

Svavelsyradaggpunkt i sodapannor

Gösta Norell, Linda Bäfver, Daniel Fleig och Karin Ryberg

Svavelsyradaggpunkt i sodapannor

Sulfuric acid dew-point in recovery boilers

Gösta Norell, Linda Bäfver, Daniel Fleig och Karin Ryberg

Projektnummer S12-234

VÄRMEFORSK Serviceaktiebolag
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80
Maj 2014
ISSN 1653-1248

Abstract

Mätningar har utförts i sodapannan i Obbola, med syfte att utröna samband mellan driftsförhållanden och syradaggpunkt. Spår av SO_3 uppmättes endast vid några tillfällen. SO_2 -halten i rökgas var noll under mätperioden. Ingen SO_3 påvisades vid drift med endast luteldning i pannan. Det förekom indikationer på risk för SO_3 -bildning och underskridande av syradaggpunkten och därmed risk för svavelsyrautfällning i samband oljeeldning, låg last och låg torrhalt hos luten.

Sammanfattning

Föreliggande projekt initierades av Värmeforsk. Syftet med projektet var att förbättra förutsättningarna för maximering av sodapannans verkningsgrad genom att utreda hur syradaggpunkten påverkas av olika driftförhållande i en sodapanna. Med ökad kunskap om syradaggpunktens beroende av driftsparametrar kan lägre temperaturmarginaler hållas mot syradaggpunkten utan att man riskerar korrosion i pannans kallare delar.

Problem relaterade till svavelsyradaggpunkt uppkommer när syradaggpunktstemperaturen är högre än metalltemperaturen hos värmeöverförande ytor. Då sker en kondensation av gasformig svavelsyra och korrosion följer. I litteraturen finns välanvända empiriska formler för beräkning av syradaggpunkten utifrån samband mellan partialtryck av SO_3 och H_2O i rökgasen. Syradaggpunkten kan bestämmas om man vet fukthalt och SO_3 -koncentration i rökgasen. Det finns olika mätmetoder för bestämning av SO_3 , vilka har undersökts närmare i litteraturen. Det finns alltid en viss osäkerhet i alla metoder. I denna rapport görs därför en bedömning av mätosäkerhet med hänsyn till förhållanden i en sodapanna.

Målet med detta projekt är att bidra till ökad verkningsgrad i sodapannor genom bättre kunskap om hur syradaggpunkten påverkas av olika driftförhållande, det vill säga beskriva syradaggpunkt som en funktion av driftförhållanden, såsom eldning av olika tillsatsbränslen, luftöverskott och rökgasens koncentrationer av SO_2 , SO_3 och fukt.

Projektets målgrupp är anläggningsägare och panntillverkare som är intresserade av att ta ut mer effekt från sodapannor i sulfatmassafabriker.

Mätningar genomfördes i sodapannan i Obbola vid några olika driftförhållanden. I pannan eldas, förutom svartlut, även starka luktgaser, metanolbränsle, tung eldningsolja och beckolja. Mätningarna utfördes med tre olika metoder:

- Syradaggpunktsinstrumentet Lancom 200
- Pentols kontinuerliga SO_3 -instrument
- Kontrollerad kondensation för mätning av SO_3

Under mätningarna detekterades endast spår av SO_3 och uppmätt syradaggpunkt vid några tillfällen. SO_2 -halten i rökgas var noll under mätperioden.

Mätningarna påvisade ingen SO_3 vid drift med endast luteldning i pannan. Det förekom indikationer på risk för SO_3 -bildning och underskridande av syradaggpunkten och därmed risk för svavelsyrautfällning i samband oljeeldning, låg last och låg torrhalt hos luten.

Nyckelord: Sodapanna, syradaggpunkt, SO_3 , mätmetoder

Executive Summary

Background

This project was initiated by Värmeforsk (Thermal Engineering Research Institute). The project aimed at improving the conditions for the maximization of the recovery boiler efficiency, by investigating how acid dew point is influenced by various operating conditions in a recovery boiler. With increased knowledge of the acid dew point dependency of operational parameters, lower temperature margins can be maintained above the acid dew point, without the risk of corrosion in the cold end of the boiler.

There exist no commercially available instruments for continuously monitoring the acid dew point temperature of a flue gas without measuring the SO_3 concentration. For this reason one purpose of the project was to create a better understanding of the suitability of different SO_3 measurement techniques in a recovery boiler

Recovery boiler fuels have in general high sulfur content, but operation of modern recovery boilers lead to low emissions of SO_2 . However, when oil burners also is used in a recovery boiler, the oil is containing sulfur, which leads to the formation of sulfur dioxide (SO_2) and small amounts of sulfur trioxide (SO_3). When the flue gas cools down SO_3 reacts with water vapor (H_2O) and gaseous sulfuric acid (H_2SO_4 (g)) is formed. When the flue gas reaches the acid dew point, a condensate consisting of sulfuric acid and water is formed. The condensate is very acidic and can cause low temperature corrosion.

To avoid problems with corrosion, the temperature of the flue gas and the boiler internal parts are kept with a margin above the acid dew point. The downside of operating with this margin of safety is that the boiler efficiency will be lower.

About the research field

In the literature [1] [2] [3] there are widely used empirical formulas for calculating the acid dew point temperature based on a relationship between the partial pressure of SO_3 and H_2O in the flue gas. This means that the acid dew point can be calculated if the moisture content, the SO_3 concentration and the pressure in the flue gas is known. The challenge is to determine the SO_3 concentration in the flue gas. There are various methods for measuring SO_3 , which have been studied in the literature [4] [5] [6] [7].

There is some uncertainty in all methods and therefore this report presents a thorough evaluation of measurement uncertainty in SO_3 measurement with respect to operating conditions in a recovery boiler.

There is scarcely any data available regarding SO_3 concentration in recovery boilers. This may have to do with the difficulty of measuring low concentrations of SO_3 , especially in a flue gas with high levels of alkaline dust. However, it is known that the SO_2 concentration is low in the flue gas of a modern recovery boiler [16] [17]. Therefore, low concentrations of SO_3 can be expected. For example the work of Vainio

et al. [18] indicate only small amounts of SO_3 (~1 ppm) with startup of a recovery boiler with fuel oil as the fuel.

To get an idea of when to expect SO_3 , SO_2 can be used as an indicator. Adams et al. [16] shows that, above all, a cold bed in a recovery boiler can cause significant SO_2 emission and hence SO_3 emission. Tamminen [17] shows that in a recovery boiler with stable operation under full load there is almost no SO_2 .

Project goals and target group

The project aims to contribute to increased efficiency in a recovery boiler, through better understanding of how the acid dew point is affected by various operating conditions, i.e. describe the acid dew point as a function of operating conditions, such as the firing of different auxiliary fuels, excess air and flue gas concentrations of SO_2 , and moisture.

This work investigates the influence of different operating conditions on the formation of sulfuric acid vapor in a recovery boiler, which may lead to low temperature corrosion on the heat transfer surfaces of a flue gas cooler.

The project's target group is plant owners and boiler manufacturers who are interested in achieving higher energy efficiency in recovery boilers in pulp mills.

Theory behind SO_3 formation

The combustion of fuels containing sulfur leads to the formation of SO_2 and small amounts of SO_3 . Formation of SO_3 can be divided into homogeneous gas phase formation and heterogeneous (catalytic) formation of SO_3 .

Hindiyarti et al. [19] mentions the following reactions as important for SO_3 formation in combustion processes:

- Direct oxidation of SO_2 ,
- Reduction of SO_3 through H radicals
- Secondary formation of SO_3 via HOSO_2

Formation of SO_3 by direct oxidation of SO_2 by O radicals is particularly important at high temperatures (> 900°C), for example in the flame of an oil burner. Secondary formation of SO_3 is more significant at lower temperatures (750 °C – 950 °C).

Heterogeneous (catalytic) formation of SO_3 can occur if there are certain elements present in the combustion process. In particular, ash-forming substances play an important role. If fly ash contains iron oxide (Fe_2O_3) [10] - [13] or vanadium oxide (V_2O_5) [12] [14], there may be catalytic formation of SO_3 .

However, if the fly ash is strongly alkaline, i.e. if the fly ash contains metal oxides, such as CaO and MgO, it may take up almost all of SO_3 formed [15]. It is important to note

that both homogeneous and catalytic formation of SO_3 requires SO_2 , which means that the SO_2 content is a good indicator to assess whether there may be SO_3 or not.

When the flue gas is cooled down to 500 °C, the SO_3 reacts with water vapor, and gaseous sulfuric acid (H_2SO_4 (g)) is formed [20].

Figure 1 shows the equilibrium between SO_3 (g) and H_2SO_4 (g) for different water concentrations in flue gases. The equilibrium concentration is reached quickly (less than 0.05 seconds for 2 0% H_2O , see Vainio et al. [18]). Measuring " SO_3 " at a gas temperature of 200 °C therefore means measuring gaseous H_2SO_4 .

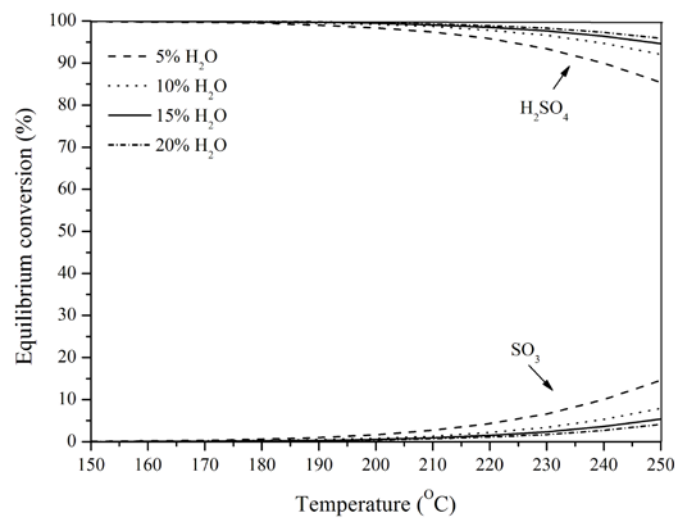


Figure 1. Equilibrium between SO_3 (g) and H_2SO_4 (g) in flue gas for different H_2O (g) concentrations [18].

When the flue gas is cooled below the dew point of sulfuric acid, H_2SO_4 (g) is condensed out as a mixture of sulfuric acid and water.

Several correlations between the sulfuric acid dew point temperature (T_s) and SO_3 content in flue gas are presented in the literature, most of them empirical relationships, for example:

Acid dew point temperature after Haase and Borgmann [1]:

$$T_s [\text{°C}] = 255 + 27.6 \log(p_{\text{H}_2\text{O}}) + 18.7 \log(p_{\text{SO}_3}) \quad (1)$$

Acid dew point temperature by Verhoff and Banchero [2].

$$T_s [\text{K}] = 1000 / [2.276 - 0.02943 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) - 0.0858 \ln(p_{\text{SO}_3}) + 0.0062 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) \ln(p_{\text{SO}_3})] \quad (2)$$

Acid dew point temperature after Okkes [3]:

$$T_s [^{\circ}\text{C}] = 203.25 + 27.6 \log(p_{\text{H}_2\text{O}}) + 10.83 \log(p_{\text{SO}_3}) + 1.06 [\log(p_{\text{SO}_3}) + 8]^{2.19} \quad (3)$$

Figure 2 shows the relationship between the acid dew point and the concentration of gaseous sulfuric acid for all three correlations (formula 1-3) for two different moisture contents in flue gas, 20 vol-% and 27 vol-%. H_2O .

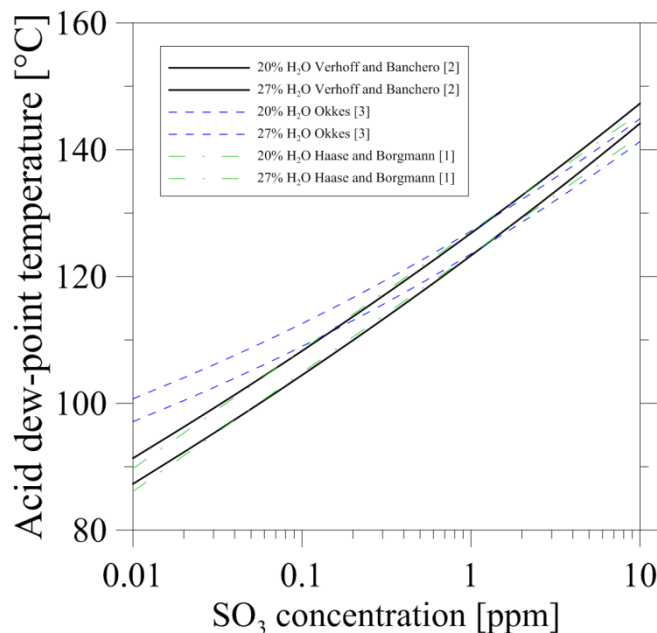


Figure 2. Correlation between acid dew point temperature and concentration of H_2SO_4 (g) and H_2O (g) in flue gas, calculated by Verhoff and Banchero [2], Okkes [3] and Haase and Borgmann [1], under normal atmospheric conditions (not pressurized).

Surfaces that have temperatures that are 20 to 30 °C below the acid dew point temperature show the most severe corrosion attack. This is because the amount of condensate formed is lowest at the acid dew point and increases for lower temperatures until a first corrosion maximum occurs, usually 20 to 30 °C below the acid dew point temperature [26]. To reduce the corrosion related problems, it is therefore important to keep the flue gas temperature above the acid dew point.

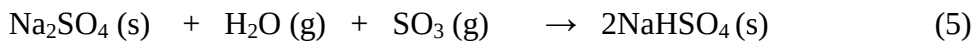
SO₂ and SO₃ in a recovery boiler

During the combustion process in a recovery boiler a smelt is formed. Ideally all Na and S in the smelt are bound as sodium sulfide (Na_2S) and sodium carbonate (Na_2CO_3). Because of the smelt, the combustion chemistry of a recovery boiler is unique compared to other combustion processes. Black liquor as fuel has a high sulfur content (~ 4%), but in a recovery boiler it is usually negligible amounts of SO_x emission, because ideally all sulfur bound in sodium sulfide.

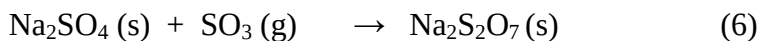
In the book of Adams et al. [16] the chemistry in a recovery boiler is described in detail. Adams et al. [16] has two different cases as a starting point. The first case has a low ratio of S/ Na_2 (0.8) in the flue gas. It corresponds to a hot bed of smelt and a low or

normal sulfidity in liquor. This case is typical for normal operation in a modern recovery boiler. SO_2 is formed by oxidation of H_2S in the lower part of the furnace (close to the bed). Since the ratio between S and Na_2 is less than one, all SO_2 can react with Na to form sodium sulfate (Na_2SO_4). Note that no formation of SO_3 occurs in this case.

The second case of Adams et al. [16] is a case with a high ratio of S/ Na_2 (1.5) in the flue gas, which is typical for a non-ideal process. This corresponds to a case with cold bed and/or a high sulfidity in the liquor. As the ratio between S and Na_2 is greater than one, all SO_2 cannot react with Na. This means that SO_2 moves on from the lower part of the boiler, and that even the formation of SO_3 can occur via reaction 1 and 3-4 as mentioned in Section 2.1. However, SO_3 is much more reactive than SO_2 . Adams et al. [16] shows that theoretically all SO_3 may be absorbed by Na_2SO_4 and form sodium bisulfate (NaHSO_4):



It is also possible that [39]:



Often fuel oil is burnt in oil burners in a recovery boiler, so also in Obbola's recovery boiler. The burning of oil affects the combustion chemistry of the upper part of the furnace. In the flame and the immediate surroundings of the load burner SO_2 and SO_3 is present. As there is sufficient dust consisting of sodium sulfate in a recovery boiler, reaction 5 and 6 determines whether there could be anything left as SO_3 in the flue gas after the economizer or not. It is noted that since SO_3 is more prone to react with sodium than SO_2 , the measurement of SO_2 is a good indicator to judge if it may be significant amounts of SO_3 in the flue gas or not.

Methods

There is only one known instrument for measuring the acid dew point. An alternative method of determining the acid dew point is to measure the SO_3 concentration in the flue gas

In this work, the measurement techniques have been selected with the aim of obtaining a better understanding of the acid dew point in a recovery boiler.

Measurements in this project are done using three different methods:

- Acid dew point instrument Lancom 200, which is the only commercially available instrument for the direct measurement of the acid dew point
- Pentol's continuous SO_3 instrument
- Controlled condensation, as described in Värmeforsk Mäthandbok, for measuring SO_3

Measuring methods are described in detail in the report, along with an assessment of measurement accuracy. Measurements were taken in a sampling point in the flue gas stack.

The measurements were performed in the recovery boiler at SCA Obbola. The boiler was recommended in Värmeforsk's tendering inquiry and was selected as the object of measurement for two main reasons.

- The boiler is firing a variety of fuels other than black liquor, which can be expected to affect the emission of SO₂ and SO₃.
- The boiler is equipped with a flue gas cooler located downstream of the electrostatic precipitator (ESP). The flue gas cooler can lower the flue gas temperature more than what is commonly found in recovery boiler economizers. The low flue gas temperature after the flue gas cooler might carry the risk to fall below the acid dew point temperature. On the flue gas cooler in Obbola a corrosion tendency has been observed.

Main data for the boiler is shown in Table 4.

Table 4. Obbola recovery boiler – main data

Parameter		Unit	Value
Firing liquor	Dry substance content, excl ash, normal value	%	74
	Boiler load, normal	TDS/d	600-900
	Liquor guns	No.	4
	Liquor guns	type	"kopp"
Methanol	Flow, normal	kg/h	150-300
CNCG	Flow	Nm ³ /h	400-1000
Fuel oil (load burner)	Flow, max	kg/h	2800
	Type		Eo6
	Number of burners	No.	2
Pitch oil (load burner)	Flow, max	kg/h	2800
Steam data	Temperature	°C	505
	Pressure	bar(g)	110
Flue gas cooler	Cooling water temperature, in, normal	°C	115
	Cooling water temperature, out, normal	°C	140
Dimensions	Furnace width	m	6.9
	Furnace depth	m	7.5

During a one-week measurement campaign the influence of variations in operating conditions on the acid dew point in SCA's recovery boiler in Obbola was examined. The operating conditions were varied so that they included both normal operating conditions and conditions with higher risk of SO₃ formation. The means of creating different operating conditions in the recovery boiler was to vary the following parameters:

- Firing liquor solids
- Liquor load
- The burning of pitch oil in load oil burners (or not)
- The burning of fuel oil in load oil burners (or not)

At common operating conditions for the recovery boiler in Obbola, the concentration of SO_2 in the flue gas is usually low and thus also the content of SO_3 should be low. One part of the measurement plan therefore consisted of provoking operating conditions with increased risk for an increase of the dew point temperature, i.e. operating conditions with the presence of SO_2 and SO_3 in the flue gas. The strategy to achieve these operating conditions was:

- Lower solids content (73-74 %) in liquor than normal (77 %)
- Low firing liquor load
- Firing of pitch oil in load oil burners
- Firing of fuel oil in load oil burners
- Firing with a cold bed by running at
 - Low loads
 - Firing of large liquor drops
 - Low temperature in firing liquor
 - Low temperature in combustion air
 - Adjusting air distribution
 - Adjusted angle of the liquor sprayers

Results

SO_3 emissions were consistently very low during the measurements. Measurements with Lancom 200 gave no results for the acid dew point. The Pentol instrument indicated low SO_3 concentrations at several operating conditions, however, all of them below 1 ppm (average). Measurements with the controlled condensation method could not detect any SO_3 except in one case in which a low concentration of SO_3 was detected.

Discussion

Corrosion problems due to sulfuric acid condensation occurs when the acid dew point is higher than the metal temperature of the heat transfer surfaces in the boiler.

This report presents an overview of the theory behind the acid dew point and sulfuric acid condensation. Measurements were made in the recovery boiler at Obbola with the aim of studying how different operational conditions influence the acid dew point.

During normal operation when firing liquor together with firing of concentrated non-condensable gases and methanol no SO_3 was detected in the flue gas in Obbola's recovery boiler. This implies that the acid dew point was lower than what would cause corrosion at the prevailing temperatures in the heat transfer surfaces.

The measuring accuracy of the used instruments is limited to measuring SO_3 -concentrations above what would cause corrosion at metal temperatures below approximately 120 °C. This applies to the situation in a boiler with low dust concentrations and alkaline dust. The opposite situation would decrease measuring accuracy.

