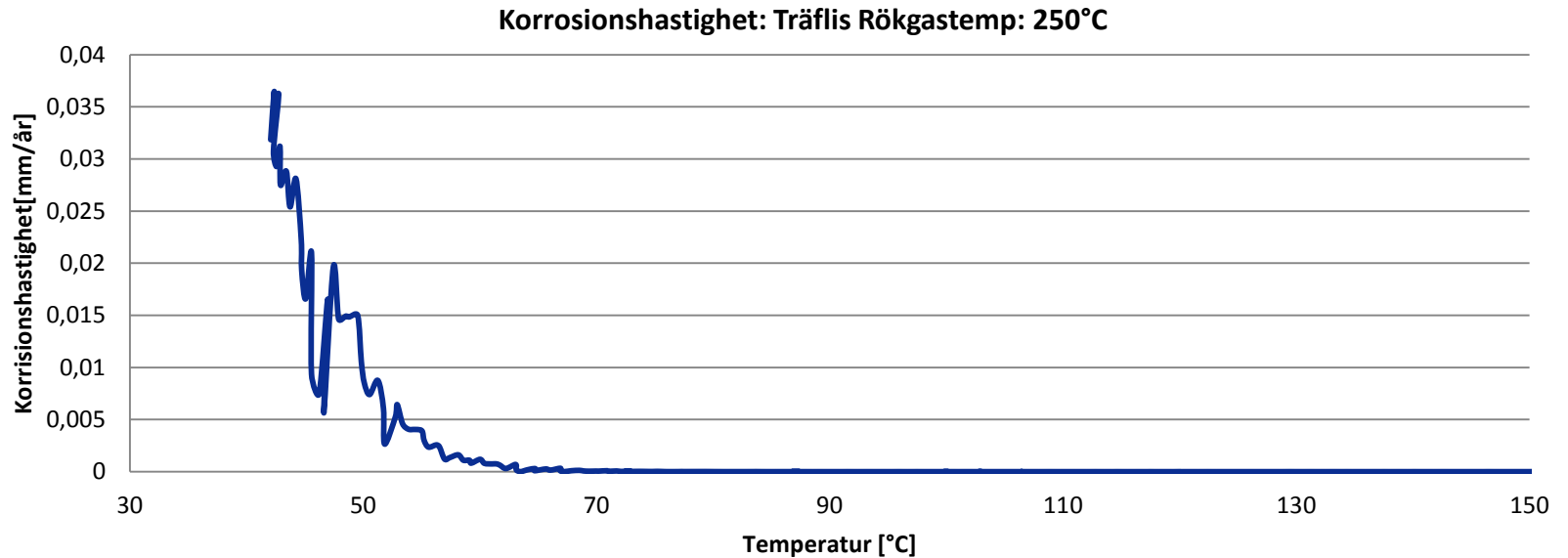
Uppmätta SO₃-halter i rökgas



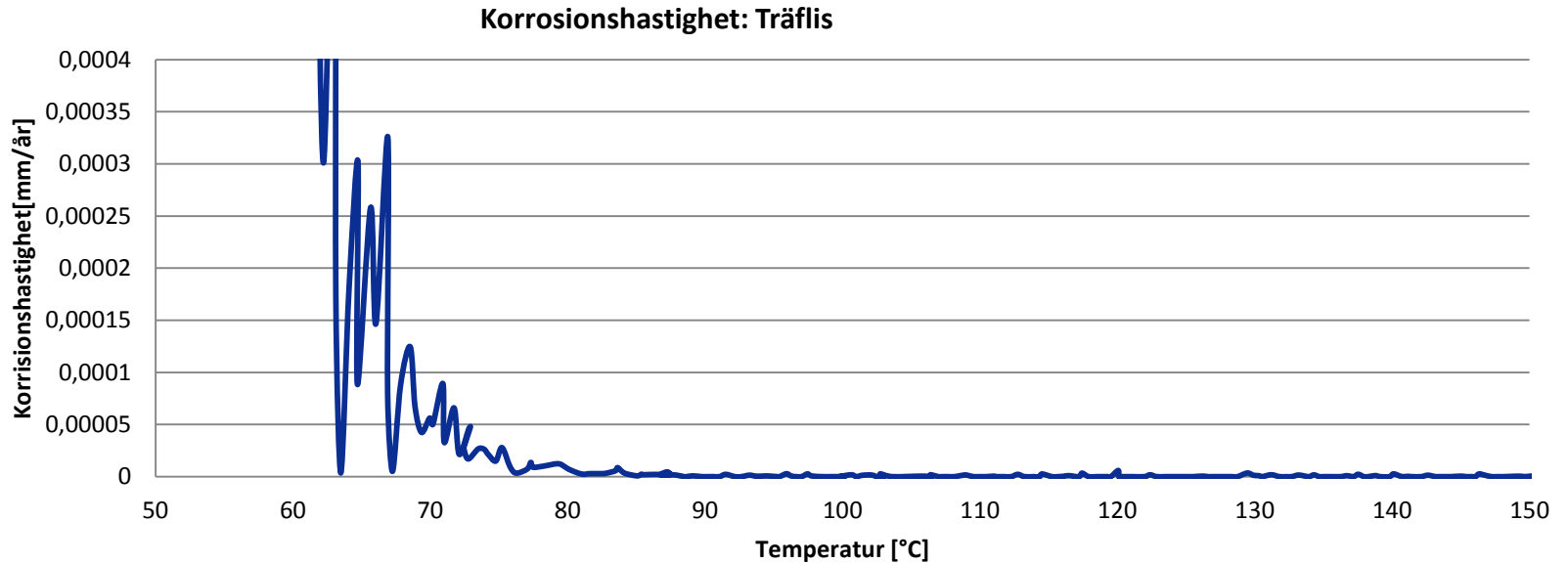
Temperaturer vid maximal korrosionshastighet [250°C]



