

# ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania kinetyki  
korozji podosadowej  
materiałów rur przegrzewaczy  
w kotłach fluidalnych.

**Anna Maciejczyk**

Nr albumu: 4838

Dyscyplina naukowa: Inżynieria  
Środowiska, Górnictwo i Energetyka.

Promotor pracy

dr hab. inż. Bartłomiej Hernik, prof. PŚ

Opiekun naukowy:

dr. inż. Szymon Ciukaj

SHI FW ENERGIA FAKOP SP. z o.o.  
oraz  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych

Gliwice, 2025



Politechnika  
Śląska



*Składam serdeczne podziękowania dla:*  
*Promotora, Pana dr. hab. inż. Bartłomieja Hernik, Prof. Politechniki Śląskiej*  
*Opiekuna, Pana dr. inż. Szymona Ciukaj*  
*Pani dr. hab. inż. Izabelli Maj*  
*Prezesa Firmy SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o., Pana Arkadiusza Osuch*  
*Kolegów i Koleżanek z Politechniki Śląskiej oraz SHI Energia Fakop Sp. z o.o.,*  
*za wsparcie oraz pomoc przy realizacji niniejszej rozprawy.*

## Spis treści

Spis treści.....	3
Spis oznaczeń i skrótów.....	6
1. WPROWADZENIE .....	8
1.1 Transformacja energetyczna .....	8
1.2 Paliwa alternatywne i związane z nimi wyzwania.....	9
1.3 Problemy eksploatacyjne w zależności od warunków pracy .....	10
2. PALIWA ALTERNATYWNE W ENERGETYCE .....	14
2.1 Biomasa na cele energetyczne – ogólna charakterystyka .....	16
2.1.1 Słoma.....	18
2.1.2 Drewno.....	19
2.1.3 Uprawy energetyczne.....	20
2.2 Paliwo z odpadów – ogólna charakterystyka .....	21
2.2.1 Paliwo RDF.....	23
2.3 Spalanie biomasy i RDF w kotłach energetycznych.....	25
2.4 Charakterystyka paliw alternatywnych – analizy paliwowe .....	27
2.4.1 Analiza techniczna i elementarna paliw .....	28
2.4.2 Skład chemiczny popiołów .....	29
2.4.3 Charakterystyczne temperatury topliwości.....	30
2.4.4 Wskaźniki zużłowania i szlakowania .....	31
3. PROBLEMY ZWIĄZANE ZE SPALANIEM PALIW ALTERNATYWNYCH W WARUNKACH ENERGETYCZNYCH.....	34
3.1 Podstawy korozji metali .....	35
3.2 Korozja wysokotemperaturowa .....	38
3.3 Badania korozji .....	40
3.3.1 Badania grawimetryczne ciągłe i okresowe.....	42
3.3.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	44
4. OCHRONA ANTYKOROZYJNA STALI.....	46

4.1	Stale stosowane w energetyce .....	47
4.1.1	Dodatki stopowe do stali .....	48
4.1.2	Stale żaroodporne .....	50
4.2	Metody zabezpieczenia stali .....	51
4.2.1	Dobór materiałów i projektowanie konstrukcji .....	51
4.2.2	Stosowanie inhibitorów korozji w instalacjach energetycznych.....	52
4.2.3	Ochrona elektrochemiczna.....	52
4.2.4	Powłoki ochronne.....	53
4.2.5	Napawanie .....	54
5.	TEZA, CEL I ZAKRES PRACY .....	58
6.	KONCEPCJA BADAŃ.....	62
7.	METODYKA BADAŃ .....	64
7.1	Paliwo.....	64
7.1.1	Wybór paliw do badań.....	64
7.1.2	Analiza techniczna paliw.....	66
7.1.3	Analiza elementarna paliw .....	66
7.1.4	Analiza chemiczna popiołów i charakterystyczne temperatury topliwości.....	67
7.2	Stale i zabezpieczenia antykorozyjne.....	68
7.2.1	Dobór stali .....	68
7.2.2	Dobór warstw napawanych.....	70
7.3	Badania korozyjne.....	73
7.4	Badania SEM .....	75
8.	WYNIKI ANALIZY PALIW I POPIOŁÓW.....	78
8.1	Analizy wstępne paliw .....	78
8.2	Analizy składu popiołów.....	81
8.3	Wyznaczanie charakterystycznych temperatur topliwości .....	83
8.4	Wyznaczanie wskaźników szlakowania i zużłowania .....	84
9.	WYNIKI BADAŃ KOROZYJNYCH .....	89
9.1	Wyniki badań korozyjnych dla próbek referencyjnych .....	89

9.2	Wyniki badań korozyjnych stali w środowisku agresywnym.....	94
9.3	Wyniki badań korozyjnych stali napawanych w środowisku agresywnym.....	99
10.	WYNIKI BADAŃ SEM.....	112
10.1	Wyniki badań SEM dla próbek referencyjnych .....	112
10.2	Wyniki badań SEM w środowisku korozyjnym.....	119
10.2.1	Badania SEM dla paliwa RDF.....	119
10.2.2	Badania SEM dla paliwa biomasowego .....	125
11.	ANALIZA EKONOMICZNA.....	132
12.	PODSUMOWANIE .....	134
	Literatura.....	138
	Spis rysunków.....	153
	Spis tabel.....	156
	Streszczenie .....	157

