

NILU OR : 25/84
REFERANSE : O-8416
DATO : JUNI 1984

**ATMOSFÆRISK KORROSJON PÅ GRUNN AV
SALTSYREPÅVIRKNING**

J.F. Henriksen, S.E. Haagenrud og Y. Gotaas

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN 82-7247-494-8

SAMMENDRAG

Statens forurensningstilsyn har engasjert Norsk institutt for luftforskning til å utarbeide en statusrapport over dagens kunnskapsnivå om korrosjon som skyldes saltsyreutslipp til atmosfæren. Erfaringer fra galvanoteknisk industri viser at høyere konsentrasjoner av saltsyre 0.5 ppm gir korrosjonsproblemer. Likeledes kjenner en til at en etter industribranner får økt korrosjon på grunn av deponert saltsyre.

I forurensningssammenheng er det forbrenning av plast og husholdningsavfall som gir de største bidrag til saltsyre i atmosfæren. Selv i land hvor forbrenning av avfall er mer vanlig enn i Norge er imidlertid kunnskapene om økt korrosjon på grunn av saltsyre begrenset.

Ut fra de kunnskaper som eksisterer om saltsyreangrep på stål, og klorid som er akselerator for atmosfærisk korrosjon, er det foretatt beregninger av den økning i korrosjonen som kan finne sted i nærheten av forbrenningsanlegg. Beregningene viser at klorid betyr mer enn syre, og at en kan få dobbelt korrosjonshastigheten i nærområdet i store deler av landet. I de områder som er sterkt påvirket av havsalt vil korrosjonsøkningen bli liten.

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG	3
1 INNLEDNING	7
2 ERFARINGER OG INFORMASJONSKILDER	7
2.1 Erfaringer fra galvanoteknisk industri	8
2.2 Erfaringer fra industribranner	9
2.3 Erfaring fra søppelforbrenning	10
2.3.1 Utemiljøet rundt forbrenningsanlegg	10
2.3.2 Miljøet i forbrenningsanlegg	11
3 KORROSJON SOM SKYLDES TILGANG PÅ SYRE	12
4 KORROSJON SOM SKYLDES TILGANG PÅ KLORID	13
5 ESTIMERING AV SKADER PÅ STÅL	15
5.1 Tørrdeponert mengde HCl fra atmosfæren	15
5.2 Surhet i nedbør ved utvasking av røykfanen	16
5.3 Korrosjon på grunn av syre	17
5.4 Korrosjon på grunn av klorid	18
6 DISKUSJON	19
7 KONKLUSJONER	23
8 REFERANSER	23

ATMOSFÆRISK KORROSJON PÅ GRUNN AV SALTSYREPÅVIRKNING

1 INNLEDNING

Forbrenning av husholdnings- og industriavfall har i de senere år blitt stadig mer aktuelt også i Norge. Til nå har valg av skorsteinshøyde vært basert på de utslippstall som en kjenner fra utlandet og en blanding av norske og utenlandske grenseverdier for luftkvalitet. Ut fra disse betingelser er det konsentrasjon og spredning av saltsyredamper, HCl, som blir den kritiske faktoren og som derved avgjør skorsteinshøyden.

Med dagens teknologi er det mulig å redusere utslippet av HCl. Statens forurensningstilsyn ønsker imidlertid å få vurdert de eventuelle skader som HCl kan forårsake i nærmiljøet, før de eventuelt forlanger ytterligere reduksjon av utslippene. NILU er derfor blitt engasjert for å vurdere de mulige korrosjonsskader som kan oppstå i forbindelse med HCl-utslipp fra søppelforbrenning.

2 ERFARINGER OG INFORMASJONSKILDER

De fleste bruksmetaller vil korrodere i saltsyreløsninger. Reaksjonen følger reaksjonsligningen:



Metallkloridet går i løsning, og først ved høyere pH vil reaksjonene på overflatene danne synlige korrosjonsprodukter.

Ved atmosfærisk korrosjon vil saltsyremengden være begrenset og faste korrosjonsprodukter vil dannes etter hvert som hydrogenionene forbrukes. Dette medfører at kloridene vil akkumuleres i rusten og starte en annen korrosjonsprosess uavhengig av surt miljø. Reaksjonen trenger bare tilskudd av oksygen og vann, men klorid i fuktfilmen vil akselerere prosessen. Reak-

sjonen vil i prinsippet følge formelen:



Selv om de prinsipielle reaksjonene er kjent finnes det lite informasjon om HCl-dampens skadelige innflytelse i utemiljøet. Erfaringer fra andre områder kan imidlertid gi en del informasjon om problemet. To hovedkilder til informasjon er:

1. Galvanoteknisk industri, hvor spesielt beisebad for stål er basert på saltsyre.
2. PVC-brann i industribygg.

I tillegg er følgende kilder benyttet:

- a) litteratursøk spesielt av Chemical Abstract og EPA publikasjoner.
- b) kontakt med fagfolk i:
 - Danmark ved Korrosjonscentralen og Dansk Kjeleforening
 - Sverige ved Korrosionsinstituttet
 - Vest-Tyskland ved Umweltbundesamt, Berlin.

2.1 Erfaringer fra galvanoteknisk industri

Saltsyre benyttes i relativt store mengder i enkelte industrier og bedrifter. Disse bedriftene har derfor alltid hatt en del korrosjonsproblemer på grunn av saltsyren. En måte å redusere problemene på har vært å dele opp prosessen i ulike avdelinger og å redusere bruken av saltsyre til et minimum. Galvanoteknisk industri har i dag sine største problemer i avdelingen for beising av stål, og innen avdelingen for varmforsinking på grunn av avdamping av flussmidler (NH_4Cl). Korrosjon opptrer primært på stål, men også andre metaller som finnes i lokalene, eksempelvis elektriske kontakter, har fått korrosjonsproblemer og kontaktfeil i saltsyredamper.

Industrien er pålagt restriksjoner av Direktoratet for arbeidstilsynet, og de administrative normer for forurensninger i arbeidsatmosfæren er pr idag 5 ppm tilsvarende 7000

$\mu\text{g HCl}/\text{m}^3$. Forespørsler til en del bedrifter i bransjen viser at de normalt ligger godt under denne grensen. En gjennomsnittsverdi for HCl i luften i de mest utsatte lokalene synes å ligge mellom 1 og 2 ppm, og for enkelte bedrifter enda lavere. Et problem ved vurderingene er at bedriftene normalt bare måler HCl-konsentrasjonen med Drägerrør som først gir utslag ved relativt høye konsentrasjoner. Blikkvalseverket i Bergen opplyser blandt annet at de registrerer korrosjonsproblemer på sine stålcoiler i beiseavdelingen selv med saltsyrekonsentrasjoner lavere enn 0.5 ppm ($700 \mu\text{g}/\text{m}^3$), som var følsomhetsgrensen for deres Drägerrør.

2.2 Erfaringer fra industribranner

Det finnes etterhvert et stort erfaringsmateriale og et betydelig antall rapporter som viser at saltsyre som utvikles ved PVC-branner er meget korrosiv og at saltsyren kan spres langt via kanalsystemene i et industribygg (1). Et hovedproblem etter PVC-branner synes derfor å være å hindre korrosjonsskader på utstyr som ikke er ødelagt ved brannen. Den vanligste måten å kartlegge korrosjonsfaren på er å bestemme kloridmengden på overflater i ulike avstander fra brannstedet. Korrosjonsfaren defineres ved å fastsette grenser for tillatt kloridmengde pr arealenhet ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Siden kartleggingen skjer pr arealenhet finner en lite informasjon om HCl-konsentrasjonen i luften i branntilfeller.