However, low concentrations of SO_3 were detected with the Pentol instrument at some operating conditions. There was only one mode of operation when SO_3 was recorded by the controlled condensation method (about 0.2 ppm). All measured concentrations of SO_3 were lower than what can be measured with a high degree of accuracy.

Although "only" very low SO_3 concentrations were observed, condensate with a high concentration of sulfuric acid can be formed when the temperature of the heat exchanging surface drops below the acid dew point temperature.

Figure 3 shows the calculated acid dew point for measuring case No. 5 for SO_3 concentrations measured with controlled condensation method and the Pentol instrument. This operation case had low liquor load in combination with 2000 kg/h of fuel oil.

The estimated acid dew point is roughly between 105 and 115 °C, which means that if the cooling water entering the flue gas cooler is below 115 °C, it may be a risk of low temperature corrosion due to the condensation of sulfuric acid.

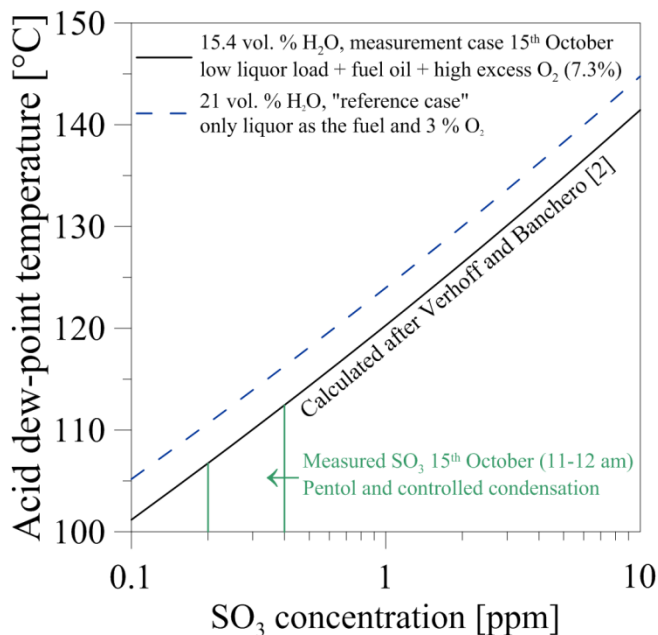


Figure 3. Calculated acid dew point temperature for measured case 5 according to Verhoff and Banchero [2]

There was no SO_3 detected when firing only liquor.

Conclusions

Problems related to low temperature corrosion may arise in the case when the metal temperature of heat transfer surfaces falls below the acid dew point temperature with the result of condensation of sulfuric acid and subsequently corrosion of the metal surface. In this work, a brief review of SO_3 formation and the determination of the sulfuric acid dew point in flue gases has been made as well as a measurement campaign in the recovery boiler in Obbola has been performed with the aim to study how different operating conditions influence the formation of SO_3 and thus the sulfuric acid dew point. Within the measurement campaign the acid dew point and the SO_3 concentration was measured with three independent methods. Based on the work described above, the following conclusions with respect to low temperature corrosion caused by sulfuric acid in the cold end of a recovery boiler can be drawn.

- This work shows a tendency of risk for the onset of SO_3 and hence possible problems with sulfuric acid condensation when operating at low load, low solid content of the liquor and oil firing in oil burners. Within these measurement cases there was a low bed temperature.
- The measuring accuracy of the used methods is limited to the registration of SO_3 -concentrations such that acid dew points below about 120°C can hardly be determined with these methods. This applies when measuring in recovery boilers with alkaline ashes and moderate dust at the measuring point, i.e. after the electrostatic filter. In other cases the measurement accuracy is lower.
- When burning liquor and simultaneous firing of concentrated malodorous gases and methanol the measured emission of SO_2 was 0 ppm, and no SO_3 was observed in the flue gas. With respect to the accuracies of the measurement methods used it is concluded that the SO_3 concentration in the flue gas was lower than what can be detected, and thus no risk of sulfuric acid condensation at prevailing flue gas temperatures in the flue gas cooler.
- The measuring cases when burning pitch oil in load oil burners indicated no elevated level of SO_3 . However, there is in general always a risk of problems related to the sulfuric acid dew point when firing sulfur-containing fuels in oil burners due to the possible formation of SO_3 in the flame during combustion of sulfur-containing fuels.
- Despite efforts to develop operational conditions with increased risk of condensation due to sulfuric acid dew point in Obbola's recovery boiler negligible SO_3 concentrations in the flue gas were measured and no SO_2 emission was measured. Thus, no risk was observed of condensation due to sulfuric acid dew point on the heat transfer surfaces at the prevailing temperatures.

Keywords: Recovery boiler, acid dew point, SO_3 , measurement methods

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET	2
1.3	FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSSOMRÅDET	3
1.4	MÅL OCH MÅLGRUPP	3
2	TEORI	4
2.1	BILDNINGEN AV SO_3 I FÖRBRÄNNINGSPROCESSER	4
2.2	TEORI FÖR SYRADAGGPUNKT	4
2.3	SO_2 OCH SO_3 I EN SODAPANNA	7
2.4	LÅGTEMPERATURKORROSION	9
2.5	KORROSION PÅ GRUND AV DELIKVESCENTA SALTER	10
3	MÄTTEKNIK.....	13
3.1	ÖVERSIKT AV TEKNIKER FÖR MÄTNING AV SO_3	13
3.2	MÄTTEKNIKER I DETTA ARBETE	13
3.3	INVERKAN AV STOFT	17
3.4	YTTERLIGARE MÄTOSÄKERHET, VID SIDAN AV STOFT	19
4	GENOMFÖRANDE	21
4.1	SODAPANNA	21
4.2	BRÄNSLE.....	23
4.3	MÄTPLAN	24
4.4	MÄTUPPSTÄLLNING	25
4.5	DRIFTDATA OCH PROCESSPARAMETRAR.....	28
5	RESULTATREDOVISNING	30
5.1	MÄTRESULTAT.....	30
5.2	PRAKTISKA ERFARENHETER AV MÄTMETODER	31
6	DISKUSSION.....	33
6.1	GENERELLT	33
6.2	OSÄKERHETER I RESULTAT	33
6.3	KRITISKA DRIFTFALL.....	34
7	SLUTSATSER	36
8	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	37
9	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSGRÄNSARBETE.....	39
10	LITTERATURREFERENSER	40

Bilagor

BILAGA A FASDIAGRAM FÖR VATTEN OCH SVAVELSYRA (0,1 ATM)

BILAGA B DRIFTFALL, DETALJERAD DATA

BILAGA C DATUM OCH TID FÖR MÄTNINGAR

BILAGA D EMISSIONSDATA

BILAGA E MÄTDATA FÖR SO_3 OCH SO_2 ÖVER TID

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Värmeforsks skogsindustriella program syftar till att öka svensk skogsindustris konkurrenskraft genom att stödja industrin att bedriva ett effektivt energi- och miljöarbete. Programmet skall bidra till att nyttiggörande av skogsindustrins lutar, biobränslen och industriella bioenergibränslen effektiviseras med avseende på energiutvinning, miljöskydd och kostnader. Detta innefattar metoder för effektivt energiutnyttjande såväl inom som utanför de skogsindustriella processerna, energisparåtgärder, samt mer effektiv energigenerering. Inom ramen för detta skall även nya system- och anläggningskoncept värderas.

Föreliggande projekt initierades av Värmeforsk. Syftet med projektet var att skapa förutsättningar för maximering av sodapannans verkningsgrad, genom att utreda hur syradaggpunkten påverkas av olika driftförhållande i en sodapanna. Med ökad kunskap om syradaggpunktens beroende av driftsparametrar kan lägre temperaturmarginaler hållas mot syradaggpunkten, utan att man riskerar korrosion i pannans kallare delar.

Bäst förutsättningar för att undvika korrosion föreligger om syradaggpunkten i rökgas kan mätas kontinuerligt på ett praktiskt sätt. Detta ger möjlighet att maximera sodapannans verkningsgrad. Inga kontinuerligt mätande instrument som är praktiskt användbara i en sodapanna finns kommersiellt tillgängliga, varför ett syfte med detta arbete var att skapa bättre kunskap om olika mätteknikers lämplighet i sammanhanget.

Sodapannans bränslen innehåller en hel del svavelföreningar. Förbränning av svavelhaltiga bränslen leder till bildning av svaveldioxid (SO_2) och små mängder av svaveltrioxid (SO_3). När rökgasen kyls ner reagerar SO_3 med vattenånga och gasformig svavelsyra (H_2SO_4 (g)) bildas. När rökgasen når syradaggpunkten bildas ett kondensat av svavelsyra och vatten. Kondensatet är mycket surt och kan orsaka lågtemperaturkorrosion på ytor som inte är tillverkade av syrafast material. Kalla ytor i en panna kan vara ekonomiser, rökgaskylare, oisolerade ytor etc., vilka oftast är tillverkade av låglegerade material. Med rökgaskylare menas i detta sammanhang en kyld värmeöverföringsyta, skild från pannans huvudkylsystem, och placerad efter dessa och vanligen också efter rökgasfiltret. Detta möjliggör installation av en effektiv värmeöverföringsyta då stofthalten är låg. Det upptagna värmets temperaturnivå som möjliggör användning i t.ex. luftförvärmning, produktion av hetvatten och spädvattenförvärmning.

För att undvika problemen med korrosion hålls temperaturen på rökgaserna och vattenförande ytor så att rökgastemperaturen med säkerhet överstiger syradaggpunkten. Nackdelen med att alltid köra med denna säkerhetsmarginal är att pannans verkningsgrad blir lägre. Det vill säga, det går att få ut mer energi från förbränningen om det är möjligt att ligga närmare syradaggpunkten, genom att kyla rökgaserna till en lägre temperatur i, eller efter pannan, i t.ex. en rökgaskylare. I en sodapanna försvåras korrosionsproblemen av att det även finns klorider närvarande i pannas stoft. Svavelsyra

i kombination med klorider korroderar de flesta material som idag används för pannstillverkning.

1.2 Beskrivning av forskningsområdet

I litteraturen [1][2][3] finns välanvända empiriska formler för beräkning av syradaggpunktstemperatur utifrån ett samband mellan partialtryck av SO_3 och H_2O i rökgasen. Det betyder att syradaggpunkten kan bestämmas om man vet fukthalt, SO_3 -koncentration och tryck i rökgasen. Om man inte har trycksatt förbränning kan trycket anses vara lika med atmosfärstryck. Fukthalt kan i princip beräknas ifrån bränslesammansättning och luftkvoten. Den största utmaningen är att ta reda på vilken SO_3 -koncentration man har i rökgasen. Det finns olika mätmetoder för SO_3 , vilka undersökts närmare i litteraturen [4][5][6][7]. Det finns en del våtkemiska manuella metoder för mätning av SO_3 i rökgasen, en våtkemisk automatiserad metod för kontinuerlig mätning av SO_3 i rökgasen [8] och en metod som gör det möjligt att mäta syradaggpunkt direkt [9]. Det finns en viss osäkerhet i alla metoder och därför görs i denna rapport en gedigen bedömning av mätosäkerhet av SO_3 -mätmetoder med hänsyn till förhållande i en sodapanna.

I detta arbete undersöks hur mycket och när det kan bildas SO_3 i en sodapanna, samt vilka driftsförhållanden som är kritiska för det. Bildning av SO_3 kan delas upp i homogen gasfasbildning och heterogen (katalytisk) bildning av SO_3 . Det är viktigt att förstå att bildningen alltid sker via SO_2 . Därför är SO_2 -halten en bra indikator för att bedöma om det kan finnas SO_3 eller inte. Katalytisk SO_3 -bildning kan uppstå om det till exempel finns järnoxid (Fe_2O_3) [10]-[13] eller vanadinoxid (V_2O_5) [12],[14] tillgängligt. Vanadin finns i små mängder i eldningsolja, vilket orsakat stora problem med lågtemperaturkorrosion i oljeeldade pannor. Om flygaskan är starkt basisk (till exempel vid eldning av vissa subbituminösa kol) kan den ta upp nästan all SO_3 som bildas [15]. Det finns inte mycket mätdata med hänsyn till SO_3 -koncentration i sodapannor. Detta kan ha att göra med att det är svårt att mäta låga halter av SO_3 , framförallt i rökgas med höga halter av basiskt stoft. Låga halter av SO_3 kan förväntas eftersom låga SO_2 -halter i sodapannor redovisas i litteraturen [16] [17].

Bildning av SO_3 i sodapannor kan ske från eldning av lut, olja, samt eventuella övriga bränslen som eldas, t.ex. starka gaser. Det finns inte mycket mätdata med hänsyn till SO_3 -koncentration i sodapannor, men desto mer kunskap om SO_2 . För att få en bild av när man kan förvänta sig SO_3 kan man titta på SO_2 -emissionen i sodapannor, som en indikator på om man kan förvänta sig problem med SO_3 . Adams et al. [16] visar att framförallt en för kall bädd i en sodapanna kan orsaka signifikant SO_2 -emission och därmed också SO_3 -emission. Tamminen [17] visar att i en sodapanna med stabil drift under fullast finns nästan ingen SO_2 . I föreliggande fall fanns tillräcklig mycket natrium i rökgaserna för att binda all SO_2 . Med laständringar kan SO_2 -emissionen öka signifikant [17]. Vidare redovisar Tamminen [17] att SO_2 -emission steg vid dellast och att även förhållande $\text{S}/(\text{Na}+\text{K})_2$ i stoftet steg från 0,8 till nästan 1,0 när man gick från fullast till dellast. Vainio et al. [18] uppmätte vid uppstart av en sodapanna låga halter av SO_3 (~1 ppm), när det eldades tung eldningsolja. Detta indikerar att man kan förvänta sig låga halter av SO_3 för vissa driftförhållanden i en sodapanna. Dock saknas

mycket kunskap på området och det är oklart för vilka driftförhållande man kan förvänta sig SO_3 i rökgasen och vilka syradaggpunktstemperaturer detta skulle innebära.

1.3 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

I detta arbete undersöks inverkan av olika driftförhållande för bildning av svavelsyraånga i en sodapanna och därmed risk för lågtemperaturkorrosion på rökgaskylare. Det ska undersökas hur mycket eller när det kan bildas SO_3 i en sodapanna beroende på driftförhållanden. Om man vet vilken syradaggpunkt man har för olika driftförhållande kan det utnyttjas för drift med högre effektuttag i sodapannan genom att sänka metalltemperaturen på värmeförande ytor till en temperatur med viss marginal över syradaggpunkten, utan att riskera kondensation av svavelsyra och lågtemperaturkorrosion. På så vis kan pannans termiska verkningsgrad ökas med i storleksordningen 1-2 procentenheter.

Detta arbete tillför ny kundskap till forskningsområdet eftersom det är okänt vilka SO_3 -koncentrationer och syradaggpunktstemperaturer man kan förvänta sig i en sodapanna vid olika driftförhållande.

1.4 Mål och målgrupp

Projektets mål är att bidra till ökad verkningsgrad för en sodapanna, genom bättre kunskap om hur syradaggpunkten påverkas av olika driftförhållande, det vill säga beskriva syradaggpunkt som en funktion av driftförhållanden, såsom eldning av olika tillsatsbränslen, luftöverskott och rökgasens koncentrationer av SO_2 , SO_3 och fukt.

Projektets målgrupp är anläggningsägare och panntillverkare som är intresserade av att ta ut mer effekt från sodapannor på sulfatmassafabriker.

2 Teori

Detta teoriavsnitt inleds med en översiktlig sammanställning kring SO₃-bildning, teori för syradaggpunkt och samband mellan syradaggpunkt och SO₃-koncentration. Därefter följer en kort beskrivning av lågtemperaturkorrosion i pannor.

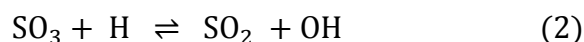
2.1 Bildningen av SO₃ i förbränningsprocesser

Förbränning av bränslen som innehåller svavel, så som svavelhaltig eldningsolja, beckolja och olika typer av kol, leder till bildning av SO₂ och små mängder av SO₃. Bildning av SO₃ kan delas upp i homogen gasfasbildning och heterogen (katalytisk) bildning av SO₃. Hindiyarti et al. [19] nämner följande reaktioner som viktiga för SO₃-bildning i förbränningsprocesser:

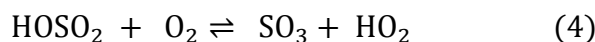
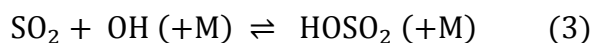
Direkt oxidation av SO₂,



Reduktion av SO₃ genom H-radikaler:



Sekundär bildning av SO₃ via HOSO₂,



Bildning av SO₃ genom direkt oxidation av SO₂ via O-radikaler (reaktion 1) är framförallt viktig vid höga temperaturer (>900 °C), som i flamman från en oljebrännare. Sekundär bildning av SO₃ (reaktion 3 och 4) är mer signifikant vid lägre temperaturer (750 °C – 950 °C).

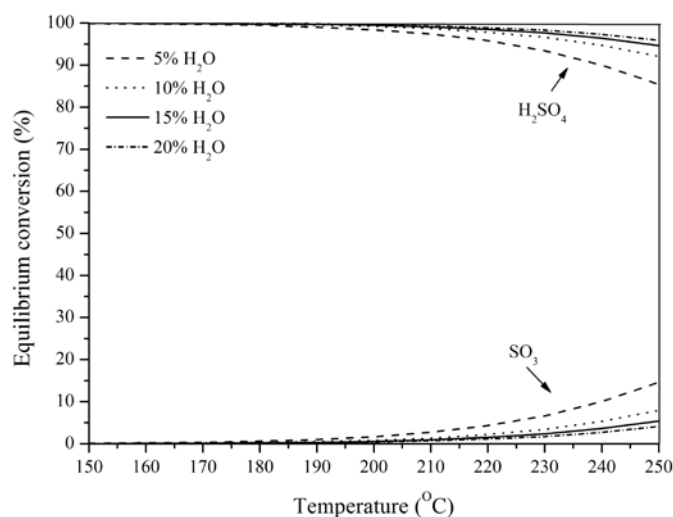
Heterogen (katalytisk) bildning av SO₃ kan uppstå om det finns vissa ämnen i förbränningsprocessen. Framförallt spelar sammansättning av askbildande ämnen en viktig roll. Till exempel om flygaska innehåller järnoxid (Fe₂O₃) [10]-[13] eller vanadinoxid (V₂O₅) [12],[14] kan det ske katalytisk bildning av SO₃. Framförallt har eldningsoljas innehåll av svavel i kombination med vanadinoxider tidigare orsakat problem med SO₃ och efterföljande korrosion i oljeeldade pannor. Om däremot flygaskan är starkt basisk, dvs. flygaskan innehåller metalloxider som CaO och MgO, kan flygaskan ta upp nästan allt SO₃ som bildas [15]. Det är viktigt att konstatera att både homogen och katalytisk bildning av SO₃ kräver SO₂, vilket innebär att SO₂-halt är en bra indikator för att bedöma om det kan finnas SO₃ eller inte.

2.2 Teori för syradaggpunkt

När rökgaser kyls ner under 500 °C börjar SO₃ reagera med vattenånga och gasformig svavelsyra (H₂SO₄ (g)) bildas [20]:



Figur 1 visar jämvikt mellan $\text{SO}_3(\text{g})$ och $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ för olika vattenhalter i rökgas. Jämviktskoncentration ställs in snabbt (under 0,05 sekunder för 20 % H_2O , se Vainio et al. [18]). När man pratar om mätning av ” SO_3 ” vid en gastemperatur på 200 °C innebär det därför en mätning av gasformig H_2SO_4 .



Figur 1. Jämvikt mellan $\text{SO}_3(\text{g})$ och $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$, i rökgas med olika vattenhalter [18].

Figure 1. Equilibrium between $\text{SO}_3(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$, in flue gas for different water contents [18].

