

## METODY OKREŚLANIA ZAGROŻENIA KOROZJĄ WYSOKOTEMPERATUROWĄ POWIERZCHNI OGRZEWALNYCH KOTŁÓW SPALAJĄCYCH LUB WSPÓŁSPALAJĄCYCH BIOMASĘ

### METHODS OF RISK DETERMINATION OF HIGH TEMPERATURE CORROSION FOR HEATING SURFACES IN BIOMASS FIRED OR CO-FIRED BOILERS

*W pracy opisano procesy korozji siarkowej i chlorowej oraz zaprezentowano metody diagnostyczne i badawcze, mające na celu przeciwdziałanie niebezpiecznemu zjawisku korozji wysokotemperaturowej, której tempo potrafi wzrosnąć nawet o rząd wielkości po zastąpieniu paliw nieodnawialnych (jak węgiel kamienny) biomasy pochodzenia rolniczego. Opisane w artykule metody diagnostyczne pozwalają z wyprzedzeniem określić zagrożenie korozyjne i uniknąć niespodziewanych, zwykle bardzo kosztownych awarii.*

**Słowa kluczowe:** kocioł, biopaliwo, korozja wysokotemperaturowa.

*This paper describes the processes of sulphur and chlorine corrosion in boilers, and presents diagnostic and research methods for the prevention of the dangerous phenomenon of high temperature corrosion, the rate of which can increase by even one order of magnitude after the replacement of fossil fuels (such as coal) with agricultural biomass. The diagnostic methods described in this article help determining in advance the risk of corrosion and avoid unexpected and usually very expensive failures.*

**Keywords:** boiler, biofuel, high-temperature corrosion.

#### 1. Wprowadzenie

W trakcie negocjacji w sprawie przystąpienia Polski do Unii Europejskiej, prowadzonych do maja 2003 roku, Polska zobowiązała się do osiągnięcia w roku 2010 poziomu 7,5% krajowego zużycia energii elektrycznej brutto z odnawialnych źródeł energii (OZE), w tym aż 4,5% miało pochodzić z biomasy. W dniu 30 maja 2003 r. Minister Gospodarki wydał rozporządzenie [7] otwierające rynek zbytu energii wyprodukowanej m.in. w procesie spalania paliw pochodzenia rolniczego, która jednoznacznie została zakwalifikowana jako energia odnawialna. Dodatkową zachętą było m.in. zwolnienie energii elektrycznej wyprodukowanej ze źródeł odnawialnych z podatku akcyzowego [9].

Te (i temu podobne) działania wpływały na ciągły wzrost udziału surowców odnawialnych w ogólnej strukturze paliw spalanych w Polsce. Coraz większa ilość kotłowni decyduje się na spalaniu lub współspalaniu biomasy. Niesie to bardzo pozytywne efekty ekologiczne (biomasa uważana jest za paliwo o zerowej emisji CO<sub>2</sub>), oraz społeczne. Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii wpływa na powstawanie nowych miejsc pracy przy produkcji biomasy, przy obsłudze urządzeń technologicznych do jej spalania, przy transporcie, magazynowaniu itd.

Niestety istnieją też negatywne zjawiska wynikające z zastępowania konwencjonalnych paliw paliwami odnawialnymi. Do najważniejszych negatywnych skutków stosowania biomasy należy zaliczyć wzrost zagrożenia korozją wysokotemperaturową powierzchni ogrzewalnych kotłów nawet o rząd wielkości. Problem ten ma duże znaczenie zarówno w lokalnych kotłowniach jak i w energetyce zawodowej, gdzie współspalanie biomasy gwałtownie pogarsza żywotność rur ekranów parowników, skracając ją nawet do 2-3 lat. Korozja jest główną przyczyną awarii związanych z nieszczelnościami ekranów, oraz koniecz-

#### 1. Introduction

During negotiations on Polish accession to the European Union carried out until May 2003, Poland pledged to achieve a level of 7.5% of national gross electricity consumption from renewable energy sources (RES) by 2010, including as much as 4.5% of energy from biomass. On 30th May 2003, the Minister of Economy issued a government order [7] that opened the market for energy produced from the combustion of fuels coming from agricultural sources, clearly classified as renewable energy. An additional incentive was an exemption from excise duty for electricity produced from renewable sources [9].