Det er i litteraturen en del uenighet om hvor grensen for tillatt kloridmengde på overflaten, risikogrensen, bør settes. Dette skyldes at en har en normal bakgrunnsforurensning av klorid på overflater. Avhengig av utstyrstype og beliggenhet i forhold til sjø vil denne bakgrunnen variere. En praktisk grense er derfor satt til 8-10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ klorid for elektronikkutstyr i Sverige (2), mens Vest-Tyskland har satt grensen til 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (3). Sonntag (4) har imidlertid i laboratorieforsøk vist at selv 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ klorid vil øke korrosjonshastigheten på stål.

En tysk undersøkelse av forbrenning av PVC i forbrenningskammer (5) viser at det er forskjellig deponeringshastigheter av klorider på ulike metaller. Sink og stål som reagerer lett med saltsyre synes å få høy deponeringshastighet, mens edlere metaller som reagerer lite med saltsyre, får lavere deponeringshastighet.

Flere institutter har utført forsøk for å finne sammenhengen mellom deponert saltmengde og saltsyre i luften (1, 6, 7). Resultatene i figur 1 viser at en må opp i relativt store konsentrasjoner, 30-100 mg/m³ HCl, for å få merkbar deponering av klorid. Forsøkene er imidlertid utført ved rask forbrenning av en bestemt mengde plast under tilførsel av luft, og det er usikkert hvor mye av den totale HCl mengde som kommer i kontakt med prøveplatene. Betingelsene rundt brannforsøkene er svært ulike de betingelser en finner rundt et forbrenningsanlegg hvor tilførselen av HCl er tilnærmet konstant over tid. De viktigste informasjonene en kan få fra brann er derfor risikogrenseverdiene for deponert klorid og ikke konsentrasjonsverdier for klorid i luft. Sammenhengen mellom avsetning og konsentrasjon kan beregnes hvis en kjenner deponeringshastigheten fra saltsyre og saltsyrens evne til å akkumulere på ulike overflater. Det er fremdeles lite en finner om disse forhold i litteraturen.

2.3 Erfaring fra søppelforbrenning

Undersøkelser i Sverige og Danmark bekrefter vårt inntrykk av at det er lite kunnskaper om saltsyreutslippenes innflytelse i utemiljøet rundt forbrenningsanlegg. I Danmark og spesielt i Tyskland, Sveits og USA (8, 9, 10) er det utført en del undersøkelser av korrosjonsskadene som skyldes saltsyre i selve forbrenningsanlegget.

2.3.1 Utemiljøet rundt forbrenningsanlegg

I Tyskland er utslippene til naturen regulert gjennom

luftkvalitetsnormer i TA Luft (11). For saltsyre er grensen satt til $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I følge en oversiktsartikkel (12) fra Eidgenössische Technische Hochschule i 1983 ble grensen primært satt med bakgrunn i mulige planteskader i nærmiljøet. Korrosjon var med i bildet, men ingen målinger ble fremlagt.

En tidligere tsjekkisk undersøkelse (13) ved 10 ppm HCl viser at saltsyre reagerer kraftig med stål og sink ved temperaturer fra $20-40^{\circ}\text{C}$ og noe mindre med kobber (figur 2). Kobber er også undersøkt i en amerikansk undersøkelse (14) ved meget lave konsentrasjoner (ca 10 ppb) (figur 3). Også ved denne undersøkelsen ser en effekt av økt konsentrasjon av HCl, men korrosjonshastigheten er lav. I den siste undersøkelsen har en også beregnet pH på overflaten i likevekt med en saltsyregass ved $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HCl og finner at likevekts-pH er 1. Hvis en får så lav pH på overflaten er korrosjonshastigheten betydelig for både stål, sink og aluminium, og den begrensende faktor blir deponeringsforholdene på flatene.

2.3.2 Miljøet i forbrenningsanlegg

I forbrenningskammeret oppstår det to prinsippielt forskjellige korrosjonsformer (8) som vist i figur 4. Under normal drift forekommer en tørr kjemisk korrosjon, en høytemperaturkorrosjon som ikke krever fuktighet, men hvor saltsyre direkte reagerer med stålet og danner jernklorid.

Våtkorrosjon forekommer ved lavere temperaturer. I pipen får en kondensasjon av saltsyre med temperaturer rundt 100°C og syreangrep på stålet. Temperaturen for kondens er avhengig av vanninnholdet i gassen og grensene er ikke så godt definert som for svovelsyre. Når syretilgangen forsvinner ved driftstans vil kloridene holde korrosjonsprosessen i gang. Klorider er mer hygroskopiske enn de fleste andre salter, og vil absorbere fuktighet selv ned mot 50% RF. Dette medfører at en får renning av rustvann og økt korrosjon i anlegget under alle driftsstopp.

3 KORROSJON SOM SKYLDES TILGANG PÅ SYRE

De fleste bruksmetaller er mer eller mindre løselige i sterke syrer. Korrosjonsforsøk med surt regnvær utført ved NILU (15) viser en markert økning av korrosjonen for stål ved pH under 4 og for sink ved pH under 3. Pourbaix (16) har beregnet stabilitetsforholdene for samtlige metaller ved varierende pH med bakgrunn i elektrokjemiske likevektsligninger. Et utvalg av de mest aktuelle metallene er gitt i tabell 1.

Tabell 1: Praktisk grense for syreangrep på bruksmetaller.

Metall	Praktisk grense for korrosjon i surt miljø
Jern	< pH 4
Sink	< pH 3
Aluminium	< pH 4-5
Krom	< pH 4
Kadmium	< pH 4
Nikkel	≈ uløselig i ikke-oksiderende syrer

I følge målinger av Rice (14) vil pH i den elektrolyttfilmen som dannes på overflater ved en luftkonsentrasjon på $4 \mu\text{g HCl}/\text{m}^3$ kunne bli så lav som pH 1. Selv om en i praksis neppe når denne pH på grunn av nøytraliserende reaksjoner på overflaten, så er det åpenbart at de fleste konstruksjonsmaterialer kan bli angrepet i saltsyreholdig luft.

Hvor mye korrosjon slike lave konsentrasjoner av HCl kan medføre, er ikke kjent. Den aktuelle reaksjonen på stål er imidlertid velkjent.



Ser en bort fra andre syrenøytraliserende reaksjoner vil en sterk syre som HCl reagere kvantitativt med jern. Hvis en derfor kan finne hvor mye som deponeres av tørravsatt saltsyre pr tidsenhet, så er det enkelt å beregne hvor mye korrosjon dette vil medføre. Slike beregninger er utført i kapittel 5.1 og 5.3.

Saltsyre kan også komme på overflater ved utvasking av saltsyre fra røykfanen fra forbrenningsanlegget ved regnvær. Ut fra pipen ved søppelforbrenning er det vanlig å anta et utslipp på 850 mg/m^3 HCl (17). I fanen nær pipen vil konsentrasjoner av syre fremdeles være høyt. Et regnvær som passerer området vil vaske ut fanen og regnvannet vil bli surere. Faren for økt korrosjon ved slik utvasking er stor siden mengden av HCl i fanen nær pipa er høy. Det er imidlertid lite en vet om utvaskingseffektiviteten av regn som passerer gjennom en røyksky. Forsøkene som er planlagt ved Klemetsrud avfallsforbrenningsanlegg etter oppstarting inkluderer en prøvestasjon i nærområdet langs den dominerende vindretningen for å måle korrosjonsforholdene som skyldes utvasking av fanen. En beregning av dette bidraget er utført i kapittel 5.2 og 5.3.

