

Är det möjligt att använda  
SCR-rening av rökgaserna vid  
inblandning av avfall i biobränslet?

Is it possible to use SCR-technology on  
the exhaust if waste is mixed in the biofuel?

---

Ola Lind

# Sammanfattning

## Är det möjligt att använda SCR-rening av rökgaserna vid inblandning av avfall i biobränslet?

*Ola Lind*

Avfall framstår som ett billigt bränsle jämfört med biobränsle. Detta examensarbete utfördes åt Vattenfall Utveckling AB och studerar hur prestanda för katalysatorn i en SCR-anläggning (för NO<sub>x</sub>-rening) påverkas vid inblandning av avfall i bränslet. Olika deaktiveringsmekanismer kartlades, med en tyngdpunkt på mekanismen förgiftning. Även en litteraturstudie genomfördes, för att användas som referens vid resultatanalysen.

Små provbitar (9x2x2 cm, 64 stycken) utsågade ur en fullskalig oanvänd honeycombkatalysator exponerades upp till 1500h i två anläggningar, Johannes i Gävle (sameldning) samt Högdalen i Stockholm (avfallseldning). Aktiviteten mättes, därefter gjordes SEM/EDS-analyser (cirka 20 prov) och våtkemiska analyser (cirka 20 prov + 2 stycken flygaska). Ett prov från varje panna skickades på BET-analys. Analyserna ovan jämfördes med tidigare studier utförda på biobränsleeldade anläggningar för att ta reda på vad som kan ha deaktiverat katalysatorerna. Även en mindre multivariat dataanalys (MVDA) utfördes.

Resultat från studien är bland annat att katalysatorproven exponerade i Johannes har knappt 60 % av aktiviteten kvar efter 1500h, för Högdalen är motsvarande siffra runt 20 %. Det kan jämföras med 74 % för Johannes om bara biobränsle eldas och drygt 80 % för katalysatorer i en koleldad panna efter samma exponeringstid. Katalysatorer med en högre begynnelseaktivitet deaktiverades långsammare. Den huvudsakliga deaktiveringsmekanismen är alkaliförgiftning. I Johannes beror förgiftningen främst av vattenlösligt kalium. I Högdalen sker förgiftningen sannolikt av både vattenlösligt kalium och natrium, samt syralösligt bly. Av förgiftningen i Högdalen står kalium för lite drygt hälften, natrium för drygt 1/3 och blyet för resten. SEM/EDS-analyserna visade att kalium finns i cirka 3 gånger så hög koncentration den första centimetern från inloppet på proverna för att sedan bli ganska konstant. Det är ingen större skillnad i kaliumkoncentration på ytorna eller i väggarna. För bly är koncentrationen mer jämn i längdled, men i väggarna avsevärt lägre halter än på ytorna. Erosion, sintring och igensättning har inte studerats utförligt. Vad som kan sägas är att erosionen verkar vara ett större problem i Johannes än i Högdalen, troligen på grund av annan textur på flygaskan. Det verkar inte föreligga någon risk för sintring vid platsen för exponeringen. Igensättningen uppskattades i Johannes till 25 % av kanalerna i proverna efter 1000h exponering. Exponering för enbart flygaska i 500h påverkade inte aktiviteten signifikant.

Nyckelord: Sameldning, deNO<sub>x</sub>, SCR, deaktivering, deaktiveringsmekanismer, katalysatorförgiftning

## **Abstract**

### **Is it possible to use SCR-technology on the exhaust if waste is mixed in the biofuel?**

*Ola Lind*

Judged at: Department of Earth Sciences, Uppsala University

Waste appears to be a low-cost fuel compared to biofuel. This Masters thesis was conducted for Vattenfall Utveckling AB and deals with how waste in the fuel affects the performance of a SCR-catalyst. Different mechanisms of deactivation were surveyed, focusing on the poisoning mechanism. A literature study was carried out, which was used as a reference when analysing the results.

Small samples (9x2x2 cm, 64 pieces) cut out from a full-scale unused honeycomb catalyst were exposed up to 1500h in two different combustion plants, Johannes in Gävle (co-combustion) and Högdalen in Stockholm (waste-combustion). The activity was measured mainly at 300°C but also at 250, 350, 375 and 400°C. SEM/EDS-analysis (about 20 samples) and wet chemical analysis (about 20 samples + 2 fly-ash samples) was then performed on the samples. A sample from each boiler was sent for BET-analysis. The results from the analysis above were compared to earlier studies conducted on bio-fuel plants in order to investigate what might have deactivated the catalyst samples. Also a small multivariate data analysis (MVDA) was performed.

The results from the study show that the catalyst samples exposed in Johannes have slightly less than 60 % of the activity left after 1500h, for Högdalen only 20 % of the activity remains after 1500h. For Johannes when only firing biofuel the corresponding figure is 74 % and in a coal-fired boiler just over 80 % of the activity remains after 1500h. For catalysts with a higher initial activity the deactivation rate is slower. The main mechanism of deactivation is poisoning from alkali metals. In Johannes the poisoning is mainly due to water-soluble potassium. In Högdalen water-soluble potassium, sodium and acid soluble lead causes the deactivation. Potassium stands for just over half of the poisoning effect, sodium just over 1/3 and lead for less than 1/6. SEM/EDS-analysis shows that the potassium content is about 3 times higher the first centimetre from the inlet, than the rest of the sample. The difference in potassium-concentration between the surface and the walls of the catalyst is rather small. The concentration of lead on the other hand was found to be constant along the catalyst, but the concentration on the surface is much higher than in the walls. Erosion, sintering and plugging have not been studied in detail. Erosion tends to be a bigger problem in Johannes than in Högdalen, probably due to the texture of the fly ash. It does not seem to be any risk of sintering where the test-bench was exposed. For Johannes plugging was estimated to affect around 25 % of the channels in the samples after 1000h of exposure. Solely exposure for fly ash wasn't found to affect the activity significantly.

## Förord

Som avslutande moment på civilingenjörsutbildningen för miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet ingår ett 20 poängs examensarbete. Detta arbete har i mitt fall genomförts på uppdrag av Vattenfall Utveckling AB (VUAB) vid avdelningen för Värme och Kemiteknik i Älvkarleby. Denna rapport ingår i ett projekt beställt av branschforskningsorganet Värmeforsk avseende SCR vid samförbränning. Mitt arbete har innehållit både praktiska och teoretiska delar. Det laborativa arbetet har utförts vid miljölaboratoriet i Älvkarleby och på Högskolan i Gävle.

Det är många som på något sätt bidragit till detta arbete. Framför allt vill jag tacka min handledare Åsa Kling för ett gott samarbete under projektets gång och min ämnesgranskare lektor Kjell Janné vid Institutionen för Ytbioteknik med Centrum för Ytbioteknik, BMC, Uppsala Universitet för hans stöd med de multivariata delarna. Dessutom vill jag tacka Jan Högberg och Annika Stålenheim för hjälp med SEM-analyserna samt Bo Edlund för de våtkemiska studierna. Inte att förglömma Åse Myringer för idébollande kring pannorna samt allmänt stöd under arbetet.

Dessutom vill jag rikta ett stort tack till resten av alla anställda vid Vattenfall Utveckling i Älvkarleby för en trevlig och givande tid!

Älvkarleby  
2004-04-16

Ola Lind

Copyright © Ola Lind

Institutionen för geovetenskaper, Uppsala Universitet  
UPTEC W 04 017, ISSN 1401-5765

Tryckt hos Institutionen för geovetenskaper, Uppsala Universitet, Uppsala maj 2004

# Innehållsförteckning

1	INLEDNING .....	1
2	BAKGRUND .....	2
2.1	STORSKALIG FÖRBRÄNNING .....	2
2.2	ANLÄGGNINGARNA.....	3
2.3	KVÄVEOXIDER, NO <sub>x</sub> .....	5
2.4	KATALYSATORER.....	5
2.5	KEMIN I SCR PROCESSEN.....	7
2.6	DEAKTIVERING.....	8
2.7	KARAKTERISERING (MÄTNING) AV KATALYSATORER .....	9
2.8	MULTIVARIAT DATAANALYS (MVDA) .....	12
3	LITTERATURSTUDIE AV ÄMNENS PÅVERKAN.....	13
3.1	ENSKILDA ÄMNEN.....	13
3.2	JÄMFÖRELSEER MELLAN ÄMNEN .....	22
4	METOD .....	26
4.1	PROVBÄNKEN.....	26
4.2	AKTIVITETSANALYS .....	27
4.3	STUDIER PÅ ÖVRIGA MEKANISMER.....	28
4.4	SEM/EDS-ANALYS .....	30
4.5	VÅTKEMISK ANALYS .....	30
4.6	BET-ANALYS.....	31
4.7	DIFFUNDERING AV ÄMNEN FRÅN FLYGASKAN.....	32
4.8	MULTIVARIAT DATAANALYS (MVDA) .....	32
5	RESULTAT OCH DISKUSSION .....	33
5.1	AKTIVITETSANALYSER.....	33
5.2	EROSION OCH SINTRING .....	37
5.3	SEM/EDS-ANALYS .....	38
5.4	VÅTKEMISKA ANALYSER .....	42
5.5	BET-ANALYSER .....	49
5.6	DIFFUNDERING AV ÄMNEN FRÅN FLYGASKAN.....	50
5.7	MULTIVARIAT DATAANALYS (MVDA) .....	51
6	SLUTDISKUSSION .....	54
6.1	FELKÄLLOR .....	54
7	SLUTSATSER .....	56
	KÄLLOR .....	57

# 1 Inledning

Under de senaste decennierna har människan påfrestat miljön hon lever i allt mer. För att uppnå ett hållbart samhälle måste antingen livsstilen ändras, eller åtgärder införas för att minska påfrestningarna. Den här studien sorterar under det senare.

För produktion av fjärrvärme<sup>i</sup> behövs storskalig förbränning av exempelvis olja, kol eller biobränsle. I samband med att det sedan januari 2002 blev förbjudet att deponera utsorterat brännbart avfall har intresset ökat för samförbränning. Framst intressant är samförbränning av biobränsle och olika typer av relativt rena avfallsfraktioner, exempelvis RT-flis eller utsorterat brännbart industriavfall. Dessutom har priset stigit på biobränsle under senare år och avfall framstår då som ett billigare bränsle. Vid i princip all förbränning bildas kväveoxider som bidrar till miljöproblemen övergödning, försurning och bildning av marknära ozon. Olika tekniker för att minska dessa utsläpp finns. Den kommersiella teknik som visat sig ge högst reducering av NO<sub>x</sub>-utsläppen är selektiv katalytisk rening (SCR). Reaktionen mellan NO<sub>x</sub>, syre och ammoniak till kvävgas och vatten katalyseras. Definitionen av en katalysator är att den skall öka reaktionshastigheten utan att förändras permanent. Vid eldning med biobränsle har dock problem uppstått när katalysatorn deaktiverats efter en tids användning. Det beror på ämnen i rökgasen (framförallt alkalialter), som bildas vid biobränsleldning. För katalysatorn innebär det att livslängden minskar, vilket leder till ökade kostnader för SCR-anläggningen. Det finns dock relativt enkla metoder att förbättra totalekonomin för anläggningen, exempelvis regenerering av katalysatorn genom tvättning, efter att den blivit deaktiverad. Det finns farhågor att vid sameldning bildas, förutom de deaktiverande föreningar som bildas vid biobränsleldning, även andra föreningar som kan vara skadliga för katalysatorn. Resultaten från studien förväntas vara till nytta för anläggningar som har utrymme för katalysator, men ännu inte installerat sådan. Även anläggningar som idag har befintlig katalysator och ser möjligheter att sänka kostnader för bränslen genom att börja elda billigare returbränslen förväntas dra nytta av resultaten.

Syftet med denna studie är att kartlägga mekanismer för deaktivering av katalysatorer i eventuellt framtida sameldade anläggningar som också använder SCR-teknik. Försök har utförts i två fullskaliga anläggningar som inte har katalysatorer installerade idag. Förhoppningsvis leder resultaten till ökad kunskap om potential och risk med SCR vid sameldning.

Huvudsyften med studien:

- Göra en litteraturstudie på olika deaktiveringsmekanismer för SCR-katalysatorer, för användning senare i studien.
- Studera hur prestanda för honeycomb SCR-katalysatorer med olika begynnelseaktivitet, påverkas under exponering i en fullskalig sameldad och en avfallseldad förbränningsanläggning.
- Om katalysatorerna deaktiveras, studera vilka deaktiveringsmekanismer som verkar vara mest framträdande.
- Om förgiftning verkar intressant. Studera vilka ämnen som förgiftat katalysatorerna samt var på katalysatorn och i vilka föreningar finns gifterna?

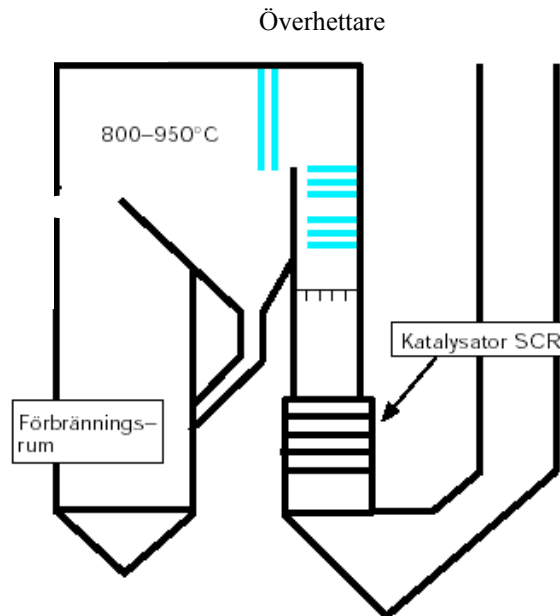
---

<sup>i</sup> Cirka 40 % av Sveriges uppvärmningsbehov täcks av fjärrvärme, Energimyndigheten (2004-03-01).

## 2 Bakgrund

### 2.1 Storskalig förbränning

I storskalig förbränning tas värmen från förbränningen till vara dels av överhettare och dels av ett antal economizerpaket. Placeringen av överhettare och några economizerpaket finns illustrerade i Figur 1. Överhettare är vertikala streck och economizer horisontella in figuren. Vattnet till överhettarna förvärms i vattenledningar i pannans väggar och leds sedan in i rör som sitter i långa slingor i rökgaskanalen, för att sedan ledas vidare till värmeväxlare eller turbiner.



Figur 1 Principskiss över en förbränningsanläggning

Förbränningsförloppet består av ett antal snabbt förlöpande oxidationsprocesser som sker under värmeutveckling, huvudsakligen oxidation av kolföreningar till  $\text{CO}_2$ . Bränslet brinner vid hög temperatur och omvandlas då i huvudsak till svårkondenserade gaser, vattenånga och askbildande ämnen. En stor del av askan stannar kvar i bränslebädden som bottenaska. Den gas som avgår vid förbränningen brukar benämnas rökgas.

För att exponera prover från en katalysator i en panna används ofta en provbänk, se Figur 2. Den fungerar som en hållare för utsågade provbitar (Figur 16). En placering av katalysatorn enligt figuren ovan brukar benämnas "high dust". De faktorer som kan påverka katalysatorn i pannan är: *bränslet*, *rökgasen* och *flygaskan*.



Figur 2 Exponering av provbänk i Johannes. En provbänk är en hållare för små katalysatorprover. Proverna syns till vänster om handen.

## 2.2 Anläggningarna

I bilaga 7 finns genomskärningsskisser på anläggningarna.

### 2.2.1 Johannes

Johannes ligger i sydvästra Gävle och togs i drift hösten 1999. Ägare är Gävle kraftvärme, ett dotterbolag under Gävle Energi. Effekten är 70 MW för pannan och ytterligare 20 MW tas ut från rökgaskondenseringen. Driftsäsongen för pannan är från september till maj och den producerar då fjärrvärme. Effekten tas ut via en direktkondensator. I framtiden kan anläggningen kompletteras med en turbin och generator för elproduktion. Bädden är av typ BFB<sup>1</sup> där bäddtemperaturen ligger mellan 700°C - 900°C. Pannan eldades på försök denna säsong med en blandning av biobränslen och avfall, en *sameldning*. Under försöket studerades flera aspekter i pannan bland annat katalysatordeaktivering, som den här studien handlar om. Bark blandas med det brännbara avfallet, som består av returträ (RT-flis) och cirka 4 vol- % plast och papper. Med RT-flis menas krossat trähaltigt industriavfall, för ungefärlig sammansättning se Tabell 1. Andelen bark och RT-flis har varierats under säsongen. Tidigare år har bränslet i pannan bara varit biobränslen. Från Tabell 1 ses att alla koncentrationer är högre i RT-flis än i biobränsle, utom kaliumhalterna.

Det finns ingen katalysator installerad idag utan kväveoxiderna renas med SNCR-teknik, selektiv icke-katalytisk rening. Ammoniak doseras då till eldstadsutrymmet, där den reagerar med kväveoxiderna varpå slutprodukterna kvävgas och vattenånga bildas. Det finns dock plats reserverat för en eventuell katalysator. Stoff avskiljs från rökgasen med elfilter före kondenseringen. Rökgasflödet är cirka 40 Nm<sup>3</sup>/s. (Strömberg, Erdegren, 2002)

---

<sup>1</sup> BFB = bubblande fluidiserad bädd. Bädden hålls bubblande med hjälp av primärluften. Sekundärluft tillförs ovanför eldstaden där slutlig förbränning sker.



Tabell 1 Sammanställning av bränslestatisik för returträ (RT) och skogsbränslen (SB) för K, Cl, Na, S, Zn, Pb. (Jermer et al., 2001)

	K mg/kg TS	Cl mg/kg TS	Na mg/kg TS	S mg/kg TS	Zn mg/kg TS	Pb mg/kg TS
RT Medelvärde	1165	641	665	788	350	72
RT Standardav- vikelse	580	550	300	790	260	81
Antal analyser	32	47	32	47	51	50
<b>SB</b> Medelvärde	1500	211	275	384	89	7,3
SB Standardav- vikelse	480	66	190	130	76	8,3
Antal analyser	11	13	11	16	19	14

### 2.2.2 Högdalenverket

Högdalenverket ägs av Fortum och är beläget i stadsdelen Högdalen i södra Stockholm. Både el och fjärrvärme produceras i anläggningen. Det finns flera pannor vid Högdalenverket, till baslast<sup>i</sup> används tre pannor. Två stycken förbränner hushållsavfall och en förbränner returbränsle. Den äldsta pannan i anläggningen togs i bruk redan 1969 och förbränner hushållsavfall. Det är dock endast panna nummer sex (P6) i anläggningen som förbränner *returbränsle* som behandlas i denna studie. P6 togs i bruk i mars år 2000 samtidigt som en rökgaskondenseringsanläggning installerades för de övriga pannorna. Pannan är av typ CFB<sup>ii</sup> och den har en kapacitet för 30 ton bränsle/timme. Bränslet som främst används är alltså så kallat returbränsle, vilket består av utsorterade industriavfallsfraktioner såsom trä, papper och plast. Eldningsolja används i en mindre del vid uppstart och avsläckning. Pannan har en effekt på 90 MW och till det kommer effekten på rökgaskondenseringen som ligger på 10 MW. (Miljörapport, 2001)

I rökgasreningen finns ingen katalysator installerad idag, men plats reserverad liksom i Johannes. Rökgasflödet i pannan är ungefär 48 Nm<sup>3</sup>/s vid fullast (Besiktningsmätningar, 2001). För att reducera emissionerna av NO<sub>x</sub> används SNCR-tekniken. Övrig reningsutrustning är kalkreaktorer och textilt slangfilter, där gasformiga och fasta föroreningar avskiljs genom adsorption till kalken, samt en gemensam skrubber med efterföljande kondensor för värmeåtervinning (Miljörapport, 2001). För att reducera bland annat dioxinhalten respektive kvicksilverhalten i rökgaserna efter pannan, tillsätts även aktivt kol före kalkreaktorn.

<sup>i</sup> Baslast täcker normalt behov. Topplast understöder vid effekttoppar.

<sup>ii</sup> CFB = cirkulerande fluidiserad bädd, handlar om att rökgaserna cirkulerar i pannan medan de förbränns

Tabell 2 Jämförelse mellan några data för anläggningarna i studien.

	Bränsle	Effekt vid fullast	I drift sedan år	NO <sub>x</sub> -rening idag	Värme- och/eller elkraftsproducent	Typ av panna	Rökgasflöde
Johannes	Träflis, utsorterat industriavfall papper och plast	70 MW	1999	SNCR	Värme	BFB	40 m <sup>3</sup> /s
Högdalen (P6)	Trähaltigt byggavfall, papper och plast	90 MW	2000	SNCR	Värme och el	CFB	48 m <sup>3</sup> /s

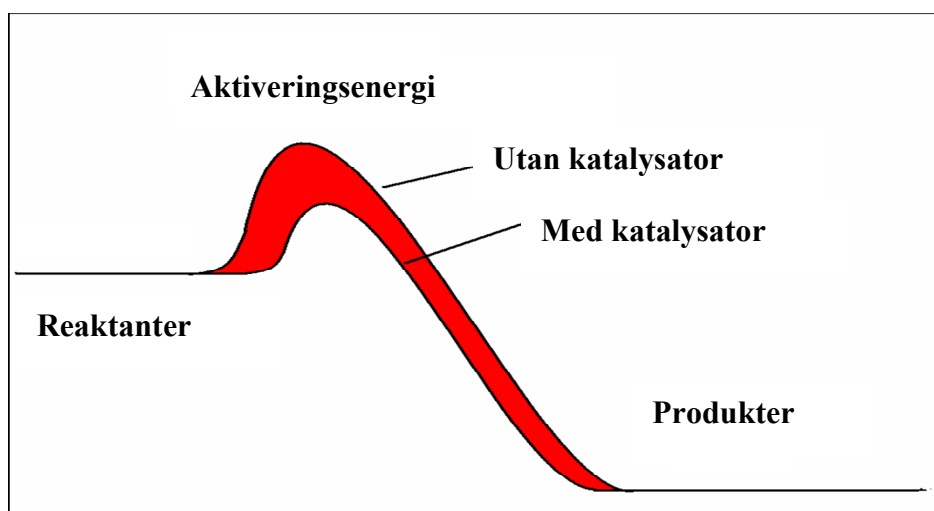
## 2.3 Kväveoxider, NO<sub>x</sub>

Vid all förbränning sker reaktioner mellan syre och kväve som resulterar i NO och NO<sub>2</sub>. Ofta kallas de sammanslaget för NO<sub>x</sub>, till vilket även lustgas, N<sub>2</sub>O, brukar räknas. Kväveoxiderna bildas främst på två sätt. *Termisk*-NO<sub>x</sub> bildas då kvävet i luften reagerar med syre vid syreöverskott eller med OH vid syreunderskott. *Bränsle*-NO<sub>x</sub> bildas av kväveföreningarna i bränslet. Kväveföreningarna bildar kväveradikaler som sedan reagerar med oorganiska material och slutligen bildar NO<sub>x</sub>. (Künkel, 1995)

## 2.4 Katalysatorer

### 2.4.1 Allmänt om katalysatorer

Definitionen av en katalysator är enligt Richardson (1989): ”En katalysator är en *substans som ökar hastigheten* med vilken en reaktion närmar sig *jämvikt*, utan att själv genomgå några *permanent*a förändringar.” Detta gäller idealt, i verkligheten kan dock katalysatorerna förändras permanent på grund av orsaker som behandlas i avsnitt 2.6. Det bör dock påpekas att en katalysator fungerar bara i reaktioner där den totala ändringen i Gibbs fria energi ( $\Delta G$ ) blir negativ, alltså där reaktionen är spontan. Spontan betyder dock inte att reaktionen behöver vara snabb. Jämviktsläget förblir alltså oförändrat i reaktionen vid användning av katalysator och produkterna måste ha lägre energiinnehåll än reaktanterna, se Figur 3.

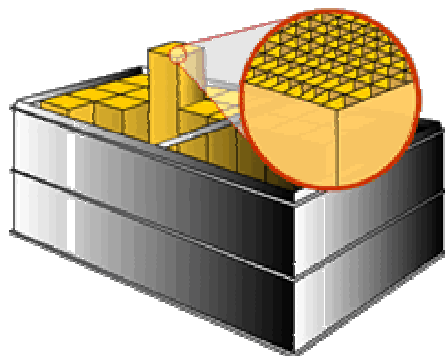


Figur 3 Illustrering av en sänkt aktiveringsenergi vid en katalys.

Katalysatorer indelas i *homogena*, *heterogena* eller *enzymer*. Homogena katalysatorer är i samma fas som reaktanter och produkter, heterogena är i olika fas och enzymerna är proteiner som är ett slags mellanting mellan homogena och heterogena. Den vanligaste förekomsten av heterogena katalysatorer är i fast fas och reaktanter och produkter är antingen i gasfas eller i flytande. En katalysator i fast fas är en kompromiss mellan ett antal olika faktorer såsom aktivitet (se avsnitt 2.7.1), styrka och stabilitet. I fortsättningen kommer bara katalysatorer i fast fas att behandlas. (Richardson 1989)

#### 2.4.2 Katalysatorer inom SCR

Det finns främst två typer av geometrisk utformning på kommersiella katalysatorer inom SCR, *honeycomb*<sup>i</sup>- och *plattkatalysator*. Katalysatorer som kommer att behandlas i denna studie är av honeycombtyp. Om plattkatalysatorer kan kort sägas att de till utseendet påminner om en plattvärmväxlare, där det aktiva materialet är applicerat på ett metallnät. Honeycomben är en keramisk *monolit*<sup>ii</sup> formad som ett block. I en fullskalig katalysator är varje block 150x150 mm och cirka en meter lång. Blocken består av en mängd fyrkantiga kanaler på cirka 6x6 mm där gasen strömmar igenom. Väggtjockleken är cirka 1 mm och fyllda med porer. Medelvärdet av diametern på alla porer är cirka  $1,3 \cdot 10^{-8}$  m.



Figur 4 Fullskalig SCR katalysator, placeras i ett tvärsnitt i rökgasstråket. Rökgaserna leds då genom kanalerna.

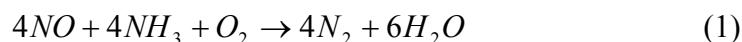
Katalysatorer som används inom SCR består av *bärare* (titanoxid,  $TiO_2$ ), promotor ofta ( $WO_3$ ) och *aktiv komponent* (vanadinoxider,  $V_2O_5$ ).  $TiO_2$  i sin modifierade mineralform ”Anatas” används för att få en stor bärare för de aktiva komponenterna. Halten vanadinoxider är den viktigaste för aktiviteten hos katalysatorn enligt Jensen et al. (2002). Halten  $V_2O_5$  varierar mellan olika katalysatorer, enligt Svachula et al. (1993) är vanadininnehållet i storleksordningen 0,3 till 2 vikts- %. Katalysatorn bidrar också till den oönskade oxidationen av  $SO_2$  till  $SO_3$ . Det bidrar till ökad korrosion och beläggningar nedströms katalysatorn. Vid eldning med biobränsle, som vanligtvis är svavelfattigt, kan vanadinoxidhalten ökas och därmed ge en högre aktivitet. De högaktiva katalysatorerna är ofta grönare i färgen än de medel eller lågaktiva.  $WO_3$  förekommer ofta i ganska hög andel, mellan 5-10 vikts- %. Den ger en förbättrad prestanda bland annat genom att vidga temperaturfönstret för SCR-reaktionen samt förbättrar strukturen hos katalysatorn (Jensen et al., 2002).

<sup>i</sup> Svenska, bivaxkaka men kallas bara honeycomb inom branschen

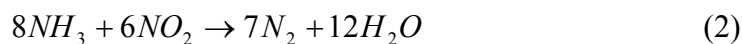
<sup>ii</sup> Större föremål tillverkat ur ett enda materialstycke.

## 2.5 Kemin i SCR processen

Den huvudsakliga reaktionen i SCR processen sker enligt:



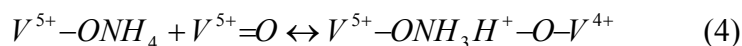
Om det finns kvävedioxid  $NO_2$  närvarande sker även reaktionen:



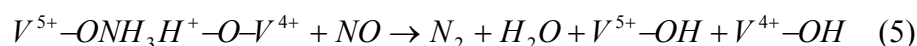
I stora förbränningsanläggningar står  $NO$  för mer än 90 % av kväveoxiderna. Reaktionsmekanismen för (1) involverar i korthet som i (3)-(7), adsorption av ammoniak till Brönstedsura säten, en reaktion mellan ammoniaken och en svagare adsorberad kväveoxid, samt regenerering av det aktiva sätet, se även Figur 5 nedan. Ammoniaken tillsätts innan katalysatorn i processen.



