



Handläggare	Rapport		1(13)
Lars Andersson	Datum	Utgåva	Ordernr
Tel 010 505 13 27	2007-06-05	2	313423
Fax 010 505 27 57			
lars.e.andersson@afconsult.com	Sodahuskommittén		

Riskanalys på sodapannor med Ammoniak som reducermedel av NO_x

ÅF-Process
Pulp and Paper

Lars Andersson



Sammanfattning

En riskanalys av ammoniakdosering till sodapannor har genomförts på uppdrag av SSVL och Sodahuskommittén. Riskanalysen baserar sig på tidigare gjorda studier och på allmänt tillgängligt material.

De gjorda studierna har genomförts med ammoniakdosering direkt in i pannan via lansar med spridarmunstycken.

Den slutsats som kan dras ur de tillgängliga uppgifterna är att:

- All tillförsel av ammoniak till sodapannor medför en ökad risk för korrosionsskador då bildningen av ammoniumsalter med låga smältpunkter kan ge flytande smälta direkt på överhettartubernas metallytor.
Förutom risken för flytande smälta direkt på överhettartuberna ökar risken för igensättningar i pannans tubsats eller ekonomiser. Var igensättningarna kommer är beroende på var rökgastemperaturen blir lägre än salternas smältpunkter. Det medför en ökad risk för korrosion om pannan måste rengöras med vattentvätt.
- Det föreligger en stor risk för att ammoniaklösningen kommer att spruta mot vattenförande vägguber. Det medför en mycket stor risk för erosions och/eller korrosionsskador på tuberna som kan brista och ge upphov till smälta/vatten explosioner. En explosion kan dels skada pannan med totalt haveri som följd dels kan den ge upphov till personskador eller dödsfall om någon uppehåller sig i pannhuset vid en eventuell explosion. Att vätskan kan spruta mot vägguberna visade sig i de bägge i följande text relaterade försöken, trots extra övervakning av lansarna.
- Hanteringen av ammoniaklösningen i sodahuset medför en ökad risk för personskador och eventuellt problem med att kunna arbeta i pannhuset om läckage skulle ske inom pannhusets väggar och på olämplig plats. Detta är ett hanterbart problem med tanke på alla kemikalier i form av olika lutar som hanteras i sodahuset och den erfarenhet och utbildning som operatörerna har.

Slutsatsen av studierna är att Sodahuskommittén absolut avråder från att använda ammoniak i sodahuset för att reducera NO_x utsläppet.



Innehållsförteckning

1	Bakgrund	4
2	Risکاناليس för tryckkärlet.....	4
2.1	Utrustning	5
2.2	Erfarenheter ur genomförda studier.....	5
2.3	Sammandrag av Korrosionsinstitutets rapport	6
2.4	Reduktion av NO _x med ren ammoniak	6
2.5	Reduktion av NO _x med UREA	7
2.6	Slutsatser ur försök och Korrosionsinstitutets rapport	7
3	Jämförelse med Kraftvärmeverkspannor och Sodapannor	8
4	Risکاناليس vid lagring och pumpning av ammoniaklösning.....	9
4.1	Transportrisker.....	9
4.2	Lagringsrisker	10
4.3	Risker i sodahuset med ammoniaklösning	10
4.4	Slutsatser av risker med lagring och pumpning av ammoniaklösning till sodahuset.	10
5	Kostnader för SNCR beräknade till 2006 års nivå	11
6	Risker med ren ammoniak.....	12
6.1	Transportrisker.....	12
6.2	Risk vid lagring och pumpning av ren ammoniak.....	12
6.3	Slutsatser av hantering av ren ammoniak	13
7	Slutsatser av studierna och rapporter.....	14

Bilagor:

1. Förkortad version av studien på Mörrums Bruk
2. Förkortad version av studien på Korsnäs SP 5
3. Enkel livscykelanalys
4. Skyddsblad för 25 % ig ammoniak
5. Korrosionsinstitutets rapport till Mönsterås
6. NO_x-reduktion med ureainsprutning i sodapannor. Sodahuskommitténs meddelande 95-01.



1 Bakgrund

På uppdrag av SSVL och Sodahuskommittén har ÅF Process ombetts att göra en riskanalys baserad på den information som finns samlad från tidigare gjorda studier. Dessa har genomförts på Mörrums Bruk och på Korsnäs. I samband med dessa uppdrag har även Korrosionsinstitutet skrivit en delrapport som kommer att användas i sammanhanget.

Förkortade beskrivningar av de genomförda försöken finns i bilagorna 1 och 2.

I rapporten görs en enkel livscykelanalys på ammoniak som redovisas i bilaga 3.

Skyddsblad för ammoniaklösning redovisas i bilaga 4.

Nya idéer om hur ammoniak skulle kunna tillföras en panna kommer att beröras i den mån verkliga uppgifter finns att tillgå.

Det finns två olika riskmoment med att hantera 25 % ig ammoniak i sodahuset. Det ena är vätskans påverkan på tryckkärlet genom erosion och/eller korrosion. Det andra är arbetsmiljörisken med att ha en ammoniaklösning i sodahuset och lagringscisterner i någon cisternpark på fabriksområdet. Dessutom tillkommer riskerna under transporten till anläggningen. Dessa riskmoment belyses i följande text.

2 Riskanalys för tryckkärlet

Riskanalysen på tryckkärlet visar på två olika orsaker till varför det kan vara olämpligt att använda sig av ammoniaklösning eller någon annan lösning för att reducera NO_x utsläppet från sodapannor.

Den ena riskfaktorn är direkt erosion av vattenlösningen som sprutar på pannans vattenförande tuber och därmed kan förorsaka en smälta/vatten explosion. Den andra riskfaktorn är en ökad risk för korrosion genom att ammoniaksalter med låg smältpunkt får skiktet av stoft på tuberna att smälta. Därmed kan salter med större korrosionsförmåga få tillträde till pannans tuber.

En smälta/vatten explosion kan medföra svåra skador på pannan. Vid den senaste stora explosionen fick hela eldstaden och vissa delar av överhettaren bytas ut. Pannhuset som sådant blev totalt utbränt och all el-utrustning och instrumentering fick bytas ut. Det schakt där pannhusets hiss en gång gick var



helt demolerat. Hade någon person befunnit sig i hissen hade den inte överlevt. Det var enbart en stor tur att ingen omkom vid explosionen.

2.1 Utrustning

De undersökningar som hittills genomförts har byggt på att ammoniak tillförts pannan med särskilda lansar som mynnat direkt inne i pannan. För att erhålla en god spridning av ammoniaklösningen över en stor del av pannans tvärsnittsarea var lansarna försedda med speciella dysor. De använda lansarna har i princip bestått av en inre lans för ammoniak. Utanpå detta rör fanns ett skyddsror som kylde med tryckluft som även förbättrat spridningen av ammoniaklösningen. Den huvudsakliga anledningen till att det fanns ett yttre skyddsror var dock att hindra smälta att rinna direkt över ammoniaklansarna för att förhindra att smältan blockerade munstyckena och att temperaturen blev för hög på ammoniaklösningen. De bägge rören var något förskjutbara i förhållande till varandra så att det gick att få lansens dysmunstycke innanför ytterrörets spets.

2.2 Erfarenheter ur genomförda studier

De vidtagna åtgärderna räckte ändå inte till utan insprutningen av ammoniak stördes vid flera tillfällen av att smälta blockerade dysan. Vid några tillfällen blev resultatet att ammoniaklösningen rann tillbaka mot pannväggen och vid något enstaka tillfälle sprutade lösningen mot närliggande vägtuber. Detta var vid undersökningarna inget större problem då det var i stort sett ständig övervakning av lansarna! Så fort som störningarna noterades rensades smältan bort. Några gånger kunde det noteras i kontrollrummet att någon lans pluggats eller fått ändrad funktion genom att NO_x reduktionen blev sämre. Detta förhållande med mer eller mindre ständig övervakning av lansarna kan inte upprätthållas under normal drift då det knappast går att avsätta en person att kontrollera lansarna. Att ha lansar som mynnar direkt inne i pannan medför det att en stor risk för erosion eller korrosion föreligger.

Finns ingen tryckreglering på varje insprutningslans är det en påtaglig risk att trycket i de resterande lansarna ökar så mycket att risken för erosionsskador på närliggande tuber blir större om smälta delvis blockerar en ytterligare en lans och att ammoniaklösningen sprutar bakåt mot väggen.

Erfarenheter från tillfällen då vatten (kondensat) trängt in i pannorna har det visat sig att det kan uppstå korrosionsskador på tuberna. Vattnet kan ha kommit in genom till exempel läckande sotapparater. Det är i dessa fall vattnet i kombination med salter som förorsakar korrosionsskadorna. Liknande saker kan uppstå om ammoniaklösningen kommer i kontakt med salter och med metallen i tuberna.



2.3 Sammandrag av Korrosionsinstitutets rapport

I ett fall har tuber med 5 mm godstjocklek genomfräts på 2 dygn, Detta var med UREA som reduktionsmedel. Det kan dock tjäna som exempel på att risker kan finnas även med ren ammoniak i kombination med salter i pannan.

Ammoniaken bildar salter med SO₂ i rökgaserna och man kan då få antingen ammoniumsulfat eller ammoniumvätesulfat. Dessa bägge föreningar bildar en smälta med ett eutektikum inom området 134-491 °C. Det är ett temperatur-område som finns i konvektionstubsatsen eller i ekonomisern. Då dessa delar av pannan har en tätare tubdelning kan smältan tillsammans med stoft plugga dessa delar.

Ammoniumsalterna kan tillsammans med stoft bilda andra salter med som kan få låga smältpunkter som är mer korrosiva än ammoniaksalterna.

Då sodapannor idag mer och mer tenderar att bli förbränningsställe för diverse andra lutar och slam än vad pannorna ursprungligen varit avsedda för, finns det risk att det förekommer kemikalier som i kombination med ammoniak kan bilda ännu mera korrosiva saltsmältor med låga smältpunkter.

För mer detaljerad information om kemikalieförhållandet bakom riskerna med ammoniak i sodapannor hänvisas till bilaga 5 från Korrosionsinstitutet i rapport till Mönsterås Bruk beträffande ”Inverkan av urea och ammoniak på korrosion vid termisk de-NO_x i sodapannor.”

I en fastbränsleeldad panna föreligger ingen stor risk för bildning av ammoniumsalter då tillgången av svavel i sådana pannor är liten. Därigenom finns ingen stor korrosionsrisk eller risk för igensättningar.

2.4 Reduktion av NO_x med ren ammoniak

Med ren ammoniak är risken för direkt påsprutning av vätska på väggtuberna liten. Ammoniaken förångas innan den når väggarna i pannan. Däremot kvarstår risken för bildning av ammoniumsalter och därmed den påverkan som kan erhållas av dessa salter.

Skulle en direkt ammoniakstråle träffa en vägg tub är risken mycket stor för korrosionsskador.

Det kan vara svårt att täcka hela tvärsnittet med ammoniakgas så att man uppnår god reduktion av NO_x. Några stora försök med satsning av ren ammoniak har inte genomförts på sodapannor. I de försök som finns beskrivna har endast gasflaskor med ammoniak använts och vid dessa försök blev, helt naturligt,



provperioderna kortvariga. Någon negativ påverkan av ammoniak kunde då inte noteras.

2.5 Reduktion av NO_x med UREA

Redan 1995-11-07 gjorde Sodahuskommittén ett uttalande om farorna med att använda sig av UREA som reduktionsmedel för NO_x i sodapannor. Se bilaga 6,

Kommittén hade då fått information om att det i ett antal fall, inom cellulosa-industrin inträffat snabb korrosion på tubväggar vid ureainsprutning, när det skett i barkpannor och kraftpannor.

Det finns flera olika möjliga risker för hur erosion och eller korrosion kan uppstå. Urealösningen kan sprutas in i pannan så att vägguber kan ta skada genom erosion. Det kan bero på att lansarna tar skada av nedfallande stoft eller att det blir beläggningar i munstyckena som medför att strålen från lansarna går i felaktig riktning.

Risk för mycket snabb korrosion på vägguber och överhettartuber om den injicerade urealösningen kommer åt att bilda påslag på tubytorna. Vattnet i lösningen kokar in och den indunstade urealösningen rinner utefter tuberna. Urean är reaktiv och angriper det korrosionsskyddande passivskiktet på tuberna.

Om korrosion och/eller erosion skadorna blir stora så att det leder till tubläckage eller uppfläkning av en tub finns risk för smälta/vatten explosion. Det finnas även en viss risk för smälta/vatten explosion om insprutningslansen skadas så att urealösningen sprutar direkt ner i sodapannans bädd. Den sistnämnda risken är liten då förmodligen den större delen av urealösningen hinner förångas innan den når bädden.

2.6 Slutsatser ur försök och Korrosionsinstitutets rapport

De slutsatser som kan dras ur hittills gjorda försök och rapporter är att det finns risk för att dysor och lansar sätter igen sig så att ammoniaklösningen kan spruta direkt på panntuber och därmed förorsaka erosionsskador. Det är inte alltid den primära skadan som ger upphov till stora problem utan det kan vara den sekundära skadan som erhålls när pannvatten under högt tryck sprutar på ytterligare någon eller några tuber varvid dessa kan fläkas upp och stora mängder vatten kommer in i pannans eldstad. Kombinationen vatten och smälta ger i sådant läge upphov till explosioner som ger svåra skador på tryckkärlet och som kan ge skador på personal som uppehåller sig i pannhuset. Exempel på en smälta/vattenexplosion är explosionen vid Vallviks Bruk 1998. Då fläcktes en tub upp på en av eldstadsväggarna på en nivå som skulle ligga något under en



troligen lämplig nivå för att tillsätta ammoniak för NO_x reduktion. Efter den explosionen fick hela eldstaden och vissa delar av överhettaren bytas ut. Pannhuset som sådant blev totalt utbränt och all el-utrustning och instrumentering fick bytas ut. Det schakt där pannhusets hiss en gång gick var helt demolerat. Hade någon person befunnit sig i hissen hade den inte överlevt. Det var enbart en stor tur att ingen omkom vid explosionen då pannan öppnade sig och smälta slungades ut i lokalen. Detta visar att det är risk för både svåra tryckkärlsskador och svåra personskador vid en explosion i en sodapanna.

Korrosion kan uppstå dels genom att ammoniaklösningen sprutar på en yta med salter som löser sig och ger upphov till korrosion, dels sänker ammoniaksalterna smältpunkten på de salter som normalt finns i pannan och ger fritt tillträde till tubytorna för mer korrosiva salter än ammoniaksalterna.

Ammoniaksalterna har så låga smältpunkter att dessa i kombination med Na₂SO₄ kan ge upphov till igensättningar i tubsats eller ekonomiser. Detta är inte någon direkt säkerhetsrisk men det innebär störningar i fabriken driftförhållanden som sekundärt kan medföra ökade risker i samband med att pannan måste rengöras manuellt.

Korrosionsinstitutets rapport tar även upp fallet med insprutning av urea som reduktionsmedel för NO_x.

3 Jämförelse med Kraftvärmeverkspannor och Sodapannor

Kraftvärmeverk och värmeverk har kört och kör med både ammoniak och UREA som reducermedel för NO_x. Det har fungerat och man har erhållit minskningar av kväveoxidutsläppen.

Det går inte att ur det befintliga underlaget få fram hur många skador och vilken omfattning de har, som kan hänföras till ammoniak eller UREA insprutning i pannorna. Någon statistik jämfört med Sodahuskommitténs Skadegrupsstatistik finns inte.

Den stora skillnaden mellan fastbränslepannor, oljepannor och gaspannor jämfört med sodapannor är att de sistnämnda innehåller en saltsmälta på flera ton som är kvar i pannan även efter det att man slutat tillföra lut (bränsle) till pannan. Temperaturen i smältan ligger på cirka 750-900 °C. När vatten kommer ner i smältan sker en momentan förångning av vattnet och det kan då förorsaka en explosion. Smältan är inte bara het utan den reagerar också kemiskt med vatten under utveckling av gaser som vätgas, kolmonoxid och svavelväte. Dessa



gaser kan ge sekundära explosioner högre upp i pannan eller i elektrofiltren när gaserna blandats med luft.

I ett nyligen konstaterat skadefall på en fastbränslepanna där skadan kunde hänföras till SNCR med UREA genom att urealösningen sprutade på en väggstub med erosionsskada som resultat. Trots det fortsatte man att elda pannan med tubläcka. Stoppet genomfördes vid ett senare tillfälle. Läckan hölls under uppsikt så att vattenflödet in i pannan inte skulle öka för mycket. Hade detta skett på en sodapanna hade man varit tvungen att nödnedelda pannan och därefter skulle sodarhuset inte fått beträdas förrän efter 15 timmar. (SHK Rekommendationer C 8). Varje form av läcka som medför att det finns risk för inträngning av vatten i sodapannans eldstad medför att man skall genomföra en nödnedeldning.

Uppstår en tubläcka någonstans i sodapannan före övergång till ekonomisar kan vatten spruta ner i bädden och förorsaka en smälta/vatten explosion. Detsamma kan inte ske med andra pannor. Dessa kan som i det föregående relaterade fallet köras vidare eller om de eldas ner slocknar de och är kalla ganska snart efter det att bränslematningen upphört. Det finns inget material inne i pannan som kan ge upphov till en explosion.

Den mycket höga stofthalten i sodapannan (20-30 g/Nm³ torr gas) jämfört med en fastbränslepanna gör att risken för igensättningar av munstyckena för insprutning av ammoniak är stor. Stoftet består av smältadroppar, mycket små partiklar (omkring 1 μ) och agglomererat stoft som följer med rökgasen. Kombinationen av dessa partiklar gör att stoftet lätt fastnar på tuber och på de lansar som finns monterade in i pannan och stör förutsättningarna för en god funktion på insprutningslansarna. I fastbränslepannor är stofthalten lägre och stoftet är mindre klibbigt.

