SE9702251

RECEIVED
MAY 12 1997
OSTI

Kontinuerlig alkalimätning - Etapp 1

Christer Andersson, Per Ljung, Helena Woxlin

SVF-601

Kontinuerlig alkalimätning - Etapp 1

On-line Alkali Monitoring - Part 1

Christer Andersson, Per Ljung, Helena Woxlin

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED

RB

U3-606

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
101 53 STOCKHOLM - TEL 08/677 25 80
Februari 1997
ISSN 0282-3772

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

SAMMANFATTNING

I takt med ökad miljöhänsyn och hushållning med ändliga resurser får biobränslen en allt viktigare roll för energiproduktion. Ett problem med biobränsleförbränning jämfört med förbränning av fossila bränslen är att större mängder alkalimetaller frigörs från bränslet, vilket kan leda till förvärrade driftproblem. Problemen handlar framför allt om beläggningar på överhettarytor (vilket i sin tur kan underbygga korrosion), agglomering av bäddmaterialet i fluidiserande bäddar samt förgiftning av SCR-katalysatorer. För att uppnå en högre elverkningsgrad förutspås dessutom att alltfler så kallade kombicykelanläggningar kommer att tas i drift. I sådana anläggningar kondenserar alkaliångor i bränngasen till partiklar som i gasturbinen leder till ökad korrosion och erosion.

För att kunna elda olika sorters biobränslen så problemfritt som möjligt i framtiden är behovet av FoU inom askområdet stort. En förutsättning för framgångsrik forskning är att rätt typ av verktyg finns till hands. Inom området askrelaterade driftproblem utgör kontinuerlig alkalimätning en nyckelfunktion. Denna förstudie har kartlagt vilket behov det finns av att mäta alkali, vilka alkaliföreningar som är intressanta i respektive applikation samt om det finns befintliga instrument som motsvarar de aktuella behoven. I rapporten återfinns även en kort sammanställning av alkalirelaterade driftproblem tillsammans med en redovisning av hur alkalimetallerna förekommer i olika delar av en förbränningsanläggning.

Kontinuerliga alkalimätsystem har utvecklats hos olika forskningsaktörer, primärt för kontroll av bränngas före gasturbiner, där den intressanta mätparametern är det totala innehållet av alkali i bränngasen. Det finns flera kontinuerliga mätmetoder för den aktuella applikationen vilka används av olika forskningsgrupper. Dock finns ännu inte något alkaliinstrument på marknaden.

I konventionella förbränningsanläggningar är det sannolikt endast vissa specifika förekomstformer av alkalimetallerna som orsakar de vanligaste askrelaterade driftproblemen. Sålunda behöver en ändamålsenlig mätmetod vara *selektiv* för de alkaliföreningar som skapar problemen. Förstudien visar dock att det för närvarande inte finns något instrument tillgängligt som uppfyller denna specifikation. Ett nytt koncept har därför beskrivits med potential att kunna uppfylla mätbehovet i förbränningsrelaterad forskningsverksamhet.

I det nya mätkonceptet utformas en liten *adsorbator* så att dess fysiska egenskaper liknar den anläggningskomponent (t ex katalysatoryta eller överhettartub) vars alkalipåslag skall analyseras, vilket innebär att samma typ av alkaliföreningar som fastnar på anläggningskomponenten även bör fastna på adsorbatorn. Efter en kort tids exponering (≈1 minut) avdrivs de ansamlade föreningarna i en väldefinierad bärgas och detekteras med en flamemissionsdetektor. En utvecklingsinsats krävs kring själva adsorbatorn innan fälttest kan ske.

Nyckelord: alkali, kontinuerlig mätning, mätinstrument, driftproblem, biobränsle.

SUMMARY

As a consequence of the increased knowledge of the environmental impact of combustion based heat and power generation, the use of renewable biofuels will be increased. An obstacle associated to biofuel combustion compared to other fuels is the large release of alkali. Alkali compounds in flue gases are known to cause severe operational problems. Three of the major problems are; fouling of superheating tubes (causing reduced heat transfer and possibly corrosion), agglomeration of the bed material in fluidized beds and poisoning of SCR-catalysts. Yet another alkali related problem arises when, in order to increase the electric efficiency of combustion power plants, combined-cycle technology is used. Alkali vapour present in the fuel gas for the gas turbine is condensed to particles which increase corrosion and erosion of the turbine blades.

The research on ash related operational problems has to be extended in order to ensure future use of biofuels in heat and power generation. In all successful research, adequate tools are necessary. To investigate ash related problems the key issue is to be able to perform continuous alkali measurements. This pilot study has investigated the need of continuous alkali measurements, which alkali species are harmful in the different applications and also available instrumentation capable of measuring the specific alkali species. The report gives a short summary presenting alkali related operational problems. In addition a schematic overview is given, showing the alkali species that possibly can exist in various parts of the power plant.

A number of continuous measuring alkali monitors have been developed by different research establishments. The primary purpose has been to detect total alkali concentration in the combustion gas fed to gas turbines. However, no alkali monitor is yet commercially available. In conventional power plants, only certain types of alkali species are likely to contribute to the ash related operational problems. Therefore, it is necessary for an alkali monitor to be selective to species causing the problems. This report shows that, until now, no selective alkali monitor have been available. A new method is described that can fulfil the need for a sensitive and selective alkali monitor in combustion related research.

The new and versatile alkali monitor, is equipped with a small adsorber exposed to the flue gas having physical properties similar to those of the investigated component in the power plant (catalyst or superheating tubes). The set-up will ensure that the same alkali species being adsorbed to the component surface will be adsorbed by the instrument adsorber. After a short exposure time (approximately 1 minute) the collected species are evaporated in a well defined gas matrix. The alkali metals are then detected by means of a flame emission detector. The instrument requires validation and testing in laboratory environment prior to a field test.

Keywords: alkali, on-line monitoring, monitors, operational problems, biomass fuel.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1 INLEDNING 1

2 ALKALIFÖREKOMST VID FÖRBRÄNNING 2

2.1 Alkali i bränslet 2
2.1.1 Bränsleinnehåll 2
2.1.2 Alkaliformer i bränslet 3
2.2 Alkali i rökgasen – förångning och partikeltransport 3
2.3 I flygaska 10

3 ALKALIRELATERADE DRIFTPROBLEM 11

3.1 Beläggningar på värmeöverförande ytor 11
3.2 Agglomering av bäddmaterial vid fluidiserande bädd förbränning 12
3.3 Förgiftning av katalysatorn vid SCR-drift 12

4 BEHOVET AV ALKALIMÄTTEKNIK (VARFÖR, VAR OCH HUR ?) 13

4.1 Motiv till kontinuerlig alkalimätteknik 13
4.1.1 I förbränningsanläggningar 13
4.1.2 I förgasningsanläggningar 15
4.2 Relevanta förekomstformer för alkali vid olika tillämpningar 15
4.2.1 Förbränning – beläggningar på värmeöverförande ytor 16
4.2.2 Förbränning – deaktivering av SCR-katalysator 16
4.2.3 Förbränning – agglomering av bäddmaterial vid FB 16
4.2.4 Förgasning – hetgasfilter – gasturbin 16

5 BEFINTLIGA METODER FÖR KONTINUERLIG ALKALIMÄTNING 17

5.1 Kort sammanfattning av studerade alkalimätmetoder 17
5.2 Chalmers tekniska högskola – ytjonisation 18
5.3 Tampere University of Technology – Plasmainducerad emission och absorptionsmätning 19
5.4 Morgantown Energy Technology Centre – Flamemissionsmätning 19
5.5 Fotodisassociation genom högenergetiskt UV-ljus 20
5.6 NREL – molekylstrålemasspektrometer 21
5.7 Metodjämförelse 21

6 BESKRIVNING AV NY ÄNDAMÅLSENLIG ALKALIMÄTMETOD 21

6.1 SOAM – Översikt och funktionsprincip 22
6.2 Adsorbatorn 23
6.2.1 Överslagsräkning alkaliadsorbator 24
6.2.2 Desorptionsförlopp – val av bärgas och temperatur 25
6.2.3 Materialval adsorbator 26
6.3 Uttransport av desorberat prov 27
6.4 Detektor 28
6.4.1 Jämviktsreaktioner i flamman 29
6.4.2 Detektion av andra ämnen simultant med Na och K 30
6.4.3 Kalibrering av flamman 30
6.5 Sammanfattning av för- och nackdelar med SOAM-konceptet 31

7 FORTSATT ARBETE 32

8 REFERENSER 33

BILAGEFÖRTECKNING

Bilaga 1: **Elementarsammansättning hos olika bränslen** **1 sid**

1 INLEDNING

I takt med att miljökraven ökar och tillgången på fossila bränslen minskar har biobränsle fått en allt större användning. De stora fördelarna med förbränning av biobränslen jämfört med fossila bränslen är minskade koldioxidutsläpp samt den förnybara karaktären hos biobränsle. Ett problem med biobränsleförbränning jämfört med förbränning av fossila bränslena är att större mängder alkalimetaller frigörs, vilket kan leda till förvärrade driftsproblem. Det rör sig framför allt om beläggningar på värmeöverföringsytor (vilket kan underbygga korrosion), agglomering av bäddmaterialet i fluidiserande bäddar, och, i samband SCR-processer, förgiftning av katalysatorn. I CFB-pannors cykloner kan tjocka beläggningar byggas upp som till slut rasar ned och kan blockera cyklonbenet **[ref 10]**.

För att uppnå en högre elverkningsgrad förutspås dessutom att alltfler så kallade kombicykelanläggningar kommer att tas i drift. Den större mängden alkali som frigörs vid förgasning av biobränslen kommer att kondensera till partiklar som i gasturbinen leder till ökad korrosion och erosion om inte bränngasen renas i ett högtemperaturfilter innan turbinen. På grund av de allvarliga konsekvenserna en otillräcklig bränngasrening kan få krävs god kontroll av alkaliinnehållet i bränngasen efter hetgasfiltret.

Volymen på forskning och litteratur som rör askrelaterade driftproblem i koleldade förbränningsanläggningar är stor och de flesta problem har lösts för dessa bränslen. När det gäller biobränslen är dock behovet av såväl forskning som praktiskt utvecklingsarbete och erfarenhetsspridning inom askområdet stort. Detta för att kunna elda olika sorters biobränslen så problemfritt som möjligt i framtiden. ÅF-IPK har tillsammans med ETC genomfört en sammanställning av drifterfarenheter och forskning kring askrelaterade driftproblem i biobränsleeldade anläggningar som kommer att publiceras inom Värmeforsk **[ref 13]**. ÅF:s studie täcker in samtliga ovan uppräknade driftproblem, bl a genom en erfarenhetssammanställning vid ett 20-tal svenska biobränsleeldade anläggningar. Slutsatsen från studien är att åtskilligt forsknings- och utvecklingsarbete återstår inom askområdet innan våra biobränsleresurser kan utnyttjas problemfritt utan betydande inblandning av fossila bränslen.

En förutsättning för effektiv och framgångsrik forskningsverksamhet är att rätt typ av verktyg finns till hands. Inom området askrelaterade driftproblem är kontinuerlig alkalimätning en nyckelfunktion. Inom rubricerad förstudie har undersökts vilket behov det finns att mäta alkali, vilka alkaliföreningar som är intressanta att mäta i respektive applikation samt om det finns befintliga instrument som motsvarar de aktuella behoven. För att kunna svara på dessa frågor har en sammanställning av alkalirelaterade driftproblem gjorts tillsammans med en redovisning av hur alkalimetallerna förekommer i olika delar av förbränningsanläggningen.

Inriktningen har varit biobränslen. I de applikationer där befintlig mätteknik saknats har ett nytt koncept beskrivits med potential att uppfylla mätbehovet.

Arbetet har baserats på en litteratursökning i Energy-databasen och på Internet inom områdena alkalimätteknik, alkali och driftproblem samt alkali i biobränsle och askor. Dessutom har kontakt tagits med forskningsaktörer på området, såsom Åbo Akademi.

2 *ALKALIFÖREKOMST VID FÖRBRÄNNING*

Den litteratur som finns om alkalimetallernas uppträdande och kemiska reaktioner vid förbränning har koncentrerats mot fossila bränslen. Fossila bränslen och biobränslen skiljer sig väsentligen åt och det gäller även alkaliinnehållet. För att förutse i vilken form alkali förekommer i de olika fallen används framförallt termodynamiska jämviktsberäkningar. Det man då gör är att anta ett antal faser och sedan utföra beräkningar på hur dessa varierar i stabilitet vid olika tryck, temperaturer, syrgas och vattenhalt. Ett av de stora problemen vid dylika beräkningar är just avsaknaden av säkra termodynamiska data för de i beräkningarna ingående faserna. Ett annat problem är att det experimentella underlaget som kan användas som jämförelse fortfarande är relativt litet. Nordin, **[ref 12]**, sammanställer termodynamiska undersökningar som dittills genomförts, se **bilaga 1**. I askan och i bränslet kan kvantitativ analys av det totala alkaliinnehållet genomföras relativt enkelt, medan man ofta är hänvisad till beräkningar när det gäller alkaliförekomsten i rökgasen.

2.1 Alkali i bränslet

2.1.1 Bränsleinnehåll

Alla växter och djur är beroende av kalium och i viss mån natrium för sin fortlevnad. Detta medför att alkali är en nödvändig komponent i biobränslen. Biobränslen utgör en mycket heterogen grupp bränslen. Alkalihalterna varierar mellan såväl enskilda bränslen som inom respektive bränsletyp. Exempelvis innehåller träartade bränslen mindre alkali än gräsartade. Grenar och gröndelar i ett träd innehåller högre halter alkali än stammen och äldre grenar, vilket beror på att det är de delarna som växer snabbast och därför tar upp mest alkali. Av samma anledning är halten alkali högre i höstskördat biobränsle än i vårskördat för gräsartade bränslen **[ref 10]**. Vissa försök har dock gjorts att karaktärisera biobränslen i ett par undergrupper till ved och gräsartade bränslen. Nordin m fl har jämfört 280 bränsleprover vilka sedan karaktäriserats och delats in i 15 så kallade referensbränslen **[ref 12]**. Sammansättningen hos dessa referensbränslen samt för prover av två olika kolsorter finns i **bilaga 1**. I den mån en molär sammansättning har angivits finns även den i tabellen.

2.1.2 Alkaliformer i bränslet

Alkali förekommer i vad som benämns löslig och olöslig form. De lösliga formerna är framförallt enklare salter av alkali som exempelvis klorider, sulfater och karboxylsyrasalter. De olösliga formerna består av alkali i förening med aluminiumsilikater eller andra silikater. De lösliga faserna är de som lättast frigörs vid förbränning. Vid förbränning av biobränslen är alkaliproblemen framförallt förknippade med kalium, medan de vid förbränning av fossila bränslen främst förknippas med natrium. Detta trots att totalhalten kalium ofta är högre än totalhalten natrium även i fossila bränslen. Skillnaden i problemkaraktär kan härledas till de former alkali förekommer i respektive bränsletyp. I fossila bränslen förekommer alkali framförallt i olösliga former bundna till olika mineral, medan alkali i biobränslen förekommer i mer lättlösliga former. De olösliga föreningarna har generellt högre smältpunkter än de lättlösliga.