## Spis oznaczeń i skrótów

BAI	wskaźnik aglomeracji złoża
B/A	wskaźnik podstawy zużłowania
B/A + P	wskaźnik podstawy zużłowania (zmodyfikowany)
B/A <sub>simplified</sub>	wskaźnik podstawy zużłowania (uproszczony)
BFB	ang. <i>bubbling fluidized bed</i> , pęcherzykowe złożo fluidalne
BSE	ang. <i>backscattered electron</i> , elektron wsteczny
CFB	ang. <i>circulating fluidized bed</i> , cyrkulujące złożo fluidalne
CMT	ang. <i>cold metal transfer</i> , zimny proces spawalniczy
DT	ang. <i>deformation temperature</i> , temperatura deformacji
EDS	ang. <i>energy-dispersive spectroscopy</i> , spektroskopia dyspersji energii
EIS	ang. <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> , elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
F <sub>s</sub>	wskaźnik topliwości popiołu
F <sub>u</sub>	wskaźnik szlakowania
FT	ang. <i>flow temperature</i> , temperatura płynięcia
HT	ang. <i>hemisphere temperature</i> , temperatura półkuli
IC	wskaźnik stosunku tlenku żelaza do tlenku wapnia
IDT	ang. <i>initial deformation temperature</i> , temperatura spiekania
MAG	ang. <i>metal active gas welding</i> , spawanie elektrodą topliwą w osłonie atmosfery gazu aktywnego
MIG	ang. <i>metal inert gas welding</i> , spawanie elektrodą topliwą w osłonie atmosfery gazu obojętnego
LPR	ang. <i>linear polarization resistance</i> , pomiary oporu polaryzacji
OZE	odnawialne źródła energii
P1	próbka użyta do badań: paliwo biomasowe

P2	próbka użyta do badań: paliwo RDF
P3	próbka użyta do badań: paliwo biomasowe
PTA	ang. <i>plasma transferred arc</i> , napawanie plazmowo-proszkowe
R <sub>S</sub>	wskaźnik Babcocka
RDF	ang. <i>refuse derived fuel</i> , paliwo z odpadów
SA	wskaźnik stosunku krzemionki do tlenku glinu
SE	ang. <i>secondary electron</i> , elektron wtórny
SEM	ang. <i>scanning electron microscope</i> , skaningowa mikroskopia elektronowa
SI	wskaźnik stosunku tlenków upłynnienia do spiekania
ST	ang. <i>shrinkage temperature</i> , <i>temperatura skurczu</i>
S <sub>R</sub>	wskaźnik lepkości żużla
TIG	ang. <i>tungsten inert gas welding</i> , spawanie elektrodą wolframową w osłonie atmosfery gazu obojętnego
XRD	ang. <i>X-ray diffraction</i> , dyfrakcja rentgenowska

# 1. WPROWADZENIE

## 1.1 Transformacja energetyczna

W obliczu dynamicznego rozwoju gospodarczego i technologicznego współczesny świat staje przed coraz poważniejszymi wyzwaniami dotyczącymi ochrony środowiska, zmianami klimatycznymi oraz wyczerpywaniem zasobów naturalnych. Równocześnie wzrost konsumpcji prowadzi do zwiększenia ilości odpadów przemysłowych i komunalnych, których składowanie jest ostatnią i najmniej pożądaną formą ich zagospodarowania.

Problemy te dotyczą nie tylko krajów wysoko uprzemysłowionych. Polska energetyka wciąż pozostaje silnie uzależniona od paliw kopalnych. Zgodnie z raportem GUS, w 2023 r. udział energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto wyniósł jedynie 16,5% i wzrósł o 9 p. proc. w stosunku do 2021 r. natomiast zmalał o 4 p. proc. w odniesieniu do 2022 r. [1]. W odpowiedzi na Dyrektywę 2018/2001/UE, zgodnie ze strategią energetyczną zawartą w „Polityce energetycznej Polski do 2040 r.”, Polska zadeklarowała osiągnięcie 23% udziału OZE w końcowym zużyciu energii brutto do 2030 r. [2]. Najnowsze aktualizacje Krajowego Planu na rzecz Energii i Klimatu (KPEiK) podają dużo ambitniejszy cel tj. osiągnięcie 29,8% udziału OZE w końcowym zużyciu energii brutto w 2030 r. [3].

Jednocześnie, wg danych GUS, w 2023 r. w Polsce wytworzono 13,4 mln ton odpadów komunalnych - wzrost o 0,2% w porównaniu do 2022 r. - z czego tylko część podlegała recyklingowi czy odzyskowi energetycznemu [4].

W świetle powyższych danych konieczne staje się wdrażanie nowych rozwiązań usprawniających procesy energetyczne, których celem powinno być zarówno zwiększenie efektywności energetycznej i zapewnienie długofalowego bezpieczeństwa energetycznego kraju jak również ograniczenie presji na środowisko poprzez redukcję składowanych odpadów oraz stopniowe odchodzenie od eksploatacji paliw kopalnianych. Odpowiedzią na te wyzwania są odnawialne źródła energii takie jak np. biomasa czy paliwo z odpadów. Uzyskane przez GUS dane statystyczne dotyczące udziału poszczególnych nośników energii odnawialnej wskazują, że biomasa jest obecnie wiodącą grupą odnawialnych źródeł energii wykorzystywanych w Polsce, natomiast udział odnawialnych odpadów komunalnych jest marginalny [5].

## 1.2 Paliwa alternatywne i związane z nimi wyzwania

Paliwa alternatywne, mimo rosnącego znaczenia w kontekście transformacji energetycznej, niosą ze sobą szereg wyzwań technologicznych i środowiskowych. Ich niejednorodny skład oraz zmienność parametrów fizykochemicznych mogą prowadzić do poważnych problemów eksploatacyjnych w instalacjach energetycznych. Korozja wysokotemperaturowa, zanieczyszczenie oraz zużycie powierzchni ogrzewalnych stanowią istotne wyzwania eksploatacyjne w kotłach spalających paliwa o wysokiej zawartości związków alkalicznych i chloru. Szczególnie problematyczne okazuje się spalanie biomasy [6, 7, 8, 9], jak również odpadów komunalnych i paliw alternatywnych (RDF) [10, 11, 12, 13, 14], które przyczyniają się do intensywnej degradacji materiałów konstrukcyjnych wymienników ciepła. W związku z rosnącym zainteresowaniem tymi paliwami konieczne staje się opracowanie skutecznych rozwiązań technologicznych oraz pogłębiona analiza mechanizmów ich oddziaływania na materiały eksploatacyjne.