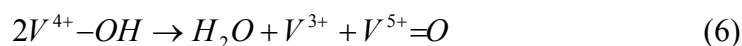
*Ammoniak adsorberas till det Brönstedsura sätet.*



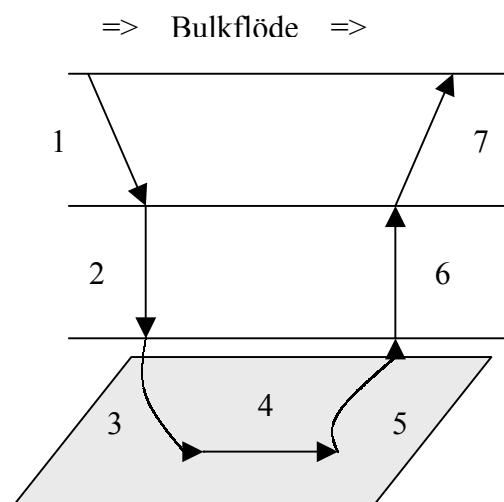
*Aktivering av den adsorberade ammoniaken är nödvändig innan reaktion med  $NO$ .*



*Kväveoxider i rökgasen reagerar med den aktiverade ammoniaken samt det Brönstedsura sätet återskapas.*



*Återskapandet av redox-sätet  $V=O$*



Figur 5 SCR-reaktionen enligt Eley-Rideal mekanismen. Siffrorna länkas med punkterna nedan. (Forzatti et al., 1996)

1. Massflödestransport av ammoniak och kväveoxid från bulkflödet till den externa katalysatorytan.

2. Diffusion av ammoniak och kväveoxid genom katalysatorporerna till den interna katalysatorytan.
3. Adsorption av ammoniak till katalysatorns yta.
4. Reaktion mellan ammoniak och kväveoxid.
5. Desorption av reaktionsprodukterna (kvävgas och vatten) från ytan
6. Diffusion av produkterna från det inre av katalysatorn genom poren till den yttre ytan.
7. Massflödestransport av produkterna från den yttre katalysatorytan till bulkflödet.

Mycket forskning har gjorts kring SCR, men ännu finns kunskapsluckor om bland annat mekanismer vid de aktiva sätena. Det finns två huvudteorier om hur reaktionen i katalysatorn går till, antingen en Eley-Rideal mekanism eller en Langmuir-Hinshelwood mekanism. Eley-Rideal antas ofta när ammoniak är starkt adsorberat på katalysatorn och kväveoxider reagerar från *gasfasen*. Langmuir-Hinshelwood mekanismen involverar adsorberade kväveoxider *på ytan*. Det har dock inte upptäckts några signifikanta mängder adsorberade kväveoxider på vanadin-titanoxid katalysatorerna under reaktionsbetingelserna varför Eley-Rideal är en mer trolig mekanism. (Jensen et al. 2002)

## 2.6 Deaktivering

I teorin är en katalysators livslängd oändlig. I verkligheten åldras dock en katalysator på grund av ogynnsamma omständigheter. Deaktivering betyder en minskning i aktivitet. De viktigaste mekanismerna för deaktivering av en katalysator i en förbränningsanläggning är:

- Förgiftning
- Erosion
- Sintring
- Igensättning

I denna studie kommer främst förgiftning att studeras.

Ibland delas deaktiveringsmekanismerna in i *termiska*, *mekaniska* och *kemiska*. Av mekanismerna ovan hör sintring till *termiska*, erosion och igensättning till *mekaniska* samt porblockering och förgiftning till *kemiska* (J.T. Richardson 1989).

### 2.6.1 Förgiftning

Med förgiftning menas att en katalysator förlorar effektivitet på grund av föroreningar i rökgaserna. Ett gift kan verka antingen genom att blockera porerna (icke-selektiv förgiftning) eller genom att påverka det aktiva sätet (selektiv förgiftning). Selektiva gifter brukar ofta påverka adsorptionsförmågan hos de aktiva sätena. Vid icke-selektiv förgiftning fås en lägre aktivitet eftersom rökgaserna inte längre kommer i kontakt med de aktiva sätena. Icke-selektiv förgiftning kan i sin tur delas upp i porblockering och porfyllning. Vid porblockering har ett skikt av det deponerade ämnet lagt sig som ett lock över poren och det inre av poren är helt opåverkat. Vid porfyllning är visserligen poröppningen fri men hela det inre av poren täcks av ett skikt som förhindrar kontakt mellan katalysator och reaktanter. Aktiveringsenergin är konstant för icke-selektiv förgiftning, medan den ändras för selektiv förgiftning, för teori om aktiveringsenergi se avsnitt 2.7.1. En förgiftning kan vara antingen reversibel eller permanent. Vid en reversibel förgiftning kan aktiviteten fås tillbaka genom att giftet avlägsnas. En genomgång av kända gifters påverkan följer i avsnitt 3 nedan. (Jensen et al., 2002)

### 2.6.2 Erosion

De partiklar som finns i rökgasströmmen kan fungera som ett blästermedel på katalysatorn och slipa bort den efter hand, varpå den till slut har hamnat i bakomliggande partikelfilter eller försvunnit ut genom skorstenen. De delar som inte eroderats bort kommer dock att behålla sin ursprungliga aktivitet. Ett sätt att minska erosionen är att förstärka inloppet med ett annat material på katalysatorn. Andra sätt att minska erosionen kan vara att sänka rökgashastigheten och se till att fördela rökgasflödet mer jämnt över katalysatorrtvärsnittet. Erosionen kan förvärras vid så kallad sotblåsning<sup>i</sup> och kan också öka i de ställen som redan är eroderade, eftersom tryckfallet minskar när katalysatormaterialet försvinner. (Jensen et al. 2002)

### 2.6.3 Sintring

När katalysatorn utsätts för högre temperaturer än den konstruerats för, exempelvis vid driftstörningar i förbränningsanläggningen, kan den smälta lokalt. Resultatet blir att porerna smälter ihop (sintrar), vilket gör att ytan och effektiviteten minskar. Har sintringen varit stor i omfattning kan katalysatorn bli helt obrukbar. (C Künkel 1995)

### 2.6.4 Igensättning

Under drift kan katalysatorkanalerna sättas igen av flygaska. Den aktiva ytan hos katalysatorn minskar då och rökgaserna kommer alltså bara att passera vissa kanaler. Det leder till att hela katalysatorn inte utnyttjas och prestanda sjunker, samt att tryckfallet över katalysatorn ökar. Sotblåsning kan avhjälpa igensättning.

## 2.7 Karakterisering (mätning) av katalysatorer

Det finns en mängd olika metoder att karakterisera katalysatorer. Centralt är en aktivitetsanalys, för att få fram hur effektivt katalysatorn katalyserar reaktionen. Här är den beskriven för SCR-reaktionen ekvation (1). De metoder som följer därefter har ett mer allmänt användningsområde.

Något som måste poängteras är att metoderna i avsnitt 2.7.2 till 2.7.7 är mycket enkelt beskrivna. Utom aktivitetsanalysen är det fråga om relativt vedertagna metoder där intresserade lätt kan få tag i utförligare information (exempelvis via Internet). Beskrivningarna här är till för att ge en uppfattning om vad man kan få ut av metoden, för att bättre kunna förstå de följande delarna av studien.

### 2.7.1 Aktivitetsanalys

Aktivitet används ofta som mått på en katalysators effektivitet. Ett enkelt mått på enbart förmågan att reducera kväveoxider, är:

$$NO_x - red = \frac{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{ut}}{[NO_x]_{in}} \quad (8)$$

(8) tar dock inte hänsyn till katalysatorns storlek vilket är viktigt vid jämförelser. Istället kan aktiviteten i form av hastighetskonstanten  $k$ , för SCR-reaktionen bestämmas per storleksenhet på katalysatorn. Hastighetskonstanten är direkt kopplad till  $NO_x$ -reduktionsförmågan över en given katalysatorvolym. Vid ett överskott av  $NH_3$  förskjuts reaktionen så långt som möjligt åt höger. Reaktionen anses då vara av nollte ordningen med avseende på ammoniak, alltså oberoende av den koncentrationen. Aktiviteten ges då av:

---

<sup>i</sup> Renblåsning av katalysatorn med tryckluft.

$$k_{\text{scr}} = AV * \ln(1 - \text{NO}_x \text{ red}) \quad (9)$$

där AV = 'area velocity', dvs [totalt gasflöde] / [gasberörd<sup>i</sup> katalysatoryta]

I studier av deaktiverade katalysatorer används ofta uttrycket *relativ aktivitet* för en katalysator. Aktiviteten för en deaktiverad katalysator jämförs då med en färsk (oanvänd):

$$\text{relativ aktivitet [\%]} = \frac{k_{\text{deakt}}}{k_{\text{färsk}}} * 100 \quad (10)$$

Det finns begränsningar i jämförelser mellan k-värden för olika typer av katalysatorer, exempelvis en i partikelform (krossad) eller en monolit. På grund av större masstransportbegränsningar för monolitikatalysatorer jämfört med krossade kan varken absolut eller relativ aktivitet direkt jämföras.

Arrheniusekvationen definierar hastighetskonstanten som funktion av aktiveringsenergin och temperaturen:

$$k = A e^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Tabell 3 Förklaringar av termerna i Arrheniusekvationen (11)

k	-reaktionshastigheten	R	-allmänna gaskonstanten
A	-arrheniuskonstanten	T	-temperaturen i Kelvin
E <sub>a</sub>	-aktiveringsenergin		

Genom att plotta  $\ln k$  mot  $1/T$  kan aktiveringsenergin fås fram ur lutningen, eftersom R är konstant. Hos en förorenad katalysator kan aktiveringsenergin stiga om det rör sig om en förgiftning. Lutningen på kurvan blir då brantare. Om föroreningen istället verkar porblockerande är lutningen oförändrad. (E Hums 1998)

I (P W Atkins, 1996 sid 251) står att en hög aktiveringsenergi motsvarar en reaktion som är känslig för ändringar i temperatur, vilket också följer ur Figur 3. En hög aktiveringsenergi kräver alltså en hög temperatur för att en reaktion skall äga rum.

### 2.7.2 BET-analys

BET kommer från utvecklarna Brunauer, Emmet & Teller. Med hjälp av BET-ekvationen kan totala porarean (i m<sup>2</sup>/g) på katalysatorn beräknas, genom att mäta mängden av en gas som adsorberats på ytan (J Richardson 1989). Metoden kan exempelvis användas vid jämförelse av en färsk och en deaktiverad katalysator. Om den deaktiverade har en mindre specifik yta kan antas att porerna blivit blockerade. Positivt för metoden är att ingen provberedning behövs. Även porstorleksfördelning kan fås fram eller se om katalysatorn sintrat. Med resultat från en porstorleksfördelning kan ses om katalysatorn utsatts för fyllning eller blockering av porerna. Om de minsta porerna

<sup>i</sup> Ytteryta på katalysatorn, ej inkl. porstruktur

försvunnit antas porfyllning, men om alla porstorlekar minskat i volym antas porblockering.

### 2.7.3 Svepelektronmikroskop (SEM / EDS)

Svepelektronmikroskopi (SEM) är en teknik för att undersöka ytor och partiklar i stor förstoring. Ett modernt instrument kan klara förstoringar upp till 100 000 gånger. I de flesta tillämpningar arbetar man dock med betydligt lägre förstoringar, vanligen 5000 gånger. Ojämna ytor återges tredimensionellt vilket underlättar analyserna. Ingen provberedning behövs, vilket är positivt. SEM-tekniken blir ännu mer kraftfull då den kombineras med en röntgentillsats som gör det möjligt att direkt från en yta analysera huvudkomponenterna. Vid bestrålning med elektroner kommer provet att emittera högenergetisk röntgenstrålning från cirka 1-6  $\mu\text{m}$ . Denna strålning kallas den *karaktäristiska röntgenstrålningen* eftersom den har unika energinivåer för varje grundämne. Strålningen detekteras med energidispersiv röntgenspektroskopi (EDS<sup>i</sup>). Lätta element är svårare att detektera än tunga element i provet, eftersom de lätta inte kommer igenom det filter som skyddar detektorn. Röntgenspektrumet ger direkt en uppfattning om den ungefärliga sammansättningen i provet. Vanligtvis redovisas detta resultat som relativ sammansättning uttryckt i andel vikts- %. Man skall dock komma ihåg att det är ofta en väldigt liten yta som analyseras, storleken på analysytan beror på förstoringen. Förutom ytanalys med SEM-EDS kan en analys av elementfördelningen längs en linje "*linescan*" eller ytfördelat "*mapping*" utföras. En EDS-analys tar ett par minuter. För linescan och mapping något längre. Tiderna är beroende på vilken signifikans som vill uppnås. (Hogmark et al. 1998)

### 2.7.4 X-ray photoelectron spektroskopi (XPS)

XPS bygger på analysen av den kinetiska energin från fotoelektroner som emitteras från en substans och ger upphov till röntgenstrålning. Resultatet som fås fram kan relateras till bindningsenergi. På så sätt kan en uppfattning om vilka föreningar som finns på katalysatorn fås fram. (Khodayari 2001)

### 2.7.5 Elementaranalys

En metod för elementaranalys är Induktivt Kopplad Plasma- Atom Emission Spektrofotometer (ICP-AES). Ett prov (t.ex. en bit förorenad katalysator) löses upp med exempelvis syror. Från spektrofotometern erhålls koncentrationer av olika ämnen från lösningen.

Jonkromatografi och Atomabsorptionspektrofotometri (AAS) är två andra metoder för att få fram ämneskoncentrationer på katalysatorn. För båda metoder krävs lösningar av ämnen. AAS exciterar elektroner hos atomerna och mäter sedan hur mycket energi som absorberats. Jonkromatografi bygger på att olika joner vandrar olika snabbt i kolonner i instrumentet. Hastigheten beror på affiniteten av jonerna till den fasta fasen i kolonnen respektive den rörliga. Varje jonslag har en specifik elueringstid (tid att vandra genom kolonnen), beroende på typ av kromatografikolonn.

### 2.7.6 Temperaturprogrammerad desorption (TPD)

En katalysator adsorberar olika mycket av det intressanta ämnet (här  $\text{NH}_3$ ) vid olika temperaturer. Med hjälp av det kan information om antalet och styrkan på de aktiva sätana fås fram. (Khodayari 2001)

---

<sup>i</sup> Förkortas ibland EDX, från engelska ordet för röntgen (X-ray), men det betyder samma sak.



### 2.7.7 Fouriertransform IR (FTIR)

Vibrationsövergångar induceras när ett prov exponeras för elektromagnetisk strålning. Vissa av dessa absorberar eller avger infraröd strålning som kan mätas. Med FTIR kan adsorptionen av NH<sub>3</sub> studeras på olika områden av katalysatorn. (Khodayari 2001)

## 2.8 Multivariat dataanalys (MVDA)

MVDA är en relativt liten del av studien. Teorin bakom MVDA är desto mer omfattande, för att få proportion till resten av teoriavsnitten beskrivs MVDA väldigt översiktligt. För djupare information hänvisas till (Eriksson et al. 2001). MVDA kan ses som ett datareduceringsverktyg. Vid exempelvis en principalkomponentanalys (PCA) komprimeras informationen (variationen) i datasetet, datamatrixen, till ett fåtal vektorer (principalkomponenter). Principalkomponenter är axlar som är valda på ett sådant sätt att variationen i datasetet beskrivs så mycket som möjligt av axlarna. Från många variabler, som mäts, beskriver ofta de tre först beräknade principalkomponenterna det mesta av variationen i datasetet (Janné pers kom, 2004). Andra fördelar med MVDA är att flera variabler kan studeras *samtidigt*. Man kan då upptäcka trender som annars inte hade varit möjligt att upptäcka. I det nya koordinatsystemet, som består av principalkomponenterna, kan objekten (proverna) ritas in, figuren kallas ”scoreplot”. För variablerna (det man mäter) kallas motsvarande figur för ”loadingplot”. En annan viktig teknik i MVDA är Projection to Latent Structures (PLS). En X-matris korreleras optimalt med en Y-matris. I X-matrixen finns variablerna, det man mäter, för katalysatorer exempelvis koncentrationer av föroreningar. I Y-matrixen finns någon slags ”svarsvariabel”, i katalysatorsammanhang skulle det typiskt vara aktiviteten för katalysatorn. En prediktion av svarsvariabeln fås även fram. Skillnaden mellan PCA och PLS är att i PCA räknas principalkomponenterna ut så att den mesta variationen i datasetet beskrivs, medan i PLS optimeras korrelationen mellan X- och Y-matrixen. (Eriksson et al. 2001)

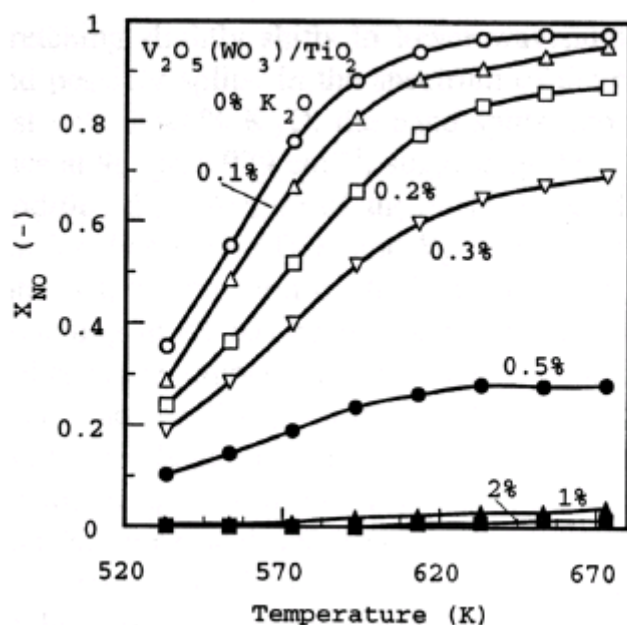
### 3 Litteraturstudie av ämnens påverkan

Genom att sammanställa tidigare deaktiveringsstudier skapas en bas för tolkning av resultaten från studien. På nästa sida finns en sammanfattande tabell över ämnens påverkan enligt de följande avsnitten nedan. Många av resultaten pekar åt samma håll, medan en del är svårare att tolka. Viktigt att beakta är hur försöken genomförts och med vilken typ av katalysator. Sist i kapitlet finns en sammanfattande tabell.

#### 3.1 Enskilda ämnen

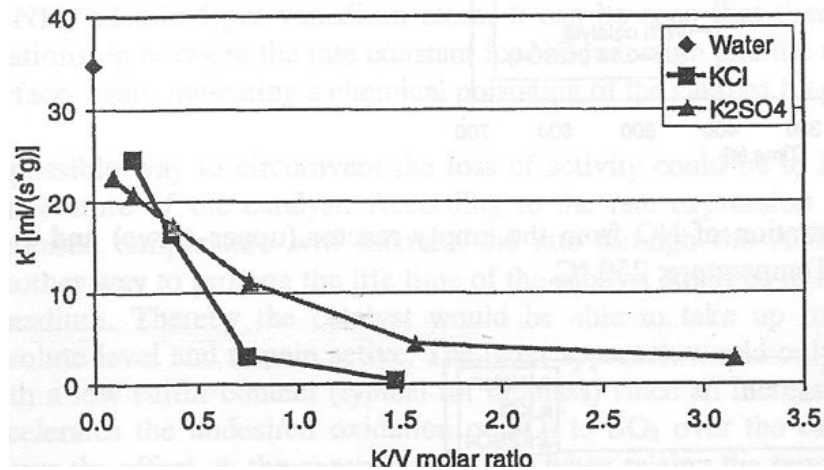
##### 3.1.1 Kalium och Natrium

Kalium och natrium betraktas som starka gifter för  $V_2O_5/Ti_2O$ -katalysatorer. Jensen et al. (2002) redovisar en studie där  $K_2O$  applicerades våtkemiskt i olika koncentrationer på färskt krossade katalysatorer, se Figur 6. Förmågan att reducera  $NO_x$  minskade snabbt med ökande halt  $K_2O$ . För katalysatorer med en kaliumoxidhalt högre än två vikts- % reducerades i princip inga kväveoxider. Minskningen i  $NO_x$ -reduktionsförmågan förklaras med kemiska interaktioner mellan  $K_2O$  och katalysatorn. Spektroskopiska studier visar att adderingen av  $K_2O$  modifierar strukturen på vanadinelementen i ytan. Kaliumet fäster till V-OH grupperna för att sedan fästa till Ti-OH grupperna, se Figur 8 nedan. Både antalet och styrkan på de Brönstedsura sätena avtar med ökande halt  $K_2O$ . I hela det temperaturintervall som studerades minskade  $NO_x$ -reduktionsförmågan.



Figur 6 Temperaturens påverkan på omvandlingen av  $NO$  för olika  $K_2O$ -halter i katalysatorn. (Jensen et al., 2002)

Samma grupp fortsatte att göra liknande impregneringsförsök men använde  $KCl$  och  $K_2SO_4$ , vilka är karakteristiska föreningar vid förbränning av biobränsle. Plattkatalysatorer dopades med olika koncentrationer av gifterna för att uppnå olika kalium/vanadin förhållanden (K/V) som funktion av hastighetskonstanten, se Figur 7. Aktivitetsanalyserna utfördes med koncentrationer av  $NO$  och  $NH_3$  på 500 respektive 600 ppm, samt 5 vol- %  $H_2O$  och 5 vol- %  $O_2$ . Experimenten utfördes vid 250-450°C. Resultaten visar att aktiviteten var nästan helt förlorad vid ett molförhållande K/V större än 1,5. (Jensen et al., 2004)



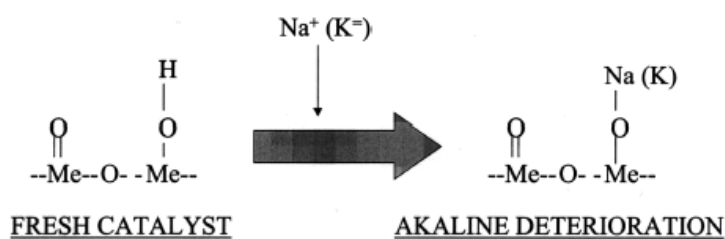
Figur 7 Katalytisk aktivitet på en 3 vikts- %  $V_2O_5/TiO_2/WO_3$ -katalysator vid  $250^\circ C$ , som funktion av molförhållandet kalium/vanadin (K/V). Katalysatorn dopad med KCl eller  $K_2SO_4$ . (Jensen et al. 2004)

Chen et al. (1990) gjorde en mindre undersökning med  $K_2O$  dopade monolitkatalysatorer. Resultatet (Tabell 4) visar på att reduktionen minskar vid tillsats av kalium. Metod beskriven i avsnitt 3.2.

Tabell 4 Försök med kaliumdopade monolitkatalysatorer (J.P Chen et al. 1990)

Prov	$NO_x$ -reduktion [%]
Färsk (3,45 vikts- % $V_2O_5$ )	98 %
Dopad med 0,85 vikts- % $K_2O$	55 %

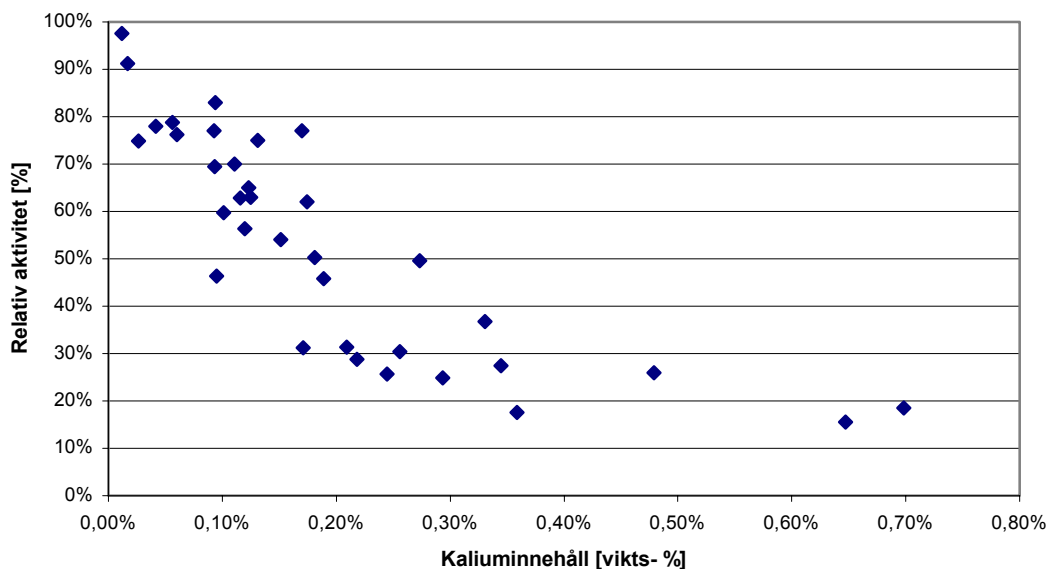
Pritchard et al. (1995) studerade också hur alkalimetaller påverkar katalysatorer. Deras studie kom fram till att den deaktiverande mekanismen ser ut som i Figur 8. Vidare diskuterades om koncentrationen av gifter på ytan borde ha mer påverkan på deaktiveringen än i väggarna eftersom SCR reaktionen primärt äger rum på ytan.



Figur 8 Schematisk illustration av hur alkalimetallerna påverkar de aktiva sätena på katalysatorn (Pritchard et al. 1995).

Moradi et al. (2003) gjorde en studie där katalysatorer inte förgiftades med aerosoler. Aerosoler speglar mer realistiskt den miljö katalysatorerna utsätts för i kommersiella förbränningsanläggningar än att applicera gifterna våtkemiskt. Aerosolerna bestod av oorganiska salter, främst av  $KCl$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$  och  $ZnCl_2$ . Gassammansättningen bestod av ( $NO+NO_2$ , 50/50) 400ppm,  $NH_3$  800 ppm med flöde cirka 2 l/min. Studien fokuserade mer på platinakatalysatorer än på vanadinkatalysatorer. Alla kaliumsalter som användes i studien har smältpunkter över  $300^\circ C$ , därför tror man att ämnena trängt

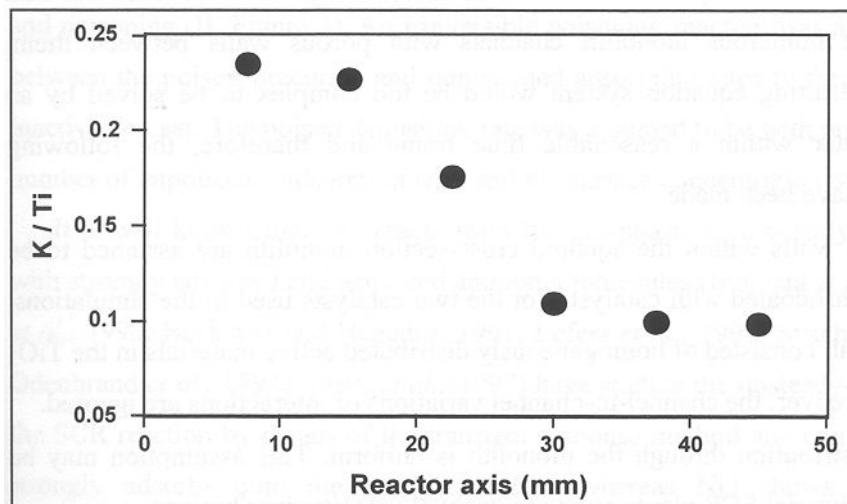
in i porerna främst av diffusionskrafter. Kaliumsalterna trängde in ca 1  $\mu\text{m}$ , uppmätt med SEM. För zinkklorid är motsvarande djup 5  $\mu\text{m}$ . Anmärkningsvärt är dock att man inte fann att katalysatorn deaktiverats på grund av gifterna. Det gjordes ingen analys för att se hur många vikts- % av en förorening som fastnat på katalysatorn. Det är därför svårt att dra några slutsatser om det. För de typer av katalysatorer som blev deaktiverande var den mest kritiska parametern exponeringstemperaturen. Ingen korrelation mellan smältpunkt på salterna och deaktiveringen kunde hittas.



Figur 9 Hur den relativa aktiviteten för en katalysator beror av kaliumhalten. Resultat från studier på fullskaliga biobränsleeldade anläggningar. (Andersson et al. 2001)

Andersson et al. (2001 & 2002) studerade katalysatorer som varit exponerade i fullskaliga biobränsleanläggningar i Sverige. De gjorde bland annat aktivitetsanalyser och kaliumanalyser på dessa. Det konstaterades att kalium hade ett samband med den sjunkande aktiviteten, resultat kan ses i Figur 9 ovan.

Resultat från Andersson et al. (1998) visar att framförallt kaliumhalten på katalysatorerna ökade med ökande exponeringstid och deaktivering. Med SEM/EDS-analys visades att kalium spridits i princip rakt igenom väggarna. Lakanalys visar att merparten av kaliumet är mycket lösligt i vatten. TPD- och FTIR-analyser (se avsnitt 2.7.6 och 2.7.7) visar på att kalium reagerar med  $\text{V}_2\text{O}_5$  och därmed inhiberar reduktionen av  $\text{NO}_x$  under SCR-reaktionen, Andersson et al., (2002). Khodayari (2001) undersökte med SEM hur kalium spreds längs strömningsriktningen genom katalysatorn. Resultatet kan ses i Figur 10. En tydlig anrikning av kalium kan ses vid inloppet för att efter cirka 2 cm avta.