These and other similar measures contributed to a continuous increase in renewable materials in the overall structure of fuel burned in Poland. An increasing number of boilers are switching to biomass firing or co-firing, with very positive ecological effects (biomass fuel is considered to have zero CO<sub>2</sub> emission). Additionally, the use of renewable sources of energy creates new jobs in the production of biomass, maintenance of technological equipment, transport, storage, etc.

Unfortunately, replacing conventional fuels with renewable fuels also causes certain adverse effects. The most important is an increased risk of high temperature corrosion of boiler heated surfaces, by even an order of magnitude. This problem is crucial for both local boiler houses and the power industry, where biomass co-firing dramatically shortens the life of evaporator walls water tubes, reducing it even to 2-3 years. Corrosion is a major cause of failures associated with leaks in screens, and replacement of damaged screens may be required even after only a dozen or so months of operation (fig. 1). Unexpected failures related to high temperature corrosion may lead to the shut-down of the boiler and costs reaching even millions of

ności ich wymiany i może spowodować uszkodzenia ekranów już po kilkunastu miesiącach eksploatacji (rys. 1). Efekty w postaci niespodziewanych awarii w wyniku działania korozji wysokotemperaturowej prowadzą do konieczności wyłączenia kotła i poniesienia kosztów (remontów, przerw w produkcji, kar za niedotrzymanie umów itp.) sięgających nawet milionów złotych.

Korozja wysokotemperaturowa jest chemicznym procesem utleniania metali w wysokiej temperaturze i w różnego typu spalinach lub środowiskach zawierających głównie siarkę, siarkowodór lub chlorowce. Objawia się ona zniszczeniem metalu i zmianą wytrzymałości mechanicznej. Jej specyfika polega na tym, że na powierzchni metalu nie tworzy się jednorodna, pasywna warstwa tlenków, jak to ma miejsce w normalnych warunkach utleniania. Dla wystąpienia korozji wysokotemperaturowej oprócz odpowiedniego składu chemicznego spalin niezbędna jest wysoka temperatura, w której, przy niedomiarze tlenu w palenisku, siarka, chlor i fluor wchodzą w reakcje chemiczne z tlenem, tworzącym ochronną warstwę tlenków na powierzchni rur, a następnie reagują z żelazem powodując szybki ubytek grubości ścianki [10].

## 2. Wpływ paliw pochodzenia rolniczego na rodzaj mechanizmu korozji

W konwencjonalnych paleniskach spalających węgiel głównym związkiem zawartym w tym paliwie i intensyfikującym procesy korozyjne była siarka S. Pierwiastek ten ma tutaj tak duże znaczenie, że mechanizm korodowania powierzchni ogrzewalnych nazwano korozją siarkową (jest to uproszczona nazwa korozji siarczanowo-siarczkowej).

Efektem działania korozji siarkowej są ubytki występujące na zewnętrznej powierzchni rury, gdzie powstaje gruba warstwa magnetytu ( $Fe_3O_4$ ), która zawiera pasma i wysepki siarczków. Znaczenie siarki w procesach korozji wysokotemperaturowej wynika m.in. ze znaczenia temperatury dla tego pierwiastka. O ile w niższych temperaturach siarka może wystąpić w postaci  $S_{\alpha}$ ,  $S_{\gamma}$ ,  $S_{\delta}$ , to w temperaturze powyżej 700°C aktywną cząstką siarki jest siarka pierwiastkowa,  $S_2$ . W spalinach kotła siarka występuje w postaci  $H_2S$ ,  $SO_2$  i  $SO_3$  [5].