Badania procesu korozji w rzeczywistych warunkach przemysłowych napotykają na istotne ograniczenia i trudności badawcze, które wynikają przede wszystkim z dynamicznego oraz złożonego środowiska spalania. Warunki pracy w instalacjach przemysłowych, zwłaszcza takich jak kotły energetyczne spalające paliwa odnawialne, podlegają niestety ciągłym zmianom co znacznie utrudnia prowadzenie systematycznych, powtarzalnych pomiarów i analiz korozyjnych, a w konsekwencji wpływa na ograniczoną możliwość wyciągania jednoznacznych wniosków dotyczących mechanizmów degradacji materiałów. Dlatego większość eksperymentów prowadzona jest w warunkach laboratoryjnych, które pozwalają na precyzyjne kontrolowanie atmosfery, temperatury i czasu ekspozycji. Dzięki temu możliwe jest systematyczne porównywanie zachowania różnych gatunków stali oraz identyfikacja mechanizmów prowadzących do ich degradacji w warunkach przypominających środowisko przemysłowe. Takie podejście, mimo pewnych uproszczeń, stanowi podstawowe narzędzie w badaniach nad odpornością materiałów na korozję wysokotemperaturową w energetyce.

Eksperymenty laboratoryjne, prowadzone w celu lepszego zrozumienia mechanizmów korozji wysokotemperaturowej, można zasadniczo podzielić na dwie główne kategorie. Pierwszą z nich stanowią badania korozyjności osadów zawierających chlor i związki alkaliczne [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

W badaniach wykorzystuje się czyste związki chemiczne, takie jak chlorek potasu (KCl), chlorek ołowiu (PbCl<sub>2</sub>), siarczan potasu (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) lub ich mieszaniny, które nanoszone są na powierzchnię próbek stalowych. Następnie próbki te umieszczane są w piecach laboratoryjnych i poddawane działaniu wysokich temperatur, mieszczących się w przedziale od 320°C [27] do nawet 950°C [23], przez okres od 48 godzin [26] do ponad 600 godzin [25]. Głównym wskaźnikiem intensywności procesów korozyjnych jest zmiana masy próbek, wyrażana najczęściej w jednostkach mg/cm<sup>2</sup>, co pozwala ilościowo ocenić tempo degradacji materiału. Drugą grupę badań stanowią analizy zachowania się materiałów w atmosferze zawierającej wyłącznie chlor [28, 29, 30, 31], które mają na celu odizolowanie wpływu tego pierwiastka od innych czynników, takich jak alkalia. Pozwala to szczegółowo prześledzić procesy korozyjne zachodzące na powierzchni stali, a także mechanizmy powstawania produktów korozji, takich jak chlorki metali, które mogą przyczyniać się do pogłębiania degradacji w warunkach pracy rzeczywistych instalacji energetycznych.

### **1.3 Problemy eksploatacyjne w zależności od warunków pracy**

Temperatura ekspozycji oraz obecność związków chemicznych takich jak chlor i zasady okazują się kluczowymi czynnikami wpływającymi na intensyfikację procesów korozyjnych i tym samym degradację materiałów eksploatowanych w warunkach wysokotemperaturowych. Wpływ temperatury w procesie intensyfikacji procesów degradacyjnych został przedstawiony w badaniach autorstwa Zhang i in. [17]. Wyniki eksperymentu w zakresie temperatur od 450°C do 650°C dowiodły, że szybkość korozji była aż 16 wyższa w temperaturze 650°C niż przy 450°C. Z kolei obecność związków chemicznych, jak chlor i alkalia, prowadzi do powstawania agresywnych środowisk korozyjnych, które przyspieszają degradację warstwy powierzchniowej materiału, osłabiając jego właściwości ochronne i mechaniczne. Przykładowo, badania przeprowadzone przez Metsäjoki i współautorów [24] wykazały, że stale zawierające 9-12% chromu – zarówno w postaci niepowlekaney, jak i pokrytej ochronną warstwą aluminium – poddane działaniu temperatury 610 °C przez 336 godzin w obecności osadów chlorku potasu (KCl) oraz atmosfery zawierającej chlorowodór (HCl), uległy znacznej degradacji. Przyrost masy próbek przekroczył wartość 11 mg/cm<sup>2</sup>, co wskazuje na intensywną reakcję korozyjną. Wyniki te jednoznacznie potwierdzają, że zarówno temperatura, jak i obecność związków chloru oraz zasad intensyfikują procesy korozyjne,

co w rezultacie prowadzi do znacznego obniżenia trwałości eksploatacyjnej materiałów stosowanych w instalacjach energetycznych. Zrozumienie tych mechanizmów jest kluczowe dla opracowania skutecznych strategii ochrony materiałów, w tym doboru odpowiednich stopów oraz technologii pokryć ochronnych.

Zagadnienie korozyjnego oddziaływania rzeczywistych osadów popiołowych pozostaje wciąż stosunkowo słabo zbadane w porównaniu do analiz prowadzonych z użyciem syntetycznych soli. Nieliczne dostępne analizy koncentrowały się głównie na popiołach pochodzących ze spalania czystej biomasy oraz na popiołach wzbogaconych związkami alkalicznymi [32, 33, 34, 35, 36, 37]. Mlonka-Mędrała i in. [34] oceniali wpływ popiołu z biomasy zawierającego 0,1% i 0,5% KCl na zachowanie różnych gatunków stali kotłowej, w tym 16Mo3, 10CrMo9-10, X10CrMoVNb9-1 oraz X7CrNiNb18-10. Wyniki badania wykazały istotne zróżnicowanie odporności korozyjnej analizowanych materiałów. Największy przyrost masy, będący wskaźnikiem intensywności procesów utleniania i narastania warstwy zgorzeliny, odnotowano dla stali 10CrMo9-10 i wyniósł aż 8,7 mg/cm<sup>2</sup> po ekspozycji w temperaturze 610°C w środowisku popiołu z dodatkiem 0,5% KCl. Z kolei dla stali nierdzewnej X7CrNiNb18-10 oraz w przypadku zastosowania czystego popiołu (bez dodatku KCl), przyrost masy był minimalny, co świadczy o znacznie większej odporności tych materiałów na działanie korozyjne badanego środowiska. Takie obserwacje potwierdzają, że obecność chlorków istotnie zwiększa agresywność osadów popiołowych, a wybór odpowiedniego materiału ma zasadnicze znaczenie w kontekście trwałości elementów eksploatowanych w wysokotemperaturowym środowisku spalania biomasy.