4 KORROSJON SOM SKYLDES TILGANG PÅ KLORID

Flere undersøkelser har gjennom årene vist at klorider øker korrosjonshastigheten på stål og andre bruksmetaller (4,18,19). Jernklorid er et mellomprodukt i korrosjonsprosessen for stål og dette medfører at klorider akkumuleres i korrosjonsproduktene.

Ved saltsyreangrep ved atmosfærisk korrosjon får en derfor i tillegg til den korrosjonen som skyldes syre også en akkumulert mengde klorid på flatene. Over tid kan dette gi mer korrosjon enn syreangrepet.

Korrosjonseffekten av klorider er blant annet studert ved NILU (20). Figur 5 viser at det er en eksponensiell sammenheng mellom korrosjonen på stål og kloridmengdene i nedbøren langs kysten. Likeledes er erfaringene fra industribranner at det er den gjenværende konsentrasjonen av klorid som er korrosjonsfremmende over tid, mens surheten forsvinner med reaksjoner med metallet i deponeringsøyeblikket. En tysk undersøkelse (4) med kloridforurenset stål eksponert i fuktig atmosfære uten direkte påvirkning av regn, viser markert korrosjon selv ved

overflatemengder ned mot $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (figur 6).

Tilsvarende undersøkelser med saltmengder fra 5 til $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ble utført ved 92% RF ved Forsvarets forskningsinstitutt i Norge (18) med tilsvarende resultat, se figur 6.

Korrosjonsprodukter forurenset med klorid er mer hygroskopiske enn korrosjonsprodukter forurenset med sulfat. Sulfater mister evnen til å ta opp fuktighet mellom 80-90% RF mens jernklorid absorberer fuktighet og er korrosiv helt ned til 50% RF. I Norge vil det bety at kloridholdige korrosjonsprodukter er fuktige over store deler av året.

Klorider finner en i ulike mengder over alt i naturen. Det største naturlige bidrag får en fra sjøsalt og for store deler av Norskekysten vil bidraget fra havet være helt dominerende for korrosjonshastigheten. NILU har imidlertid vist at deponeringen i kystområdet er mer avhengig av de topografiske forhold enn av avstanden til havet (21). Veisalt i form av kalsiumklorid på grusveier om sommeren og som natriumklorid til snøsmelting på trafikkerte veier om vinteren gir det største lokale forurensningsbidrag av klorid. Kloridbidraget som skyldes forbrenning vil derfor i deler av landet bli ubetydelig sammenlignet med den kloridbelastning som allerede eksisterer i området. Siden en har en eksponensiell sammenheng mellom korrosjon og klorid, vil derfor en liten økning av et høyt kloridnivå gi minimal økning av korrosjonen.

Fastsettelse av en bestemt grense for klorid pr flateenhet som gir økt korrosjon er derfor ikke mulig å gi for et utemiljø i Norge. Dette må vurderes fra sted til sted. Grenser for et innemiljø er lettere å sette, og grensene som benyttes for rengjøring etter brann i Tyskland på $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (3) kan være aktuell som risikogrense for økt korrosjon også i Norge.

Det er mulig at denne grensen også kan benyttes for utemiljø for store deler av Øst-Norge og Trøndelag samt indre strøk av kysten, men for ytre deler av kystlinjen vil en måtte velge en grense som muligens kan være så mye som 100 ganger større

siden det geneerelle korrosjonsnivået er høyere. I kapittel 5.4 vil dette bli vurdert nærmere.

5 ESTIMERING AV SKADER PÅ STÅL

Ved beregning av HCl-innflytelse på stålkorrosjonen er det utført følgende beregninger:

1. Tørrdeponert mengde HCl fra atmosfæren
2. Saltsyremengden i nedbøren ved utvasking av røykfanen
3. Korrosjonsbidraget fra syremengden i avsetning
4. Korrosjonsbidraget fra kloridmengden i avsetning

5.1 Tørrdeponert mengde HCl fra atmosfæren

I NILU-rapport OR 7/83 om miljøbelastninger ved Klemetsrud-anlegget (22) har en benyttet en midlere deponeringshastighet på 0.01 m/s. Korrosjonsmessig kan dette være for lavt, siden stål og forsinkede materialer reagerer med saltsyren og derfor får en økt akkumulering på overflaten sammenlignet med andre og mindre reaktive flater (5). Siden en ikke kjenner til sikre verdier for deponering av HCl har en likevel valgt å bruke samme deponeringshastighet som i NILU OR 7/83.

Valget av saltsyrekonsentrasjoner bør ligge i et realistisk område. Hvis en antar at den tyske grenseverdien for HCl på $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ er den høyeste verdien, kan en sette opp følgende tabell over deponert HCl mengder.

Tabell 2: Deponert mengde av saltsyre pr år ved ulike konsentrasjoner i luften.

HCl-luftkonsentrasjon	Deponerte mengder HCl pr år
100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	31.5 g/m^2
10 "	3.2 "
1 "	0.32 "
0.4 "	0.12 "
0.1 "	0.03 "

Ved de modellberegninger som er utført for Klemetsrud-anlegget er langtidsmiddelet i maksimalområdet beregnet til $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i bakkenivå (22).

5.2 Surhet i nedbør ved utvasking av røykfanen

Beregninger for utvasking av syre fra røykfanen kan utføres med basis i meteorologiske middelveidier over mange år. Meteorologisk institutt opererer i sine data med 30 års gjennomsnittsverdier som standard. 30 års gjennomsnitt for dager med mer enn 1 mm nedbør i Oslo er 117 pr år. Hvis en anslagsvis regner med at ca 50% av disse er snødager, og ser bort fra disse, kan en i prinsippet få vasket ut fanen 58 ganger pr år.

Regnvannets utvaskingseffektivitet er lite undersøkt. I NILUs klimaskap er utvaskingseffektiviteten 100%, men dråpene i klimaskapet er betydelig finere enn i naturen og regnmengden noe større enn gjennomsnittet. En kan anta 75% utvaskings-effektivitet i naturen siden dråpene er større og regnmengder enkelte dager er meget lav. Hvis en videre antar 50% av regnværene kommer sammen med den dominerende vindretning fra SSØ slik at fanen ligger over tilnærmet samme område, så kan en beregne den teoretiske utvaskede mengden på en 1 m^2 stor flate under fanen i ulike avstander fra pipen ved hjelp av NILUs modeller (22). I figur 7 er konsentrasjonsgradienten og middelveidien i fanen fra Klemetsrud utslippet beregnet i avstander på 1000, 2000 og 3000 m fra pipen. Kaller en høyden av fanen H , middelkonsentrasjoner i ulike avstander C_x og antall regnvær pr år W kan en regne ut utvasket mengde saltsyre ut fra formelen

$$M = C_x \cdot N \times 0.75 \times 0.5 \times H$$

I tabell 3 er middelkonsentrasjoner i fanen og utvasket mengde saltsyre for avstandene listet.