2.2 Alkali i rökgasen – förångning och partikeltransport

Förekomstformen av alkali i förbränningsrum och konvektionsparti beror av en rad faktorer som bränsleinnehåll, panntyp och eldstadsbetingelser och är dessutom svår att mäta. I detta avsnitt har gjorts en ansats att översiktligt beskriva en syntes av de vanligaste hypoteserna i litteraturen **[ref 7–12]** kring hur alkali förångas och transporteras från bränslebädden till flyg- och bottenaska. Redovisningen har fokuserats mot biobränsleeldning.

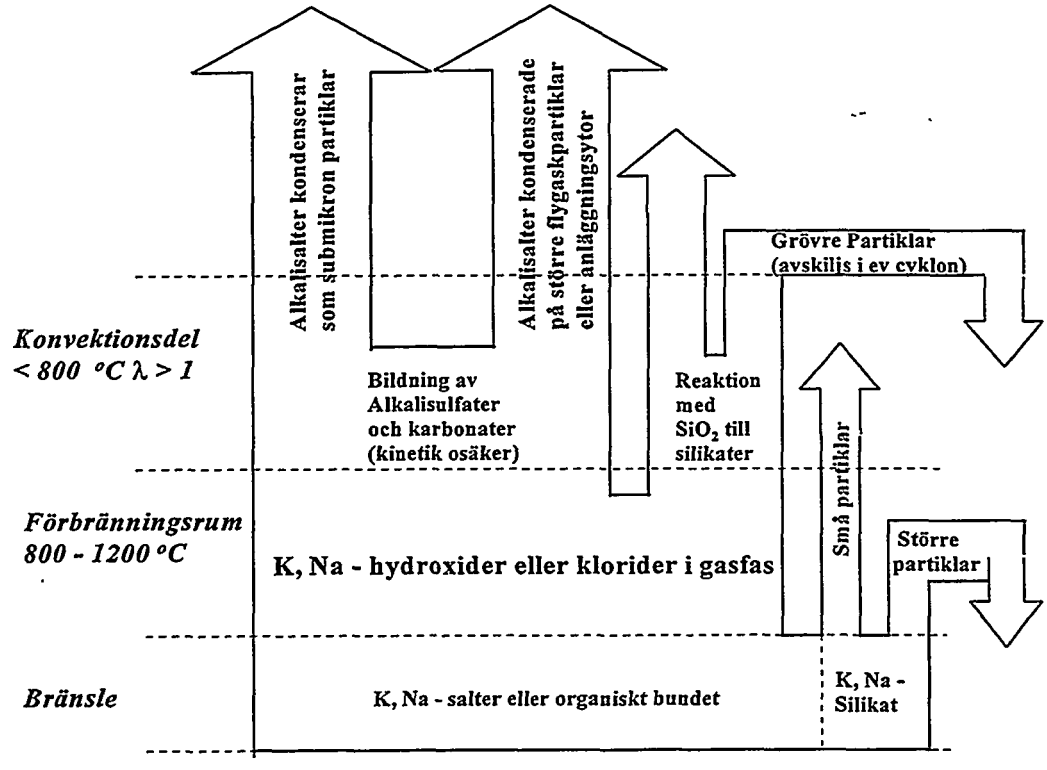
Vid upphettning av en träbränslepartikel avgår en stor del av alkaliinnehållet till gasfasen genom att de metaller som är bundna i salter förångas och de metaller som är organiskt bundna frigörs i samband med att kolstrukturen sönderfaller. I *tabell 2.1* nedan redovisas de vanligaste alkaliföreningarnas kok och smältpunkter **[ref 1]**. *Figur 2.1* är en schematisk illustration över hur alkali kan avgå från bränslebädden. Figuren torde vara representativ för de flesta bränslen med den viktiga skillnaden att fördelningen mellan de olika alkaliflödena varierar markant. Det bör även poängteras att tjockleken på figurens pilar inte står i proportion till den verkliga alkalifördelningen, dels då denna varierar avsevärt enligt ovan och dessutom är fördelningen inte helt utredd.

Observera att de rena salternas smältpunkter inte är den samma som för en blandning av salterna. I blandningar av salterna och andra askkomponenter såsom SiO_2 och CaO varierar smälttemperaturen avsevärt med proportionerna av respektive askkomponent. Vissa asksammansättningar får smältpunkter som är betydligt lägre än för de enskilda komponenter som ingår i blandningen. Det misstänks vara sådana smältpunktminima (s k eutektikum) som ligger bakom många av de driftproblem som redovisas i *kapitel 3*.

Tabell 2.1: **Smält och kokpunkter hos olika alkaliföreningar [ref 1].**

Förening	Smältpunkt (°C)	Kokpunkt (°C)
Na	98	838
NaOH	318	1390
NaCl	801	1413
Na2SO4	884	
Na2S2O7	400	460sf
K	63	760
KOH	360	1320
KCl	770	1500 s
K2SO4	1069tr	1689
K2S2O7	>300	sf

s = sublimeras
sf = sönderfaller
tr = transformeras



Figur 2.1: **Schematisk fördelning av alkalimetallerna vid avgång från träbränsle i samband med förbränning.**

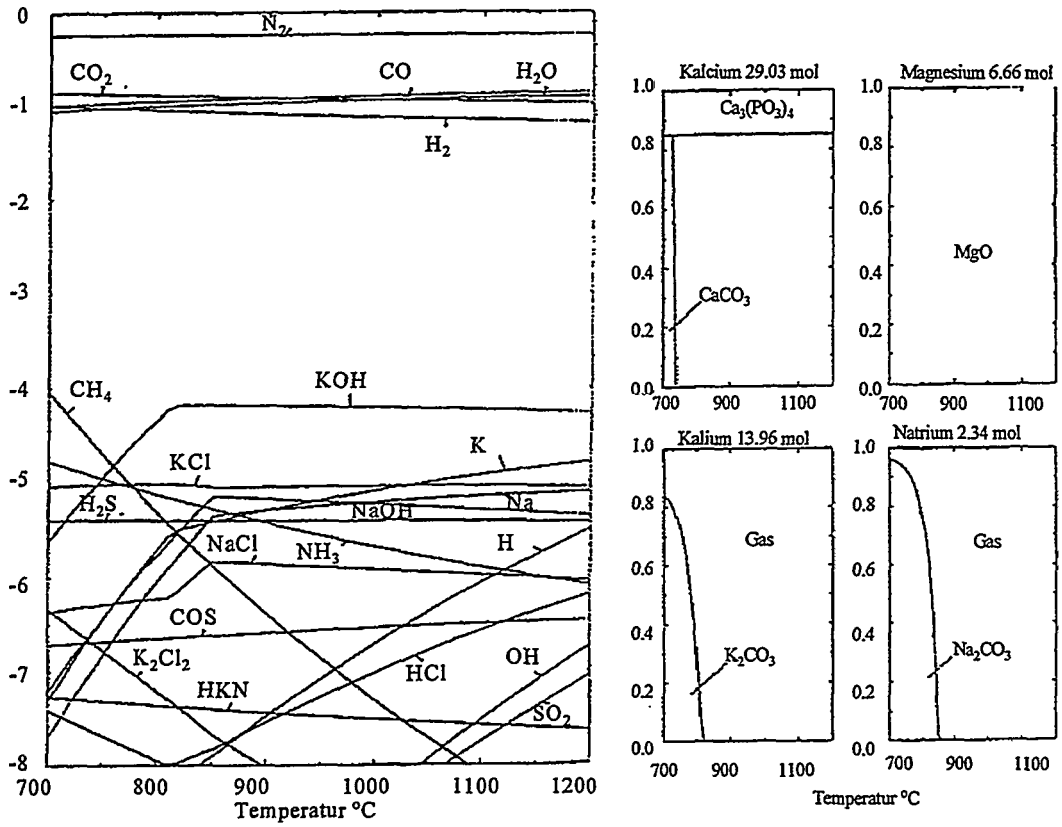
Schematic distribution of alkali metals when biofuels are combusted.

I biobränslen förekommer alkalimetallerna i molärt överskott i förhållande till svavel och klor till skillnad från de fossila bränslena där motsatsen råder, se **bilaga 1**. Då alkalimetallerna jämviktsmässigt prioriterar bildning av sulfater följt av klorider **[ref 12]** innebär detta teoretiskt att metaller finns tillgängliga för andra mekanismer, t ex reaktion med kvarts, vid biobränsleeldning jämfört med vid koleldning.

Åbo akademi har genomfört termodynamiska jämviktsberäkningar för ett stort antal föreningar och presenterat sammansättning i gasfas och i kondenserad fas (med kondenserad fas avses här askan) **[ref 9]**. Nedan återges diagram, *figur 2.2–2.4*, som beskriver jämviktsberäkningar utförda för temperaturer mellan 700 och 1500°C för 58 gasformiga föreningar och 29 kondenserade faser. Bränslet i modellen var träpulver och dess sammansättning ges av *tabell 2.2*.

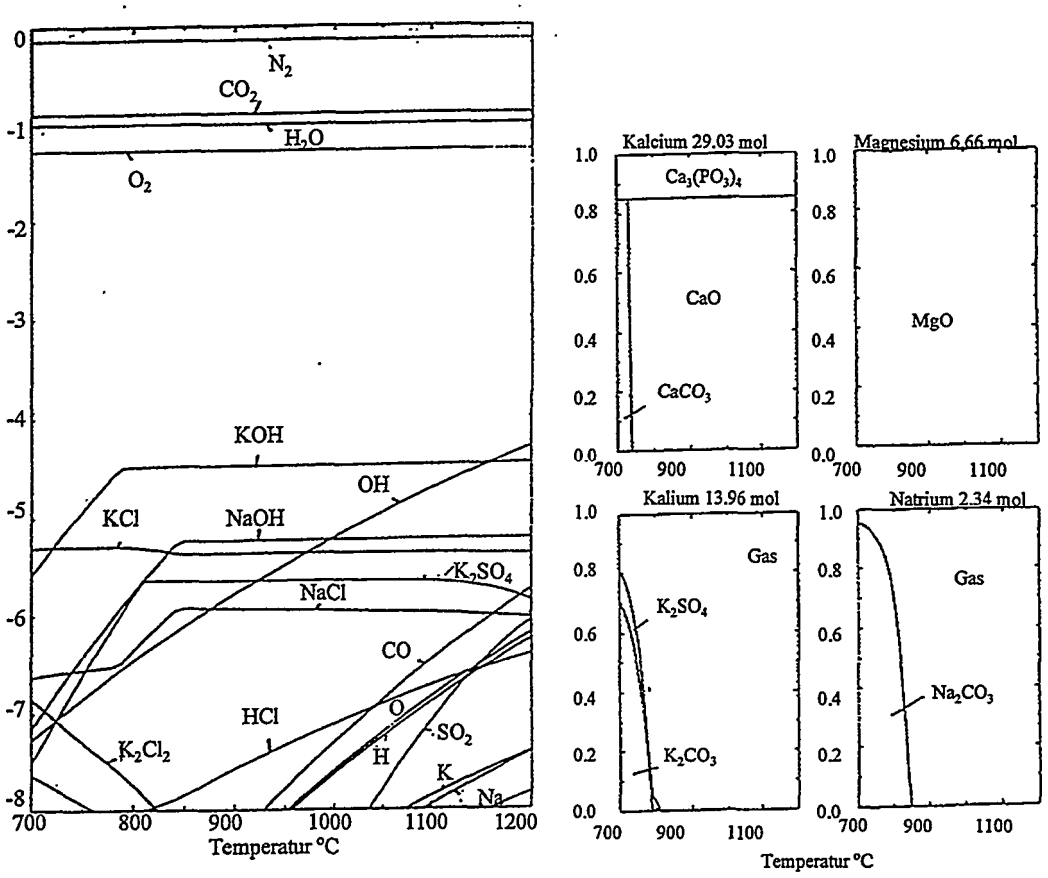
Tabell 2.2: Egenskaper hos träpulver använt för jämviktsberäkningar [ref 9].

Träpulvrets egenskaper	
Torrhalt	96,2 %
Effektivt värmevärde	19,3 MJ/kg torr substans
Askhalt	
Organiska delens sammansättning (viktsprocent)	
C	50,86
H	6,26
O	42,88
Askans sammansättning (viktsprocent)	
CaO	32,56
K2O	13,15
MgO	5,37
P2O5	4,10
Na2O	1,45
Cl	1,3
SO3	1,2
Övrigt (inert)	40,87



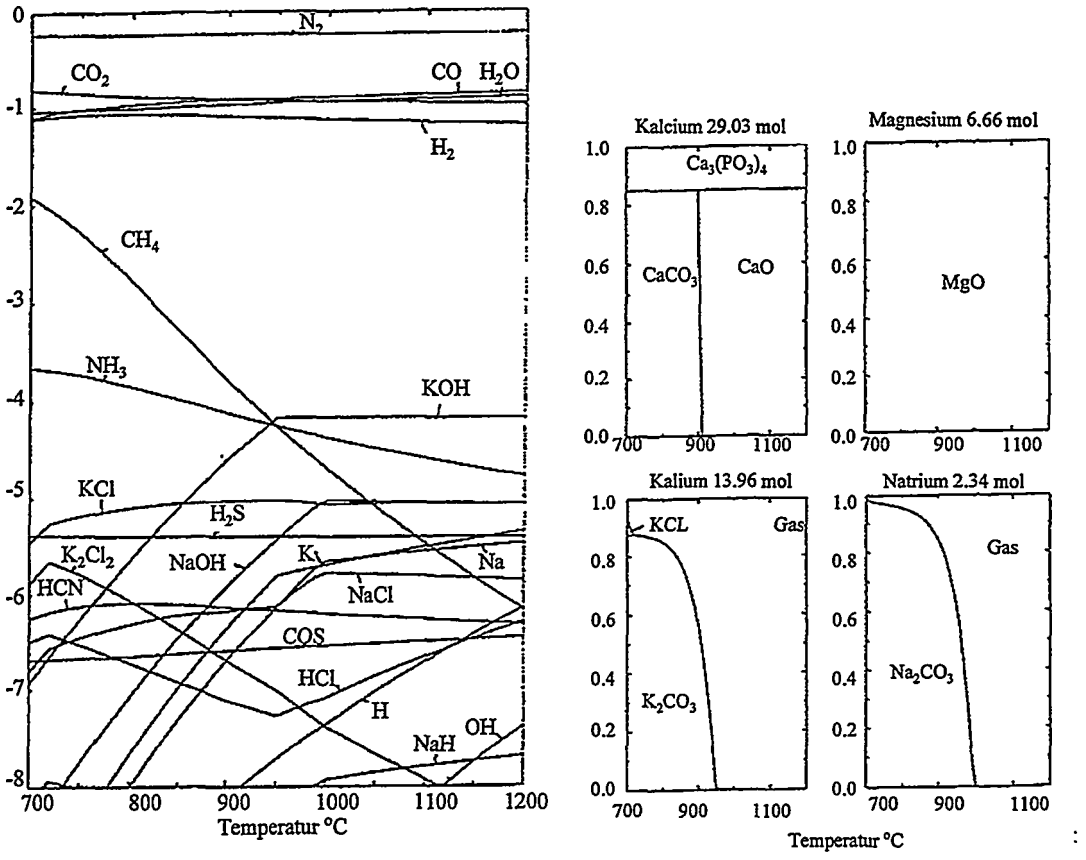
Figur 2.2: **Jämviktsdiagram för ångtryck och fördelning mellan gas- och kondenserad fas för alkaliföreningar vid förbränning av träpulver. Tryck 1 bar, lambda = 0,6 (reducerande förhållanden).**

Equilibrium diagram for vapour pressure and relationship between gas and condensated phase for alkali species during combustion of biofuels. Pressure 1 bar, lambda = 0,6 (reducing environment)



Figur 2.3: **Samma förutsättningar som i figur 2.2 men med lambda = 1,4 (oxiderande förhållanden). Tryck 1 bar.**

As in figure 2.2 but with lambda = 1.4 (oxidating environment)



Figur 2.4: **Samma förutsättningar som i figur 2.2 men vid totaltrycket 20 bar (lambda = 0,6).**

As in figure 2.2 but with a total pressure of 20 bar.