W podobnym badaniu, Bankiewicz i współpracownicy [37] ocenili wpływ dwóch rodzajów czystej biomasy – słomy żytniej i owsianej – na korozję stali 10CrMo9-10, prowadząc eksperymenty w temperaturach 550°C oraz 600°C. Badania wykazały, że wpływ tych paliw na intensywność korozji był minimalny. Autorzy przypisali to głównie niskiej zawartości chloru w słomie, który jest jednym z głównych czynników przyspieszających procesy korozyjne. Słoma, będąca paliwem o stosunkowo ubogim składzie chemicznym, nie wprowadzała do środowiska wystarczającej ilości agresywnych jonów chloru, które mogłyby negatywnie wpływać na trwałość materiału. W tym przypadku stal 10CrMo9-10, pomimo wystawienia jej na działanie wysokiej temperatury, wykazała się odpowiednią odpornością na korozję. Inne badania [36]

skupiły się na porównaniu rodzajów popiołów, różniących się zawartością chloru. Do testów wykorzystano popiół z obornika bydlęcego (charakteryzującego się wysoką zawartością chloru) oraz popiół z mieszanej słomy, której zawartość chloru była znacznie niższa. Dla obornika bydlęcego przeprowadzono eksperyment w temperaturze 560°C, przy ekspozycji trwającej 168 godzin. Wyniki pokazały, że w przypadku tego rodzaju osadu, doszło do przyrostu masy próbki stali, wynoszącego ponad 6 mg/cm<sup>2</sup>. co wskazuje na agresywne działanie środowiska bogatego w chlor. Powyższe badania potwierdzają istotną rolę chloru jako czynnika decydującego o intensywności korozji materiałów. Ma to praktyczne znaczenie, gdyż pozwala na przewidywanie procesów korozyjnych w różnych warunkach eksploatacyjnych, szczególnie w kontekście wyboru odpowiednich paliw i materiałów w instalacjach energetycznych.

Większość badań koncentruje się na tradycyjnych gatunkach stali kotłowej, które są szeroko stosowane w przemyśle energetycznym, szczególnie do pracy w warunkach wysokotemperaturowych, gdzie temperatura przekracza 600°C. Stale te obejmują zarówno gatunki stopowe, jak i węglowe, których podstawowym zadaniem jest zapewnienie trwałości elementów kotłów będących szczególnie narażonych na ekstremalne warunki eksploatacyjne. W takim środowisku stale muszą sprostać nie tylko wysokiej temperaturze czy działaniu agresywnych gazów i substancji chemicznych, ale także obciążeniom mechanicznym. Dobór odpowiedniego materiału wymaga uwzględnienia parametrów takich jak odporność na utlenianie, spawalność, plastyczność i odporność na pełzanie. Szczegółową analizę wpływu obciążeń termicznych na części kotłów przedstawiono w [38].

Jednym ze sposobów ograniczania korozji wysokotemperaturowej w instalacjach energetycznych jest stosowanie powłok ochronnych, które znacząco zwiększają trwałość eksploatacyjną rur kotłowych. Powłoki te pełnią rolę bariery ochronnej, której zadaniem jest ograniczenie kontaktu agresywnych czynników środowiskowych z powierzchnią metalu, co redukuje intensywności procesów korozyjnych. Najczęściej stosowane są powłoki na bazie niklu, które charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na utlenianie oraz działanie związków chloru i siarki. Proces nanoszenia takich powłok może odbywać się przy użyciu różnych technologii, takich jak spawanie (np. napawanie), platerowanie (łączenie warstw różnych metali) czy technologie natrysku cieplnego, które pozwalają na uzyskanie warstwy o wysokiej jednorodności i przyczepności, bez konieczności nadmiernego nagrzewania materiału rury. Dobór metody aplikacji warstwy ochronnej

zależy od rodzaju chronionego materiału, warunków pracy oraz oczekiwanej trwałości. Badania prowadzone przez Czupryńskiego i in. [39] wykazały, że powłoki Ni-Cr-B-Si charakteryzują się aż o 50% wyższą odpornością na działanie atmosfery zawierającej chlorowodór (HCl) w temperaturze 800°C przez okres do 1000 godzin, w porównaniu do powłok zawierających jedynie Ni-B-Si. Co istotne, obie powłoki znacząco przewyższały pod względem odporności korozyjnej tradycyjną stal niskostopową, która bez dodatkowej ochrony ulegała szybszemu uszkodzeniu. Z kolei Hruški i in. [40] udowodnili, że powłoki niklowe nanoszone metodą natrysku cieplnego mogą skutecznie chronić powierzchnie kotłowe nawet przez 5000 godzin pracy w temperaturach rzędu 500–600°C. W takich warunkach powłoki te wykazywały lepszą odporność niż popularna stal 16Mo3 i osiągały właściwości porównywalne do wysoko odpornej stali austenitycznej AISI 310. Oznacza to, że zastosowanie odpowiednio dobranych powłok może być nie tylko ekonomicznie uzasadnione, ale wręcz niezbędne dla zapewnienia niezawodności i trwałości komponentów pracujących w trudnych warunkach energetycznych.

Warto jednak zaznaczyć, że większość badań nad skutecznością powłok ochronnych dotyczyła atmosfer gazowych z HCl, podczas gdy wpływ osadów popiołowych na trwałość takich powłok pozostaje słabo rozpoznany. W literaturze naukowej wciąż brakuje wystarczająco licznych i szczegółowych badań dotyczących odporności powłok ochronnych na działanie rzeczywistych osadów powstających podczas spalania różnorodnych paliw, takich jak biomasa, RDF czy ich mieszanki. Osady te mają zmienny skład chemiczny i mogą tworzyć agresywne fazy ciekłe, które mogą znacząco przyspieszać degradację materiałów eksploatacyjnych. Konieczne jest rozszerzenie badań o warunki zbliżone do rzeczywistych, typowych dla instalacji spalających biomasę i RDF.