Tabell 3: Middelskonsentrasjon i fanen og utvasket mengde saltsyre i fanen ved 20 regnvær i ulike avstander fra pipa.

Avstand fra pipen	Middelskons. i røykfanen (C_X)	Utvasket HCl-mengde pr år
1000	118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	770 mg/m^2
2000	36 "	313 "
3000	24 "	209 "

5.3 Korrosjon på grunn av syre

Korrosjon på stål på grunn av syretilgang vil følge reaksjonen i kapittel 3.



Ved lav pH vil denne kunne gå kvantitativt. Det er derfor en lineær sammenheng mellom syremengden og korrosjoner, hvis en ser bort fra at det kan være andre nøytraliserende reaksjoner på overflaten. Korrosjonsmengden (m korr) kan da beregnes ut fra saltsyremengden (m HCl) etter ligningen:

$$\frac{m \text{ korr}}{[\text{Fe}]} = \frac{m \text{ HCl}}{2 [\text{HCl}]}$$

Omregningen av tørrdeponeringstabellen til korrosjonstap er gitt i tabell 4.

Tabell 4: Vekttap som skyldes tørrdeponering av syre.

Tørrdeponerte mengder HCl pr år $\text{g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$	Vekttap på stål $\text{g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$
31.5	24.1
3.2	2.4
0.32	0.24
0.12	0.10
0.03	0.02

Effekten av våtdeponert HCl er vanskelig å beregne. Ved utvasking blir det deponert betydelige mengder HCl. Avrenning fra de våte flatene gjør at bare en ukjent prosent vil reagere på fritt eksponerte overflater, mens andre deler som takrenner og avløp får samlet opp saltsyre fra større områder enn sitt eget areal. Antar en at 30% av saltsyremengden reagerer på overflater så vil dette gi en årskorrosjon i de ulike avstander som vist i tabell 5.

Tabell 5: Vekttap som skyldes våtdeponering av syre.

Avstand fra pipe m	Korrosjon i dominerende vindretning $\text{g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$
1000	0.17
2000	0.07
3000	0.05

5.4 Korrosjon på grunn av klorid

Som det fremgår av reaksjonsligningen for saltsyrekorrosjon er dannelsen av jernklorid en del av prosessen. Dette medfører at klorid blir vanskelig å vaske ut av korrosjonsproduktet og at akkumuleringsgraden er høy for klorid. Kloridioner behøver ikke tilgang på syre for å akselerere korrosjonen. Så lenge flaten er fuktig og tilgangen på oksygen er normal, så får en reaksjon etter ligningen:



Korrosjonshastigheten (m korr) er avhengig av kloridkonsentrasjonen i regnvann etter formelen:

$$m \text{ korr} = a + b \log[\text{Cl}] \quad (20)$$

a og b er konstanter, se figur 5. Tilsvarende kurver vil en finne hvis en isteden benytter deponert klorid på overflaten.

I figur 6 er resultatene fra referanse 5 og 18 vist i et halv-logaritmisk plott. Korrosjonshastigheten varierer mellom 5 og 50 g korrosjon/m² etter 70 dager for kloridmengder mellom 1-10 µg/m². Vekttapet over et år vil bli mindre enn den matematiske økning med tiden siden rustbelegget vil virke hindrende for videre korrosjon. Erfaringer fra våre feltmålinger tilsier at ett kvartal tilsvarer 1/3 av korrosjonen pr år. Bruker en samme skala skulle det medføre korrosjonshastigheter mellom 15-150 g m⁻² år⁻¹ i figur 9.

Som det fremgår av tabell 2 og 3 er både tørr- og våtdeponeringen i våre beregninger betydelig større enn de kloridmengdene en finner i figur 9. Hvis en tar hensyn til en viss avvasking av klorider på overflaten vil et forsiktig anslag være at kloridbidraget ved våt og tørrdeponering kan tilsvare en korrosjonshastighet på 150 g m⁻² år⁻¹.

Sammenligner en de korrosjonsmengder en får på grunn av syretilgang tabell 4 og 5 med korrosjoner som skyldes kloridionene ser en at det er klorideffekter som betyr mest for den totale korrosjon. Korrosjon på grunn av syre kan maksimalt bety 25 g m⁻² år⁻¹, mens klorid vil selv med forsiktige beregninger tilsvare 150 g m⁻² år⁻¹. Totalt vil en derfor kunne regne en økt korrosjonsbelastning på 150-200 g/år rundt et forbrenningsanlegg.

6 DISKUSJON

Kunnskapene om korrosjonseffekter rundt forbrenningsanlegg synes å være meget begrenset selv i de land som har størst erfaring med denne type anlegg. Erfaringer fra industrier og industribranner viser at en kan vente økt korrosjon ved de saltsyremengder som opptrer rundt et anlegg for avfallsforbrenning.

Beregningene som er utført for å bestemme korrosjonshastigheter i nærområdet er beheftet med store usikkerheter. Ut fra de forutsetninger som er valgt synes kloridmengdene i nær-

miljøet å ha større betydning enn syremengden. Den beregnede korrosjonshastigheter er på $150-200 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$.

Til sammenligning er årskorrosjonen i forurenset byområde ca $300 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ og i landlige områder på Østlandet ca $140 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$. Foreløpige korrosjonsmålinger i Klemetsrud-området viser at området kan klassifiseres som landlig. Siden dagens korrosjonsnivå er bestemt av andre stoffer enn syre og klorid vil tilskuddet fra søppelforbrenning bli et tillegg til dagens korrosjonsnivå. En fordobling av korrosjonshastigheten fra 140 til $300 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ i en sektor langs den dominerende vindretningen kan derfor ventes etter start av forbrenningsanlegget.

På NILU feltstasjoner i kystområdet er korrosjonshastigheten ca $400 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$. Den ulike innflytelsen som klorid har i ulike miljøer kan illustreres ved å bruke figur 5. På Østlandet vil kloridmengden i nedbør være under 2 mg/l som månedsmiddel. En økning av kloridmengden i månedsmiddelet med 5 mg/l til 7 mg/l vil gi en økning i korrosjonen med $150 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$. Ved kloriddominert korrosjon langs kysten på $400 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ vil en ha en kloridmengde i nedbøren på ca 30 mg/l . Med et kloridtilskudd fra forbrenningsanlegget på 5 mg/l vil dette øke korrosjon på en kyststasjon til $420 \text{ g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$.

Modellberegningene for spredning av avgasser er utført ved nøytral sjikting og ved en vindhastighet på 3 m/s (23). Andre meteorologiske betingelser vil forandre fanens utbredning og nedslagsfelt. Dette vil sannsynligvis ha større betydning for den tørravsatte saltsyren enn for den våtavsatte, da regnværet likevel vil passere gjennom hele røykskyen.

Beregningen av mengde avsatt saltsyre er avhengige av deponeringshastigheten for HCl enten i form av små aerosoler eller som gass. Den midlere deponeringshastigheten på 0.01 m/s kan være betydelig større i praksis for de mest aktuelle metallene. Resultater fra forbrenningskammere viser at absorpsjons-
evnen varierer fra metall til metall, og at spesielt stål og galvanisert stål kan absorbere store mengder klorid (5). Dette

er de materialer som er mest benyttet i dagens samfunn og som betyr mest økonomisk i korrosjonssammenhengen. En undersøkelse i klimaskap av deponeringshastigheten av saltsyre på ulike metaller og korrosjonshastigheter for de mest aktuelle metaller ved ulike saltsyremengder vil forbedre grunnlagsdataene for de korrosjonsmessige vurderinger som er utført.