När rökgasen når eller kyls under svavelsyradaggpunkten kondenseras det ut en blandning av svavelsyra och vatten. Svavelsyradaggpunktstemperatur är en funktion av partialtrycken för SO_3 och H_2O i rökgasen. Respektive bränsle sätter ramarna för vilka halter av SO_3 och fukthalt som kan finnas i rökgasen. Halten SO_3 och fukthalten beror på bränslets innehåll av svavel respektive väte, men också andra processparametrar inverkar, såsom luftöverskott, temperatur och andel basiska askbildande ämnen, såsom Ca, Mg, Na och K. Syradaggpunkten kan bestämmas utifrån ett samband mellan fukthalt i rökgasen och koncentrationen av SO_3 i form av gasformig svavelsyra i rökgasen. I litteraturen finns olika, mest empiriska samband mellan syradaggpunktstemperatur (T_s) och SO_3 -halt i rökgaser, till exempel:

Syradaggpunktstemperatur enligt Haase och Borgmann [1]:

$$T_s [^\circ\text{C}] = 255 + 27,6 \log(p_{\text{H}_2\text{O}}) + 18,7 \log(p_{\text{SO}_3}) \quad (1)$$

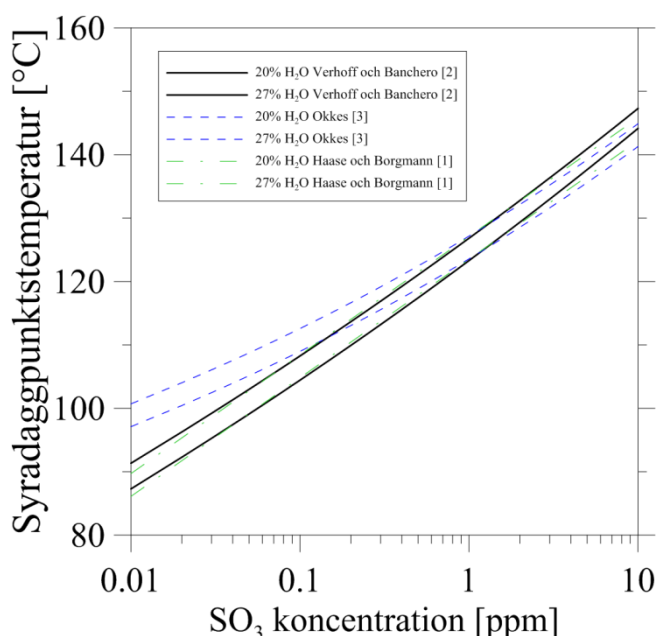
Syradaggpunktstemperatur enligt Verhoff och Banchero [2].

$$T_s [\text{K}] = 1000/[2,276 - 0,02943 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) - 0,0858 \ln(p_{\text{SO}_3}) + 0,0062 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) \ln(p_{\text{SO}_3})] \quad (2)$$

Syradaggpunktstemperatur enligt Okkes [3]:

$$T_s [^{\circ}\text{C}] = 203.25 + 27.6 \log(p_{\text{H}_2\text{O}}) + 10.83 \log(p_{\text{SO}_3}) + 1.06 [\log(p_{\text{SO}_3}) + 8]^{2.19} \quad (3)$$

I formel 1 är partialtrycken för vattenånga ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) och svaveltrioxid (p_{SO_3}) på enheten teknisk atmosfär (1 at = 0,980665 bar). I formel 2 är partialtrycken $p_{\text{H}_2\text{O}}$ och p_{SO_3} på enheten torr (1 torr = 1 mmHg = 1,3332 mbar) och i formel 3 är motsvarande partialtryck på enheten atmosfär (1 atm = 1,01325 bar). I Figur 2 visas samband mellan syradaggpunkt och koncentration av gasformig svavelsyra för alla tre korrelationerna (formel 1-3) för två olika fukthalter i rökgasen, 20 vol.% respektive 27 vol.% H_2O , vilket är relevant för sodapannor. För låga såväl som för höga SO_3 -halter syns tydliga skillnader mellan de tre korrelationerna. För SO_3 -koncentrationer runt 1 ppm ger alla tre korrelationer liknande värden för syradaggpunktstemperatur. Det ska nämnas att korrelation enligt Verhoff och Banchero [2] och enligt Okkes [3] delvis baseras på mätdata från Haase och Borgmann [1], och delvis på data från andra referenser [21]-[24], vilket är en förklaring till den goda överensstämmelsen vid 1 ppm SO_3 .



Figur 2. Korrelationer mellan syradaggpunktstemperatur och koncentrationer av H_2SO_4 (g) och H_2O (g) i rökgas, beräknad enligt Verhoff och Banchero [2], Okkes [3] och Haase och Borgmann [1], under normala atmosfäriska förhållande (icke trycksatt).

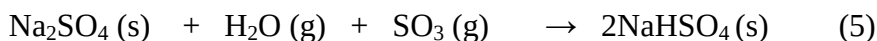
Figure 2. Correlation between acid dew point temperature and concentrations of H_2SO_4 (g) and H_2O (g) in flue gas, calculated after Verhoff and Banchero [2], Okkes [3] and Haase and Borgmann [1], under normal atmospheric conditions (not pressurized).

2.3 SO₂ och SO₃ i en sodapanna

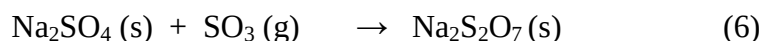
Under förbränningsprocessen i en sodapanna bildas en smälta, där i idealfallet all Na och S är bundet som natriumsulfid (Na₂S) och natriumkarbonat (Na₂CO₃). På grund av smältan är förbränningskemin i en sodapanna unik jämfört med andra förbränningsprocesser. Svartlut som bränsle innehåller mycket svavel (~4 %), men i en sodapanna blir det oftast försumbara mängder emissioner av SO_x eftersom allt svavel idealt binds till natriumsulfid.

Adams et al.[16] undersöker svavelkemi i en sodapanna för två olika fall. Första fallet visas i Figur 3 och är ett fall med en låg kvot av S/Na₂ (0,8) i rökgasen. Detta motsvarar ett fall med het bädd och en låg eller normal sulfiditet i luten. Detta fall är typiskt för normal drift i en modern sodapanna. Det bildas SO₂ genom oxidation av H₂S i nedre delen av eldstaden (nära bädden). Eftersom förhållandet mellan S och Na₂ är mindre än ett kan allt SO₂ reagera med Na och bilda natriumsulfat (Na₂SO₄). Observera att ingen bildning av SO₃ sker i detta fall.

Andra fallet enligt Adams et al.[16] visas i Figur 4 och är ett fall med en hög kvot av S/Na₂ (1,5) i rökgasen, vilket är typiskt för en icke ideal process. Detta motsvarar ett fall med kall bädd och/eller en hög sulfiditet i luten. Eftersom förhållandet mellan S och Na₂ är större än ett kan inte allt SO₂ reagera med Na. Detta medför att SO₂ tar sig vidare från pannans nedre del och att även bildningen av SO₃ kan ske via reaktion 1 och 3-4 som nämndes i kapitel 2.1. Dock är SO₃ mycket mer reaktiv än SO₂, Adams et al.[16] visar i Figur 4 att teoretiskt kan allt SO₃ tas upp av Na₂SO₄ och bilda natriumvätesulfat (NaHSO₄):



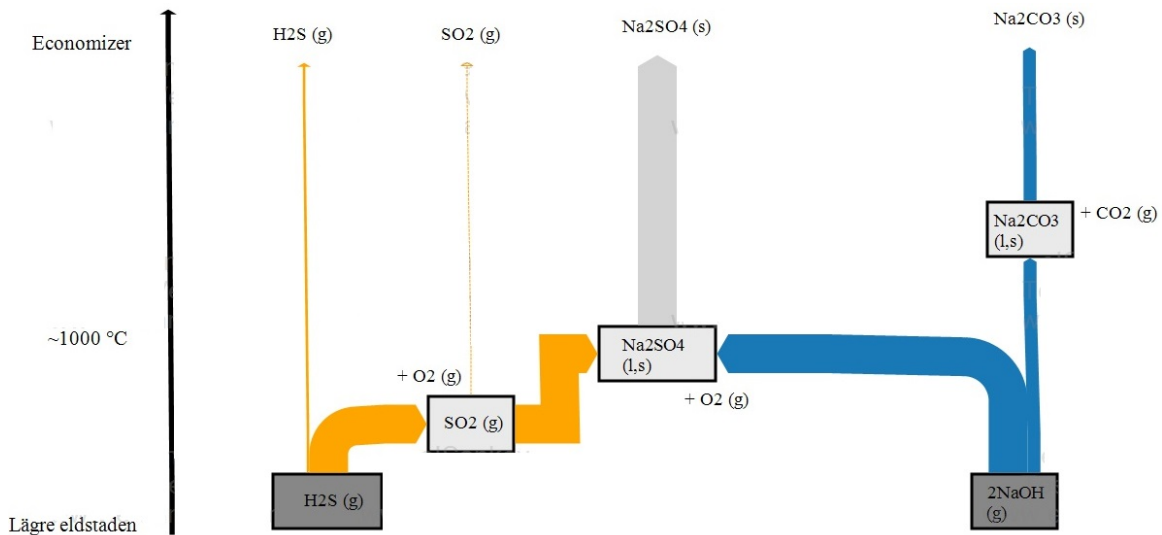
Det är även möjligt, beroende på förhållande, att SO₃ och Na₂SO₄ bildar natriumdisulfat (Na₂S₂O₇) [39]:



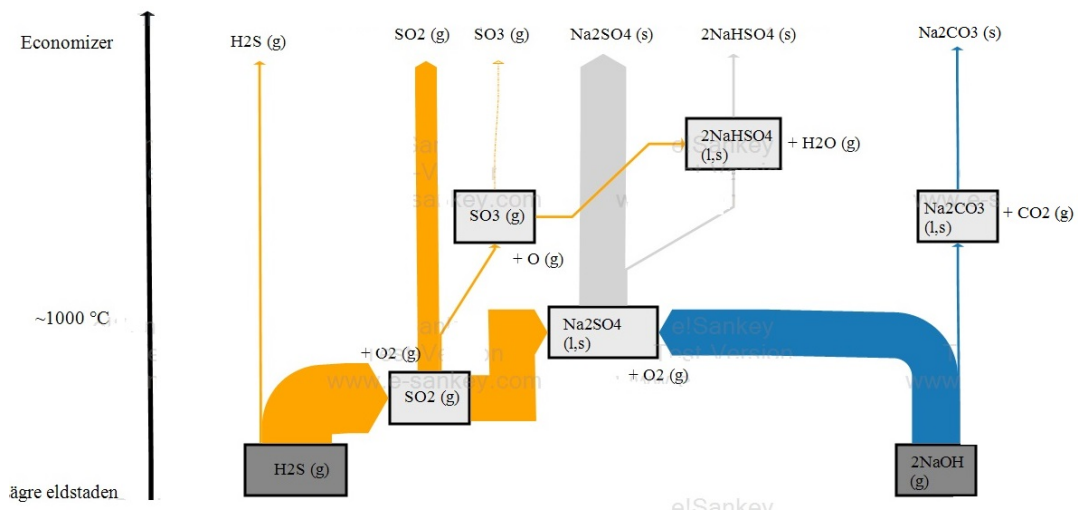
Bildningen av natriumdisulfat kan även ske via natriumvätesulfat [40]. Natriumdisulfat kan orsaka högtemperaturkorrosion på till exempel överhettare eftersom smältpunkten är låg. Natriumvätesulfat är ett hygroskopiskt salt och bildar en mycket sur korrosiv lösning tillsammans med vatten. För att sammanfatta kan man säga att det finns risk att SO₃ kan orsaka korrosionsproblem i sodapannan även om allt SO₃ reagerar eller absorberas i övre delen av eldstaden. Man kan även konstatera att enligt Figur 3 och Figur 4 är det tveksamt om det överhuvudtaget kan finnas mätbara mängder SO₃ kvar efter ekonomisern, vid ren luteldning.

Ofta finns lastoljebrännare i en sodapanna, så som i Obbolas sodapanna. Eldning av olja i lastoljebrännare påverkar förbränningskemin i den övre delen av eldstaden. I flamman och närmaste omgivning av lastbrännare kan det finnas mycket SO₂ även om den inte detekteras som SO₂-emission vid mätposition i skorstenen. Detsamma gäller för SO₃ och signifikanta mängder av SO₃ i närhet av lastbrännare är mycket möjligt. Eftersom det finns tillräcklig mycket stoft bestående av natriumsulfat i en sodapanna är reaktion 5

och 6 avgörande för om det kan finnas något SO_3 kvar i rökgasen efter ekonomisern eller inte. Det kan konstateras att eftersom SO_3 är mer benägen att reagera med natrium än SO_2 är mätning av SO_2 en bra indikator för att se om det överhuvudtaget kan finnas signifikanta mängder av SO_3 i rökgasen eller inte.



Figur 3. Reaktionsvägar för S och Na (mol-basis) i sodapannan, för en låg kvot av S/Na_2 (0,8) i rökgasen, enligt Adams et al.[16].

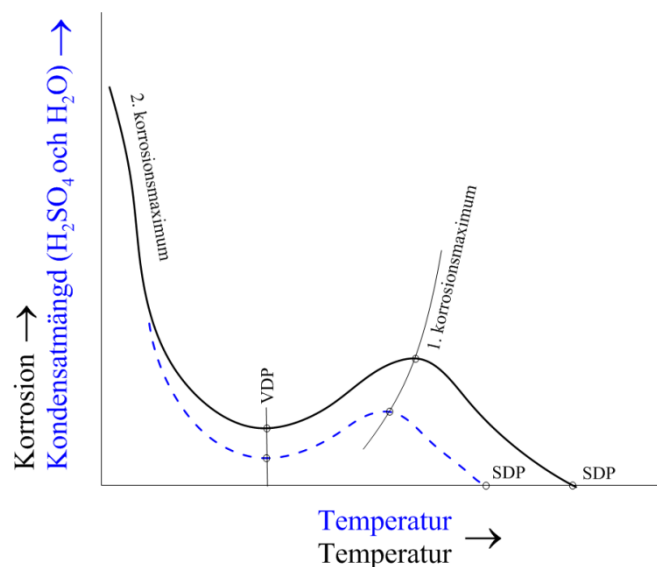


Figur 4. Reaktionsvägar för S och Na (mol-basis) i sodapannan för en hög kvot av S/Na_2 (1,5) i rökgasen, enligt Adams et al.[16].

2.4 Lågtemperaturkorrosion

Rökgaser från förbränningsprocesser innehåller vattenånga. När temperaturen på rökgasen blir så låg att vattenånga börjar kondensera ut har vattendaggpunkt nåtts. Denna kondensation kan leda till korrosion. Vattendaggpunkt för en modern sodapanna ligger, beroende på vattenhalt i rökgaserna, vanligtvis mellan 55 °C och 68 °C. Om rökgaserna innehåller svavel i form av SO_3 medför det dock en betydligt högre daggpunkt, så kallad syradaggpunkt, vilket beskrivits i föregående avsnitt. Kondensatbildning är förknippad med lågtemperaturkorrosion och även små mängder av SO_3 i förhållande till H_2O -koncentration i rökgasen bildar en stark syra när kondensation sker. Enligt fasdiagram för systemet H_2O och H_2SO_4 från Land [25] innehåller kondensatet mer än 70 mol-% H_2SO_4 , se bilaga A.

Ytor som har temperaturer som ligger 20 till 30 °C under syradaggpunktstemperatur har de starkasta korrosionsangreppen. Detta beror på att mängden kondensat som bildas är lägst vid syradaggpunkt (SDP) och ökar för lägre temperaturer tills ett första korrosionsmaximum uppstår, vanligtvis 20 till 30 °C under syradaggpunktstemperatur [26]. Figur 5 visar schematiskt samband mellan temperatur, korrosion och kondensatmängd. Det finns även ett andra korrosionsmaximum som ligger lägre än vattendaggpunkt (VDP) och beror på mycket kondensatutfällning och bildning av svavelsyrligheten ifrån SO_2 . Därför finns det två stycken korrosionsmaximum vid lågtemperaturkorrosion för svavelinnehållande bränsle. För att minska de korrosionsrelaterade problemen är det därför viktigt att hålla rökgas- och metalltemperaturer i värmeöverförande ytor högre än syradaggpunktstemperaturen, eller att använda syrafast material för att öka elutbyte och bränsleflexibilitet.



Figur 5. Korrosionshastighet och kondensatmängd över rökastemperatur eller temperatur av värmeöverförande ytor (från [26]). VDP = vattendaggpunkt, SDP = syradaggpunkt.

Figure 5. Corrosion rate and condensate generation as a function of flue gas temperature or heat surface temperature (from [26]). VDP = water dew point, SDP= acid dew point.

2.5 Korrosion på grund av delikvescenta salter

Som nämnts i föregående avsnitt är syradaggpunkt förknippat med lågtemperaturkorrosion. Det kan också uppstå lågtemperaturkorrosion på värmeöverförande ytor på grund av hygroskopiska eller delikvescenta salter, vilka medför högre vattendaggpunkten än annars. Lågtemperaturkorrosion orsakat av delikvescenta salter ingår inte i denna studie och det är såvitt författarna känner till ej studerat i sodapannor. Här ges en översiktlig beskrivning av korrosion på grund av delikvescenta salter.

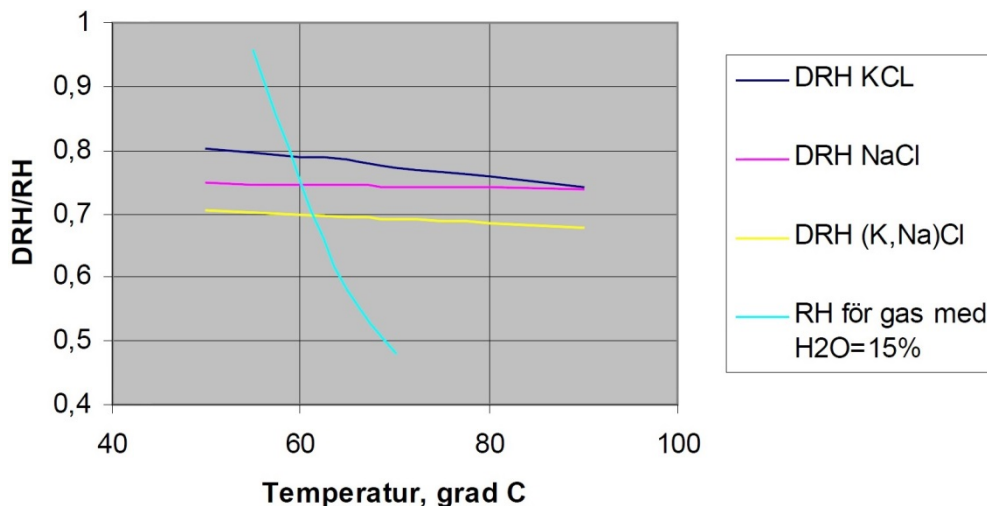
Delikvescent betyder att ett ämne upplöses under upptagning av fuktighet över vattendaggpunkt. Om det finns salter på värmeöverförande ytor finns det risk att salterna tar upp fukt (vatten) ifrån rökgaserna. Detta kan ske vid temperaturer högre än vattendaggpunkten, om salterna är hygroskopiska. Salt som är så starkt hygroskopiskt att det upplöses under upptagning av fuktighet kallas delikvescent salt. Delikvescenta salter bildar en elektrolyt på värmeöverförande ytor om de tar upp vatten och är därför mycket korrosiva.

Herzog et al. [27] definierar två steg som behövs för att delikvescent korrosion ska uppträda:

1. Bildning av saltbeläggningar
2. Att relativ fukthalt (RH) i rökgasen stiger över delikvescent relativ fukthalt (DRH, deliquescent relative humidity) för saltet så att det finns tillräcklig mycket fukt för att delikvescence ska uppkomma.

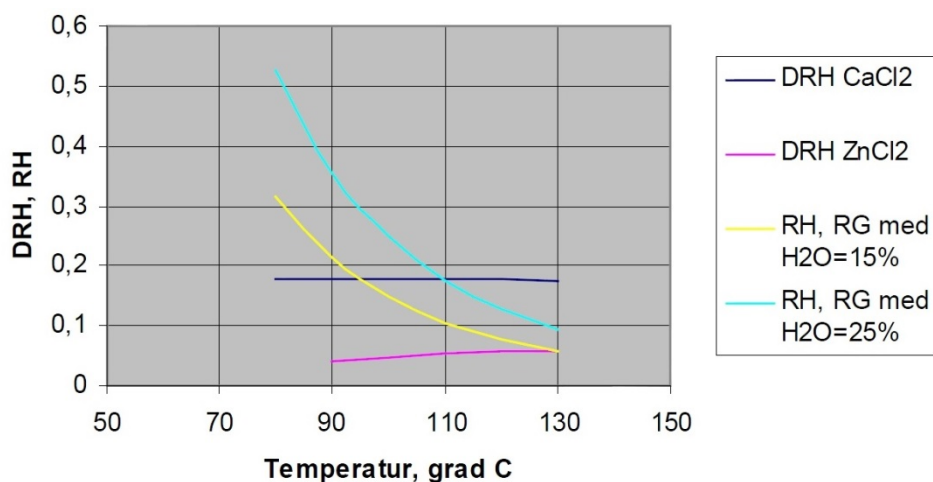
Relativ fukthalt (RH) är mängden vattenånga i rökgas vid en viss temperatur i förhållande till den maximala möjliga mängden vattenånga vid samma temperatur. Begreppet delikvescent relativ fukthalt (DRH) är en beräknad eller uppmätt siffra som säger vilken relativ fukthalt i rökgasen som behövs för att saltet ska ta upp vatten. För varje salt finns en DRH, som är funktion av temperaturen [28]. DRH är alltså ett mått för delikvescens och ju lägre den är desto större risk för vattenupptagning. Om man till exempel har en relativ fukthalt i rökgaskanalen på 70 % för en viss temperatur och om man har salter tillgängliga som har en DRH av bara 60 % kan salterna ta upp vatten. För vidare information och definition för begreppet DRH se Lindau och Goldschmidt [28].