För luftunderskott (λ<1) gäller att:

den kondenserade fasen i hela det undersökta temperaturintervaller till största delen består av kalciumoxid, magnesiumoxid och kalciumfosfat. Vid temperaturer under ca 850°C bildas natriumkarbonat och under 800°C kaliumkarbonat. Vid 1 bars totaltryck återfinns all alkali i gasfas för temperaturer över 850°C och vid 20 bar för temperaturer över 960°C. I gasfasen återfinns kalium och natrium som hydroxider och klorider. Svavel återfinns vid luftunderskott som H_2S.

För luftöverskott (λ>1 gäller att:

den kondenserade fasen består huvudsakligen av kalciumoxid, magnesiumoxid och kalciumfosfat. Kalium- och natriumkarbonat blir stabil vid samma temperatur som vid luftunderskott. Dessutom blir kaliumsulfat stabil vid temperatur under 800°C. Vid 1 bars totaltryck gäller att all alkali förekommer i gasfas vid temperaturer över 850°C och vid 20 bar för temperaturer över 980°C. I gasfasen finns natrium och kalium i form av klorider och hydroxider. Vid låga temperaturer återfinns svavel som kaliumsulfat medan

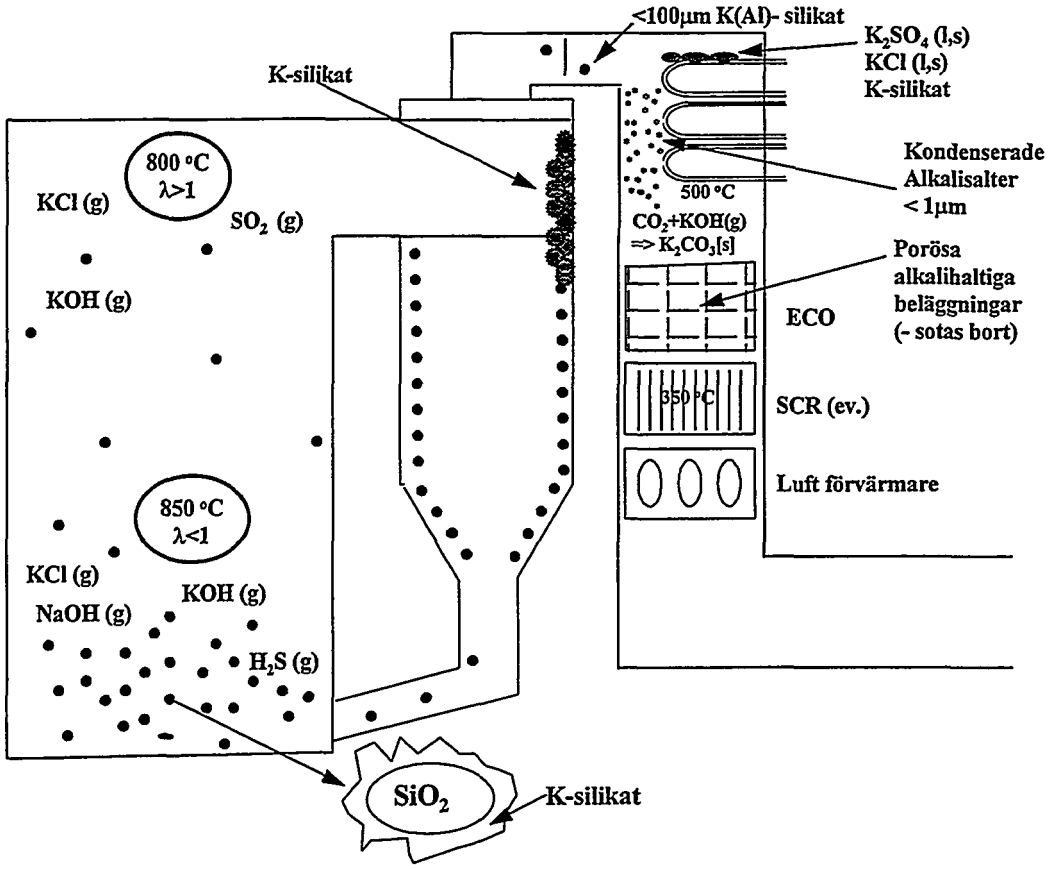
den vid temperatur över ca 800°C övergår i gasform. Klor återfinns som alkaliklorider i gasfasen. Koncentrationerna av saltsyra och svaveldioxid (gasform) är mycket låga.

Ovan redovisade jämviktsdata innehåller dock (minst) två viktiga osäkerhetsfaktorer:

- Kinetiska begränsningar har inte beaktats (pga att få sådana tillförlitliga data finns tillgängliga). Kinetiken för t ex sulfat- och karbonatbildning misstänks vara långsam **[ref 7]**, vilket dock ännu inte fastställts experimentellt. Ett konkret exempel på att kinetiska begränsningar förekommer i verkligheten är att det vid biobränsleeldning ofta uppmäts några (ca 3-10) ppm SO_2 i rökgasen, vilket är ganska nära den teoretiska halt som kan beräknas utifrån bränsledata om all svavel antas bilda SO_2. Detta trots att jämviktshalten ligger nära noll ppm.

- Kvarts (t ex i CFB-sand) har betraktats som inert i jämviktsberäkningarna. Det är dock känt att alkali reagerar med kvarts **[ref 44, 8, 10 m fl]** och Åbo Akademi arbetar för närvarande på att inkludera reaktioner med kisel i sina modeller.

Figur 2.5 visar schematisk, baserat på ovan refererade undersökningar, i vilka former alkali kan tänkas förekomma i en biobränsleeldad CFB-panna. I figuren framgår även vilka alkaliföreningar som brukar förekomma i beläggningar på olika komponenter i konvektionsdelen. Återigen bör påminnas om att de ovannämnda osäkerhetsfaktorerna, tillsammans med variationen hos bränsle och förbränningsbetingelser, gör att de förekomstformer som *figur 2.5* avser att illustrera får ses som antaganden under typiska förhållanden.



Figur 2.5: **Schematisk bild över en biobränsleeldad CFB-panna och sannolika förekomstformer för alkali.**

Schematic drawing showing a biofueled CFB-plant and probable species of alkali.

2.3 I flygaska

Flygaska bedöms **[ref 5]** bestå av en glaskärna av Al_2O_3, SiO_2 etc med ett skal av kristallina faser av exempelvis K,Na(Al)-silikat, samt alkalisulfater, -klorider samt -karbonater. Kaliuminnehållet i flygaska från träbränsleeldning är omkring 5 vikt% för ett bränsle som totalt innehåller ett par % aska **[ref 14]**, medan natriumhalten ofta stannar under 1 %. Halten av alkalimetallerna beror främst av i vilken grad flygaskan är utspädd av andra askmineral, såsom kisel- och aluminiumföreningar.

3 *ALKALIRELATERADE DRIFTPROBLEM*

Den litteratur som rör askrelaterade problem i koleldade förbränningsanläggningar är, för att citera en referens, "massiv" jämfört med den som hittills finns att tillgå på biobränsleområdet. För en detaljerad översikt av området hänvisas till ÅF/ETC:s rapport, referens **[ref 13]**. Här avses endast att sammanfatta de viktigaste driftproblemen.

I USA har ett index utarbetats som anger biobränslens användbarhet i konventionella anläggningar beträffande slaggning, fouling och bäddsintring **[ref 10]**. Indexet relaterar halten alkali i askan till energiinnehållet. 0-0,17 kg alkali/GJ är användbara, 0,17-0,33 kg/GJ tveksamma och bränslen med högre alkaliinnehåll än 0,34kg/GJ är direkt oanvändbara. Utgående från detta index kan sedan olika bränsletyper sameldas och beläggnings och korrosionsproblem minskas. Det bör dock poängteras att det inte enbart är bränslets alkaliinnehåll som talar om huruvida det kommer att ge driftsstörningar utan det beror i mycket hög grad även av förbränningsförhållanden och typ av anläggning. I *tabell 3.1* nedan finns en sammanställning av biobränslen ordnade efter ökande index.

Tabell 3.1: Sammanställning av "alkali-index" för några biobränslen [ref 10].

Bränsle	Askhalt [%]	$Na_2O + K_2O$ [kg/GJ]
Tallflis (stamved)	0,7	0,02
GROT ("Forest residue")	4,0	0,2
Poppel	2,7	0,16
Pil	2,3	0,23
Byggavfall	5,5	0,21
Halm – låg alkali	4,3	0,53
Halm – hög alkali	9,5	1,66

Som ett grovt exempel på indexets relevans kan nämnas att det vid en anläggning i Danmark uppmärksammades att om enbart halmeldning användes så erhölls stora driftproblem, vilka i stort sett eliminerades om halmen sameldades med kol **[ref 11]**.

3.1 Beläggningar på värmeöverförande ytor

Bildning av beläggningar ("Fouling") på värmeöverförande ytor, företrädesvis på överhettartuber, har studerats i detalj av bl a Åbo Akademi **[ref 7–11]**. Två mekanismer anses vara viktiga för att en signifikant beläggning skall uppstå **[ref 7]**:

- att en klibbig initialbeläggning av alkalisalt, företrädesvis K_2SO_4 och KCl, bildas via kondensation av salterna på tubytan. Givetvis sker detta endast inom vissa intervall för temperaturen på tubens yta.
- att större partiklar ansamlas i initialbeläggningen genom impaktering mot den del av tuben som möter rökgasströmmen. Ofta finner man även en uppbyggnad av beläggning på läsidan av tuben.

För att beläggningen skall hållas kvar på tuben krävs att den innehåller minst 10-20 % smält fas **[ref 15]**. Då beläggningens tjocklek ökar så ökar även temperaturen på ytan av beläggningen (genom att beläggningen isolerar konvektionstuben) vilket kan innebära en accelererande tillväxt av beläggningen. Detta förlopp avstannar dock om temperaturen blir så pass hög att mer än ungefär 70 % av beläggningen innehåller smält fas.

Beläggningar på överhettare förekommer i praktiken vid biobränsleeldning i olika utsträckning beroende på bränsle **[ref 13]**. I många fall kan beläggningarna sotas bort, men de orsakar alltid en viss reduktion av framför allt elverkningsgraden. Om anläggningsutformningen är olycklig kan större askfragment som slits loss vid sotningen av överhettarna följa med rökgasströmmen och orsaka igensättningsproblem i anläggningsdelar nedströms överhettarna.

3.2 Agglomering av bäddmaterial vid fluidiserande bädd förbränning

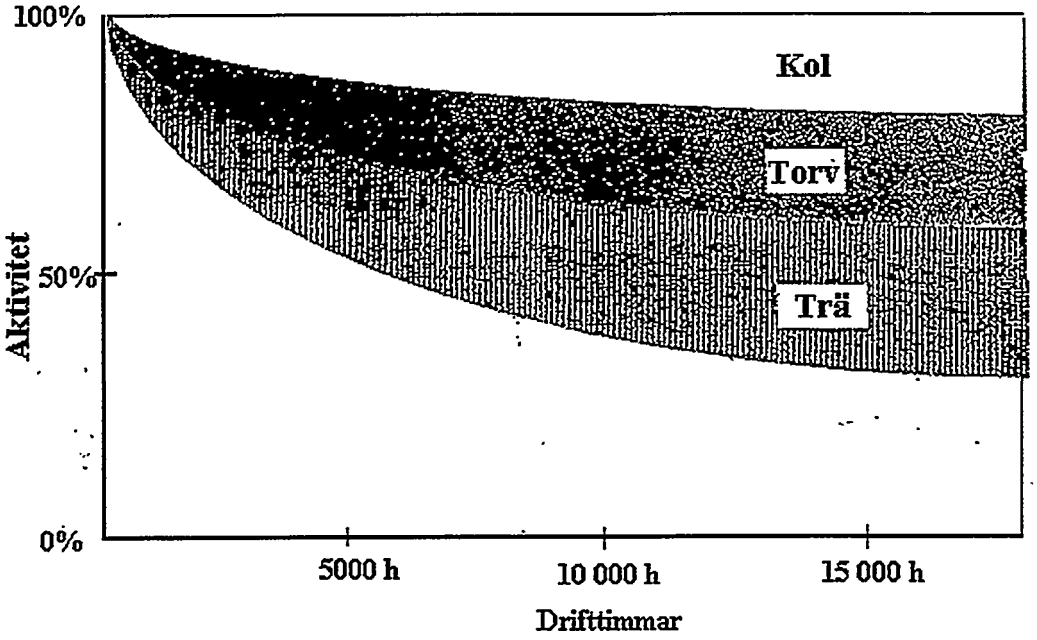
Sanden i en fluidiserande bädd består oftast av kvarts, SiO_2. Vid förbränningen förångas bränslets lösliga alkalipartiklar relativt enkelt. De kan reagera med kiselföreningar i sanden vilket leder till att sandpartiklarnas yta får en lägre smältpunkt. De kan även kondensera direkt på sandpartikeln utan att först reagera med kiselföreningar. En mängd olika föreningar och blandningar kan därvid bildas. Dessa föreningar har vitt skilda smälttemperaturer, exempelvis har kvarts-SiO_2 en smälttemperatur på omkring 1600°C medan sodaglas, en förening mellan kiseloxid och natrium har en smältpunkt på endast 550°C. Följaktligen kommer en del av partiklarna att få smälta ytfaser vilket leder till att de lättare klistare ihop. Detta leder till nedsatt fluidisering med sämre förbränning och högre emissioner som följd. I svåra fall sintrar bädden varvid anläggningen måste stoppas för rengöring.

Cyklonen är även den utsatt för slaggning. Här kan smälta faser alternativt klumpar av bäddmaterial rasa ned i cyklonbenet och stelna där, vilket innebär att kanalen sätts igen med ett driftsstopp som följd **[ref 8]**.

3.3 Förgiftning av katalysatorn vid SCR-drift

Vid SCR-drift har en ökad grad av förgiftning av katalysatorn uppmärksammats vid eldning av biobränslen framför kol. Deaktivering av katalysatorn kan ha kemisk, termisk och mekanisk orsak. Förgiftning är en kemisk orsak som beror på

absorption av något för katalysatorn giftigt ämne. Chen och Yang **[ref 3]** har identifierat alkalimetalloxider som de starkaste gifterna, medan SO_2 och halogener har gynnsam effekt på katalysatorförmågan. De anger även en trolig mekanism för förgiftningen. Katalysatorn är också mycket känslig för fukt eftersom kondenserat vatten kan utgöra lösningsmedel för de giftiga komponenterna. Kemisk förgiftning har visat ett starkt beroende av rökgasegenskaperna. Förgiftning av katalysatorn har, för koleldade anläggningar, mest berott på svaveloxid och arsenik. Tekniska framsteg på katalysatorsidan har dock medfört att dessa problem minskat. *Figur 3.1* visar resultat från en undersökning av deaktivering hos en katalysator med avseende på olika bränslen **[ref 2]**.