Beregningene av utvasking av syre fra en røyksky som funksjon av avstand er her utført etter helt statiske metoder hvor hver regnværsdag vasker ut fanen kun en gang. Spesielt ved sterk vind og lange regnværsperioder vil en måtte vente avvik fra de beregnede verdier. Målinger som er utført av Weitkamp og medarbeidere ved GKSS over saltsyreutslipp fra forbrenning av klorert avfall i Nordsjøen viser at utvaskingen av saltsyre med regnvann er meget effektiv og at halveringstiden for saltsyre til havs er kortere enn tidligere antatt (24). Tolkningen av dataene er vanskelig og pågår fremdeles. Tilsvarende målinger er ikke utført over land. Avfallforbrenningsanlegget på Klemetsrud er meget godt egnet til å utføre feltforsøk ved utvasking av saltsyre fra røykfanen, siden det ikke er andre store forurensningskilder i området. Eksempelvis kan en kartlegging av nedbørens surhet i et rutenett langs den dominerende vindretningen under forskjellige regnværs-episoder være av interesse.

Den beregnede korrosjonshastigheten som skyldes bidrag fra syre kan synes noe overestimert siden en har antatt at all saltsyre som når overflaten vil gi korrosjon. Det er klart at spesielt på en rusten overflate vil andre reaksjoner inntreffe, og dette vil redusere korrosjonseffekten. Vi har imidlertid ikke tatt med syretilskuddet fra andre komponenter i utslippet, som SO_2 , HF og NO_x , i våre beregninger. Disse komponenter vil gi et bidrag som tilsammen blir høyere enn HCl. Ved bare å ta hensyn til saltsyreutslippene har vi derfor i realiteten innført en 50% reduksjon av syretilskuddet i våre beregninger.

Den kloridinjiserte korrosjonen som er beregnet er avhengig av de parametre og konstanter som legges inn i ligningen:

$$m \text{ korr} = a + b \log[\text{Cl}]$$

De tilgjengelige laboratoriedataene med pålagt salt viser at korrosjonshastigheten i kloridholdig miljø er meget stor selv med relativt små mengder salt på platene. NILUs målinger på Vestlandet viser at tilsvarende resultater blir registrert i praksis (21). I dag kjenner en imidlertid ikke til hvor stor del av den totale kloridmengden i regnværet som blir aktivt med i korrosjonsprosessen. Spesielt under kraftig regnvær vil at en del av kloridet renner av flatene. Det er derfor behov for undersøkelser både av deponeringseffekter for klorid og dose/effekt sammenhenger mellom korrosjon og klorid/saltsyre for å øke beregningenes nøyaktighet.

Skal en vurdere korrosjonseffekten fra saltsyreutslipp over geografiske områder av Norge, synes det som det er de deler av landet hvor tilførselen av sjøsalt er lav at en kan få en markert effekt. Langs store deler av den ytre kystlinje er kloridnivået at så høyt på grunn av sjøsalter at tillegget fra avfallsforbrenning blir marginalt. Syrepåvirkningen vil også bli redusert siden sjøsalt har en betydelig nøytraliserende effekt. Med en riktig plassering av avfallsforbrenningsanlegget langs kysten vil en derfor kunne se bort fra korrosjonsproblematikken. Undersøkelser utført ved NILU viser imidlertid at skjerming og lokale topografiske forhold gjør at sjøsalttilførselen kan være minimal selv svært nær sjøen (21). De korrosjonsmessige problemer ved avfallsforbrenning bør derfor være med ved vurdering av fremtidige anlegg selv i områder hvor en tilsynelatende skulle ha sjøsalt som den dominerende korrosjonsfaktoren.

7 KONKLUSJONER

- Utslipp av HCl fra avfallsforbrenning vil om det ikke kreves rens tiltak, kunne nærmere fordoble korrosjonshastigheten for stål i nærmiljøet i et byområde.
- Korrosjonsøkningen vil bli størst på Østlandet og Sørlandet og over indre strøk av kysten fra Sørlandet og nordover. Skjermede områder langs den ytre del av kysten kan også få økt korrosjon.
- Beregningene av korrosjonshastigheten er utført for stål, men med den pH og de kloridskonsentrasjoner som er til stede vil en få økt angrep på de fleste bruksmetaller.
- En oppfølging av korrosjonsforholdene i nærmiljøet rundt nåværende og fremtidige avfallsforbrenningsanlegg bør vurderes for alle større anlegg.
- Dose/effekt sammenhengen mellom HCl/de ulike metallene er for lite kjent. NILU har utstyr som er velegnet for studier av denne type. En videre oppfølging av denne parameteren bør vurderes.
- Utvaskingseffekten av en røyksky under ulike meteorologiske betingelser bør kartlegges.