4 Riskanalys vid lagring och pumpning av ammoniaklösning

Transporter och lagring av ammoniak medför risker för miljön och för den personal som hanterar ammoniakerna. Vidare finns risk med rörledningarna med ammoniaklösning i pannhuset.

4.1 Transportrisker

Risken med transport kan uppdelas i olika moment dels under fartygstransport av ren ammoniak över Östersjön och genom Mälaren från produktionen i St. Petersburg till Köping dels vid transport från Köping med 25 % ig



ammoniaklösning till lagring vid något bruk. Detta är inte unikt för ammoniak för NO_x reduktion, men bör beaktas genom att mängden transporterad ammoniak ökar. I dessa sammanhang gäller ”Lag om transport av farligt gods”.(SFS 1982:821)

4.2 Lagringsrisker

De risker som finns i samband med lagring av 25 % ig ammoniaklösning vid ett bruk är i huvudsak om lösningen läcker ut och på något sätt kommer ut i avloppsvattensystemet. Det krävs därför att cisternerna är invallade och att dessa ligger avskilda inom någon cisternpark.

Kan ammoniaklösningen komma ut utan att passera avloppsvattenreningen finns risk för långvariga skador på grundvatten. Kommer lösningen ut i sjöar eller i havet finns risk för akut fiskdöd då fiskar är mycket känsliga för ammoniak.

4.3 Risker i sodahuset med ammoniaklösning

Ammoniaklösningen pumpas från en cistern utanför pannhuset. Det behöver därför inte finnas någon lagringscistern inne i pannhuset. Däremot måste pumparna ge ett tryck som är tillräckligt högt för att få upp ammoniaklösningen till den del av pannan som visat sig mest lämpad för att spruta in ammoniak. Dessutom skall pumtrycket räcka till för att spruta in och finfördela ammoniaklösningen i sodapannan.

Den risk som finns är om något rör eller slang går av inne i pannhuset och att ammoniaklösningen sprutar ut och förångas i lokalen. Det kommer då att bero på hur de automatiska avbrottsventilerna kommer att stänga av ammoniakflödet. Kommer hela ammoniakflödet att spruta direkt ut i lokalen finns risk att takgränsvärdet på 50 ppm eller 35 mg/m³ som gäller för exposition under 5 minuter kan överskridas.

Information om hantering och lagring av ammoniak och ammoniaklösning erhålls i Värmeforsk rapport nummer 408 ”Ammoniakhantering”

4.4 Slutsatser av risker med lagring och pumpning av ammoniaklösning till sodahuset.

Den huvudsakliga risken ligger i om ammoniaklösningen kommer ut i sodahuset och att halterna av förångad ammoniak i någon del av huset blir så hög att det inte går att vistas i den delen. Det är då i första hand ett arbetsmiljöproblem.



I andra hand kan problem och sekundära skador på pannan uppstå om det inte går att arbeta i de gasberörda delarna av pannhuset.

De risker som finns med lagring av 25 % ig ammoniak och hantering i sodahuset är överkomliga och kan anses för hanterbara i jämförelse med övriga kemikalier som hanteras.

5 Kostnader för SNCR beräknade till 2006 års nivå

Inräknade i de fasta anläggningskostnaderna är bygg, mek. o rör, el och instrument.

I de rörliga kostnaderna finns direkt förbrukning av ammoniak och specificerade underhållskostnader som till exempel en fullständig uppsättning av lansar per år.

Basdata och förutsättningar för beräkningen:

Totalt NO _x -utsläpp	t/år	350
NO _x -reduktion (20-30 %)	t/år	70-105
NH ₃ -förbrukning (25 %)	l/h	300 (omräknas till ren NH ₃ förbrukning)
NH ₃ förbrukning (100 %)	t/år	630 (350 driftdygn per år)
NH ₃ förbrukning (25 %)	t/år	2 520
NH ₃ (25 %) kostnad	kr/t	2 100

Tabell för grundkostnader: kostnaderna beräknade från priser i december 2006

Anläggningstyp		25 % -ig ammoniaklösning
Anläggningskostnader, fasta	kr	7 000 000
Driftkostnad Ammoniak	kr/år	5 300 000
Driftkostnad Underhåll*)	kr/år	350 000

*) Underhållskostnaden är uppskattad till 5 % av anläggningskostnaden per år, utifrån att det behövs en ny uppsättning lansar varje år, samt diverse löpande underhåll.



10 års avskrivningstid har ansatts för årsavskrivning på anläggningen

Anläggningstyp		25 % ig ammoniaklösning
Årsavskrivning	kr/år	1 270 000
Driftkostnad Ammoniak	kr/år	5 300 000
Driftkostnad Underhåll	kr/år	350 000
Specifik kostnad för reducerad NO _x	kr/kg NO _x	66-100

Kostnaden baserar sig på en ammoniakförbrukning av 300 l/h. Studerar man intensivprovet noga finner man att för att vara säker på att erhålla en 20-30 % -ig NO_x-reduktion måste ammoniakförbrukningen vara minst 300 l/h.

Slutsatsen ur de föregående gjorda kostnadsberäkningarna ger en total kostnad av 66-100 kr/kg reducerad NO_x, för att reducera NO_x-nivån med 20-30 procent. Kostnaden är baserad på att 25 % -ig ammoniak används.

6 Risker med ren ammoniak

Transporter och lagring av ren ammoniak medför större risker än med ammoniaklösning. I föregående kapitel 5 finns angivet bland annat hygieniska gränsvärden mm som även gäller för ren ammoniak. I denna del upprepas därför inte den delen av texten.

6.1 Transportrisker

Transporten från Köping till den slutliga användaren medför större risker för miljön än transport av ammoniaklösning. Uppstår en läcka på en ammoniaktank vid en olycka under transport kan det vara stor risk för personer som befinner sig i den omedelbara omgivningen till tankbilen eller tankvagnen.

6.2 Risk vid lagring och pumpning av ren ammoniak.

Ren ammoniak kräver cisterner som skall placeras på sådant sätt att det inte finns cisterner för bland annat olja i närheten. Det finns regler för hur lagringscisterner och ledningar med ammoniak skall hanteras. Uppfylls dessa



Rapport
SSVL
2007-06-05

13

313423

regler är risken trots allt liten för att personskador och skador på miljön skall kunna uppstå. Det kan finnas en viss risk om ren ammoniak kommer ut i sodahuset och att halten under en period skulle kunna bli så hög att arbete inne i pannhuset inte går att utföra.

6.3 Slutsatser av hantering av ren ammoniak

Riskerna med att hantera ren ammoniak får anses som liten om alla föreskrifter följs och att den personal som arbetar i sodahuset har kännedom om vad som händer om läckage skulle uppstå. I stort sett gäller samma saker för ren ammoniak som för en ammoniaklösning på 25 %.



7 Slutsatser av studierna och rapporter

Den slutsats som Sodahuskommittén kan dra ur gjorda studier och ur övrigt redovisade rapporter är att:

- All tillförsel av ammoniak och ammoniaklösning till sodapannor medför en ökad risk för korrosionsskador då bildningen av ammoniumsalter med låga smältpunkter kan ge flytande smälta direkt mot överhettartubernas metallytor.
Förutom risken för flytande smälta direkt på överhettartuberna ökar risken för igensättningar i pannans tubsats eller ekonomiser. Var igensättningarna kommer är beroende på var rökstemperaturen blir lägre än salternas smältpunkter. Det är i sin tur en ökad risk för korrosion om pannan måste rengöras med vattentvätt.
- Tillförsel av ammoniaklösning via lansar in i sodapannor är direkt olämpligt då det föreligger en stor risk för att vätskan kommer att spruta mot vattenförande vägguber. Det medför en mycket stor risk för erosions och/eller korrosions skador som i sin tur kan ge upphov till smälta/vatten explosioner. En explosion kan dels skada pannan med totalt haveri som följd dels kan den ge upphov till personskador eller dödsfall om någon uppehåller sig i pannhuset vid en eventuell explosion. Att vätskan kan spruta mot vägguberna visade sig i de bägge relaterade försöken trots extra övervakning av lansarna.
Ett pannhaveri efter en smälta vattenexplosion kan medföra flera månaders totalt driftstopp på en anläggning.
- Hanteringen av ammoniak och ammoniaklösning under transport och lagring ger en ökad risk för miljöpåverkan om utsläpp skulle ske.
- Hanteringen av ammoniaklösningen i sodahuset medför en ökad risk för personskador och eventuellt problem med att kunna arbeta i pannhuset om läckage skulle ske inom pannhusets väggar och på olämplig plats. Detta är ett hanterbart problem med tanke på alla kemikalier i form av olika lutar som hanteras i sodahuset och den erfarenhet och utbildning som operatörerna har.



- Sodahuskommittén bedömer att man inte kan tillråda installation av utrustning för insprutning av urea eller av ammoniak eller ammoniaklösning.
- Kommittén avråder också från att provdrift med föregående nämnda medier görs med tanke på den risk som finns för erosions och/eller korrosionsskador. Det måste alltid säkerställas att lansar eller andra injiceringsutrustningar inte kan ta skada och därigenom förorsaka sekundära skador på sodapannorna. Det är genom att strålar av reduktionsmedlet kommer att riktas direkt mot vattenförande tuber genom felaktig placering eller genom att lansarna deformeras av nedfallande klumpar eller pluggas av flytande smälta eller stoftpartiklar.
- Sker tillförseln på sådant sätt att ammoniak eller ammoniaklösningen förångas innan den förs in i sodapannan återstår ändå risken med de ammoniumsalter som kan bildas och so m sänker smältpunkten på beläggningarna i pannan så att tuberna exponeras för andra mer korrosiva salter.



Handläggare	Bilaga 1		1(11)
Lars Andersson	Datum	Utgåva	Ordernr
Tel 08-657 13 27	2007-01-03	1	313423
Fax 08-657 37 57			
lars.e.andersson@afconsult.com	SSVL		

Risicanalys på sodapannor med Ammoniak som reducermedel av NO_x Försök på Mörrums bruk



Innehållsförteckning

1	Försöken på Mörrums Bruk.....	3
1.1	Sammanfattning av de gjorda försöken.....	3
1.2	SNCR-försök med ammoniakdosering 1996.....	3
	Förutsättningar.....	3
1.3	Genomförande av provet 1996.....	5
	Slutsats ur försöken 1996.....	7
1.4	SNCR-försök med ammoniakdosering 1998.....	8
	Förutsättningar.....	8
	Genomförande av provet.....	8
	Slutsatser ur provet 1998.....	9
2	Installationskostnader för Mörrum 1999.....	10
3	Driftkostnader Mörrum 1999.....	10
4	Kostnader sammanställning Mörrum 1999.....	10
5	Kostnader slutsatser Mörrum 1999.....	11



1 Försöken på Mörrums Bruk

1.1 Sammanfattning av de gjorda försöken

Följande är en kort sammanfattning av det erhållna resultatet från de försök som genomförts vid Mörrums Bruk. Bruket har låtit göra två försök med ammoniak-satsning till sodapannan för att undersöka hur stor den eventuella NO_x reduktionen blev. Även försök med att bättre utnyttja kvartärluften har genomförts.

Försöken med SNCR med ammoniak har genomförts i två omgångar, dels 1996 dels 1998.

Försöken har visat att det går att reducera kväveoxiderna med ammoniak som reduktionsmedel i SNCR-metoden. Räknat som totalkvävereduktion efter sodapannan bedöms en reduktion på cirka 15 % vara uthålligt nåbar. Då sodapannan är utrustad med en skrubber absorberas eventuell ammoniakslip till stor del i den.

Pumpas skrubbervätskan till avlopp påverkas inte fabriken kemikaliebalans, men däremot kan kvävetillförseln till avloppsreningssystemet öka, vilket i de flesta fall skulle vara acceptabelt.

Vid Mörrums Bruk har inga långtidsförsök med ammoniak genomförts varför det inte går att uttala sig om risken för korrosion av ammoniumsalter på pannrör och/eller överhettartuber.

Vad som vidare bör beaktas är arbetsmiljörisker med hantering av ammoniaklösningar i pannhuset.

1.2 SNCR-försök med ammoniakdosering 1996

Förutsättningar

Försöksplaneringen gick ut på att få fram den nivå där det skulle vara lämpligt att tillsätta ammoniak för att uppnå bästa tänkbara reduktion. Vidare gjordes försök med att undersöka vilken stökiometri som ger det bästa resultatet när lämplig nivå hittats.



Det finns i praktiken tre möjliga nivåer på Mörrums sodapanna att tillföra ammoniak. Dessa nivåer är kvartärluftportarna på plan +32 m, instigningsluckorna på plan +36 m och sotningsluckor på plan +53 m. Pannans botten ligger på +11 m och panntoppen på plan +55 m. Pannans näsa ligger på cirka +38 m.

Vid ammoniaksatsning i kvartärluftregistret användes två luftportar på östra sidan och tre portar på västra sidan.

När ammoniak satsades via hål i instigningsluckorna användes tre luckor på bakväggen och ett hål på vardera av sidoväggarna.

Satsningen genom sotningsluckorna gjordes genom fem av luckorna på bakväggen. Det är endast på denna vägg som det finns några tillgängliga luckor.

Försöket genomfördes med 25 % -ig ammoniaklösning. Alternativen att använda flytande ammoniak eller ammoniak i gasfas förkastades på grund av säkerhetsriskerna med hanteringen av ammoniak i trycksatta kärl eller med trycksatta ledningar till respektive insprutningspunkt inne i sodahuset.

För att undersöka vilka stökiometriska förhållanden som gav bäst reduktion bestämdes de olika molförhållandena i förväg till nivåerna 1, 2 och 3. Den definition på molförhållande som använts är verklig doserad mängd ammoniak/stökiometrisk mängd ammoniak i förhållande till rökgasens innehåll av NO_x. Försöken genomfördes med två olika körningar i kokeriet som resulterade i att pannan eldades med i ett fall ren barrlut och i det andra fallet med en blandning av barr/lövlut.

Rökgassammansättningen har bestämts med FTIR instrument. De parametrar som kunde analyseras var: NH₃, N₂O, HCl, SO₂, CO, NO, NO₂, H₂O, CO₂ och O₂. Mätpunkten var i rökgaskanalerna efter elektrofiltren. Dessutom har fabriken ordinarie gasanalysinstrument, som sitter placerade efter rökgasskrubbern, använts för NO_x-bestämning. De instrumenten kan inte analysera NH₃, varför slipen efter skrubber inte har bestämts. Däremot har skrubberns absorptionsvätskor analyserats med avseende på ammoniak.

Kontroll genomfördes av att gassammansättningen var lika mellan de tre rökgaskanalerna före skrubber. Den kontrollen visade att det räckte att genomföra mätningarna i enbart den mellersta rökgaskanalen.

Temperaturen i doseringspunkterna för insprutningen av ammoniak bestämdes för att få en kontroll på de förhållanden som erhöles i eldstaden.



Den totala provtiden var i cirka 10 dagar med arbete i stort sett enbart dagtid för att bästa övervakning skulle uppnås. Allt för att få de olika försöken så reproducerbara som möjligt vid de upprepade tre stökiometriska förhållandena.

1.3 Genomförande av provet 1996

Ammoniakdosering i kvartärluftnivån (+ 32 m).

Belastningen på pannan vid försöken var knappt 85 % av normal last. Den uppmätta temperaturen i doseringspunkten var 950°C. I temperaturmätningen finns en osäkerhet, då temperaturen varierade under provet och dessutom är det svårt att göra en korrekt temperaturmätning i det området.

Följande tabell redovisar den uppnådda reduktionen.

Molförhållande	NO _x -reduktion	NH ₃ –slip	Totalkvävered.
1	10 % = 10 ppm	Ej mätbar	10 ppm
2	20 % = 15 ppm	Ej mätbar	15 ppm
3	30 % = 25 ppm	Ej mätbar	25 ppm

Resultatet är inte särskilt bra med avseende på NO_x-reduktionen. Vid det höga molförhållandet 3, borde reduktionen ha varit större, men även en ammoniakslip borde ha erhållits.

Den slutsats som kan dras ur detta försök är att på Mörrumspannan var inte kvartärluftnivån som då gällde någon lämplig doseringspunkt. Pannan är ytterligare modifierad idag så förutsättningarna har ändrats sedan 1996. Temperaturen i kvartärluftnivån är förmodligen ännu högre idag än den var 1996.

Ammoniakdosering via instigningsluckorna på(+ 36 m).

Även under ett första försök var lastnivån på pannan låg, cirka 85 %. Medeltemperaturen under försöket var 900°C i tvärsnittet där ammoniak sprutades in. Det erhållna resultatet redovisas i följande tabell.

Molförhållande	NO _x -reduktion	NH ₃ –slip	Totalkvävered.
1	20 % = 15 ppm	< 5 mg/Nm ³ = 7 ppm	8-15 ppm
2	50 % = 40 ppm	55 mg/Nm ³ = 72 ppm	-32 ppm
3	55 % = 45 ppm	115 mg/Nm ³ = 152 ppm	-107 ppm
1,5	35 % = 25 ppm	10 mg/Nm ³ = 13 ppm	12 ppm



Försöket upprepades på samma nivå, men med full last på pannan 100 % last-nivå. Temperaturen uppmättes till 950°C i insprutningsplanet. Lutsammansättningen var då en blandning av löv och barrlut. Resultatet av det försöket redovisas i följande tabell.