Figur 6 visar som exempel data för DRH för NaCl, KCl, och för dubbelsaltet (Na, K)Cl (från [28]) samt RH för en rökgas med 15 % fukt. Till exempel, för NaCl är DRH vid 60 °C ca 0,7 och för en rökgas med 15 % fukt är RH vid 60 °C ca 0,75. Därmed är $RH > DRH$ och saltet tar upp fukt vid 60 °C trots att vattendaggpunkt inte har nåtts. NaCl och KCl har DRH vilka är relativt nära 1 vilket gör att temperaturdifferensen till vattendaggpunkt inte är så stor. Detta är salter som är marginellt delikvescenta. De finns närvarande i en sodapanna och kan tänkas beskriva förhållandet i denna. Det finns emellertid andra salter som CaCl_2 och ZnCl_2 som är mycket mer delikvescenta än NaCl och för en rökgas med 15 vol.% H_2O är delikvescens av ZnCl_2 möjligt om $RH > 6\%$ (dvs. $T < 130\text{ °C}$), se Figur 7.



Figur 6. Delikvescent relativ fukthalt (DRH) för KCl, NaCl och (K, Na)Cl samt relativa fuktigheten (RH) för en rökgas med 15 % H₂O vid olika temperaturer [28].

Figure 6. Deliquescent relative humidity (DRH) for KCl, NaCl and (K, Na)Cl and relative humidity (RH) for a flue gas with 15 % H₂O at different temperatures [28].



Figur 7. Delikvescent relativ fukthalt (DRH) för CaCl₂ och ZnCl₂ samt relativa fuktigheten (RH) för en rökgas med 15 % och 25 % H₂O vid olika temperaturer [28].

Figure 7. Deliquescent relative humidity (DRH) for CaCl₂ och ZnCl₂ and relative humidity (RH) for a flue gas with 15 % H₂O at different temperatures [28].

DRH kan anses som ett bra begrepp för att definiera delikvescenta egenskaper hos ett salt. Ju lägre den är, vid desto högre temperaturer över vattendaggpunkt kan saltet ta upp fukt ifrån rökgaserna. Nordling [29] förespråkades begreppet ”delikvescent daggpunktstemperatur” i samband med deras daggpunktsmätning som visade högre daggpunkter än förväntat på grund av att saltbeläggningar bildades på sondytan. ”Delikvescent daggpunktstemperatur” definieras enligt Nordling [29] som den temperatur där salter först tar upp vatten, och som ligger högre än

vattendaggpunktstemperaturen. Nordling [29] skriver att daggpunktstemperaturen för vattenånga med 15 vol % under samtidig närvaro av ZnCl_2 blir 130 °C, en höjning med 75 °C jämfört med då inga salter är närvarande. Detta är på ett sätt ett bra begrepp för förståelse, dock kan begreppet vara vilseledande eftersom det i sig inte handlar om en klassisk daggpunkt. Herzog et al. [27] skiljer mellan daggpunktskorrosion och delikvescent korrosion. Daggpunktskorrosion uppträder när vätskedroppar bildas direkt från rökgasen men delikvescent korrosion uppträder på grund av beläggningar av salt på värmeöverförande ytor. Delikvescent korrosion beror på galvanisk eller elektrolytisk korrosion och syradaggpunktskorrosion beror på lågt pH värde.

Om det finns problem med lågtemperaturkorrosion på en förbränningsanläggning är det viktigt att reda ut om det är delikvescent korrosion eller syradaggpunktskorrosion. För att utesluta korrosion på grund av delikvescenta salter behövs kännedom om vilka salter som är närvarande och vilken DRH man kan förvänta sig. I praktiken är i första hand salter med hög löslighet och DRH kraftigt avvikande från 1 av betydelse [28]. Herzog et al. [27] nämner att framförallt klorider kan vara mycket hygroskopiska. Lindau och Goldschmidt [28] nämner att det finns litteraturdata för DRH för ett antal salter baserat på direkta mätningar och att beräkningar för DRH kan göras men bara för salter som har liten effekt (DRH nära 1) då lösligheten ej är alltför hög. För system med hög löslighet blir de enkla termodynamiska modellerna otillförlitliga och direkta mätningar krävs.

3 Mätteknik

Det finns bara ett känt instrument för mätning av syradaggpunkt, nämligen Lancom 200 från Land Instruments. En alternativ metod att ta reda på syradaggpunkt är att utgå från mätning av SO_3 och fukthalt i rökgasen, samt beräkning av syradaggpunkt utgående från dessa koncentrationer.

3.1 Översikt av tekniker för mätning av SO_3

Mättekniker för SO_3 kan delas in på följande sätt:

1. Våtkemiska metoder
 - a. Kontrollerad kondensation
 - i. Brittisk standard BS 1756-4:1977
 - ii. Amerikansk standard D 3226-73T
 - b. Isopropanolmetoder
 - i. Isopropanolabsorption flaskmetod (EPA Method 8)
 - ii. Isopropanol droppmetod
 - iii. Pentols kontinuerliga SO_3 -instrument (RGA II)
 - c. Saltmetod (se Cooper [4],[5],[6] och Vainio [18])
2. Syradaggpunktsinstrument
3. Diverse elektrokemiska metoder
4. Spektroskopiska metoder
 - a. FTIR (se [4],[30],[31])
 - b. DOAS (se [4],[30])
 - c. Masspektrometer

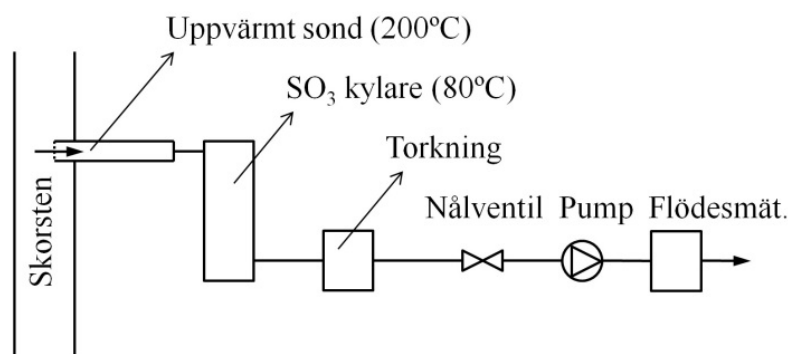
3.2 Mättekniker i detta arbete

I detta arbete har mättekniker valts med syfte att få en bättre kunskap om syradaggpunkt i en sodapanna. Syradaggpunktsinstrumentet Lancom 200 har valts med anledning av att det är det enda kommersiellt tillgängliga instrumentet för direkt mätning av syradaggpunkt. En annan väg att bevaka syradaggpunkt är genom mätning av SO_3 och fukthalt i gasen och från dem beräkna syradaggpunkt (se avsnitt 2.3). Kontrollerad kondensation har valts som referensmetod för mätning av SO_3 . Metoden är standardiserad och väl etablerad i Sverige. Den används av mätkonsulter och finns även beskriven i Värmeforsk Mäthandbok [32]. Kontrollerad kondensation är dock relativt omständlig, man behöver först ta ut prov på rökgasen och sen analysera proven på laboratorium. För en anläggningsägare som vill få bättre kontroll över halten SO_3 i rökgasen är det en långsam metod, och man får bara resultatet som medelvärde under en viss tid (t.ex. en timma). I det här arbetet undersöks också möjligheten att få en mer kontinuerlig kontroll av SO_3 med hjälp av Pentols kontinuerliga SO_3 -instrument. Det har valts för att det är ett kommersiellt tillgängligt on-line-instrument för SO_3 -mätning,

som dessutom finns tillgängligt som ett stationärt instrument. Både Pentols SO₃-instrument och syradaggpunktsinstrumentet Lancom 200 är relativt oprövade på rökgas från en sodapanna.

3.2.1 Kontrollerad kondensation

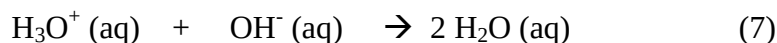
Kontrollerad kondensation är en manuell våtkemisk mätning av SO₃ i rökgasen och användas som referensmetod för SO₃ i detta projekt. Den finns som brittisk standard och beskrivs även i Värmeforsks Mäthandbok [32]. Utgångspunkten för SO₃-mätning med kontrollerad kondensation är att rökgaserna kyls ner till en temperatur mellan vattnets daggpunkt och syradaggpunkten. Figur 8 visar provtagningssystemet vid mätning med kontrollerad kondensation.



Figur 8. Provtagningssystem med kontrollerad kondensationsmetoden.

Figure 8. Sampling system for controlled condensation method.

Den H₂SO₄ (g) som finns i rökgasen kondenseras ut som svavelsyra (H₂SO₄ (l)) och fångas upp på kylarens väggar samt i ett fint sintrat glasfilter. Figur 9 visar kylaren som används i metoden. Provtagningstiden är 30 minuter med ett rökgasflöde av ungefär 1 L/min. Därefter spolas kylaren med en tvättlösning av 5 procentig isopropanollösning, som också innehåller bromfenolblått (2 droppar bromfenolblåttlösning /50 ml tvättlösning), för att färga provet blått. Tvättlösningen pH-justeras till 4,6 med en liten volym utspädd salpetersyra. Efter spolningen görs en titrering av isopropanollösningen med natriumhydroxid (NaOH) för att bestämma syrahalt (halten oxoniumjoner) och därmed koncentrationen av SO₃ i rökgasen. I princip kan man även använda sig av en jonkromatograf för analys av sulfatkoncentration i lösningen, men risken för mätfel ökar då på grund av hög Na₂SO₄-halt i stoftet från sodapannan. Ytterligare en fördel med titrering är att detta kan göras på plats, direkt efter provtagningen. Finns det SO₃ i rökgaserna får man ett färgomslag från blått till gult efter spolning av kylaren. Vid titreringen av isopropanollösningen med NaOH sker sedan följande reaktion:

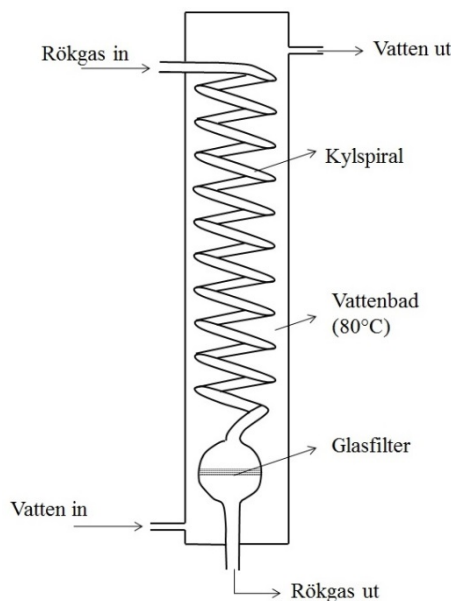


Man tillsätter NaOH tills man får färgomslag från gul till blå igen.

Kylarens temperatur måste ligga över vattendaggpunkten för att undvika kondensation av vattenånga. Därmed minskas risken för påverkan av SO₂ som kan bilda svavelsyrighet med vatten vid lägre temperaturer. Vattenhalten i rökgaserna i

sodapanna i Obbola ligger rund 20 vol.% vilket innebär en vattendaggpunkt på 60 °C. Temperaturen i kylaren hålls därför mellan 70 °C och 80 °C.

Enligt Cooper et al. [6] ger kontrollerad kondensation bra resultat och metoden rekommenderas även i Värmeforsks Mäthandbok av Gustavsson et al. [32]. Dene et al. [30] nämner att uppmätt SO_3 -koncentration kan bli för låg på grund av förluster i filtret. Koebel et al. [33] hävdar att den uppmätta SO_3 -koncentrationen kan bli för låg då det är svårt att säkerställa komplett kondensation av H_2SO_4 (g) i kylaren. Detta är så klart mer kritiskt vid höga vattenhalter och låga SO_3 -halter i rökgasen, vilket är fallet i sodapannor.



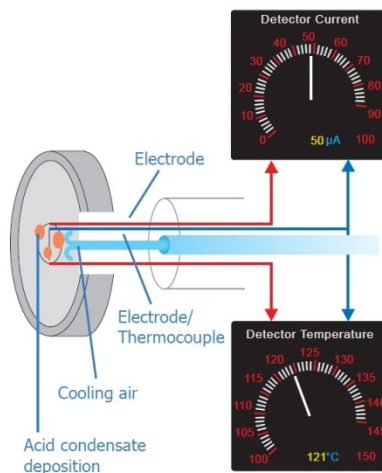
Figur 9. Kylaren, kondenseringsutrustning för H_2SO_4 (g) i metoden med kontrollerad kondensation.

Figure 9. Cooler, condensing equipment for H_2SO_4 (g) in the controlled condensation method.

3.2.2 Portabel syradaggpunktsmätare LANCOM 200

Företaget Land [25][9] har ett väl utvecklat portabelt instrument för att mäta syradaggpunkt i rökgasen som kallas LANCOM 200. LANCOM 200 gör en direkt mätning av syradaggpunkt och kräver ingen kalibrering eller referens. Mätprincipen är beroende av rengöring (sensoryta) efter varje mätning av syradaggpunkt, så på en dag fås endast enstaka mätpunkter. Figur 10 visar principen för LANCOM 200. Mätprincipen för det portabla instrumentet LANCOM 200 bygger på principen för en konduktiv cell. En sur film av vätska, såsom svavelsyra, är en god ledare för elektricitet. Om en yta som bär två elektroder förs till en gas innehållande ånga av svavelsyra, kondenserar svavelsyran på ytan och strax detekteras en ström som flyter mellan elektroderna. För att mäta förs en sond in i rökgaskanalen. Efter att ytan och sensorn har erhållit rökgasens temperatur sänker man långsamt temperaturen på ytan genom att höja kylflödet. Syradaggpunktsmätaren visar 0 μA så länge det inte finns någon kondensation på sensorytan. Enligt Land [25], är syradaggpunktstemperaturen den

punkt vid vilken förångningshastigheten och avsättningshastigheten till kondensation på sensorns yta är i jämvikt [25]. Detta innebär en konstant konduktivitet. Land [25] rekommenderar avläsning av syradaggpunkt vid en konstant ström (stable current reading) av ungefär 100 μA . Stuart [34] däremot, rekommenderar en konstant ström av ungefär 50 μA . I en jämförelse av mätmetoder [7] visade det sig vara svårt att läsa av syradaggpunkten vid en konstant ström av 50 μA eller 100 μA eftersom det resulterade i för låga syradaggpunktstemperaturer. Det rekommenderades istället att syradaggpunkt lästes av vid en konstant ström av ungefär 1 μA , d.v.s. vid första indikationen på vätskebildning på sensorytan.

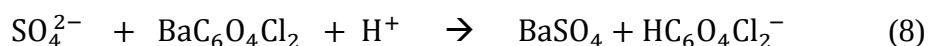


Figur 10. Princip LANCOR 200 (från Land Instruments [9]).

Figure 10. Principle LANCOR 200 (from Land Instruments [9]).

3.2.3 Pentols kontinuerliga SO_3 -instrument

Pentols SO_3 -instrument, tidigare "reactive gas analyser" från Severn Science Ltd, används för kontinuerlig mätning av SO_3 . Instrumentet finns både som stationärt instrument och som en portabel version. I detta projekt hyrs ett portabelt instrument. Första generationen instrument beskrivs av Jackson et al. [8]. SO_3 -instrumentet använder en mätmetod baserad på en våtkemisk process [8][35]. Rökgasen sugas ut genom en uppvärmd sond och ett glasullfilter. Sedan blandas rökgaserna i en isopropanollösning (80 % isopropanol, 20 % avjoniserat vatten). H_2SO_4 (g) kondenserar i vätskan och bildar sulfatjoner. Provet transporteras därefter till en bädd av bariumkloranilat ($\text{BaC}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$), vilket skapar en färgning av provet, i relation till SO_3 -halten. Reaktionen mellan sulfatjoner och bariumkloranilat är:



De bildade kloranilatjonerna absorberar ljus vid 535 nm. Koncentrationen av dem mäts på fotometrisk väg. Koncentrationen av kloranilatjonerna är direkt proportionellt mot koncentrationen av SO_3 .

3.3 Inverkan av stoft

Rökgaser från sodapannor innehåller fint stoft. Med extraktiva metoder för SO_3 -mätning, så som kontrollerad kondensation och Pentols instrument, finns det risk att de fina partiklarna kontaminerar provtagningssystemen och/eller hamnar i SO_3 -provet. Om man använder sig av ett filter för att skilja av partiklarna finns det risk för absorption av SO_3 (H_2SO_4 (g)) på partikelytan på filtret. För en bedömning av hur stoftet kan inverka på mätresultatet är det viktigt att känna till stoftets sammansättning. Tabell 1 visar en stoftanalys av klorid (Cl^-), natrium (Na), kalium (K) och karbonat (CO_3^{2-}) från sodapannan i Obbola [37]. Stoftet domineras som förväntat av natrium. Om det antas att all klorid finns i form av natriumklorid (NaCl), och att natrium och kalium är bundet som sulfat (Na_2SO_4 och K_2SO_4) och karbonat (Na_2CO_3 och K_2CO_3) med hänsyn till karbonathalt i stoft och Na/K förhållande i stoft erhålls en sammansättning enligt Tabell 2. Detta är en förenklad bild av stoftets sammansättning, med syfte att fungera som underlag för en bedömning av mätosäkerhet på grund av påverkan från stoft. En liknande stoftsammansättningen visas också i litteraturen (se Adams [16], Tabell 1-3).

Tabell 1. Stoftanalys (på torrt prov), data från Obbola [37].

Table 1. Cl^- , Na, K, and CO_3^{2-} weight fractions in the dust, data provided by Obbola [37].

	Prov 120312	Prov 120522
Klorid, Cl^- , vikt %	0,59	0,56
Natrium, Na, vikt %	29,9	23,8
Kalium, K, vikt %	4,0	3,6
Karbonat, CO_3^{2-} , vikt %	4,88	4,2

Tabell 2. Beräknad sammansättning av stoft från Tabell 1.

Table 2. Estimation of the dust composition from Table 1.

	Prov 120312	Prov 120522	medelvärde
Na_2SO_4 , vikt %	81,2	64,0	72,6
Na_2CO_3 , vikt %	7,5	6,3	6,9
K_2SO_4 , vikt %	7,0	6,2	6,6
K_2CO_3 , vikt %	1,5	1,5	1,5
NaCl , vikt %	1,0	0,9	0,9
Summa, vikt %	98,1	78,8	88,5

3.3.1 Generell bedömning av mätosäkerhet på grund av stoft

Mätningar i detta arbete görs i skorstenen. Utifrån tidigare stoftmätningar på SCA Obbola antas rökgasen innehålla maximal 20 mg stoft/Nm^3 , vilket är en låg koncentration jämfört med typiska koncentrationer före stoftavskiljning. Utifrån antagandet om 20 mg stoft/Nm^3 och den förenklade sammansättningen av stoft beräknas koncentrationer av olika fasta ämnena i rökgasen. I Tabell 3 visas stoftkoncentrationen (mmol/m^3) i rökgasen av de ämnen som redovisats i Tabell 2. En uppskattning av det maximala felet i SO_3 -mätningen kan nu göras genom att anta att allt sulfat (Na_2SO_4 och K_2SO_4) detekteras som SO_3 , eller att karbonater och klorider (Na_2CO_3 , K_2CO_3 och

NaCl) reagerar med SO₃, s.k. sulfatering. Tabell 3 visar att Na₂SO₄ har störst påverkan som störning och kan orsaka ett mätfel på +2,3 ppm, om allt natriumsulfat detekteras som SO₃ vid mätningen. Om allt sulfat (Na₂SO₄ + K₂SO₄) detekteras som SO₃ vid mätningen ligger mätfel på +2,5 ppm.