Figur 3.1: **Utveckling av aktiviteten hos en SCR-katalysator som funktion av driftstimmar och bränsle [ref 13].**

Activity of a SCR-catalyst as function of operation hours and fuel [2].

4 *BEHOVET AV ALKALIMÄTTEKNIK (VARFÖR, VAR OCH HUR ?)*

4.1 Motiv till kontinuerlig alkalimätteknik

4.1.1 I förbränningsanläggningar

Som framgår av *kapitel 3* är alkalirelaterade driftproblem i förbrännings-/förgasningsanläggningar vanligt förekommande och uppträder på en rad olika sätt. Bränslets sammansättning är den dominerande faktorn för förekomsten av olika alkaliföreningar i pannan och därtill hörande driftproblem. Då bränslefamiljen "biobränslen" karaktäriseras av relativt varierande sammansättning och sam-

bandet mellan alkaliproblem och driftbetingelser inte är elementärt innebär detta sammantaget att det kan vara svårt eller ta lång tid för enskilda anläggningsägare att finna ett problemfritt driftsätt för anläggningen. Vid bedömning av en eventuell driftmässig förändring av anläggningen (samförbränning, temperaturändring etc) är det viktigt att kunna väga in hur förändringen påverkar tillgängligheten.

Behovet av lättillgänglig och praktiskt inriktad kunskap kring orsak och verkan för alkalirelaterade driftproblem är med andra ord stort. Detta har lett till att det redan idag bedrivs en omfattande forskningsverksamhet kring alkaliproblematiken i samband med förnyelsebara bränslen. Hittills publicerade projekt har dock begränsats till undersökning av ett eller ett fåtal bränslen i en och samma typ av anläggning, vilket innebär att åtskilliga (och väl koordinerade) forskningsinsatser återstår innan vi har en heltäckande bild av problemen och dess lösningar. Inte minst viktigt är att resultaten omsätts i enkla råd eller praktiskt tillämpar processlösningar tillgängliga för personal som sysslar med driftplanering. Ett konkret förslag är att utveckla någon form av expertsystem som, utifrån bränsle- och driftdata, kan prediktera t ex beläggningsbildning. Ett annat viktigt område är att ta fram metoder och erfarenhet kring olika typer av tillsatser och bäddmaterial inom FB (Fluidiserad Bädd)-tekniken för att förhindra att bädden sintrar.

Forskning inom det aktuella området kan bedrivas enligt något av följande arbetssätt:

1. Man kan låta driftproblemen uppstå (t ex beläggningar bildas och katalysatorer deaktiveras), inspektera anläggningen vid driftstopp och försöka finna samband med det aktuella bränslet, driftsätt hos panna etc. Med detta arbetssätt kommer det att ta mycket lång tid innan generell kunskap genererats. Det blir ett mycket svårt detektivarbete att finna entydiga samband mellan orsak och verkan då en rad olika förändringar hinner ske i processen (bränslevariation m m) under den tidsperiod då ett eventuellt driftproblemet uppstår. Det är i många fall omöjligt att i efterhand bestämma exakt *när* problemet uppstod.

2. En bättre variant är att montera in någon form av mobil provsond eller katalysatorprovmaterial som kan tas ut och analyseras efter en viss tids rökgasexponering. Detta är ett vanligt angreppssätt inom t ex forskning kring rökgassidig beläggningsbildning där luftkylda beläggningssonder används **[ref 7]**. Detta används även för att mäta deaktiveringshastigheten hos SCR-katalysatorer. För beläggningsstudier brukar exponeringstider på mellan 1 timme och 2 dygn krävas för att någon analyserbar beläggning skall uppstå medan motsvarande tid för katalysatorprov ligger på minst 50–100 dygn. Vid ett försök som begränsas till något dygn kan det vara praktiskt genomförbart att upprätthålla någorlunda jämna och definierade driftbetingelser. Dock blir det tidsödande och kostsamt att genomföra en hel försöksserie

med definierade driftfall och bränslen. För studium av bäddsintring görs alkalianalys på bäddprov och i det fallet är det snarare tiden för omsättning av bäddmaterialet som är den tidsmässiga begränsningen.

3. Det sannolikt bästa angreppssättet är att använda en kontinuerlig mätmetod vars mätutslag är proportionellt mot det driftproblem som alkalimetallerna ger upphov till. Detta möjliggör studier av hur de problemrelaterade föreningarna varierar i tiden, under vilka driftbetingelser som problematisk asksammansättning uppstår samt planerade försök där driftbetingelser och bränslemix kan varieras på ett kontrollerat sätt. Försök med tillsats av olika typer av alkaliadsorbenter till FB-bäddmaterial kan genomföras och omsättningen av sand eller tillsats kan optimeras. Åtskillig mängd intressant information torde kunna genereras inom en mätkampanj som sträcker sig över en vecka. Dessutom blev det enkelt att jämföra olika typer av anläggningar sinsemellan genom att mätsystemet förutsätts vara mobilt. Mätmetoden behöver nödvändigtvis inte vara *kvantitativ*. För att utröna sambandet mellan ett visst driftproblem och de alkaliföreningar som förekommer i rökgasen behövs givetvis, i ett inledningsskede, "samkörning" med metoderna beskrivna under angreppssätt 2.

För förbränningsanläggningar är alkalimätbehovet helt inriktat mot forskningsverksamhet, vilket innebär mätkampanjer omfattande en begränsad tidsperiod. Detta gör det praktiskt möjligt att även utnyttja mätteknik som t ex förbrukar gaser eller kräver regelbunden tillsyn om detta är motiverat av andra skäl.

4.1.2 I förgasningsanläggningar

Inom förgasningstekniken är behovsbilden något annorlunda. Givna villkor finns redan för den totala alkalihalten i bränngasen in till gasturbinen (24 ppb) **[ref 42]**. Olika typer av hetgasfilter utvecklas för att rena förgasningsprodukten från bl a alkali. För att undvika alkaliinducerad korrosion och erosion på turbinbladen är det motiverat att kontinuerligt övervaka hetgasfiltrets funktion. Den partikelstorlek som framförallt är intressant för dylika mätningar är partiklar med en diameter <1 μm, eftersom större partiklar kan avskiljas med hetgasfilter och cykloner.

Än så länge används förgasningstekniken mestadels inom forskningsverksamhet, men får den ett kommersiellt genombrott är det möjligt att det kommer att behövas alkalianalysatorer som kan fungera "året om" (dvs utan någon omfattande tillsyn) vid dessa anläggningar.

4.2 Relevanta förekomstformer för alkali vid olika tillämpningar

Begreppet *totalalkali* som används fortsättningsvis syftar den totala alkalihalten i rökgasen, förekommande i samtliga aktuella föreningar och partikelfraktioner.

4.2.1 Förbränning – beläggningar på värmeöverförande ytor

De alkaliföreningar som är intressanta att mäta i detta fall är de som har benägenhet att fastna på t ex en överhettartub vid den aktuella ångtemperaturen. Enkla överslagsberäkningar visar att endast en bråkdel av det totala alkaliinnehållet i rökgasströmmen (gas + aska) kan fastna på tuberna (ty ca 400 ton kalium per år passerar genom rökgasstråket på en 125 MWn träbränsleeldad panna). Kapitel 3.1 redovisar grovt de mekanismer som tros vara verksamma vid bildning av en beläggning. Ett viktigt steg är bildningen av en initialbeläggning genom kondensation av gasformiga alkalisalter **[ref 7]**. Impaktering av smälta alkalisilikater på tubfronten är en annan tänkbar mekanism **[ref 8]**. Det är således inte enkelt att specificera en viss förening eller aggregationsform av alkalisaltet som är relevant att mäta i detta fall. Dock förefaller *totalalkali* innehållet i rökgasen vara relativt ointressant.

4.2.2 Förbränning – deaktivering av SCR-katalysator

Analyser av deaktiverade katalysatormaterial (exponerade i "high-dust" position) samt överslagsberäkningar visar att mindre än 0,1 % av det totala kaliuminnehållet i rökgas inkl flygaska kan ackumuleras på katalysatorytan. Det är dock inte utrett i vilken form alkali har benägenhet att ackumuleras på ytan. Det kan likaväl handla om en viss driftsituation då stor ackumulering sker. Således är det även i denna applikation relativt ointressant att veta halten *totalalkali* i rökgasen, men svårt att specificera en viss form som extra intressant. Troligen är de föreningar som bildar beläggningar även harmfulla för katalysatorn.

Kapitel 6 beskriver en mätteknik som är avsedd att motsvara mätbehovet för ovan redovisade applikationer.

4.2.3 Förbränning – agglomering av bäddmaterial vid FB

I detta fall behövs metoder för representativ bäddprovtagning i kombination med någon analysmetod för att karakterisera bäddmaterialets agglomeringstendenser vid eldstadsbetingelser. Ett angreppssätt är att analysera alkalianrikningen på sandkornens yta och korrelera denna mot de erfarenhetsvärden vid vilka problem brukar uppstå. Här är det dock viktigt att observera att lokala betingelser (temperatur, syreöverskott) i eldstaden och i cyklonerna har en minst lika stor betydelse i sammanhanget som alkalihalten.

4.2.4 Förgasning – hetgasfilter – gasturbin

I denna applikation är det den *totalalkali* halten i bränngasen som är intressant. Det är också mot förgasningstillämpningen som de i *kapitel 5* redovisade befintliga mätmetoderna har utvecklats.

5 *BEFINTLIGA METODER FÖR KONTINUERLIG ALKALIMÄTNING*

Detektion av alkalimetaller är inget nytt eller svårt när ett icke-kontaminerat prov bara behöver atomiseras och detekteras. Olika spektroskopiska metoder har använts under lång tid och en så enkel metod som flamemission (FES) ger detektionsgränser under ppb nivåer för de lättatomiserade alkalimetallerna **[ref 47]**. Den största begränsning av detektionsgränsen ligger i kontaminationsrisken från omgivningen. Det är svårt att mäta ppb nivåer i prover när omgivningen innehåller ppm-nivåer. Metoder för detektion av alkalimetaller och olika alkaliföreningar i rökgaser är under utveckling på flera håll men inget färdigt instrument finns ännu kommersiellt tillgängligt för fältbruk.

Alla mätmetoder för analys av alkali i rökgaser, som inte sker in-situ, kräver någon form av provtagning med risk för kondensering eller kontaminering. Detta är ett välkänt problem som man försöker minimera genom uppvärmning och användande av högrena material **[ref 29, 32, 31]**.

Detektionssteget för de flesta spektroskopiska metoder för alkalianalys i rökgaser bygger på någon väletablerad fysikalisk princip. Det kan vara jonisation, ljusemission eller absorption. Det som skiljer metoderna åt är endast provtagning med filtrering eller förbehandling, samt atomexcitationsmetod. Vissa av metoderna kan göra skillnad på olika alkaliatomer och andra kan specificera alkaliföreningar.

5.1 Kort sammanfattning av studerade alkalimätmetoder

De studerade alkalimätmetoderna är beskrivna mer ingående i *kapitel 5.2 5.6*. I *tabell 5.1* nedan ges en kort sammanfattning över de viktigaste egenskaperna hos respektive metod. Angivna värden på mätområde och detektionsgräns är dock inte helt jämförbara mellan de olika metoderna då mätningarna utförts under skiftande betingelser vad beträffar, tryck, temperatur och gasmatrix.

Som jämförelse när det gäller mätområdet kan totalhalten alkali (kalium + natrium i gasform och aska) uppskattas till storleksordningen 100 ppmv varav ca 0,1–1 % av detta kan förekomma i gasfas. Detta enligt givna förutsättningar och överslagsberäkning redovisad i *kapitel 6.2.1* för biobränsleeldad förbränningsanläggning i rökgas före stoftavskiljning. I tillämpningen förgasning/gasturbin får halterna totalalkali inte överskrida 0,024 ppmv efter hetgasfilter **[ref 42]**.

Tabell 5.1: Sammanfattning av undersökta mätmetoder.

	Utrustning				
Metod	Jonisation/[I] Chalmers	Plasma/[II] Finland	FOAM/[III] Morgantown	Laser/[IV] Heidelberg	MBMS/[V] NREL
Provextraktion	in-situ	extraktiv	extraktiv	in-situ	extraktiv
Vad mäts?					
Alkalimetall	Σ Na + K	Na,K	Na,K	Na,K	Alkaliföreningar
Förekomstform	totalalkali*	totalalkali*	totalalkali*	totalalkali*	totalalkali*
Atomisering	Pt-tråd	DC-Plasma	flamma	UV-ljus	"jonisering"
Detektion	jonisering/ ström	fotoner/ spektrometer	fotoner/ optiskt filter	fotoner/ optiskt filter	mass/laddningskvot
Mätområde	0,01 ppb – 1 ppm	5 ppb – ?	0,4 ppb – 5 ppm	0,1 ppb – 100 ppm	1 ppm – ?
Svarstid	ms	~s	~s	~s	~s
Felkällor	Varierande partikelfraktion	Extraktion Komplex teori	Extraktion Filterkompenseringar	Få	Extraktion
Fördel	Enkel/känslig in-situ	Ett försök till kalibreringsfri metod fälttestad	Robust enkel känslig	in-situ Testad i fullskaleförsök.	Specificerar alkaliföreningar
Nackdel	Ej alkalispecifik Känslig för partikelstorlek	Kort plasma livslängd		Dyr	Dyr Okänslig

I Ytjonisationsutrustning utvecklad på Chalmers tekniska högskola, beskriven i kapitel 5.2.

II Absorptions- och emissionsutrustning utvecklad på Tampere University of Technology, beskriven i kapitel 5.3.

III Flamemissionsutrustning utvecklad hos Morgantown Energy Centre, beskriven i kapitel 5.4.

IV Fotodissociationsutrustning använd och utvecklad av Universitetet i Heidelberg, beskriven i kapitel 5.5.

V Molekylstrålemasspektrometer utvecklad och använd av National Renewable Energy Laboratory, beskriven i kapitel 5.6

* *totalalkali* syftar på alkali förekommande i samtliga, i rökgaserna, aktuella föreningar och partikelfraktioner.

5.2 Chalmers tekniska högskola – ytjonisation

En in-situ-alkalimätteknik är utvecklad på Fysikalisk kemi, Chalmers tekniska högskola **[ref 39, 40]**. Den bygger på principen att när atomer exciteras (i det här fallet termiskt) så kommer en viss fraktion att joniseras. Dessa joner accelereras i ett elektriskt fält varvid en ström flyter mellan anod och katod. Strömmen är proportionell mot antalet joniserade atomer vilket också svarar mot antalet alkaliato-

mer i rökgasen. Mätutrustningen använder sig av en uppvärmd platinatråd som adsorbentyta för alkalimetallerna.