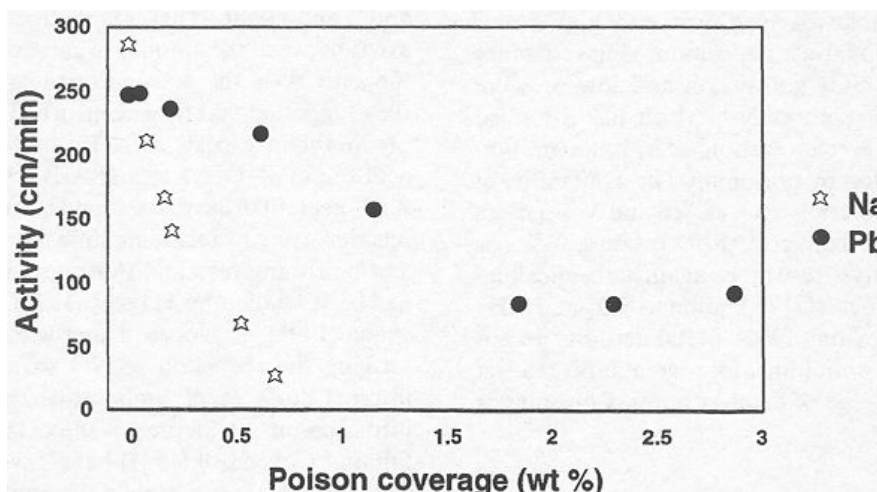


Figur 10 Hur förhållandet kalium/titan (K/Ti) ändras längs strömningsriktningen i katalysatorn. (Khodayari, 2001)

Under studier på kalium Andersson et al. (1998) undersöktes också hur aktiviteten varierar på kaliumdeaktiverade prov beroende på vilken analysstemperatur som används. Det är alltså inte en fråga om olika deaktivering på grund av olika exponeringstemperaturer, utan istället vilket resultat de deaktiverade proven visar när de analyseras vid olika temperaturer. Försöken utfördes i temperaturintervallet 250 - 400°C. En tendens i resultaten, åtminstone för de mest deaktiverade proven, är att deaktiveringsgraden är högre vid 350°C och 400°C jämfört med 300°C. Det förklarades med att vid högre temperaturer är det framförallt de aktiva sätenas *surhet* (antalet aktiva säten) som påverkar reaktionshastigheten. Om ett prov uppvisar mer deaktivering vid högre analysstemperatur än vid lägre, tyder det alltså på att giftet deaktiverat fler aktiva säten. Det följer enligt Arrheniusekvationen, se 2.7.1 ovan. Reaktionen går snabbare vid en högre temperatur, därför är det *antalet* aktiva säten som spelar större roll då.

Kling et al. (2003) visade att klorhalten i bränslet hade ett starkt samband med andelen kalium som fastnat på katalysatorerna. Klor driver ut alkaliföreningar från bränslet.

Antalet studier på natrium är klart färre än på kalium, men troligtvis har de liknande påverkan på katalysatorn eftersom egenskaperna hos ämnena är liknande. Ett resultat från en mindre studie av Khodayari (2001) på bly och natrium kan ses i Figur 11 nedan. Katalysatorerna förgiftades våtkemiskt. Bara hälften av aktiviteten är kvar för en katalysator med cirka 0,2 vikts- % natrium. Aktivitetsanalysen gjordes med 600 ppm NO, 700 ppm NH<sub>3</sub>, 2 % O<sub>2</sub> och He som bärgas.



Figur 11 Aktivitet som funktion av förgiftning av natrium och bly på en monolitkatalysator. (Khodayari, 2001)

Nedan följer hypoteser och idéer tagna från tidigare studier inom området förgiftning av kalium. De kan dock vara bra att ha i minnet i analysen av proverna i den här studien längre fram. Andersson et al. (1998) indikerar att det verkade som att kaliumet inte kommer in i katalysatormaterialet i form av kaliumsulfat, utan i form av någon annan förening. Man tror att det spridits via diffusion mot de starkast sura sätana, d.v.s. de opåverkade sätana inne i väggarna. Lakanalysen visade som sagts ovan att merparten av kaliumet är mycket lösligt i vatten. Detta skulle peka på någon form av neutralsalt. Analys visar att halterna av klor och karbonat är under detektionsgränsen. Troligast är att kalium transporterats in som en flyktig klorid eller hydroxid och sedan reagerat där, endera med de sulfatgrupper som finns där även i färskta katalysatorer eller direkt med de aktiva komponenterna (vanadin- eller wolframoxider). Vidare diskuteras att om kaliumföreningarna ligger i gasfas är det troligt att de diffunderar in i katalysatorns porstruktur och fälls ut där genom porkondensation. Märkligt är att de också fann en initial ökning av aktiviteten under de första 500 timmarna för några prov under en viss period. De kom dock inte fram till vad det berodde på.

Jensen et al. (2004) visade att varken en ökning i arbetstemperatur eller en ökning i vanadinhalt verkade vara en bra lösning på deaktiveringsproblemet för de KCl- och K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- förgiftade katalysatorerna. För starkt förgiftade katalysatorer ökade inte NO<sub>x</sub> – reduktionen så mycket med temperaturen och en ökning av vanadinhalten kan göra att NH<sub>3</sub> oxideras till NO.

### 3.1.2 Kalcium

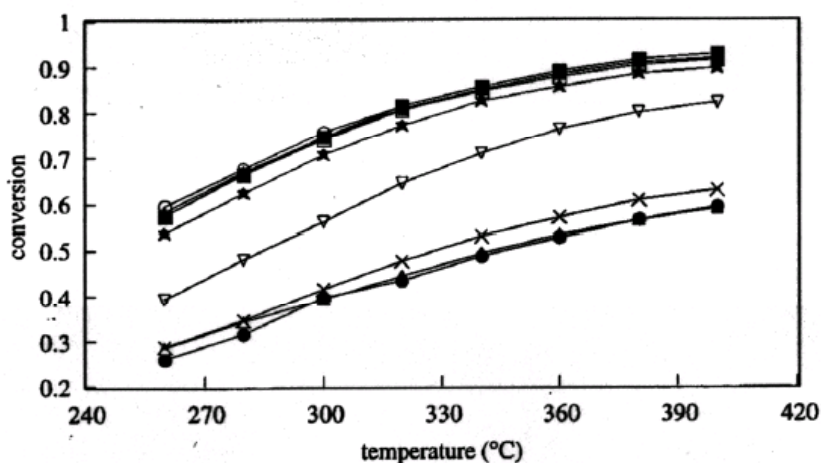
Kalcium har enligt Chen et al. (1990) en svagare deaktiverande effekt än alkalimetallerna, Figur 15.

Deaktiveringen orsakas ofta av att CaO från flygaskan reagerar med SO<sub>3</sub> som är adsorberad på katalysatorn och bildar då CaSO<sub>4</sub>. Föreningen verkar porblockerande och minskar därmed katalysatorns yta. Studier har visat att det kan vara mängden CaO i flygaskan som styr deaktiveringen. Aktiviteten på katalysator minskar snabbt initialt för att sedan plana ut något med ytterligare exponering. Det kommer sig troligen av att kalciumsulfaten först bara hamnar på själva katalysatorn varvid en snabb deaktivering uppkommer. CaSO<sub>4</sub> kommer efter hand att förtjocka det lager CaSO<sub>4</sub> som redan finns

på katalysatorn och medverkar då inte till att aktiviteten minskar ytterligare. (Jensen et al. 2002)

### 3.1.3 Bly

Bly är ett extremt starkt gift i ädelmetallkatalysatorerna i bilar. För  $V_2O_5/TiO_2$  katalysatorer i SCR är den förgiftande verkan inte lika dominerande. Blydeaktivering har framförallt indikerats i avfallseldade anläggningar. Khodayari & Odenbrand (1998) utförde en studie inom området som redovisas i Figur 12. I studien dopades katalysatorerna våtkemiskt. Analyserna utfördes i en reaktor med följande gasblandning 600 ppm  $NO$ , 700 ppm  $NH_3$  och 2 %  $O_2$  och helium som bärgas, volymflödet<sup>1</sup> var ungefär 12800/h. De blyföreningar som tros finnas på katalysatorn efter dopningen är  $PbO$  och  $Pb_3O_4$ .



Conversion as a function of temperature for monolith samples with different lead loading. Fresh (■), 0.05 wt % lead (○), 0.19 wt % lead (□), 0.63 wt % lead (★),

1.16 wt % lead (▽), 1.85 wt % lead (●), 2.31 wt % lead (△), 2.88 wt % lead (×)

Figur 12 Minskad  $NO_x$ -reduktion över blyförgiftade katalysatorer. Analyser har skett vid olika temperaturer. (Khodayari & Odenbrand 1998)

Resultaten visar bland annat att ett blyinnehåll på upp till 0,19 vikts- % inte orsakar några stora förändringar i förmågan att reducera  $NO_x$ . Vid blyhalter över 0,19 vikts- % är minskningen i katalysatorns prestanda tydligare. Nämnas bör också att ett blyinnehåll på mer än 1,85 vikts- % verkar inte deaktivera katalysatorn ytterligare.

I resultaten i avsnitt 5.1 har de flesta aktivitetsanalyser utförts vid 300°C. För att förenkla läsandet har värden vid 300°C tagits ut ur Figur 12 och placerats i Tabell 5 nedan.

<sup>1</sup> Eng. *space velocity*. Volymflöde är relaterat till katalysatorns volym, alltså med enheterna  $m^3/h * m^3$  katalysator. Kan vara andra enheter bara storheterna ser ut som  $L^3/T * L^3$ .

Tabell 5 Värden från Figur 12 ovan vid 300°C, uppmätta ur grafen. Ökad blyhalt ger deaktivering av katalysatorn.

<b>Blyinnehåll [wt%]</b>	0	0,05	0,19	0,63	1,16	1,85	2,31	2,88
<b>NO<sub>x</sub>- reduktion [-]</b>	0,75	0,76	0,75	0,71	0,57	0,4	0,4	0,42

BET-analys<sup>i</sup> visar på att bly troligen förgiftar genom att *påverka de aktiva sätana*. Försök med NH<sub>3</sub> adsorption visar istället på att bly deaktiverar genom *porblockering*. Slutsatsen från studien är att ”bly kanske kan verka förgiftande istället för som det brukar antas, porblockerande”.

SEM-analys visar att blyet koncentreras i området på ytan (0 - 50 µm). Resultatet från XPS-analysen<sup>ii</sup> tyder på att det rör sig om blyoxider, PbO eller Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Khodayari (2001) utförde en mindre studie på blydeaktivering. Resultat kan ses i Figur 11 ovan, där blyhalten plottas mot aktivitet. Förgiftningen av bly är inte lika kraftig som för natrium.

I avfallseldade anläggningar finns uppgifter i Khodayari & Odenbrand (1998) om att bly fördelar sig som: rökgaserna innehåller cirka 5 % av blyet, 58 % stannar i bottenaskan och resterande 37 % fastnar på flygaskan.

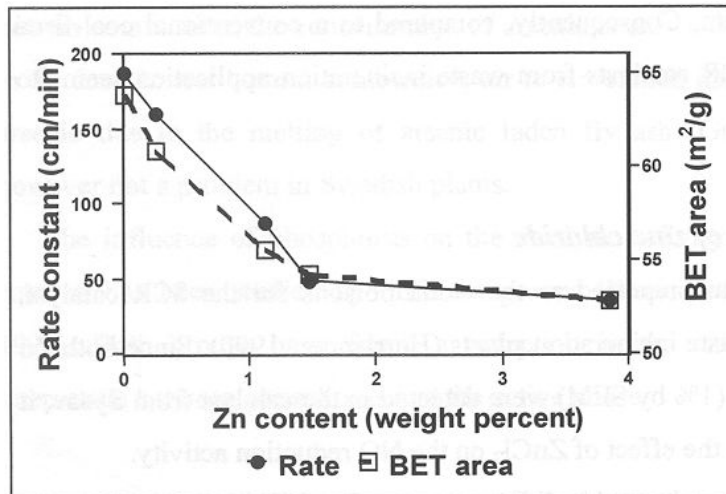
### 3.1.4 Zink

Zink anses som ett allvarligt gift för katalysatorer. I sin doktorsavhandling studerade Khodayari (2001) hur zink påverkar katalysatorers aktivitet. Monolitkatalysatorer med låg vanadinhalt dopades med ZnCl<sub>2</sub> (g). Resultat kan ses nedan i Figur 13. Vid cirka 1 vikts- % zink har aktiviteten för katalysatorn halverats. Zinkhalter högre än 1,5 vikts- % ger ingen ytterligare deaktivering. BET-analys pekade på att det rör sig om en porfyllning, eftersom minskningen var tydligast för de minsta porerna. Aktivitetsanalysen har skett med samma metod som i avsnitt 3.1.1 av samma författare.

<sup>i</sup> Med BET-analys kan bland annat studeras om porerna blockerats eller fyllts igen, se avsnitt 2.7.2

<sup>ii</sup> Med XPS kan troliga kemiska föreningar fås fram, se avsnitt 2.7.4





Figur 13 Zinkkoncentrationens påverkan på katalysatorns aktivitet. Katalysatorn är förgiftad med olika mängder av gasformig  $ZnCl_2$ . Aktivitetsanalys skedde vid  $340^\circ$ . (Khodayari 2001)

Amiridis et al. (1999) gjorde några försök med metalladditiv som applicerades våtkemiskt på  $V_2O_5/TiO_2$  katalysatorer. Tabell 6 visar att zinkoxiden deaktiverade katalysatorn. Det framgår tyvärr inte varför vanadinhalten skiljer mellan de båda fallen. Till aktivitetsanalysen användes 400 ppm NO, 400 ppm  $NH_3$ , 4 %  $O_2$ , 800 ppm  $SO_2$ , och 8 %  $H_2O$ , vid  $400^\circ C$ .

Tabell 6 Zinks deaktiverande verkan (Amiridis et al., 1999).

<i>Aktivitet</i> [ $\mu$ mol NO / g katalysator]	<i>Zink</i> [vikts- %]	<i>Vanadin</i> [vikts- %]
<b>3,2</b>	0	0,63
<b>0,7</b>	2,3	0,73

Tokarz et al. (1991) studerade katalysatorer som suttit 2000h i fullskaliga avfallseldade anläggningar. I studien användes katalysator i partikelform (medeldiameter 60-80  $\mu$ m). De föroreningar som återfanns på katalysatorerna studerades sedan vidare genom dopning av färskas katalysatorer med motsvarande föroreningar. För aktivitetsanalyserna användes följande gasblandning: 600 ppm NO, 540 ppm  $NH_3$ , 7 %  $O_2$  och  $N_2$  som bärgas, alltså inte ett överskott av  $NH_3$ . Katalysator med zinkinnehåll på 3 vikts- % gav en minskning i  $NO_x$ -reduktionsförmåga från 90,7 % till 81,4 %, ses i en jämförande Tabell 7 nedan.

Enligt Moradi et al. (2003) visade studier att i en katalysator utsatt för  $ZnCl_2$ -aerosoler (för metod se avsnitt 3.1.1) hittades zink 5  $\mu$ m in i väggarna med SEM-analys. Eftersom  $ZnCl_2$  är i smält fas vid  $300^\circ C$  tränger den djupare in än vad kaliumsalterna i samma studie gjorde. De såg dock bara en liten minskning i  $NO_x$ -reduktionskapaciteten på grund av Zn, från cirka 53 % till 50 %. Det gjordes (se vidare i avsnitt 3.1.1) ingen analys för att se hur många vikts- % föroreningar som fastnat på katalysatorn.

Carlsson och Ekman (1989) studerade avfallseldade anläggningar i Tyskland och kom fram till att zink och zinkklorid var bland de mest deaktiverande ämnena. Katalysatorer exponerades i fullskala och analyserades sedan i en reaktor med  $NO_x$  i överskott. Inga

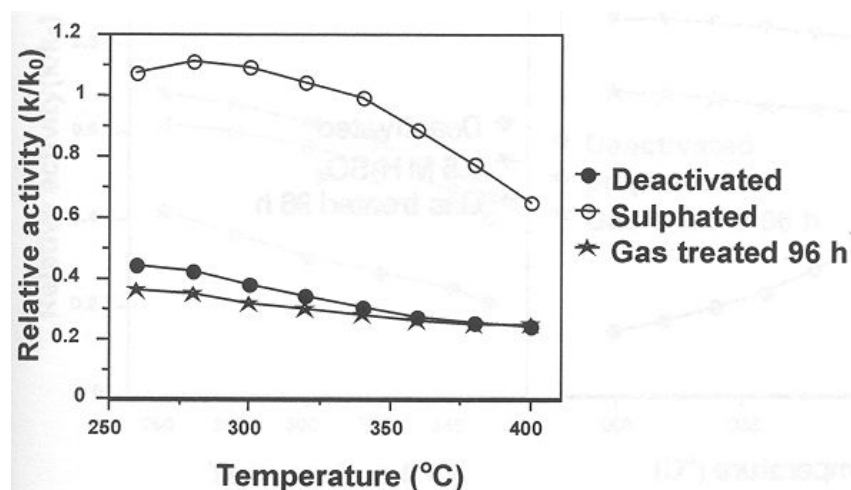
aktivitetsmätningar publicerades. Deras studie visade på att zinkföreningar förekom i partiklar mindre än 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.5 Svavel

Svavels roll i deaktiveringen av katalysatorer är komplex. Ämnet har både en *deaktiverande* och en *aktiverande* verkan.

Jensen et al. (2002) säger att  $\text{SO}_2$  ökar styrkan hos de Brönstedsura sätena, vilket ökar aktiviteten för katalysatorn.

Med regenerering menas att man genom vissa åtgärder får tillbaka en viss del av den förlorade aktiviteten hos en katalysator. Många metoder innehåller någon form av svavel, antingen genom att tvätta med  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eller genom sulfatering<sup>i</sup>. I ett fullskaletest ökade aktiviteten på katalysatorn med 23 % efter en sulfatering. Omfattande regenereringsstudier av deaktiverade katalysatorer har utförts av Andersson et al. (2002), ett resultat kan ses i Figur 14.



Figur 14 Resultat från ett labbtest med medelaktiv katalysator. Efter deaktivering, sulfaterades eller gasbehandlades katalysatorn i 96 h med SCR-gasreaktanterna vid 400°C. (Andersson et al. 2002)

Andersson et al. (1998) såg också att svavelhalten som fanns i katalysatorn från början, minskade under drift i en biobränslepanna.

Svavel i form av ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  eller ammoniumvätesulfat  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  kan orsaka porblockering och/eller porfyllning. I temperaturintervallet 150-300°C kan  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  föreligga som vätska och tillsammans med flygaska bilda ett klistrigt agglomerat som kan kondensera på katalysatorn (C Künkel 1995). För att regenerera katalysatorn igen räcker det dock oftast med att hetta upp katalysatorn över 300°C. Ammoniumsulfater är en av anledningarna till att rökgaserna måste hettas upp före katalysatorsteget vid placering av en katalysator långt bak i rökgasreningssystemet.

$\text{SO}_2$  oxideras också till  $\text{SO}_3$  över katalysatorn som bidrar till korrosion och beläggningar se vidare avsnitt 2.4.

<sup>i</sup> Sulfatering innebär att  $\text{SO}_2$  tillsätts i gasform.

### 3.1.6 Arsenik

Förgiftningen orsakad av arsenik är svag jämfört med alkalimetallerna se Figur 15. Förgiftningen orsakas troligen av gasformigt arsenik,  $\text{As}_2\text{O}_3$  i rökgaserna. Arseniken förgiftar de aktiva sätena genom att ersätta hydroxylgrupper och bilda nya typer av hydroxylgrupper. De nya grupperna har dock andra egenskaper och katalyserar inte  $\text{NO}_x$ -reduktionen lika bra. (Jensen et al. 2002)

### 3.1.7 Fosfor

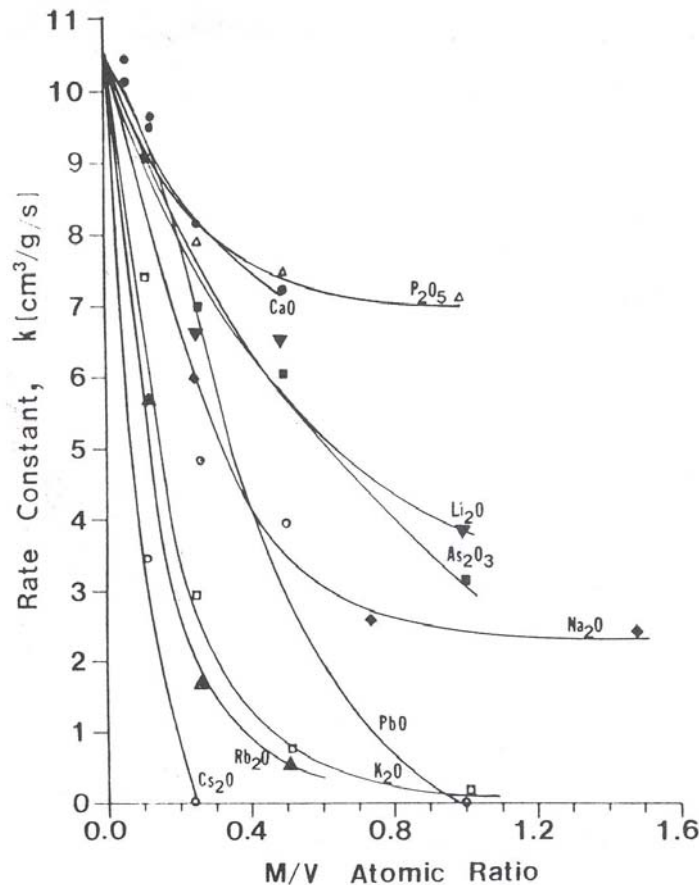
Enligt litteraturstudie av Jensen et al. (2002) verkar fosfor porfyllande. Det medför att den aktiva ytan minskar och därmed sjunker också katalysatorns aktivitet. Det har också framkommit att fosfor minskar surheten på Brönstedtsura sätena något. Försöken utfördes av Chen et al. (1990) med krossade kommersiella katalysatorer, som förgiftades våtkemiskt, resultat finns i Figur 15.

### 3.1.8 Järn och Aluminium

Tokarz et al. (1991) dopade även katalysatorer med järn och aluminium. Resultaten av katalysatorer dopade med vardera 3 vikts- % Fe eller Al tyder på att  $\text{NO}_x$ -reduktionsförmågan sjönk från cirka 91 % till 86 % för både Fe och Al, se Tabell 7.

## 3.2 Jämförelser mellan ämnen

Chen et al. (1990) studerade deaktiveringen av 5 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  katalysatorer förgiftade av olika metaller. Man använde katalysatorer både i form av pellets och av honeycomb. Analysen gjordes med NO och  $\text{NH}_3$  vardera 1000 ppm,  $\text{O}_2$  2 % och resten  $\text{N}_2$ . Man ville försöka efterlikna gasblandningen i förbränningsanläggningarna, där  $\text{NH}_3$  inte finns i överskott. Chen et al. (1990) dopade katalysatorerna våtkemiskt för att bilda oxiderna i Figur 15. Man skall dock beakta att studien är utförd på krossade katalysatorer som dopats våtkemiskt. De kvantitativa resultaten kan därför inte användas direkt för katalysatorerna som exponerats i Högdalen och Johannes, se avsnitt 2.7.1.



Figur 15 Aktiviteter för 5 %  $V_2O_5/TiO_2$  dopad med olika mängder av metalloxidgifter.  $M/V$  = metall/vanadin,  $300^\circ C$ ,  $O_2=2\%$ ,  $NO=NH_3=1000$  ppm,  $N_2=$ balans, Volymflöde= $15000$  /h (se fotnot på sidan 18). (Chen et al., 1990)

Styrkan på giftet följer hur basisk jonen är, dvs. hur gärna den donerar elektroner, se vidare Figur 15. Ämnena ordnade efter giftighet:



En deaktivering på 50 % kan sägas motsvara något av följande molförhållande i katalysatorn: 0,07 (Cs/V); 0,12 (Rb/V); 0,14 (K/V); 0,31 (Na/V); 0,58 (Li/V) Varje cesiumatom deaktiverar då (till 50 %) cirka 14 vanadinatomer. Deaktiveringen kan också tänkas bero på bildningen av olika alkalimetall-vanadinoxidföreningar (exempelvis  $NaVO_3$  och  $KVO_3$ ) från syra-bas reaktioner, som då skulle ändra ytegenskaperna på katalysatorn.

Fler resultat än de som nämnts ovan för respektive ämne från Tokarz et al. (1991) redovisas i Tabell 7. En sak värd att anmärka angående Tabell 7 är den stora deaktiveringen av magnesium. Tyvärr har andra studier som tar upp detta grundämne ej hittats. Man skall dock beakta att 3 vikts- % är en förhållandevis hög koncentration av förorening på katalysatorn, jämfört med koncentrationer som hittades på prover efter exponering 2000h i pannan. Efter exponering i pannan ligger halterna i storleksordningen 0,01-0,3 %, förutom Zn (1,2 %). Anledningen till att så höga koncentrationer användes var att resultaten skulle synas tydligare.

Tabell 7 Minskad förmåga att reducera  $NO_x$  på grund av förgiftning. I studien användes krossade katalysatorer. (Tokarz et al. 1991)

<b>Metall innehåll</b> [vikts- %]	<b><math>NO_x</math>-reduktionsförmåga</b> [%]
Färsk	90,7
Ca 3 %	79,9
Mg 3 %	26,0
K 3 %	29,0
Na 3 %	67,5
Zn 3 %	81,4
Fe 3 %	85,8
Al 3 %	85,5

Att beakta är att Tokarz et al. (1991) inte såg någon minskning i aktivitet efter 2000h exponering i en fullskalig förbränning. Det var dock svårt att få fram information om hur de hade exponerat proverna och exakt vilka förhållanden som rådde under exponeringen i pannan.

Försök i bibränsleanläggningar med olika begynnelseaktivitet för katalysatorer visade att den med högst begynnelseaktivitet deaktiverades långsammare än den med lägre. Den med högre aktivitet från början ökade även sin aktivitet under de första 1000h. (Andersson et al. 2002 och 1998)

Att katalysatorn deaktiveras snabbare i en anläggning som förbränner avfall har exempelvis Khodayari (2001) visat. Hon visade att i en avfallseldad anläggning hade katalysatorn bara hälften av sin aktivitet kvar efter 2000h exponering (knappt 3 månader) i pannan. Detta är en mycket snabbare försämring av katalysatorn prestanda än vad tidigare studier av bibränsleeldade anläggningar visat, exempelvis Andersson et al. (1998).

Tabell 8 Sammanfattande tabell över tidigare studier på deaktivering från avsnitten ovan. Alla resultat från avsnitten ovan är inte redovisade, för att försöka göra tabellen lättare att överblicka. Ett frågetecken betyder att studien inte tagit upp informationen.

Ämne	Deaktiveringsmekanism SF: selektiv förgiftning PB: porblockering PF: porfyllning	Påverkan -- stor - liten + positiv *	Möjliga föreningar på katalysatorn	Studie gjord på: Monolit-/Platt-/Krossad-katalysator/ el. Litteratur [ref. nr.]		Dopningsmetod våtkemisk, aerosol, fullskala, gasimpregnering	Analysmetod (gassammansättning) NO<NH <sub>3</sub> NO>NH <sub>3</sub> NO=NH <sub>3</sub>
K	SF	--	V-K	Kr	[1]	våt K <sub>2</sub> O	NO<NH <sub>3</sub>
	SF	--	V-K	Mo	[2]	våt KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NO<NH <sub>3</sub>
		--	Vattenlösliga	Mo	[3]	full	NO<NH <sub>3</sub>
	SF	--	V-K	Mo	[4]	full	NO<NH <sub>3</sub>
		+/-	?	Mo, pl	[6]	aero KCl, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NO<NH <sub>3</sub>
		+	?	Mo, pl	[6]	aero K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NO=NH <sub>3</sub>
		?	?	Mo	[7]	våt K <sub>2</sub> O	
	PB (minsta porer)	--	V-K	Kr	[10]	våt KNO <sub>3</sub>	NO>NH <sub>3</sub>
Na	SF	--	V-Na	?	[5]	?	?
	SF	--	V-Na	Mo	[12]	våt	NO<NH <sub>3</sub>
	PB(minsta porer)	--	V-Na (porer sintrar)	Kr	[10]	våt NaNO <sub>3</sub>	NO>NH <sub>3</sub>
Ca	PB	-	CaSO <sub>4</sub>	Litt	[1]	våt CaO	?
		-	?	Kr	[10]	våt CaNO <sub>3</sub>	NO>NH <sub>3</sub>
Pb	PB. ev. SF	--	PbO-V	Kr	[7]	våt PbO	NO=NH <sub>3</sub>
		--	PbO, Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mo	[8]	våt Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO<NH <sub>3</sub>
Zn	SF	--	ZnO-V	?	[9]	våt ZnO	NO=NH <sub>3</sub>
		-		Kr	[10]	våt ZnNO <sub>3</sub>	NO>NH <sub>3</sub>
		+/-	?	Mo	[6]	aero ZnCl <sub>2</sub>	NO<NH <sub>3</sub>
	PF	--	?	Mo, pl	[11]	full, Zn, ZnCl <sub>2</sub>	NO>NH <sub>3</sub>
	PF	--	ZnCl <sub>2</sub>	Mo	[12]	aero ZnCl <sub>2</sub>	NO<NH <sub>3</sub>
S	PF/PF	-	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Litt	[13]	?	?
	Ökar surheten	+	?	Mo	[4]	gas SO <sub>2</sub>	NO<NH <sub>3</sub>
As	SF	-	As-V	Litt	[1]	våt AsO	?
P	PF	-	?	Kr	[7]	våt P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO=NH <sub>3</sub>
Li	SF	--	Li-V	Kr	[7]	våt Li <sub>2</sub> O	NO=NH <sub>3</sub>
Mg		--	?	Kr	[10]	våt Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO>NH <sub>3</sub>
Cs	SF	--	Cs-V	Kr	[7]	våt Cs <sub>2</sub> O	NO=NH <sub>3</sub>
Rb	SF	--	Rb-V	Kr	[7]	våt Rb <sub>2</sub> O	NO=NH <sub>3</sub>
Fe o Al	?	+/-	?	Kr	[10]	våt FeNO	NO>NH <sub>3</sub>

\* För ungefärlig deaktiverande verkan se figurer och tabeller ovan.