W przypadku stosowania biopaliw, bardzo często do paleniska wprowadzany jest inny agresywny pierwiastek: **chlor**. Zawartość chloru np. w słomie jest kilkakrotnie większa niż w węglu (0,4÷0,8%) [3]. Wyniki wielu badań [2,8] wykazują, że chlorki mogą poważnie wpływać na korozję wysokotemperaturową metali. Na powierzchni skorodowanych rur prawie zawsze stwierdza się obecność chloru. Fazy chloru, np.  $FeCl_2$ , występują łącznie z tlenkami żelaza i siarczkami żelaza. Ważną cechą korozji chlorkowej jest to, że chlor akumuluje się w pobliżu lub na styku powierzchni metalu i ochronnych tlenków. Możliwość wystąpienia korozji chlorkowej sygnalizuje obecność  $NaCl$  w osadach na powierzchni metalu, ewentualnie obecność  $HCl$  lub  $Cl_2$  w gazach w pobliżu ścian. Przy braku siarki w układzie występujące w osadach chlorki metali alkalicznych mają silnie korozyjne działanie. Korozja ta objawia się ciemną warstwą tlenków, ułożoną wielowarstwowo i słabo



Rys. 1. Fragment skorodowanych rur ekranu parownika kotła BP-1150

Fig. 1. Corroded evaporator's pipes of BP-1150 boiler

zloties (repairs, production downtime, penalties for failure to comply with contracts, etc.).

High temperature corrosion is a chemical process of metal oxidation at high temperatures and in various gases or environments containing mainly sulphur, hydrogen sulphide or halogens. It causes the destruction of metal and changes mechanical strength. Its specificity lies in that a homogeneous passive layer of oxides does not appear on the metal surface as is the case in normal oxidation. High temperature corrosion, in addition to specific chemical composition,

requires a high temperature in which the oxygen deficit in the combustion chamber results in the reaction of sulphur, chlorine and fluorine with oxygen contained in the protective oxide layer on the surface of water tubes, and then their reaction with iron, causing a rapid decrease in wall thickness [10].

## 2. Effect of fuels from agricultural sources on the nature of the mechanism of corrosion

In conventional combustion chambers for coal incineration, the main compound contained in this fuel that is responsible for the intensification of corrosion processes is sulphur S. This element is so important in this regard that the mechanism of corrosion of heated surfaces is called sulphurous corrosion (a simplified version of the more proper term sulphate-sulphide corrosion).

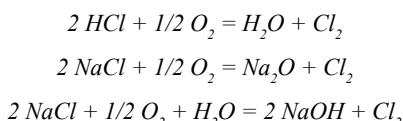
The effect of sulphur corrosion are losses on the outer surface of the water tube where a thick layer of magnetite is formed ( $Fe_3O_4$ ) which contains strips and patches of sulphides. The importance of sulphur in high temperature corrosion processes results for example from the importance of temperature for this element. Whereas at lower temperatures sulphur may occur as  $S_{\alpha}$ ,  $S_{\gamma}$ ,  $S_{\delta}$ , at temperatures above 700°C the active sulphur molecule is elemental sulphur  $S_2$ . In boiler flue gases, sulphur occurs as  $H_2S$ ,  $SO_2$  and  $SO_3$  [5].

The use of biofuels often results in the exposure of the combustion chamber to another aggressive element - chlorine. For example in straw the chlorine content is several times greater than in coal (0.4 ÷ 0.8%) [3]. Results of several studies [2,8] show that chlorides can seriously enhance the high temperature corrosion of metals. The surface of corroded water tubes almost always contains chlorine. Phases of chlorine, such as  $FeCl_2$ , occur together with iron oxides and iron sulfides. An important feature of chloride corrosion is that chlorine accumulates near or at the junction between the metal surface and protective oxides. The potential for chloride corrosion is indicated by the presence of  $NaCl$  in the deposits on the surface of the metal, alternatively by the presence of  $HCl$  or  $Cl_2$  in the flue gases near the walls. In the absence of sulphur in the system, alkali metal chlorides in residues have a highly corrosive effect. This corrosion is mani-

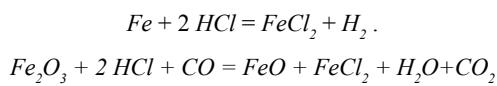
trzymającą się powierzchni rury. Warstwa osadów popiołu na powierzchni parownika jest raczej cienka, może być grubsza w przypadku rur przegrzewacza.