Obecnie badania łączące ocenę korozji z obecnością rzeczywistych osadów popiołowych i zastosowaniem powłok ochronnych są nieliczne. Ich rozwój może znacząco przyczynić się do zwiększenia trwałości instalacji energetycznych oraz efektywnego wykorzystania paliw odnawialnych i odpadowych.

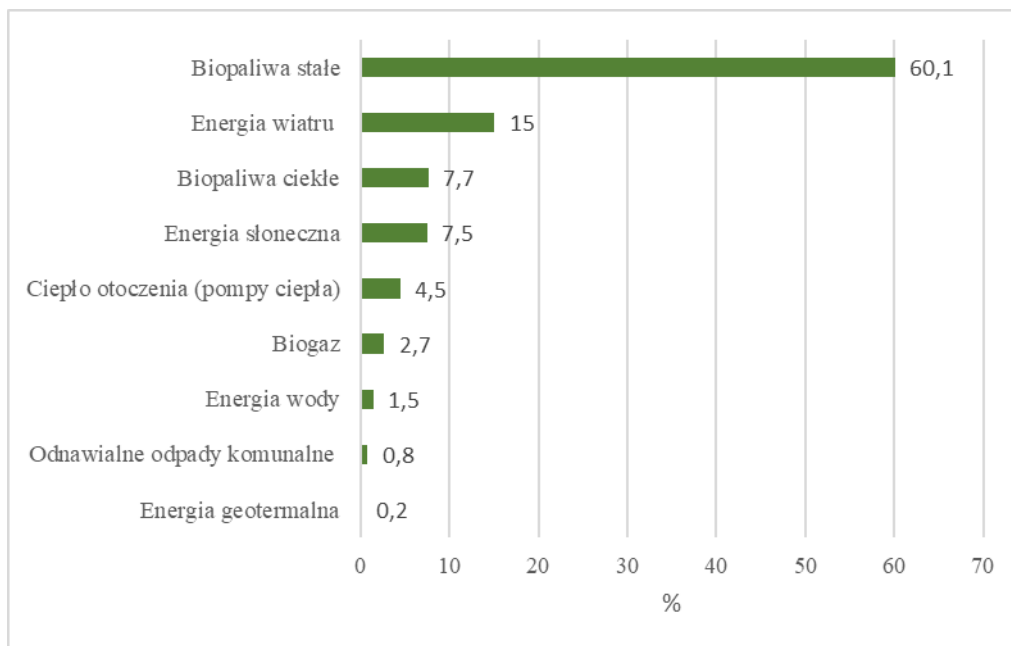
## 2. PALIWA ALTERNATYWNE W ENERGETYCE

Współczesna energetyka stoi przed koniecznością stopniowego wycofywania paliw kopalnych na rzecz bardziej zrównoważonych rozwiązań, dzięki którym możliwe będzie zaspokojenie rosnącego zapotrzebowania na energię przy jednoczesnym poszanowaniu środowiska naturalnego. Stosowanie paliw alternatywnych doskonale wpisuje się w ten trend - nie tylko ogranicza negatywny wpływ na środowisko, m.in. poprzez redukcję emisji gazów cieplarnianych, ale także umożliwia energetyczne zagospodarowanie odpadów. Co istotne, transformacja w stronę paliw alternatywnych wykracza poza kwestie ekologiczne. Wprowadzenie paliw alternatywnych do systemów energetycznych stanowi istotny element rozwoju gospodarczego i strategii energetycznej, które zakładają konieczność dywersyfikacji źródeł energii i uniezależnienie się od importu paliw w obliczu wyczerpywania się zasobów paliw kopalnych i niestabilności cen na rynkach energii [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47].

Paliwa alternatywne definiuje się jako materiały i substancje wykorzystywane do produkcji energii, stanowiące zamiennik dla tradycyjnych paliw kopalnych. Zalicza się do nich między innymi biodiesel, bioalkohole (takie jak metanol, etanol, butanol), paliwo z odpadów (RDF), chemicznie magazynowaną energię elektryczną (baterie i ogniwa paliwowe), wodór, metan i biogaz ze źródeł odnawialnych, oleje roślinne, propan oraz inne produkty biomasy [47].

W polskim sektorze wytwarzania energii elektrycznej dominującą rolę wśród paliw alternatywnych odgrywa biomasa (rysunek 2-1) [5]. Zgodnie z definicją zawartą w [48] można ją określić jako „ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, w tym substancje roślinne i zwierzęce, leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, przetworzoną biomasę, w szczególności w postaci brykietu, peletu, toryfikatu i biowęgla, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych lub komunalnych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, w tym odpadów z instalacji do przetwarzania odpadów oraz odpadów z uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, w szczególności osadów ściekowych, zgodnie z przepisami o odpadach w zakresie kwalifikowania części energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów”. Biomasa jest postrzegana jako paliwo przyjazne dla klimatu z uwagi na zamknięty bilans węglowy – emitowana

w procesie spalania biomasy ilość dwutlenku węgla jest równoważona ilością zaabsorbowaną przez rośliny w procesie fotosyntezy [49].



**Rys. 2-1.** Udział poszczególnych nośników energii odnawialnej w pozyskaniu energii ze źródeł odnawialnych w 2023 r. Opracowanie własne na podstawie [5].

Coraz większe znaczenie energetyczne zyskuje paliwo pochodzące z przetworzonych odpadów znane jako RDF (Refuse - Derived Fuel). Znajduje ono zastosowanie zwłaszcza w jednostkach kogeneracyjnych i zakładach termicznego przekształcania odpadów [50]. Paliwo to jest wytwarzane z odpadów innych niż niebezpieczne, mających charakter zmieszany lub posegregowany. Źródła odpadów wykorzystywanych do produkcji RDF są zróżnicowane – mogą to być zarówno frakcje pochodzące z sektora komunalnego, przemysłowego czy handlowo – usługowego [51]. W związku z tym jego skład może być różny i zależy od lokalnych uwarunkowań gospodarki odpadami oraz technologii stosowanej przy jego produkcji. Do głównych frakcji materiałowych RDF należą papier, tekstylia, tworzywa sztuczne (polimery syntetyczne), a także składniki organiczne, takie jak biomasa, drewno i inne substancje palne [52]. Emisje dwutlenku węgla korelują z zawartością frakcji organicznej, której z kolei większy udział zwiększa wilgotność paliwa, prowadząc do spadku jego wartości opałowej [48].