Gasformig H₂SO₄ kan reagera med NaCl och Na₂CO₃ (eller K₂CO₃) på filtret och bilda sulfat. NaCl kan bilda natriumbisulfat (NaHSO₄) och natriumsulfat (Na₂SO₄) [18]:



Na₂CO₃ kan bilda natriumsulfat (Na₂SO₄):



Sulfatering av karbonater och klorider kan därför orsaka ett mätfel på -0,4 ppm, om alla karbonater och klorider reagerar med H₂SO₄, dvs. H₂SO₄ absorberas av stoftet.

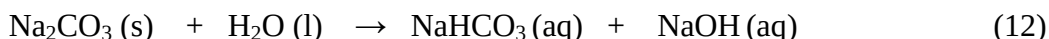
Tabell 3. *Stoftkoncentrationer [mol/Nm³] i rökgas från ämnena i Tabell 2 med antagande stoftkoncentrationen är 20 mg/Nm³ i rökgasen.*

Table 3. *Concentration [mol/Nm³] of the species given in Table 2 in the flue gas with an assumed dust concentration of 20 mg/Nm³.*

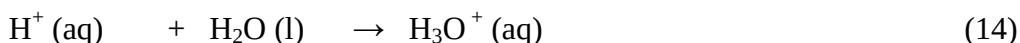
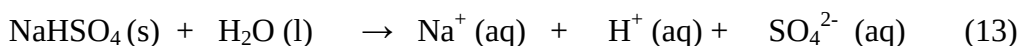
	Molkoncentration [mol/Nm ³]	Maximala felet i SO ₃ mätning [ppm]
Na ₂ SO ₄	102·10 ⁻⁶	2,3
Na ₂ CO ₃	13·10 ⁻⁶	-0,3
K ₂ SO ₄	8·10 ⁻⁶	0,2
K ₂ CO ₃	2·10 ⁻⁶	-0,05
NaCl	3·10 ⁻⁶	-0,07

3.3.2 Osäkerhet på grund av stoft för kontrollerad kondensation

Vid användning av metoden kontrollerad kondensation testades att inte använda filter för avskiljning av stoft i rökgasen vid provtagning. SO₃-halten i rökgasen bestäms via titrering med en NaOH-lösning (se kapitel 3.2.1) och är baserad på koncentrationen oxoniumjoner (H₃O⁺) som bildas i reaktion med H₂SO₄ (g) och H₂O (l). Neutrala salter, så som Na₂SO₄ har därför ingen inverkan på resultatet. Endast salter eller oxider som bildar en sur eller basisk lösning med vatten kan påverka resultatet. Det enda basiska saltet som kan bildas i relevanta mängder är Na₂CO₃, vilket reagera med vatten (l) och bilda natriumhydroxid:



Eftersom stofthalt i skorsten är relativt låg (20 mg/m³) och så även andelen karbonat i stoftet (4 – 5 vikt %), blir påverkan på mätresultat låg (-0.3 ppm SO₃, se Tabell 3). Dock finns det en eventuell risk för natriumbisulfat (NaHSO₄) i stoftet, vilket bildar en sur lösning i vatten:



Även denna koncentration kan antas vara så låg att påverkan på mätresultatet kan försummas under förutsättning att SO_3 -koncentrationer är högre än ca 1 ppm.

3.3.3 *Osäkerhet på grund av stoft för syradaggpunktsmätare LANCOM 200*

I princip kan syradaggpunktsmätaren från LANCOM användas för att bestämma vattenhalten i rökgaserna genom att bestämma vattendaggpunkten. Det finns dock risk att vattendaggpunkten inte mäts korrekt då stoftet i rökgasen kan innehålla hygroskopiska salter, vilka eventuellt upplöses och påverkar vattendaggpunkten (se kap 2.5 och Nordling [29]). Mätning av syradaggpunkt påverkas dock inte av detta.

3.3.4 *Osäkerhet på grund av stoft för Pentols kontinuerliga SO_3 -instrument*

Vid mätning med Pentols SO_3 -instrument används ett filter för att avskilja stoft från rökgasen. Filtret består av glasull, så man kan anta att en del av stoftet kommer att passera filtret och detekteras som SO_3 (se reaktion 8). Om allt stoftet skulle passera filtret skulle man kunna få en överskattning av SO_3 -koncentrationen med 2,5 ppm (se tidigare resonemang i anslutning till Tabell 3).

Med anledning av filtret finns också risken att SO_3 fångas upp i filtret genom att reagera med redan befintligt stoft. Gasformig SO_3 kan då reagera med stoftformiga alkaliklorider och -karbonater och bilda alkalisulfater, s.k. sulfatering. Om detta sker kommer SO_3 -koncentrationen att underskattas, som mest med 0,4 ppm.

3.4 Ytterligare mätosäkerhet, vid sidan av stoft

3.4.1 *Inverkan av SO_2 , HCl och andra gaser*

Med Pentols instrument finns det risk för att SO_2 absorberas i isopropanollösningen, omvandlas till sulfat och resulterar i ett mätfel [5][7].

Gaser som kan bilda en sur (t.ex. HCl) eller basisk (t.ex. NH_3) lösning med vatten kan påverka resultatet vid titrering i metoden med kontrollerad kondensation. Eftersom temperaturen på kondenseringsutrustningen hålls vid mellan 70 och 80 °C är det dock osannolikt att gaser som HCl och SO_2 absorberas i kylaren [36].

3.4.2 *Starkt varierande SO_3 -koncentrationer*

Om SO_3 -koncentrationen varierar mycket är det svårt att mäta syradaggpunkt med LANCOM 200 eftersom mätprincipen bygger på att SO_3 -koncentrationen är stabil.

Med kontrollerad kondensation mäts bara ett medelvärde över provtagningstid (t.ex. 30 min) och därför kommer inte eventuella svängningar i SO_3 -koncentrationen att ses.

Med Pentols instrument är det möjligt att detektera SO_3 -koncentrationen kontinuerligt.

3.4.3 Aerosolbildning

Aerosolbildning, dvs. bildning av fina vätskedroppar i gasen, skulle kunna vara ett problem när SO_3 -halt bestäms via våtkemiska metoder, dvs. vid mätning med kontrollerad kondensation och Pentols SO_3 -instrument. Om SO_3 faller ut som aerosol i form av mycket små H_2SO_4 -droppar skulle de kunna gå igenom systemet istället för att kondensera på ytan i kontrollerad kondensationsutrustningen eller i isopropanollösningen i Pentols SO_3 -instrument. Det är svårt att bedöma hur stor effekten kan vara eftersom det beror på många olika faktorer. Aerosolbildning innebär dock en risk för underskattning av SO_3 -halten.

4 Genomförande

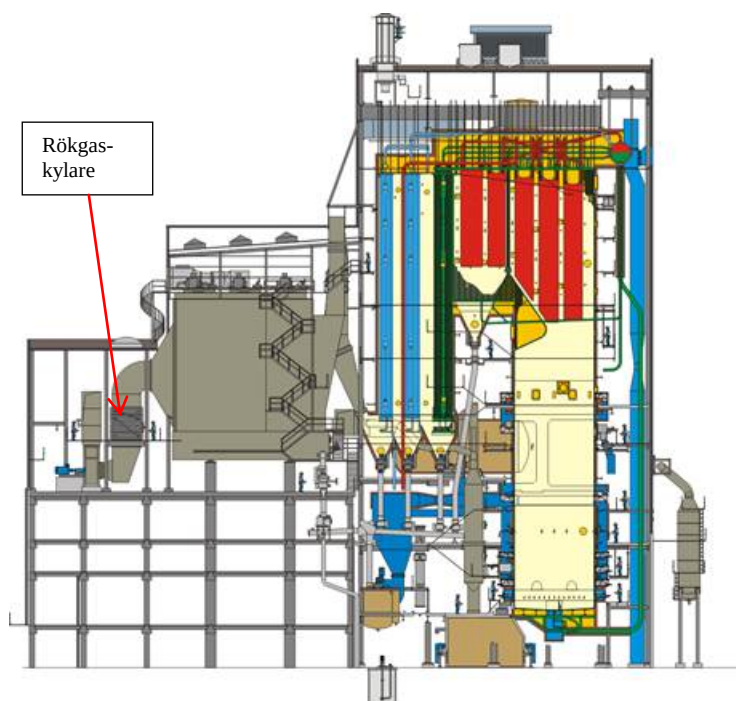
Målet med projektet är att studera hur syradaggpunkten påverkas av olika driftförhållanden i en sodapanna. Ett flertal driftfall undersöktes. Syradaggpunkt och SO_3 mättes. Olika grader av tillsatseldning med eldningsolja och beckolja gjordes för att få variation i driftförhållanden och SO_3 -halt.

4.1 Sodapanna

Mätningarna genomfördes i sodapannan hos SCA Obbola. Pannan rekommenderades i Värmeforsks anbudsförfrågan och valdes som mätobjekt av huvudsakligen två anledningar.

- Pannan har eldningsutrustning för ett flertal andra bränslen än svartlut, vilket kan förväntas påverka emissionen av SO_2 och SO_3 .
- Pannan är utrustad med en rökgaskylare placerad efter elfiltret. Rökgaskylaren kan sänka rökgastemperaturen mer än vad som vanligen är förekommande i sodapannornas ekonomisar. Den låga rökgastemperaturen efter rökgaskylaren gör den känslig för syradaggpunkt. På rökgaskylaren i Obbola har det förekommit tendenser till korrosion.

En förenklad bild av pannans utformning framgår av Figur 11.



Figur 11. Obbolas sodapanna.

Figure 11. The Obbola recovery boiler.

Pannan är levererad av Andritz Oy 2007. Huvuddata för pannan framgår av Tabell 4.

Tabell 4. Obbolas sodapanna – huvuddata.

Table 4. Obbola recovery boiler – main data

Parameter		Enhet	Värde
Brännlut	Torrhalt, inkl. aska, normalt	%	75,5
	Last, normalt	TTS/d	600-900
	Antal lutsprutor	st	4
	Lutsprutor	typ	”kopp”
Metanol	Flöde, normalt	kg/h	150-300
Starka luktgaser	Flöde	Nm ³ /h	400-1000
Eldningsolja (lastbrännare)	Flöde, max	kg/h	2800
	Typ		Eo6
	Antal brännare	st	2
Beckolja (lastbrännare)	Flöde, max	kg/h	2800
Ångdata	Temperatur	°C	505
	Tryck	bar(ö)	110
Rökgaskylare	Kylvattentemperatur, in, normalt	°C	115
	Kylvattentemperatur, ut, normalt	°C	140
Dimensioner	Eldstadens bredd	m	6,9
	Eldstadens djup	m	7,5

Rökgasttemperaturen efter rökgaskylaren ligger normalt 11-14 grader högre än inkommande kylvatten.

Metanol innebär i detta sammanhang den industriella restprodukt som framställs genom kondensering av metanolhaltiga gaser som drivs av i olika positioner i processen, t.ex. indunstningen och kokeriet. Med metanolen följer en del svavelhaltiga föreningar, terpenar och ammoniak och ca 10 % vatten.

Pannan hör till de mindre som nyuppförts på senare år i Sverige. Ångdata är högt satta och helt jämförbara med andra nyuppförda pannor. Brännlutens torrhalt är högst normal i jämförelse med de flesta svenska pannor.

Pannan kan tillföras de flesta bränslen som förekommer i sodapannor. Flera av dessa är svavelhaltiga och förbränns i flamman i en brännare, vilket gör pannan intressant att studera vad gäller SO₃-emission och syradagpunkt.

Pannans rökgaskylare har varit utsatt för korrosionsangrepp. I slutet av 2009 och början av 2010 förekom produktionsproblem i fabriken som medförde att betydande mängder olja eldades i kombination låga lutlast eller helt utan luteldning. Under denna period förekom ovanligt låga temperaturer, ca 100°C, hos inkommande kylvatten till rökgaskylaren. Misstankar har förekommit om korrosionsrisker i samband med dessa driftfall.

Vid förhållanden som föranleder risk för ökad syradagpunkt, t.ex. med låg lutlast och oljeeldning, ökas temperaturen hos ingående vatten till rökgaskylaren numera till 135°C.

4.2 Bränsle

De bränslen som används i Obbolas sodapanna framgår av Tabell 5. Viktiga egenskaper vad avser SO₃-bildning hos dessa bränslen redovisas i tabellen.

Tabell 5. Obbolas sodapanna – bränsleegenskaper.

Table 5. Obbola recovery boiler – Fuel properties.

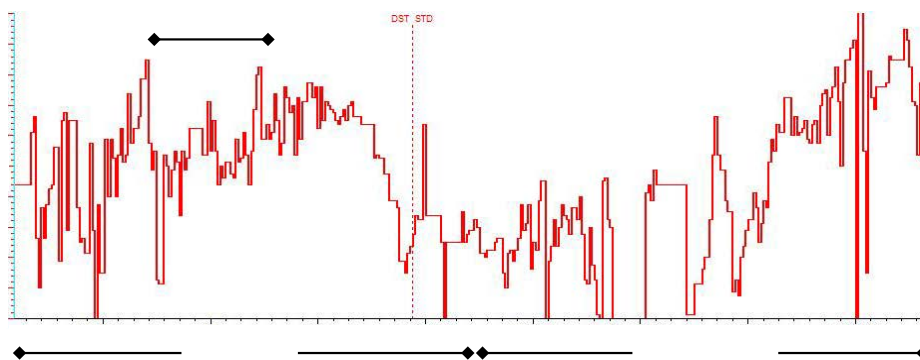
	Enhet	Brännlut ^a	Eldnings- olja	Beckolja	Metanol
Askhalt	vikt-%	46,9	-	-	-
Kol, C	vikt-%	34,0	-	-	-
Väte, H	vikt-%	4,1	-	-	-
Kväve, N	vikt-%	0,07	-	-	-
Svavel, S	vikt-%	4,8	~0,62	0,2-0,3	5-8 ^b
Klor, Cl	vikt-%	0,07	-	-	-
Natrium, Na	vikt-%	18,2	-	-	-
Kalium, K	vikt-%	1,66	-	-	-
Fosfor, P	mg/kg	68	-	-	-
Koncentration CH ₃ OH	%	-	-	-	80-81
Koncentration H ₂ O	%	-	-	-	~10
Effektivt värmevärde	MJ/kg	12,8	41,3	37,8	~19

^a Analys på torrt prov. Prov taget 2013-10-11

^b Avser föroreningar av DMS, DMDS, merkaptan etc.

De eldade starka luktagaserna var ej exakt kända till sin sammansättning. Det är rimligt att anta att de liknar dito i andra sulfatfabriker. Starka luktagaser utgörs bland annat av svavelväte, dimetylsulfid, dimetyldisulfid och merkaptaner.

Sulfiditeten i vitlut på Obbola under oktober och november månad framgår av Figur 12. Relationen mellan svavelhalt i vitlut resp. svartlut är relativt konstant, varför sulfiditeten i vitlut är ett bra mått på svavelhalten i brännluten till sodapannan, som utgör huvudbränslet och ”baslasten” av svavel till pannan. Sulfiditeten definieras som $\text{Sulfiditet} = \text{Na}_2\text{S}/(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})$, där sulfiditeten har enheten ”procent” och de ingående termerna har enheten ”gram/liter”, omräknat som NaOH.



Figur 12. Sulfiditet i vitlut.

Figure 12. Sulphidity in white liquor.

Sulfiditeten i vitlut var under mätperioden ca 36-38%, vilket är ett förhållandevis normalt värde för Obbola, såväl som för många andra sulfatfabriker, och inte förväntas vara orsak till varken onormalt höga eller låga svavelemissioner från sodapannan.

4.3 Mätplan

Under en veckas mätkampanj undersöktes hur varierande driftförhållanden påverkade uppkomsten av syradaggpunkt i Obbolas sodapanna. Driftförhållandena varierades så att de innefattade både vanligt förekommande driftförhållanden och förhållanden med högre risk för syradaggpunkt. Planen för att skapa olika driftförhållandena i sodapannan var att variera följande parametrar:

- Lutens torrhalt
- Lutlast
- Eldning av beckolja i lastoljebrännare (eller ej)
- Eldning av eldningsolja i lastoljebrännare (eller ej)

Vid vanligt förekommande driftförhållanden för sodapannan i Obbola är halten av SO_2 i rökgasen oftast låg och då borde även halten av SO_3 vara låg. En del av mätplanen bestod därför i att framkalla driftförhållanden med förhöjd risk för syradaggpunkt, dvs. driftförhållanden med närvaro av SO_2 och SO_3 i rökgasen. Strategin för att åstadkomma dessa driftförhållanden var:

1. Lägre torrhalt (73-74 %) på luten än normalt (77 %)
2. Låg lutlast
3. Elda beckolja i lastoljebrännare
4. Elda eldningsolja i lastoljebrännare
5. Kall bädd genom att köra vid
 - Låg last
 - Stora droppar
 - Låg temperatur på luten
 - Låg temperatur på luften
 - Omfördelning av förbränningsluft
 - Justera vinkeln på lutsprutorna

4.4 Mätuppställning

Mätningarna utfördes med:

- Portabel syradaggpunktsmätare Lancom 200, fabrikat LAND
- Kontinuerligt SO₃-mätinstrument, fabrikat Pentol (tidigare Severn Science)
- SO₃-mätning enligt manuell våtkemisk metod (kontrollerad kondensation)

Det kontinuerliga instrumentet för SO₃ (Pentolinstrumentet) är oprövat på rökgas från en sodapanna. För att säkerställa att instrumentet fungerar stabilt gjordes kontrollmätningar av SO₃ i rökgasen med manuell våtkemisk metod (kontrollerad kondensation). Den kontinuerliga mätningen av SO₃ gjordes online under hela mätkampanjen. Manuella mätningar av syradaggpunkt med Lancom 200, samt manuell provtagning med kontrollerad kondensation gjordes vid 11 olika driftförhållanden, de flesta av dem vid sämre driftförhållanden än vanligt och några vid mer normala driftförhållanden.

4.4.1 Mätposition / Mätuttag

Mätningar genomförs i skorstenen i sodapannan hos SCA Obbola, i tre befintliga mätuttag (se Figur 13). Denna mätposition är mest relevant för problemställningen då daggpunktskorrosion är ett känt problem i rökgaskylare, som ligger i direkt anslutning uppströms från skorstenen. Det finns även en mätposition närmre rökgaskylaren, dock finns där risk för stråkbildning, vilket skulle försvåra jämförelsen av de olika mätmetoderna. Mätpositionen närmre rökgaskylaren består dessutom endast av ett mätuttag så det skulle inte fungera att göra parallella mätningar med olika metoder. Ytterligare en fördel med mätpositionen i skorsten är den läge stoftkoncentrationen i skorstenen jämfört med en mätposition före elektrostatiskt filter. Sammanfattningsvis gäller för vald mätposition:

- Relevant för problemställningen
- God omblandning av rökgaser
- Låg stofthalt i rökgaserna (jämfört med uppströms stoftrening)

En nackdel med vald position är risken att syradaggpunkt uppstår före mätposition. För att undvika detta problem vid mätningarna har driften av rökgaskylaren anpassats så att rökgastemperaturen ut från kylaren varit högre än vanligt (> 140 °C).

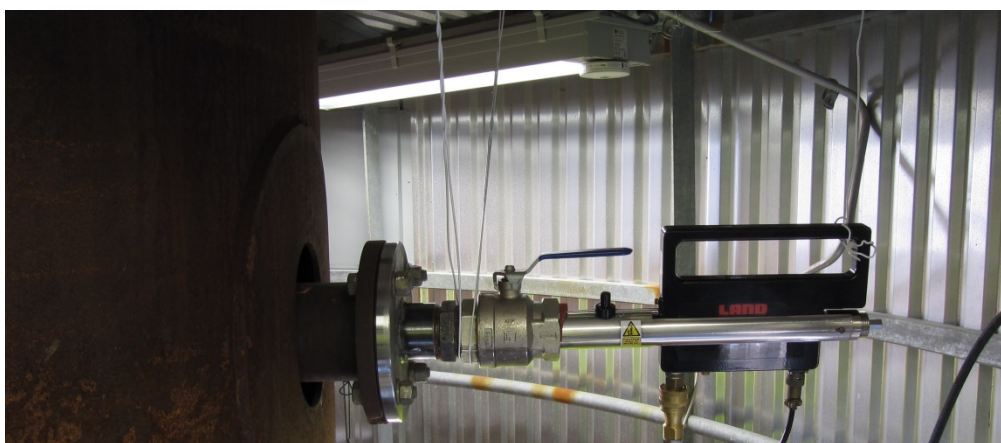


Figur 13. Mätkur (till vänster) och ett av mätuttagen i rökgaskanalen (till höger).

Figure 13. Flue-gas stack with the measurement shelter (left) and one of the sampling positions in the flue gas stack (right).