Mechanizm gazowej korozji chlorkowej (rys. 2) zależy od atmosfery w pobliżu ekranów. W warunkach utleniających ( $[O_2] > 2\%$ ,  $[CO] < 0,2\%$ ) zachodzi tzw. aktywne utlenianie metalu. Dyfundujący przez warstwę tlenków chlor reaguje z powierzchnią metalu ( $Fe$ ,  $Cr$ ) [3]:

W badaniach laboratoryjnych [2] stwierdzono, że np. koncentracja 0,8%  $HCl$  w gazie potrafi kompletnie zniszczyć integralność warstwy zarówno  $Fe_2O_3$  jak i  $Fe_3O_4$ . Obecność  $Cl_2$  może być stabilizowana przez następujące reakcje zachodzące w wysokich temperaturach [8]:



Uważa się, że  $HCl$  reaguje z zewnętrznymi ziarnami wcześniejszej utworzonej warstwy ochronnych tlenków tworząc mikrokanaliki, którymi inne cząstki  $HCl$  atakują metal. Na powierzchni metalu  $HCl$  reaguje z  $Fe$  tworząc lotne chlorki żelaza:



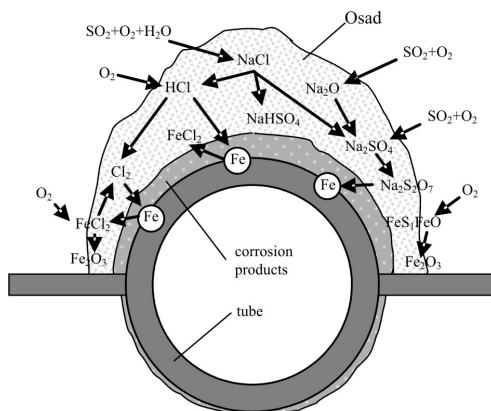
Wydzielające się  $H_2$ ,  $H_2O$  i  $CO_2$  doprowadzają do mikropęknięć struktury

### **3. Metody określania zagrożenia korozycyjnego kotła spalającego biopaliwo**

W celu określenia zagrożenia korozyjnego kotła spalającego paliwo pochodzącego rolniczego należy monitorować zagrożenie korozją zarówno siarkową jak i chlorową. W tym celu należy:

- okresowo (raz do roku) oceniać stan powierzchni ogrzewalnych kotła, w razie wątpliwości warto wykonać badania metalograficzne lub określić stan metalu przy pomocy badań nieniszczących (np. ultradźwiękowych mierników grubości);
  - badać skład spalin w pobliżu powierzchni ogrzewalnych kotła;
  - badać osady na powierzchniach ogrzewalnych kotła.

Zarówno w Polsce jak i za granicą nowe warunki spalania przy udziale biomasy zaskakiwały eksplotatorów bloków energetycznych niespodziewanymi awariami. Naturalnym przeciwdziałaniem stała się diagnostyka powierzchni ogrzewalnych kotłów, która została wprowadzona do standardowych elementów obsługi kotłów w większości krajów europejskich. W części bogatych krajów (głównie w Niemczech, Anglia i w USA) standardowym podejściem stało się również napawanie ekranów powłoką zawierającą chrom i nikiel, *Inconel*. W literaturze można również spotkać próby zmiany atmosfery w kotłach podejmowane i analizowane przez zagranicznych ba-

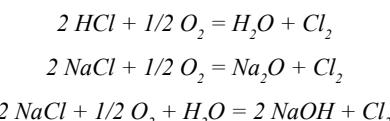


Rys. 2. Mechanizm korozji w warstwie osadu [4]  
 Fig. 2. Corrosion mechanism at the deposits layer

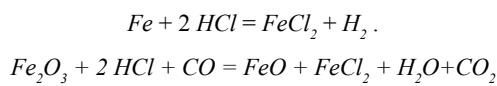
fested by a dark layer of oxides, with many sub-layers, and poor binding to the water tube surface. Layers of ash deposits on the surface of the evaporator are rather thin, it may be thicker in the case of superheater tubes.