Molförhållande	NO _x -reduktion	NH ₃ -slip	Totalkvävered.
1	20 % = 20 ppm	5 mg/Nm ³ = 7 ppm	13 ppm
2	45 % = 45 ppm	30 mg/Nm ³ = 40 ppm	5 ppm
2,4	55 % = 55 ppm	40 mg/Nm ³ = 53 ppm	2 ppm
1,5	35 % = 35 ppm	20 mg/Nm ³ = 26 ppm	9 ppm

Molförhållande 3 gick inte att uppnå då doseringspumpen inte räckte till vid försöket med blandad barr och lövlut.

NO_x-reduktionen ligger i bägge fallen på samma storleksordning, med en mycket hög NO_x reduktion på upp emot 55 % .

Det som däremot stör resultatet är den höga NH₃-slipen. Det gäller då särskilt vid de högre molförhållandena. Vägs NO_x-reduktionen samman med ammoniakslipen erhålls en totalkvävereduktion på som bäst 10-15 ppm. Vid den högre lasten och med blandad barr och lövlut var dock ammoniakslipen något lägre, så att en positiv totalkvävereduktion erhöles vid alla molförhållandena.

Eftersom pannan är försedd med skrubber kan man dock förvänta sig att en stor del av ammoniakslipen absorberas i skrubbern och går med skrubbevättskan till avlopp eller tillbaka till processen.

Ett test gjordes för att undersöka om det var någon av de fem insprutningslansarna som ensam förorsakade den höga ammoniakslipen genom att spruta in ammoniaken på ett sätt som medför att den inte kan reagera med kväveoxiderna.

Var och en av de fem lansarna gav var och en för sig en NO_x-reduktion på 10-20 ppm varför det tycks vara tillräckligt med ett mindre antal lansar för att uppnå god reduktion av NO_x.

Ammoniakdosering via sotningsluckorna (+ 53 m)

Två försök med ammoniakdosering via sotningsluckorna genomfördes vid olika belastningar. Det först försöket genomfördes vid en genomsnittlig last på cirka 81 %. Temperaturen i insprutningsplanet låg på cirka 750°C, vilket är nära den lägsta nivå där ammoniaken kan förväntas reagera med kväveoxiderna. I följande tabell redovisas resultatet från det första försöket.



Molförhållande	NO _x -reduktion	NH ₃ -slip	Totalkvävered.
1	13 % = 10 ppm	25 mg/Nm ³ = 33 ppm	-23 ppm
2	25 % = 25 ppm	110 mg/Nm ³ = 145 ppm	-120 ppm

Vid det andra försöket låg lasten på 100 % och temperaturen i insprutningsplanet var 810 C. Resultat från försöket med hög last redovisas i följande tabell Luten till pannan var en blandning mellan löv och barrlut.

Molförhållande	NO _x -reduktion	NH ₃ -slip	Totalkvävered.
1	20 % = 20 ppm	50 mg/Nm ³ = 66 ppm	-46 ppm
1,9	20 % = 20 ppm	70 mg/Nm ³ = 92 ppm	-72 ppm

Resultaten av försöken med insprutning av ammoniak på denna höga nivå i pannan visar att det inte är någon lämplig nivå. Det beror på att reaktionstiden blir för kort eftersom temperaturen snabbt blir för låg inne i överhettaren. Dessutom är det mycket stor risk för stråkbildning så att omblandningen mellan rökgas och ammoniak blir dålig.

Slutsats ur försöken 1996.

Den nivå där det bästa resultatet erhöles var på nivån + 36 m. Där erhöles den bästa NO_x-reduktionen på upp till 50 % vid molförhållanden på cirka 3.

Den slutsats som kan dras ur mätningarna är att det går att uppnå en reduktion av kväveoxiderna på upp till 50 %, men då med en avsevärd ammoniakslip. Den är så stor vid 50 % NO_x-reduktion att den totala kvävereduktionen i vissa fall blir negativ eller nära noll.

Avser man att uppnå en så hög total kvävereduktion som möjligt verkar det vara bäst att stanna vid en NO_x-reduktion på cirka 20 %. Då uppnås en total kvävereduktion av 10-15 %.

Fabriken kördes under försöken med en lägre last än vad som var normalt och det medförde att sodapannan var lågt belastad vilket resulterade i att kvartärluftregistret inte kunde användas.

Det bör beaktas att dessa försök genomfördes innan kvartärluftregistret var helt intrimmat, vilket innebär att försöket genomfördes vid en hög utgångsnivå vad gäller NO_x. I dagsläget kan man inte förvänta sig lika hög reduktion av NO_x då halten NO_x vid fortsatta prov och efter den senaste ombyggnationen givit betydligt lägre utgångsnivåer. Se vidare de följande försöken som genomfördes 1998.



1.4 SNCR-försök med ammoniakdosering 1998

Förutsättningar

Provet genomfördes med i stort samma förhållanden som vid provet 1996 som relaterats i föregående text. Proven har genomförts med ammoniakdosering i plan + 36m (i instigningsluckorna). Även denna gång är den totala provtiden kort. Den omfattar perioden mellan 1998-03 20 och 1998-04 14, med körning i huvudsak dagtid. Jämförelser har gjorts mellan barrvedskörning och lövvedskörning på linje 2 i kokeriet. Det har betydelse eftersom kväveinnehållet i luten blir olika från barr respektive lövved. Även värmevärdena ändras, vilket även det påverkar NO_x-bildningen.

Genomförande av provet

Det första testet genomfördes vid 60 % last. Temperaturen i doseringszonen var vid östra sidoväggen 850-900 °C och vid den västra 900-1 000 °C. CO-halten kontrollerades noga och den var högre i början av testperioden än mot slutet. Det avspeglar sig i att NO-halten var lägre i början än mot slutet.

Molförhållande	NO-reduktion	NO ₂ -halt	NH ₃ -slip	Totalkvävered.
1	25 % = 20 ppm	8 ppm	3 ppm	17 ppm
1,5	40 % = 33 ppm	6 ppm	12 ppm	20 ppm
2	47 % = 37 ppm	5 ppm	19 ppm	18 ppm

Resultatet visade att det inte var någon avgörande skillnad i totalkvävereduktion med olika ammoniaksatsningarna. NO_x-reduktionen ligger på samma nivå som vid tidigare gjorda prov. Vid molförhållandet 2 är NO_x-reduktionen 43 %. NO₂-halten ligger konstant och påverkas inte av ammoniaksatsningen.

Vid en hög belastning på pannan runt 100 % och med en gastemperatur på 950-1080 °C erhöles följande resultat.

Molförhållande	NO-reduktion	NO ₂ -halt	NH ₃ -slip	Totalkvävered.
1	20 % = 15 ppm	8 ppm	3 ppm	12 ppm
1,5	30 % = 20 ppm	5 ppm	6 ppm	14 ppm
1,6	30 % = 20 ppm	5 ppm	5 ppm	15 ppm
2	35 % = 25 ppm	4 ppm	13 ppm	12 ppm

Även här blir totalkvävereduktionen konstant mellan de olika satsade molförhållandena. NO_x-reduktionen låg mellan 30 och 35 %. Manuella prov för



analys på lustgas (N_2O_2) togs ut och det erhållna resultatet visade på en halt nivå som var lägre än 0,5 ppm.

Vid en belastning på pannan på 76 % gjordes ytterligare försök för att se hur långt det går att få ner NO_x -halten.

Molförhållande	NO-reduktion	NO_2 -halt	NH_3 – slip	Totalkvävered.
1	20 % = 20 ppm	5 ppm	2 ppm	18 ppm
1,5	30 % = 30 ppm	5 ppm	8 ppm	22 ppm
2	30 % = 30 ppm	5 ppm	8 ppm	22 ppm

Vid konstanta molförhållandena var totalkvävereduktionen konstant. NO_x -reduktionen låg på cirka 20 %.

Denna provomgång avslutades med en styrd körning där ammoniakslipen fick avgöra hur stor ammoniaksatsningen skulle vara. Börvärdet på ammoniakslipen sattes till 3,6 ppm. Variationen runt börvärdet blev 3-6 ppm vilket får anses acceptabelt då styrningen sker med viss eftersläpning. Vid försöket erhöles en NO reduktion på cirka 30 %. Provet var dock i kortaste laget för att det skulle vara möjligt att dra några säkra slutsatser ur det.

Provet med varierande ammoniaksatsning upprepades därför och vid det tillfället erhöles en NO-reduktion på cirka 20 %. Ammoniakslipen varierade mellan 1 och 7 ppm. Pannlasten under detta prov låg på 88 % av vad som ansågs vara MCR vid detta tillfälle.

Ytterligare prov med varierande ammoniaksatsning gjordes. Även här hade börvärdet satts till 3,6 ppm. Under detta prov erhöles en sänkning av NO-halten från 75 till 55 ppm (som medelvärde över doseringsperioden) vilket motsvarade 26 % reduktion Ammoniakslipen varierade även denna gång mellan 1 och 7 ppm.

Slutsatser ur provet 1998

Den slutsats som kan dras ur de gjorda proven är att totalkvävereduktionen inte påverkas speciellt mycket av vilket molförhållande som används. Ett lågt molförhållande ger liten reduktion men samtidigt en låg ammoniakslip. Ett högt molförhållande ger en hög NO_x -reduktion, men också en hög ammoniakslip. Relativt sett tycks det som om en optimal nivå ligger runt 15 % NO_x -reduktion räknat som totalkvävereduktion och då med en liten ammoniakslip.

Av vad som sagts i föregående stycke tycks det som om körningen med ammoniakslipen med ett börvärde på 3,6 ppm ammoniak ger ett gott resultat. De



redovisade resultaten ger då en NO_x-reduktion på cirka 20-25 %. På detta sätt utnyttjas den tillsatta ammoniak effektivt. Att ammoniakslipen kommer att variera runt börvärdet är också fullt normalt. Överstiger inte ammoniakhalten 5 ppm mer än undantagsvis kan detta vara en framkomlig väg att minska NO_x-utsläppet.

En jämförelse med de försök som gjorts med fasta inställningar av molförhållandena indikerar att ammoniakflödet vid varierande tillsats, men med styrning från ammoniakslipen, motsvarar ett molförhållande på 1-1,5.

2 Installationskostnader för Mörrum 1999

Kostnaderna för en installation där det körs med flytande ammoniak belöper sig till cirka 15 MSEK. Omräknad till årlig anläggningskostnad enligt föregående blir 2,65 MSEK/år

Installationskostnaden för en anläggning som körs med 25 % ammoniak belöper sig till cirka 7,8 MSEK. Den årliga anläggningskostnaden blir 1,38 MSEK/år.

3 Driftkostnader Mörrum 1999

Kostnaderna för flytande ammoniak (100 %) är	3 000kr/ton.	
Kostnaderna för 25 % ammoniak är	1 300 kr/ton.	
Förbrukning av 200 l/h av 25 % ammoniak	1 680 ton/år	350 driftdygn
Förbrukning av 50 l/h av 100 % ammoniak	336 ton år	350 driftdygn

Dessutom tillkommer kostnader för underhåll på anläggningen som uppskattas till 5 % av anläggningskostnaden.

4 Kostnader sammanställning Mörrum 1999

Följande tabell utgör en sammanfattning av den årliga kostnaden för NO_x-reduktionen enligt de föregående uppgifterna. Reduktionen beräknas till cirka 15 % av totalt NO_x utsläpp från sodapanna 3. Det totala NO_x-utsläppet är 367 ton/år(1998). Reduktionen blir från 45 till 66 ton/år vid 12 % respektive 18 % reduktion.



Anläggningstyp		25 % ig ammoniaklösning	100 % ig ammoniak
Årlig anläggningskostnad	MSEK/år	1,38	2,65
Driftkostnad ammoniak	MSEK/år	2,18	1,01
Driftkostnad underhåll	MSEK/år	0,39	0,75
SUMMA kostnader	MSEK/år	3,95	4,41
Specifik kostnad för reducerad NO _x .	SEK/kg red NO _x	60-88	67-98

Det är svårt att avgöra om ammoniak 100 % kan ha samma reducerande verkan som ammoniaklösningen, eller om den måste räknas upp. Det avgörande är om man får tillräcklig spridning på ammoniakerna eller om den förångas för fort. I det senare fallet betyder det att ammoniakslipen blir större än med ammoniaklösningen.

5 Kostnader slutsatser Mörrum 1999

Kostnaderna baserar sig på en ammoniakförbrukning på 200 l/h. Det är den nivå som behövs för att hålla en NO_x-reduktion på cirka 15 %. Räknat som totalkväve. Med den förutsättningen kommer kostnaden att belöpa sig till 60-88 SEK per kg reducerad NO_x

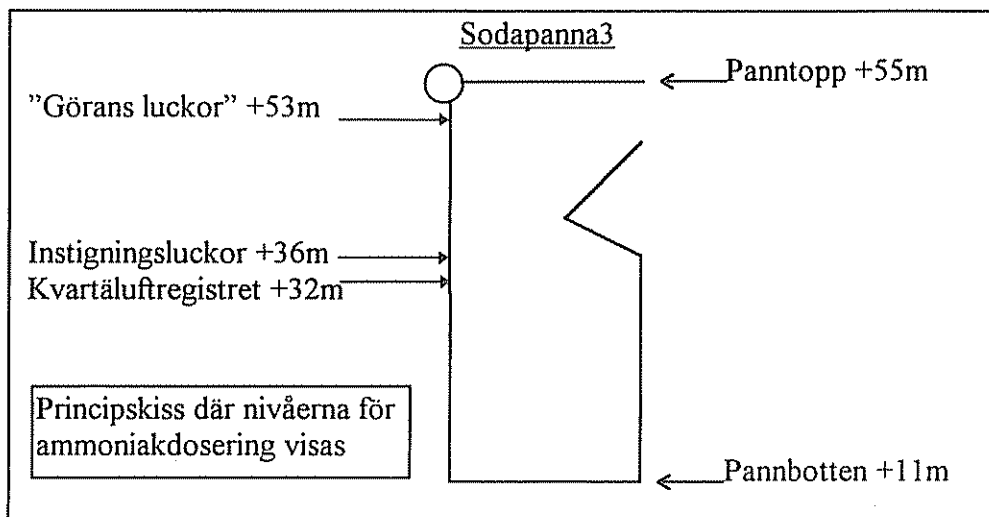
Slutsatsen blir att på totalkvävenivå blir kostnaden cirka 70 SEK/kg reducerad mängd kväve, om beräkningen baseras på 25 % ammoniaklösning. Med ren (100 %) ammoniak blir kostnaden cirka 80 SEK/kg reducerad totalkvävemängd.

Doseringspunkter

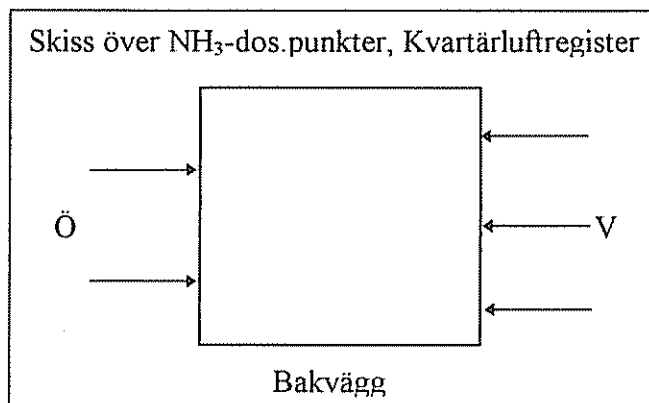
Ammoniaklösningen sprutades in på tre nivåer i pannan:

- Kvartärluftregistret +32m
 - Instigningsluckor +36m
 - Görans luckor +53m
- (pannans botten ligger på +11m)

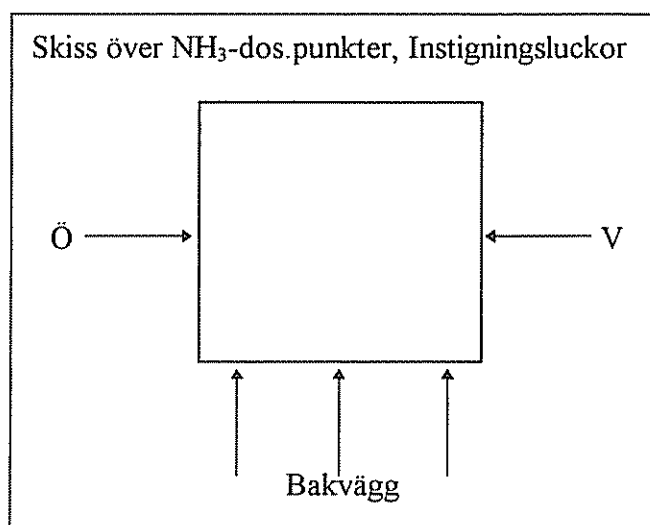
På varje nivå sker insprutningen med hjälp av fem lansar.



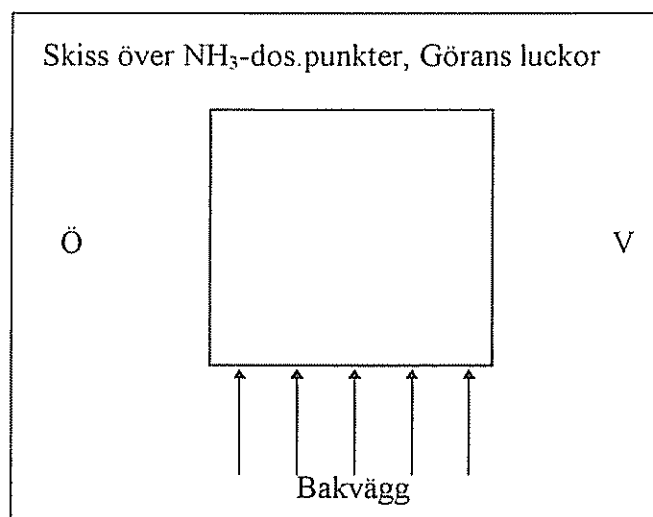
På kvartärluftsnivån doserades ammoniaklösningen till pannan via lansar som fördes in i kvartärluftsportarna. Kvartärluftsportarna är placerade förskjutna till varandra på pannans sidoväggar. Anledningen till denna placering av luftportarna är att en god omblandning mellan luft och brännbar gas ska erhållas. Ammoniaklösningen doserades på denna nivå med lansar utan skyddsror, detta medförde att kyluft fick tillsättas med hjälp av kvartärluftfläkten. Slutförbränningen skedde dock på tertiärluftsnivå.