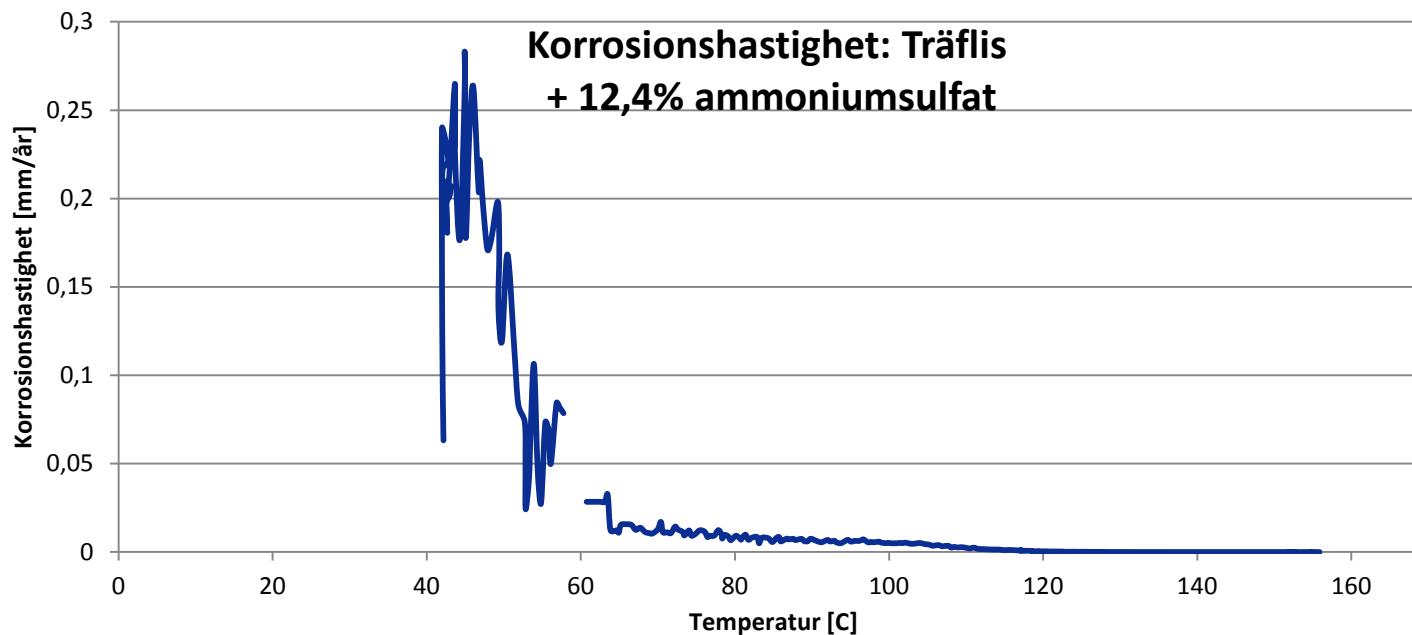
Korrosionshastighet: Träflis Röktemp: 250°C