The mechanism of chlorine gas corrosion (fig. 2) depends on the atmosphere near the screens. In oxidizing conditions ( $[O_2] > 2\%$ ,  $[CO] < 0.2\%$ ) active oxidation of metal occurs. Chlorine diffuses through the layer of oxides and reacts with the surface of the metal (*Fe*, *Cr*) [3].

Laboratory studies [2] have shown that a concentration of 0.8%  $HCl$  in the gas can completely destroy the integrity of  $Fe_2O_3$  and  $Fe_3O_4$  layers. The presence of  $Cl_2$  can be stabilized by the following reactions occurring at high temperatures [8]:



It is believed that  $HCl$  reacts with the outer grains of previously formed layers of protective oxides, forming microchannels through which other  $HCl$  particles attack the metal. On the surface of the metal,  $HCl$  reacts with  $Fe$  to form volatile iron chlorides:



The resultant  $H_2$ ,  $H_2O$  and  $CO_2$  lead to microcracks.

### **3. Methods for determination of corrosion risk in a biofuel fired boiler**

In order to determine the risk of corrosion in an agricultural biofuel fired boiler, the risk of both sulphur and chlorine corrosion should be monitored. To this end one should:

- periodically (annually) assess the status of the boiler heating surfaces, and if in doubt, perform metallographic tests or examine the state of metal using non-destructive testing (e.g. ultrasonic thickness gauges);
  - examine the composition of flue gases in the vicinity of the boiler heating surfaces;
  - examine deposits on the heated boiler surfaces.

Both in Poland and abroad, new combustion conditions associated with the combustion of biomass surprised power units with unexpected failures. The natural counteraction is now diagnostics of boiler heating surfaces introduced into the standard control elements of boilers in most European countries. Some rich countries (mainly in Germany, Great Britain and the U.S.) also use a standard technique of plating screens with a layer containing chromium and nickel, i.e. *Inconel*. In literature, attempts at changing the atmosphere in boilers can also be found, taken and analyzed by foreign researchers [1]. However, a comprehensive approach, based on the results of technical and

daczy [1]. Jednakże kompleksowe i oparte na wynikach analiz techniczno - ekonomicznych podejście do problemów ochrony antykorozyjnej kotłów pyłowych, wprowadzono dotąd w elektrowniach i elektrociepłowniach grupy EDF, która jest właścicielem większości tych zakładów zarówno w Polsce jak i we Francji.

### 3.1. Badania stanu powierzchni ogrzewalnych kotła

Integralną częścią strategii przeciwdziałania korozji wysokotemperaturowej jest obserwacja ubytków metalu na ściankach rur ekranów kotłów, która stała się jednocześnie weryfikacją przydatności badań składu chemicznego spalin w warstwie przyściennej ekranów parownika kotła. Do metod badania ubytków grubości rur ekranowych wykorzystuje się następujące metody:

- ultradźwiękową,
- EMAT (Electromagnetic Acoustic Transducer),
- IR thermography (badanie przy użyciu podczerwieni),
- pobieranie i badanie wycinków rur.

Podstawową obecnie metodą diagnostyki określania tempa korozji jest okresowy pomiar grubości rur parownika metodą ultradźwiękową. Metoda ta potwierdza fakt istnienia efektu korozji (przez zaobserwowanie ubytków rur ekranowych) oraz wskazuje konieczność wymiany pocienionych rur, lecz nie można przy jej stosowaniu określić charakteru procesu korozji. Metoda ta, obecnie najtańsza, nie daje także możliwości szybkiego stwierdzenia skuteczności podejmowanych przedsięwzięć mających na celu spowolnienie tempa korozji. Ultradźwiękowego pomiaru ubytku grubości rury dokonuje się zwykle w trzech kierunkach (rys. 3).