På nivån +36m användes hål i instigningsluckorna för dosering av ammoniaklösningen. Dessa luckor är placerade precis under näsan i panna. Tre lansar placerades i frontväggen och en lans i respektive sidovägg.



På nivån +53m användes fem av de 16 spettningsluckor, som går under namnet "Görans luckor", för dosering av ammoniaklösningen. Dessa luckor är placerade cirka två meter under pannaket på pannans bakvägg.



Försöksuppläggning

Då försöket skulle pågå under två veckor förkastades dosering av ammoniak i gasfas eftersom det skulle vara näst intill omöjligt att handskas med en så stor mängd gasflaskor. Att dosera 100%:ig flytande ammoniak förkastades på grund av de risker och de bestämmelser som omgärdar hanteringen av ammoniak av denna koncentration. Det alternativ som ansågs bäst var en 25 %:ig ammoniak/vattenlösning.



Handläggare

Lars Andersson

Tel 08-657 13 27

Fax 08-657 37 57

lars.e.andersson@afconsult.com

Bilaga 2

Datum

2007-01-02

Utgåva

1

1(12)

Ordernr

313423

SSVL

Risicanalys på sodapannor med Ammoniak som reducermedel av NO_x Försök på Korsnäs

ÅF-Process

Flemingatan 7, Box 8309, 104 20 Stockholm. Telefon 08-657 10 00. Fax 08-651 53 22
Internet www.afconsult.com. Org.nr 556101-7384. Säte i Stockholm

X:\Proj\KUND\1SVERIGE\1SKOG\SHK\REK\NOx_reduktion 2006\SSVL_Bilaga_2_Korsnäs.doc



Innehållsförteckning

1	Försöken på Korsnäsverken.....	3
1.1	Sammanfattning av försöken vid Korsnäsverken.....	3
1.2	Intensivprov	5
	Intensivprov mätresultat och slutsats.....	5
1.3	Långtidsprov resultat och slutsatser	6
2	Kostnader omräknade till år 2006	7
2.1	Kostnader för en fast installation.....	7
2.2	Kostnader slutsatser	8
3	Besiktning av sodapanna 5	9
4	Övriga kommentarer.....	9
4.1	Arbetsmiljösynpunkter	10
4.2	Lagring och hantering.....	10
4.3	Kommentarer gällande sodapanna 4.....	11
4.4	Övriga kommentarer.....	12



1 Försöken på Korsnäsverken.

1.1 Sammanfattning av försöken vid Korsnäsverken

Utredningen baserade sig på ett provprogram där studien skulle uppdelas i tre delmoment. Det första var ett enkelt förförsök där man skulle undersöka om någon NO_x-reduktion skulle kunna erhållas. Moment två var ett intensivprov under en dryg vecka då ”alla” parametrar bestämdes. Det tredje delmomentet var ett långtidsprov om cirka en månad, för att undersöka eventuell påverkan på pannans tryckkärl.

Resultatet av studien kan sammanfattas på följande sätt:

- En uthållig 20-30 % -ig reduktion av kväveoxidutsläppet går att uppnå på sodapanna 5. Vilket i siffror betyder en reduktion från 50 mg/MJ till 35-40 mg/MJ eller från 0,9 kg/t massa till 0,65-0,75 kg/t massa eller från 350 t/år till 250-280t/år.
- Någon ammoniakslip efter skrubber kunde inte mätas upp under intensivprovet. Ammoniaken ut från pannan absorberas i skrubbern.
- Utdrag ur SAQs rapport ”Besiktningen visade inte på några förändringar på tuber efter drift med ammoniakinsprutning.” Provtiden var troligtvis för kort för att några skador skulle kunna noteras.
- Arbetsmiljöriskerna med att hantera ammoniak i sodahuset är stora.
- Transporter och lagring av ammoniak medför risker.
- Ammoniakens långtidspåverkan på tryckkärlet genom korrosion eller erosion är inte klarlagda.
- Det har ansetts olämpligt att göra några tillsatser av kemikalier till sodapannan.

Utrustning som använts för försöket har delvis tillverkats på Korsnäs och delvis hyrts från Norsk Hydro AB, som även stått för leveranserna av ammoniak. Vid provet har en 25 % -ig ammoniaklösning använts, någon körning med flytande ammoniak har inte genomförts.

Projektet påbörjades 1998-02-13. Vid ett möte diskuterades olika alternativ och vilka praktiska möjligheter som fanns att genomföra ett så omfattande projekt. Det bestämdes också att försöket skulle genomföras på sodapanna 5. På den pannan hade redan tuber undanbockats vid höststoppet 1997 för att få plats med lansar och temperaturmätutrustningar.



Projektet skulle genomföras och det skulle delas upp i tre olika delar med möjlighet att avblåsa försöken efter varje delmoment.

- Delmoment ett var ett förförsök för att överhuvudtaget konstatera om det var möjligt att genomföra ett prov på sodapannan.
- Delmoment två var ett intensivprov med kontroll av så många parametrar som möjligt.
- Delmoment tre var ett långtidsprov för att undersöka om sodapannan eller driften i övrigt påverkades av ammoniaksatsningen.

Förförsöket genomfördes 1998-05-11—14. Det gick ut på att konstatera om de punkter som fanns hade tillgängliga för att satsa ammoniak skulle ge ett resultat som kunde anses för tillfredsställande. Det som eventuellt skulle ge till problem var om temperaturen i det tillgängliga tvärsnitt av pannan där ammoniak lösningen skulle satsas var för hög. Vid alltför höga temperaturer finns risk för att ammoniak som satsas bildar NO_x . Dessutom skulle all kringutrustning kontrolleras så att pumstryck mm räckte till. Förförsöken var endast att betrakta som experiment för att se om något resultat överhuvudtaget skulle märkas och vilka ammoniakflöden som visa sig vara bäst. De erhållna resultaten visade på att en reduktion av kväveoxider erhöles redan vid låga satsningar av ammoniak. Vid en satsning av 250 l/h av ammoniak erhöles en reduktion av cirka 20-30 % av NO_x -utsläppet. Före skrubber kunde då en viss ammoniakslip noteras däremot kunde inte någon ammoniakslip efter skrubber noteras.



1.2 Intensivprov

Ett intensivprov genomfördes 1998-06-09--12 och 1998-06-15--18. Provet genomfördes för att undersöka hur olika varianter på mängd satsad ammoniak påverkar utsläppet av NO_x. Ammoniakslopen till skrubber bestämdes

Intensivprov mätresultat och slutsats

Resultatet från intensivprovet kan sammanfattas i följande tabell.

Datum	Tid	NH ₃ -satsning l/h	NO _x - reduktion %	Anm.
98-06-09	15.30-18.00	200	22	
98-06-10	09.00-14.30	250	35	
	16.30-18.30	150	20	3 lansar.
98-06-11	09.00-13.00	300	42	
	14.30-15.30	300	34	
	15.30-16.30	250	25	
	16.30-17.30	200	21	
	17.30-18.00	150	18	5 lansar
	18.00-18.30	150	24	3 lansar
98-06-12	08.00-13.30	300	30	Hög last 290 t/h
98-06-15	11.20-14.10	350	40	
98-06-16	08.40-12.00	300	40	
	13.10-16.00	200	30	
98-06-18	08.40-12.00	300	40	

Ur tabellen framgår tämligen entydigt att med ökad ammoniaksatsning erhålles en ökad NO_x-reduktion. Det är vad man borde kunna förvänta sig. Pannlasten har inte angetts i tabellen, men den har legat runt 270 t/h ånga under större delen av provtiden. Det som i detta sammanhang var särskilt intressant var den höga reduktionen vid den höga lasten på pannan. Det provet gjordes enkom för att se om en framtida ökad belastning skulle kunna ge upphov till minskad reduktion.

Risk finns dock att vid höga laster på sodapannan kan NO_x-halten öka på grund av att temperaturen hamnar utanför det intervall där en reduktion kan ske eller där även ammoniaken omvandlas till NO_x.

Slutsatser ur de gjorda försöken är att det finns tekniska möjligheter att erhålla en NO_x-reduktion av 20-30 %. Den kan uppnås utan att ammoniakslopen till



skrubber blir avskräckande stor. Något utsläpp av ammoniak till atmosfär kommer inte att ske från sodapanna 5 eftersom ammoniaken kommer att fastna i skrubbern.

En ammoniakslip under 10 ppm före skrubber kan anses acceptabel.

1.3 Långtidsprov resultat och slutsatser

Långtidsprovet genomfördes under perioden 1998-09-03--1998-10-10.

Ammoniak satsades inte hela perioden utan det finns tider när pannan gick utan någon ammoniaksatsning för att erhålla basnivån av NO_x-utsläppet. Under långtidskörningen har övervakningen inte varit lika omfattande som under intensivprovet. Det innebär bland annat att lansarna kunnat bli igensatta av rinnande smälta under vissa perioder. Dock inte alla lansar samtidigt.

Basnivåerna för NO_x-utsläppet är baserat på tider när inte kvartärluft varit i drift. Om det förutsätts att en reduktion av NO_x med kvartärluft förekommer, minskar verkningsgraden för ammoniakinsprutningen.

Jämförbara perioder kan vara följande:

1	1998-09-29--1998-10-05	Ingen ammoniaksatsning , ingen kvartärluft
2	1998-09-26--28	Ammoniaksatsning, men ingen kvartärluft
3	1998-09-17--19	Ammoniaksatsning med kvartärluft

Period	Basnivå SP4 NO _x -halt mg/m ³	SP 5 NO _x -halt mg/m ³	Reduktion*) %
1	95	108	---
2	83	58	38
3	97	83	25

*) reduktionen är beräknad genom att basnivån för sodapanna 4 räknats upp med kvoten mellan SP 5 och SP 4 enligt följande: $108/95=1,13$. Reduktionen i period 2 blir då $((83*1,13)-58)*100/(83*1,13)=38,2$.

Detta sätt att räkna bör ge en god överensstämmelse med verkliga förhållanden och kan utgöra en rimlig approximation.

Den uppmätta reduktionen med kvartärluft blir lägre än utan. En förklaring till det kan vara att temperaturen då blev högre i planet där ammoniaken sprutas in och att reaktionen mellan NO och NH₃ inte blir så god. I sämsta fall kan temperaturen till och med bli så hög att ammoniaken bildar NO_x.



Slutsatserna ur långtidsprovet är att det går att få en långsiktig reduktion av NO_x-nivån med 20-30 %. En högre reduktion går det inte att räkna med eftersom det inte går att satsa ammoniak under alla driftbetingelser. Dessutom kommer lansarna tidvis att vara ur funktion och därmed kommer inte hela arean att täckas med insprutad ammoniaklösning.

Ammoniakslipen före skrubber har i normalfallet varit låg och några högre halter i skrubbervätskorna har inte heller kunnat uppmätas. Så länge som absorptionslösningen i tvättsteget går till avlopp är risken liten för att luten i fabriken blir påverkad av ammoniak.

Förs luten till den luftade dammen påverkas recipienten inte märkbart av ammoniakutsläppet då det sker en jämviktsreaktion mellan luftkväve och kväveinnehållet i dammens vatten. Enligt information som erhållits tas kväve från luften upp i vattnet. Slutsatsen blir då att påverkan blir försumbar.

Återförs däremot skrubbervätskan till lösartanken finns risk att man erhåller ett ökat utsläpp av ammoniak från lösarskorstenen. Däremot är risken liten att någon ammoniak skulle komma från lösaren via mixeri, kausticering och kokeri tillbaka till sodapannan som bränslekväve.

Tidvis förekom problem med igensättningar av lansarna för ammoniak. Det var speciellt under perioder med lövkörningar som dessa problem uppstod. Det som tycks hända är att smältan som rinner utför väggarna stelnar av kyl Luft och bygger för insprutningsmunstycket. Vid ett tillfälle rann ammoniaklösningen bakvägen ner utmed genomföringen i manluckan och ut under den. Orsaken till det är troligtvis att smälta blockerat utloppet ur lansen. En slutsats som man måste dra ur detta är att det inte räcker med enbart manuell rengöring av dysmunstyckena vid kontinuerlig drift. Det kommer att fördyra och försvåra installationen.

2 Kostnader omräknade till år 2006

2.1 Kostnader för en fast installation

Inräknade i de fasta anläggningskostnaderna är bygg, mek. o rör, el och instrument.

I de rörliga kostnaderna finns direkt förbrukning av ammoniak och specificerade underhållskostnader som till exempel en fullständig uppsättning av lansar per år.



Basdata och förutsättningar för beräkningen:

Totalt NO _x -utsläpp	t/år	350
NO _x -reduktion (20-30 %)	t/år	70-105
NH ₃ -förbrukning (25 %)	l/h	300 (omräknas till ren NH ₃ förbrukning)
NH ₃ förbrukning (100 %)	t/år	630 (350 driftdygn per år)
NH ₃ förbrukning (25 %)	t/år	2 520
NH ₃ (25 %) kostnad	kr/t	2 100

Tabell för grundkostnader: kostnaderna beräknade från priser i december 2006

Anläggningstyp		25 % -ig ammoniaklösning
Anläggningskostnader, fasta	kr	7 000 000
Driftkostnad Ammoniak	kr/år	5 300 000
Driftkostnad Underhåll*)	kr/år	350 000

*) Underhållskostnaden är uppskattad till 5 % av anläggningskostnaden per år, utifrån att det behövs en ny uppsättning lansar varje år, samt diverse löpande underhåll.

10 års avskrivningstid har ansatts för årsavskrivning på anläggningen

Anläggningstyp		25 % ig ammoniaklösning
Årsavskrivning	kr/år	1 270 000
Driftkostnad Ammoniak	kr/år	5 300 000
Driftkostnad Underhåll	kr/år	350 000
Specifik kostnad för reducerad NO _x	kr/kg NO _x	66-100

2.2 Kostnader slutsatser

Kostnaden baserar sig på en ammoniakförbrukning av 300 l/h. Studerar man intensivprovet noga finner man att för att vara säker på att erhålla en 20-30 % -ig NO_x-reduktion måste ammoniakförbrukningen vara minst 300 l/h.



Slutsatsen ur de föregående gjorda kostnadsberäkningarna ger en total kostnad av 66-100 kr/kg reducerad NO_x för att reducera NO_x-nivån med 20-30 procent. Kostnaden är baserad på att 25 % -ig ammoniak används.

3 Besiktning av sodapanna 5

Efter ammoniakkörningen genomförde SAQ en besiktning av pannan, ett av önskemålen var då att besiktningen särskilt skulle omfatta tuberna i området omkring insprutningslansarna för ammoniak.

Tiden då provet med ammoniakinsprutning har varit totalt cirka 5 veckor. Den tiden är för kort för en säker indikation av påverkan på tuberna i pannan. Det finns två riskmoment varav det ena är en långtidspåverkan av ammoniaklösningen i sig. Den andra är en mer momentan risk om vätskestrålen på något sätt sprutar direkt på en närliggande tub och att det därigenom uppstår erosionsskador.

De viktigaste slutsatserna var att varken okulärbesiktning eller genomförd tjockleksmätning visade på någon påverkan på tuberna vid de platser där ammoniaken sprutades in.

Ett övrigt påpekande var att "Normenlig skyltning av rör och slangar med varningstext skall finnas."

4 Övriga kommentarer

Kommentarerna handlar främst om säkerhetsaspekterna runt hanterandet av ammoniak runt sodapannan.

För mer omfattande information om hantering av ammoniak och ammoniaklösning hänvisas till VÄRMEFORSKs publikation nr 408 från augusti 1991. Följande utgör sammanfattningar av valda delar av publikationen och i någon mån anpassade till sodapannan och de arbetsförhållanden som råder där.

En kommentar gäller även sodapanna 4 som skulle kunna tänkas beröras av ett villkor för fabriken.

Att en minskning av NO_x-reduktionen uppstår vid körning med kvartärluft kan förklaras med att temperaturförhållandena ändras i eldstadens övre del. Därigenom närmar man sig den övre gränsen för NO_x-reduktionsintervallet. Det



kan till och med finnas risk för att ammoniaken som sprutas in oxideras till kväveoxid.

4.1 Arbetsmiljösynpunkter

Gasformig ammoniak eller ammoniaklösning i ett sodahus är ur arbetsmiljösynpunkt otrevliga ämnen. Det finns alltid risk för att läckage kan uppstå och om så sker kan hela eller delar av sodahuset bli omöjliga att arbeta i under en period. Särskilt om den utläckta mängden är så stor att ett vätskeflöde erhålls genom gretingplanen.

De hygieniska gränsvärdena är låga och det gäller framförallt takgränsvärdet, avseende en 5 minuters period, som ligger på endast 50 ppm (motsvarande 35 mg/m³). Koncentrationer över 1 500 ppm är starkt hostretande och kan ge allvarliga skador på slemhinnor och ögon. Koncentrationer över 5 000 ppm är direkt livshotande.