4.4.2 Syradaggpunktsinstrument Lancom 200

Mätningar med syradaggpunktsinstrument LANCOM 200 gjordes vid ett av mätuttagen. Instrumentsonden fördes in i skorstenen vid varje mätning och efter att ytan och sensorn erhållit rökgasens temperatur sänktes långsamt temperaturen på ytan genom att höja kylfluetsflödet. Syradaggpunktsmätaren visar 0 μA så länge det inte finns någon kondensation på sensorytan. Efter varje mätning av syradaggpunkt togs sonden ut för rengöring. Figur 14 visar en bild av instrumentsonden.



Figur 14. Mätning med Lancom 200 i Obbola.

Figure 14. Measurement with Lancom 200 in Obbola.

4.4.3 Kontrollerad kondensation för SO_3 -mätning

Mätningar med kontrollerad kondensation gjordes vid ett av mätuttagen samtidigt med mätning med LANCOM 200. Figur 15 visar utrustningen som används vid mätning med kontrollerad kondensationsmetoden. Mätsonden består av ett syrafast rör innehållande ett kvartsglasrör som värms upp med ett värmeband till 180 °C. Inget filter användes eftersom stoftkoncentration var låg. Efter mätning togs sonden ut och rengjordes vid behov. Provtagnings tid var 30 min vid ett gasflöde av 1 L/min. Detaljerat genomförande av mätproceduren beskrivs i kapitel 3.2.1 ovan och i Värmeforsks mättehandbok [32].



Figur 15. Mätning med kontrollerad kondensationsutrustning i Obbola.

Figure 15. Sampling with controlled condensation method in Obbola.

4.4.4 Realtidsmätning av SO_3

Pentols online-instrument för SO_3 kalibrerades på plats före mätkampanjen, med hjälp från instrumenttillverkaren. I Figur 16 visas realtidsmätning av SO_3 med Pentols online-instrument. Pentolsonden (0,5 m lång) installerades i ett av mätuttagen. Mätningar gjordes kontinuerligt under hela mätkampanjen, med korta uppehåll för att inspektera och byta glasullsfiltret, vilket byttes dagligen. Sonden togs ut och inspekterades några gånger under mätkampanjen. Styrenheten bevakades med avseende på om larm skulle uppkomma (t.ex. instrumentavvikelse m.a.p. temperatur). Den kontinuerliga signalen på SO_3 användes tillsammans med anläggningens signal för SO_2 för att följa driftsförhållande, med avseende på risk för syradagpunkt.



Figur 16. Mätning med Pentols online-instrument. Styrenheten till vänster och sondenheten till höger (en stor del av sonden är i pannan).

Figure 16. Measurement with Pentol's online-instrument. Control module to the left and probe module to the right (a large part of the probe is inside the flue-gas stack).

4.5 Driftdata och processparametrar

Processförhållandena vid mätningarna bevakades genom att kontrollera och notera driftdata och processparametrar från ordinarie driftövervakningssystem. Eftersom pålitliga data för SO₂ är särskilt viktiga för studien gjordes en kalibrering av anläggningens SO₂-mätare före mätkampanj. För att bevaka driftdata och processparametrar gjordes anteckningar av eldstadstemperatur (vilket ej loggas) och praktiska noteringar av förändringar som gjordes mellan driftfallen, t.ex. ändring av vinkel på lutsprutor.

Under mätningarna stoppades sotningen i rökgaskylaren medan sotningen i pannan och slagverken i elfiltret var i drift.

I Tabell 6 visas en översikt över driftfall från mätkampanjen. De första elva driftfallen, 1-11, är fall där mätningar har gjorts med kontrollerad kondensation och Lancom 200 parallellt med Pentols kontinuerliga mätning av SO₃. Mätfallen med benämning A-F är tidssekvenser då Pentolinstrumentet indikerat närvaro av SO₃, men där ingen manuell provtagning genomförts. Mätfall B-D sammanfaller delvis med mätfall 4-6. Mer detaljerade driftdata visas i bilaga B. I bilaga C redovisas datum och tidpunkt för samtliga mätningar.

Tabell 6. Driftfall.

Table 6. Operation cases.

Driftfall	Torrhalt lut	Lutlast inkl aska	Temp lut	Metanol	Svaga gaser	Starka gaser	Beckolja 2 LB i drift total flöde	Olja 2 LB i drift total flöde	Rkgtemp efter rkgkylare	Eldstads-temp nr 1/nr 2	Luftflödeskvot olje-brännare ^a	Ändrad vinkel lut-sprutor
nr	(%)	(t TS/dygn)	(°C)	(l/h)	(km ³ /h)	(m ³ /h)	(kg/h)	(kg/h)	(°C)	(°C)		-
1	77	696	131	250	8	353	2843	0	128	-	-	-
2	77	648	131	220	8	352	0	2411	156	-	-	-
3	74	864	125	310	8	353	0	0	138	ca. 800	-	-
4	73	696	120	310	8	382	0	1992	146	ca. 800	-	-
5	74	552	116	310	8	353	0	1989	144	750/770	-	-
6 ^b	74	552	135	310	8	368	0	1907	145	720/750	-	+15
7	73	672	120	310	8	353	0	1886	145	770/750	1,2	-
8 ^c	73	528	124	6	8	0	0	1007	145	750/780	-	-25
9 ^d	73	744	122	171	8	396	0	0	146	770/810	-	-
10 ^d	74	768	122	170	8	352	0	2011	145	770/815	1,2	-
11	75	1008	122	170	8	352	0	0	146	760/830	-	-
A	77	672	131	220	8	358	0	0	154	-	-	-
B	73	696	119	310	8	358	0	1992	144	-	-	-
C	74	552	116	310	8	353	0	1836	144	-	-	-
D	74	552	135	310	8	370	0	1905	145	-	-	-
E	73	600	121	161	8	352	0	0	145	-	-	-
F	73	744	122	170	8	352	0	0	144	-	-	-

^a Referensvärde: 0,8-0,9^b Ökad luttemperatur (+15°C)^c Inga starka gaser. Stora lutdroppar (lågt tryck)^d Stor bädd

5 Resultatredovisning

5.1 Mätresultat

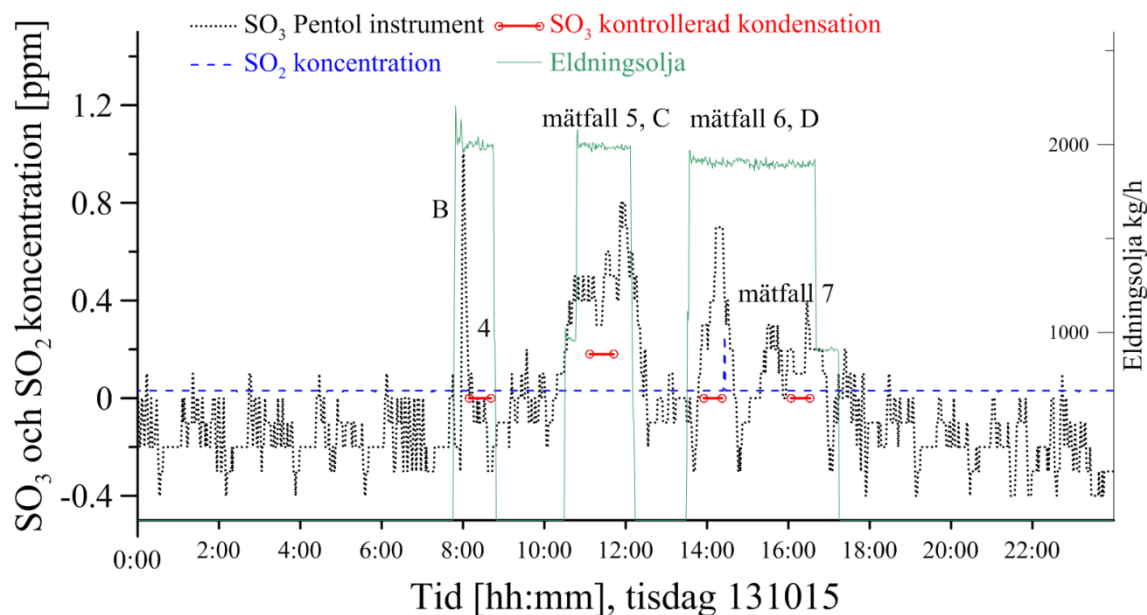
Tabell 7 visar anläggningens emissionsdata tillsammans med mätresultat från SO₃-mätningar och syradaggpunktsmätning för samtliga driftfall. Därtill visas O₂-koncentrationer och emissionsdata i sin helhet i Bilaga D. Mätningar med Lancom 200 gav inga resultat för syradaggpunkt. Pentolinstrumentet indikerade låga SO₃-halter vid ett flertal driftfall, samtliga dock under 1 ppm. Mätningar med kontrollerad kondensation visade vid ett tillfälle, driftfall 5, på en låg koncentration av SO₃.

I Figur 17 visas mätresultat över tid, för SO₃-mätning med Pentolinstrumentet och kontrollerad kondensation för mät dagen med flest driftfall. En brussignal som svänger kring -0,2 ppm noteras från Pentolinstrumentet. Vid några tillfällen ger instrumentet också tydliga indikationer på närvaro av SO₃. För ett av driftfallen (nr 5) indikerar mätning med kontrollerad kondensation låg närvaro av SO₃, koncentration < 1 ppm, vilket bekräftades av Pentolinstrumentet. Mätresultat över tid för övriga dagar visas i bilaga E.

Tabell 7. SO₃, syradaggpunktsmätningar och emissionsdata för samtliga driftfall (medelvärden).

Table 7. SO₃, acid dew-point measurement results and emission data for all cases (medelvärden).

Driftfall [nr]	SO ₂ [ppm]	Emissionsdata			Mätresultat		Syradaggpunkt Lancom 200
		TRS [ppm]	NO _x [ppm]	CO [ppm]	SO ₃ Kontrollerad kondensation [ppm]	SO ₃ Pentol [ppm]	
1	0	0	102	3	0	0	-
2	0	0	129	2	0	0	-
3	0	0	80	19	0	0	-
4	0	0	114	2	0	0	-
5	0	0	120	2	0,2	0,4	-
6	0	0	118	2	0	0,4	-
7	0	0	120	2	0	0,2	-
8	0	0	85	3	0	0	-
9	0	0	49	16	0	0	-
10	0	0	98	2	0	0	-
11	0	0	63	138	0	0	-
A	0	0	93	9	NA	0,2	NA
B	0	0	111	2	NA	0,6	NA
C	0	0	118	2	NA	0,5	NA
D	0	0	119	2	NA	0,5	NA
E	0	0	86	3	NA	0,2	NA
F	0	0	52	16	NA	0,7	NA



Figur 17. SO_3 - och SO_2 -koncentrationer över tid tisdagen 15 oktober.

Figure 17. SO_3 and SO_2 concentrations during October 15th.

5.2 Praktiska erfarenheter av mätmetoder

5.2.1 Syradaggpunktsinstrument Lancom 200

Av oklara skäl var det ibland svårt att starta Lancom 200. När det väl var igång fungerade allt som det skulle, dock detekterades ingen syradaggpunkt. Troligtvis berodde det på att det inte fanns svavelsyraånga (H_2SO_4 (g)), eller att koncentrationerna och därmed kondensatmängd var för små. Det gick att mäta vattendaggpunkt, men det var inte möjligt att få en stabil eller konstant ström (stable current reading) och signalen svängde mycket. En anledning till detta kan vara höga rökgashastigheter i skorsten som gör att det inte kan bildas en stabil kondensatfilm på sensorytan (den blåser bort). Sensorytan befann sig i samma riktning som rökgasströmmen. Det skulle vara fördelaktigare för instrumentet om man kunnat placera sensorytan så att den inte är utsatt för så hög rökgashastighet, t.ex. om sensorytan hade haft 90° vinkel relativt strömningsriktningen för rökgasen.

5.2.2 Kontrollerad kondensation för SO_3 -mätning

Kontrollerad kondensationsmetoden fungerade så som den ska. Det är viktigt att provtagningssystemet är gjort av glas och att allt är rent. Sedan krävs det att allt uppströms från glaskylaren är tillräckligt uppvärmt (över syradaggpunktstemperatur) och att man inte har kalla punkter (cold spots) mellan provtagningsrör och glaskylaren. En bra och utförlig beskrivning av metoden finns i Värmeforsk Mäthandbok [32].

5.2.3 Pentols instrument för kontinuerlig mätning av SO_3

En praktisk erfarenhet av användning av Pentols instrument för kontinuerlig mätning av SO_3 är att det är viktigt för instrumentet att ha en bestämd temperatur i analysatordelen.

Om instrumentet ska lämnas utan tillsyn under en längre period bör det stå i ett tempererat rum. Denna erfarenhet baseras på det larm som noterades under en period av låg utomhustemperatur under mätkampanjen. Larmet åtgärdades genom att starta en av två små inbyggda värmefläktar under en kortare tid, för att åter få upp temperaturen i analysatormodulen till den temperatur systemet var kalibrerat vid.

6 Diskussion

6.1 Generellt

Man kan konstatera att de genomförda mätningarna visar att det inte uppmättes SO_3 i rökgaserna i Obbolas sodapanna vid eldning av lut och samtidig destruktionseldning av starka gaser och metanol. Syradaggpunkten var då så låg att ingen påtaglig risk för svavelsyrakondensation förelåg vid de aktuella metalltemperaturerna hos pannans värmeöverförande ytor. Det skulle kunna finnas en syradaggpunkt på grund av HCl , men den vore då inte långt ifrån vattendaggpunktstemperaturen. Vanliga driftförhållanden innebär luteldning (inga andra bränslen) och en lutlast mellan 700 och 1000 tTs/dygn.

Det detekterades låga koncentrationer av SO_3 med Pentolinstrumentet vid några driftfall, vid låg last, låg torrhalt på luten och eldning med olja i lastoljebrännare. Vid ett av dessa driftfall uppmättes låga koncentrationer (ca 0,2 ppm) av SO_3 med metoden kontrollerad kondensation. Alla uppmätta koncentrationer av SO_3 var så låga att de ligger nära detektionsgränsen för mätmetoderna.

6.2 Osäkerheter i resultat

Första frågan som man ställer sig nu är om det överhuvudtaget kan finnas SO_3 om det inte ens finns SO_2 i rökgaserna. När man går igenom förbränningsrelaterad litteratur är svaret egentligen nej, eftersom SO_3 bildas via SO_2 och det är osannolikt att all SO_2 försvinner i processen eller bildar SO_3 . Jämvikten gynnar bildning av SO_3 vid låga temperaturer, men reaktionerna är alldeles för långsamma för bildning av nämnvärda mängder SO_3 . En grov tumregel är att några enstaka procent av SO_2 omvandlas till SO_3 i förbränningsprocesser. I en sodapanna sker också absorption av SO_2 och SO_3 , till natrium i stoftet. SO_3 absorberas något effektivare enligt teorin så det borde inte finnas SO_3 i rökgasen utan närvaro av SO_2 . Sist skall också noteras att det finns en möjlighet att det skulle kunna se ut som om det finns SO_3 i rökgasen utan närvaro av SO_2 om anläggningens SO_2 -instrument är ur funktion eller inkorrekt installerat.

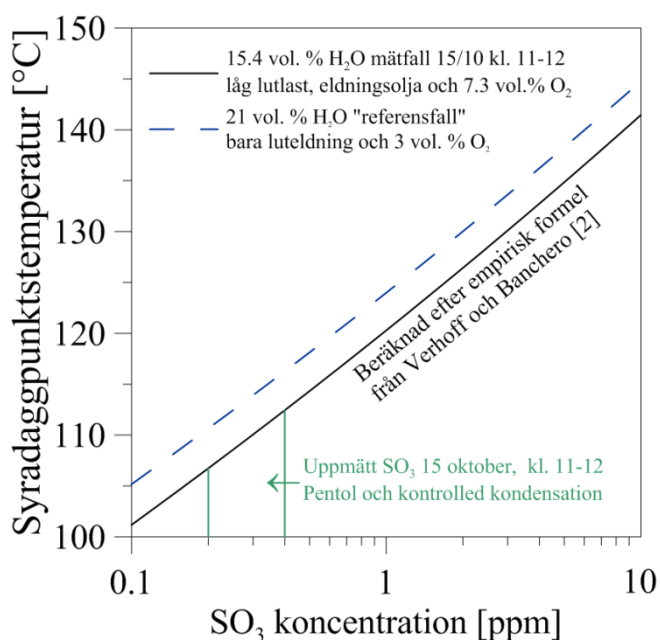
Resultaten vad gäller SO_3 -koncentration med kontrollerad kondensationsmetoden var under detektionsgränsen för alla fall förutom ett fall, med ca 0,2 ppm i SO_3 -koncentration. I detta prov såg man en liten färgförändring i provet. I alla andra prov såg man ingen färgförändring. Men eftersom det bara var en svag färgförändring var det svårt att titrera och resultatet kan anses som osäkert och skulle kunna vara ett resultat av stoft som har hamnat i provet.

Om det vore så att SO_3 -mätvärdet från metoden kontrollerad kondensation vore mätfel är frågan vad det är som gör att Pentolinstrumentet ger en tydlig signal för driftfallen 5, 6, C och D (se kapitel 5, Figur 17). Om felet skulle uppstå på grund av stoftet skulle detta vara orsakat av en kraftigt varierande stoftsammansättning (sulfathalt) vid de olika driftfallen. Detta verkar mindre sannolikt eftersom stoftet till största delen innehåller sulfater (ca 70 %) för alla driftfall (se kapitel 3.3). Om det är neutrala eller sura sulfater spelar ingen roll för Pentolinstrumentet. Därför är det sannolikt SO_3 i rökgasen och mätfallen 5, 6, C och D ska ses som förhållanden då SO_3 mättes och därmed innebar

risk för syrakondensation dvs. risk för korrosion i rökgaskylaren och andra kalla delar i en sodapanna. Mätfall B och F bör istället betraktas som spikar (se bilaga E) vilka skulle kunnat uppstå på grund att stoft har lossnat i filtret till exempel vid filterbyte. SO_3 -koncentrationerna i mätfall 7, A och E kan betraktas som försumbara eftersom mätsignalen var förhållandevis svag, dvs. för låga SO_3 -halter (se bilaga E).

6.3 Kritiska driftfall

Även vid små SO_3 -koncentrationer, bildas det alltid ett kondensat med hög koncentration av svavelsyra när temperaturen på värmeväxlande ytor sjunker under syradagpunktstemperatur. Själva kondensatmängden är mindre för låga SO_3 -koncentrationer jämfört mot höga. Figur 18 visar beräknad syradagpunkt för mätfall nr 5 för SO_3 -koncentrationer uppmätt med kontrollerad kondensationsmetod och Pentolinstrumentet. Beräknad syradagpunkt ligger grovt mellan 105 och 115 °C vilket innebär att om kylvattnet in i rökgaskylaren ligger under 115 °C det kan innebära risk för lågtemperaturkorrosion på grund av kondensation av svavelsyra.



Figur 18. Beräknad syradagpunktstemperatur enligt Verhoff och Banchero [2] för mätfall 5.

Figur 18. Calculated acid dew point temperature for measured case 5 according to Verhoff and Banchero [2]

Driftfallet som visas i Figur 18 hade låg lutlast i kombination med 2000 kg/h eldningsolja. Enligt teorin [16] ger låg lutlast störst risk för SO_3 -bildning i sodapannan. Detta har att göra med att bäddtemperatur kan bli för låg, vilket orsakar ofullständig sulfatering i bädden så att SO_2 bildas. SO_2 kan sedan oxidera till SO_3 . Låg lutlast i kombination med oljebrännare ger ännu högre risk för SO_3 i rökgaserna. En oljebrännare ger lokalt höga halter av SO_2 , vilken delvis kan vidareagera till SO_3 . Dock är stoftkoncentration av basiska ämnen hög i en sodapanna pga. det höga Na-innehållet i stoftet, vilket i sin tur kan absorbera allt SO_x . Men vid låg last sjunker

stoffkoncentration i rökgaserna och därmed kapaciteten för sulfatering av SO_3 . Alla mätfall med tydlig signal för SO_3 från Pentolinstrumentet uppstod tisdagen 15 oktober (mätfall 5, 6, C och D), se Figur 11, kapitel 5. I alla mätfall hade man låg lutlast och oljeeldning (2000 kg/h). Man ser ett tydligt samband mellan oljeeldning och SO_3 -koncentration i Figur 11.