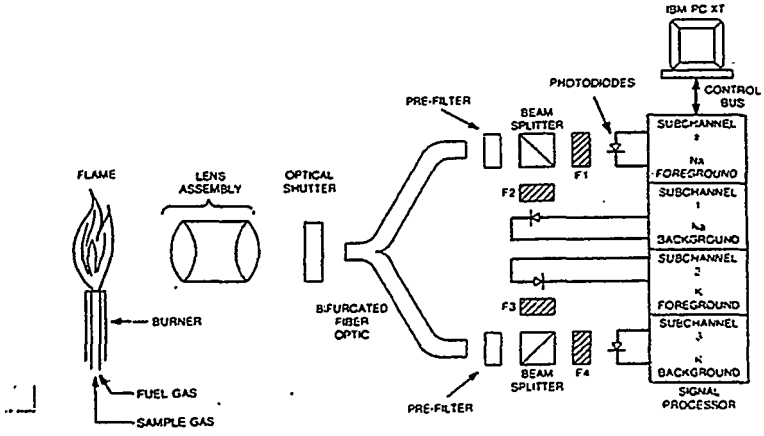
Metoden har visat sig, i laboratorieförsök, att ha imponerande prestanda för in-situ detektion av alkalimetaller i rökgaser. Den har bl a ett linjärt detektionsområde mellan 0,01 ppbw och 1 ppmw. Svarstiden är också mycket kort. I laboratorieförsök har metoden visat sig fri från potentiella interferenser. Dock varierar jonisationseffektiviteten med partikelstorlek vilket starkt stör mätresultatet. Metoden mäter endast summan av alkalimetallerna och specificerar ej olika alkaliföreningar eller aggretionsformer för dessa föreningar. Den största fördelen är dock metodens enkelhet, vilket borde hålla priset nere.

5.3 Tampere University of Technology – Plasmainducerad emission och absorptionsmätning

Ett system för kombinerad absorption och emissionsmätning av alkalimetaller har utvecklats av Plasma Technology Laboratory, Department of Physics, Tampere University of Technology **[ref 16]**. Systemet har ett DC-plasma som atomiserare. Det mäter både absorptionen i den atomiserade gasen mha av en kontinuerlig lampa och emissionen från alkaliatomerna i plasmat. Antalet atomer (koncentrationen) kan beräknas då absorptionstvärsnittet är *känt* för de enskilda atomerna under givna förutsättningar. Mätutrustningen extraherar provgas inklusive aska genom en upphettad provtagnings sond varvid samtliga alkaliföreningar och aggregationsformer inkluderas i analysen (specificering ej möjlig). Halten Na och K mäts var för sig med en och samma detektor (monokromator). Detektionsgränsen är ned mot 5 ppb och har uppnåtts i laboratorieförsök genom att låta NaCl förångas i ett stålrör från en kantaltråd innan introduktion i provtagningssonden. En praktisk begränsning är att plasmaelektroderna förbrukas och måste bytas med någon timmes intervall (vid kontinuerliga mätningar) samt den mer komplicerade kringutrustningen jämfört med ett flamemissionssystem.

5.4 Morgantown Energy Technology Centre – Flamemissionsmätning

Ett system för realtidsmätningar av alkalimetaller i rökgaser har utvecklats av Morgantown Energy Technology Centre **[ref 27]**. Instrumentet benämns FOAM (Fibre Optical Alkali Monitor) och är en utveckling av ett annat flamemissionsinstrument från Ames Laboratory. Rökgasprovet tas kontinuerligt via en uppvärm keramisk sond (utan filtrering) och förs genom ett uppvärmt rörsystem till en flamma. Efter atomisering av alkaliföreningarna i flamman detekteras ljusemissionen från de intressanta alkalimetallerna (Na, K) genom en optisk fiber till ett optiskt filtersystem (se *figur 5.1* nedan) där de olika alkaliatomerna separeras spektralt. Systemet är konstruerat för mätning i rökgaskanaler med övertryck och det mäter *totalalkali* halten (se definition i *tabell 5.1*) i rökgaserna. Instrumentet är mycket känsligt med en detektionsgräns runt 0,4 ppb och ett linjärt område upp till några ppm.



Figur 5.1: **Princip skiss över FOAMs detektionsdel.**

Principle figure showing the unique detection system of FOAM.

Den lite ovanligare detektionsdelen med fiber/filtersystemet är elegant, robust och relativt billig. Den kräver dock ganska omfattande kalibrering och ströljuskompensering då de spektrala fönstren för filtren är olika stora.

5.5 Fotodisassociation genom högenergetiskt UV-ljus

Det har under en längre tid pågått utveckling **[ref 37-38]** av ett lasersystem för in-situ-mätning av *totalalkali* i rökgaser baser på fotodisassociation av alkaliföreningar.

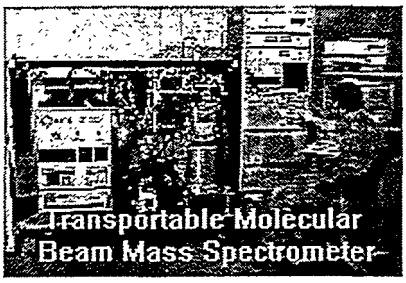
Systemet används och utvecklas idag av bl a Universitetet i Heidelberg. Metoden bygger på att högenergetiskt UV-ljus fotodisassocierar alkaliföreningarna och fluorescensljuset från de olika alkalimetallerna kan sedan detekteras enligt:

$$NaCl + h\upsilon_{(193\ nm.)} \rightarrow Na^{*} + Cl \rightarrow Na + Cl + h\upsilon_{(589,589.6\ nm.)}$$

Detta ger en alkaliselektiv mätmetod som kan användas in-situ i svåra miljöer. Dock sprids UV-ljuset kraftigt om det finns mycket partiklar i rökgaserna. Utveckling av metoden **[ref 45]** har möjliggjort att alkalimetallers kemiska bindningspartner kan identifieras genom att mäta disassociationsenergin. Chadwick har visat att genom samtidig detektion vid två våglängder kan man se skillnad på Na från NaOH och Na från NaCl. Systemet har provats i fullskaliga förbränningsanläggningar och prestandan är imponerande med detektionsgrader i låga ppb-nivåer. Systemet har sin största fördel i in-situ mätning och möjlighet att specificera molekyler. Största nackdelen är behovet av en UV-laser med hög, pulsad energi vilket gör att prislappen hamnar runt miljonen för enbart lasern.

5.6 *NREL – molekylstrålemasspektrometer*

National Renewable Energy Laboratory (NREL) har utvecklat ett instrument för molekylanalys **[ref 46]** som bygger på en masspektrometer (MBMS). Rökgaserna förs via ett provtagningssystem, som skapar en molekylstråle, till ett joniseringssteg. Slutligen separeras de olika molekylerna i mass/laddningskvot i en masspektrometer och ett spektrum över ingående komponenter erhålls. Utrustningen används både för fältförsök och för grundläggande studier av förbränningsprocesser i laboratoriemiljö. Bl a så har grundläggande studier av biobränsle utförts där alkaliföreningar i olika förbränningsteg har undersökts. Hittills har publikationer bara skrivits avseende laboratorieförsök under välkontrollerade förhållanden **[ref 46]**. Dessa försök är intressanta i sig men säger inte så mycket om problem med interferenser i verklig rökgasmiljö. Detektionsgraden varierar beroende på molekyler, men är generellt i ppm-nivå.



Figur 5.2: **En transportabel variant av MBMS.**

The transportable masspectrometer

5.7 *Metodjämförelse*

Det finns en planerad försöksstudie i JOULE/THERMIE-programmet där fotodisassociationsutrustningen (Heidelberg) jämförs med jonisationsapparaten från Chalmers och plasmautrustningen från Finland (Tampere). Försöken skulle inledas under våren 96 men proven är skjutna på framtiden.

6 *BESKRIVNING AV NY ÄNDAMÅLSENLIG ALKALIMÄTMETOD*

Som konstaterades i *avsnitt 4* är det specifika former av alkali som är intressanta vid studium av alkalirelaterade driftproblem i förbränningsanläggningar. Dessa föreningar utgör endast en liten del av det totala alkaliinnehållet i rökgas. De befintliga mätsystem som beskrivs i *avsnitt 5* är företrädesvis utvecklade för att analysera *totalalkali* halten, där tillämpningsområdet är bränngas till gasturbiner, och motsvarar således inte specifikationen för mätning i förbränningsanläggningar enligt *kapitel 4.2*. Stoftfiltrering av den extraherade rökgasen innan alkalianalys ger knappast heller någon i sammanhanget relevant information, då det är nästan omöjligt att undvika interaktion mellan gasfasiga och smälta/fasta alkaliföreningar

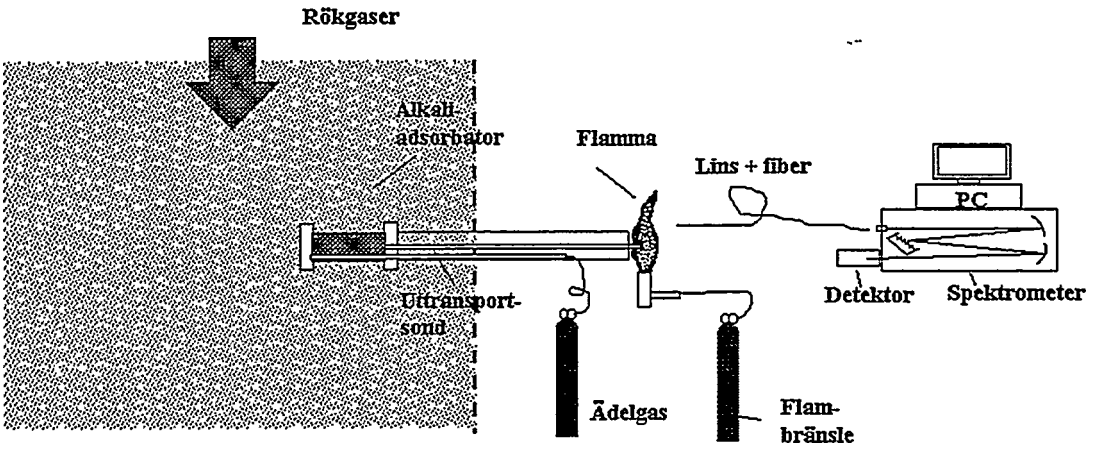
i filtersteget. Dessutom finns ingen given koppling mellan gasfasig alkali i en viss del av konvektionspartiet och benägenheten för densamma att fastna i nedströms belägna anläggningsdelar. Således krävs en ny mätteknik för den aktuella applikationen. Detta avsnitt beskriver ett koncept som har potential att motsvara specifikationen för analys av alkaliproblem i förbränningsanläggningar. Instrumentet är avsett och konstruerat för att användas i kampanjmätningar inom forskningsprojekt.

6.1 SOAM – Översikt och funktionsprincip

Det föreslagna mätsystemet, som fortsättningsvis går under arbetsnamnet SOAM (Selective Optical Alkali Monitor), består i princip av tre enheter:

- Alkaliadsorbator, där intressanta alkaliföreningar separeras ut från övriga rökgaskomponenter.
- Uttransportsond, transporterar alkalimetaller från adsorbatorn till detektorn.
- Detektor, med någon form av atomiserare och dispersionsinstrument

Adsorbatorn är utformad så att den simulerar en viss processkomponent, t ex överhettartub eller katalysatoryta, med avseende på att samla på sig alkaliföreningar. Den är utnyttjbar för anpassning till den aktuella mättillämpningen.



Figur 6.1: **Principskiss över huvudkomponenterna i det nya föreslagna alkalimätsystemet.**

Principle figure over the main components in the new alkali monitor.

Alkalianalysen är tänkt att ske diskontinuerligt enligt följande sekvens:

1. Rökgas får strömma förbi adsorbatorn varvid de alkaliföreningar som ansamlas på dess yta även skulle ha fastnat på en katalysatoryta alt. en värmeöverförande yta.

2. När tillräcklig mängd alkali samlats på adsorbatorytan avskärmas adsorbatorn och en ädelgasbaserad *bärgas* tillförs under kort tid (30 sekunder till några minuter) samtidigt som adsorbentblocket värms (på elektrisk väg). Härvid desorberas alkaliföreningarna. Desorptionen underlättas av ett intelligent val av bärgas som har sådan sammansättning att flyktigare alkaliföreningar bildas.

3. Bärgasen med alkaliföreningarna transporteras ut från adsorbentblocket till flamemissionsdetektorn där alkaliföreningarna sönderdelas och fria alkaliatomer detekteras selektivt.

Tiden för en komplett mätcykel (dvs uppdateringsintervallet för mätsignalen) beräknas bli ned mot någon minut.

För att skilja hårda beläggningar från sådana som enkelt kan sotas bort förses adsorbatorn backblåsningsmöjlighet som träder i funktion mellan insamlings- och desorptionsfas.

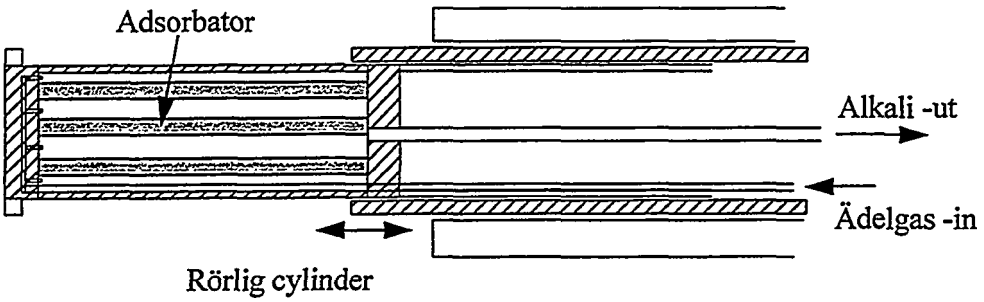
Mätmetoden behöver inte vara *kvantitativ* i den meningen att mängden adsorberad alkali i mätutrustningen skall vara representativ för den mängd som ackumuleras på motsvarande processkomponent. Däremot skall den typ och form av alkaliförening som har benägenhet att fastna på processkomponenten även fastna på mätutrustningens alkaliadsorbator, varvid en proportionalitet erhålls mellan mätutslag och påslagstendens.

Detektorn är beprövad teknik som används i bl a "FOAM"-konceptet, se *avsnitt 5.4*. Detta gäller även extraktionssonden som dock kräver lite eftertanke vad avser materialval och temperatur för att minimera kontaminering och kondensering av alkaliföreningar. Adsorptionssteget kräver dock en utvecklingsinsats för att bestämma utformning, materialval, val av bärgas samt desorptionsparametrar. Dessutom behöver systemets funktion verifieras för de olika alkaliföreningar som är aktuella.

6.2 Adsorbatorn

Uppsamling av alkali sker i samband med konventionella provtagningsmetoder ("batch-vis"), där man låter alkali adsorberas kemiskt/fysikaliskt på ytan av något material varefter materialet tvättas, vattenprovet analyseras och materialet byts ut eller återanvänds **[ref 29]**. I SOAM avses att använda en adsorbator med ytstruktur och strömningsgeometri som efterliknar den processkomponent (t ex katalysator eller konvektionstub) på vilken alkalipåslaget skall studeras/kvantifieras. I tillämpningen konvektionstub kommer det att arrangeras luftkylning av adsorbatorn så att ytan håller samman temperatur som den tub som skall undersökas.

Adsorbatordelen i SOAM kan i princip se ut som i *figur 6.2*. Den axiellt förflyttningsbara cylindern som markeras i figuren används för att täcka över adsorbatorn under desorptionssekvensen och manövreras men en pneumatisk cylinder placerad utanför rökgasstråket.