- |   |                                  |                                |
|---|----------------------------------|--------------------------------|
| [1] Jensen et al. (2002)  | [6] Moradi et al. (2003)         | [10] Tokarz et al. (1991)      |
| [2] Jensen et al. (2004)  | [7] Chen et al. (1990)           | [11] Carlsson och Ekman (1989) |
| [3] Andersson et al. (2001)   | [8] Khodayari & Odenbrand (1998) | [12] Khodayari (2001)          |
| [4] Andersson et al. (2002)   | [9] Amiridis et al. (1999)       | [13] Künkel (1995)             |
| [5] Pritchard et al. (1995) (Bara läst referat, kostade \$500 att få tag i) |                                  |                                |

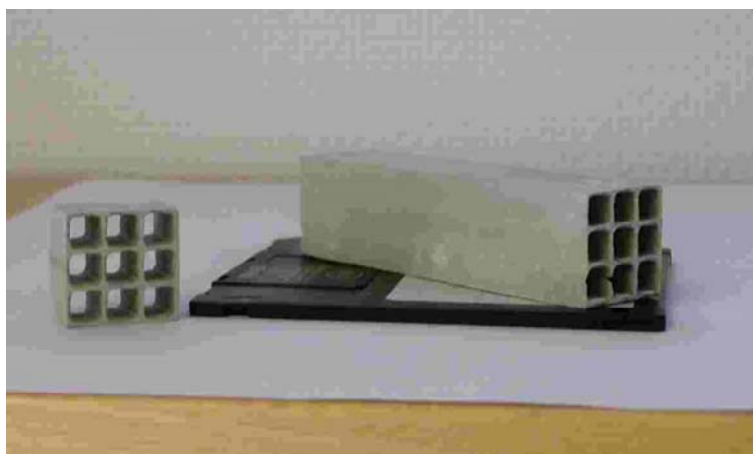
## 4 Metod

I den här studien deaktiverades katalysatorer i fullskaliga förbränningsanläggningar och undersöktes sedan med flera olika metoder. För att ge en överblick över studien finns arbetsgången i stora drag i punkterna nedan, förklaringar följer i avsnitten efter.

- 1) Små utsågade katalysatorbitar sattes in i en provbänk (se avsnitt 2.1) och provbänken exponerades i pannan totalt 1500h. Proven togs ut och sattes in enligt visst schema för att få olika exponeringstider för olika prov.
- 2) Studier gjordes på erosion, sintring och igensättning av proverna.
- 3) Aktivitetsanalys gjordes framförallt vid 300°C men också vid 250, 350, 375 och 400°C, efterhand som proverna togs ut, 64 prov totalt.
- 4) SEM-analys på cirka 20 utvalda prov genomfördes, vissa mer detaljerade studier.
- 5) Ett prov från varje panna som exponerats 500 timmar skickades till ackrediterat laboratorium för totalanalys av grundämnen.
- 6) För vissa prover och ämnen gjordes en utökad våtkemisk studie i ett laboratorium på VUAB, cirka 20 stycken prov.
- 7) Ett prov från varje panna, med ungefär samma aktiviteter, skickades iväg för BET-analys.
- 8) En mindre undersökning av flygaskans direkta kemiska påverkan på katalysatorn genomfördes.

### 4.1 Provbänken

De katalysatorer som användes i studien var honeycombkatalysatorer optimerade för biobränsleledning. Tre typer av biobränsleoptimerade katalysatorer med olika nivåer på begynnelseaktivitet användes: Typ A (lågaktiv), Typ B (medelaktiv) och Typ C (högaktiv).

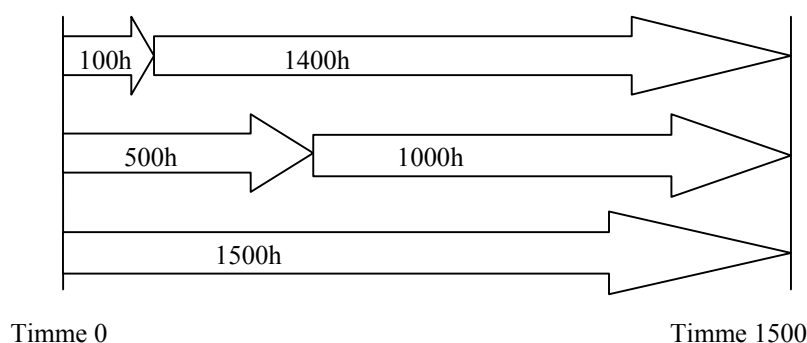


*Figur 16 Bild på prov som användes i studien, utsågat från en fullskalig katalysator. Ena provet ligger på en 3,5" datadiskett.*

Provuppställningen för exponeringarna i pannorna var lika för de båda pannorna. Katalysatorproverna är klossar (parallelepipeder) utsågade ur fullskaliga färska katalysatorer, se Figur 16. Måtten på proverna är ungefär 2 x 2 x 9 cm. Provbänken sattes in i pannan där det är markerat för en katalysator i Figur 1. För att få bättre representativitet i resultaten användes tre identiska prover. Det enda som skiljer dem åt är positionen av proven i provbänken. Provuppställningen för exponeringen i en panna ser ut som i Tabell 9 och Figur 17.

Tabell 9 Provuppställning för exponeringen i en panna, totalt 32 prov per panna. Nedanför syns en tidsskala för exponeringen.

	100h	500h	1000h	1400h	1500h
Typ A	--	--	--	--	2st
Typ B	3 st	3 st	3st	3st	3st
Typ C	3 st	3 st	3st	--	3st



Figur 17 Tidsskala för exponeringen i pannan. Alla prover exponerades inte samtidigt vilket framgår av figuren, exempelvis byttes 100h proverna ut mot 1400h prover.

Viktigt att tänka på vid exponering i provbänk är att det skildrar deaktiveringen av katalysatorn tillräckligt bra för den här typen av undersökningar, men att hastigheten för deaktiveringen inte direkt kan jämföras med en fullskalig katalysator. Proverna deaktiveras snabbare, främst på grund av den turbulenta strömningen vid inloppet av katalysatorn.

## 4.2 Aktivitetsanalys

Provernas katalytiska aktivitet har analyserats genom att placera provet i en temperaturkontrollerad reaktor. Temperaturen under analysen hölls främst vid 300°C, men några analyser även vid 250, 350, 375 och 400°C. NO-reduktionen mättes över provet i en välkontrollerad gasblandning (500 ppm NO, 600 ppm NH<sub>3</sub>, 4 % O<sub>2</sub> resten N<sub>2</sub> totalflöde 7,5 l/min) med en IR analysator (Maihak-UNOR 610). Beskrivning av utrustningen finns i bilaga 1. Standardtemperaturen 300°C valdes för att det brukar räknas som en ganska normal temperatur för en SCR-katalysator i en anläggning, dessutom är de flesta undersökningar i litteraturstudien (avsnitt 3) utförda vid den temperaturen. För att inbördes kunna jämföra aktiviteterna i avsnitt 5 var de också tvungna att vara analyserade vid samma temperatur.

Utrustningen mäter NO-reduktionen. Kvar att ta hänsyn till då enligt ekvation (9) är AV (area velocity). För denna analysutrustning ser uträkningarna ut som i Tabell 10.



Gasflödet räknas först om med allmänna gaslagen till att gälla för rådande tryck och temperatur. Areal på honeycombkatalysatorn räknas sedan ut. I programmet skrivs reaktortemperaturen, övertrycket samt längden in och beräkningarna sker sedan automatiskt. Aktivitet mättes också på en färsk katalysator varje dag, provet jämfördes sedan med det färska för att få fram den relativa aktiviteten. Genom att jämföra med färskt prov från samma dag eliminerades eventuell "dagsform" för analysen.

Tabell 10 Beräkningar för aktiviteten, utförs av analysprogrammet.

Gasflöde	$Q = Q_n * \frac{T}{273} * \frac{1,013}{P}$	T = temperaturen i K P = övertrycket i reaktorn i bar
Areal	$A = L * O$	L = längden på katalysatorprovet O = kanalernas omkrets
Area Velocity	$AV = \frac{Q}{A}$	Q [cm <sup>3</sup> /min] A = strömningsarean [cm <sup>2</sup> ]
Omsättningen av NO (η)	$1 - \eta = \frac{NO_{ut}}{NO_{in}}$	
Katalysatoraktiviteten	$k = -AV * \ln(1 - \eta)$	[cm/min]

Problem uppstod vid uppskattning av längden på proverna med skjutmått, eftersom en del ändrar var eroderade. Längden räknades därför om från massorna på proverna. En kalibreringskurva gjordes på ett färskt prov för att kunna korrelera en uppmätt massa till en längd, se bilaga 2.

En mindre känslighetsanalys gjordes även för aktivitetsanalysen, kan ses i bilaga 3.

### 4.3 Studier på övriga mekanismer

#### 4.3.1 Uppskattning av rökgashastighet och temperatur vid provbänken

Temperaturen vid provbänken kunde inte mätas direkt, eftersom ingen temperaturgivare fanns där provbänken satt i anläggningen. Det fanns dock en givare före provbänken och en efter i rökgasflödet. Tillsammans med en mätning med ett termoelement interpolerades den ungefärliga temperaturen fram. En ny typ av exponeringsutrustning med bland annat inbyggt termoelement, håller för närvarande på att utvecklas på VUAB.

För att beräkna rökgashastigheten användes bland annat normalkubikflödet från driftdata för anläggningen. Tillsammans med temperaturen (se ovan) och en area vid exponeringsplatsen kunde hastigheten uppskattas. Normalkubikflöde gäller vid en temperatur på 273,15 K och ett tryck på 100kPa. Med hjälp av allmänna gaslagen kan flödet räknas om till rådande tryck och temperatur ekvation (13) - (14). Gaserna ansågs bete sig som ideala och allmänna gaslagen kan då användas. Antagandet kunde göras eftersom man inte är intresserad av noggrannheten i beräkningarna utan bara vill uppskatta en ungefärlig medelhastighet.

Allmänna gaslagen:

$$pV = nRT \quad (12)$$

• *p*-tryck      • *R*-allmänna gaskonstanten      • *n*-antal mol

• *V-volym* • *T-temperatur*

Skriv om  $n$  till ett molflöde  $\underline{n}$ :

$$\Rightarrow pQ = \underline{n}RT \quad (13)$$

I en panna kan  $p$ ,  $\underline{n}$  och  $R$  betraktas som konstanta vid två olika temperaturer, vilket medför:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (14)$$

För en panna med ett givet normalkubikmeterflöde och en given tvärsnittsarea kan rökgashastigheten beräknas vid valfri temperatur i rökgaskanalen enligt:

$$v = \frac{Q_{panntemp}}{A_{tvärsnitt}} = \frac{Q_{normalkubikmeter}}{A_{tvärsnitt}} * \frac{Panntemp(K)}{273,15} \quad (15)$$

Formeln användes för att beräkna medelhastigheterna i Tabell 11.

Tabell 11 Förhållanden vid provbänken under exponeringen.

	Medelhastighet i tvärsnittet under exponeringen för rökgasen *	Rökgashastighet vid provbänk	Medeltemperatur vid provbänk
Johannes	1,9 m/s	3,9 m/s **	270°C
Högdalen	2,6 m/s	Ej uppmätt	331°C

\* Ekvation (15) användes i beräkningarna

\*\* uppmätt med Kurz

#### 4.3.2 Erosion, sintring och igensättning

Några fullständiga försök att mäta erosionen har inte genomförts i denna studie. Någon utredning om överensstämmelsen mellan proverna och en fullskalig katalysator har inte utförts. Över en fullskalig katalysator borde exempelvis ett visst tryckfall<sup>i</sup> uppstå i tvärsnittet i rökgasstråket. Tryckfallet bildas dock inte med den provuppställning som använts. Vad som dock har gjorts är ett försök att genom de vägningar av proverna som gjorts efter exponering ändå försöka dra några slutsatser om erosion. Ur uppmätt massa på proven beräknas längden enligt avsnitt 4.2. Tyvärr vägdes inte katalysatorproverna före exponeringen. Därför är det svårt att veta hur mycket enskilda prover har minskat i massa, när det troligen rör sig om små skillnader. Proverna slipas individuellt och därför kan inte exakt samma väggtjocklek och längd garanteras, vilket kan ge olika utgångsmassor.

För sintringen har driftdata för båda anläggningarna studerats. De katalysatorer som använts sintrar inte under 400°C. Från anläggningen har en temperaturgivare före katalysatorn i rökgasstråket och en efter jämförts, se avsnittet ovan. Tillsammans med den mätning av temperaturen som gjorts av VUAB kan en uppfattning ges om vad temperaturen legat på vid katalysatorn. Så länge den inte överstiger 400°C antas ingen sintring ha skett.

<sup>i</sup> Tryckfall, trycket vid ett ställe uppströms i rökgasstråket är större än vid ett annat, vilket resulterar i en högre flödes hastighet.

En enkel uppskattning av igensättningsproblem gjordes för Johannes. Andelen igensatta kanaler räknades vid uttag av provbänken. Det ger en enkel uppskattning för proverna i studien, men inga egentliga garantier för en fullskalig katalysator, eftersom strömningen kring inlopp och utlopp antagligen ser annorlunda ut.

#### 4.4 SEM/EDS-analys

Instrumentet som användes för SEM/EDS-analys var en Hitachi S-3000N, med en Oxford 7021 röntgentillsats. SEM-analyserna är ganska avancerade och en del inställningar krävs för att få ut några resultat. Analyserna utfördes därför tillsammans med en erfaren operatör från VUAB. De flesta prov förbereddes genom att de klövs med skalpell på längden. Därmed kunde analyser i väggarna ske enkelt. Från några prov bröts bitar loss från olika delar av katalysatorprovet och analyserades. Några prov belades med guld för att försöka öka upplösningen. Standardförstoringen var 100 gånger och användes på alla prov för att kunna jämföra resultaten. Även större förstoringar testades, upp till 3500 gånger. Ämnen under 0,2 vikts- % togs inte med eftersom signifikansen då var för låg. På några prov jämnades väggarna till med en skalpell för att försöka minska de topografiska effekterna.

#### 4.5 Våtkemisk analys

##### 4.5.1 Totalanalys

På ett prov från varje anläggning, som exponerats 500h, gjordes en totalanalys av grundämnen. Det gjordes för att få en övergripande bild av vilka kända föroreningar som kan tänkas finnas på provet och som är värda ytterligare studier.

Totalanalysen av grundämnen gjordes av Analytica AB i Luleå. Uppslutningen skedde med salpetersyra/ saltsyra/ fluorvätesyra i slutna teflonbehållare i mikrovågsugn<sup>1</sup>. Övriga ämnen bestämdes efter smältning med litiummetaborat följt av upplösning i utspädd salpetersyra. Analys av upplutningen utfördes med ICP-AES.

##### 4.5.2 Utökad våtkemisk analys av K, Na, Ca, Cl, S, Pb och Zn

En utökad studie genomfördes för ämnena K, Na, Ca, Cl, S, Pb och Zn. Provuppställningen för analysen kan ses i Tabell 12. Proverna valdes ut med mål att så att så mycket som möjligt skulle kunna beskrivas. Samtidigt skulle förhoppningsvis en bra representativitet i resultaten uppnås, därför valdes dubbelprov för 1000h och 1500h. Analyserna utfördes på VUABs laboratorium i Mariehäll.

Tabell 12 Provuppställningen för den utökade våtkemiska studien. Förutom proverna nedan analyserades även en färsk Typ B och en färsk Typ C. Även 2 stycken prov som exponerats cirka 3100h i Johannes under biobränsleeldning analyserades.

	Exponeringstid			
	500h	1000h	1400h	1500h
För varje panna Typ B	1 st	2 st	1 st	2 st
För varje panna Typ C		1 st		1 st
Pb-, Zn- och Ca-analys	Högdalen	1 Högdalen 1 Johannes		2 Högdalen 1 Johannes

<sup>1</sup> För bestämning av As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, S och Zn

K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> och NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Alla prover analyserades med jonkromatografi på en vattenlakning av provet. Lakning skedde med avjonat vatten. Hela katalysatorprovet placerades med pincett i en polypropylenburk och vägdes. Ca 285 ml avjonat vatten tillsattes och tillsatsen invägdes varpå burken förslöts ordentligt med tillhörande skruvlock. Det hela placerades därefter i vattenbad (90°C) i 16 h. Burk med innehåll vägdes före och efter värmebehandlingen och korrigering gjordes till aktuell volym av vattnet. Nollprov av det tillsatta vattnet kördes parallellt. Katalysatorn fiskades upp med pincett och lufttorkades över natt. Lakvattnet analyserades sedan med jonkromatografi (anjon- resp. katjonsystem).

Pb, Zn, Ca

7 stycken prover analyserades med avseende på Pb, Zn och Ca med AAS, enligt Tabell 12. De lakades både enligt metoden ovan och med salpetersyra, analys gjordes sedan på båda lösningarna separat.

Det vattenlakade katalysatorprovet placerades i en plastpåse varpå det krossades till mindre bitar med handflatan. Bitarna överfördes till en E-kolv 250 ml varefter 100 ml HNO<sub>3</sub> (cirka 7 M, suprapur) tillsattes. Kolven placerades på en värmeplatta för att kokas försiktigt i 2 h. Provet späddes med ca 100 ml avjonat vatten, filtrerades genom filterpapper 597 (Schleicher&Schuell) till en 500 ml mätkolv och späddes med avjonat vatten till märket. Lösningen analyserades sedan med AAS. Vattenlösningen från metoden ovan surgjordes med HNO<sub>3</sub> och analyserades separat.

Lakning med båda metoderna genomfördes för Pb, Zn, Ca för att kunna få en uppfattning om ämnena fanns i vattenlösliga respektive syralösliga föreningar.

*Tabell 13 Några Ca-, Pb- och Zn-föreningars löslighet i vatten (Aylward, Findlay 1998)*

Värde inom parentes: [g/100g H <sub>2</sub> O] vid 25°C	<b>Ca</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Lösliga i vatten	CaCl <sub>2</sub> (83) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) (0,014)	PbCl <sub>2</sub> (1,08)	ZnCl <sub>2</sub> (432) ZnSO <sub>4</sub> • 7 H <sub>2</sub> O (58) ZnO (0,001)
Olösliga i vatten	CaO	Pb, PbO, PbSO <sub>4</sub> , PbS	Zn, ZnS

#### 4.6 BET-analys

För BET-analysen valdes två prov med ungefär samma aktivitet samt ett färskt prov. Om det visade sig att porstorleksfördelningen eller den specifika ytarean skiljde sig åt, var detta ett tydligt tecken på porblockering. Om resultaten liknade de för färskt prov lutar det istället åt en kemisk förgiftning.

Delar av väggarna bröts loss (instrumentet kan bara hantera små bitar) från inloppen på två katalysatorer och skickades iväg tillsammans med det färska provet för BET-analys till Kungliga Tekniska Högskolan. Då man på det ena provet inte kunde skilja på in-/utlopp, skickades små bitar från båda ändarna som två separata prov. För att också få en uppfattning om representativiteten i analysen, gjordes analys på två bitar från varje prov, se provuppställning i Tabell 14.

Tabell 14 Provuppställning för BET-analysen. Relativ aktivitet är angivet i procent.

	<b>Färsk 100 %</b>	<b>Johannes 79 %</b>	<b>Högdalen 85 % ena änden</b>	<b>Högdalen 85 % andra änden</b>
Bara ytarea-analys		1 prov	1 prov	1 prov
Fullständig analys	1 prov	1 prov	1 prov	1 prov

#### 4.7 Diffundering av ämnen från flygaskan

Med en enkel metod undersöktes om ämnen diffunderar från flygaskan till katalysatorn. Flygaska samlades in från Johannes och Högdalen. Två bågare diskades ur med kranvatten och sköljdes med avjoniserat vatten. Katalysatorn omgavs av flygaska i bågarna vid en representativ panntemperatur (här valdes 300°C) under 100h respektive 500h i muffelugn. Flygaskan fanns både i och utanför kanalerna på katalysatorn. Därefter blåstes försiktigt flygaskan bort med tryckluft och proven konditionerades enligt bilaga 1 och aktiviteten mättes.

Flygaska skickades även iväg på våtkemisk totalanalys till Analytica AB. Förfarandet i analysen var samma som beskrevs i avsnitt 4.5.1.

#### 4.8 Multivariat dataanalys (MVDA)

För MVDA användes mjukvaran SIMCA (v. 10) från Umetrics AB. Analysen utfördes på resultaten från den utökade våtkemiska undersökningen, se bilaga 6. Koncentrationerna samt den relativa aktiviteten valdes som variabler och utvalda prover som objekt. Alla värden skalades om med sin varians, UV-skalning, för att kunna jämföra exempelvis de högre kaliumhalterna med de lägre natriumhalterna. En PCA genomfördes sedan för få en överblick över datan samt se hur de olika föroreningarna påverkade och grupperade proverna. En PLS gjordes dels på alla proverna som valts ut till (MVDA) och dels på alla utom tre som sedan räknades ut med prediktionen.

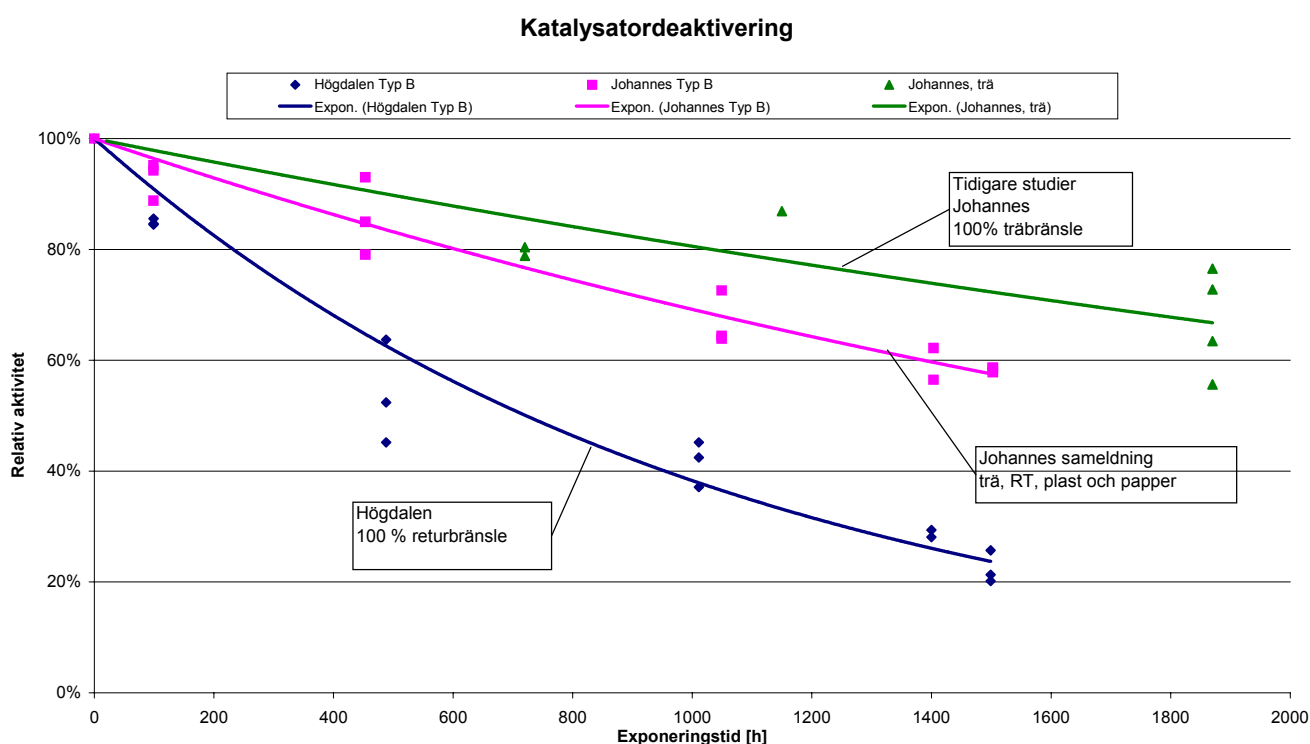
Undersökningen var mer i form av att försöka se om det finns potential att använda MVDA vid liknande studier i framtiden. Antalet variabler och objekt var egentligen för litet för att MVDA skall komma till sin fulla rätt.

## 5 Resultat och diskussion

I kapitlet presenteras resultaten samtidigt som vissa aspekter diskuteras. Sist i kapitlet finns en mer övergripande slutdiskussion om studien, där bland annat felkällor tas upp. Alla provresultat finns i bilagor 4 - 6. Om inget annat anges avses Typ B katalysatorer.

### 5.1 Aktivitetsanalyser

Den relativa aktiviteten redovisas i kapitlet. En översiktlig metodutvärdering med osäkerheter i mätningarna av aktivitetsanalysen finns i bilaga 3. Värt att nämna från utvärderingen är att prov analyserat vid två olika tillfällen skilde sig bara 1,4 % -enheter i medeltal.



Figur 18 Jämförelse mellan deaktivering av katalysator exponerad i Högdalen, och i Johannes vid sameldning samt i Johannes vid ren biobränsleledning.

Deaktiveringen av proverna visade sig gå snabbare vid inblandning av avfall i bränslet. I Figur 18 redovisas den relativa aktiviteten som funktion av exponeringstiden för proverna från Johannes och Högdalen samt, som referens, motsvarande exponering vid biobränsleledning i Johannes. För en ytterligare referens kan nämnas att för koleldade anläggningar brukar den relativa aktiviteten hamna kring 80 % efter 1500h exponering.

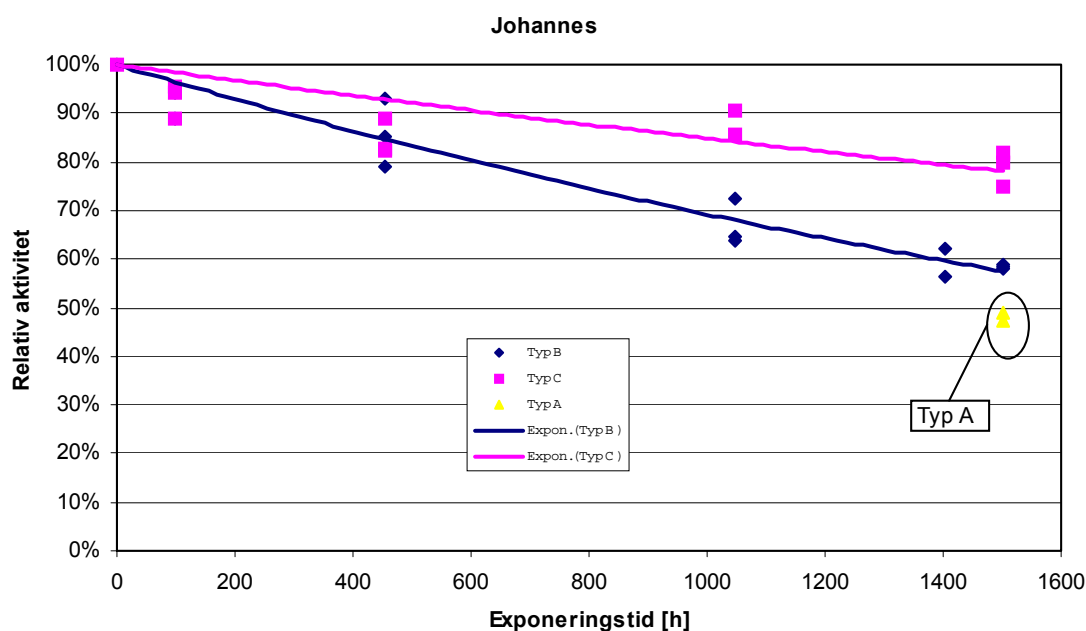
Deaktiveringen skiljer i Johannes beroende på om bara förbränning av biobränsle skett, eller om sameldning med avfall har ägt rum. Deaktiveringshastigheten får betecknas som snabb i Högdalen. Efter runt 9 veckor (1500h) är bara cirka 20 % kvar av den ursprungliga aktiviteten i Högdalen. Dock skulle en fullskalig katalysator inte deaktiveras lika snabbt som i Figur 18 främst eftersom mindre turbulent strömning vid inloppet till den fullskaliga, enligt Andersson et al. (2002). Viktigt att komma ihåg är att 1500h är en förhållandevis kort tid.

Aktiviteterna från Johannes med bara biobränsle har ganska stor spridning, men ett försök till anpassning gjordes ändå. Det viktiga att komma ihåg är att det kan ses att deaktiveringen verkar ha varit något mindre i omfattning än vid sameldning. Det är dock svårt att dra slutsatser hur det ser ut för längre exponeringstider eftersom man inte vet när deaktiveringen börjar plana ut. Eventuellt kan tänkas att på lite längre sikt är skillnaden mellan de båda ännu mindre.