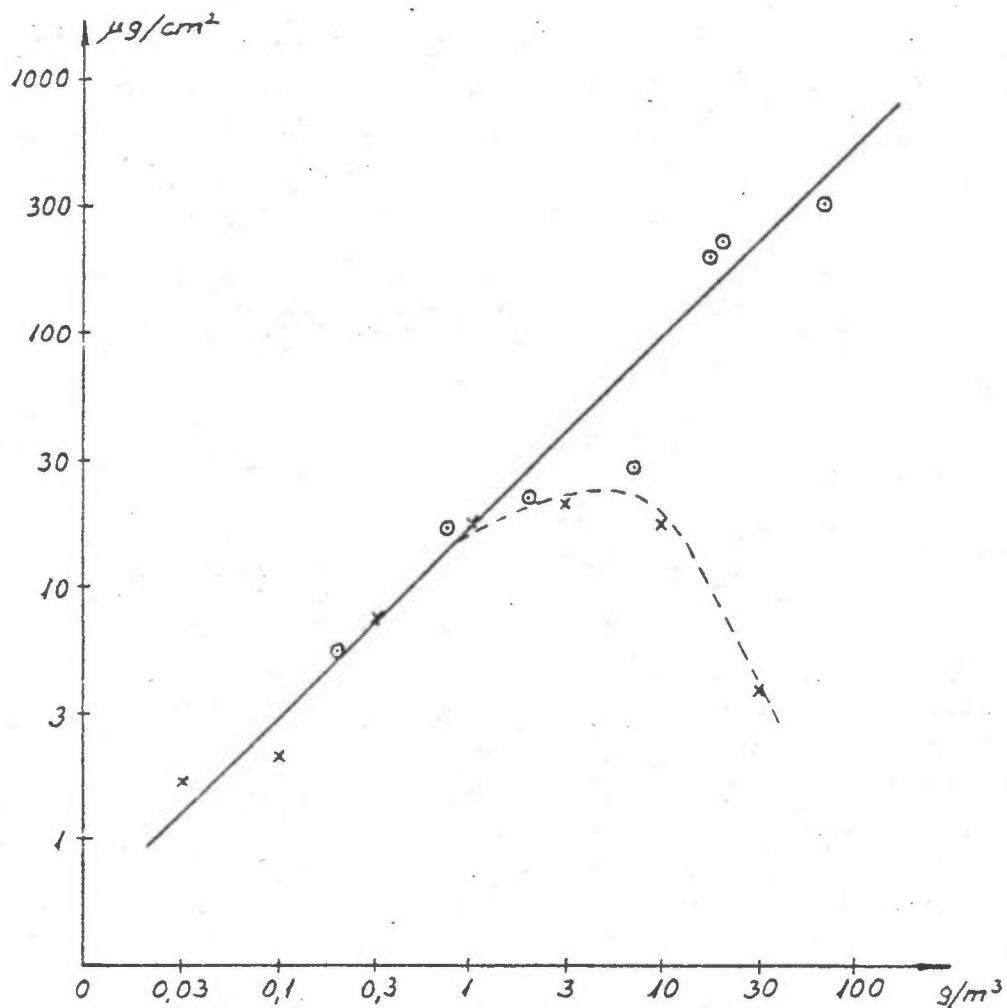
8 REFERANSER

- | | |
|---------------------------------------|---|
| (1) Eistrat, K.
Kucera, V. | Korrosjonsrisiker i samband med brand i PVC. Litteraturstudie og erfarenhetsinsamling. Sth. Korrosionsinstituttet, 1977. (KI-rapport 1977:8.) |
| (2) Statens råd för byggnadsforskning | Korrosion. Praktisk handledning i rustvärdeskydd. Stockholm 1976. (SBFs Råd och anvisningar 8:1). |
| (3) Grupp, H. | Einwirkung HCl-haltige Brandgase auf metallische Werkstoffe sowie Bauteile der Feimeschansk. München, Allianz Versicherung AG, 1973. (Allianz-Berichte, 19) s. 24-29. |

- (4) Sonntag, E. Zum Einfluss der Chloridionenkonzentration auf HCl-gebeizten Stahlblecken auf deren Korrosionsverhalten. Werkst. Korr., 26, 41-44 (1975).
- (5) Fisher, K. Durch Brandgase verursachte Korrosionsfolgeschäden. Schadenprisma, 5, 61-70 (1975).
- (6) Arup, H.
Rislund, E. Påvisning og førebyggelse af PVC røgskader. Glostrup, Korrosionscentralen, 1972.
- (7) Olesen, S.T. Rensning av PVC-røgskadet elektronikmaterieell. Glostrup 1971. (Elektronikcentralen rapport ECR-19).
- (8) Jansen, P. Korrosion av affaldsforbrænding. Tidsskrift for maskinvæsen, 46-48, (1981).
- (9) Fink, F. Verbrennung von Hausmüll mit höheren Kunststoffanteilen. Brennst-Wärme-Kraft, 21, 9, 472-476 (1969).
- (10) Novak, F. Korrosion problems in incinerators Combustion, 40, 5,, 32-40 (1969).
- (11) Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft). Kissing, Weka-Verlag, 1976. s. 50.
- (12) Braun, R.
Brunner, P.
Grabner, E.
Hämmerli, H.
Obrist, W. Stand des Wissens und der Technik bei der Rauchgasreinigung in Muellverbrennungsanlagen. Dübendorf 1981. (EAWAG-Berichte 30-512) s. 26.
- (13) Barton, K.
Bartonova, Z. Mechanismus der Fe-Zn und Cu Korrosion in feuchter HCl-Dämpfe Erhalten der Atmosphäre. Collect.Czechosl. Chem. Commun, 32, 7, 2431-8 (1967).

- (14) Rice, D.W.
Peterson, P.
Rigby, E.B.
Phippo, P.B. P.
Cappele, R.J.
Tremoureaux, R. Atmospheric corrosion of copper and silver.
J. Electrochem. Soc., 128, 275-284 (1981).
- (15) Haagenrud, S.E.
Kucera, V.
Gullman, J. Atmospheric corrosion testing with electrolytic cells in Norway and Sweden.
I: Atmospheric Corrosion red: W.H. Ailor. New York, Wiley, 1982. s. 669-693.
- (16) Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in Aqueous solutions.
Oxford, Pergamon Press, 1966.
- (17) Gotaas, Y. Nødvendig fortykning av atmosfæren av forurensninger fra forbrenningsanlegg for avfall.
Lillestrøm 1982. (NILU OR 45/82.)
- (18) Våland, T. Virkninger av NaCl på korrosjon av jern i O₂-atmosfære mettet med vann-damp.
Kjeller 1966. (FFIK TN K340).
- (19) Henriksen, J.F. The behaviour of NaCl on Fe exposed to a humid atmosphere of nitrogen and oxygen. Corrosion Science, 9, 577-584 (1969).
- (20) Haagenrud, S.E. Klassifisering av atmosfærisk korrosjonsmiljø/standardisering.
SINTOM-konferanse Hurdal 1982.
Lillestrøm 1982. (NILU F 2/82).
- (21) Anda, O.
Haagenrud, S.E. Havsaltavsetninger målt med NILUs nedbørsamler og aerosolfelle.
Lillestrøm 1984. (NILU TR 8/84.)
- (22) Gotaas, Y. Miljøbelastning fra et forbrenningsanlegg for avfall, olje og kull på Klemetsrud. Luftforurensninger.
Lillestrøm 1983. (NILU OR 7/83.)

- (23) Sivertsen, B. The application of Gaussian dispersion models at NILU.
Lillestrøm 1980. (NILU TN 11/80.)
- (24) Weitkamp, C. Hydrogen chloride distribution in plumes of incineration ships: preliminary results of a campaign with R/V-Tabasis in summer 1982. Geestacht, GKSS-Forschungszentrum, 1984. (GKSS 83/E/10E).

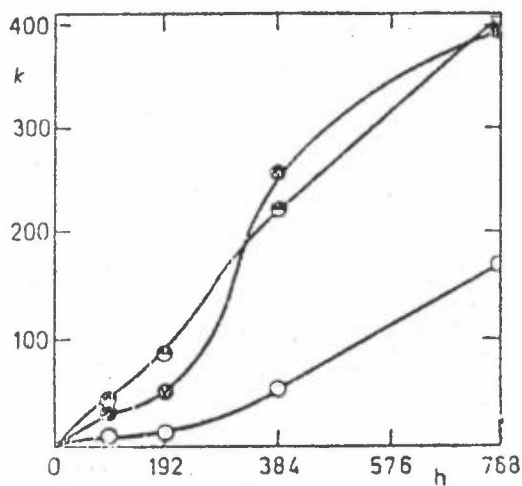


Samband mellan kloridhalt på provtyor och förbränd PVC-mängd per volymenhet försöksutrymme (13).

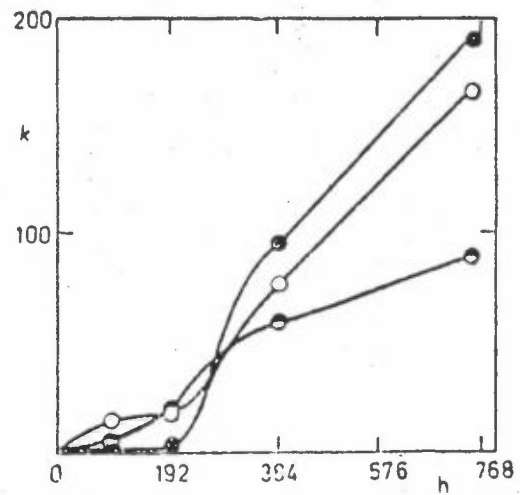
⊙ - Försöksutrymme 150 l (Korrosionscentralen)

X - Försöksutrymme 75 l (Elektronikcentralen)

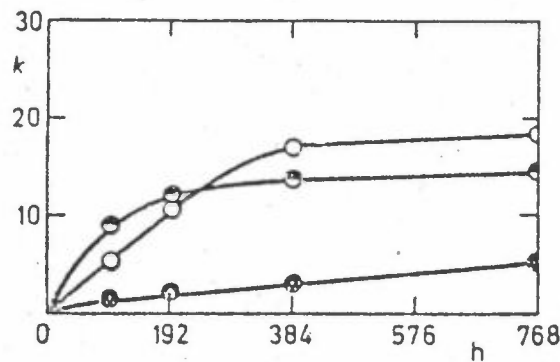
Figur 1: Undersökelse av deponert mängde HCl på flater i olika förbränningsförsök utfört ved Korrosionscentralen og Elektronikcentralen (6,7).