Det blev ingen detekterbar SO_3 -halt när man eldade endast lut, i alla fall om man utsluter spiken, betecknad som mätfall F, och de små osäkra eller otydliga halter som betecknades som mätfall A och E. Däremot fanns det flera fall då man eldade becksolja och eldningsolja och trots att man gjorde det detekterades ingen SO_3 . Vid till exempel mätfall 1 med en något lägre lutlast än vanligt och becksoljeeldning 2500 kg/h kunde ingen SO_3 detekteras. Inte heller i mätfall 2 med en mindre lutlast än vanligt och eldning av eldningsolja 2400 kg/h kunde SO_3 detekteras. I mätfall 8 hade man mycket låg lutlast men bara 1000 kg/h eldningsolja vilket inte heller gav några SO_3 -koncentrationer (se även figurer i bilaga E). Det ska anmärkas att det var högre torrhalten i luten i mätfall 1 och 2 jämfört med mätfall 5, 6, 7 och 8 vilket reducerar risken för kall bädd och bildning av SO_3 .

Det kan noteras att Obbolas sodapanna är relativt liten vilket innebär att de eldade oljemängderna är betydande i förhållande till lutlasten. Vid de lägre lutlasten som eldades, ca 550 tTs/dygn, var tillförd effekt med olja upp till 25 % av tillförd effekt med lut.

7 Slutsatser

Korrosionsproblem relaterade till att svavelsyrakondensation uppkommer när syradaggpunktstemperaturen är högre än temperaturen hos värmeöverförande ytor i pannan. Då sker en kondensation av gasformig svavelsyra och korrosion följer. Detta kan förekomma även för icke värmeöverförande delar och är då att hänföra till luftinläckage eller bristfällig isolering. I detta arbete har det gjorts en genomgång av teorin för svavelsyradaggpunkten och kondensation av gasformig svavelsyra (som bildas ur SO_3). En mätkampanj har genomförts i sodapannan i Obbola för att studera hur olika driftförhållanden påverkar svavelsyradaggpunkten. Vid mätkampanjen mättes syradaggpunkt och SO_3 (med två oberoende SO_3 -mätmetoder). Utifrån teori och mätkampanj dras följande slutsatser med avseende på risk för problem med svavelsyrakondensation i sodapannor:

- Detta arbete visar på en tendens till risk för uppkomst av SO_3 och därmed problem med svavelsyrakondensation på pannans värmeöverförande ytor vid låg last, låg torrhalt på luten och eldning med olja i lastoljebrännare. Temperaturen i bädden var också låg vid dessa mättillfällen.
- Mätnoggrannheten hos de använda metoderna är begränsad till registrering av SO_3 -koncentrationer som medför att syradaggpunkter under ca 120°C knappast kan fastställas genom mätning med dessa metoder. Detta gäller vid mätning i sodapannor med basisk aska och måttlig stofthalt vid mätpunkten, dvs efter elektrostatiskt filter. I andra fall försämras mätnoggrannheten.
- Vid eldning av lut och samtidig destruktionseldning av starka gaser och metanol uppmättes SO_2 -emissionen 0 ppm och det observerades ingen SO_3 i rökgaserna. Med hänsyn till mätmetodernas noggrannhet dras slutsatsen att SO_3 -halten i rökgas var lägre än vad som kan detekteras med de använda metoderna. Det innebär också att syradaggpunkten var så låg att ingen påtaglig risk för svavelsyrakondensation förelåg vid de aktuella metalltemperaturerna hos pannans värmeöverförande ytor.
- Vid mätfallen med eldning av beckolja i Obbolas lastbrännare observerades ingen SO_3 -emission. Analogt med vad som beskrivits ovan för luteldning bedöms detta innebära att ingen påtaglig risk för svavelsyrakondensation förelåg vid de aktuella metalltemperaturerna hos pannans värmeöverförande ytor. Dock finns det generellt alltid en risk för problem relaterade till svavelsyradaggpunkt när det eldas svavelinnehållande bränsle i oljebrännare eftersom det då bildas SO_2 och SO_3 i flammen.
- Trots förhållandevis drastiska försök att framkalla driftförhållanden med förhöjd svavelsyradaggpunkt i Obbolas sodapanna uppmättes ingen SO_2 -emission och endast så låga SO_3 -halter i rökgasen att inga förhållanden med en uppenbar risk för svavelsyrautfällning på pannans värmeöverförande ytor kunde konstateras vid de aktuella temperaturerna hos dessa.

8 Rekommendationer och användning

Utgående från litteraturgenomgång, mätresultat och erfarenheter från detta arbete görs följande rekommendationer kring syradaggpunkt i sodapanna:

- Var medveten om att det finns en förhöjd risk för problem med svavelsyrautfällning vid låg lutlast och samtidig oljeeldning.
- Mätmetoderna som använts i detta arbete, d.v.s. kontrollerad kondensation (SO_3), Pentolinstrumentet (SO_3) och Lancom 200 (syradaggpunkt) rekommenderas för vidare mätkampanjer vid betydande SO_2 -halter i rökgasen. De skall observeras att mätningarna i detta arbete gjordes efter elfiltret, vid låga stoftkoncentrationer, och att högre stoftkoncentrationer ger större osäkerheter.
- Vid planering av eventuella mätkampanjer för att undersöka syradaggpunkten skall det beaktas att kontrollerad kondensation för SO_3 -mätning och syradaggpunktsinstrumentet Lancom 200 inte är några kontinuerliga metoder. Observera också att kontrollerad kondensation är en relativt omständlig metod som lämpligen används av en mätkonsult, medan Lancom 200 är ett instrument som är mer passande att köpa eller hyra för en intresserad anläggningsägare
- Pentolinstrumentet är ett kontinuerligt mätinstrument för SO_3 (som kan köpas eller hyras), men i dagsläget kräver det daglig tillsyn, eventuellt rengöring och filterbyte, så det är mindre lämpligt som ett stationärt installerat instrument.
- För att i en specifik anläggning ta reda på om det finns risk för problem med svavelsyrautfällning rekommenderas mätinsatser för att mäta syradaggpunkten och/eller SO_3 vid kritiska driftfall. För att få pålitliga resultat bör mätningar ske med minst två olika mätmetoder (som bygger på olika mätprinciper). Mätningar som syftar till att identifiera syradaggpunkter under 120°C rekommenderas inte med hänsyn till de tillgängliga instrumentens noggrannhet.
- Gällande driften av rökgaskylare efter elfiltret rekommenderas ett reducerat värmeuttag under uppstart och nedeldning av pannan, för att reducera risken för syradaggpunktskorrosion vid låga rökgastemperaturer.
- För oljebrännare i sodapannan rekommenderas att hålla luftkvoten så låg som möjligt, naturligtvis utan att riskera för höga utsläpp av CO eller andra emissioner.
- Med hänsyn till mätnoggrannheten hos förekommande mätinstrument rekommenderas att temperaturen hos värmeöverförande ytor aldrig tillåts underskrida 120°C , då inga säkra mätningar eller beräkningar av syradaggpunkten kan göras vid lägre SO_3 -halter än vad som motsvaras av denna temperatur.

- Vid uppstart och nedeldning kan det finnas en förhöjd risk för problem orsakade av svavelsyrautfällning, eftersom icke ideala driftförhållanden sammanfaller med låg rökgastemperatur. En ökad marginal mot normalt förväntad syradaggpunkt rekommenderas därför hos värmeöverförande ytors temperatur m i dessa fall.

9 Förslag till fortsatt forskningsarbete

I detta arbete gjordes en veckas mätkampanj vid en sodapanna som har försumbara halter av SO_2 vid normala driftförhållanden. För att bättre förstå riskerna med syradaggpunkt och korrosion i en sodapanna skulle det vara intressant att i fortsatt forskningsarbete undersöka:

- Hur syradaggpunkt varierar vid olika driftförhållanden i en modern sodapanna som körs med högre sulfiditet på luten eller högre SO_2 än i Obbola
- Risker med syradaggpunkt vid uppstart och nedeldning av en sodapanna
- Orsaker till lågtemperaturkorrosion i rökgaskylare.
- Om det kan förekomma SO_3 i rökgasen trots att SO_2 -halten är låg

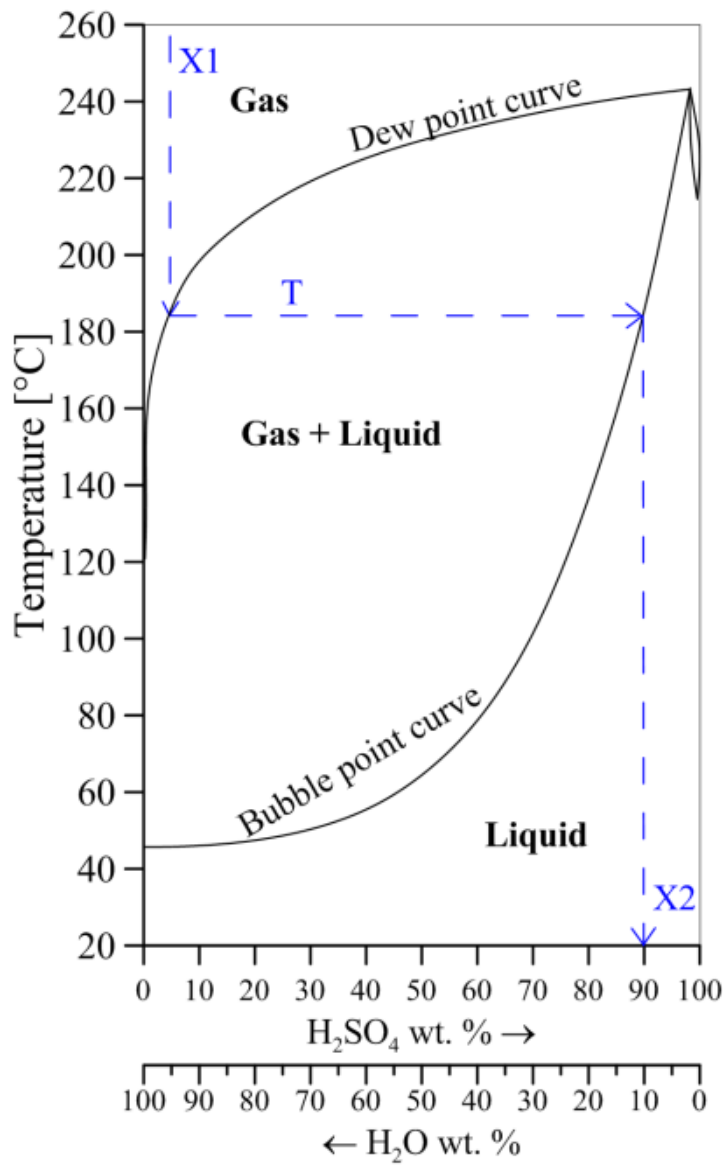
10 Litteraturreferenser

- [1] Haase, R.; Borgmann, H. W. *Korrosion* 1961, 15, 47-49.
- [2] Verhoff, F. H.; Banchero, J. T. *Chemical Engineering Progress* 1974, 70, 71-72.
- [3] Okkes A.G.; Get acid dew point of flue gas. *Hydrocarbon Process* 1987;7:53-5.
- [4] Cooper, D.; Andersson, C. Bestämning av SO₃ i rökgaser med NaCl-metoden – en jämförelse av olika metoder, *Värmeforsk Rapport 616*, Värmeforsk och Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning (IVL).
- [5] Cooper, D. Optimisation of a NaCl Adsorbent Tube Method for SO₃ Measurements in Combustion Flue Gases. *Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning (IVL) Göteborg*, 1995, Report B-1177.
- [6] Cooper, D.; Ferm, M. Jämförelse av mätmetoder för bestämning av SO₃-koncentrationer i rökgaser. *Värmeforsk and Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning (IVL) Göteborg*, 1994, Värmeforsk report 494.
- [7] Fleig, D.; Vainio, E.; Andersson, K.; Brink, A.; Johnsson, F.; Hupa, M. *Energy & Fuels* 2012, 26, 5537-5549.
- [8] Jackson, P. J.; Hilton, D. A.; Buddery, J. H. Continuous measurement of sulfuric acid vapour in combustion gases using a portable automatic monitor. *J. Inst. Energy* 1981, 124-135.
- [9] LAND Instruments International, Dronfield S18 1DJ, England, <http://www.landinst.com/>.
- [10] Marier, P.; Dibbs, H. P. The catalytic conversion of SO₂ to SO₃ by fly ash and the capture of SO₂ and SO₃ by CaO and MgO. *Thermochim. Acta* 1974, 8, 155-165.
- [11] Rees, O. W.; Shimp, N. F.; Beeler, C. W.; Kuhn, J. K.; Helfinstine, R. J. Sulfur retention in bituminous coal ash. *Illinois State Geological Survey* 1966, Circular 396, 1-10.
- [12] Wickert, K. Die katalytische SO₂-Oxydation in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Gase im Reaktionsraum. *BWK* 1962, 14, 20-21.
- [13] Jørgensen, T. L.; Livbjerg, H.; Glarborg, P. Homogeneous and heterogeneously catalyzed oxidation of SO₂. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62, 4496-4499.
- [14] Urbanek, A.; Trela, M. Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1980, 21, 73-133.
- [15] Fernando, R. SO₃ issues for coal-fired plant. *IEA Clean Coal Centre* 2003, PF 03-03, 1-53.
- [16] *Handbook: Kraft Recovery Boilers*, Adams, T. N.; Frederick, Wm. J.; Grace, T. M.; Hupa, M.; Isia, K.; Jones, A. K.; Tran, H. Tappi Press, Atlanta USA.

-
- [17] Tamminen, T., Forssén, M., Hupa, M. Dust and flue gas chemistry during rapid changes in the operation of black liquor recovery boilers – Part 3: Gaseous emissions. *Tappi Journal* 2002, 1(7), 25-29.
- [18] E. Vainio, D. Fleig, A. Brink, K. Andersson, F. Johnsson, M. Hupa, *Energy & Fuels*, 2013, 27, 2767–2775.
- [19] Hindiyarti, L.; Glarborg, P.; Marshall, P. Reactions of SO_3 with the O/H Radical Pool under Combustion Conditions. *J. Phys. Chem.* 2007, 111, 3984-3991.
- [20] R. Hardman, R. Stacy, Estimating Sulfuric Acid Aerosol Emissions from Coal-Fired Power Plants. Conference on Formation, Distribution, Impact, and Fate of Sulfur Trioxide in Utility Flue Gas Streams, Pittsburgh (1998) 1-11.
- [21] Haase R, Rehse M. Ermittlung der Taupunkte von Rauchgasen aus dem Verdampfungsgleichgewicht des Systems Wasser-Schwefelsäure. *Mitteilungen der VGB* 1959; 62: 367-371.
- [22] Kiyoura R, Munidasa M, Atsumi S. Measurement of Dew Point of Gases Containing Low Concentrations of H_2SO_4 . *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology* 1972; 108: 165-175.
- [23] Abel E. The vapor phase above the system sulfuric acid-water. *J. Phys. Chem.* 1946; 50: 260-283.
- [24] Müller P. Beitrag zur Frage des Einflusses der Schwefelsäure auf die Rauchgas-Taupunkttemperatur. *Chem Ing Tech* 1959; 5:345-351.
- [25] Land, T. Theory of acid deposition and its application to the dew-point meter. *J. Inst. Fuel* 1977, 50, 68-75.
- [26] Niepenberg, H. P., *Babcock Handbuch Öl*. Verlag G. Kopf, Stuttgart, 1973.
- [27] Herzog, T.; Spiegel, W.; Mueller, W. Corrosion as a Result of Dew Points and Deliquescent Salts in the Boiler and the Flue Gas Treatment Systems, *Waste Management, Volume 3, Recycling and Recovery*, Neuruppin: TK Verlag, 2012, 343-358.
- [28] Lindau, L.; Goldschmidt, B.; Lågtemperaturkorrosion i barkeldade mindre pannor. *Värmeforsk Rapport* 781, 2002.
- [29] Nordling M., Förutsättning för sänkning av rökgastemperatur. *Värmeforsk Rapport* 1230, 2012.
- [30] Dene, C.; Himes, R. Continuous Measurement Technologies for SO_3 and H_2SO_4 in Coal-Fired Power Plants, EPRI Electric Power Research Institute 2004, Technical report.
- [31] Fateev, A.; Egsgaard, H.; Clausen, S. Sulfur trioxide technique for SCR units. Status/Activity report January – October 2010, DTU

- [32] Gustavsson, L., Nyquist, G. Värmeforsk Mäthandbok, Värmeforsk Rapport 937, September 2005.
- [33] Koebel, M.; Elsener, M. Schwefeltrioxidbestimmung in Abgasen nach der Isopropanolmethode – Eine kritische Betrachtung. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 1997, 57, 193-199.
- [34] Stuart, D. D. Continuous Measurements of Acid Dewpoint and Sulfur Trioxide in Stack Gases. *101st Air and Waste Management Association annual conference and exhibition*, Portland 24th – 27th June, 2008.
- [35] Pentol-Enviro AG, *SO₃ Monitor*, Basel, Switzerland, Available from: <http://www.pentol.net>.
- [36] Huijbregts WMM, Leferink R. Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 2004; 51: 173-188.
- [37] Niclas Ahnmark, SCA Obbola
- [38] Reidick, H.; Reifenhäuser, R. Katalytische SO₃ –Bildung in Abhängigkeit von der Kesselverschmutzung. *VGB Kraftwerkstechnik* 1978, 58, 915-921.
- [39] Harb, J. N.; Smith, E. E. Fireside corrosion in PC-fired boilers. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1990, 16, 169-190.
- [40] Tran, H.; Mapara, N.; Barham, D. The effect of H₂O on acidic sulfate corrosion in kraft recovery boilers. *Tappi Journal* 1996, 79, 155-160.