Figur 6.2: **Adsorbator (provtagningssteg) vid alkalimätning i rökgaskanal enligt SOAM-konceptet. Vy ur gasflödesriktningen.**

The adsorber part of the SOAM concept viewed in the gas flow direction

6.2.1 Överslagsräkning alkaliadsorbator

En överslagsberäkning av hur mycket alkali som kan förväntas stanna på adsorbatorn vid en viss exponeringstid har genomförts. Driftdata för räkneexemplet är representativa för en CFB-panna liknande Norrköping Energis anläggning i Händelöverket:

Nyttig effekt:	125 MW
Bränsle:	GROT
Mängd flygaska:	1000 kg/h
Total K+Na i flygaska:	6 % => 60 kg/h

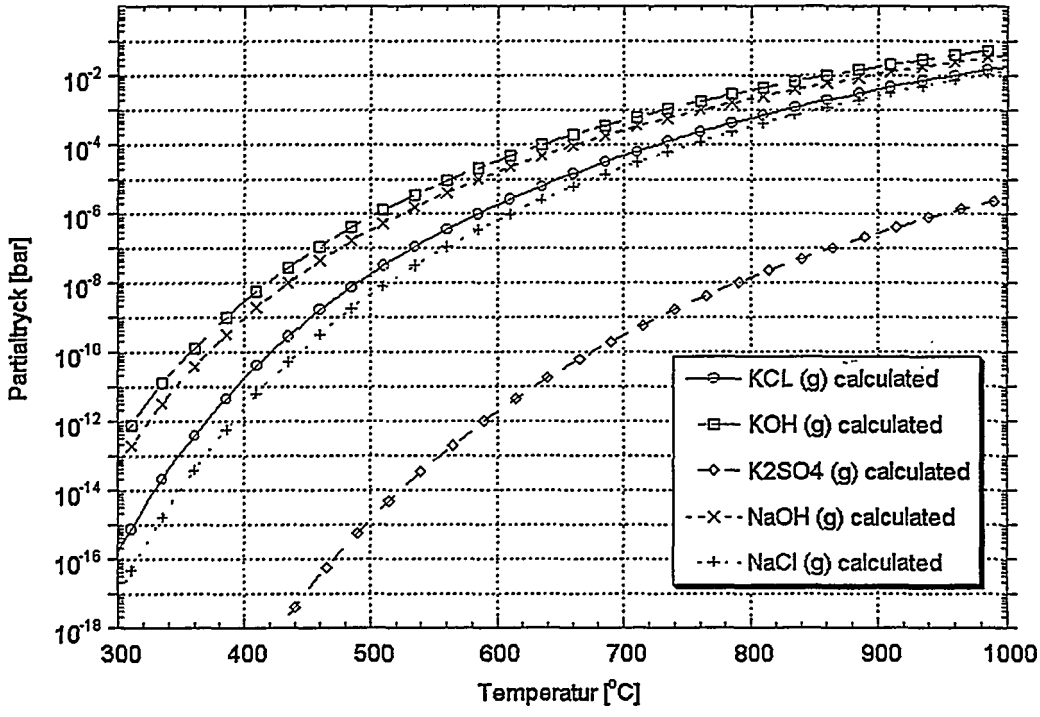
Anta att en SCR-katalysator ackumulerar 1 vikt% alkali under 5000 h drift, vilket motsvarar ca 250 kg alkali eller 50 g alkali/h. Detta innebär att knappt 0,1 % av det totala alkaliinnehållet i rökgasen har förmåga att adsorberas på katalysatorn. (Det bör dock påpekas att den mekanism varmed alkali deponeras på katalysatorn i dagsläget icke är allmänt känd, varför det är långt ifrån givet att deponeringen sker med konstant hastighet såsom räkneexemplet anger.) Vidare ansätts praktiskt rimlig area på adsorbatorn, 80x30 mm, som tillsammans med ovan exemplifierade driftdata och rimlig dimension på rökgaskanalen ger en alkalimängd av ca 800 µg/sek som passerar adsorbatorn.

Om 0,1 % av alkalit adsorberas och exponeringen sker under 1 minut ger detta en adsorberad mängd på 50 µg/min. Om detta jämförs med en generell detektionsgräns för flamemissions spektroskopi, 5 ng/min **[ref 47]** (räknat som massflöde kalium till flamman) inses lätt att instrumentet kommer att kunna detektera den adsorberade alkalimängden med bred marginal. Vid tillämpningen värmeöver-

förande ytor är förmodligen alkaliadsorptionen (i de fall den verkligen sker) kraftigare än vid katalysatortillämpningen, varför detektionsgraden bör vara mycket god även i det fallet. En kortare exponeringstid än 1 minut är därför möjlig, sett ur perspektivet detektionsgräns, om detta visar sig nödvändigt. Dock kan andra praktiska aspekter hindra en alltför kort exponeringstid.

6.2.2 Desorptionsförlopp – val av bärgas och temperatur

Under desorptionsförloppet spolas adsorbatorn med lämplig bärgas samtidigt som den värms till en sådan temperatur att ansamlade alkaliföreningar förångas. Ångtrycket för de vanligaste alkalisalterna redovisas i *figur 6.3* där ångtrycksdata hämtade från Handbook **[ref 4]** har interpolerats enligt Clausius Clapeyrons lag.



Figur 6.3: **Ångtrycket för några av de vanligaste alkaliföreningarna.**

Vapour pressure for some of the most common alkali species

Antag att den i räkneexemplet ovan uppskattade mängden adsorberat alkali (50 µg) består av endast ett kaliumsalt, t x KCl, och skall desorberas i ett bärgasflöde på 5 Nl/min och desorptionsförloppet får ta maximalt 10 sekunder. Detta kräver ett partialtryck för KCl(g) på ca 24 µbar. Som framgår av *figur 6.3* uppnås detta ångtryck vid temperatur strax under 700°C. KOH(g) är flyktigare (ungefär en tiopotens högre ångtryck) och kommer att förångas redan vid ca 580°C. Problemet är sulfaterna som har avsevärt lägre ångtryck. Men med ett lämpligt val av bärgas torde det vara möjligt att omvandla sulfaterna till en flyktigare form,

exempelvis hydroxid. Sulfaterna blir instabila i reducerande miljö varför en tänkbar lösning kan vara att introducera något kolväte, t ex butan, i bärgasen. En följd av detta kan bli att otrevlig och korrosiv svavelväte bildas, vilken dock omvandlas i flamman till SO_2.
Av detta resonemang är det uppenbart att föreningarnas olika flyktighet utgör en attraktiv möjlighet att specificera vilken förening som adsorberats genom att öka temperaturen i en ramp (jmf kromatografi).

Huruvida det är möjligt att sönderdela eventuella alkalisilikater har inte kunnat utretts inom ramen för förstudien då tillförlitliga termodynamiska data saknas. Lämpligt tillvägagångssätt för det fortsatta arbetet är att studera salternas förångning och bärgasen inverkan, dels genom en termodynamisk datormodell och dels i praktiska laboratorieförsök.

6.2.3 Materialval adsorbator

Adsorbatormaterialet skall vara kemiskt inert mot alkaliföreningar och tåla den temperaturökning som är nödvändig för att desorbera aktuella alkaliföreningar utan att sintra ytan. Adsorbatormaterialet värms på elektrisk väg under desorptionsförloppet. Det är därför en praktisk fördel om materialet har lagom stor elektrisk resistans så att det kan värmas genom direkt strömtillförsel alternativt genom induktion. Adsorbatormaterialet skall dessutom vara sådant att ytstruktur och strömningsgeometri efterliknar den fullskaliga processkomponent som skall studeras.

Mättillämpning konvektionstub

Lämpliga material är högtemperaturlegeringar som alloy A800HT eller 253MA, vilka kan fås i form av rör. Ett alternativ kan vara intermetalliska material. Till dessa räknas exempelvis molybdensilicid som används till ugnselement för temperaturer upp till 1700°C i oxiderande atmosfär. Uppvärmningen av infångaren kan i så fall göras enkelt genom att leda en elektrisk ström genom molybdensiliciden. Ett problem kan vara att materialet skyddas av ett kvartslager på ytan. Detta lager kan angripas av alkaliångorna. Andra intermetalliska material som aluminider är också tänkbara.

Adsorbatorn kan utformas med fem st parallella rör. Strömningstekniska beräkningar behövs för att välja rördiameter och inbördes avstånd så att representativa strömningsförhållanden uppnås trots att geometrin är förminskad i förhållande till det verkligheten.

Mättillämpning katalysator

I detta fall är det en större teknisk utmaning att finna ett lämpligt material för tillämpningen. Orsaken är att katalysatorer utgörs av mycket porösa keramiska

material med stor yta, omkring 50 m^2/g. Konventionella katalysatormaterial (vanligen TiO_2) sintrar, dvs. förändrar sin ytstruktur, vid temperatur över ca 600°C vilket innebär att de är olämpliga för den aktuella tillämpningen.

Kravet på temperaturtålighet gör att material som innehåller leror kan uteslutas eftersom dessa kommer att reagera på något sätt innan desorptionstemperaturen uppnås **[ref 44]**. Likaså innebär alkaliatmosfären att glashaltiga keramer kommer att angripas vid avdrivningen av alkalit. Vanligen ingår glas för att binda keramen. Generellt förefaller det som om material baserade på aluminiumoxid är att föredra. Lee **[ref 29]** använder aktiverad bauxit (81,5 % Al_2O_3 och 10 % SiO_2) för adsorption av alkali som sedan tvättas av och analyseras. Aktiverad bauxit har en mycket stor spec. yta, >100 m^2/g, och uppges binda alkaliångor företrädesvis genom fysisk adsorption. I materialet finns dock 10 % lermineral som binder alkali kemiskt i form av alkali-aluminiumsilikater. Denna andel torde dock snabbt mättas och bli inaktiv.

En framkomlig väg kan vara att lägga en s k "wash-coat" av ett material med hög specifik yta på en termiskt och mekanisk stabil keramisk bärare, vilket är vanligt tillvägagångssätt vid tillverkning av katalysatorer avsedda för höga temperaturer. Det finns sålunda ett antal möjliga materiallösningar, vilka kommer att utvärderas närmare då specifikationen för materialet med avseende på bärgas och nödvändig desorptionstemperatur har bestämts experimentellt.

Den fysiska utformningen avpassas så att strömningsmekaniken efterliknar den som förekommer i en fullskalig katalysator, vilket ofta innebär ett laminärt flöde. Valet av lameller (plattkatalysator) eller rörformiga kanaler (honeycomb) avgörs av praktiska avväganden.

6.3 Uttransport av desorberat prov

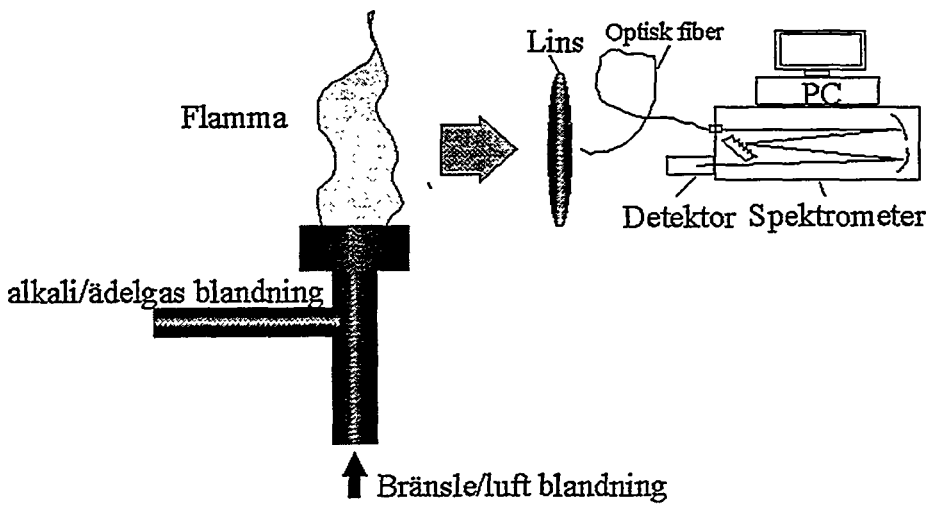
Den kritiska faktorn för alla extraktiva alkalimätmetoder är utkondensering och/eller adsorption av alkali i provtagningssonden. Först och främst behöver temperaturen i hela provtagningssystemet ända fram till detektorn vara lika hög som den i rökgasen (eller högre). Då alkalimätning är intressant i de varmare delarna av konvektionspartiet (temp. ca >400°C) innebär detta krav en stor praktisk/teknisk utmaning. Lee och Myles **[ref 32]** har undersökt olika material för alkaliprovtagning och kommit fram till att rostfritt stål under höga tryck och temperaturer fångar in en avsevärd fraktion av alkaliångan. Lee använder sig därför av högren Al_2O_3 i samplingskedjan. Även Pia Hald föredrar >99 % Al_2O_3 **[ref 23]**. Förutsättningarna och slutsatserna avseende materialval för provtagningssystem är dock inte direkt överförbara mellan "batch-vis" provtagning (som Lee och Hald tillämpar) och kontinuerlig mätning. Vid kontinuerlig mätning uppnås efter en tid jämvikt mellan gasfas och ytadsorption. Rostfritt stål används av FOAM i slutdelen av samplingsproben och Tampere Universitet använder rostfritt stål för gas-

berörda delar i sin utrustning. Även föregångaren till FOAM, Ames-Alkali-Monitor, använde rostfritt stål i provextraktionssonden.

I SOAM-konceptet underlättas uttransporten av alkaliföreningar med lågt ångtryck genom att dessa omvandlas till lättflyktiga föreningar i desortionsproceduren. Den väldefinierade och inerta bärgasen torde dessutom minimera risken för kemiska reaktioner under uttransporten jämfört med konventionella metoder (då uttransporten sker i rökgas). Adsorbentmaterialet sitter *in-situ* i rökgaskanalen och ledningar samt kopplingar av rostfritt stål håller rökgastemperatur. Den relativt enkla och robusta detektorenheten medger att denna kan placeras i anslutning till rökgaskanalen vilket innebär att transportledningen kan göras kort, 0,5-1 m.

6.4 Detektor

Detektorn utgörs av atomiserare och dispersiv ljusdetektor. Atomiseraren kan vara en grafitugn, flamma eller ett plasma. SOAM använder en flamma pga dess enkelhet och billiga drift. Den har dessutom tillräckligt bra egenskaper för att atomisera alkaliföreningarna. Temperatur och stökiometri kan varieras beroende på bränsle och oxidant blandning. Flamman kan placeras i anslutning till rökgaskanalen (inom 0,5 m) och enbart tändas då analys sker. Detektion av atomerna i flamman kan ske mha absorptionsmätning av bredbandigt eller monokromatiskt ljus eller helt enkelt genom att samla in fotonemissionen från de termiskt exciterade atomerna enligt *figur 6.4* nedan. Den senare varianten förenklar uppställning och antalet komponenter avsevärt samt ger tillräcklig känslighet. Ljusemissionen kan sedan ledas, via lins och fiber, till en spektrometer där de olika alkalimetallerna selekteras våglängdsmässigt och detekteras. Na och K har tydliga och väl separerade emissionslinjer vid 589 nm respektive 770 nm.



Figur 6.4: **Exempel på uppställning för flamemissionsmätning av alkalimetaller.**

Figure showing an example of a flame emission system for alkali detection

6.4.1 Jämviktsreaktioner i flamman

När molekyler hettas upp så kommer de att sönderdelas i någon grad beroende hur starka bindningarna är. Dessutom kommer de fria atomerna att exciteras till energinivåer som bestäms av boltzmannfördelningen $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ och möjliga energitillstånd kommer att besättas. Atomerna stannar inte i sina exciterade tillstånd någon längre tid (ns) utan kommer att frigöra sin överskottsenergi i form av fotoner med energi motsvarad energigapet mellan exciterad nivå och nivå som atomen faller ned till.