Eisen-Stahl-Korrosion $k(\text{g m}^{-2})$ in der durchströmenden Atmosphäre mit einem $\text{HCl}(\text{g})$ Gehalt von $7 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Vol. % und einer Relativfeuchtigkeit von $80\% \pm 3\%$
 ● 20, ○ 30, ● 40°C.

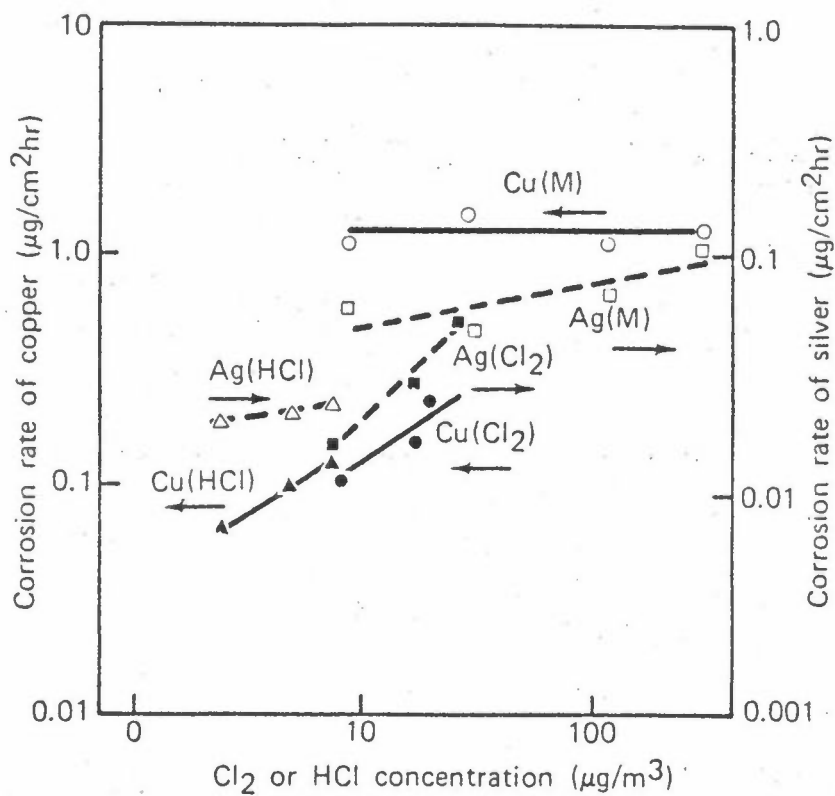


Zinkkorrosion $k(\text{g m}^{-2})$ in durchströmender Atmosphäre mit $\text{HCl}(\text{g})$ Gehalt von $7 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Vol. % und mit einer Relativfeuchtigkeit von $80 \pm 3\%$
 ● 20, ○ 30, ● 40°C.



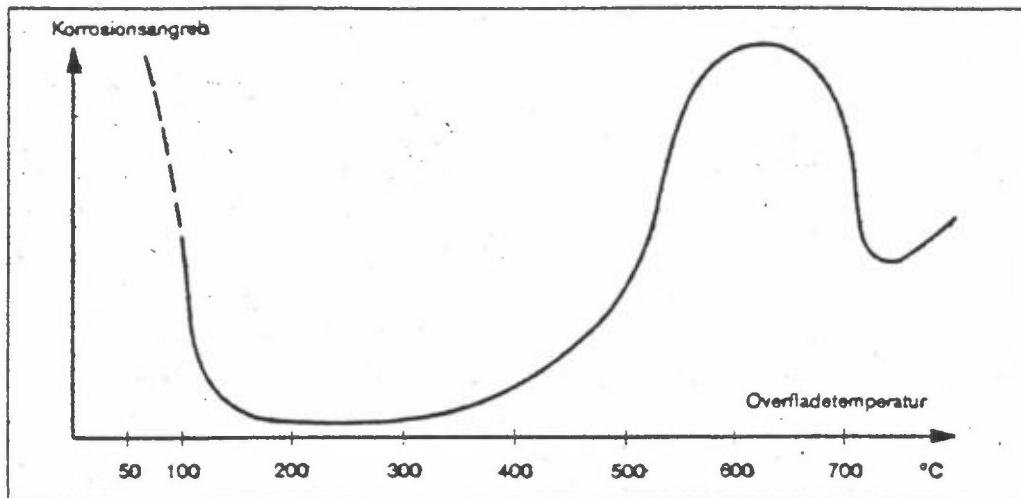
Kupferkorrosion $k(\text{g m}^{-2})$ in durchströmender Atmosphäre mit $\text{HCl}(\text{g})$ Gehalt von $7 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Vol. % und mit einer Relativfeuchtigkeit von $80 \pm 3\%$
 ● 20, ○ 30, ● 40°C.

Figur 2: Korrosjon på stål, sink og kobber i g /m^{-2} ved påvirkning av saltsyre ved ulike temperaturer (13).



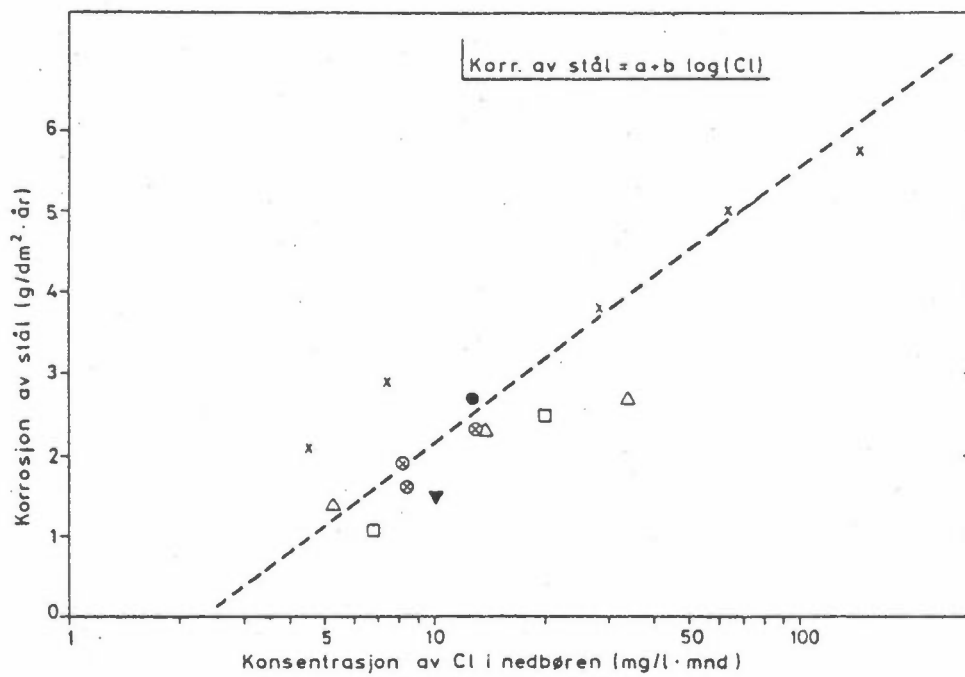
7 Corrosion rate of copper and silver versus Cl₂ or HCl concentrations. M, Environment A (Table III) with variable Cl₂, Cl₂ is the single pollutant in the environment, HCl is the single pollutant in the environment. The arrows identify the appropriate scale (RH=70%, T=25°C).