Det som kan vara ett riskmoment är att lansarna måste rengöras manuellt med jämna mellanrum. Det måste då finnas skydd så att ingen ammoniak kan komma ut och absolut inte kunna spruta i ansiktet på den som hanterar lansarna. Särskilt viktigt är att skydda ögonen så att inga stänk kan träffa dem. Vid hantering av lansarna måste det förutsättas att de som utför arbetet är väl införstådda med riskerna samt att godkänd skyddsutrustning finns tillgänglig och att den används.

Ur arbetsmiljösynpunkt finns ytterligare ett riskmoment och det är den långa ammoniakledningen från lossningsstationen via lagringscistern fram till sodahuset med dess dagtank. Ledningen kommer att gå på en rörbrygga över i stort sett hela fabriksområdet och därvid komma att beröra andra arbetsplatser där man inte har någon erfarenhet av ammoniak och ammoniakspill.

4.2 Lagring och hantering

Placering av lager skall ske på så sätt att konsekvenserna vid en olycka skall bli så små som möjliga.

Det finns särskilda normer för hur cisternerna skall vara utformade, antingen det gäller gasformig ammoniak eller ammoniaklösning. Regelverken är olika utformade för de bägge fallen. I bägge fallen bör cisternerna vara utrustade med någon form av värmeskydd för att klara av en eventuell brand. I och med det minskar också risken för avångning ur cisternerna eller ett ökat tryck. Temperaturen bör aldrig överskrida 40 °C i cisternen.



Cisternerna bör vara utrustade med skydd för mekanisk påverkan som till exempel påkörning av fordon.

Sprängämnesinspektionen föreskriver ett skyddsavstånd från cisterner med olja eller andra brandfarliga ämnen på 12 m för ammoniaklösning och 50 m för gasformig ammoniak. Det kan vara svårt att hitta en plats som uppfyller detta villkor.

För rörledningarna gäller dimensionering och materialval enligt särskilda rörledningssnormer. Rörledningarna kan vara i svart eller rostfritt material eller PE-ledningar. Rörsystemet bör vara helsvetsat men försett med sektioneringsventiler. Anslutningar för provtryckning och dränering av systemen bör finnas.

4.3 Kommentarer gällande sodapanna 4

Sodapanna 4 vid Korsnäsverken är en äldre sodapanna från 1969 med en annan utformning av eldstaden och screentuberna än sodapanna 5. Det innebär att temperaturfönstret inom vilket reaktionen mellan ammoniak och kväveoxiden sker, kan ligga och förmodligen också ligger på en annan nivå än den som befanns vara lämplig för sodapanna 5.

Det som sagts i föregående text innebär att några säkra slutsatser, om var och hur mycket ammoniak som behöver satsas för att uppnå önskad effekt, inte går att dra ur de hittills gjorda försöken. Dock kan dessa försök ligga till grund för en CFD-beräkning av var lämpligt temperaturfönster bör befinna sig för att uppnå optimal reduktion av NO_x. En sådan beräkning bör kompletteras med en temperaturmätning i ett troligt område för att det skall vara möjligt att kontrollera och eventuellt korrigera CFD-beräkningarna. Efter det bör man ha fått en indikation på var man skall tillsätta ammoniaken. Med hänsyn till pannans konstruktion förefaller det sannolikt att temperaturintervallet hamnar i överhettaren någonstans och därigenom skulle det bli omöjligt att överhuvudtaget tillsätta ammoniak.



4.4 Övriga kommentarer

Baserat på lutanalys från SP, Borås och materialbalans och värmebalans som redovisas i bilaga 9 samt att sodapanna 5 emitterat 350 t NO_x per år erhålles följande specifika NO_x-utsläpp.

• NO _x -halt	mg/m ³ (n)torrt	150
• O ₂ -halt	%	3
• Specifikt rökgasflöde	m ³ (n)torrt/tTS	3352
• Bundet värme i TS	MJ/tTS	11369
• Specifikt NO _x -flöde	mg/MJ	cirka 50

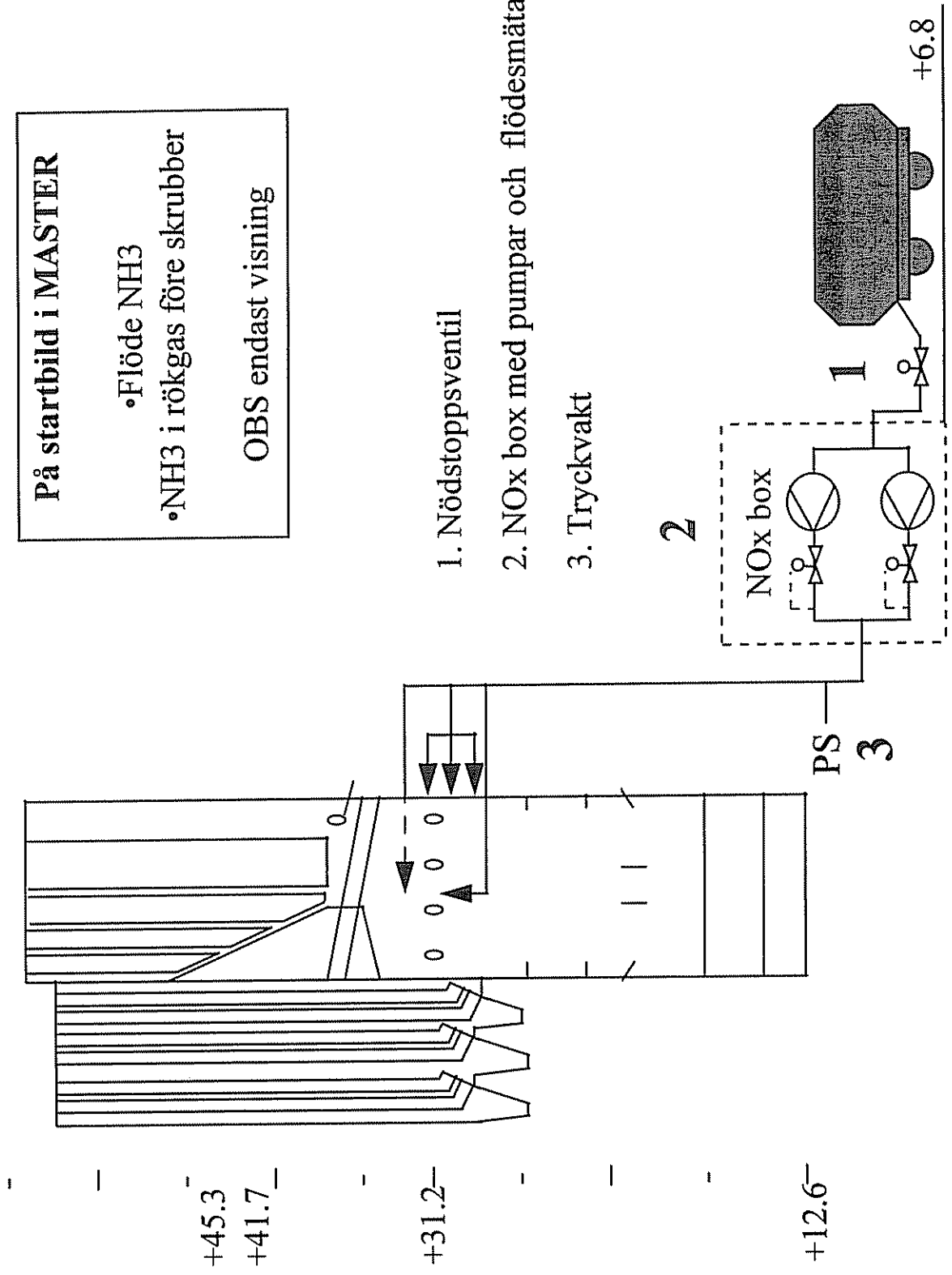
Med 20-30 % reduktion fås då ett specifikt NO_x-flöde av cirka 35-40 mg/MJ.

För beräkning av ett NO_x-flöde specifikt mot produktionen har följande beräkningar gjorts.

• tTS mot massaprod.	tTS/t massa	1,8
• Specifikt NO _x -flöde	kg/t massa	0,9

Med 20-30 % reduktion och övriga förhållanden lika erhålls ett specifikt NO_x-flöde av cirka 0,65-0,75 kg/t massa.

Ammoniakinsprutning i SP5



På startbild i MASTER

- Flöde NH3
 - NH3 i rökgas före skrubber
- OBS endast visning

1. Nödstoppsventil

2. NOx box med pumpar och flödesmätare

3. Tryckkvakt

2

NOx box

PS

3

1

+6.8

+45.3

+41.7

+31.2

+12.6



Handläggare
Lars E Andersson
Tel 08-657 13 27
Fax 08-657 37 57
lars.e.andersson@afconsult.com

Bilaga 3
Datum 2007-01-02
SSVL

Utgåva 1
Ordernr 313423
1(2)

Enkel livscykelanalys för produktion och transport av ammoniak till förbrukningsställe.

Förutsättningar

NOx-utsläpp	t/år	350 (utan reduktion)
NOx-reduktion	%	30
Reducerad NOx	t/år	105
Ammoniak förbrukning	l/h	200 (25 % konc)
Ammoniak	kg/h	48,75 (100 % konc)
Ammoniak	t/år	409,5 (100 % konc)

1 ton ammoniak 100 % -ig reducerar 256 kg NOx

Emissioner vid tillverkning

Energiförbrukning	MWh/ton ammoniak	10
CO ₂	kg/t ammoniak	800
NOx	kg/t ammoniak	0,8

Emissioner vid transport

Fartyg: Coaster för Östersjötrafik 1 500 dwt med 100 % -ig ammoniak
Sträcka: St Petersburg till Köping
Lastbil: Längtradare av modernt snitt Körsträcka 30 mil med 25 % -ig ammoniak

		Fartyg	Bil	Summa
Energiförbrukning	MWh/t ammoniak	----	----	----
NOx	kg/t ammoniak	0,87	0,66	1,53
CO	kg/t ammoniak	0,093	0,31	0,40
HC	kg/t ammoniak	0,026	0,09	0,116
CO ₂	kg/t ammoniak	33	52	85
SO ₂	kg/t ammoniak	0,43	0	0,43

Bilaga 3313423
2007-01-02

2

313423

Påverkan på grund av produktion och transport

Parameter		
NOx	kg/t reducerad NOx	9,1
CO	kg/t reducerad NOx	1,56
HC	kg/t reducerad NOx	0,45
CO ₂	kg/t reducerad NOx	3 460
SO ₂	kg/t reducerad NOx	1,7
Energi	MWh/t reducerad NOx	39

Den angivna energiförbrukningen hänför sig enbart till produktionen.

AMMONIAK 25% lösning NH₃ (aq)

Skyddsutrustning:	Branddräkt med stänkskydd Tryckluftapparat
Personal vid läckageplatsen:	Kemskyddsdräkt Tryckluftapparat
Största risk:	Frätskada Förgiftning
Första åtgärd:	Utrym riskzonen Spruta vatten på bildad gas
Brandfara:	Liten
Explosionsfara:	Liten
Hälsofara:	Måttlig
Miljöfara:	Måttlig

Vissa viktiga data:

Utseende: Färglös, klar vätska
Lukt: Skarp, stickande
Smältpunkt: -55 °C
Kokpunkt: 38 °C
Densitet: 907 kg/m³
Viskositet:
Brännbarhetsområde:
 16-27 vol%
Flampunkt:
Termisk tändpunkt: 630 °C
Löslighet: Blandbar med vatten.

Flyktighet: Lättflyktig
Ångtryck: 48,7 kPa (20 °C)
Kritisk temperatur: 132 °C
Mättnadskoncentration:
 47 vol% (20 °C)
Densitetstal: 0,6 (luft: 1,0)
Hygieniskt gränsvärde:
 50 ppm (TGV)
Förnimerhetsgräns:
 5-15 ppm
Korttidsinverkan:

MÄRKNING:

ADR/RID

Klass: 8



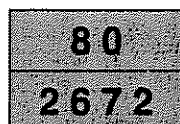
IMDG

Klass: 8



UN-nummer

2672



AKUT SKADEVERKAN

Symtom

Ångor av ammoniak verkar kraftigt irriterande på ögon och slemhinnor, samt irriterande på hud i höga koncentrationer. Vätskan verkar starkt frätande på ögon, slemhinnor och hud.

Inandning – Sveda i ögon, näsa, mun och svalg, hosta, andnöd. Vid höga halter risk för svullnad och kramp i struphuvudet, svår allmänpåverkan (chock), medvetslöshet och lungödem (vätskeutgjutning i lungorna).

Hudkontakt – Sveda, rodnad och frätskada.

Ögonstänk – Intensiv smärta, tårflöde, (ibland följt av känslolöshet). Allvarlig frätskada.

Förtäring – Brännande smärta, allvarlig frätskada, kräkningar. Risk för svår allmänpåverkan (chock).

Första hjälpen

Inandning – Frisk luft, vila. Skölj näsa och mun med vatten. Vid medvetslöshet: framstupa sidoläge. Vid fullt medvetande: bekväm halvsittande ställning. Ev oxygen. Ev andningshjälp. Ev till sjukhus.

Hudkontakt – Spola omedelbart och länge med stora mängder vatten, även innanför kläderna. Tag av förorenade kläder, klockarmband, skor etc under spolningen. Till läkare vid frätskada.

Ögonstänk – Spola omedelbart med mjuk vattenstråle minst 15 min (håll ögonlocken brett isär). Genast till läkare. Spola upprepade gånger även under transporten.

Förtäring – vid fullt medvetande: skölj ur munnen utan dröjsmål och ge därefter dryck, gärna mjölk (1–2 glas). Framkalla ej kräkning. Genast till sjukhus.

Information till läkare

Beakta risken för lungödem (fritt intervall) efter intensiv eller långvarig inandning. Ev kortikosteroider tidigt. Vid ögonstänk risk för sena skador med atrofi av iris och retina, korneagrumling, glaukom och katarakt. Efter förtäring frätskada. Tidig chockbehandling.

BRAND- OCH EXPLOSIONSFARA

Brandsläckning

Ammoniak i vattenlösning avger vid normala temperaturer inte så mycket ångor att brännbar blandning kan uppstå. I slutna kärl kan brandfarlig blandning uppstå. Vid kontakt med zink och aluminium kan vätgas bildas, som ger explosiva blandningar.

Välj släckmedel beroende på vad som brinner.

Åtgärder

För undan svala, brandhotade behållare eller kyl dessa med vatten. Förhindra att släckvatten når vattendrag, dagvattenledning och avloppsreningsverk. Släckvattnet bör neutraliseras. Kontrollera pH.

Speciella egenskaper och risker

Ammoniak kan reagera häftigt tillsammans med bl a syror och halogener. Vid brand bildas kväveoxider (kort nr 48).

UTFLÖDE

Ammoniak förångas fort vid utflöde på mark och i vatten. Förflyktigad ammoniak bryts ned (halveringstid: dagar) eller löser sig i nederbörd. Vätskan löser sig snabbt i vatten. Flyktigheten minskar om vätskan är neutraliserad eller upplöst i mark eller vatten. Ammoniak sprider sig på ytor och tränger ned i mark på samma sätt som vatten.

Miljörisker

Ammoniak höjer pH i omgivningen. Ammoniak klassas som miljöfarligt och är giftigt – extremt giftigt för vattenlevande djur. Fiskar är speciellt känsliga. Växter är mindre känsliga. Den akuta giftverkan i vattenmiljö är kortvarig. Giftverkan minskar vid neutralisering.

Ammoniak utnyttjas som kvävekälla av växter och mikroorganismer och kan orsaka kraftig övergödning samt även syrebrist i mindre vattendrag. Avloppsreningsverkens biologiska steg kan störas. Gasmoln kan frigöras vid luftning av starkt förorenat avloppsvatten. Ytvattentäkt kan tillfälligt bli obrukbar. Grundvattentäkt kan bli långvarigt obrukbar. Ammoniak kan i vattentäkt oxidera till nitrat som vid måttlig höga halter kan orsaka förgiftning av spädbarn. Varna vattenanvändare, speciellt spädbarnsföräldrar samt fiskodlare.

Åtgärder

Utrym riskzonen. Valla in och täta brunnar, kulvertar etc. Täta eller stäng av läckaget. Gasansamling kan tvättas ur med spridda vattenstrålar. Om möjligt späd med vatten tills avdunstningen avstannar. Avspärra riskzonen. Pumpa eller ös upp vätskan. Förvara upptagen vätska i täckta behållare. Mindre mängder kan tas upp med obrännbart sorptionsmedel. Ventilera drabbade utrymmen.

Neutralisera med svag syra eftersom det minskar avgången till luft och minskar giftigheten för vattenlevande organismer. Efter behandling ska pH ligga mellan 5 och 9. Se upp med värmeutveckling vid neutralisation. Förhindra om möjligt att saneringsvatten når vattenledning och vattendrag, speciellt vid användning av skum. Ta hand om kraftigt förorenade jord- och snömassor. Låt ev schaktgrop stå öppen för ventilation.

För tillfällig tätning och förvaring kan de flesta förekommande material användas, dock inte koppar, lättmetaller eller dess legeringar.

ÄRENDE:

Inverkan av urea och ammoniak på korrosion vid termisk de-NO_x i sodahuspannor.

UPPDRAGSGIVARE:

Södra Cell AB
Mönsterås Bruk
Ulf Johansson
383 25 Mönsterås

HANDLÄGGARE

Lars Troselius *L TS*

GODKÄNT

AV: Mats Linder *M/L*

DATUM:

1996-01-24

REG NR:

54 539

1. INLEDNING

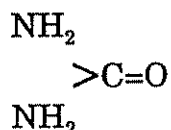
Det har blivit vanligt under de senaste åren att reducera kväveoxidutsläppen från förbränningsanläggningar genom att tillsätta ammoniak eller urea till rökgaserna. Sker tillsatsen vid höga temperaturer direkt i eller efter pannan kan NO_x-reduktionen genomföras utan katalysator. En förkortning för denna metod är SNCR som betyder *Selective Non Catalytic Reduction*. Benämningen *termisk de-NO_x* används också. Tillsätts ammoniak vid lägre temperaturer och genomförs reduktionen med hjälp av katalysatorer används förkortningen SCR från *Selective Catalytic Reduction*.