Om energin vid excitationen är tillräckligt stor så kommer atomen att joniseras, dvs den yttersta elektronen slits bort och vi får en fri jon och elektron. Detta är dock en jämviktsreaktion och ju mer fria joner som skapas i flamman desto större är sannolikheten att vi ska få atomer igen.

$$M <=> M^{n+} + n \cdot e^-$$

Jämvikten enligt ovan förskjuts åt vänster vid elektronöverskott och åt höger vid ökad temperatur. Vi har alltså en balansgång mellan ökad temperatur som ger större atomiseringsgrad och starkare emissionssignal men också större jonisation vilket ger svagare fotonemission från atomerna. Jonisationsenergin för K är 35 000 cm^{-1} och för Na är den 41 450 cm^{-1}. Vid acetylen/luft flamma där temperaturen ligger runt 2200°C är jonisationen "måttlig" medan den vid lustgasflamma (2600-2800°C) kan vara upp mot 90 %. Atomiseringsgraden är dock högre i det senare fallet. Exakta teoretiska beräkningar beträffande atomiseringsgrad och jonisering är svåra att utföra då analyten befinner sig i ett rökgasmatrix med ett flertal potentiella interfererande ämnen.

Tampere University of Technology har visat **[ref 16]** att atomiseringen för Na är ca 80 % vid 2500°C medan den vid 1500°C är ca 15 % i ett matrix bestående av Cl, OH och H, 3 Mpa övertryck samt DC-plasma som atomiserare. En annan referens **[ref 48]** visar dock att atomiseringen är hundraprocentig för Na i nästan alla flammor, bara H_2/N_20 flamma ger 90 % atomiseringen. För K är atomiseringen betydligt sämre, där acetylen/luft ger ca 40 % och lustgasflamman bara 20 %. Val av flamma och atomiseringstemperatur är alltså en balansgång. I SOAM avses att användas en enklare acetylen/luft flamma (liknande den som utnyttjas av Morgantown Energy Centre i FOAM utrustningen).

Detektionen av alkaliatomerna påverkas inte bara av flamman och dess temperatur utan i högsta grad av gasmatrixet i flamman. Man kan tänka sig ett flertal kemiska och spektroskopiska interferenser när analysen sker i rökgasmatrix. En viktig parameter vid flamemission är fördelning av energi från analytatom till andra

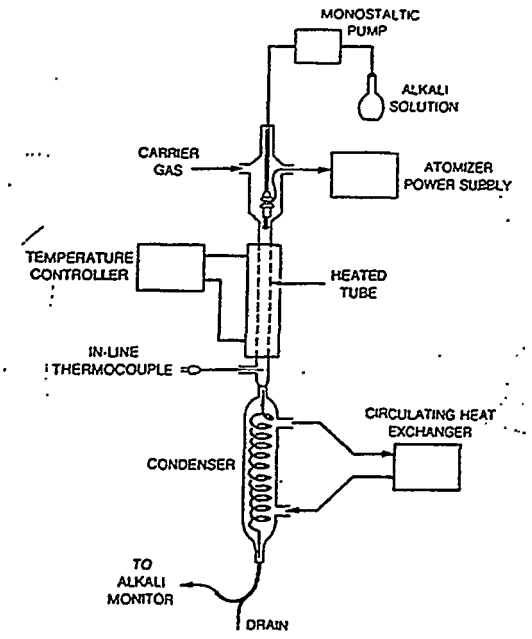
molekyler vilket drastiskt reducerar signalstyrkan vid emissionsvåglängden. Dessa inelastiska kollisioner kallas ofta för "quenchning". För att översätta alkaliinstrumentets utslag till korrekt halt av Na och K krävs därför en kalibrering med kända mängder av metallerna. Den stora fördelen med SOAM-konceptet i detta avseende är att bärgasen är den samma vid kalibrering och mätning, varför mätresultatet inte påverkas av varierande quenching-effekt.

6.4.2 Detektion av andra ämnen simultant med Na och K

Det kan vara intressant att studera emissionen från flera olika atomer/molekyler vilka kan relateras till de ursprungliga alkaliföreningarna. Man kan teoretiskt tänka sig mätningar av alla de kvarvarande restprodukterna vid sönderdelningen av alkaliföreningarna. Studier av våglängdstabeller visar dock att flamemission inte är någon lämplig metod för atomär detektion av t ex S eller Cl. C och O är uteslutet då det finns i bränslet.

6.4.3 Kalibrering av flamman

Alla som har en mätutrustning ställs inför problemet att relatera mätsignalen till en viss halt/mängd av det ämne som mäts. Det finns ett flertal olika sätt att kalibrera detektionsutrustningen för alkaliatomer. Alla bygger dock på principen att känd mängd alkaliånga introduceras i provgasen. Detta kan t ex ske med hjälp av en s k *nebuliser* som skapar små alkaliaerosoler vilka introduceras i provgasen. En mer raffinerad metod används av Morgantown Energy Center **[ref 27]** för kalibrering av deras FOAM system. Små aerosoler skapas i en ultraljudsatomiserare vilka förs vidare till ett uppvärmt rör. Ut från röret kommer ännu mindre droppar (µm till sub-µm) vilka kyls ned i ett kondensationssteg varefter torr alkaligas förs vidare in i flamman.



Figur 6.5: **Kalibreringsutrustning för alkaliinstrument, använt bl a i FOAM-uppställningen.**

Calibration setup for alkali instruments, used for calibration in the FOAM system.

Det relativt avancerade systemet för att skapa torr alkaligas enligt ovan är beroende av ett flertal parametrar (atomiseringstemperatur, analytmängd, kyltemperatur, gasflöde, osv). Detta gör att utrustningen måste kalibreras med en annan metod, vanligen alkaliadsorption på filter följt av lakning med syra och AAS. I de inledande försöken med SOAM kommer därför en enklare kalibrator/förångare att användas. I vilket fall måste alkali-in/ut-kvoten bestämmas, oberoende av kalibreringsutrustning, förslagsvis enligt ovan redovisade metod.

6.5 Sammanfattning av för- och nackdelar med SOAM-konceptet

Fördelar med SOAM:

- Mätmetoden är *selektiv*, dvs endast problemspecifika alkaliföreningar detekteras.
- Flexibel, olika adsorbatorer kan användas.
- Även *totalalkali* kan mätas genom en enkel modifiering.
- Tiden för adsorptionssekvensen kan varieras för att uppnå tillräcklig detektionsgrad och dynamik.
- Mindre problem med transport av svårflyktiga föreningar genom provtagningssystemet.
- Väldefinierad bärgas minimerar möjligheten till kemiska reaktioner under provtagningsförfarandet och interferens (varierande quenching) i detektorn.
- Enkelt och robust

Nackdelar med SOAM:

- Kräver en del utvecklingsarbete kring adsorbatordelen.

7 *FORTSATT ARBETE*

I förstudien har behovet av kontinuerlig mätning av alkalimetaller identifierats för förbränningsanläggningar. För kontroll av bränngas till gasturbiner finns mätutrustningar under utveckling som har testats i fullskala men ännu inte blivit kommersiellt tillgängliga. Dessa mätsystem analyserar den totala alkalihalten (gas- och askfas) i förbränningsgas. För forskning och undersökning av alkalirelaterade driftproblem i förbränningsanläggningar finns dock inget lämpligt instrument då det är endast vissa former av alkali som har benägenhet att skapa problem i detta fall. Instrumentet behöver således vara *selektivt* för dessa föreningar. Ett nytt koncept till mätsystem har därför beskrivits; SOAM.

Följande steg krävs för att realisera SOAM:

- Förångning av olika alkalisalter behöver testas i lab med fokus på faktorer som; effekten av olika bärgas, nödvändig desorptionstemperatur, separation av olika föreningar.
- Termodynamisk undersökning av förångningsprocessen är värdefullt stöd för lab-studien.
- Adsorbatormaterial behöver specificeras, tillverkas och testas.
- Kalibreringsutrustningen behöver verifieras och instrumentet kalibreras.
- Fältförsök behöver genomföras omfattande kontinuerlig mätning av alkalipåslag på konvektionstuber och katalysatormaterial.

8 *REFERENSER*

1. Metals Handbook, vol. 13 *"Corrosion"*, p. 984-1010,

2. Ahonen Minna, *"Long-time experience in catalytic flue gas cleaning and catalytic Nox reduction in biofueled boilers"*, VTT Symposium 163, 1996.

3. Yang, Chen and R.T., *"Mechanism of poisoning the V2O5/TiO2 catalyst for the reduction of NO by NH_3"*, Journal of catalysis 125, p. 411-420, (1990)

4. Handbook of Chemistry and Physics;74th ed 1993-1994

5. Fax från A. Shirazi, CTH, till Claes Tullin, SP, "Balans av Na och Kunder förbränning av fasta bränslen", CTH, Teknisk kemi 1996

6. Spacil, K.L., Luthra; *"Volatilizaion/Condensation of alkali salts in pressurized fluidized bed coal combustor/gas turbine combined cycle"*, Electiral properties, vol. 129, 1982.

7. Hupa, Mikko, *"En undersökning av rökgassidans beläggningar i ångpannor"*, Kemisk-Tekniska fakulteten Åbo Akademi (1980)

8. Miles, *"Alkali deposits in biomass power plant boilers"*, artikel av okänt ursprung.

9. Backman, *"Alkalijämvikter vid förbränning av träpulver"*, Report 941, Åbo Akademi

10. Miles et al, *"Alkalis in alternative biofuels"*, FACT-Vol 18, Combustion Modelling, Scaling an Air Toxins, ASME, 1994

11. Henriksen, Ole, Larsen, Hede. *"Fouling and Corrosion in Straw and Coal-Straw Fired USC Plants"* 9th European Conference, June 1996.

12. Nordin, A., *"On the chemistry of combustion and gasification of biomass fuels, peat and waste; enviromental aspects"*, doktorsavhandling Umeå Universitet 1993.

13. ÅF-IPK/ETC. *"Askrelaterade driftproblem i biobränsleeldade anläggningar"*, publiceras hos Värmeforsk inom kort.

14. Olanders, B., *"Biomass Combustion: Interactions between NO, CO and mineral substances"*, doktorsavhandling vid CTH, avd. för oorganisk kemi, Göteborg 1994.

15. Skrifvars, B-J., *"Ash behaviour in a CFB Boiler during Combustion of Coal, Peat or Wood."*, 5th International Conf. on CFB, Beijing, 28-31 May, 1996.

16. Stenberg, Jari, Häyrinen, Ville, Hernberg, Rolf, *"New Developments in Optical Diagnostic Techniques for Fluidized Bed Combustion and Gasification"* Tampere University of Technology, Plasma Technology Laboratory, Tampere, Finland

17. Chadwick, B.L.; Domazetis, G.; Morrison, R.J.S. *Anal. Chem.* 1995, *67*, 710-716

18. Coal Research Establishment of British Coal, *"Development of Alkali Removal Systems for use in conjunction with Hot Particulate Removal"*, ECSC Project No. 7220-EC/835, Final Report, May 1990

19. Davidovits, P., Broadhead, D.C., *J. Chem. Phys.*, Vol. 46, pp. 2968-2973, 1967

20. Fantom, I.R., *"Measurement and Control of Alkali Metal Vapours in Coal-Derived Fuel Gas"*, in *Gas Cleaning at high Temperatures"*, edited by Clift R., Seville J.P.K., Blackie Academic & Professional, London, pp. 541-555

21. Fredriksson, J., Kallner, P., Kjellström, B.; Proceedings of *Swedish-Finnish Flame days in Gothenburg*, Sweden, September 7-8, 1993

22. Haas, W.J., et. al.; in *Proceedings of Contractor's Meeting on High-Temperature, High Pressure Particulate and Alkali Control in Coal Combustion Process Streams* (U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, 1981), pp. 599-620

23. Hald, Pia, *doktorsavhandling*, Risö National Laboratory, 1995

24. Hallgren, A.L., *"Hot Gas Particulate and Alkali Removal in PCFB Gasification of Biomass"*, Collection of Technical Papers. 29th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, vol. 4, pp. 1566-71, (AIAA-94-4011-CP), Monterey, CA, USA, 7-11 Aug. 1994

25. Hansen, L.A., Michelsen, H.P., Dam-Johansen, K., *Fluidized Bed Combustion - Volume 1*, ASME 1995, pp. 39-48

26. Harnevie, H. och Andersson, C., *"Teknik för kontinuerlig mätning av gasfasiga metaller"*, Vattenfall Utveckling, teknisk rapport 1994

27. Hensel, J.P. et al, *Rev. Sci. Instrument., 58* (9), September 1987, pp. 1647-1654

28. Lee, S.H.D och Johnson, I *J ENG POWER*, ASME TRANS. 1980, 102, pp. 397

29. Lee, S.H.D., Carls, E.L., *"Measurement of Sodium and Potassium Vapours in Pressurized Fluidized-Bed Combustion of Beulah Lignite"*. J. Inst. of Energy, 63, No. 457, pp. 203-210 (December 1990)

30. Lee, S.H.D.; Swift, W.M. *Measurement of Alkali in PFBC Exhaust*, DOE 9th Annual Coal-Fuelled Heat Engines, Advanced PFBC and Gas Stream Cleanup Systems Contractors' Review Meeting, October 27-29, 1992, Morgantown

31. Lee, S.H.D., et. al.; *"Alkali – Vapour Emission from PFBC of Illinois Coals"*, Combust. Sci. and Tech. Vol. 86, pp. 327-336, 1992

32. Lee, C.D., et al, *"A Novel Probe for Alkali Vapour Sampling on the Grimethorpe PFBC"*, Proc. 1991 Int'l Conf. on Fluidized-Bed Combustion, Montreal, Canada, April 21-24, 1991, Vol. 2, pp 835-839 (1991)

33. Liinanki, Leif, Karlsson, Gerth; *"Vega test & verifikation – Trycksatt förgasning av biobränslen"*, Vattenfall, 1994/12 (1994)

34. Daji, L. et al., *"Experimental Study On Corrosion/Erosion of Blades in PFBC/CC Gas Turbines"*, Proc. 1991 Int'l Conf. on Fluidized-Bed Combustion, Montreal, Canada, April 21-24, 1991, Vol. 2, pp 27-32 (1991)

35. Meadcroft, D.B. and Stringer, J.; *"Corrosion in Coal-Fired Gas Turbines"*, Materials Science and Technology, 3, July 1987

36. McLaughlin, J., *"The Removal of Volatile Alkali Salt Vapours in hot Coal Derived Gases"*, Ph.D. Thesis, University of Surrey, Nov 1990

37. Oldenborg, R.C.; Baughcum, S.L. *Anal. Chem.* 1986, 58, 1430-1436

38. Oldenborg, R.C., et. al.; *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1985, *540*, 339-346

39. Olsson J.G., Lönn, B., Jäglid, U., Engvall, K., Pettersson, J.B.C., *"On line alkali detector based on surface ionisation"*, Progress Report Sep. 1995, Chalmers University of Technology.

40. Olsson, J.G., Pettersson, J.B.C., *"Surface ionisation of alkali salt aerosols particles at atmospheric pressure"*, submitted to Journal of Aerosol Science, 1996.