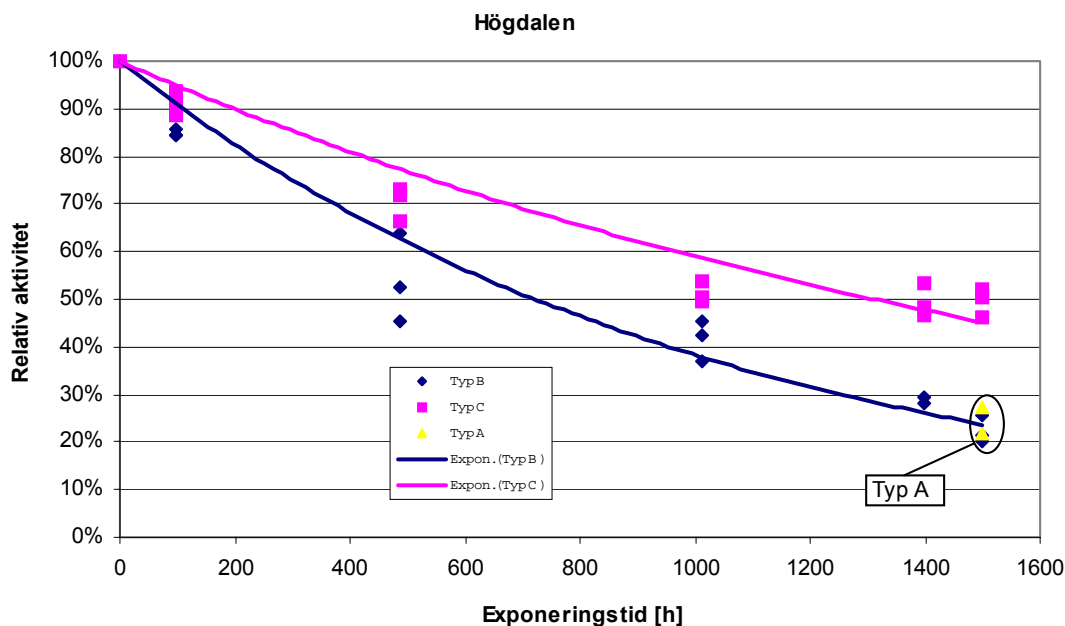
Skillnaden mellan Högdalen och Johannes är betydande. I Högdalen eldas bara avfall. Katalysatorerna verkar dock ta ganska mycket stryk av det. Förutom att bränslet skiljer mellan pannorna är de ganska lika jämfört med exempelvis en rosterpanna. Det verkar inte troligt att skillnaderna i deaktivering skulle bero på skillnaderna mellan själva anläggningarna. Att elda bara avfall (som i Högdalen) och samtidigt ha en god SCR av  $\text{NO}_x$  verkar därför svårt. Blandar man däremot upp avfall med t.ex. träflis deaktiveras katalysatorn långsammare. Möjligtvis kan man tänka sig att elda mindre skadligt bränsle (t.ex. träflis) i början av säsongen för att erhålla en så god  $\text{NO}_x$ -reduktion så länge som möjligt. Mot slutet av driftsäsongen kan billigare bränsle stoppas in. Förfarandet kräver dock en årlig regenerering.

### 5.1.1 Deaktivering av olika katalysator typer

Skillnader i aktivitet för katalysatorer med olika begynnelseaktiviteter undersöktes också, se Figur 19 och Figur 20. Högaktiva Typ C katalysatorer deaktiverades betydligt långsammare. Detta stämmer väl överens med tidigare studier på biobränsleeldning.



Figur 19 Relativa aktiviteter för exponerade prov i Johannes. Olika typer av katalysatorer Typ A, Typ B och Typ C jämförs.



Figur 20 Relativa aktiviteter för exponerade prov i Högdalen. Olika typer av katalysatorer Typ A, Typ B och Typ C jämförs.

För Johannes är Typ C prov som exponerats 500h mer deaktiverade än de som exponerats dubbelt så långt. En del av anledningen kan förklaras av igensatta kanaler i 1000h proverna. Man kan se tendenser till att de katalysatorer som haft igensatta kanaler *deaktiverats mindre*, än prover som inte haft igensatta kanaler. Det verkar rimligt eftersom inga föroreningar kommit dit den tid då kanalen varit igensatt. Aktivitetsanalys sker när ”pluggarna” för kanalerna tagits bort. I en fullskalig katalysator innebär igensättning att prestanda för katalysatorn minskar totalt, eftersom inte hela volymen används. Hela anledningen till spridningen verkar dock inte kunna förklaras enbart av igensättning, eftersom samma tendenser inte verkar gälla för Typ B proverna. Liknande spridning har dock visat sig vanlig i tidigare liknande studier. Man kan bara spekulera i om igensättningen skett strax efter insättningen av provbänken för Typ C proverna och därför gett mer utslag. Viktigt är också att 500h proverna ersattes av 1000h prover i provbänken. De har alltså inte suttit i samtidigt. Enligt driftdata är andelen RT-flis cirka 50 % under de första 500h av exponeringsperioden. Senare varierar den mellan 50 % till ingen inblandning, resten av bränslet är bark och en liten del plast och papper, se avsnitt 2.2. Driftdata skall under senare delen av Värmeforskprojektet (se Förord) studeras noggrannare för att exempelvis kontrollera om det varit några störningar i processen under perioden, eller man exempelvis köpt bränsle från en annan leverantör. Dessa jämförelser ligger dock utanför denna studie.

Genom att jämföra skillnaden i deaktivering mellan den högaktiva Typ C och den något mindre aktiva Typ B kan eventuellt slutsatser dras om deaktiveringsmekanismer. Vid en icke-selektiv förgiftning, alltså där föroreningarna lägger sig jämt över katalysatorn, borde den relativa aktiviteten bli lika för Typ C och Typ B vid samma föroreningsmängd. Om det däremot rör sig om selektiv förgiftning borde Typ C bli mindre deaktiverad, eftersom samma antal aktiva säten förgiftas (vid samma föroreningsmängd) och Typ C har fler aktiva säten. I Figur 19 och Figur 20 kan ses att Typ C är mindre deaktiverad, vilket skulle kunna tyda på att proverna utsatts för ett



selektivt gift. I Tabell 15 finns skillnaden i siffror, för medelvärdet för proverna vid de olika exponeringstiderna.

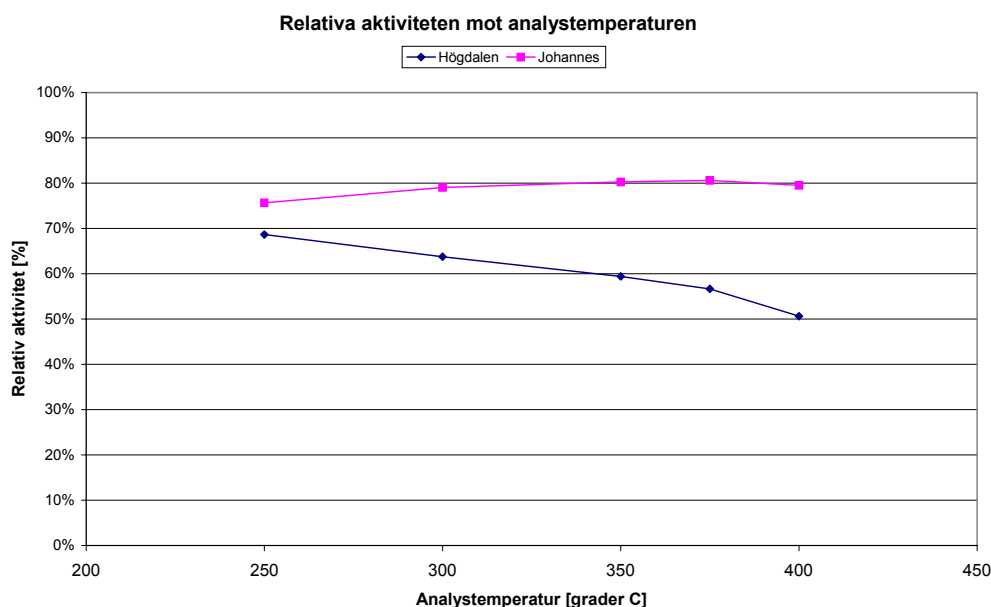
Skillnaderna mellan pannorna är mer svårtolkade. Man kan ju vid första anblicken tycka att, eftersom värdena blir större för Högdalen borde den ha ”förgiftats mer selektivt”. Man skall dock beakta att aktiviteten för ett prov som exponerats 500h i Högdalen har ungefär samma aktivitet som ett som suttit 1500h i Johannes. De är alltså de värdena som bör jämföras och de är ju ganska lika (23 % och 26 %). Alltså verkar de båda förgiftats av ett ”lika selektivt gift”.

Tabell 15 Jämförelse mellan de relativa aktiviteterna för Typ B och Typ C. Hur mycket mindre deaktiverad Typ C är:  $(\text{rel akt för Typ C} - \text{rel akt för Typ B}) / \text{rel akt för Typ C}$ .

	100h	500h	1000h	1400h	1500h
Johannes	0 %	-1 %	22 %	--	26 %
Högdalen	7 %	23 %	19 %	40 %	55 %

### 5.1.2 Temperaturstudier

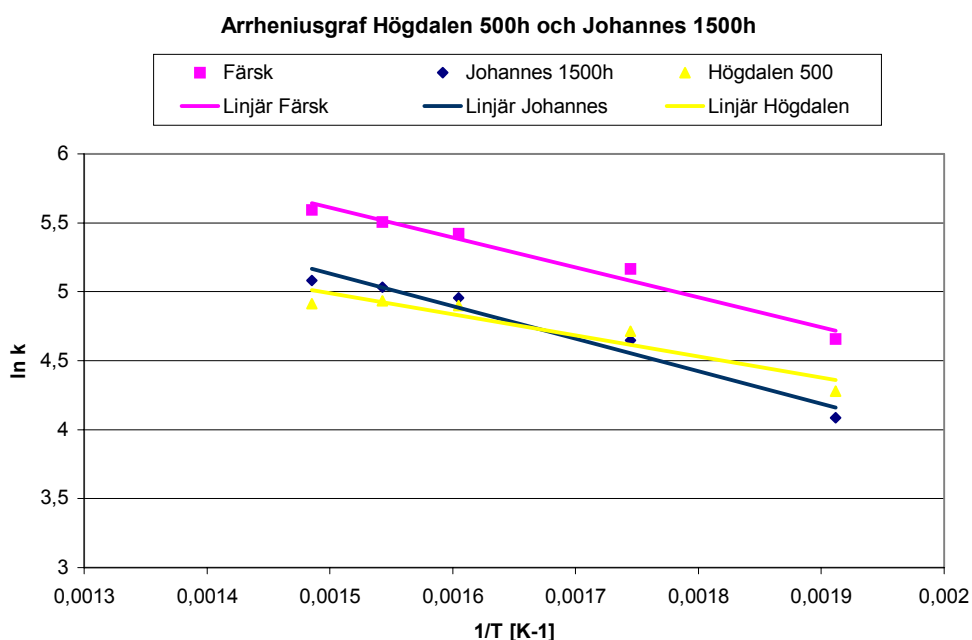
Det kan vara intressant att se hur den relativa aktiviteten varierar med temperaturen. Från Figur 21 syns att den relativa aktiviteten avtar med temperaturen i Högdalen. Den reducerar dock mer NO<sub>x</sub> i absoluta tal vid högre temperaturer (enligt Arrhenius ekvationen), men jämfört med en färsk blir den sämre. Det tyder egentligen bara på att antalet aktiva säten minskat till följd av deaktivering. Eftersom reaktionen går snabbare vid högre temperaturer blir alltså antalet säten den begränsande faktorn. För Johannes syns inte samma minskning vid högre temperaturer, utan den är konstant. Det ser ut som att den ökar, men signifikansen i analysen inte kan se så små ändringar.



Figur 21 Relativa aktiviteten vid olika analysstemperaturer.

Enligt avsnitt 2.7.1 kan en Arrheniusgraf användas för att reda på om aktiveringsenergin ändrats för en reaktion. Om kurvan lutar brantare än ett färskt prov betyder det att aktiveringsenergin stigit som i sin tur tyder på att katalysatorn är förgiftad och inte porblockerad. Vid en porblockering påverkas inte de aktiva sätena, utan reaktanterna hindras från att komma dit, därför ändras inte aktiveringsenergin. Även ett antal lika

deaktiverade prov kan användas. I Arrheniusgrafen, Figur 22, syns inga ändringar till en brantare kurvor. Däremot lutar kurvan för Högdalen (som är mest deaktiverat av de i figuren) mindre brant, vilket dock ej kan förklaras.



Figur 22 Arrheniusgraf för ett färskt och ett deaktiverat prov från varje panna. Prover anses ungefär lika deaktiverade vid analys vid 300°C. Ett som exponerats 500h i Högdalen och ett 1500h i Johannes.

Enligt erfarna kemister bland annat Khodayari (2004, pers. kom.) och Wik (2004 pers.kom.) kan det dock vara svårt att få ekvationen att fungera praktiskt. Khodayari hade gjort liknande försök, vilka ibland lyckades men ibland inte. I temperaturstudien utförd här tyder resultaten på att mekanismen för deaktivering skulle vara porblockering.

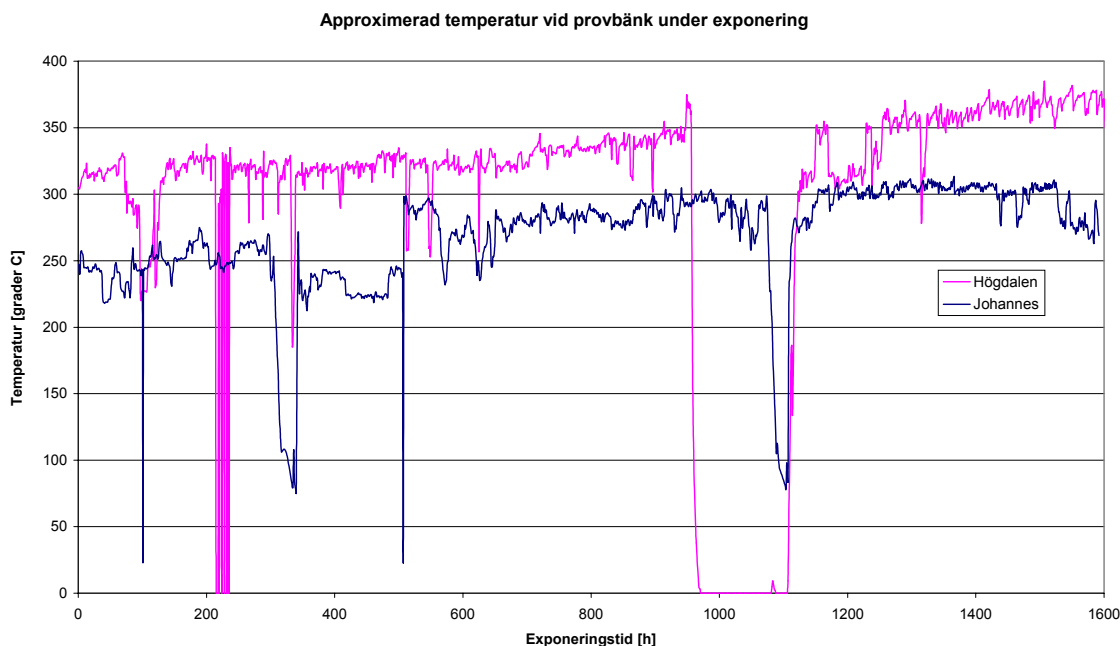
## 5.2 Erosion och Sintring

För Johannes visade resultat från erosionstudier på Typ B prover att längden minskar med 5-10 mm vid exponering i 1000h. För de prover som exponerats i cirka 3000h (cirka 18 veckor) tidigare år, med biobrännleledning i Johannes, uppvisas en ännu tydligare minskning cirka 20 mm. Håll dock i minnet att dessa siffror inte helt säkert säger någonting om en fullskalig katalysator. De är med för att försöka ge läsaren en uppfattning om hur mycket det kan röra sig om.

För proverna som exponerats i Högdalen indikerade medelvärdet för varje exponeringstid att erosionen varit negativ. Alltså att katalysatorn hade ökat i massa, därmed också ökat i beräknad längd, vilket är föga troligt då sådana mängder föroreningar inte hittats på proverna. Med blotta ögat ser katalysatorerna inte ut att ha eroderats särskilt mycket. Försiktigt skulle man kanske kunna påstå att med den här undersökningen kan man inte se att erosionen skulle vara betydande under en tidsperiod av 1500h (9 veckor) i Högdalen. Däremot har troligen inte massan för proverna ökat utan det kommer istället från att ursprungsmassan var större (den mäts inte för varje prov se avsnitt 4.3.2). Rimligtvis borde proverna se likadana ut från början för Johannes som för Högdalen. Det verkar osannolikt att minskningen skulle kunna förklaras av

olika utgångsmassa. Då skulle *alla* proven som sattes in i Johannes vara mindre än provena som sattes in i Högdalen.

Vad som egentligen kan sägas är att *erosion av katalysatorn verkar vara ett större problem i Johannes än i Högdalen*. Erosionen verkar ha ett starkt samband med texturen på flygaskan, eftersom de båda pannorna har ungefär samma rökgashasighet, men inte samma erosion.

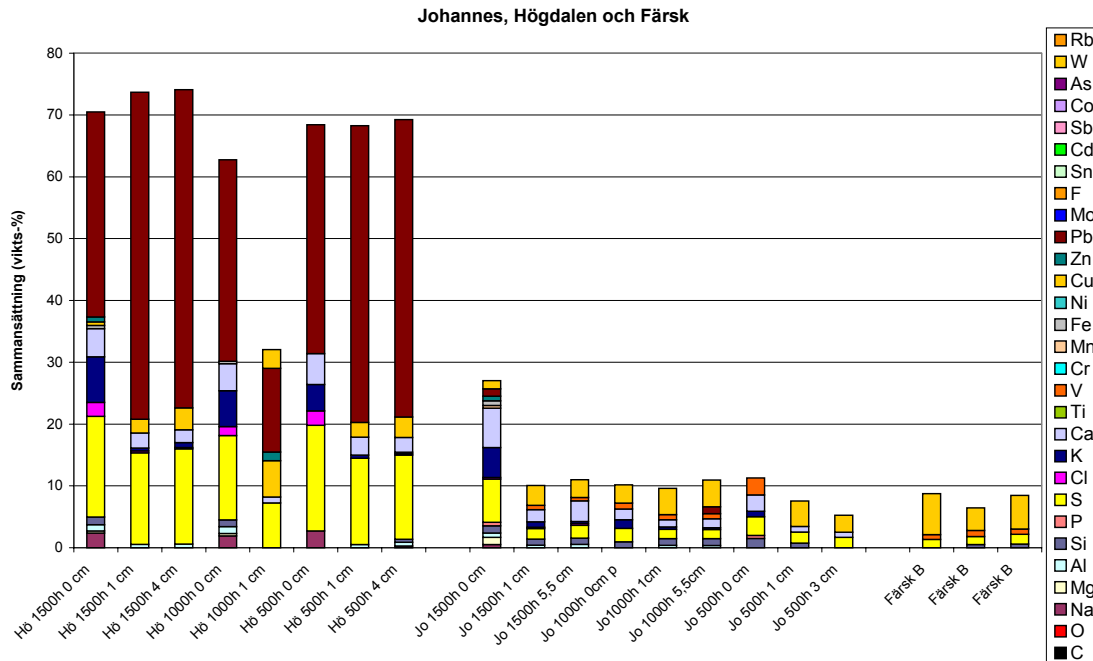


Figur 23 Approximerad temperatur vid provbänken under exponeringen. Uppskattning gjord med termoelement före och efter i flödesriktningen samt en mätning direkt vid provbänken. Perioder när pannan varit ur drift är kompenserat med längre tid totalt för provbänken i pannan.

Figur 23 visar approximerade temperaturer vid provbänken under exponering. Den har aldrig överstigit 400°C i någon av anläggningarna. I Johannes ligger den högsta uppskattade temperaturen där katalysatorproverna suttit på: **314°C**. I Högdalen ligger den högsta uppskattade temperaturen där katalysatorproverna suttit på: **385°C**. Enligt Kling (2004, pers. kom.) kan man även med blotta ögat se en sintring, om man vet vad man skall titta efter. Dels med stöd av temperaturerna ovan och dels med stöd av att visuellt inspektera proverna *kan antas att ingen sintring av proverna skett*, se även BET-analys.

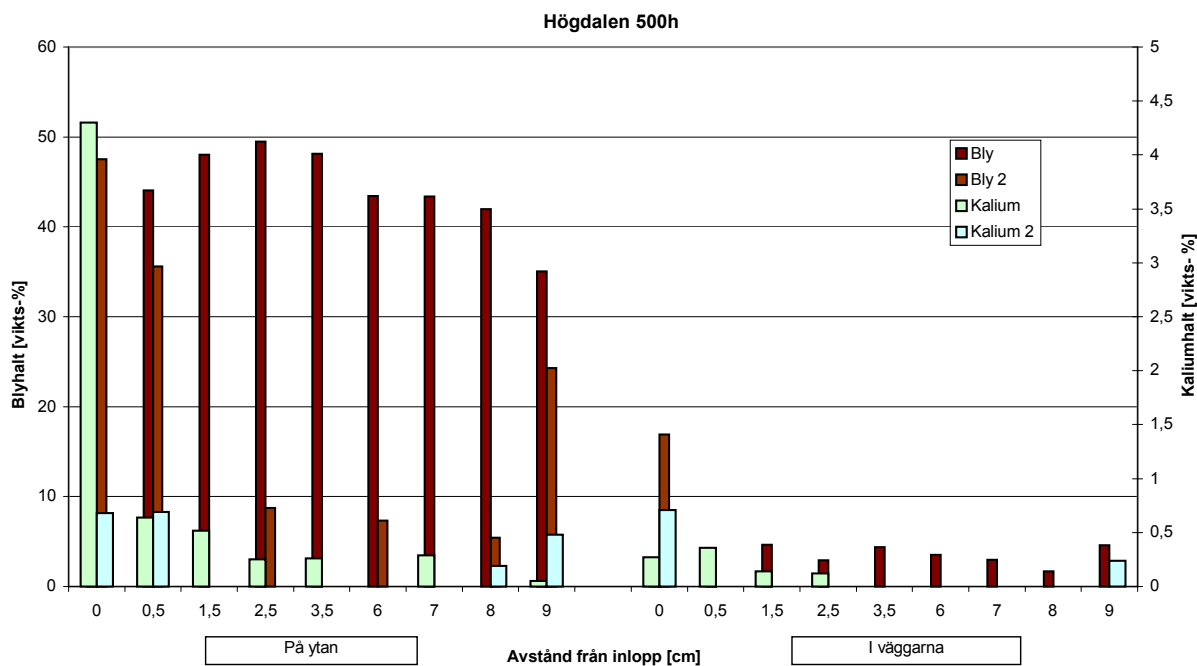
### 5.3 SEM/EDS-analys

Från SEM/EDS-analyserna ses att Högdalen har klart mer vikts- % föroreningar än Johannes. En kort jämförelse av resultat finns i Figur 24. De andelar som inte finns redovisade består främst av syre och titan. I Högdalen dominerar bly och svavel. Bly blir väldigt dominant i vikts- %, men inte lika dominant om man studerar atomprocent. För de färskta proverna får wolfram en framträdande roll, det är dock en beståndsdel i katalysatorn. De färskta är har alltså inte mer föroreningar än Johannesproverna.



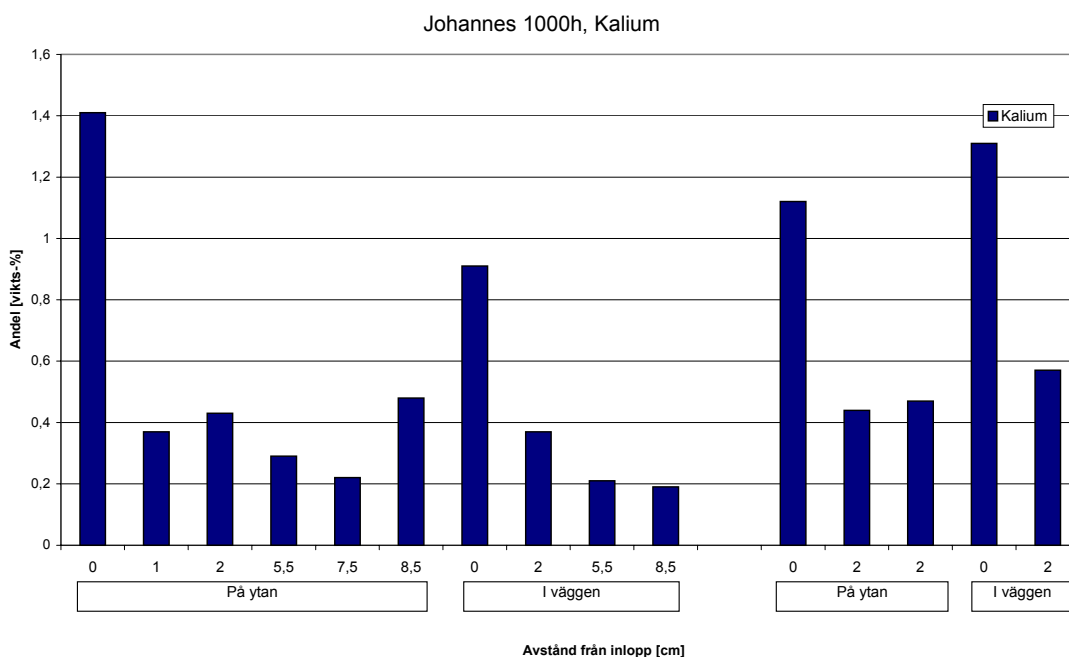
*Figur 24 Jämförelse av ämnen på prover. Hö= Högdalen, Jo= Johannes. Avståndet är räknat från inloppet på katalysatorn, ungefär samma positioner på proven representeras. Syre och titan har inte tagits med.*

I Figur 25 redovisas bly- och kaliumhalten i ett prov som exponerats 500h i Högdalen. Provet delades i två halvor och halterna i de båda halvorna jämfördes med varandra. För den ena halvan ändrades inte blyhalten speciellt längs katalysatorn. För den andra halvan var den inte lika stabil. Det ger en uppfattning om representativiteten. För kalium har inloppet en högre koncentration för att sedan sjunka. Det syns tydligast på den högra halvan i figuren. Studier på andra katalysatorer visar på att halten bly inte ändras lika mycket som kalium längs flödesriktningen på katalysatorn. Blyhalterna är väsentligt mindre i väggarna än på ytorna. För kalium är skillnaden mellan vägg och yta inte alls så stor. En liten skillnad finns, eftersom exponeringen för rökgaserna inte är lika stor i väggarna. Dessa resultat är bland annat intressanta vid bedömning hur en fullskalig katalysator påverkas.



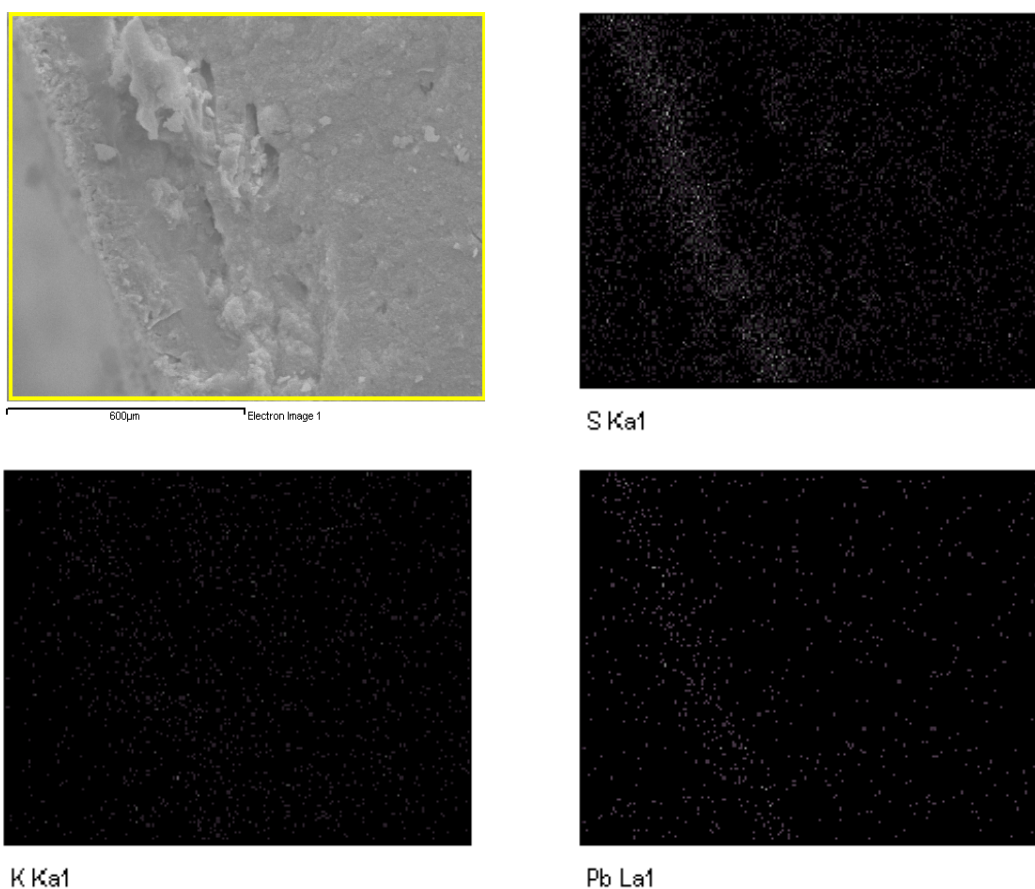
Figur 25 Spridningen av bly och kalium i Högdalen. Provet delades i två halvor och analys utfördes vid ungefär samma avstånd från inloppet, idealt skall halterna vara lika i båda halvorna (2: an anger den andra halvan). Analyser har skett både på ytan och i väggarna.