Figur 3: Sølv- og kobber-korrosjon ved lave saltsyrekonsentrasjoner (14).

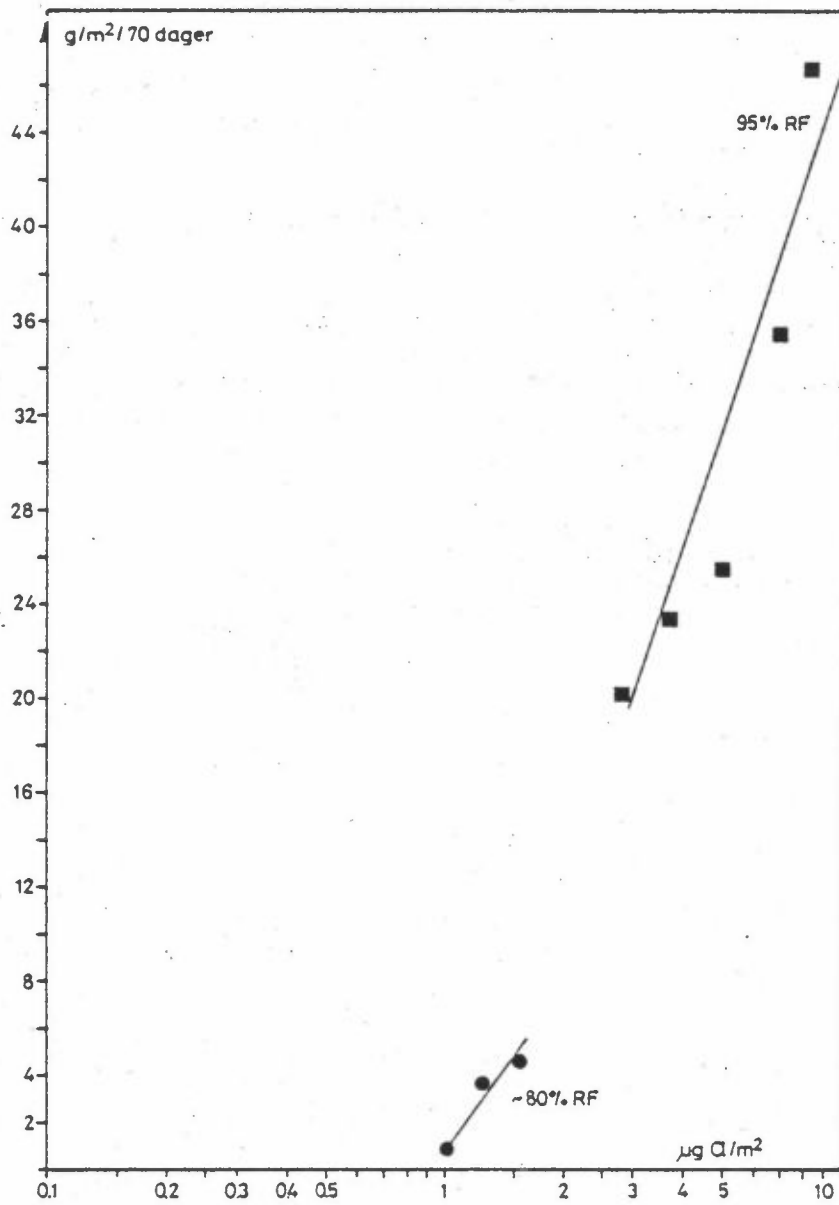


Korrosionens afhængighed af materialets overfladetemperatur.

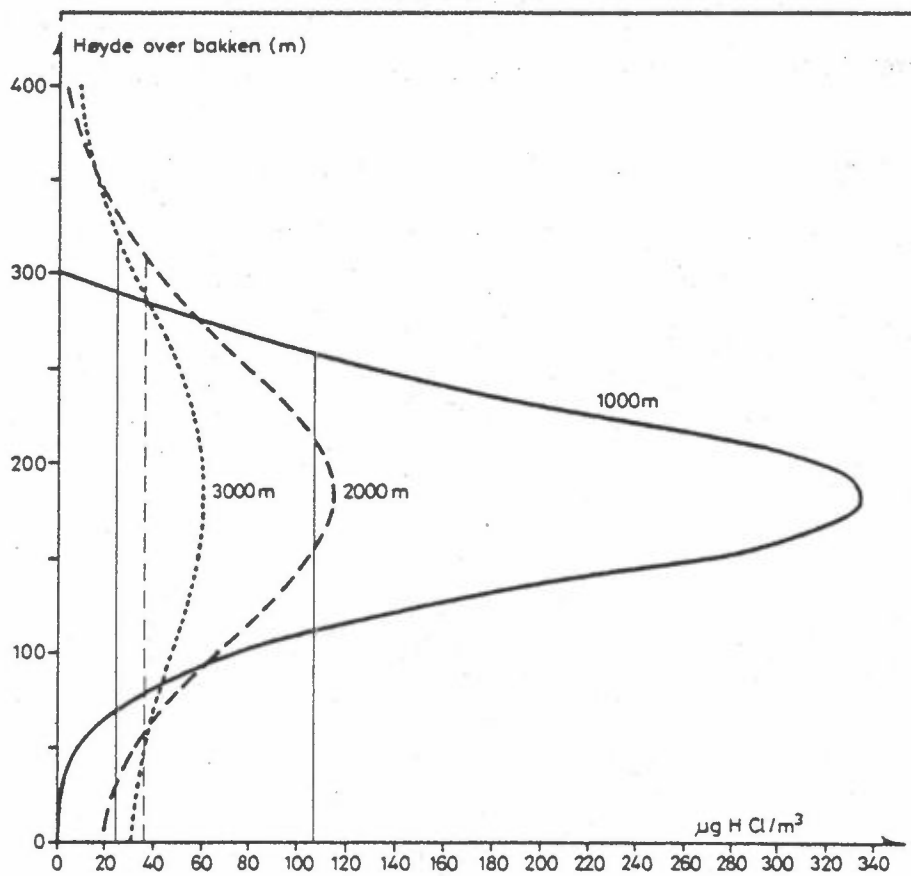
Figur 4: Prinsippfigur over stålkorrosjon ved påvirkning av saltsyre ved forskjellige temperaturer (8).



Figur 5: Vekttap på stål ved ulike kloridbelastninger i regnvannet langs norskekysten (20).



Figur 6: Vekttap på stål ved ulike mengder klorid deponert på overflaten (4, 18).



Figur 7: Saltsyrekonsentrasjoner gjennom tverrsnitt av røykfanen i 1000 m, 2000 m og 3000 m fra pipen.