### 3.2. Pomiary składu spalin

Badania składu chemicznego spalin w warstwie przyściennej ekranów parowników kotła wykonuje się w celu określenia ich zagrożenia korozją wysokotemperaturową i wskazania miejsc, w których występuje atmosfera silnie redukcyjna przyspieszająca zjawiska korozji, oraz w celu identyfikacji gazów:  $KCl$ ,  $NaOH$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2S$  i innych, które biorą udział w reakcjach korozji. Badanie takie przeprowadza się dla stref w pobliżu ścian komory paleniskowej przez odpowiednio zaprojektowane krótkie, zasysając spaliny do analizatorów składu chemicznego spalin [4]. W celu określenia zagrożenia korozycyjnego parownika kotła pyłowego należy określić zakres badań, w tym ilość analizowanych składników oraz wykonać wizualizację składu chemicznego spalin (rys. 4).

W dziedzinie badań korozji wysokotemperaturowej najważniejszymi składnikami są:

- $O_2$ , którego duże stężenie świadczy, że w palenisku panuje atmosfera utleniająca - charakteryzująca małe zagrożenie korozją,
- $CO$ , którego duże stężenie (zwykle przyjmuje się powyżej 5 000 ppm) świadczy, że w palenisku panuje atmosfera redukcyjna, charakteryzująca duże zagrożenie korozją.

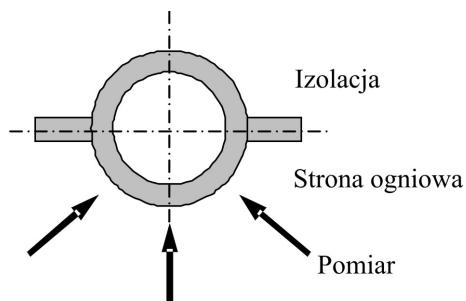
economic analyses of corrosion-related problems in pulverized fuel boilers has so far only been introduced by the EDF Group, the owner of most power plants in Poland and France.

### 3.1. The examination of boiler heating surfaces

An integral part of a prevention strategy is the observation of high corrosion losses in metal on the walls of boiler screen water tubes, which serves at the same time as a verification of tests of the chemical composition of gases in the boundary layer of boiler evaporator screens. The examination of the loss in water tube thickness may use the following methods:

- ultrasound,
- EMAT (Electromagnetic Acoustic Transducer)
- IR Thermography (using infrared)
- collection and examination of water tube fragments

At present, the main diagnostic method used for the determination of the rate of corrosion is a periodical ultrasonic measurement of the evaporator tubes thickness. This method confirms the existence of corrosion (by the detection of loss in screen tubes) and indicates the need to replace thinner pipes, but cannot be applied to determine the nature of the corrosion process. This method, currently the cheapest, does not offer the possibility of quick determination of the effectiveness of measures aimed at slowing the rate of corrosion. Ultrasonic thickness measurement of water tube thickness loss is usually carried out in three directions (fig. 3).



Rys. 3. Przyjmowane standardowo miejsca pomiaru grubości ścianki na obwodzie rury  
Fig. 3. Places taken for measurements of pipe wall thickness (showed by arrows)

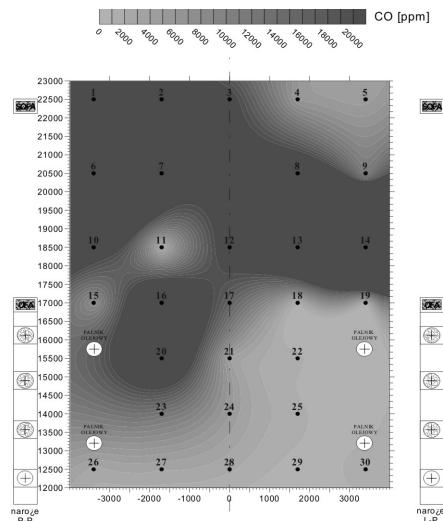
### 3.2. Measurements of flue gas composition