Kaliumkoncentrationen för prover från Johannes (Figur 26) är avsevärt högre precis vid inloppet på katalysatorn. Det gäller både på ytorna och i väggarna. Det verkar heller inte vara någon större skillnad överlag på kaliumkoncentrationen på ytorna eller i väggarna. Till höger redovisas ett annat prov med lika lång exponeringstid.

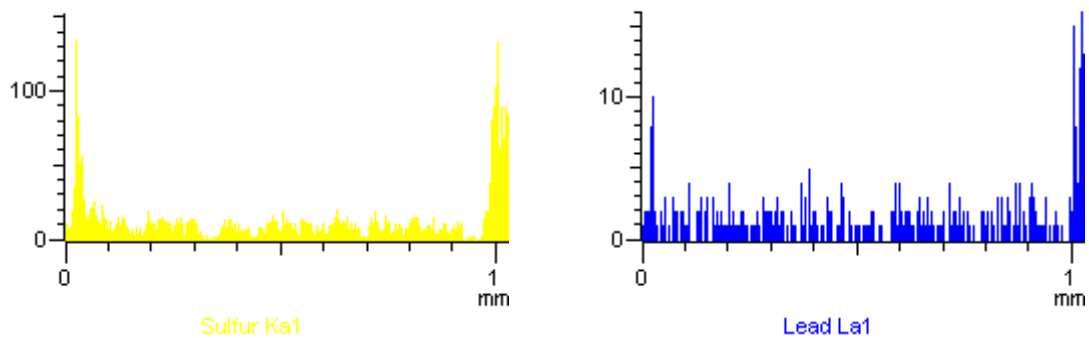
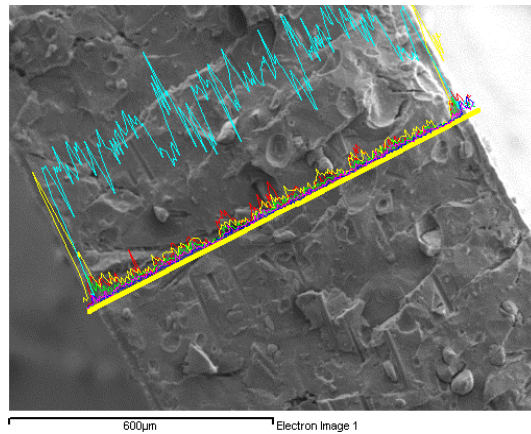


Figur 26 Kaliumkoncentrationens variation från utlopp till inlopp och mellan yta och vägg. Till höger ett prov med samma exponeringstid, för att studera representativiteten.

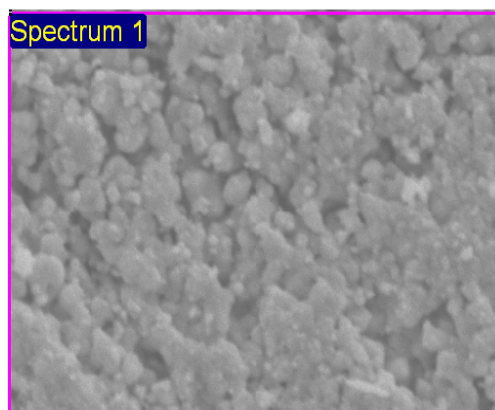
Vissa prover belades med guld för att få bättre upplösning. Inga skillnader i sammansättning på grund av guldbeläggningen kunde märkas, vilket är positivt. Förstoringen kunde då ökas för mikroskopanalyserna, men inget av intresse kunde hittas med bättre förstoring. Utan guld var 100 gångers förstoring maximal med bra upplösning och med guld kom man till 3500 gånger, se Figur 29. Att se ytfördelningen verkade svårt. I Figur 27 kan exempel ses, men det är svårt att avgöra om det är en topografisk effekt som syns. Området är ett inlopp på ett prov exponerat 1500h i Högdalen. Även linescan verkade svår då den också tenderade till att bara ge en topografisk bild, Figur 28 dock ett undantag. Försök med att jämna till väggarna med en skalpell resulterade inte i några förbättringar.



*Figur 27 Inlopp på ett prov som exponerats 1500h i Högdalen. Över tv är SEM-bilden, de andra tre är s.k. mappingbilder över samma område, för respektive ämne som är angivet. De vita prickarna anger förekomst av ämnet*



Figur 28 Exempel på en linescan från en vägg i 100x förstoring. Väggen är delad och studeras i genomskärning. Överst en SEM-bild, nedre bilderna återger några resultat från EDS-analysen. Kan ses att koncentrationen Pb och S ökade längst ut, alltså det mesta verkar stanna på ytan. För bly är dock signifikansnivån låg, y-axeln ett mått på hur stark signalen är och den bör vara starkare för att kunna säga någonting med säkerhet.



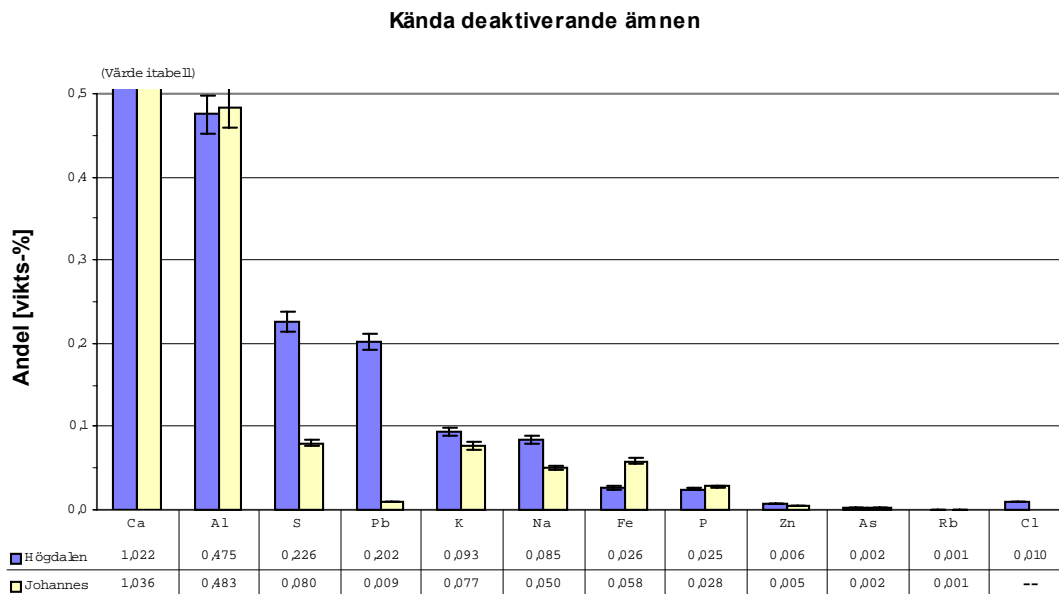
Figur 29 En katalysatoryta i 3500 gångers förstoring. Bredden på bilden är ungefär 30 µm. Börjar se antydning till porer.

## 5.4 Våtkemiska analyser

### 5.4.1 Totalanalys

Ett prov från varje panna som exponerats 500h valdes ut för totalanalys av ämnen. Relativa aktiviteter för provet från Johannes var 85 % och från Högdalen 52 %. Resultat från koncentrationer av ämnen på katalysatorn, som tidigare studier visat vara

intressanta för deaktivering (se avsnitt 3), kan ses i Figur 30. Alla resultat från analysen finns presenterade i bilaga 5.



Figur 30 Koncentrationer av de kända deaktiverande ämnen som tas upp i litteraturstudien, avsnitt 3. Osäkerhet på 5 % är markerad. Alla resultat finns i bilaga 5. Cl under detektionsgränsen i Högdalen, i Johannes ingen analys gjord.

Osäkerheterna för analyserna ligger troligen under 5 %. Det fanns bara osäkerheter givna för analys av askor och där ligger osäkerheterna under 5 %, samma osäkerheter antas gälla här.

Ca: (till utökade studier)

Halterna kalcium är väldigt lika för de båda proverna. Det i kombination med SEM-analyser som visar att kalcium finns som fibrer i väggarna, tyder på att det mesta kalciumet finns som byggstenar i katalysatorn. Analys på ett färskt prov har inte gjorts. Kalciuminnehållet har dock analyserats i den utökade våtkemiska studien, se avsnitt 5.4.2.

Al och Fe:

Koncentrationen aluminium och järn som finns i båda katalysatorerna visar enligt Tabell 7 troligen inte på någon betydande orsak till deaktivering.

S: (till utökade studier)

Svavelhalten är mer än dubbelt så hög i Högdalen jämfört med Johannes. Detta speglar väl rökgassammansättningen i de två pannorna, där Högdalen eldar ett mer högsvavligt bränsle. Svavel har troligen ingen deaktiverande verkan utan snarare en positiv verkan för aktiviteten, enligt litteraturstudie och temperaturapproximation. Ämnet studeras vidare i avsnitt 5.4.2.

Pb: (till utökade studier)

Blyhalten är mycket högre i Högdalen än i Johannes. Ämnet verkar intressant och skall studeras vidare i avsnitt 5.4.2 för prover med längre exponeringstid. Dock verkar inte



halterna för proverna ovan ge någon stor minskning i prestanda enligt tidigare studier, se Figur 11 och avsnitt 3.1.3.

#### K och Na: (till utökade studier)

Verkar ge en del deaktivering (20-50 % deaktivering enligt Figur 9). Ämnena är intressanta att studera vidare för prover med längre exponeringstid. Kaliumhalterna var relativt lika mellan pannorna, men det fanns mer natrium på provet från Högdalen.

#### P:

Fosforhalterna på proverna var låga i båda anläggningarna. Jämfört med kalium och natrium verkar fosfor vara en mindre betydande orsak till deaktivering enligt Figur 15. Det i kombination med att koncentrationen var mindre än hälften av kalium- och natriumhalten, bidrar till att ämnet troligen inte är intressant för deaktiveringen i denna studie.

#### Zn: (till utökade studier)

Zinkhalten för de båda proverna var låga och ger troligen ingen betydande deaktivering. Under tiden för exponeringen hade sandbädden i Johannes sintrat, troligen på grund av zink. Vidare studier av zinkhalt på katalysatorer med längre exponeringstid verkade därför intressant.

#### As, Rb, Cl:

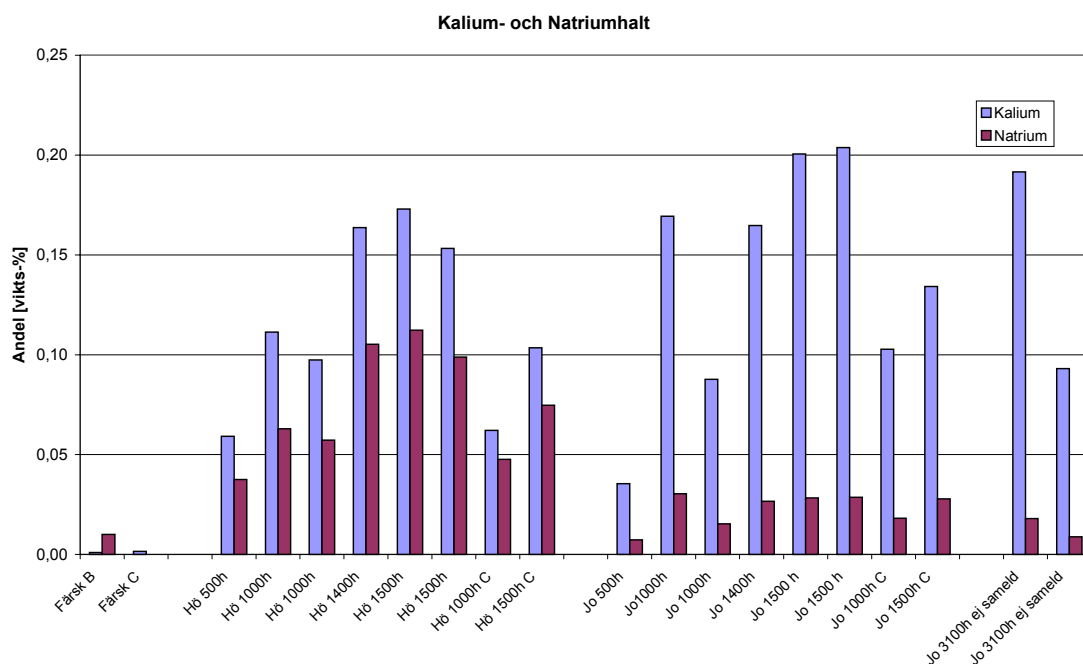
Halterna av dessa ämnen var mycket låga. Vad gäller arsenik och rubidium visades i Figur 15 att deaktiveringen av dessa var väldigt stor. De halterna som de verkar finnas på katalysatorer exponerade i de båda pannorna har dock troligen försumbar betydelse. Klorhalten visade sig i Högdalen ligga under detektionsgränsen på 0,01 vikts- %, för Johannes utfördes ingen analys.

Magnesiumhalten var under detektionsgränsen 0,012 vikts- % och studeras inte vidare.

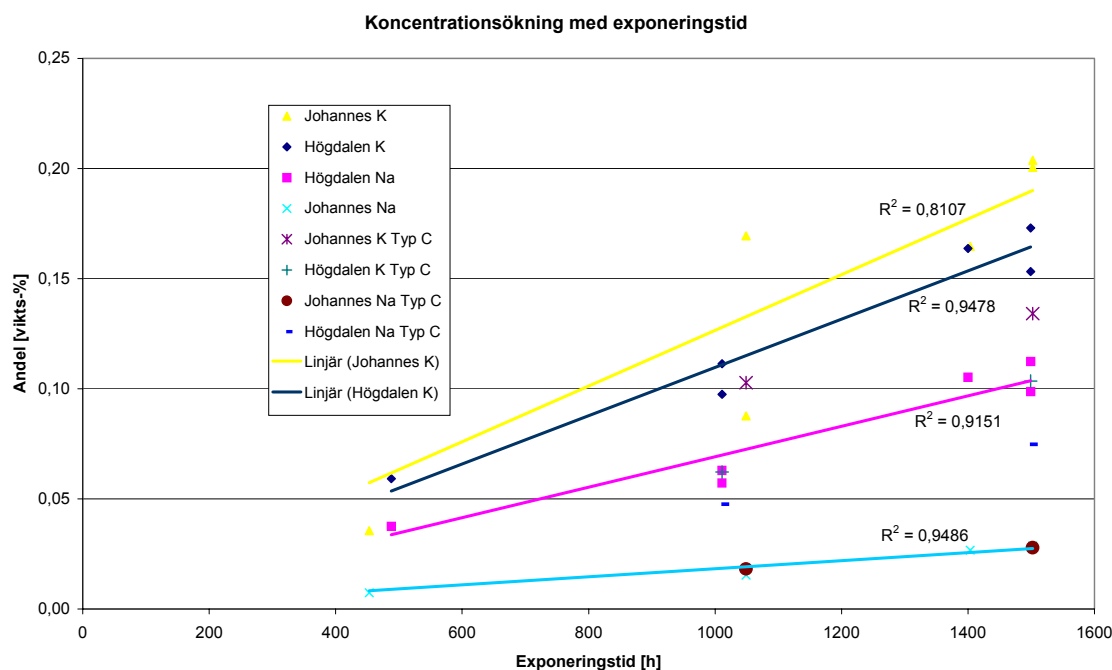
Något värt att anmärka på resten av resultaten från totalanalysen är att bariumkoncentrationerna visade sig vara väldigt höga och ungefär samma för både Johannes och Högdalen (2,6 vikts- %). Troligen finns barium med som en byggsten i katalysatorn, eftersom koncentrationerna visade sig vara så lika. Tokarz et al. (1991) visade även i sin studie att en bariumhalt på 3 vikts- % inte medför någon deaktivering.

#### **5.4.2 Utökad våtkemisk analys av K, Na, Ca, Cl, S, Pb och Zn**

Från den utökade våtkemiska analysen ses att kaliumhalterna i Johannes ökar med exponeringstiden och är generellt högre än Högdalens, se Figur 31. I Johannes verkar inte natriumhalterna ändras nämnvärt i tiden. För Högdalen kan ses att både kalium- och natriumhalterna ökar med exponeringstiden. Ett 1000h prov i Johannes verkar dock ha högre kaliumhalt än de andra. Det ter sig konstigt eftersom aktiviteten för båda proven exponerade i 1000h i Johannes är lika. Om man tittar på halterna för proven exponerade längre tid i samma panna verkar 1000h provet med högre kaliumhalt vara orimlig. En enkel linjäranpassning gjordes, se Figur 32. Den tyder på att halterna ökar linjärt på katalysatorerna. Däremot har kaliumhalten ett exponentiellt förhållande till den relativa aktiviteten se Figur 9. Därför blir deaktiveringen på grund av kalium exponentiell.



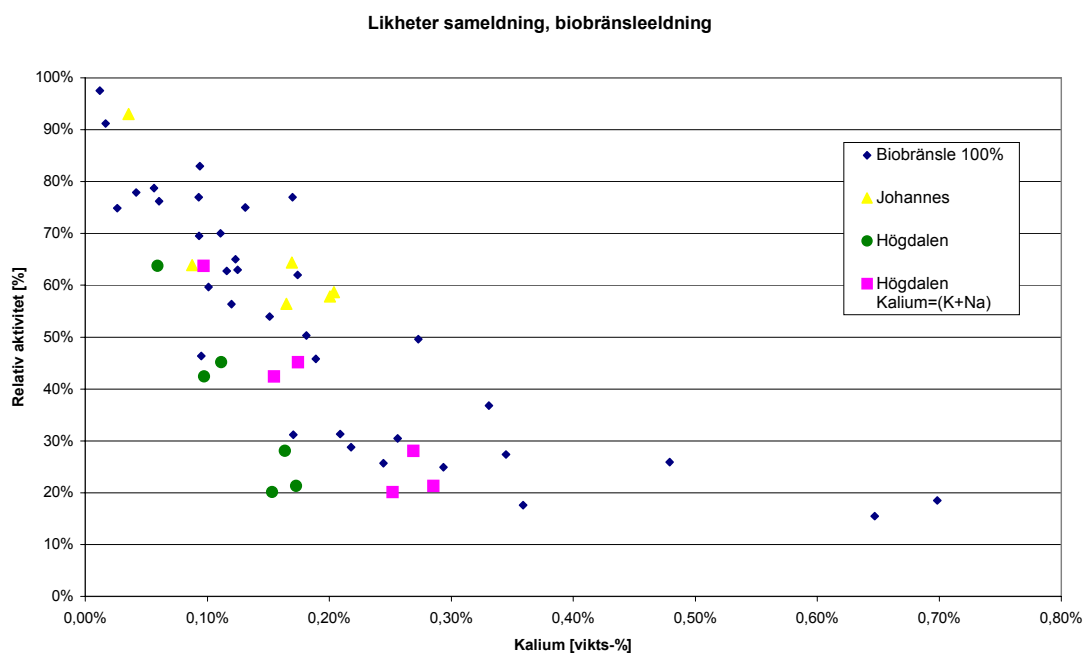
Figur 31 Kalium- och natriumhalter från provuppställningen i Tabell 12. Färska prov längst till vänster, sedan Högdalen, Johannes sameldning, längst till höger Johannes biobränsleledning. Osäkerheten för resultaten uppskattas till cirka 1 %.



Figur 32 Korrelationer mellan exponeringstid samt kalium- och natriumkoncentrationer.

Intressant är att Typ C katalysatorerna är mindre kontaminerade av kalium än Typ B. Detta gäller samtliga prover både i Johannes och i Högdalen. Vidare undersökningar behövs för att verifiera resultatet, eftersom provantalet är relativt litet, men det tyder på god potential för högaktiva katalysatorer. Man hade väntat sig att koncentrationerna skulle vara lika för samma exponeringstid som Typ B. Eftersom Typ C har mer vanadin

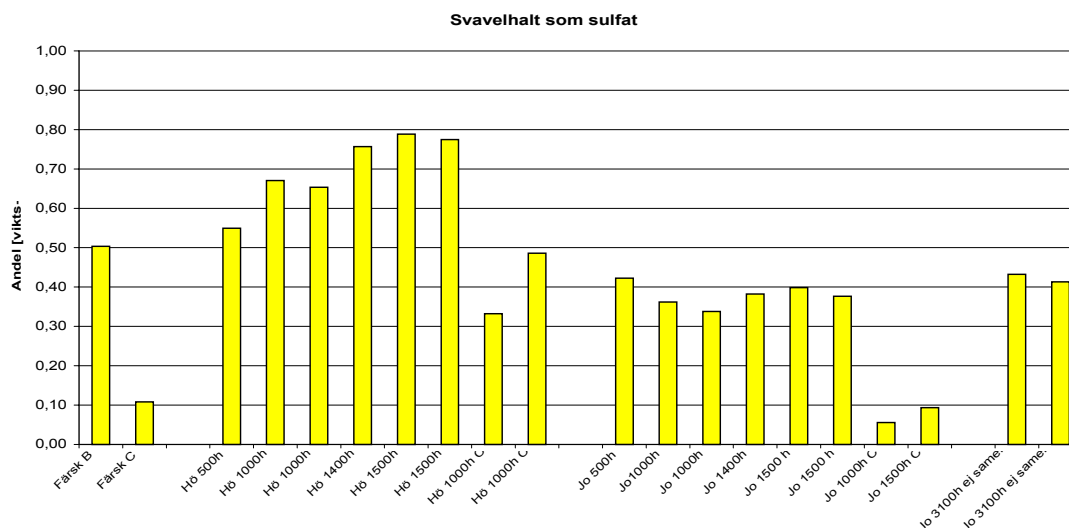
skulle effekten av samma koncentration bli mindre och aktiviteten därmed högre. Aktiviteten är högre för Typ C, men det verkar vara en kombination av högre begynnelseaktivitet och lägre halt föroreningar.



Figur 33 Uppmått relativ aktivitet och kaliumhalter från denna studie, plottat tillsammans med tidigare studier på biobränsleledade anläggningar, från Figur 9. För Högdalen gjordes även ett försök med att lägga ihop natriumhalterna med kaliumhalterna.

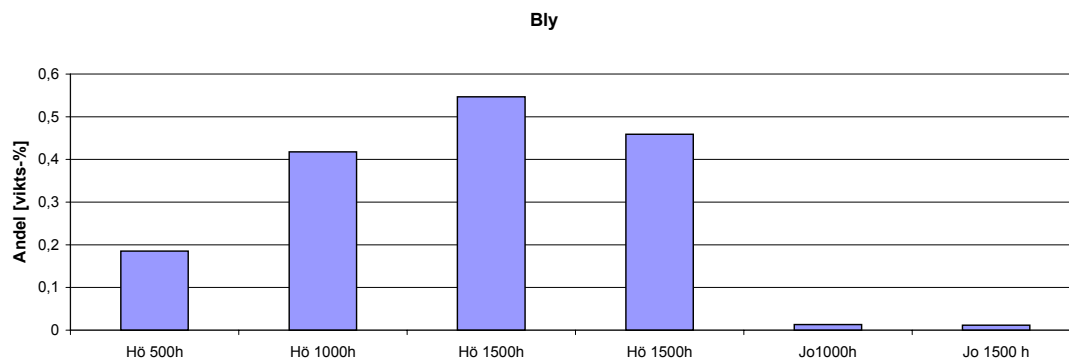
För Johannes visar Figur 33 att förhållandet mellan kaliumhalterna och den relativa aktiviteten liknar det för biobränsle.

Högdalen har högre halter natrium än Johannes. I litteraturstudien nämndes att det var det svårare att hitta deaktiveringsförsök gjorda på natrium. Enligt Khodayari (2004, pers kom.) verkar troligen natrium på ungefär samma sätt som kalium. Ett försök gjordes därför i Figur 33 att även lägga ihop natrium- och kaliumhalterna. Det visar på en bättre korrelation mellan gifterna och den relativa aktiviteten, än om bara hänsyn tas till kalium som också finns i figuren. Proverna från Högdalen verkar ändå ligga lite lågt i figuren. Det tyder på att något mer deaktiverar katalysatorerna.



Figur 34 Svavelhalter från provuppställningen i Tabell 12. Färska prov längst till vänster, sedan Högdalen, Johannes sameldning längst till höger Johannes biobrännleeldning. Observera att: med svavelhalter menas svavel som sulfat och skalan är annorlunda än figurer ovan och under. Osäkerheten för resultaten uppskattas till cirka 1 %.

För svavel är koncentrationerna högre för Högdalenproverna än för Johannesproverna, se Figur 34. De verkar öka med ökad exponeringstid i Högdalen, medan de håller sig mer konstanta i Johannes. Bränslet i Högdalen innehåller sannolikt mer svavel än i Johannes, fler kommentarer om svavel finns på nästa sida.



Figur 35 Blyhalter från de analyser som utfördes i den utökade våtkemiska studien. Hö = Högdalen, Jo = Johannes. Osäkerheten för resultaten uppskattas till cirka 5 %.

Figur 35 visar att i Johannes är blyhalterna försumbart låga i deaktiveringsammanhang enligt Tabell 5 och Figur 11 i avsnitt 3. För Högdalen är blyhalterna cirka 2 gånger högre än kaliumhalterna, en tydlig ackumulering med tiden syns.

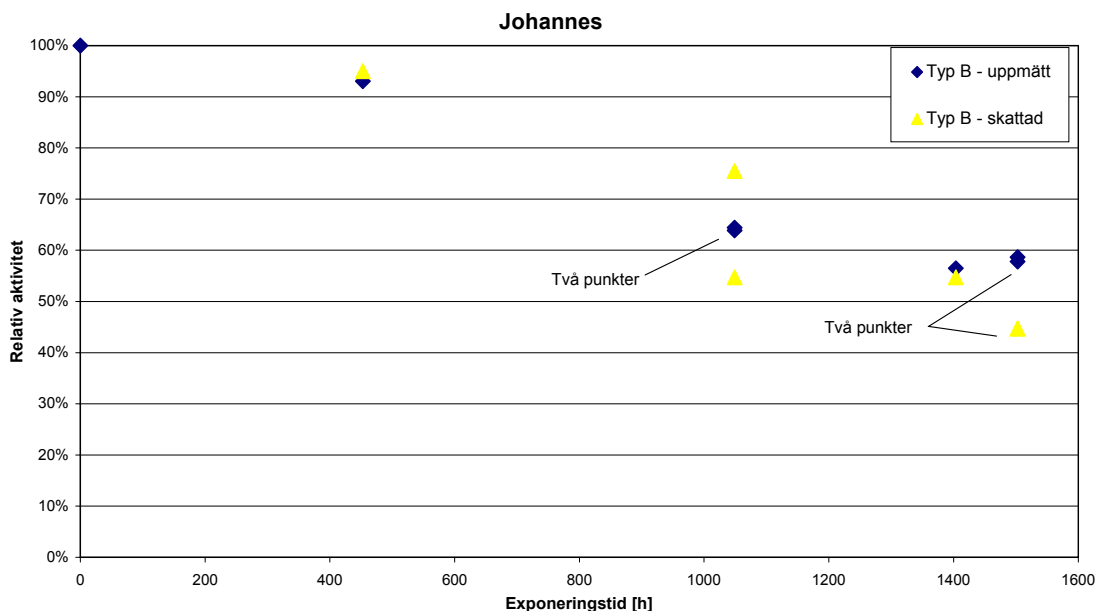
I bilaga 6 kan ses att kalciumhalterna minskar med exponeringstiden och är alltid minst dubbelt så stor i den färska. Det tyder på att kalcium inte skall ses som ett gift här utan att det kalcium som visar sig i analysen troligen kommer från själva katalysatorn. För bly kommer det mesta ut i syralakningen och nästan inget i vattenlakningen. Exempel på troliga blyföreningar är (enligt Tabell 13 i avsnitt 4.5.2): Pb, PbO, PbSO<sub>4</sub> eller PbS. För zink är förhållandet det omvända enligt bilaga 6. Det mesta kommer ut redan i lakning med vatten. Det finns ganska många exempel på möjliga föreningar i Tabell 13,

men eftersom det även finns mycket svavel på proverna ligger ZnSO<sub>4</sub> nära till hands. Kloridhalterna visade sig vara låga och därför rör det sig troligen inte om klorider. Det är dock svårt att dra några egentliga slutsatser om i vilken form eller föreningar som ämnena förekommer enbart från dessa resultat.