W kontekście wymagań Unii Europejskiej dotyczących ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju, obserwuje się wzrost zainteresowania biomasą i RDF jako

paliwami alternatywnymi. Ich wykorzystanie może sprzyjać redukcji emisji gazów cieplarnianych oraz efektywnemu zagospodarowaniu odpadów przyczyniając się do realizacji celów związanych z gospodarką o obiegu zamkniętym i zrównoważoną energetyką.

## 2.1 Biomasa na cele energetyczne – ogólna charakterystyka

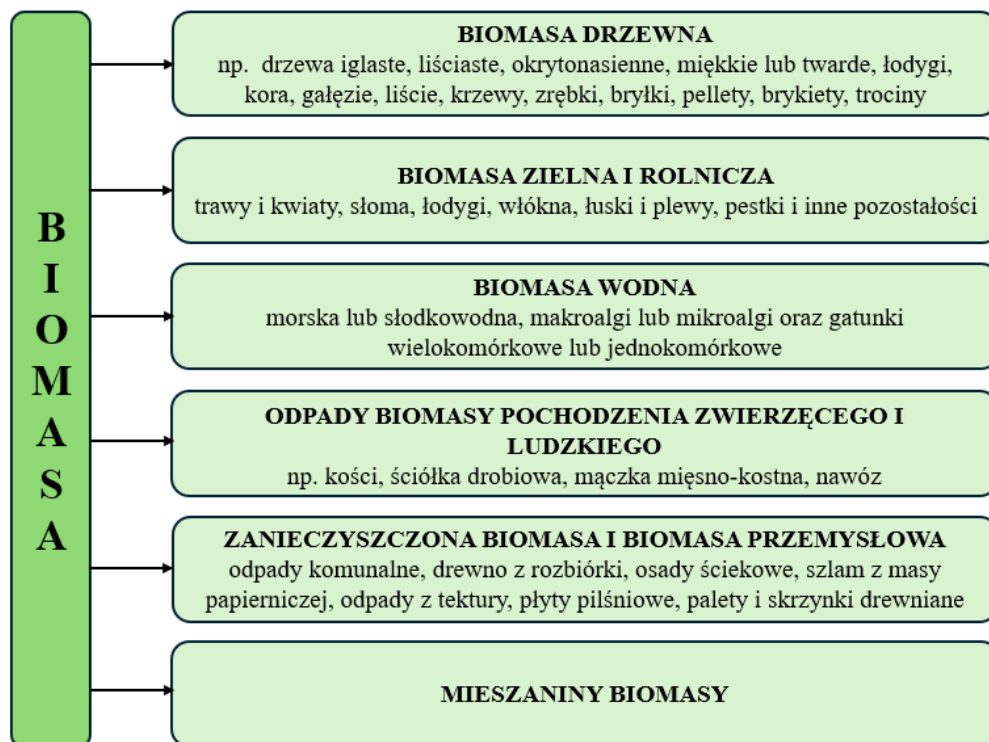
Wyróżnia się trzy zasadnicze formy biomasy: stałą, ciekłą oraz gazową. Każda z tych form charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi i znajduje zastosowanie w różnych segmentach przemysłu energetycznego [53, 54]:

- Biomasa stała znajduje zastosowanie przede wszystkim w procesach spalania, gdzie wykorzystywana jest do produkcji ciepła i energii elektrycznej.
- Biomasa ciekła, w postaci biopaliw takich jak bioetanol czy biodiesel, stosowana jest głównie w sektorze transportowym.
- Biomasa gazowa, reprezentowana przez biogaz, może być wykorzystywana w instalacjach kogeneracyjnych lub włączana bezpośrednio do sieci gazowej.



Rys. 2-2. Podział biomasy wg [54].

Biomasa wykorzystywana do produkcji energii jest klasyfikowana w sześciu głównych grupach, które różnią się ze względu na swoje źródło oraz sposób przetwarzania (rysunek 2-3).



**Rys. 2-3.** Podział biomasy do celów energetycznych. Opracowanie własne na podstawie [55, 56].

Przynależność do określonej grupy determinuje skład chemiczny biomasy. Zgodnie z wynikami badań przeprowadzonych przez Vassileva i in. [55, 56], średnią zawartość najczęściej występujących tlenków w składzie biomasy można przedstawić malejąco jak w tabeli 2-1.

**Tab. 2-1.** Średnia zawartość tlenków w biomacie. Opracowanie własne na podstawie [55, 56].

Rodzaj biomasy	Zawartość tlenków
Drewno i biomasa drzewna	$\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5$
Biomasa zielna, rolnicza i trawy	$\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$
Słoma	$\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_5$
Biomasa zielna i rolnicza - odpady	$\text{K}_2\text{O} > \text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_5$

Biomasa na cele energetyczne dostarczana jest głównie z roślin i części roślin a także z wycinki lasów i sektora drzewnego [57].

### 2.1.1 Słoma

Najpowszechniejszym źródłem biomasy z produkcji roślinnej jest słoma, czyli łodygi lub źdźbła roślin uprawnych. Szacuje się, że roczna produkcja słomy w Polsce wynosi ok. 34 mln ton, z czego 8-12 mln ton stanowi nadwyżkę możliwą do wykorzystania na cele energetyczne [57, 58, 59, 60]. Przydatność paliw do wytwarzania energii zależy od takich parametrów jak m.in. ciepło spalania, wartość opałowa, skład chemiczny i zawartość wilgoci. W tabeli 2-2 przedstawiono porównanie parametrów fizykochemicznych słomy żółtej i szarej względem węgla kamiennego.