41. Pintsch, S., Gudenau, H.W., "Alkalienheissgasreinigung beim GUD-Prozess, VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991), Heft 5, Teil 1-3

42. Rubow, L., Zaharchuk, R. *"Proceedings of Second Annual Contractors Meeting on Contaminant Control in Hot Coal-Derived Gas Streams"* (U.S. Department of Energy, Morgantown, WV 1982), pp. 60-74

43. Spacil, H.S.; Luthra, K.L. *J. Electrochem. Soc.* Solid State Science and Technology, vol. 129, No 9, 1982, pp. 2119-2126

44. Westberg Stig-Björn, personlig kommunikation

45. Chadwick, B.L.; Domazetis, G.; Morrison, R.J.S. *Anal. Chem.* 1995, *67*, 710-716

46. Dayton, D.C., Milne, T., *"Direct sampling of inorganic vapours released during biomass combustion. Submitted for inclusion in the proceedings of the specialists workshop on application of free-jet, molecular beam, mass spectrometer sampling"*, 1994.

47. Skoog, D., Leary, J., *"Principles of Instrumental Analysis"*, 1992, 4 ed. 0-03-023343-7.

48. Willis, J.B., *"CRC Handbook of spectroscopy"*, Ed. by Robinson J.W., CRC press, Cleveland, Ohio, 1974.

ELEMENTARSAMMANSÄTTNING HOS OLIKA BRÄNSLEN.

Alla data är angivna som vikt% per torr bränslesubstans

Bränsle	C	H	O	N	S	Cl	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na	P
Vedartade														
Trä	51,9	6,0	41,8	0,12	0,009	0,015	0,0028	0,0019	0,0026	0,016	0,065	0,040	0,018	0,0075
*Mol**	C_{43210}	H_{59030}	0_{26160}	N_{87}	$S_{2.8}$	$Cl_{4.2}$	$Si_{1.0}$	$Al_{0,7}$	$Fe_{0,5}$	$Mg_{6.7}$	$Ca_{16.1}$	$K_{10,3}$	$Na_{8.0}$	$P_{2.4}$
Grot	51,6	6,0	39,0	0,48	0,036		0,50	0,11	0,047	0,051	0,42	0,16	0,021	0,043
Bark	52,5	5,7	39,3	0,40	0,032	0,02	0,14	0,033	0,019	0,062	0,60	0,17	0,036	0,041
Barr				1,0	0,077				0,0056	0,078	0,30	0,51		0,15
Salix	48,4	5,9	44,2	0,53	0,057	0,008	0,038	0,0055	0,0067	0,056	0,37	0,31	0,011	0,076
Mol *	C_{40320}	H_{58540}	0_{27650}	N_{377}	$S_{17.9}$	$Cl_{2.2}$	$Si_{13.4}$	$Al_{2.0}$	$Fe_{1.2}$	Mg_{23}	Ca_{92}	K_{79}	$Na_{4.8}$	P_{25}
Gräsartade														
Timotej	46,4	6,3	40	1,2	0,16	0,03	1,4	0,032	0,024	0,13	0,58	2,2	0,056	0,31
Mol *	C_{38630}	H_{62510}	0_{25030}	N_{857}	S_{502}	$Cl_{8.5}$	Si_{502}	Al_{12}	$Fe_{4.2}$	Mg_{52}	Ca_{145}	K_{574}	Na_{24}	P_{95}
Lucern	46,7	5,9	35,6	3,1	0,25	0,6	0,15	0,019	0,022	0,18	1,6	2,5	0,092	0,29
Mol *	C_{38870}	H_{625100}	0_{22250}	N_{2220}	S_{77}	Cl_{179}	Si_{55}	$Al_{7.0}$	$Fe_{3.9}$	Mg_{748}	Ca_{408}	K_{631}	Na_{40}	P_{95}
Raps	46,2	5,7	38,8	0,76	0,17	0,22	2,1	0,22	0,16	0,10	1,3	1,0	0,14	0,085
Vete	46,2	5,8	41,3	0,59	0,08	0,15	1,8	0,023	0,026	0,11	0,40	0,94	0,042	0,075
Andra bränslen														
Torv	54,5	5,6	32	1,4	0,24	0,09	0,52	0,28	0,63	0,086	0,89	0,020	0,014	0,04
Mol *	C_{48970}	H_{60660}	0_{20370}	N_{1400}	S_{81}	$Cl_{6.0}$	Si_{197}	Al_{88}	Fe_{120}	Mg_{26}	Ca_{95}	$K_{6.4}$	$Na_{4.0}$	P_{22}
Hushålls avfall	42,4	6,1	35,1	2,2	0,24	0,73	0,28	0,21	4,0	0,12	4,57	0,17	0,21	2,0
Kol 1	74,2	4,8	11,4	1,3	0,35	0,012	3,4	0,88	0,22	0,052	0,27	0,058	0,087	0,015
Mol *	C_{59700}	H_{46630}	0_{5190}	N_{928}	S_{200}	Cl_{17}	Si_{1710}	Al_{941}	Fe_{84}	Mg_{53}	Ca_{95}	K_{38}	Na_{48}	$P_{6.5}$
Kol 2	71,7	4,7	8,3	1,3	0,64	0,06	4,8	2,0	0,47	0,13	0,38	0 ,15	0,11	0,02

* Mol per ton torrt bränsle

RAPPORTFÖRTECKNING

Förteckning över tidigare publicerade rapporter, kan beställas hos Värmeforsk.
Telefax: 08-677 25 35
Telefon: 08-677 27 54

Siffrorna inom parentes anger forskningsgrupp/program:

1 = Material- och kemiteknik
2 = Miljö- och förbränningsteknik
3 = Anläggningsteknik
4 = Hetvattenteknik
5 = Gasteknik
6 = Tillämpad förbränningsteknik
7 = Torkteknik

536 Testning av kompoundtuber som överhettarmaterial i en 65 MW_v Pyroflow CFB-panna
Kari Peltola
februari 1995 (1)

537 Förbehandling av ytvatten för framställning av spädvatten med membranteknik
Bo Ramsbäck
februari 1995 (1)

538 Organiska tillsatsmedel vid vattenbehandling i ångkraftanläggningar
Jüri Tavast
april 1995 (1)

539 Inloppsfilter till gasturbiner
Mats Blomqvist
juni 1995 (3)

540 Expansionskuddar för direktförlagda fjärrvärmeledningar - med huvudinriktning på mineralullsprodukter
Sture Andersson, Bjarni Jensson
juni 1995 (4)

541 Emissioner av kolväten och NO_x vid låga luftöverskott i CFB
Robert Schuster
juni 1995 (2)

542 Utveckling av en värmeöverförings-modell för skorstenar vid gaseldning
Mikael Näslund
augusti 1995 (5)

543 Kalibrering av gasflödesmätare (Calibration of gas flow meters)
Jerker Delsing
augusti 1995 (5)

544 On-line mätning av energiinnehåll i bio- och naturgas: En grundläggande studie av användning av ljudhastigheten som mått på energiinnehållet
Jerker Delsing och Inge Blom
augusti 1995 (5)

545 Funktions- och kvalitetsprovning av abonnentcentraler i fjärrvärmesystem
Håkan Walletun och Peter Gummérus
augusti 1995 (4)

546 Försmutsningsförlopp i plattvärme-växlare för fjärrvärmeabonnentcentraler
Janusz Wollerstrand och
Svend Frederiksen
augusti 1995 (4)

547 Jämförelsemätningar av flödeshastighet mellan ultraljudsmätare av Clamp-On typ och debiteringsmätare i fjärrvärme abonnentcentraler
Jerker Delsing och Bernt Svensson
augusti 1995 (4)

548 Utvärdering av fyra kontinuerliga emissionsmätsystem av enklare typ
Henrik Harnevie, Laszlo Sarközi,
Håkan Henriksson och Magnus Larsson
oktober 1995 (2)

549 Predikterande emissionsmätsystem (PEMS) för emissionskontroll i förbränningsanläggningar
Henrik Harnevie, Per Holmberg och Jan-Olov Jansson
oktober 1995 (2)

550 Membranteknik - Karakterisering av partiklar i industrikondensat
Ivan Falk
oktober 1995 (1)

551 Konservering och åtgärder vid stillestånd
Barbara Goldschmidt
oktober 1995 (3)

552 Rökgasavsvavling för oljeeldade anläggningar
Anna-Karin Hjalmarsson
december 1995 (2)

553 Svavelabsorption vid sameldning av olja och biobränslen - optimeringsförsök i full skala
Ulf Hagström, Karin Hedin och Anders Nordin
december 1995 (3)

554 Livslängdsanalys av ångturbiner samt generell beskrivning av livslängds-området
Lars Wrangensten
december 1995 (3)

555 Reburning av en pulverflamma med lågvärdesgas
Niklas Berge, Magnus Carlsson, Per Kallner och Birgitta Strömberg
december 1995 (2)

556 Värmeväxlarrenovering - Material påverkan vid kemisk rengöring av värmeväxlare
Lars-Åke Cronholm
december 1995 (4)

557 Korrosion i panntuber
Ivan Falk
december 1995 (1)

558 Utvärdering av de första SCR-anläggningarna i Sverige
Cecilia Tärnström
maj 1996 (2)

559 Erfarenheter från eldning med briketter och pellets från trä
Kent Nyström
december 1995 (3)

560 Installationer av NO_x-reducerande åtgärder
Anna-Karin Hjalmarsson och Karin Hedin
januari 1996 (2)

561 Utvärdering av reduktionsmedel för SNCR
Christer Andersson och Helena Woxlin
januari 1996 (2)

562 Ersättning av HCFC 22 i stora värmepumpar
Paul Ingvarsson
februari 1996 (3)

563 Sammanställning av drifts- och underhållserfarenheter från kommunala och industriella kraftvärmeanläggningar
Jan-Olof Gustafsson
februari 1996 (3)

564 Korrosion hos överhettare i sulfatsodapannor
Fredrik Bruno
februari 1996 (1)

565 Installations of NO_x control measures in Sweden(översättning av rapport 560)
Anna-Karin Hjalmarsson och Karin Hedin
februari 1996 (2)

566 Pulvereldning kol/rörflen/mald bränslekärna
Sven Stridsberg och Karin Segerud
mars 1996 (3)

567 Interface Oxidation and Lifetime of Thermal Barrier Coatings
Xin-Hai Li
mars 1996 (1)

568 Nyttiggörande av kondensat från rökgaskondensering
Barbara Goldschmidt
mars 1996 (3)

569 Effekter av olika tillsatser i eldningsolja
Jonas Dyrke
mars 1996 (3)

570 Utvärdering av förutsättningarna för SNCR i några mindre anläggningar
Anders Kullendorff, Katarina Lorentzon
april 1996 (2)

571 Alkalisering av ånga och kondensat med butanolamin och hydrazin
Ivan Falk
april 1996 (1)

572 Utvärdering av ny SNCR inblandnings teknik vid avfallspanna hos Uppsala Energi (System ROTAMIX™)
G Moberg, H Sollenberg, H Westas
april 1996 (2)

573 Beslutsstöd on line för minimering av NO_x - Resultat från Örebro Energi
Bengt Göran Bergdahl, Bohao Liao, Jan Sieurin
maj 1996 (2)

574 Utvärdering av mekanisk och manuell provtagning av biobränsle vid energiverk
Ronny Werkelin, Lennart Ryk
juni 1996 (3)

575 Predikterande Emissionsmätsystem (PEMS) för emissionskontroll i biobränsleeldade förbränningsanläggningar
Henrik Harnevie, Laszlo Sarközi, Sophia Trenkle
augusti 1996 (2)

576 Reningsteknik vid rökgaskondensering
Mats Westermark
augusti 1996 (2)

577 Exponering av kylda och okylda material i simulerad förgasningsmiljö
Ulf Engman, Eric Häggblom
augusti 1996 (1)

578 Exposure of heat resistant materials in a synthetic biogas
(Denna metallografiska undersökning har utförts inom huvudprojektet som finns rapporterat i rapport 577).
Bo Ivarsson
augusti 1996 (1)

579 Undersökning av försprödning och försprödningsmekanismer i material vid långa drifttider
Magnus Gladh, Erik Skog
augusti 1996 (1)

580 Värmeforsks mäthandbok
Lennart Gustavsson
augusti 1996 (2)

581 Provtagning med membranteknik som anrikningsmetod samt framställning av ultrarent vatten för analysändamål
Sofie Pehrsson
augusti 1996 (1)

582 Utveckling av FTIR- och sondteknik för gasanalys i förbränningsrum
Annika Johansson, Christer Andersson, Claes Tuhlin, Maria Karlsson, Lars-Erik Åmand
augusti 1996 (2)

583 Termomekaniska egenskaper hos kulvert isolering av PUR-cellplast
Gunnar Bergström, Jonas Karlsson
augusti 1996 (4)

584 Handbok - Utbytesbehov i kontrollsystem för värmekraftverk
Jan Tuszynski, Tage Eriksson
december 1996 (3)

585 Remanent life assessment of creep resistant modified 12 % chromium steels: microstructural analysis and microstructural development models
L Lundin, M Norell, H-O Andrén, L Nyborg
september 1996 (1)

586 Validering av prediktionsmodeller för NO_x-mätning
Tomas Öberg
oktober 1996 (2)

587 Oförstörande provning för livslängds bedömning av högtemperaturanläggningar
Jan Storesund
oktober 1996 (1)

588 Gasseparation med membranteknik
Barbara Goldschmidt
oktober 1996 (1)

589 Korttidsprognoser för fjärrvärmelast och utetemperatur med on-linekopplade datorer
Björn Malmström, Per Ernfors, Daniel Nilsson, Henrik Vallgren
oktober 1996 (3)

590 Kombination av in-situ och kallextrativ rökgasmätning med FTIR
Christer Andersson, Johan Söderbom
oktober 1996 (2)

591 Eldfasta material i värmeanläggningar
Stig-Björn Westberg
oktober 1996 (1)

592 SNCR - Förbättrad reglering genom modern gasanalysteknik, infångning och saltbildning av ammoniaköverskott vid rökgasrening
Christer Andersson, Per Holmberg, Johan Söderbom
oktober 1996 (2)

593 Katalytisk förbränning av biobränslen i en fluidisead bädd
Tihamer Hargitai, Fredrik A Silversand
november 1996 (3)

594 Förändringar i mikrostrukturen under kryp hos enkristall Ni-bas super legeringar
Pamela Henderson, Jacek Komenda
december 1996 (1)

595 Korrosionsutmattning i ångturbinskovlar - Erfarenheter, inverkande faktorer och möjliga åtgärder
Jüri Tavast
december 1996 (1)

596 Provtagning av tyngre kolvägen med adsorptionsrör
Birgitta Strömberg
december 1996 (2)

597 Bestämning av kalkstensreaktivitet med avseende på SO_2 och modellering av av svavling vid förbränning i fluidiserad bädd
Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt
december 1996 (2)

598 IEA Annex 21; Globala miljöfördelar med industriella värmepumpar
Mats Westermark
december 1996 (3)

599 Uppföljning av SNCR-installationer på barkpannor
Anna-Karin Hjalmarsson, Karin Hedin, Lars Andersson
januari 1997 U3-621 (2)

600 Förbränning av gödsel - en orienterande litteraturstudie med kommentarer
R. Schuster, B Strömberg
januari 1997 O3-513 (3)

601 Kontinuerlig alkalimätning - Etapp 1
Christer Andersson, Per Ljung, Helena Woxlin
januari 1997 U3-606 (2)

602 Korrosion hos överhettare i sodapannor - En översikt och diskussion
Fredrik Bruno
februari 1997 M3-613 (1)