Bilaga A Fasdiagram för vatten och svavelsyra (0,1 atm)



Bilaga B Driftfall, detaljerad data

Drift-parametrar	Driftfall										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Lutlast [t Ts/h]	29	27	36	29	23	23	28	22	31	32	42
Torrhalt [%]	77	77	74	73	74	74	73	73	73	74	75
Lut till sprutor [°C]	131	131	125	120	116	135	120	124	122	122	122
Beckolja till LB1 och LB2 [kg/h]	2483	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Olja till LB1 och LB3 [kg/h]	0	2411	0	1992	1989	1907	1886	1007	0	2011	0
Svaggas [kNm ³ /h]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Starkgas [Nm ³ /h]	353	352	353	382	353	368	353	353	396	352	352
Metanol [l/h]	250	220	310	310	310	310	310	6	170	170	170
Primärluft [kNm ³ /h]	39	37	41	38	37	41	39	38	34	34	39
Primärluft [°C]	203	188	202	203	168	166	167	204	171	170	170
Sekundärluft [kNm ³ /h]	48	54	56	49	46	50	46	48	48	48	63
Sekundärluft [°C]	199	131	211	152	152	120	150	219	142	141	164
Tertiärluft [kNm ³ /h]	26	23	40	40	33	33	33	40	41	35	49
Tertiärluft [°C]	199	194	200	197	201	201	201	198	200	200	198
Luft till LB1 [kNm ³ /h]	15	18	5	17	17	16	16	13	5	17	5
Luft till LB2 [kNm ³ /h]	15	18	5	17	17	16	16	5	5	17	5
Luft till LB [°C]	118	123	117	95	94	93	108	100	96	79	95
Utgående ånga [t/h]	143	138	129	133	115	114	130	96	116	143	153
Utgående ånga [Bar]	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111
Utgående ånga [°C]	493	489	500	496	487	489	494	460	493	502	501
Rkg efter Eko1 Söder [°C]	186	187	185	187	182	184	183	183	183	183	185
Rkg efter Eko1 Norr [°C]	182	181	181	182	176	180	178	179	179	175	179
Rkgtemp efter kylare S [°C]	129	151	139	147	145	146	146	146	146	146	147
Rkgtemp efter kylare N [°C]	126	150	137	144	143	144	144	144	145	144	145

Drift- parametrar	Driftfall					
	A	B	C	D	E	F
Lutlast [t Ts/h]	28	29	23	23	25	31
Torrhalt [%]	77	73	74	74	73	73
Lut till sprutor [°C]	131	119	116	135	121	122
Beckolja till LB1 och LB2 [kg/h]	0	0	0	0	0	0
Olja till LB1 och LB3 [kg/h]	0	1992	1836	1905	0	0
Svaggas [kNm ³ /h]	8	8	8	8	8	8
Starkgas [Nm ³ /h]	358	358	353	370	352	352
Metanol [l/h]	220	310	310	310	161	170
Primärluft [kNm ³ /h]	38	38	37	41	34	34
Primärluft [°C]	170	203	167	166	187	170
Sekundärluft [kNm ³ /h]	56	49	47	50	47	48
Sekundärluft [°C]	118	156	151	119	153	142
Tertiärluft [kNm ³ /h]	30	40	33	33	32	41
Tertiärluft [°C]	182	197	201	201	194	200
Luft till LB1 [kNm ³ /h]	4	17	17	16	5	5
Luft till LB2 [kNm ³ /h]	5	17	15	16	5	5
Luft till LB [°C]	124	88	96	95	111	95
Utgående ånga [t/h]	106	133	113	113	92	115
Utgående ånga [Bar]	111	111	111	111	111	111
Utgående ånga [°C]	454	490	483	491	446	490
Rkg efter Eko1 Söder [°C]	179	186	182	185	172	183
Rkg efter Eko1 Norr [°C]	173	181	175	181	167	180
Rkgtemp efter kylare S [°C]	155	145	144	146	145	145
Rkgtemp efter kylare N [°C]	153	143	143	144	144	143

Bilaga C Datum och tid för mätningar

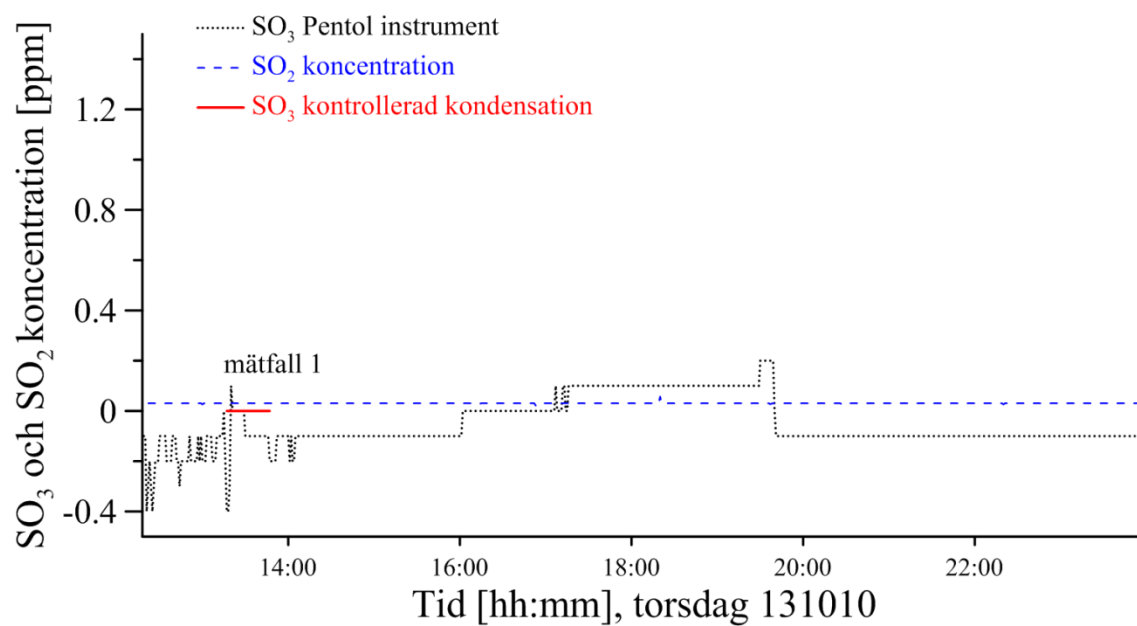
Driftfall	Dag	Datum	Tid
1	Torsdag	2013-10-10	13:15 - 13:45
2	Fredag	2013-10-11	9:35 - 10:15
3	Måndag	2013-10-14	14:20 - 15:10
4	Tisdag	2013-10-15	08:00 - 08:45
5	Tisdag	2013-10-15	11:00 - 11:45
6	Tisdag	2013-10-15	13:45 - 14:30
7	Tisdag	2013-10-15	16:00 - 16:40
8	Onsdag	2013-10-16	13:40 - 14:40
9	Torsdag	2013-10-17	08:15 - 09:00
10	Torsdag	2013-10-17	09:45 - 10:20
11	Torsdag	2013-10-17	11:20 - 11:55
A	Fredag	2013-10-11	11:00 - 12:18
B	Tisdag	2013-10-15	07:58 - 08:06
C	Tisdag	2013-10-15	10:34 - 12:18
D	Tisdag	2013-10-15	13:53 - 14:28
E	Onsdag	2013-10-16	22:43 - 23:07
F	Torsdag	2013-10-17	08:02 - 08:11

Bilaga D Emissionsdata

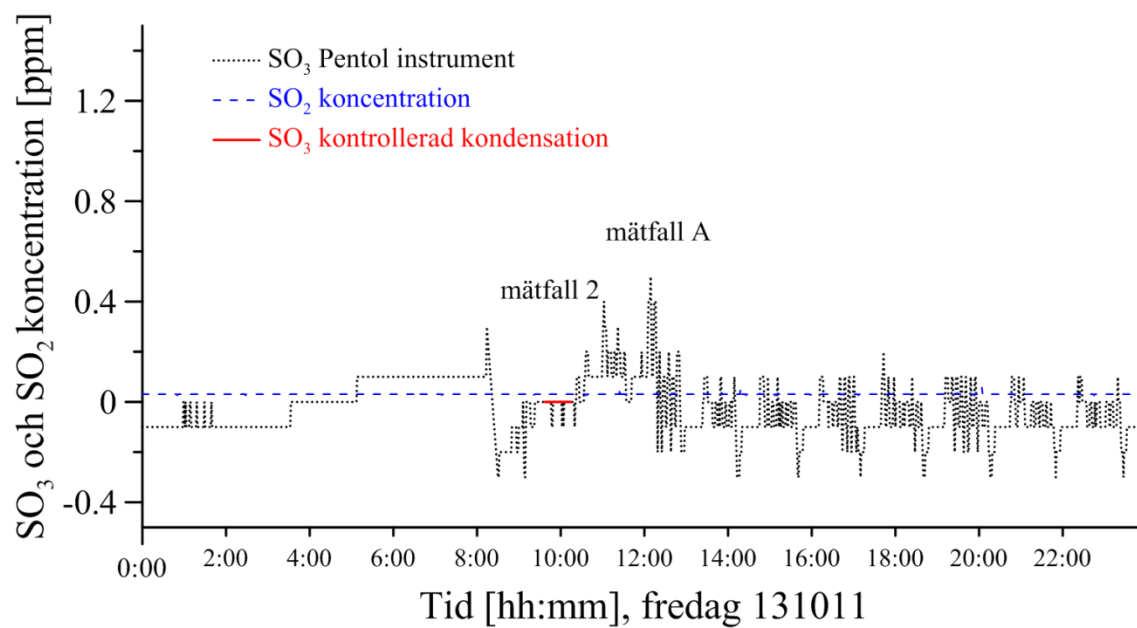
Emissioner	Mätfall										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O2 efter eko1 [% fuktig]	2,9	3,6	2,7	4,7	5,7	6,3	4,2	7,4	3,0	2,9	1,6
O2 Skorsten [% torr]	4,0	4,9	3,9	6,3	7,4	8,0	5,6	9,3	4,2	4,1	2,6
CO Skorsten [ppm]	3	2	19	2	2	2	2	3	16	2	138
SO2 Skorsten [ppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TRS Skorsten [ppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NOx Skorsten [ppm]	102	129	80	114	120	118	120	85	49	98	63
NO2 Skorsten [ppm]	4	5	3	4	30	26	11	5	2	3	3
NO Skorsten [ppm]	98	124	77	110	90	92	109	80	47	94	60
NOx Skorsten [mg/MJ]	73	99	58	96	109	113	97	88	36	72	43
SO3 Pentol [ppm]	0	0	0	0	0,4	0,4	0,2	0	0	0	0
SO3 Kontrollerad kondensation [ppm]	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0

Emissioner	Mätfall					
	A	B	C	D	E	F
O2 efter eko1 [% fuktig]	4,5	4,7	5,7	6,3	5,3	2,9
O2 Skorsten [% torr]	6,1	6,3	7,4	8,1	7,1	4,2
CO Skorsten [ppm]	9	2	2	2	3	16
SO2 Skorsten [ppm]	0	0	0	0	0	0
TRS Skorsten [ppm]	0	0	0	0	0	0
NOx Skorsten [ppm]	93	111	118	119	86	52
NO2 Skorsten [ppm]	5	4	30	27	9	2
NO Skorsten [ppm]	88	106	88	92	77	49
NOx Skorsten [mg/MJ]	72	93	106	114	54	37
SO3 Pentol [ppm]	0,2	0,6	0,5	0,5	0,2	0,7
SO3 Kontrollerad kondensation [ppm]	0	0	0	0	0	0

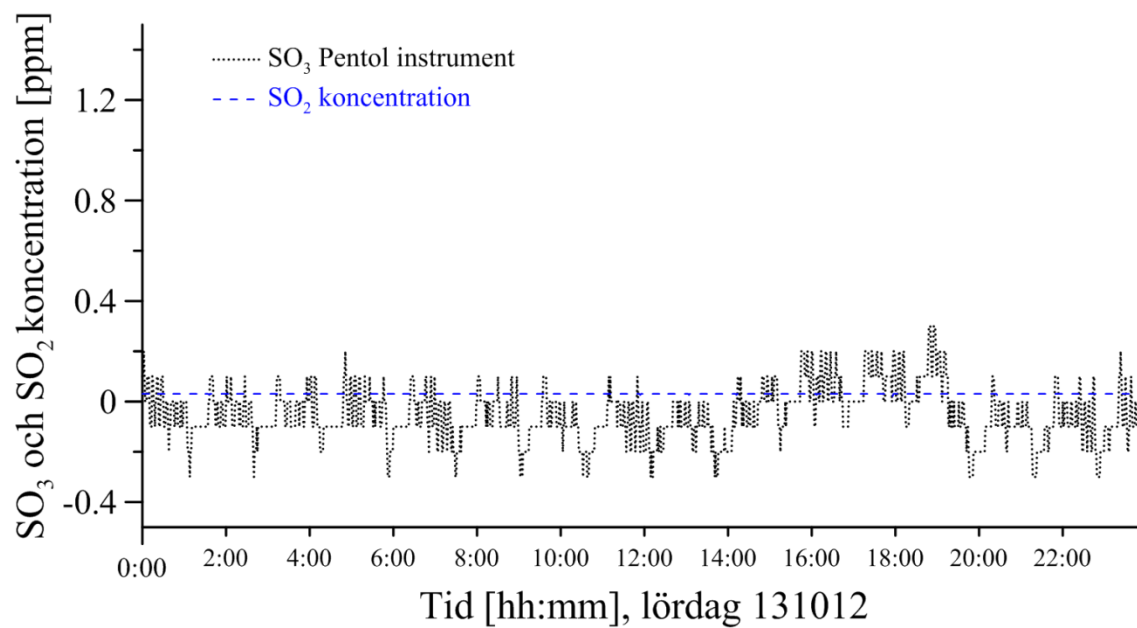
Bilaga E Mätdata för SO_3 och SO_2 över tid



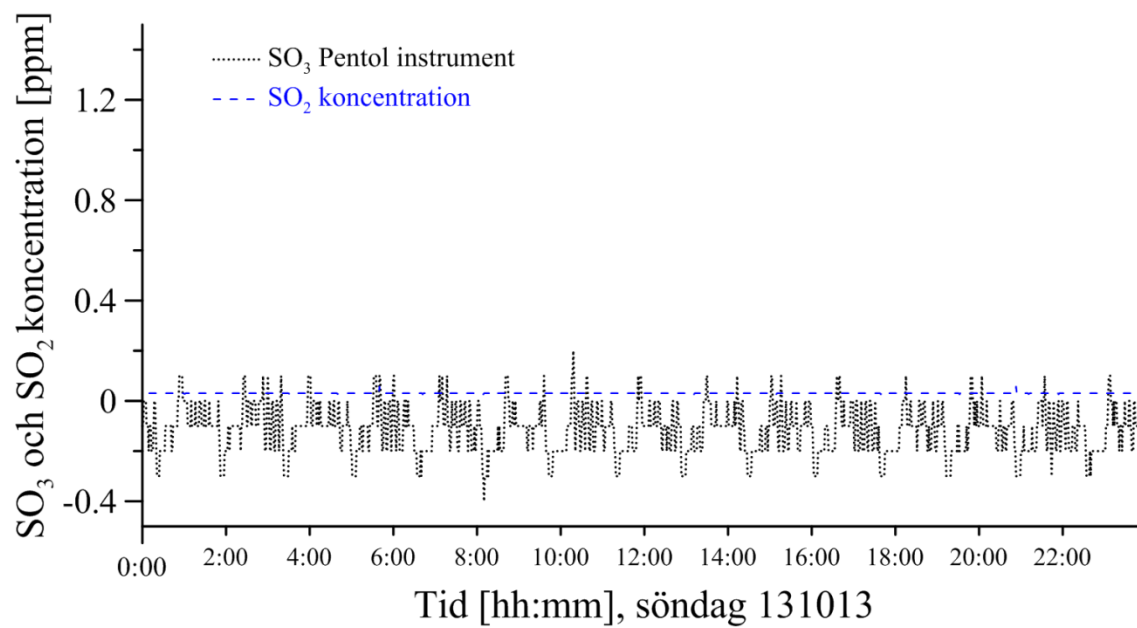
Figur 19. SO_3 - och SO_2 -koncentrationer över tid 10 oktober.



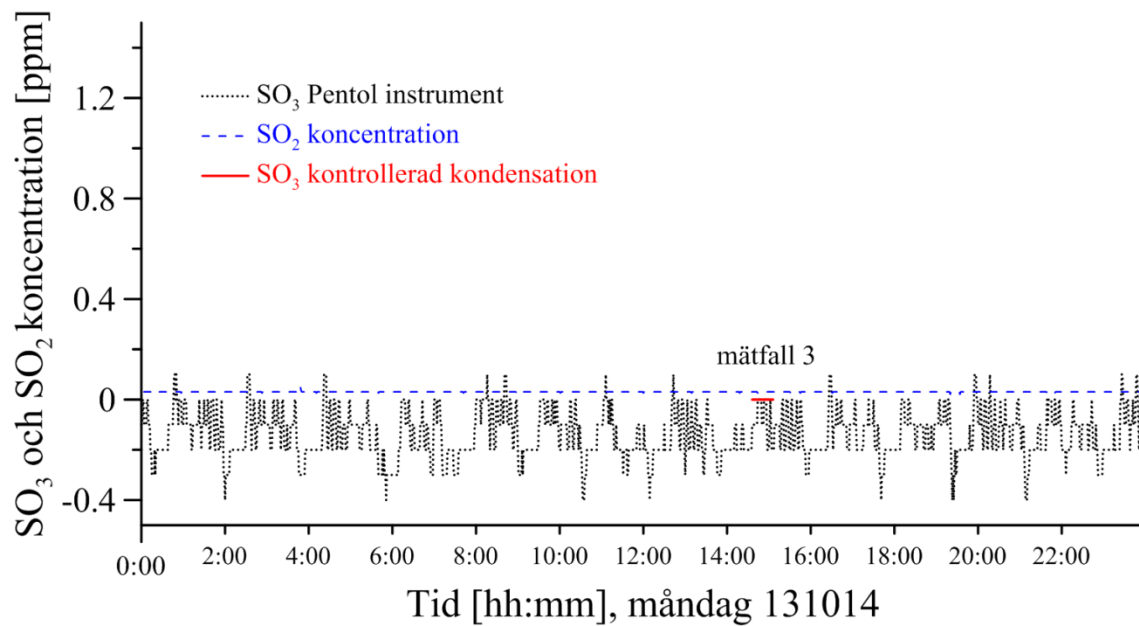
Figur 20. SO_3 - och SO_2 -koncentrationer över tid 11 oktober.



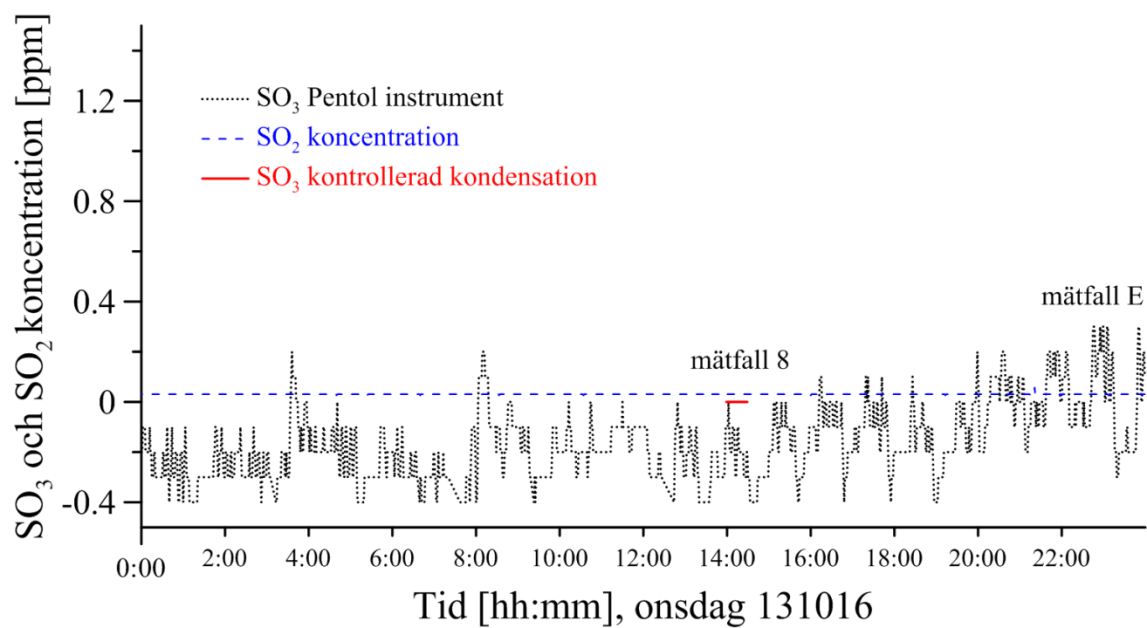
Figur 21. SO_3 - och SO_2 -koncentrationer över tid 12 oktober.



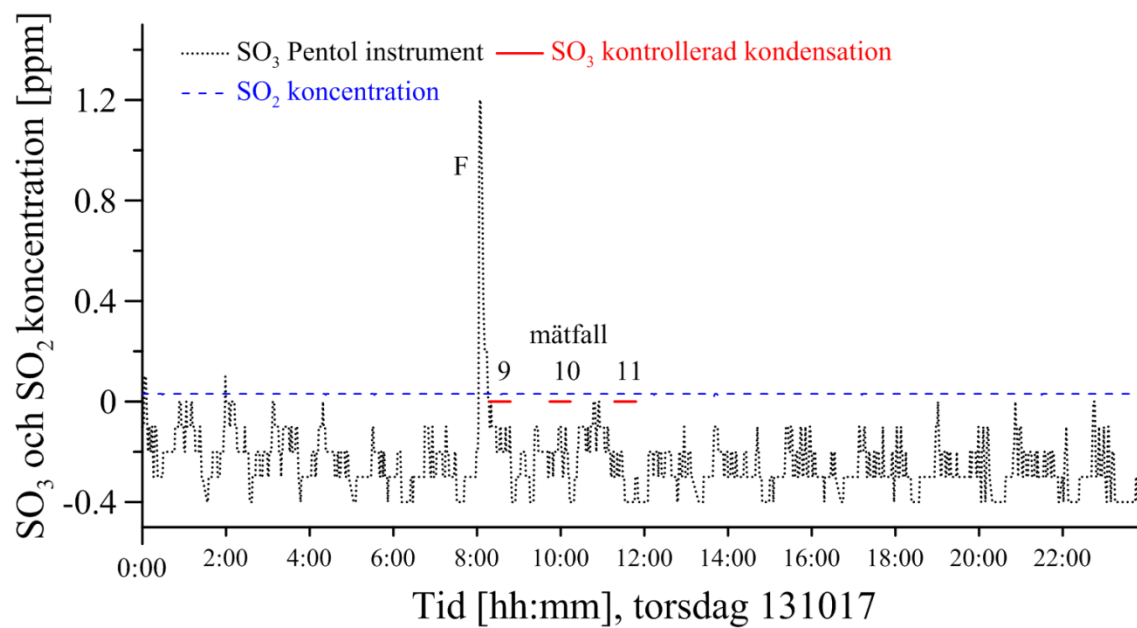
Figur 22. SO_3 - och SO_2 -koncentrationer över tid 13 oktober.



Figur 23. SO_3 - och SO_2 -koncentrationer över tid 14 oktober.



Figur 24. SO_3 - och SO_2 -koncentrationer över tid 16 oktober.



Figur 25. SO₃- och SO₂-koncentrationer över tid 17 oktober.