**Tab. 2-2.** Właściwości fizykochemiczne słomy i węgla. Opracowanie własne na podstawie [61].

Parametr	Jednostka	Słoma żółta	Słoma szara	Węgiel kamienny
Ciepło spalania	<i>MJ/kg</i>	18	18,7	32
Wartość opałowa	<i>MJ/kg</i>	14,4	15	25
Wilgotność	%	10-20	10-20	12
Zawartość popiołu	% <i>s.m.</i>	4	3	12
Zawartość składników lotnych	% <i>s.m.</i>	>70	>70	25
Węgiel	% <i>s.m.</i>	42	43	59
Wodór	% <i>s.m.</i>	5	5,2	3,5
Tlen	% <i>s.m.</i>	37	38	7,3
Chlor	% <i>s.m.</i>	0,75	0,2	0,08
Azot	% <i>s.m.</i>	0,35	0,41	1
Siarka	% <i>s.m.</i>	0,13	0,05	0,8

Wysoka wilgotność paliwa powoduje obniżenie jego temperatury spalania co wpływa niekorzystnie na efektywność procesu spalania. Zalecana wilgotność słomy przeznaczonej na cele energetyczne wynosi 18-22%. Wilgotność rzędu 60-70% (słoma mokra) wymusza konieczność dosuszania, aby osiągnąć zalecane parametry [62]. Jednym z istotnych parametrów paliwa jest zawartość chloru, która w słomie jest zdecydowanie wyższa niż w węglu. Ponadto, kluczowa jest zawartość związków alkalicznych, które wpływają na obniżanie temperatury mięknięcia i topnienia popiołu

ze słomy. Parametry te wspólnie wykazują właściwości korozyjne powodując w konsekwencji problemy eksploatacyjne instalacji spalających taki rodzaj paliwa [63].

### **2.1.2 Drewno**

Drewno stanowi drugie co do znaczenia źródło biomasy wykorzystywanej w celach energetycznych w Polsce. Kluczową rolę w jego pozyskiwaniu stanowią polskie lasy, które obecnie zajmują ok. 30% powierzchni kraju. Zgodnie z założeniami Narodowego Programu Zwiększania Lesistości [64], do roku 2050 udział ten ma wzrosnąć do 33%. Według danych GUS [65], w 2024 r. objętość pozyskanego drewna z lasów państwowych i prywatnych wyniosła 41,66 mln m<sup>3</sup>. Biomasa drzewna jest najczęściej wykorzystywana w formie zrębków, trocin, peletów i brykietów [66].

Drewno charakteryzuje się niejednorodnym składem chemicznym i składa się z celulozy (40 – 60%), hemicelulozy (15 – 29%) i ligniny (18 – 30%). Zawartość podstawowych pierwiastków jest zbliżona w przypadku dla gatunków liściastych i iglastych. Wysuszone drewno zawiera średnio 49,5% węgla, 6,3% wodoru, 44,2% tlenu, 0,04 – 0,26% azotu i 0,2 – 2,3% związków mineralnych. Zawartość części lotnych wynosi średnio 78%, zawartość popiołu zależy od gatunku – średnia wartość oscyluje w granicach 3,5%. Wilgotność drewna świeżo ściętego wynosi 50% dla drzew iglastych i 60% dla drzew liściastych, wartości te maleją do ok. 15% po okresie dwuletniego leżakowania w suchym i słonecznym miejscu. Przy zawartości wilgoci ok. 15% wartość opałowa wynosi średnio 15,5 – 16,5 MJ/kg [56].

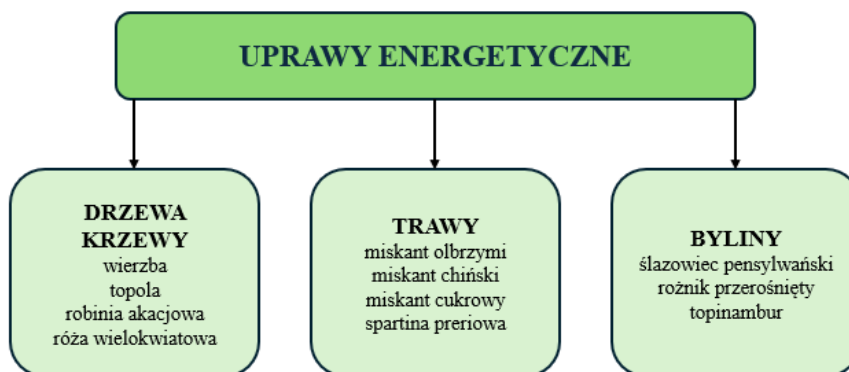
Właściwości fizykochemiczne przykładowej biomasy drzewnej w postaci zrębków, granulatów/brykietów a także dla wierzby energetycznej zostały podane w tabeli 2-3.

**Tab. 2-3.** Właściwości fizykochemiczne biomasy. Opracowanie własne na podstawie [63].

Parametr	Jednostka	Zrębki	Granulaty / brykiety	Wierzba
Ciepło spalania	MJ/kg	19,2 - 19,4	16 - 19	18,4 - 19,2
Gęstość	kg/m <sup>3</sup>	250 - 350	500 - 780	120
Temperatura topliwości	°C	1000 - 1400	>1120	n.o.
Wilgotność	% s.m.	20 - 50	7 - 12	50 - 60
Zawartość składników lotnych	% s.m.	76 - 86	>70	>70
Popiół	% s.m.	0,8 - 1,4	0,4 - 1,5	1,1 - 4
Węgiel	% s.m.	47 - 52	48 - 52	47 - 51
Wodór	% s.m.	6,1 - 6,3	6 - 6,4	5,8 - 6,7
Tlen	% s.m.	38 - 45	40	40 - 46
Chlor	% s.m.	0,02	0,02 - 0,04	0,02 - 0,05
Azot	% s.m.	<0,3	0,3 - 0,9	0,2 - 0,8
Siarka	% s.m.	<0,05	0,04 - 0,08	0,02 - 0,1
Potas	% s.m.	0,02	n.o.	0,2 - 0,5
Wapń	% s.m.	0,04	n.o.	0,2 - 0,7

### 2.1.3 Uprawy energetyczne

Rozpatrując potencjał energetyczny biomasy roślinnej i drzewnej należy również podkreślić znaczenie plantacji roślin energetycznych. Jak wskazują Mirowski i in. [67] „*uprawa energetyczna to celowa produkcja leśna i rolna, nastawiona na pozyskanie biomasy przeznaczonej na cele energetyczne...*”. Polskie warunki klimatyczne sprzyjają uprawie trzech głównych grup roślin przeznaczonych na cele energetyczne (rysunek 2-4) [59]. W ostatnich latach obserwowany jest wzrost zainteresowania tym typem biomasy. Według danych zawartych w [57] wielkość powierzchni upraw roślin energetycznych w 2021 r. wynosiła 16.384 ha co stanowiło wartość dwukrotnie wyższą niż w 2010 r.