Mönsterås Bruk har gett i uppdrag åt Korrosionsinstitutet att göra en utredning av inverkan av insprutning av urea i sodahuspannor på korrosion av panntuber. Uppdraget har sedan utvidgats till att även innefatta det alternativa reduktionsmedlet ammoniak. Eftersom materialet i panntuberna består av mer eller mindre legerade stål behandlas först korrosion av urea och ammoniak på stål. Sedan ges en översikt av normala korrosionsförhållande i sodahuspannor. Slutligen knyts dessa avsnitt ihop för den aktuella applikationen.

2. ALLMÄNT

Det engelska ordet urea motsvaras av svenskans urinämne och tyskans Harnstoff. Eftersom det engelska ordet ofta används i svenskt ordbruk och är kortare kommer det att användas i den fortsatta framställningen.

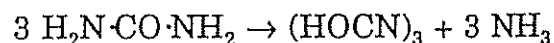
Urea är kolsyrans diamid och en äldre benämning är karbamid. Den kemiskt korrekta termen är diamidokolsyra (1) Kolsyrans två OH grupper har ersatts med NH_2 :



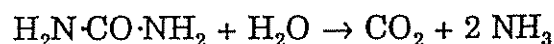
Urea finns i riklig mängd i däggjurens urin då det är en slutprodukt vid äggviteämnenas nedbrytning i organismen. En vuxen människa utsöndrar dagligen ca 28 g (2). Urea upptäcktes i urinen av Rouelle 1773 och framställdes syntetiskt först av Wöhler 1828.

Urea är ett vitt kristallint pulver med smältpunkten $132,7\text{ }^\circ\text{C}$. Urea har mycket god löslighet i vatten; 100 g vatten löser vid $21\text{ }^\circ\text{C}$ 109 g urea och vid $100\text{ }^\circ\text{C}$ 733 g urea (3). Vid lösning av urea i vatten är reaktionen neutral (2).

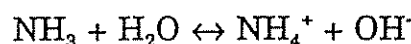
Vid långvarig kokning av urea-vattenlösning bildas ammoniumkarbonat (3). Om torr urea upphettas över smältpunkten bildas ammoniak, koldioxid och cyanursyra (3). Vid långsam (2) uppvärmning till ca $160\text{ }^\circ\text{C}$ bildas biuret (2,3) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ genom avspjälkning av ammoniak (2). Parallellt speciellt vid raskare uppvärmning bildas cyanursyra enligt (2)



Berner (2) nämner att i likhet med andra syraamider hydrolyseras urea vid uppvärmning med utspädd syra eller alkali enligt:



Ammoniak är vid vanlig temperatur en färglös gas som är lättare än luft och har kokpunkten $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$ och smältpunkten $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$ (1). Ammoniak löser sig lätt i vatten och fungerar härvid som en bas enligt:



3. KORROSION

3.1 Kolstål och låglegerat stål i urealösningar.

DECHEMA (3) uppger att mot ammoniakaliska och neutrala urealösningar är olegerat stål beständigt vid rumtemperatur men missfärgning av lösningarna inträder vid närvaro av luft. Vid temperaturer från $40\text{ }^\circ\text{C}$ och uppåt sker angrepp i 30 %iga lösningar.

NACE Corrosion Data Survey (4) anger för olika material rutnät med koncentrationen av det korrosiva ämnet i horisontell led och temperaturen i vertikal led. På linjer för koncentration eller temperatur eller mitt emellan linjer anges symboler som anger gränser för korrosionshastigheten. I Figur 1 finns ett utdrag som anger värden för stål i urea och hur tabellen skall läsas. Detaljerad information kan inte utläsas men följande upplysningar kan uttolkas för olegerat och låglegerat stål:

Koncentration %	Temperatur °C	Korrosionshastighet mm/år
5-15	-18 - +38	< 0,5
5-15	+38 - +93	> 1,27
25-35	-18 - +10	0,5-1,27
25-35	+10 - +66	> 1,27
45-55	-10 - +93	0,5-1,27
45-55	+149 - +204	> 1,27

Enligt ovanstående tabell förefaller korrosionshastigheten vara måttlig vid låga koncentrationer av urea vid låga temperaturer men öka kraftigt redan vid en temperaturer över 38 °C. Märkligt är att en höjning av koncentrationen från ca 30% till ca 50% kan ge lägre korrosionshastighet.

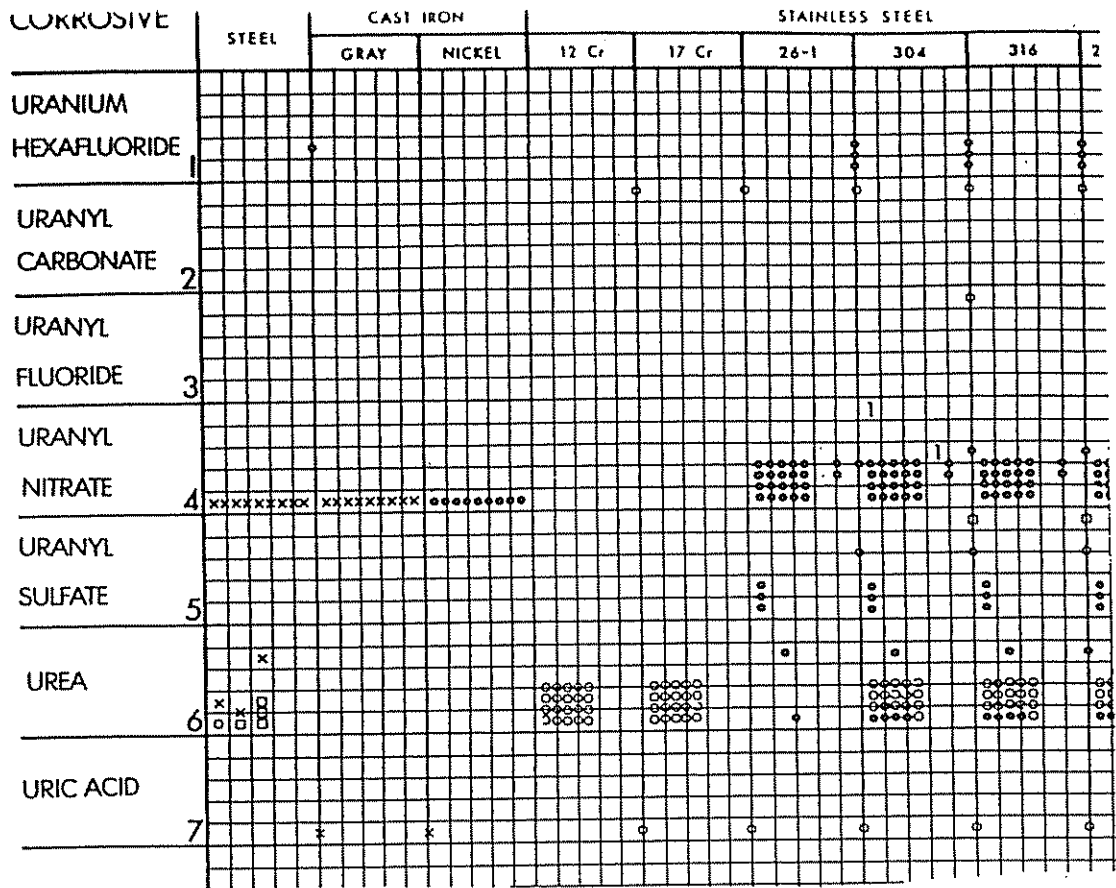
Corrosion Resistance Tables av Schweitzer (5) anger för kolstål i urea (koncentration ej angiven) < 0,5 mm/år vid temperaturer upp till 25 °C.

Compass Corrosion Guide (6) anger för kolstål i urea (koncentration ej angiven) 0,05 - 0,5 mm/år vid temperaturer upp till 20 °C.

Ritter (7) anger i sina korrosionstabeller att korrosionshastigheten i urea vid 150 °C är ca 3000 g/m²,dygn vilket motsvarar ca 140 mm/år.

De Renzo (8) har en tabell för liningmaterial i olika kemiska lösningar. Där anges den högsta temperatur där materialet konstaterats ha tillräcklig beständighet med anmärkningen att det är möjligt att materialet också kunde användas vid något högre temperaturer efter provning. För "mild steel" anges för alla koncentrationer av urea i alkohol, bensol, eter och vatten temperaturen 21 °C.

Vi har inte hittat många artiklar som behandlar korrosion av kolstål i urea. Yakovlev m. fl. (9) har utfört elektrokemiska mätningar i gödningsmedel baserat på urea och ammoniumnitrat. Det konstaterades att korrosionshastigheten för kolstål vid 55 °C understeg 0,09 mm/år i en lösning med 30 % urea, 40 % ammoniumnitrat, 0,1 % ammoniak, 0,4 % ammoniumfosfat, rest vatten. Slutsatsen drogs att dylika lösningar vid pH 7-7,5 kan transporteras, lagras och appliceras till jorden i utrustning av kolstål.

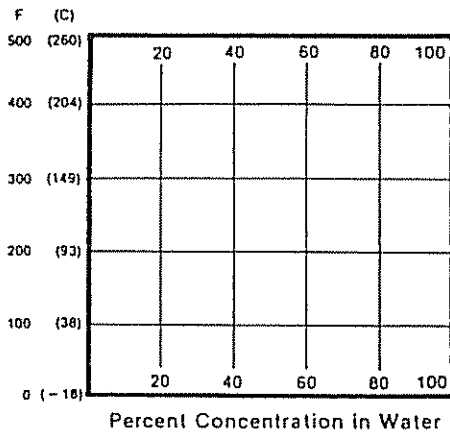


How the Data Are Posted

Data taken from the literature are adjusted to fit the increments of the temperature/concentration matrix and therefore cannot be considered exact. For example, a posting at the intersection of the 40% concentration line and the 100 F (38 C) temperature line actually represents a concentration of 35 to 45% and a temperature of 50 to 150 F (10 to 66 C).

No data are posted on zero concentration lines; therefore, by posting on the shared line between data squares represents 100% concentration. Postings on the 100% lines usually refer to anhydrides but also may refer to some concentrations which a small percentage of water is present as may be the case in everyday plant operations. In some instances, special groups of data on anhydrides are posted. Data on mixtures of known proportions are posted on the 100% line. Thus, beer is posted as "100% beer."

Keys to Data Tables*



Matrix Key

Throughout the data table in this book, data points representing average penetration per year (key below) are plotted on the matrix enlarged here. The horizontal grid represents percent concentration in water and vertical grid represents temperature. For more information on how to use this data survey consult the preceding introduction.

Notes for Data Squares

- Pitting
- Stress Corrosion Cracking
- Intergranular Attack
- X Crevice Attack

Key to Footnotes

Average Penetration Rate Per Year

Code	Mils	Inches	μm
•	< 2	0.002	50
○	< 20	0.020	508
□	{ 20-50	0.020-0.050	508-1270
X	> 50	0.050	1270

Key to Data Point

Figur 1. Korrosionshastigheter för stål i urea enligt NACE Corrosion Data Survey (4).

Smith och van der Schijff (10) har utfört elektrokemiska mätningar i olika lösningar med anknytning till gödningsmedel, däribland urea. Korrosionshastigheten för stål och varmförzinkat stål kan relateras till lösningarnas pH-värde varvid endast sura lösningar ger korrosion av betydelse. I ren urealösning har endast varmförzinkat stål undersökts. Vid 20 g/l vid 25 °C var pH 8,6 och korrosionshastigheten 0,0014 mm/år beräknades ur elektrokemiska mätresultat. I slutet av artikeln görs följande anmärkning med referens till Sauchelli (11): Det är väl känt att urea-vattenlösningar huvudsakligen icke är korrosiva och kan säkert hanteras med utrustning av stål.

Mot bakgrund av Punkt 2 och 3.1 är det rimligt att dra följande slutsats:

Vid rumstemperatur är urea-vattenlösningar neutrala till svagt basiska och i stort sett ej mer korrosiva än vanligt vatten. Vid uppvärmning sker en delvis sönderdelning av urea varvid sura korrosiva ämnen uppstår t. ex. cyanursyra eller kolsyra.

3.2 Rostfria stål i urealösningar

Uppgifter om korrosionshastigheter för rostfria stål i urea härrör i allmänhet från den industriella ureasyntesen. Därför är det blandningar av urea, utgångsföreningar och mellanprodukter som behandlas. Stor betydelse för korrosionshastigheten har innehållet av syre i processblandningen eftersom detta verkar passiverande. I frånvaro av syre kan de rostfria stålen korrodera i aktivt tillstånd med hög hastighet. Därför injekteras normalt luft i processlösningen (12).

I Tabell 2 finns några uppgifter hämtade ur korrosionstabeller (8,13) för de vanligaste rostfria stålen.

Tabell 2. Korrosionshastighet mm/år i processlösningar för urea.

Koncentration urea %	Övriga ämnen %	Temp. °C	Typ SS 2333	Typ SS 2343
44	ammoniak 31 koldioxid 8 vatten 17, svag till mod. luftn.	32	0,0025	0,005
43	ammoniak 32 koldioxid 7 vatten 18, ingen, svag till mod. luftning	32-121	<0,0025	<0,0025
Ej angivet	ammoniak koldioxid ingen luftning	121-154	0,70	0,68
28	ammoniak 32 koldioxid 19 vatten 21	179-182	<0,0025	<0,0025

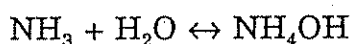
Som framgår av ovanstående tabell är korrosionshastigheten låg för rostfria stål i ureahaltiga lösningar upp till 121 °C medan syrefattiga lösningar kan verka korrosiva vid högre temperaturer.

Bhowmik (14) har skrivit en artikel som behandlar korrosion för rostfria stål i olika delar av processutrustningar i ureafabriker. Han anger att urealösningar inte är korrosiva men att karbamatlösningar är korrosiva. I Sandviks korrosionshandbok för rostfria stål (15) anges att en mellanprodukt vid ureasyntesen, ammoniumkarbamat är mycket korrosiv för de flesta material. Enligt Berner (2) bildas vid ureasyntesen ur koldioxid och ammoniak vid högt tryck först ammoniumkarbamat som vid uppvärmning avspaltar vatten enligt:



Bhowmik (14) har redogjort för 8 olika processer för industriell tillverkning av urea. Trycket är 140-240 bar utom i en process där det är 380-400 bar och temperaturen är 180-200 °C med undantag för högtrycksprocessen där temperaturen är 220-230 °C.

Enligt Bhowmik är korrosionen mindre när de korrosiva ämnena är i gasfas och hög när karbamat i flytande fas är i kontakt med metallytan. I ureareaktorn uppstår de svåraste korrosionsproblemen i den lägsta delen där temperaturen och karbamatkoncentrationen är högst. Här förekommer karbamat som en icke oxiderande eller svagt oxiderande syra. Ammoniak som finns i stökiometriskt överskott kan inte neutralisera denna syra vilket förmodas bero på att hydrolysjämvikten



är mycket starkt förskjuten åt vänster. Vidare anger Bhowmik att den koldioxid som tillförs reaktorn normalt är förorenad med svavelväte vilket stimulerar korrosionsprocessen för de flesta material och att denna korrosiva miljö är så svår att inget rostfritt stål kan erbjuda tillräcklig beständighet. Därför är korrosionsbeständigheten (passiviteten) för rostfria stål stabiliserad genom tillsats av syre till reaktorn till lämplig koncentration.

Det vanligaste förekommande rostfria stålet i ureafabriker har länge varit typ AISI 316L motsvarande SS 2353. Molybdenlegerade rostfria stål har mycket bättre korrosionsbeständighet i karbamatlösningar än stål utan molybden (14). För hög molybdenhalt är dock ofördelaktigt eftersom det gynnar bildning av intermetalliska faser, speciellt i den värmepåverkade zonen i närheten av svetsar. Utskiljning av karbider och föroreningar i korngränserna liksom ferrit är också ofördelaktigt. Speciella varianter av AISI 316 s. k. urea grades (UG) med lägre kolhalt och högre nickelhalt har utvecklats. I delar av ureafabriker med mindre korrosiva medier används rostfritt stål typ AISI 304 motsvarande SS 2333 (14).

Emellertid kan rostfritt stål AISI 316 UG angripas av processlösningar i ureafabriker i enheter som arbetar vid högt tryck och hög temperatur som strippers, reaktorer, ammonium karbamat recirkulationspumpar och tryckreduceringsventiler även om syre har injekterats för passivering (16).

Speciellt svår blir korrosionen ifall flödet av syre stoppas eller reduceras under en viss gräns på grund av inkorrekt styrning av driften. Därför är de mest kritiska delarna av fabriken ofta tillverkade av rostfria stål som lättare kan bli passiverade av syre än AISI 316 UG (16). Sandvik påbörjade i slutet av 1960-talet en utveckling som ledde fram till ett rostfritt stål med följande sammansättning i vikts%:

C max	P max	S max	Cr	Ni	Mo	N
0,02	0,02	0,015	25	22	2,1	0,12

Detta rostfria stål Sandvik 2RE69 har fått vidsträckt användning i urea-fabriker men även ferrit-austenitiska stål typ SS 2377 och SS 2327 används (15). Mancina och Tamba (16) har genom elektrokemiska mätningar i en representativ processlösning för urea dragit slutsatsen att ferrit-austenitiska stål lättare passiveras än austenitiska stål på grund av att de har en lägre upplösningstopp före passivering. Å andra sidan finns en andra upplösningstopp, belägen i passivområdet, vilken är lägre för Sandvik 2RE69.