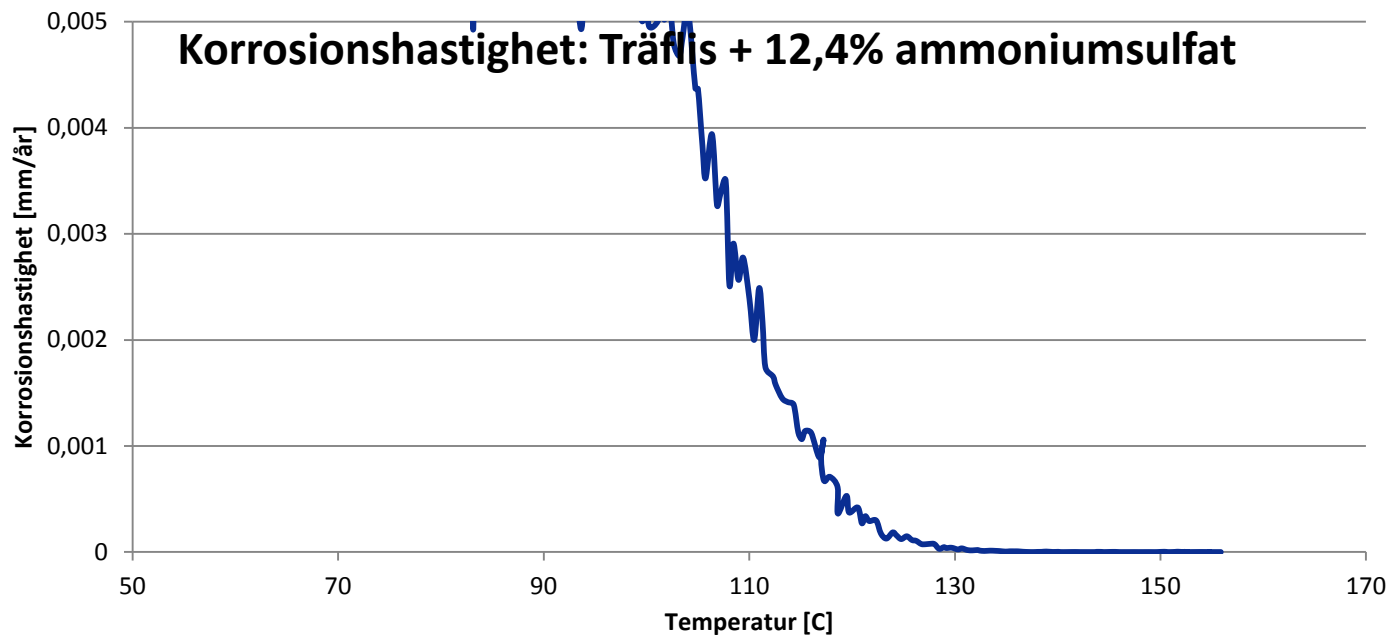
Korrosionshastighet: Träflis



Korrosionshastighet: Träflis + 12,4% ammoniumsulfat



Korrosionshastighet: Träflis + 12,4% ammoniumsulfat

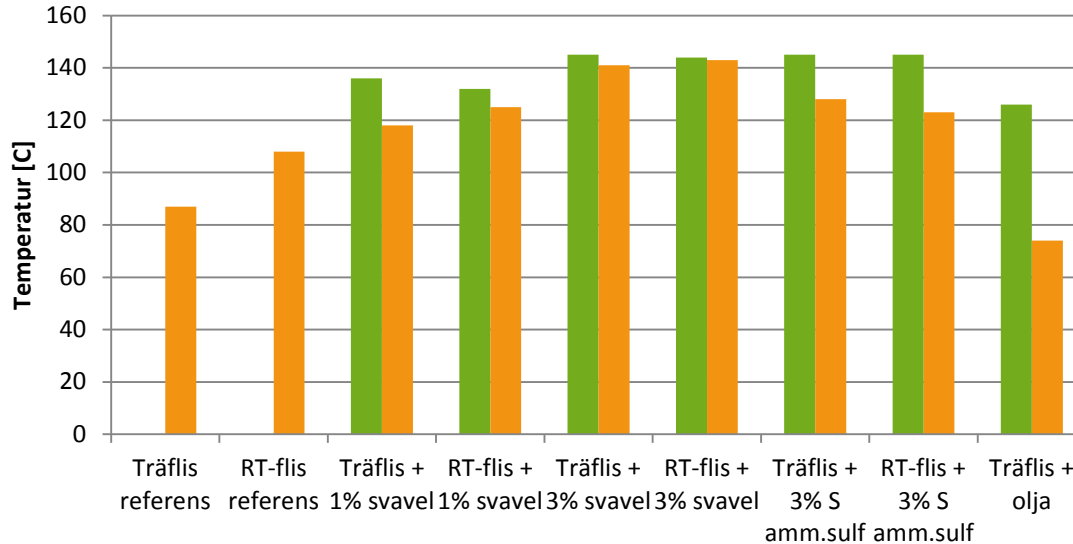


Korrosionssond efter exponering



Dagpunkt och korrosion

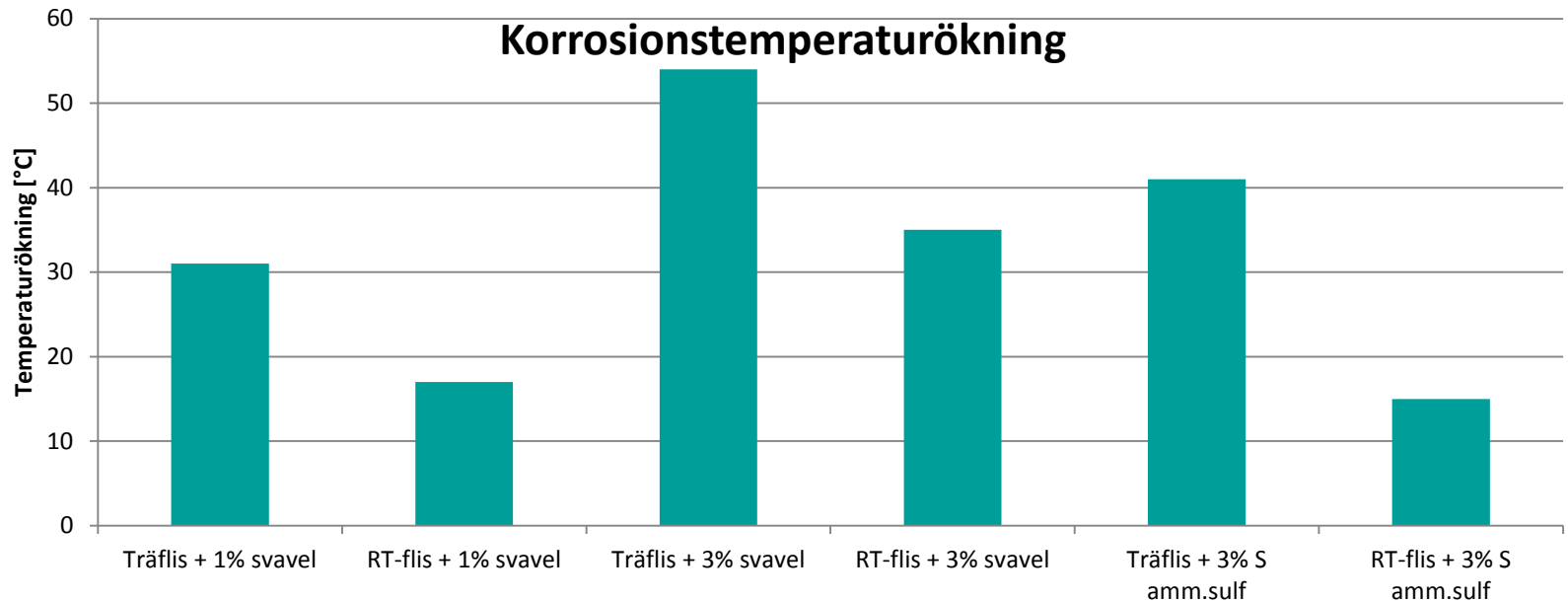
Dagpunkt, korrosion



Rökgastemperatur:
250C och 200C
Temperaturrampor:
160-40C (250C)
och 120 - 40C (200C)

■ Beräknad dagpunkt (SO3-halt)
■ 1:a Korrosion 250C

Korrosionstemperaturökning



Slutsatser

- Vid tillsättande av svaveladditiv, eller likande föreningar kan korrosionsmekanismen ändras från hygroskopisk – delikvescent korrosion till korrosion som beror på syradaggpunktens underskridande eftersom bränsle utan svavelinnehåll ej kan ha en syradaggpunkt.
- Daggpunktstemperaturen stiger signifikant av svavel tillsats, men dock inte lika mycket vid ammoniumsulfattillsats i bränslet
- Korrosionshastigheten är förhållandevis låg strax under syradaggpunkten
- Använd realtidskorrosionssond för att mäta lågtemperaturkorrosionsrisken



Tack för uppmärksamheten!