The study of the chemical composition of flue gases in the boundary layer of evaporator screens is performed to determine risk of high-temperature corrosion and indications of places with a strongly reductive atmosphere that accelerates corrosion, and to identify gases:  $KCl$ ,  $NaOH$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2S$  and others that are involved in corrosion reactions. This examination is carried out for zones near the walls of the combustion chamber by appropriately designed probes, sucking the exhaust flue gases into chemical composition analyzers [4]. In order to determine the risk of corrosion of a pulverized fuel boiler evaporator, the range of the survey should be determined, including the number of analyzed components and visualization of the chemical composition of gases (fig. 4).

In the examination of high temperature corrosion, the most important components are:

- $O_2$ , a high concentration of which indicates an oxidizing atmosphere in the combustion chamber and a low risk of corrosion,
- $CO$ , a high concentration of which (usually more than 5 000 ppm) indicates a reduction atmosphere in the combustion chamber characterized by a high risk of corrosion.

In order to more accurately determine the risk of corrosion during the combustion of biofuels, one should also examine the



Rys. 4. Przykładowa wizualizacja rozkładu CO w spalinach warstwy przyściennej ściany przedniej parownika kotła OP-430  
Fig. 4. Exemplary visualisation of CO content layout in the OP-430 boiler flue gases

W celu dokładniejszego określenia zagrożenia korozycyjnego przy spalaniu biopaliw należy badać ponadto stężenia innych składników spalin, takich jak:  $HCl$ ,  $H_2S$ , oraz  $SO_4$ .

### 3.3. Badanie osadów na powierzchniach ogrzewalnych kotłów

W celu określenia zagrożenia korozją chlorową należy wykonać badania osadów na powierzchniach ogrzewalnych kotła pod kątem występowania w nich siarki (korozja siarkowa) jak i chloru (korozja chlorowa). Ponadto ważnymi pierwiastkami określającymi zagrożenie korozycyjne są potas  $K$  i sód  $Na$ , które występują w dużej ilości w biopaliwie i obniżają temperaturę miękknięcia popiołu. Przyczyniają się w ten sposób do szlakowania powierzchni ogrzewalnych i wzrostu tempa korozji wysokotemperaturowej. Konieczność oceny zagrożenia korozją chlorową pojawia się zwykle wraz z wprowadzaniem spalania lub współspalania biomasy o dużej zawartości chloru (np. słomy rzepakowej). Cenne jest także badanie (oprócz osadów) zużala i popiołu ze względu na możliwą obecność chloru.

## 4. Podsumowanie

Stosowanie biopaliw, a zwłaszcza słomy zawierającej dużą ilość chloru może spowodować wiele problemów eksploatacyjnych kotłów. Część z nich jest rozpoznana i uwzględniana w momencie zmiany paliwa, jak problemy z przemiałem biomasy, z transportem czy z dozowaniem. Jednakże większość zakładów spalających biopaliwa nie uwzględnia intensyfikacji procesów korozycyjnych i wzrostu szlakowania. W skrajnym przypadku podczas spalania i współspalania biopaliw możliwe jest zredukowanie trwałości stalowych elementów kotła (głównie parownika) do 2-3 lat i wystąpienie niespodziewanych, często bardzo kosztownych awarii. Przy współpracy z polskimi elektrowniami i elektrocieplowniami wypracowano metody określenia zagrożenia korozycyjnego na podstawie: badań grubości ścianek rur ekranowych, pomiarów składu spalin w warstwie przyściennej kotła, oraz badań osadów. W praktyce najlepsze efekty daje równoczesne stosowanie wszystkich trzech metod. Pozwala to uniknąć niespodziewanych awarii,

concentrations of other flue gas components, such as  $HCl$ ,  $H_2S$ , and  $SO_4$ .