Vilket rostfritt stål som är optimalt vid tillverkning av urea kan diskuteras, men en rimlig slutsats är att urea-vattenlösningar inte är korrosiva för rostfritt stål även om ett sönderfall av urea skulle ske, såvida inte ammoniumkarbamat bildas.

3.3 Kolstål i ammoniak

Enligt DECHEMA (3) har av de metalliska materialen, olegerade och låglegerade stål störst betydelse vid tillverkning, lagring och transport av ammoniak och ammoniumhydroxid. Ammoniumhydroxidlösningar, som bildas när ammoniak upplöses i vatten, angriper olegerade stål föga i frånvaro av luftsyre. I närvaro av syre, uppstår korrosionsangrepp som tilltar med tilltagande temperatur; för utspädda och koncentrerade vattenhaltiga ammoniumhydroxidlösningar är korrosionshastigheten < 0,05 mm/år vid 24 °C och < 0,5 mm/år vid 100 °C.

NACE Corrosion Data Survey (4) anger för stål i vattenfri ammoniak korrosionshastigheten < 0,05 mm/år vid temperaturer upp till 260 °C med en fotnot om känslighet för spänningskorrosion vid 204-260 °C. I ammoniumhydroxid anges < 0,5 mm/år vid koncentrationer upp till 35% och temperaturer upp till 120 °C.

Craig (13) anger att kolstål är fullt accepterat för användning i ammoniak, bortsett för känsligheten för spänningskorrosion. Sprickmekanismen kan inhiberas av vatten i koncentrationer över ca 1%.

Ritter (7) anger att järn ofta är användbart i ammoniak i gasfas men att starka angrepp erhålls vid 500 °C.

Enligt Dillon (17) är järn och stål lämpliga för våt ammoniak och ammoniumhydroxid, ifall förorening av järn inte orsakar problem. Rostning inträffar, speciellt i ångfasen i toppen på tankar, men korrosionshastigheten minskar med tiden.

3.4 Rostfritt stål i ammoniak

DECHEMA (3) uppger att mot gasformig och flytande ammoniak är austenitiska CrNi-stål fullständigt beständiga. I ren ammoniakgas anges korrosions-hastigheten $< 0,5$ mm/år upp till 316 °C. Ovanför denna temperatur tilltar korrosionshastigheten och uppgår till $> 1,27$ mm/år vid 500 °C. Enligt samma källa angrips austenitiska CrNi-stål och CrNiMo-stål vid rumstemperatur av utspädda och koncentrerade vattenhaltiga ammoniumhydroxidlösningar endast ringa men korrosionshastigheten stiger med temperaturen för att vara ca $0,5$ mm/år vid kokpunkten. Denna uppgift motsägs av SANDVIK's korrosionstabeller (15) som anger att såväl kolstål som rostfria stål har korrosions-hastigheten $< 0,1$ mm/år i alla koncentrationer av ammoniumhydroxid upp till kokpunkten. Även Dillon (17) anger att all rostfria stål är beständiga mot ammoniak och ammoniumhydroxid åtminstone upp till 100 °C.

I referens (13) finns en tabell med korrosionshastigheter för rostfria stål i processlösningar där ammoniak ingår vid temperaturer upp till 107 °C. Korrosionshastigheten är inte i något fall anmärkningsvärt hög.

4. KORROSION I SODAHUSPANNOR

Sharp (18) har givit en översikt av korrosion i olika delar av sodahuspannor. Nedan återges information som har relevans för föreliggande utredning.

4.1 Nedre eldstad

Eftersom de högsta korrosionshastigheterna i sodahuspannor har förelegat på tuber i nedre eldstaden och på grund av att de flesta smälta-vatten explosioner har orsakats av vattenläckor i dessa tuber har denna zon av pannan fått mest uppmärksamhet av korrosionsspecialister. För kolstålstuber har rapporterats korrosionshastigheter $0,2-0,8$ mm/år, men ofta inte mer än en tredjedel av dessa värden. Det har konstaterats att korrosionen i denna del av pannkroppen främst orsakas av heta svavelhaltiga gaser. Gaserna är här dåligt blandade och individuella gaskoncentrationer varierar från plats till plats. Mätningar indikerar genomsnitt av ca 5% H_2 , 5% CO , 13% CO_2 , $0,1\%$ H_2S och från 0 till några tusen ppm SO_2 , vilket i stort sett överensstämmer med beräkningar av termodynamiska jämvikter. Gastemperaturerna varierar från 1000 till 1300 °C. Partialtrycket av syre motsvarande dessa gasblandningar är otillräckliga för att stabilisera Fe_3O_4 vid yttemperaturen för väggtuberna, men partialtrycket av svavel är tillräckligt för att stabilisera FeS på stål. Dessa termodynamiska observationer är i överensstämmelse med rapporter att tuber som tagits ut från nedre eldstaden inte har synliga järnoxider och att metallförlust alltid är förknippat med bildning av tjocka sulfidskal. Laboratorieundersökningar konfirmerar att syntetiska eldstadsgasblandningar som bildar FeS ger de högsta korrosionshastigheterna och att blandningar med högre partialtryck av syre ger skyddande skal av FeS_2 och Fe_3O_4 .

Korrosionshastigheten för kolstålstuber i nedre eldstaden beror främst på tubernas yttemperatur. Denna beror i sin tur på pannans driftstemperatur som varierar från 277 °C i en 4 MPa kokare till 340 °C i en 10 MPa kokare. Med ett tryck av 7 MPa är tubtemperaturen ca 320 °C och korrosionshastigheten ca 0,45 mm/år. Korrosionshastigheten ökar snabbt med temperaturen. För varje tub blir yttemperaturen högst där värmestrålningen är högst; nära smältan där tubens yttemperatur kan nå 400 °C, i mitten av väggen, på tuber som omger luftportar eller där värmeöverföringen är hindrad av avsättningar på vattensidan.

Eftersom yttemperaturen av väggstuber är ca 150-200 °C kallare än fryspunkten för smältan, fryser smältan spontant på ugnssidan av tuberna och bildar ett isolerande lager. För att effektivt förankra det frusna lagret och därigenom minska yttemperaturen har stålriggar svetsats på tuberna.

Krom har en större affinitet till syre än järn och oxiderar därför spontant i de låga partialtryck av syre som föreligger i den nedre eldstaden. I slutet av 1960-talet påbörjades en serie finsk-svenska utredningar och provningar som bl.a. visade att stål med minst 13 % krom korroderade mycket långsammare än kolstål i simulerad miljö representativ för den nedre eldstaden (19). Baserat på dessa resultat utvecklades co-extruderade tuber med ett yttre lager av rostfritt stål typ AISI 304L som skyddade en inre tryckupptagande vägg av kolstål. Dessa komponenttuber har visat sig underhållsfria med undantag av smärre lokala angrepp i närheten av luftportar.

Även om smältan i kontakt med väggstuber normalt är frusen kan avspaltning av frusen smälta göra att flytande (smält) smälta väter de oskyddade tuberna. Laboratorieundersökningar i eldstadsmiljö indikerar att korrosionshastigheten ökar speciellt mycket med stålets temperatur vid temperaturer ovanför smältans smältpunkt. Smältpunkten för en smälta beror på dess sammansättning och speciellt på halten av klorid och kalium.. Exponeringar av kuponger i verkliga smältor indikerar så höga korrosionshastigheter som 0,045 mm/minut. Korrosionshastigheter uppmätta i syntetiska smältor har varit mycket lägre och varierat mellan 0,016 och 0,051 mm/timme, beroende på smältans sammansättning och flödes hastighet. Kuponger av rostfritt stål typ AISI 304 har korroderat med en hastighet av en fjärdedel av kolstål. Eftersom smältan fryser snabbt vid kontakt med tuberna är dock snabb korrosion i flytande smälta mycket kortvarig och orsakar liten metallförlust. Analys av järninnehållet i frusen smälta på väggstuber av kolstål bekräftar att korrosion av liten omfattning inträffar i det ögonblick innan smältan fryser på tubytan. Avfrätning av upp till 0,2 mm/år har konstaterats för komponenttuber i sodahuspannor, vilket har relaterats till flytande smälta.

Korrosionshastigheten för golvstuber är i allmänhet låg därför att den frusna smältbädden erbjuder termisk isolering och också hindrar korrosiva gaser att nå tuberna. Därför är golvstuber vanligtvis av kolstål oavsett pannans tryck eller golvets design. Eilersson och Leijonberg (20) har redogjort för ett fall av hastig korrosion på golvstuber. Detta berodde på att smältbädden hade smält ända ned till golvstuber vid ett snabbstopp då tuberna inte hade fått kylning. Lokalt hade en materialförlust av 5-6 mm uppkommit på 15 timmar vilket motsvarar korrosionshastigheten 3200 mm/år. Korrosionshastigheter i

saltsmältor är oerhört mycket högre än de korrosionshastigheter som normalt observeras i vattenfas.

4.2 Övre eldstad och screentuber.

Korrosionshastigheten för vägg tuber i övre eldstaden och screentuber är två till tre gånger lägre än för vägg tuber i nedre eldstaden beroende på att ugnsgasernas temperatur är lägre, 880-980 °C, och att ugnsatmosfären är mindre korrosiv. Förbränningsluft som tillsätts i nedre eldstaden oxiderar H₂S och COS till SO₂ och/eller SO₃. Dessa reagerar i sin tur med Na₂CO₃-partiklar som har bildats av O₂ och CO₂ med Na-ånga som förångats från förkolningsbädden. De resulterande högre partialtrycket av syre i den övre eldstaden stabiliserar skyddande järnoxider på ståltuberna. Detta förhållande och den lägre värmestrålningen som ger lägre yttemperaturer, sänker korrosionshastigheterna. Därför har kolstålstuber tillräcklig beständighet, vid vägghöjder ovanför den nivå under vilken partiellt förbrända lutpartiklar kan ge reducerande förhållande.

Även för screentuber och taktuber har kolstål tillräcklig beständighet. Beläggningar på dessa tuber består vanligtvis av två distinkta lager, ett inre lager av kondenserad natriumsulfat och ett yttre lager bildat av överförda svavelföreningar och oförbrända lutpartiklar. Det förekommer att punktfrätning har observerats på dessa tuber, i allmänhet i form av parallella rader av grunda gropar 45 ° mot tubaxeln. Dessa kattkloliknande angrepp är förmodligen orsakade av smälta beläggningar av natriumvätesulfat (smältpunkt 300-350 °C) på tubytan.

4.3 Överhettare

De högsta tubtemperaturerna i sodahuspannor föreligger i zonen för överhettare, 580-930 °C. Ifall varken oförbrända lutpartiklar eller smälta beläggningar finns på tubytorna, beror korrosionshastigheten på oxidationshastigheten vid drifttemperaturen och partialtrycket av syre. När kolstålstuber är upphettade bildas en ytoxid som primärt är Fe₃O₄. Diffusionskoefficienterna i denna oxid ökar med temperaturen och vid temperaturer över 400 °C blir korrosionshastigheterna oacceptabelt höga. Legering av stålet med några få procent krom ger en blandad (Fe,Cr)₃O₄ spinell oxid, som saktar ned oxidationshastigheten därför att Fe₃O₄-halvledare som har dopats med Cr har lägre ledningsförmåga. Typiskt tillämpas legering med 1% eller 2,5 % Cr. Användning av ferritiska stål med hög kromhalt undviks beroende på risken för en omvandling i fast lösning som bildar en spröd struktur s. k. 475 °C försprödning. När högre oxidationsbeständighet behövs på grund av hög ångtemperatur används austenitiska tubmaterial som bildar oxider av Cr₂O₃-typ. Dessa är i allmänhet rostfria stål med stabiliserade karbidstrukturer för hög varmhållfasthet. Även om austenitiska tubmaterial är känsliga för spänningskorrosion från vattensidan ifall kokarvattnet blir förorenat med klorider eller alkali, är driftserfarenheter med austenitiska tuber i överhettare i allmänhet goda. I fall där risken för spänningskorrosion från vattensidan är oacceptabel, har compoundtuber använts med ett inre lager av 2 1/4 % Cr stål och ett yttre lager av rostfritt stål typ AISI 310 (25% Cr, 20% Ni).

Två typer av driftsproblem kan göra miljön för överhettare onormalt korrosiva. Detta är överföring av oförbrända lutpartiklar och bildning av smälta stoftpartiklar.

Oförbrända svartlutspartiklar som förts över av förbränningsgaserna och avsatts på tuberna kan bilda lokalt reducerande förhållande, speciellt på vindsidan av tuberna, som destabiliserar det skyddande oxidskiktet. Reducerande avlagringar kan undvikas genom att förbättra blandningen av förbränningsgaser och luft i nedre eldstaden.

Under oförutsedda förhållanden kan temperaturen för överhettarens tubbytor överskrida smältpunkten för avlagringar. Detta kan inträffa på grund av obalanserat gasflöde eller att igenpluggning av gaspassager har bildat lokalt hög värmeöverföring, eller därför att höga koncentrationer av klorider eller kalium i svartluten bildar stoft med låg eutektisk smältpunkt. Ifall tubtemperaturen överskrider stoftets smältpunkt kan korrosionshastigheten öka med en faktor av fem inom en 5 °C ökning av metalltemperaturen, därför att den smälta saltmiljön är mycket aggressiv, även mot rostfria stål.

De lägre böjarna för överhettartuber som exponeras för direkt strålning från smältan kan erålla 100 °C högre materialtemperatur jämfört med övriga ytor (21). Delar som exponerats för direkt strålning hade oxidlager på ångsidan med tjocklek 150 µm och värmepåverkad mikrostruktur. Övriga ytor hade betydligt lägre oxidtjocklek och ingen värmepåverkad mikrostruktur.

Avlagringar med låg smältpunkt som orsakar korrosion på överhettare kan också uppkomma genom bildning av sura sulfater från kondenserad rök som har förångats i den nedre eldstaden. Avlagringar av vätesulfater kan smälta vid temperaturer så låga som 280 °C. SO₃ krävs för deras bildning från Na₂SO₄-avlagringar som har låg halt av buffrande Na₂CO₃. Därför kan risken för korrosion på grund av bildning av smält vätesulfat minimeras genom att operera pannan med lågt luftöverskott, minimera förhållandet S/Na₂ i förbränningsgasen och regelbunden rengöring av tubytorna med sotblåsning.

4.4 Ångdom, vattendom och konvektionstuber.

Miljön är under normala driftförhållande inte korrosiv i området för ånggenerering. Konvektionstubererna är täckta med lösa avlagringar, huvudsakligen natriumsulfat och natriumkarbonat, och är skyddade av järnoxider i den oxiderande förbränningsgasen. Gastemperaturen varierar mellan 450 och 700 °C. Eftersom korrosionshastigheten för kolstålstuber i detta område normalt är ca 0,025 mm/år har tuberna normalt en låg korrosionsmån t. ex. 0,5-1 mm. Följaktligen orsakar förtunning av tuberna direkt problem. Den vanligaste orsaken till förtunning är avlagringar av sura sulfater med låg smältpunkt och erosionskorrosion förknippad med sotblåsningoperationer.

Sura sulfater i området för ånggenerering kan bildas genom samma mekanism som i överhettarområdet. Eftersom avlagringarna här innehåller mycket mindre natriumkarbonat, ombildas de dock lättare till natriumvätesulfat än avlagringar i överhettarna. Om SO₂ koncentrationen är hög, t. ex. 200 ppm, är flytande natriumvätesulfat stabil från 280 °C ned till 190

°C. Avlagringar som innehåller mer än 10-20 % flytande fas är klibbiga. De är svåra att avlägsna med sotblåsare och är benägna att bilda växande avlagringar som snabbt hårdnar och pluggar igen passagen mellan tuberna. Värmeöverföringen minskar i igenpluggade områden vilket leder till ökade tubtemperaturer i övriga områden.

Sotblåsning kan orsaka polering och förtunning ifall sotblåsningsången innehåller vattendroppar. Tuber i närheten av sotblåsarlansar visar de högsta metallförlusterna, förmodligen beroende på att ytoxider avlägsnas av stoftpartiklar som blåsts av ytorna.

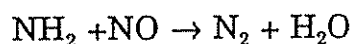
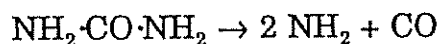
4.5 Ekonomiser

Tuber i ekonomisern angrips sällan av korrosion men det har inträffat att erosion vid sotblåsning och utmattning har orsakat tubbrott. Tubernas yttemperatur varierar från 130 °C vid matarvattnets inlopp till 260 °C vid utloppet. De mildt oxiderande förbränningsgaserna orsakar inte några betydande oxidationshastigheter vid dessa temperaturer och tubernas yttemperatur är långt från smältpunkten för avlagringar, huvudsakligen natriumsulfat och natriumkarbonat. Om korrosion uppkommer på tuber i ekonomisern är det därför troligare att de beror på sura kondensat än heta gaser eller saltsmältor. För tuber i ekonomisern har korrosionshastigheterna 0,08-0,18 mm/år noterats.

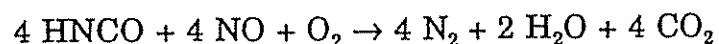
5. NO_x-REDUKTION MED UREA OCH AMMONIAK

Då ammoniak eller urea används vid termisk de-NO_x är de mest effektiva vid temperaturer mellan 870- 1100 °C, där urea ligger i det högre intervallet och ammoniak i det lägre (22). För att uppnå en hög reduktionsgrad krävs normalt ett högt stökiometriskt förhållande mellan reduktionsmedlet och ingående NO_x, vilket ökar risken för högt ammoniakgenomsläpp.