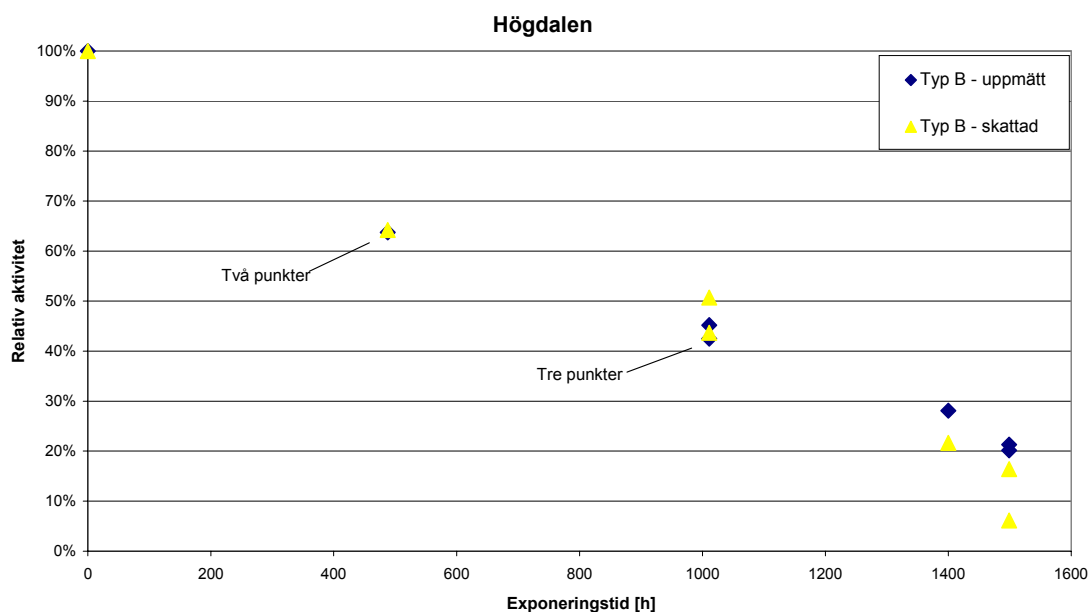
Ett försök gjordes att uppskatta de relativa aktiviteterna utifrån halter från de våtkemiska undersökningarna, för Typ B katalysatorer. Halterna stoppades in i Figur 9 (kaliumhalt som funktion av relativ aktivitet vid biobränsleeldning, Andersson et al. 2001) och en förstorad bild av Figur 11 (Blydopade och natriumdopade provers aktivitet som funktion av föroreningshalt Khodayari 2001). Deaktiveringen lästes sedan av i Figur 11 och Figur 9. En uppskattad relativ aktivitet som bygger på tidigare studier av deaktivering på grund av förgiftning erhöles då, se Figur 36, Figur 37 och Tabell 16. Ett exempel på exponentiell regression från Figur 9 ger ekvationen  $y = e^{-(339,06*x)}$  som underlättar vid utläsning av deaktivering. Intressant är alltså skillnader mellan de beräknade och de uppskattade i varje tidpunkt.

I Figur 36 kan ses att genom att bara ta hänsyn till kaliumhalterna, kan den relativa aktiviteten uppskattas ganska bra utifrån tidigare samband mellan kaliumhalt och relativ aktivitet. För Högdalen i Figur 37 krävdes att hänsyn togs till både kalium-, natrium- och blyhalten. I Figur 37 kan ses att katalysatorerna för Högdalen ligger lite lågt. Det skulle kunna tyda på att svavelhalten har en positiv inverkan på aktiviteten.

Resultaten tyder på att Typ B katalysatorer i Johannes framförallt förgiftas av *kalium* och Typ B katalysatorer i Högdalen förgiftas av *kalium, natrium och bly*.



Figur 36 Jämförelse mellan uppmätta och beräknade relativa aktiviteter för samma prov. De beräknade aktiviteterna har erhållits från våtkemiska kaliumhalter som stoppats in i Figur 9. Felmarginalerna uppskattas till runt  $\pm 10\%$  -enheter i beräknad relativ aktivitet. Första raden i Tabell 12 underlättar förståelsen för hur många punkter vid varje tid.



Figur 37 Jämförelse mellan uppmätta och beräknade relativa aktiviteter för samma prov. De beräknade aktiviteterna har erhållits från våtkemiska kalium-, natrium- och blyhalter som stoppats in i Figur 9 och Figur 11. Felmarginalerna uppskattas till runt  $\pm 10\%$  -enheter i beräknad relativ aktivitet. Första raden Tabell 12 underlättar förståelsen för hur många punkter vid varje tid.

Tabell 16 Hur mycket av den beräknade aktiviteten som beror på kalium, natrium respektive bly. Värdena ligger till grund för Figur 36 och Figur 37.

	Deaktivering på grund av: [%]			Relativ aktivitet	
	K	Na	Pb	Skattad	Uppmätt
Högdalen 500h	20	12	4	<b>64</b>	<b>64</b>
Högdalen 1000h	30	19	7	<b>44</b>	<b>45</b>
Högdalen 1000h	30	19	--	<b>51</b>	<b>45</b>
Högdalen 1400h	45	33	--	<b>22</b>	<b>28</b>
Högdalen 1500h	50	33	11	<b>6</b>	<b>21</b>
Högdalen 1500h	45	32	7	<b>16</b>	<b>20</b>
Johannes 500h	5			<b>95</b>	<b>93</b>
Johannes 1000h	45			<b>55</b>	<b>64</b>
Johannes 1000h	25			<b>75</b>	<b>64</b>
Johannes 1400h	45			<b>55</b>	<b>56</b>
Johannes 1500h	55			<b>45</b>	<b>58</b>
Johannes 1500h	55			<b>45</b>	<b>59</b>

Som kommentar kan nämnas att vid en blyhalt högre än cirka 0,5 vikts- % börjar kurvan i Figur 11 luta brantare och därför skulle deaktiveringen på grund av bly öka ganska snabbt vid något högre blyhalt. Följaktligen skulle då eventuellt aktiviteten vid en något längre exponeringstid minska förhållandevis mycket på grund av bly.

## 5.5 BET-analyser

En stor ytarea (små porer) är bra för en katalysator, eftersom de aktiva sätena sitter på ytan. Skillnaden i BET-analyserna mellan de deaktiverade proverna och det färska är små, se Tabell 17. I ytarea skiljer sig de deaktiverade proven från det färska med i

medeltal cirka 6 % för Johannes, 9 % för ena och 11 % för andra änden från samma katalysator från Högdalen. Man skall dock beakta att dubbelproven (markerade 1 och 2), som är två delar från samma katalysatorprov skiljer i medel 3 % och som mest 5 %, när de idealt skulle vara helt lika. Skillnader mindre än cirka 3-5 % i ytarea kan alltså inte ses. För porvolymen både för mikroporerna och för porer med diameter 17- 3000 Å ses inga signifikanta skillnader mellan det färska och det deaktiverade. Medeldiametern för porerna tenderar att öka lite för de deaktiverade proverna. Det indikerar en porfyllning, ändringarna är dock så små att de inte kan betecknas som signifikanta. Högdalen har en något mindre ytarea än Johannes och är dessutom inte lika deaktiverad. Det indikerar att Högdalen eventuellt skulle kunna vara lite förgiftad av ett icke-selektivt gift, alltså ett som blockerar porerna, eftersom det vid samma deaktivering (som Johannes) sannolikt skulle ha ännu mindre yta.

Skillnaderna överlag mellan alla proverna betecknas som relativt små. Det tyder på att det främst handlar om *selektiv förgiftning* och *inte porblockering*.

Tabell 17 Utdrag av resultat från BET-analysen. Relativ aktivitet angiven i %. (1) och (2) anger två slumpvis valda bitar från samma katalysatorprov.

	Färsk 100 %	Johannes 79 %	Högdalen 85 % ena änden	Högdalen 85 % andra änden
BET-ytarea [m <sup>2</sup> /g]	66,784	63,2345 (1) 62,1094 (2)	62,335 (1) 59,3721 (2)	60,3938 (1) 58,3566 (2)
Porvolym BJH (diameter 17 – 3000 Å) [cm <sup>3</sup> /g]	0,245943	0,250643	0,200648	0,244146
Mikroporvolym (diameter <17 Å) [cm <sup>3</sup> /g]	0,001603	0,002382	0,002326	0,001821
Medeldiameter på porer under adsorptionsfasen i mätningen, BET [Å]	128,0552	137,873	130,1979	139,2048

## 5.6 Diffundering av ämnen från flygaskan

Vad som kan sägas utifrån resultaten är att flygaskan från Högdalen inte verkar ha någon direkt påverkan på aktiviteten. Flygaskan från Johannes kan eventuellt vara av ”giftigare karaktär” för katalysatorn än Högdalens, med stöd av resultat från första 100h och 500h provet, se Tabell 18. Något som kunde ha förbättrat säkerheten i resultaten var att aktiviteten för alla prov skulle ha mätts innan exponeringen, istället för att anta att de har samma aktivitet som ett färskt. När det rör sig om så här få prover skulle det vara värt den extra insatsen.

Tabell 18 Jämförelse mellan prover exponerade för enbart flygaska, respektive exponerade i en panna. Vid två olika tillfällen mättes Johannes 100h prov.

	<b>Medelvärde av tillgängliga prover.</b>	
	Exponerad för bara flygaska.	Exponerad i panna
	Relativ aktivitet	Relativ aktivitet
Johannes 100h	93 %	93 %
Johannes 100h	100 %	93 %
Högdalen 100h	100 %	85 %
Johannes 500h	93 %	86 %
Högdalen 500h	100 %	54 %

SEM/EDS-analys gjordes även på proven i Tabell 18. Resultaten kunde inte visa att ämnen tillkommit jämfört med ett färskt prov.

Med den här undersökningen kan alltså inte visas att ämnen diffunderar från flygaskan till katalysatorerna och där har en deaktiverande verkan. Enligt nedan är de deaktiverande ämnena i hög grad representerade i flygaskan.

En totalanalys enligt avsnitt 4.5.1 ovan gjordes även på den använda flygaskan. Resultat från den visar på att deaktiverande ämnen finns i mycket högre koncentrationer i flygaskan än på katalysatorerna, se Tabell 19. För bly gäller tydligen att det i Johannes sitter kvar i flygaskan medan det ackumuleras på katalysatorn i Högdalen. Zinkkoncentrationen i Johannes är väldigt hög jämfört med Högdalen. Man har sett anrikningar av zink i sanden som ligger på runt 1000 gånger det normala för anläggningen. Högst troligen har man alltså mycket högre zinkhalter i bränslet i Johannes.

Tabell 19 Jämförelse mellan koncentrationer av kända deaktiverande ämnen i flygaskan och på katalysatorerna. (Flygaska / Katalysator)

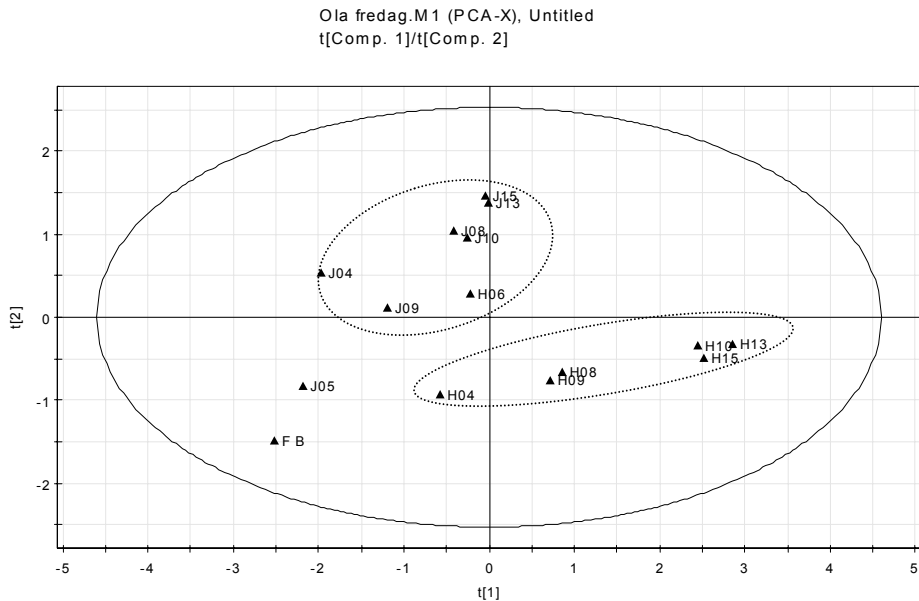
<b>konc. Flygaska / konc. Katalysator</b>	<b>K</b>	<b>Na</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Högdalen	20 ggr	20 ggr	0,4 ggr	70 ggr
Johannes	35 ggr	35 ggr	100 ggr	< 700 ggr

### 5.7 Multivariat dataanalys (MVDA)

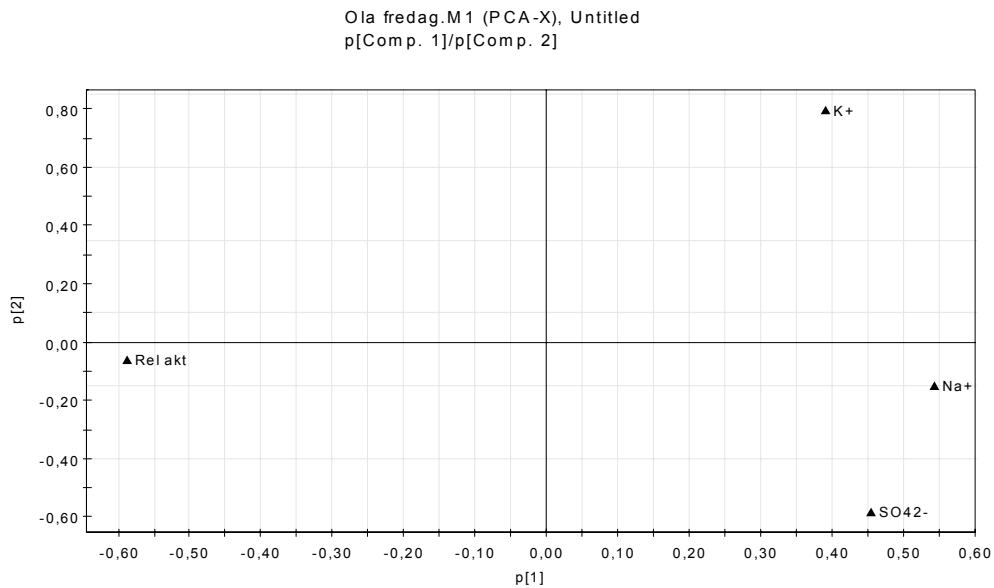
Potentialen att använda MVDA i framtida studier verkar enligt nedan vara god. Endast K, Na och SO<sub>4</sub> kunde dessvärre användas i denna studie eftersom för många värden för Pb, Zn, och Ca saknades. Även Cl<sup>-</sup> och NH<sub>4</sub> utelämnades eftersom klorhalterna visade sig vara väldigt låga och ammoniumhalterna gav inte någon ytterligare information. I Figur 38 kan ses att två huvudgrupper kan urskiljas. Vid jämförelse med loadingplotten (Figur 39) ser man att det är de högre Na- och SO<sub>4</sub>-halterna som drar den ena gruppen nedåt. Det är sannolikt sulfathalten som gör att Högdalenproverna ligger närmare det färskta provet än Johannes. Prov nummer 5 från Johannes har den i särklass största relativa aktiviteten av proverna (93 %) det gör att den dras åt vänster, eftersom relativ



aktivitet ligger där i loadingplotten. Från Figur 39 kan också ses att K, Na och SO<sub>4</sub> ligger i ena kanten och relativ aktivitet i andra. Det betyder att de motverkar varandra.

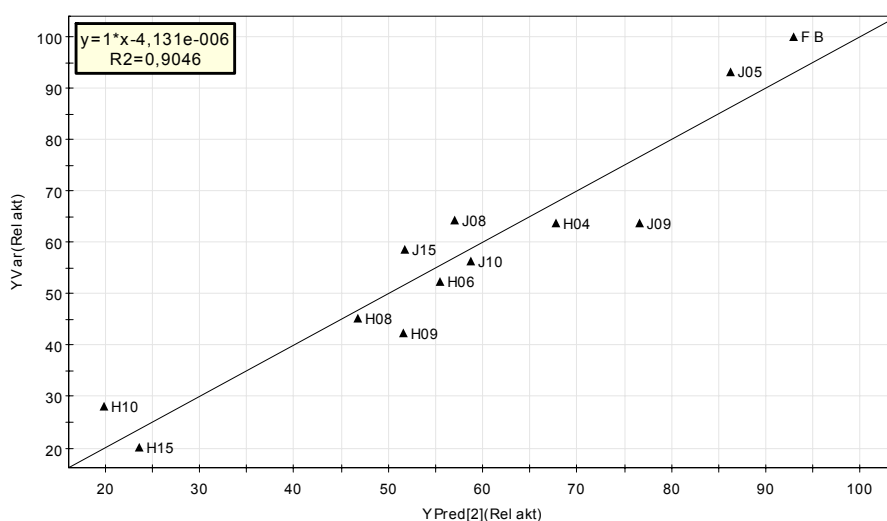


Figur 38 Scoreplot med objekten, PCA. Två grupper är markerade. J= Johannes och H= Högdalen, högre nummer indikerar längre exponeringstid. FB är det färskaste Typ B provet.



Figur 39 Loadingplot med variablerna, PCA. Jämförs med Figur 38 för att se vilka variabler som påverkar vilka objekt, samt hur. Enkelt beskrivet, ligger objekt och variabler på samma positioner i figurerna är påverkan från variablerna positiv, ligger de långt ifrån varandra är påverkan negativ.

testat pred.M2 (PLS), Untitled  
 YPred[Comp. 2](YVar Rel akt)/YVar(YVar Rel akt)



RMSEE = 7,88419

Figur 40 PLS, predikterade på x-axeln och observerade på y-axeln. I det ideala fallet ligger alla punkterna på linjen. J= Johannes och H= Högdalen, högre nummer indikerar längre exponeringstid. FB är det färskta Typ B provet.

En PLS gjordes också med relativa aktiviteten som svarsvariabel. De övriga variablerna var samma som i PCA det vill säga koncentration av K, Na och SO<sub>4</sub>. Figur 40 visar resultatet vid jämförelse av uppmätt och predikterad relativ aktivitet. I det ideala fallet hamnar alla objekten på linjen. En hyfsad anpassning uppnåddes. Ett R<sup>2</sup>-värde över 0,9 brukar räknas som bra i kemisammanhang (Janné, pers kom, 2004). För att validera modellen togs inte alla proven med i beräkningen av modellen. Ett med låg uppmätt relativ aktivitet, ett mellan och ett med hög utlämnades och räknades sedan ut med modellen, se Tabell 20. För Johannes verkar det rimligt, en viss felmarginal får man räkna med. För Högdalen blir resultatet felaktigt eftersom deaktiveringen på grund av bly inte tagits med i modellen. Högdalenprovet borde därför ha uppvisat en högre predikterad relativ aktivitet än den uppmätta.

Tabell 20 Resultat från prediktering av relativa aktiviteter med PLS.

	<b>Relativ aktivitet uppmätt</b>	<b>Relativ aktivitet predikterad</b>
Johannes 500h	85 %	75 %
Johannes 1500h	58 %	52 %
Högdalen 1500h	21 %	15 %

Det finns säkert mycket mera att säga om resultaten från MVDA, men någon djupare analys var som sagt inte meningen i denna studie. Anledningen till att MVDA togs med i studien var dels för att få inblick själva teorin samt att få kunskap om hur mjukvaran används. En annan viktig anledning var att undersöka om det överhuvudtaget går att använda på liknande data. Svaret på den sista frågan är att det behövs fler värden i analysen för att MVDA skall få komma till sin rätt. Tabell 20 ovan visar på att det dock verkar gå att få fram relevant information. MVDA framstår som en intressant teknik att använda i liknade studier framöver.

## 6 Slutdiskussion

Exponering i fullskala ger kompletterande information till de många tidigare studier med labbförsök och är en nödvändighet för att kunna dra slutsatser om fullskaliga katalysatorer. Energi har lagts på att försöka göra undersökningen representativ. Inga jämförelser har dock kunnat göras med fullskaliga katalysatorer. I relation till resultat från labbstudier är spridningen avsevärt större i arbete med fullskalig exponering. Det är svårt i arbete med fullskala i en sån komplex miljö som i en panna, att få liten spridning på resultaten.

Resultat från våtkemisk analys av katalysator och flygaska tyder på en troligen högre halt kalium i bränslet i Johannes och högre natrium i Högdalen. Kling et al. (2003) visade dock att klorhalten i bränslet hade ett starkt samband med andelen kalium som fastnat på katalysatorerna. Enligt Tabell 1 har RT-flis cirka tre gånger högre klorhalt än biobräsle. Det kan därför vara den högre klorhalten som gör att kaliumhalten på katalysatorerna blir högre vid sameldning. Enligt Edlund (2004 pers kom) innehåller björk mycket kalium. Bränslet i Johannes *kan* innehålla mer bly än i Högdalen. Skillnaden är att blyet i Johannes verkar fasta på flygaskan istället. Flygaskaanalyser visar att Johannes har cirka 10 ggr högre halt bly i flygaskan än Högdalen. Målat trä innehåller mycket bly enligt Jermer (2001).

Ytterligare studier krävs på Typ C katalysatorer, för att undersöka om verkligen gifterna finns i mindre koncentrationer på dessa jämfört med Typ B, vid samma exponeringstid i pannan.

Två prov från Johannes från förra säsongen då enbart biobräsle eldades uppvisade högre halt kalium än vad som borde finnas med tanke på den relativa aktiviteten, enligt Figur 9 och andra tidigare studier på området. Förutom analys med jonkromatografi analyserades även lakningen från den utökade våtkemiska studien med AAS för säkerhets skull, men samma resultat erhöles. Något kan ha gått fel i aktivitetsanalysen, men eftersom katalysatorprovet lakats kan inte en ny aktivitetsanalys genomföras.

Ett problem i jämförelse med tidigare studier kring föroreningar på katalysatorer var att de flesta studier utförts på krossade katalysatorer där masstransporten har mindre betydelse (cirka 10ggr mindre enligt, Andersson, 2004 pers kom). På VUAB bedrivs mer tillämpad forskning där monolitkatalysatorer används. Många studier har därför inte kunnat användas vid jämförelse mellan föroreningshalt och deaktivering.

Vad gäller den stora deaktiveringen från magnesium som visades i Tabell 7 kan spontant tyckas att den verkar orimlig. Magnesium är tvåvärd och borde därför inte skilja sig så markant från andra tvåvärda metaller t.ex. kalcium eftersom de borde ha ungefär lika svårt att donera båda sina elektroner jämfört med en envärd t.ex. kalium.

Eftersom det visade sig att katalysatorerna deaktiverades snabbare vid inblandning av avfall, bör avvägningar vid drift göras mellan NO<sub>x</sub>-avgifter och billigare bränsle.

### 6.1 Felkällor

En källa till eventuella fel är att deaktiveringen mäts genom att anta att alla prov har samma aktivitet från början. Idealt skulle varje prov mätas innan det sätts in i pannorna, till detta fanns dock ej resurser.

Eftersom det blir en del turbulens runt inlopp och utlopp vid provbänken blir inte proverna exponerade för rökgasen på exakt samma sätt. Det är dock svårt att göra någonting åt detta.

En annan felkälla är att kontaminering av prov kan ha skett innan SEM/EDS och framförallt innan våtkemiska analyser, som är känsligare. Kontaminering skulle i så fall mest vara på grund av beröring, något som har försökts undvikas, med ämnen som Na och Cl. De finns i ganska stor utsträckning på exempelvis händer. Kloridhalterna visade sig dock vara så låga att kontamineringen inte borde vara betydande för något prov.

Temperatur- och rökgashastighetsmätningar baserades bland annat på enstaka mätningar av temperaturen vid provbänken. De borde ha varit fler, men eftersom resultaten inte beror alltför mycket på dessa variabler är sannolikt betydelsen inte så stor. En ny typ av provbänk håller på att tas fram på VUAB. Den är tänkt att kontinuerligt logga bland annat temperaturen vid provbänken. Även sotblåsning av prover kommer att ske så att spridningen på grund av igensättning av kanaler i vissa prov minskar.

I uppskattningen av längden med massan stämmer nog antagandet att vikten är precis korrelerad till antalet aktiva säten (aktiviteten). Proverna slipas dock för hand och väggarna kan då få olika tjocklek. I ett prov med tjockare väggar får masstransporten mer betydelse än om provet vägde lika mycket men var längre. Proven vägs från lufttemperatur vilket kan införa fel i om något främmande material kommit på katalysatorn som annars skulle ha gasats bort i reaktorn eller muffelugnen, exempelvis vatten eftersom katalysatorer suger åt sig vatten lätt. Test med ett prov uppvisade en skillnad på **0,4 mm** att vid längdberäkning när den vägdes vid ankomst till labbet och efter att den har konditionerats i muffelugn och exsickator.

## 7 Slutsatser

- Deaktiveringshastigheten för proverna ökade ju mer avfall som ingick i bränslet. Jämfört med Johannes (biobränsleeldning) deaktiverades prover i Johannes (sameldning) 1,5 ggr så snabbt och Högdalen (returbränsle) 3 ggr så fort. Jämfört med koleldade anläggningar ligger deaktiveringen ungefär på 4 ggr så snabbt i Högdalen och dubbelt så snabbt i Johannes (sameldning). En högre begynnelseaktivitet hos katalysatorn ger en långsammare deaktivering.
- Deaktiveringsmekanismerna vid anläggningarna i studien liknar de som tidigare studier visat sker vid biobränsleeldning. Kemisk förgiftning var den absolut dominerande deaktiveringsmekanismen för proverna. Erosion var av större betydelse i Johannes än i Högdalen, men skillnad i erosionshastighet mot biobränsleeldning kunde inte påvisas. Det verkar vara liten risk för sintring av katalysatorn vid placering där provbänken exponerades, vid drift enligt denna säsong. I denna studie var 25 % av kanalerna på katalysatorproven igensatta efter 1000h exponering i Johannes, för Högdalen gjordes ingen uppskattning av igensättningen.
- Förgiftning av katalysatorer i Johannes berodde huvudsakligen på vattenlösliga kaliumföreningar, vilket underlättar regenerering. Katalysatorerna exponerade i Högdalen förgiftas av både vattenlösliga kalium- och natriumföreningar samt syralösliga blyföreningar. Förgiftningen beror i Högdalen till drygt hälften på kalium, drygt 1/3 på natrium och knappt 1/6 på bly. Enligt tidigare studier på bly skulle deaktiveringen dock öka ganska snabbt vid något större blyinnehåll. Svavel kan ha en aktivitetshöjande effekt i Högdalen. Studien kunde inte visa att några ämnen diffunderade direkt från flygaskan till katalysatorn.
- SEM/EDS-analyserna visar att kaliumföreningarna finns i högre koncentrationer den första centimetern vid inloppet av katalysatorproverna. Bly var mer jämnt fördelat i strömningsriktningen. Bly fanns i avsevärt högre koncentrationer på ytorna än i väggarna, skillnaden mellan yta och vägg var inte så stor för kalium. Upplösningen på SEM-bilderna blev bättre om proverna belades med ett tunt lager guld. Guldbeläggningen påverkade inte EDS-analysen av den kemiska sammansättningen.
- Det verkar finnas potential för användning av MVDA vid liknande framtida studier.