### 3.3. Examination of deposits on heat transfer surfaces

In order to determine the risk of chlorine corrosion, tests should be performed on the deposits covering the heat transfer surfaces in a boiler for the presence of sulphur (sulphur corrosion) and chlorine (chlorine corrosion). Other important elements for the risk of corrosion are sodium  $Na$  and potassium  $K$ , which are present in large quantities in biofuel and decrease the temperature of ash softening. In this way, they contribute to slag formation on heat transfer surfaces and a high growth rate of corrosion. The need for risk assessment of chlorine corrosion usually occurs together with the introduction of firing or co-firing of biomass with a high chlorine content (e.g. rapeseed straw). It is also useful to examine slag and ash for the possible presence of chlorine.

## 4. Summary

The use of biofuels, especially straw containing a large amount of chlorine, may cause many operational problems for boilers. Some of them have been recognized and taken into account during a change in fuel, e.g. problems with biomass grinding, transport and metering. However, most biofuel firing plants do not allow for the intensification of corrosion processes and increased slag formation. In extreme cases, biofuel firing and co-firing may reduce the durability of steel boiler elements (mainly the evaporator) down to 2-3 years and cause unexpected and very costly failures. In cooperation with Polish power plants and heat and power stations, some methods have been developed for the determination of corrosion risk based on the examination of (i) thickness of screen water tubes, (ii) the composition of boiler flue gases in the boundary layer, and (iii) deposits. In practice, the best effect is obtained with the simultaneous application of all the three methods. It helps avoid unexpected failures, shutdowns and repairs of boilers, and al-

odstawień i remontów kotłów, a także podjąć działania wyprze- dzające (jak wymiana skorodowanych fragmentów w trakcie remontów zaplanowanych, czy stosowanie powłok ochronnych na najbardziej zagrożonych obszarach).

low pre-emptive actions (such as the replacement of corroded parts during scheduled repairs, or the application of protective coatings on the most vulnerable areas).

## 5. References

1. Bukowski P., Hardy T., Kordylewski W.: Evaluation of corrosion hazard in PF boilers applying the oxygen content in flue gases, Archiwum Combustionis vol. 29 (2009) No. 1-2, s. 11-18.
2. Harb J. N., Smith E. E. Fireside corrosion in pc-fired boilers, Brigham Young University, Provo, Utah, USA, 1990.
3. Kordylewski W., Spalanie i paliwa, wydanie IV poprawione I uzupełnione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005r
4. Kruczek H., Przydatność pomiaru warstwy przyściennej do oceny stopnia zagrożenia korozją wysokotemperaturową (niskotlenową), Energetyka 7/2002, str. 419.
5. Nielsen H.P., Frandsen F.J., Dam-Johansen K., Baxter L.L, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, Progress in Energy and Comb. Sci. 26, 2000
6. Pronobis M., Modernizacja kotłów energetycznych. Warszawa, WNT, 2002.
7. Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła z odnawialnych źródeł energii oraz energii elektrycznej wytwarzanej w skojarzeniu (Dz. U. Nr 104, poz. 971)
8. Świętochowski M., Tomas D., Zagrożenia korozyjne metalu rur w obrębie pasa palnikowego w kotłach z palnikami niskoemisyjnymi. Aktualne problemy budowy i eksploatacji kotłów. Międzynarodowa X Konferencja Kotłowa, Szczyrk, 24-27 listopada 2008.
9. Ustawa o podatku akcyzowym z dnia 23 stycznia 2004 (Dz.U. Nr 29 poz. 255, 256, 257)
10. Włodarczyk A., Wala T., Formanek B., Szamański K., Ograniczenie korozji wysokotemperaturowej w kotłach opalanych węglem kamiennym w działaniach RAKO S.A., Konferencja Problemy spalania w kotłach energetycznych, Zakopane 2003.

---

**Dr inż. Przemysław BUKOWSKI  
Dr hab. inż. Leszek ROMAŃSKI, prof. UP**  
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu  
Instytut Inżynierii Rolniczej  
ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 Wrocław  
e-mail: przemyslaw.bukowski@up.wroc.pl  
e-mail: leszek.romanski@up.wroc.pl

---