Den viktigaste reaktionen vid NO_x-reduktion med urea är att NH₂-radikaler reagerar med NO till N₂ (22). NH₂-radikaler bildas genom sönderfall av urea vid höga temperaturer:



Andra möjliga reaktionsvägar är att isocyansyra, HNCO, som bildats vid sönderfall av urea via cyanursyra, reagerar enligt:



Vid sönderfall till cyanursyra bildas parallellt ammoniak, vilket också bildas vid sönderfall till biuret, se punkt 2. ovan.

NO_x-reduktion med ammoniak sker genom att NH₂-radikaler reagerar med kväveoxider (23). Ammoniak tillsätts i stökiometriskt överskott.

Oavsett om NO_x-reduktionen sker med ammoniak eller urea föreligger alltså ammoniak i rökgaserna efter reduktionen. Därför har inverkan av ammoniumsalter vid termisk NO_x-reduktion studerats.

6. INVERKAN AV AMMONIUMSALTER

Zintl (24) har behandlat bildning av ammoniumsalter vid termisk de-NO_x med ammoniak och urea. Följande negativa effekter anges:

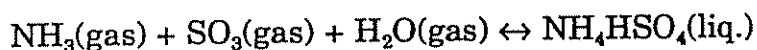
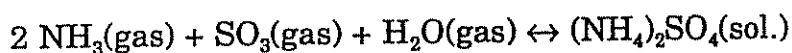
- Ammoniakläckage till omgivande luft.
- Bildning av salter med andra föroreningar i rökgasen.

Av de följdproblem som ammoniumsalterna kan orsaka kan följande ha korrosiv inverkan:

- Beläggningar på pannans kyltor kan försämra värmeövergången.
- Beläggningar på metalliska ytor kan leda till ökad korrosion på grund av salternas elektrolytiska egenskaper.

De ämnen i rökgasen som i första hand kan bilda salter med ammoniak är svaveloxider, svavelsyra och saltsyra. Det finns teoretiska möjligheter att nitrater bildas med NO₂ och karbonater med CO₂ men inga uppgifter har påträffats att dessa salter har iakttagits i någon förbränningsanläggning med SNCR.

De vanligast förekommande föreningarna mellan ammoniak och SO₂, SO₃, och H₂SO₄ är ammoniumsulfat, (NH₄)₂SO₄, och ammoniumvätesulfat, NH₄HSO₄. Dessa salter bildas enligt (24):



Ammoniumsulfat har smältpunkten 498 °C (23) och ammoniumvätesulfatet har smältpunkten 144 °C (23) och är därför speciellt besvärligt. Ammoniumvätesulfat finns i smälta i en eutektisk blandning med ammoniumsulfat inom området från 134-491 °C (24) dvs inom hela materialtemperaturområdet för konvektionsdelarna i en panna. Kladdiga beläggningar av ammoniumvätesulfat kan binda andra fasta material som flygaska och sot som växer till snabbt. Enligt Zintl (24) är risken för beläggningar på grund av ammoniumsalter störst i rökgasstråkets lågtemperaturdelar, framför allt i ekonomisern.

Enligt ovanstående reaktionsformler skulle ammoniumsulfat vara den stabila fasen vid överskott av ammoniak och det räknar man med i SCNR enligt Gromulski m. fl. (23). Även om detta är fallet i ång- och hetvattenpannor är det inte säkert att ammoniakhalten är stökiometriskt högre än halten av svaveltrioxid vid SCNR i sodahuspannor.

Zintl (24) anger att vissa ammoniumsalter kan fungera som oxidlösnare (flusmedel) som frilägger metallytor vilka blir åtkomliga för angrepp från sura komponenter i rökgasen vilket kan medföra ökad korrosion, men det framgår inte om ammoniumvätesulfat verkar på detta sätt.

Ammoniak bildar salmiak, NH_4Cl , med saltsyra. Salmiak används ibland som flusmedel vid lödning och reducerar då oxiderna på metallytor. Vid uppvärmning smälter inte salmiak utan faller sönder till ammoniak och saltsyra. Vid $340\text{ }^\circ\text{C}$ har en fullständig nedbrytning av saltet skett (24).

Saltsmältor verkar i allmänhet som flusmedel och avlägsnar effektivt oxider från metallytor enligt Lai (25). Korrosionsreaktionen startar med oxidation, vilket åtföljs av upplösning av metalloxider i smältan. Syre och vattenånga ökar ofta korrosionshastigheten i saltsmältor. Lai (25) behandlar korrosion i smältor av klorider, nitrater, nitriterhydroxider, fluorider och karbonater men tyvärr finns inga uppgifter om ammoniumsalter eller sulfater. I en volym av DECHEMA (26) har dock följande notering hittats:

Järntråd korroderar i en ren smälta av NH_4HSO_4 vid $200\text{ }^\circ\text{C}$ med en hastighet av $0,81\text{ mm/år}$ och i en smälta av $\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ i förhållandet 5:1 med $0,13\text{ mm/år}$. Enligt samma källa (26) är kokande vattenlösningar av $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mycket korrosiva, 7 mm/år vid 2% och 27 mm/år vid 40%. I ångfas är korrosionshastigheten beskedligare men fortfarande hög, 3 respektive $16,5\text{ mm/år}$. Enligt referens (15) är korrosionshastigheten för alla koncentrationer av $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vid temperaturer mellan $20\text{ }^\circ\text{C}$ och kokpunkten över 1 mm/år för 13% Cr stål medan den är lägre än $0,1\text{ mm/år}$ för högre legerade rostfria stål.

7. PRAKTIKFALL

Det finns inte mycket publicerat om fall där korrosion observerats i samband med SCNR även om det är känt att flera korrosionsskador inträffat. Så anger t. ex. Sodahuskommittén att sodapannan kräver att det inte finns minsta chans för urea att komma i kontakt med tuberna, *eftersom det är väl känt att urea orsakar snabb korrosion om så sker* (27).

Gromulski och medarbetare (23) har redogjort för driftserfarenheter med SCNR i 7 anläggningar. Av intresse för föreliggande utredning är följande observationer.

De anläggningar som använder urea har alla haft problem med korrosion vid insprutningsställen p.g.a. att urealösning droppat längs pannväggen. I avfallspannor hos Sydvästra Skånes Avfallsbolag (SYSAV), Uppsala Energi AB och Halmstads Kommunala Renhållnings AB har man löst problemet genom förlängning av lansarna. I den sistnämnda pannan har man dessutom murat runt insprutningsställena och i hetvattenpanna hos Uppsala Energi monterades en skyddsplåt vid insprutningsställena.

I avfallspannan hos Uppsala Energi har igensättning av dysor medfört att bärgasflödet blivit högre i de dysor som varit öppna vilket medfört kraftig insprutning genom dem och åtföljande korrosion på närliggande taktuber.

En ökad allmän korrosion med 0,01 mm/år har observerats i avfallspannan i Halmstad.

Hos SYSAV har beläggningar efter ekonomisern observerats. Mer klabbig filteraska har förelegat hos SYSAV och i Halmstad.

Ammoniak har använts i pannor med cirkulerande fluidiserad bädd (CFB) hos Tekniska Verken i Karlstad, Bodens Energi AB och Perstorp AB. Korrosion i ammoniaktanken i Karlstad har givit upphov till rostflagor som givit igensättning i lansar. I Boden har materialet i lansrar bytts från kolstål till rostfritt stål. Inga problem har rapporterats från CFB-pannan i Perstorp.

Lahti (28) har nyligen redogjort för observationer vid inspektioner av barkpannor där SCNR tillämpats. Ingen ökad allmän korrosion har kunnat fastläsas men metallytorna har ändrat karaktär och blivit klabbigare. I många fall där urea har använts har lokala stora frätskador uppstått med genomfrätning av en eller flera tuber. I ett fall hade 5 mm tjocka tuber genomfrätts på mindre än 2 dygn. Skadorna har hänförs till att urealösningen vätt tuberna bl.a. beroende på felaktigt monterade lansar.

8. DISKUSSION

Avgörande för bedömningen av korrosionsrisker i samband med injicering av urealösningar i sodahuspannor är att korrosionsskador faktiskt observerats i avfallspannor och barkpannor i samband med SCNR och att samma förhållande borde föreligga även för sodahuspannor. Det finns inte heller något i litteraturen som motsäger att urealösningar är korrosiva vid höga temperaturer. NACE korrosionstabeller anger att korrosionshastigheten i urealösningar är över 1,27 mm/år men det anges inte hur hög. Det värde som har angivits av Ritter vid 150 °C är anmärkningsvärt högt och kanske är det sönderfallsprodukterna cyanursyra och isocyanosyra som orsakar denna kraftiga korrosion.

Om en urealösning kommer i kontakt med en tubbyta av kolstål eller låglegerat stål i en sodahuspanna inträffar alltså sannolikt kraftig korrosion men en komponenttub med rostfritt ytskikt klarar förmodligen detta betydligt bättre.

Inga fall av snabb korrosion vid NO_x-reduktion med ammoniak har rapporterats och även här finns ett stöd i litteraturen. Sönderfallsprodukten NO₂-radikaler borde heller inte hinna vara korrosiva eftersom radikaler brukar reagera med första bästa gasmolekyl.

När den gäller den långsiktiga allmänna korrosionen på panntuberna borde det inte vara någon skillnad om NO_x-reduktion sker med urea eller ammoniak eftersom påverkan här antas orsakas av ammoniumsalter. Oavsett reduktionsmedel finns ammoniak i rökgasen. Korrosionshastigheten i ren smälta av ammoniumvätesulfat angiven av DECHEMA är ej hög för att vara i en saltsmälta men ammoniak kanske kan sänka smältpunkten för ett korrosivare salt som utan ammoniak varit i fast fas. Emellertid tyder inte erfarenheter för avfallspannor, CFB-pannor och barkpannor på att den allmänna korrosionen av panntuberna skulle öka dramatiskt. Det är dock osäkert att överföra den erfarenheten att gälla även för sodahuspannor.

9. SLUTSATSER

Genomgång av för föreliggande utredning relevant publicerad litteratur har givit följande tentativa slutsatser:

- Urealösningar sönderfaller vid höga temperaturer varvid mycket korrosiva syror bildas.
- Om urealösningar väter panntuber av kolstål eller låglegerade stål vid termisk NO_x -reduktion sker kraftig lokal korrosion.
- Ammoniak sönderfaller inte termiskt vid höga temperaturer till korrosiva föreningar.
- Om ammoniaklösningar väter panntuber vid termisk NO_x -reduktion uppkommer inte kraftig lokal korrosion.
- Vid termisk NO_x -reduktion med urea och ammoniak föreligger ammoniak i rökgasen.
- Ammoniak bildar salter med andra ämnen i rökgasen varvid främst ammoniumsulfat och ammoniumvätesulfat bildas.
- Ammoniumvätesulfat har låg smältpunkt och kan eutektiskt sänka smältpunkten för andra salter.
- Korrosionshastigheten i saltsmältor är ofta mycket hög.
- Ammoniumsalter är klubbiga och kan därför binda andra fasta material vilket kan leda till igenpluggning av vissa rökgasstråk. Detta kan i sin tur leda till temperaturhöjning i andra rökgasstråk.
- Termisk NO_x -reduktion med urea och ammoniak kan leda till ökad allmän korrosion på grund av bildning av salter med låg smältpunkt och lokal temperaturhöjning för vissa tubytor.

10. REFERENSER

1. Hägg G.: Allmän och oorganisk kemi. Uppsala 1989.
2. Berner E.: Lærebok i organisk kjemi. Oslo 1961.
3. DECHEMA Werkstoff-Tabelle. Frankfurt am M. 1958.
4. NACE: Corrosion Data Survey. Houston 1985.
5. Schweitzer, P.A.: Corrosion Resistance Tables. Decker New York 1976.
6. Compass Corrosion Guide. USA 1983.

7. Ritter F.: Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe. Wien 1937.
8. De Renzo D. J.: Corrosion Resistant Materials Handbook. USA 1985.
9. Yakovlev L.M., Pakhomova N.M., Shiganova L.N., Khudyntseva T.V.: Steel Corrosion in Liquid Fertilizer Based on Urea and Ammonium Nitrate. Protection of Metals Vol 24 (1988).
10. Smith D. J., van der Schijff O.J.: Corrosion of galvanised steel and carbon steel in deaerated aqueous solutions of industrial fertiliser chemicals. British Corrosion Journal, vol 24 (1989).
11. Sauchelli V.: Chemistry and technology of fertilizers. New York 1963.
12. Matsumoto K., Shinohara T.: Electrochemical Study of Stainless Steels in High Temperature Urea Solutions. Corrosion Vol. 40 (1984).
13. Craig B.D. Handbook of Corrosion Data. ASM International USA 1989.
14. Bhowmik S.K.: Materials of Construction in Urea Plant and the Areas where Maximum Corrosion Takes Place. Corrosion & Maintenance (1985).
15. Sandvik Steel Corrosion Handbook. Stainless Steels. Sandviken 1994.
16. Mancina F., Tamba A.: Electrochemical Behavior of Special Stainless Steels Under Urea Synthesis Conditions and Comparison with Huey Test Results. Corrosion Vol. 43 (1987).
17. Dillon C. P.: Corrosion Control in the Chemical Process Industries. NACE 1986.
18. Sharp W.B.A.: Overview of Recovery Boiler Corrosion. 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando 1992.
19. Korrosionsinstitutet: Investigation of Alloyed Steels for Use in Black Liquor Recovery Boilers. Report 1-4, Stockholm 1971-1972.
20. Eilersson T., Leijonberg A.: Recovery Boiler Furnace Floor - Smelt Side Damages. 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando 1992.
21. Eilersson T., Leijonberg A. Praszkie P. : Black Liquor Recovery Super heater Gas Side Corrosion. 8th International Symposium on the Corrosion in the Pulp & Paper Industry. Stockholm 1995.
22. Hedlund A.: Utvärdering av ureainjiceringssystem för NO_x-reduktion vid avfallsförbränningsanläggningen i Halmstad. Värmeforsk Rapport 426, Stockholm 1992.

23. Gromulski J., Hinderson A., Johansson A., Sfiris G., Sjöberg M., Westermärk M.: Utvärdering av SNCR-anläggningar i Ång- och Hetvattenpannor i Sverige. Värmeforsk Rapport 514, Stockholm 1994.
24. Zintl F.: Bildning av ammoniumsalter vid termisk de-NO_x. Värmeforsk Rapport 510, Stockholm 1994.
25. Lai G. Y.: High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys. ASM International, USA 1990.
26. DECHEMA: Corrosion Handbook Vol 7, 1990.
27. Flodqvist B.: Sodahuskommitténs verksamhet 1995. Ångpanneföreningen, Sodahuskonferensen 95, Stockholm 1995.
28. Lahti S.: Korrosionsskador i samband med SNCR. Värmeforsk NO_x-reduktionsseminarium, Stockholm 1996.

Sodahuskommittén

Nr 95-01
2002-06-17

NO_x-REDUKTION MED UREAINSPRUTNING I SODAPANNOR

Sodahuskommittén, meddelande 95-01

Sodahuskommittén har utrett frågan om risk för säkerheten vid insprutning av urea i sodapannor för att minska utsläppen av kväveoxid (SNCR-metoden). Kommittén har fått omtalat ett antal fall, där det inträffat snabb korrosion på tubväggarna vid ureainsprutning, när den skett i barkpannor och kraftpannor.

Det finns flera olika möjliga risker. Här kan nämnas:

- * Urealösningen kan komma att sprutas in i pannan på ett annat sätt än som man ursprungligen avsett, t.ex. om insprutningslansarna skadas eller bringas ur läge av fallande sodaklumpar. Lansarnas funktion kan också störas om sodastoft eller smältsoda kommer åt att bygga på dem vid munstycket eller om det sätter sig partiklar i munstycksöppningen.
- * Risk för mycket snabb korrosion på väggtober eller överhettartuber om den injicerade urea-lösningen kommer åt att bilda påslag på tubytorna. Vattenlösningen kokar in och den indunstade urealösningen rinner på tuberna. Urea är en reaktiv förening som angriper det korrosionsskyddande passivskiktet på ståltuberna.
- * Risk för vatten-smältsodaexplosion i sodapannan om korrosionsskadorna blir så allvarliga att de leder till tubläckage eller tubfläkning av vattenförande tuber.
- * Det kan också föreligga en risk för vatten-smältsodaexplosion om injiceringsstuben skadas så illa att lösningen pumpas direkt in i pannan.
- * Även urea i pulverform har orsakat skador.

Sodahuskommitténs uppfattning är därför, främst som en följd av den nämnda risken för korrosionsskador på pannans vattenförande tuber, att man måste göra en utförlig utprovning av föreslagen teknik för insprutning av urea, innan man använder den tilltänkta utrustningen i en sodapanna. Den utrustning man avser använda måste vara tillräckligt avsäkrad, underhållen och tillsedd, så att en felaktig insprutningsfunktion inte kan komma ifråga. Insprutningslansen får inte vara vattenkyld.

Sodahuskommittén bedömer det följaktligen så, att man för sodapannor ännu inte kan tillråda installation av utrustning för insprutning av urea. Sodahuskommittén avråder också från att provdrift med nya utrustningar för tillförsel av urea görs i sodapannor innan man först har etablerat tekniken genom försöksverksamhet i och genom praktisk driftserfarenhet från andra pannor än sodapannor.

Framtida utvecklingsarbete av ny teknik för ureainjicering avsedd för sodapannor måste också säkerställa, att injiceringsutrustningen inte riskerar att skadas i sodapannan som en följd av korrosion, överhettning eller fallande sodaklumpar samt att urealösningen absolut inte kommer i kontakt med pannväggarna eller med sodasmältan.