## Källor

- Amiridis, M., et al., 1999, *The effect of metal oxides additives on the activity of  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia*, 111-122
- Andersson, C., Odenbrand, I., Andersson, L., 1998, *SCR vid biobränsleeldning*, Värmeforsk UR 98-75
- Andersson, C., et al., 2001, *SCR vid biobränsleeldning etapp II, Åtgärder för att förlänga katalysatorns livslängd*, Värmeforsk
- Andersson, C., Kling, Å., Odenbrand, I., Khodayari, R., 2002, *SCR vid biobränsleeldning - etapp 3 Regenerering i fullskala*, Värmeforsk F9-835
- Andersson, C., 2004, Vattenfall Utveckling AB, personlig kommunikation
- Atkins, P.W., 1996, *The Elements of Physical Chemistry 2<sup>nd</sup> ed.*, Oxford university Press
- Aylward, G., Findlay, T., 1998, *SI-Chemical data*, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Australia, Ltd, ISBN 0-471-34021-9
- Besiktningmätningar Swedpower, Rapport nummer R01-011, 2001-01-30
- Carlsson, K., Ekman, T., 1989, *Reduction of Nitrogen oxides with SCR – Technology in solid waste incinerators*, ISBN 0-662-16891-7
- Chen, J.P., et al., 1990, *Deactivation of the Vanadia Catalyst in the Selective Catalytic Reduction Process*, Journal of Waste Management Association 40, 1403-1409
- Chen, J.P., och Yang, R.T., 1990, *Mechanism of Poisoning of the  $V_2O_5/TiO_2$  Catalyst for the Reduction of NO by  $NH_3$* , Journal of Catalysis 125, 411-420
- Edlund, B., 2004, Vattenfall Utveckling AB, personlig kommunikation
- Eriksson L. et al., 2001, *Multi- and Megavariate Data Analysis*, Umetrics AB, ISBN 91-973730-1-X
- Hagfeldt, A., 2004, universitets lektor vid Fysikalisk-kemiska institutionen Uppsala Universitet, personlig kommunikation
- Hogmark S., S. Jacobsson, Å. Kassman-Rudolphi, 1998, *Svepelektronmikroskopi i praktik och teori*, kompendium Uppsala Universitet.
- Hums, E., 1998, *Understanding of Deactivation Behavior of DeNox Catalysts: A Key to Advanced Catalyst Application*, Kinetics and Catalysis Vol. 39 No 5
- Janné K., 2004, Inst. för Ytbioteknik, BMC, Uppsala Universitet, personlig kommunikation

Jensen, A., Zheng, Y. Johnsson, J.E., 2002, *Deactivation of SCR catalyst in biofuel (co-) combustion- Literature study*, DTU

Jensen, A., et. al, 2004, *Laboratory Investigation of Selective Catalytic Reduction Catalysts: Deactivation by Potassium Compounds and Catalyst Regeneration*, Ind. Eng Chem Res 941-947

Jermer J. et al., 2001, *Inventering av föroreningar i returträ*, Värmeforsk F9-820

Khodayari, R. & Odenbrand, I., 1998, *Deactivating effects of Lead on the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over a  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$  Catalyst for Waste Incineration Applications*, Ind. Chem. Res., 1196-1202

Khodayari, R., 2001, *Selective Catalytic Reduction of  $NO_x$ : Deactivation and regeneration studies and Kinetic Modelling of Deactivation*, Doctoral Dissertation Department of Chemical Engineering II, Lund University

Khodayari, R., 2004, Värmeforsk, personlig kommunikation

Kling, Å., et al., 2003, *Mechanisms for SCR Catalyst Deactivation during Biofuel Combustion in 100 MW scale*, Vattenfall poster

Kling, Å., 2004, Vattenfall Utveckling AB, personlig kommunikation

Künkel, C., 1995 *SCR-katalysatorer för biobränsle och sopförbränningsapplikationer. Deaktivering av salter*. Avdelningen för kemisk teknologi, Lunds universitet

Miljörapport 2001 för Högdalenverket

Moradi, F., et al., 2003, *Deactivation of oxidation and SCR catalysts used in flue gas cleaning by exposure to aerosols of high- and low melting point salts, potassium salts and zinc chloride*, Applied catalysis B: Environmental 46 65-76

Richardson, J.T., 1989, *Principles of catalyst development*, Plenum Press

Svachula, J. et al., 1993, *Oxidation of  $SO_2$  to  $SO_3$  over Honeycomb De $NO_x$ ing Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res 826-834

Strömberg, M. och Erdegren P., 2002, *Sameldning av returbränslen i form av papper, plast och trä i fastbränslepanna, som idag ej är klassad för avfall*, Värmeforsk

Tokarz, M., Järås, S., Persson, B., 1991, *Poisoning of de- $NO_x$  SCR Catalyst by flue gases from a waste incineration plant*, Catalyst Deactivation, 523-530

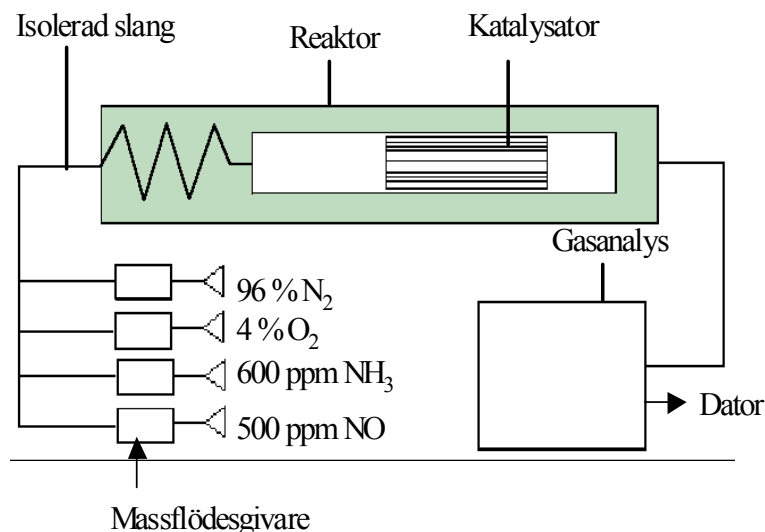
Värmeforsk rapport, Miljö och förbränningsteknik 759

Wik, P., 2004 Vattenfall Utveckling AB, personlig kommunikation

## BILAGA 1 ANALYSMETOD FÖR BESTÄMNING AV KATALYTISK AKTIVITET

Analysmetoden som använts för att bestämma olika katalysatorers aktivitet utvecklades under ett tidigare examensarbete på VUAB. Metoden innebär att ett katalysatorprov placeras i en temperaturkontrollerad reaktor (normal temperatur vid standardanalys är 300°C) och en standardgasmix innehållande NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> och N<sub>2</sub> strömmar igenom reaktorn och katalysatorprovet. Gasen analyseras före och efter reaktorn och skillnaden i NO-halt visar hur mycket NO<sub>x</sub> som reducerats. Utifrån detta och före analys givna data om katalysatorprovets längd och rådande analysförhållanden, dvs temperatur, gasflöde och tryck beräknar PC-programmet Auto-Sara aktiviteten.

Ammoniak tillförs i överskott för att tillgången på ammoniak inte ska vara begränsande vid analyser av mycket aktiva prover. Gaserna leds in i reaktorn genom en isolerad värmeslang, för att förhindra kylning av katalysatorn. Syrgasen tillförs genom en separat slang för att förhindra reaktioner med övriga gaser. Massflödesregulatorer reglerar flödena in till reaktorn. Det totala flödet är 7,5 l/min. Reaktorn har ett utrymme för prov med storleken 23×23×250 mm och tillverkad av aluminium omgiven av isolerande material. En termostat (PID-regulator) kopplad till ett värmeelement i reaktorn upprätthåller inställd temperatur.



Figur B1 Laborationsuppställning

Efter reaktorn leds gasmixen till analysinstrumentet, en UNOR 610 från Maihak.

UNOR är en selektiv icke-dispersiv infraröd analysator. Till skillnad från en spektrofotometer som sprider ljuset för att sedan mäta vid vissa våglängder, mäter UNOR IR-strålning över ett optiskt filter anpassat för det ämne som är intressant. Den är selektiv eftersom olika filter för olika ämne och icke-dispersiv eftersom sprider ej strålningen.

PC-programmet AutoSara är ett automatiskt analysprogram som används för att styra gasernas flöde och loggning av data från UNOR. Programmet beräknar också



katalysatorprovers aktivitet. Aktiviteten bestäms som hastighetskonstanten  $k$  (cm/min) för reaktionen där  $\text{NO}_x$  reduceras till  $\text{N}_2$  och  $\text{H}_2\text{O}$  med  $\text{NH}_3$  som reduktionsmedel. Den relativa aktiviteten uttrycks som  $k/k_0$  där  $k_0$  är  $k$ -värdet för ett färskt prov uppmätt samma dag. AutoSara kontrollerar också analystiden, gasflöden och analysvärden från UNOR.

Det automatiska analysförloppet består av fyra sekvenser:

- A. Konditionering och uppvärmning. Standardgasmixen går igenom reaktorn och provet under en timmes tid.
- B. Nollkalibrering av analysinstrumenten. Endast kvävgas går by-pass i tre minuter.
- E. Analys. Standardgasmixen går igenom reaktorn och provet i tio minuter.
- G. Beräkningar utförs. Standardgasmixen går by-pass i 3 min.

Loggning av data från analysinstrumenten sker en gång i sekunden under sekvenserna B, E och G. Värden från E och G jämförs och skillnaden i NO-halt visar katalysatorprovets NO-reduktionsförmåga. Sekvenserna C, D och F har inte använts vid dessa analyser. Läckagekontroll sker manuellt före start av Auto-Sara. Tiderna för de olika sekvenserna kan varieras. Analysresultaten visas både i ett diagram på skärmen och sparas i en resultatfil.

## **1.2 Konditionering av katalysatorprover**

Innan mätning av aktivitet måste katalysatorprovet först konditioneras i muffelugn i minst 12 timmar i samma temperatur som analys kommer att ske vid. Detta görs för att proverna ska anta en stabil OH-halt på ytan vid analysen, som sker med torr gas. Efter konditionering förvaras proverna i exsickator för att inte ta upp fukt. Syftet med konditioneringen är att uppnå analysresultat med hög repeterbarhet.

Andersson et al (2002)

## BILAGA 2 UPPSKATTA LÄNGDEN MED MASSAN

Problem uppstod vid uppskattning av längden på proverna med skjutmått, eftersom proven ofta var söndriga. Längden skattades därför med massorna för proverna.

En kalibreringskurva gjordes på ett färskt prov där följande förfarande upprepades: längden och massan mättes, en bit sågades av (cirka 0,5 -1 cm), längden och massan mättes på nytt. Kalibreringskurvorna som gjordes finns i Tabell B1:

*Tabell B1 Kalibreringskurvor för beräkning av längden för proverna från massan.*

<b>Typ</b>	<b>Ekvation</b>	<b>Förklaring</b>	<b>Mått på anpassning</b>
Typ A	$y = 0,3244x + 0,1663$	x: massa i gram	$R^2 = 0,9999$
Typ B	$y = 0,3247x + 0,1278$	y: längd i centimeter	$R^2 = 0,9989$
Typ C	$y = 0,3165x - 0,0336$		$R^2 = 0,9998$

Ett försök utfördes för att utvärdera metoden. Tanken bakom utvärderingen är att väga ett färskt prov och räkna ut längden enligt kalibreringskurvor för att sedan mäta aktiviteten. Bitar bryts sedan loss från utloppet (för att försöka minimera störningar av flödet, provet blir dock lite ojämnt på utloppet). Provet vägs därefter igen och en ny längd räknas ut, som används i en ny aktivitetsmätning. Aktiviteten anges i effektivitet per längdenhet, se avsnitt och mätningarna av aktiviteten och skall därför idealt bli lika. Resultaten av utvärderingen visas i Tabell B2, till försöket användes en typ B katalysator. Efter denna utvärdering betecknas metoden som tillförlitlig.

*Tabell B2 Resultat från verifieringen av längdjusteringar katalysatorerna jämfördes med en oberoende katalysator.*

<b>Prov</b>	<b>Massa</b>	<b>Omräknad längd</b>	<b>Aktivitet, k</b>	<b>Relativ aktivitet, <math>k/k_0</math></b>
Från början	25,643 g	8,45 cm	181,75 cm/min	102 %
Stympad	24,350 g	8,03 cm	183,90 cm/min	103 %
Mer stympad	21,577 g	7,13 cm	186,33 cm/min	104 %

### BILAGA 3 MINDRE KÄNSLIGHETSANALYS FÖR AKTIVITETSANALYSEN

Det här är inte tänkt som en utförlig metodutvärdering av aktivitetsanalysen, tidigare examensarbete vid VUAB har studerat detta mer utförligt. Metoden kräver dock ett visst handarbete varvid skillnader mellan laborationspersonal kan uppstå som kan vara intressant att veta. Analyserna av metoden är dock mer till för att ge en uppfattning om de ungefärliga osäkerheterna.

För att få en uppfattning om repeterbarheten utfördes aktivitetsanalyser på sammanlagt 11 stycken prover vid två olika tillfällen per prov. Både dagarna och prover var slumpmässigt utvalda. *Medelvärde*t för skillnaden i relativ aktivitet blev **1,4 % -enheter**, *medianen* **0,8 % -enheter**. Det får betecknas som fullt tillräcklig repeterbarhet för användningen i den här studien. De färskor visade sig variera med i medel 2,5 % -enheter för alla dagarna.

Känslighetstester har genomförts, se uträkningarna nedan, resultaten blev:

- Fel i avläsningen på reaktortrycket med 0,5 kPa resulterar i 0,8 enheter fel på aktiviteten.
- Fel i avläsning på lufttrycksbarometern med 0,4 mm Hg resulterar i 0,8 enheter fel på aktiviteten.

Utförandet gick till så att aktiviteten för samma NO<sub>x</sub>-reduktionsmätningar, räknades ut, men med olika reaktor- och lufttryck. Så stora "felavläsningar" händer normalt inte.

Uträkningar att föras in i programmet:

$$\left(\frac{760}{7,6} + x_1\right) * \frac{1,013}{100} = 1,060 \quad \Rightarrow x_1 \approx 4,6$$

$$\left(\frac{760}{7,6} + x_2\right) * \frac{1,013}{100} = 1,065 \quad \Rightarrow x_2 \approx 5,1$$

$$\left(\frac{760}{7,6} + x_3\right) * \frac{1,013}{100} = 1,070 \quad \Rightarrow x_3 \approx 5,6$$

*Fel i avläsningen av övertrycket i reaktorn på 0,5 kPa  $\Rightarrow$  0,8 enheter fel i aktiviteten.*

$$\left(\frac{y_1}{7,6} + 5\right) * \frac{1,013}{100} = 1,060 \quad \Rightarrow y_1 \approx 757$$

$$\left(\frac{y_2}{7,6} + 5\right) * \frac{1,013}{100} = 1,065 \quad \Rightarrow y_2 \approx 761$$

$$\left(\frac{y_3}{7,6} + 5\right) * \frac{1,013}{100} = 1,070 \quad \Rightarrow y_3 \approx 765$$

*Fel i avläsningen av lufttrycket på 4 mmHg  $\Rightarrow$  0,8 enheter fel i aktiviteten*

## BILAGA 4 RELATIVA AKTIVITETER

Katalysatorotyp	Johannes			
	Exponeringstid [h]	Relativ aktivitet	Exponeringstid [h]	Relativ aktivitet
Typ B	99	94%	99	85%
Typ B	99	89%	99	86%
Typ B	99	95%	99	85%
Typ B	453	85%	488	64%
Typ B	453	93%	488	45%
Typ B	453	79%	488	52%
Typ B	1049	73%	1011	37%
Typ B	1049	64%	1011	45%
Typ B	1049	64%	1011	42%
Typ B	1403,5	56%	1400	28%
Typ B	1403,5	62%	1400	29%
Typ B	--	--	--	--
Typ B	1502,5	58%	1499	21%
Typ B	1502,5	59%	1499	26%
Typ B	1502,5	59%	1499	20%
Typ A	1502,5	47%	1499	27%
Typ A	1502,5	49%	1499	22%
Typ C	99	94%	99	91%
Typ C	99	89%	99	94%
Typ C	99	95%	99	89%
Typ C	453	82%	488	67%
Typ C	453	89%	488	72%
Typ C	453	83%	488	73%
Typ C	1049	86%	1011	54%
Typ C	1049	91%	1011	50%
Typ C	--	--	1011	50%
Typ C	--	--	1400	48%
Typ C	--	--	1400	47%
Typ C	--	--	1400	53%
Typ C	1502,5	80%	1499	46%
Typ C	1502,5	82%	1499	50%
Typ C	1502,5	75%	1499	52%

## BILAGA 5 RESULTAT FRÅN VÅTKEMISK UNDERSÖKNING

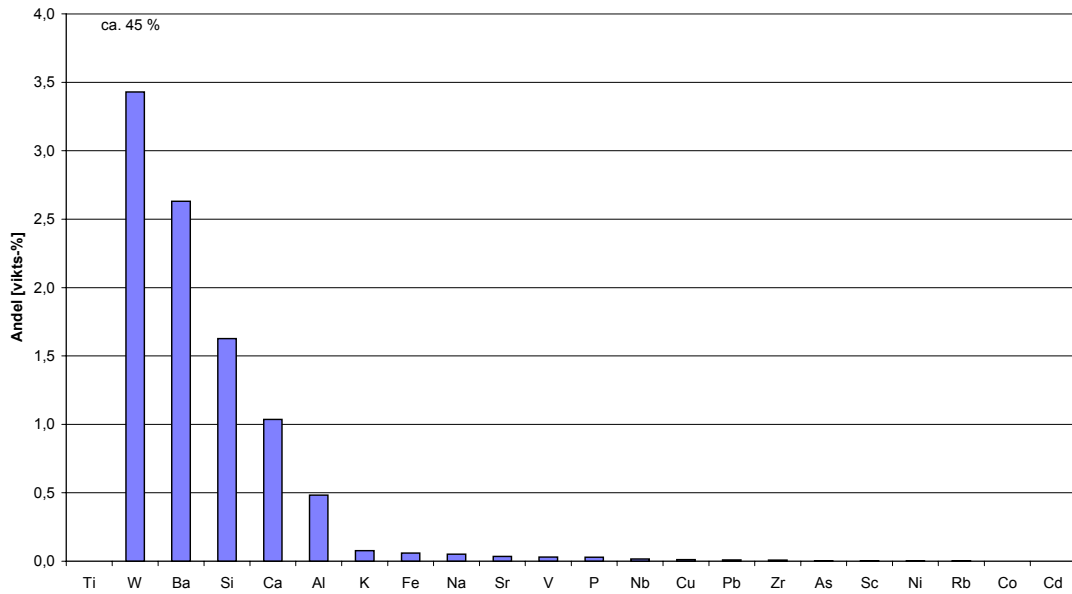
Tabell B3 Resultat i viktsprocent från våtkemisk undersökning\*\*

Johannes 500h		Högdalen 500h	
	[vikts- %]		[vikts- %]
Ti	45,502	Ti	44,723
W	3,430	W	3,370
Ba	2,630	Ba	2,570
Si	1,627	Si	1,636
Ca	1,036	Ca	1,022
Al	0,483	Al	0,475
S	<0,08	S	0,226
K	0,077	Pb	0,202
Fe	0,058	Cu	0,153
Na	0,050	K	0,093
Sr	0,035	Na	0,085
V	0,029	V	0,066
P	0,028	Sr	0,034
Nb	0,016	Fe	0,026
Cu	0,011	P	0,025
Pb	0,009	Nb	0,021
Zr	0,008	Zr	0,008
As	0,002	Zn	0,006
Sc	0,002	Sc	0,002
Ni	0,001	As	0,002
Rb	0,001	Rb	0,001
Co	0,000	Cl	<0,010
Cd	0,000	Cd	<0,0005
Mg	<0,012064	Co	<0,0002
Zn	<0,005	Mg	<0,012064
Mn	<0,0023238	Mn	<0,0030984
Sn	<0,002	Sn	<0,002
Cr	<0,001	Cr	<0,001
La	<0,0005	La	<0,0006
Mo	<0,0005	Mo	<0,0006
Y	<0,0002	Ni	<0,0005
Be	<0,00005	Y	<0,0002
Hg	<0,00001	Be	<0,00006
		Hg	<0,00001
Torr		Torr	
subst.	98,9%	subst.	98,7%
LOI*	3,800	LOI	4,000

\* LOI: Loss on ignition (ca. 1000°), brukar säga att det är organiskt mtrl.

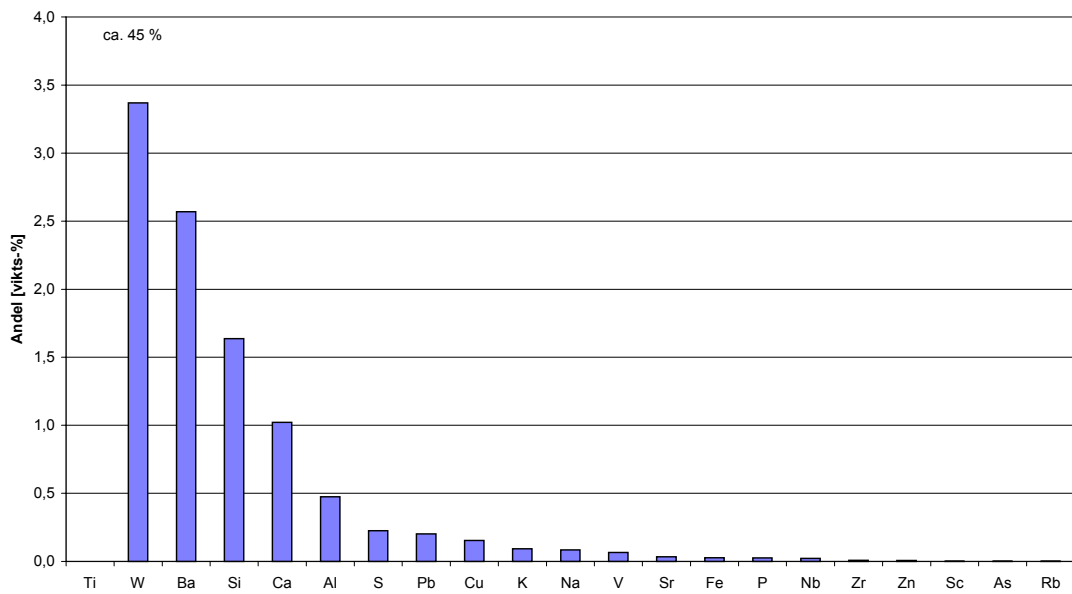
\*\* Anledningen till att halterna inte kunde bestämmas för en del ämnen, var att man var tvungen att späda lösningarna mycket. Andra ämnen fanns i väldigt höga koncentrationer (t.ex. svavel) och man ville ej ha in så höga koncentrationer i instrumentet. Osäkerheterna för mätningarna ligger troligen under 5 %. Det fanns bara osäkerheter givna för analys av askor.

### Johannes 500h



Figur B2 Koncentrationerna från den våtkemiska totalanalysen av katalysator exponerad 500 h i Johannes, värden från Tabell B3. Ordnade efter minskande andel.

### Högdalen 500h



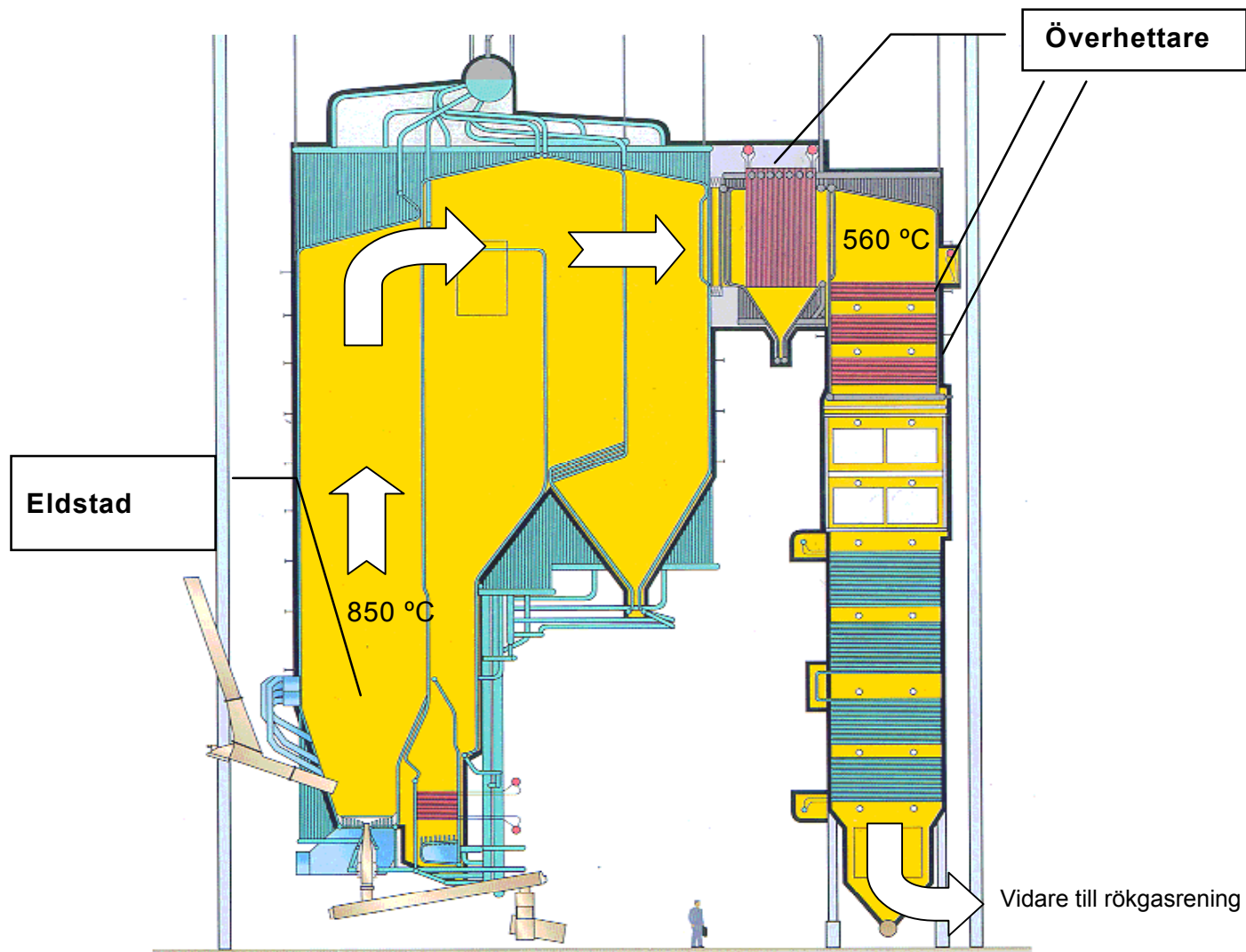
Figur B3 Koncentrationerna från den våtkemiska totalanalysen av katalysator exponerad 500 h i Högdalen, värden från Tabell B3. Ordnade efter minskande andel.

## BILAGA 6 RESULTAT FRÅN UTÖKAD VÅTKEMISK STUDIE

Tabell B4 Resultat från den utökade våtkemiska undersökningen.

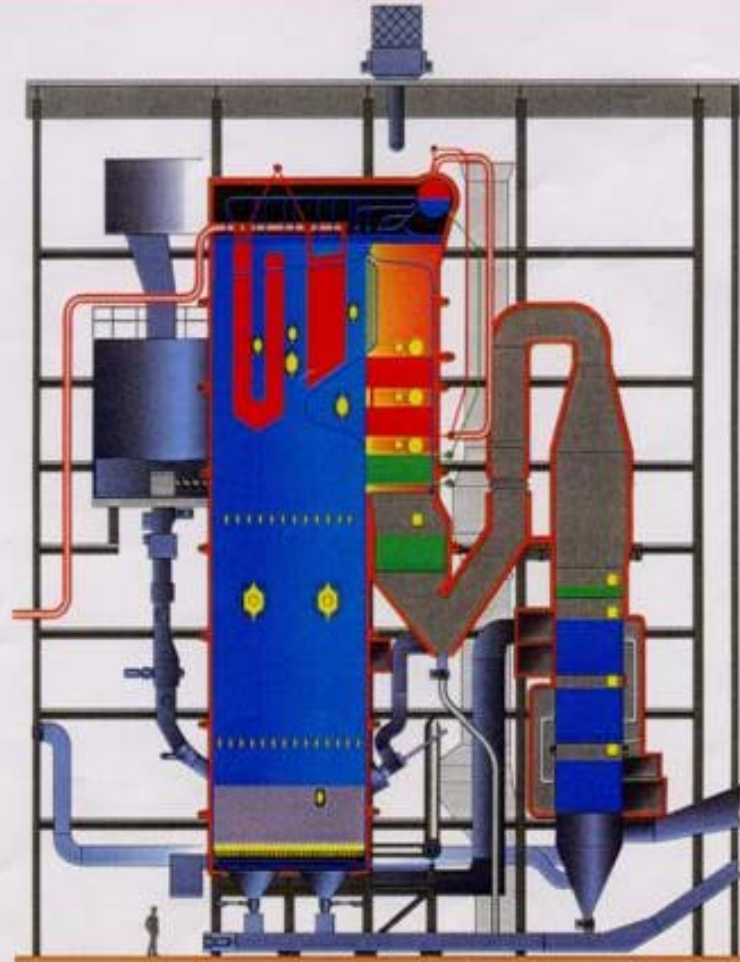
		Cl- mg/kg	SO42- g/kg	Na+ mg/kg	K+ mg/kg	NH4+ mg/kg	Pb - HNO3 mg/kg	Pb- H2O mg/kg	Zn - HNO3 mg/kg	Zn - H2O mg/kg	Ca - HNO3 mg/kg	Ca - H2O mg/kg
Typ B	Färsk typ B	0,0	15,1	104	10	137	14	2	4	14	7813	227
Typ B	Högdalen 500 h	10,0	16,5	479	592	1168	1824	45	78	364	2501	276
Typ B	Högdalen 1000 h	42,5	20,1	733	1113	635	4158	36	73	440	1178	303
Typ B	Högdalen 1000 h	23,0	19,6	676	975	408						
Typ B	Högdalen 1400 h	61,2	22,7	1156	1637	530						
Typ B	Högdalen 1500 h	48,7	23,6	1228	1730	407	5448	37	79	585	1279	410
Typ B	Högdalen 1500 h	40,1	23,2	1092	1532	414	4571	33	81	585	1467	379
Typ B	Johannes 500 h	3,7	12,7	178	355	597						
Typ B	Johannes 1000 h	9,1	10,9	408	1694	423	140	3	17	18	1866	136
Typ B	Johannes 1000 h	1,8	10,1	258	877	733						
Typ B	Johannes 1400 h	4,5	11,5	371	1647	585						
Typ B	Johannes 1500 h	9,2	12,0	387	2006	275						
Typ B	Johannes 1500 h	5,7	11,3	391	2038	458	129	3	26	24	3267	103
Typ C	Färsk typ C	2,4	3,2	73	16	152						
Typ C	Jo0324	3,2	1,7	285	1028	4						
Typ C	Jo0330	3,7	2,8	382	1342	52						
Typ C	Hö0324	23,5	10,0	580	621	2						
Typ C	Hö0330	37,0	14,6	852	1035	25						
Typ B	Jo2	2,0	13,0	284	1915	490						
Typ B	Jo11	4,5	12,4	192	931	772						

**BILAGA 7 GENOMSKÄRNINGSSKISSER PÅ PANNORNA. HÖGDALEN**





## GÄVLE KRAFTVÄRME, SWEDEN



### BUBBLING FLUIDIZED BED BOILER

Steam: 26 kg/s  
90 bar  
480 °C

Fuels: Peat, wood waste,  
paper/board, oil

Start-up: 1999