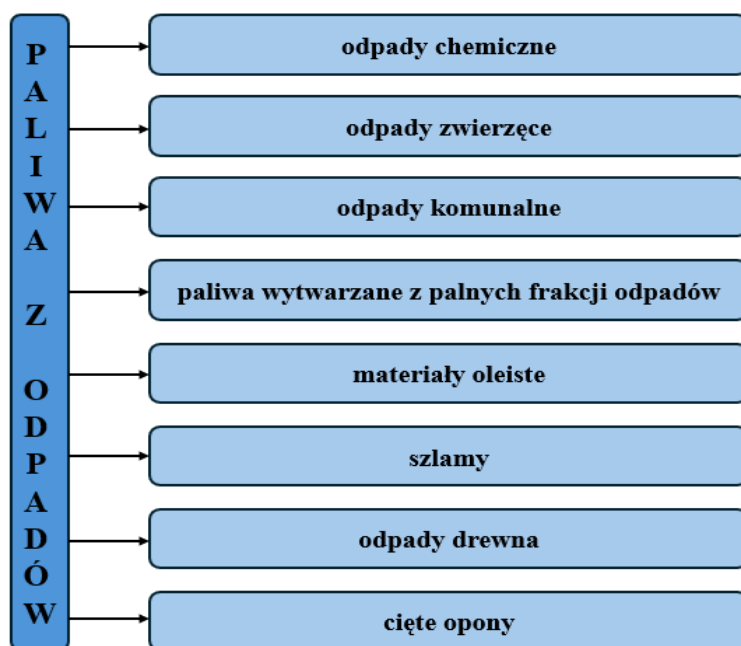


**Rys. 2-4.** Podział roślin uprawianych do celów energetycznych. Opracowanie własne na podstawie [61].

Wierzba należy do najczęściej uprawianych drzew energetycznych w Polsce. Jak podaje [68], z 1 ha plantacji można uzyskać rocznie 20 ton suchej masy co odpowiada wartości opałowej 10 ton węgla. Dodatkowym atutem jest aspekt ekonomiczny, zgodnie z [68] koszt wyprodukowania w Polsce 1 GJ energii przy spalaniu wierzby energetycznej jest o ok. 40% niższy w porównaniu do węgla. Ponadto w procesie spalania wierzby energetycznej powstają jedynie śladowe ilości związków siarki i azotu a emitowany dwutlenek węgla jest uznany jako bilansowany przez asymilację CO<sub>2</sub> w trakcie wzrostu drzewa. Połączenie korzyści środowiskowych i ekonomicznych powala sklasyfikować wierzbę jako atrakcyjny surowiec do produkcji energii.

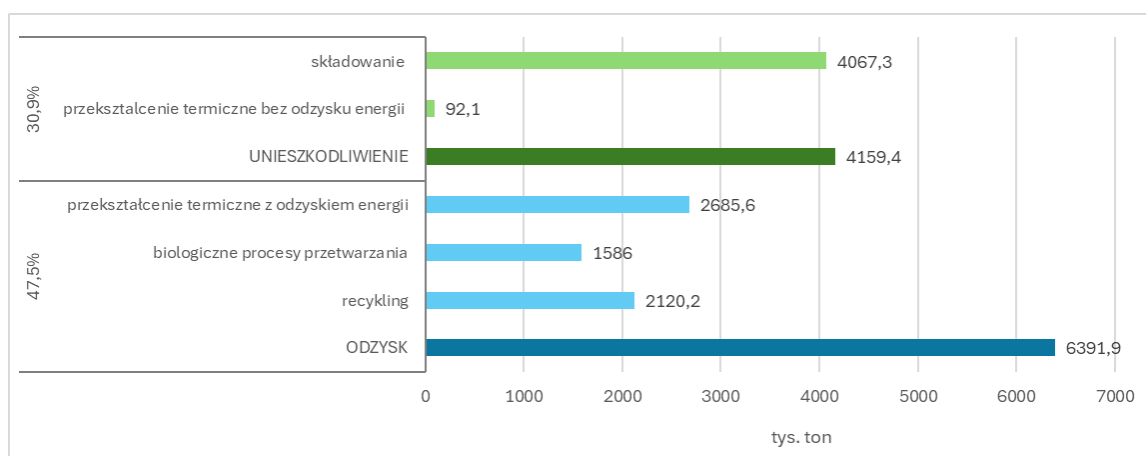
## 2.2 Paliwo z odpadów – ogólna charakterystyka

Generowanie odpadów stanowi nieodłączny element działalności człowieka, odzwierciedlający wpływ procesów cywilizacyjnych na środowisko. W przeciwieństwie do naturalnych mechanizmów przyrodniczych, opartych na efektywnym obiegu materii, odpady często wykazują niską podatnością na rozkład biologiczny. Ich akumulacja stwarza poważne zagrożenie dla jakości powietrza, zasobów wodnych oraz struktury i funkcjonowania gleb [69]. W związku z tym właściwe zagospodarowanie odpadów staje się kluczowym elementem działań na rzecz ochrony środowiska, umożliwiając ograniczenie ich negatywnego wpływu oraz przekształcenie potencjalnie szkodliwych substancji w użyteczne zasoby, w tym m.in. w paliwa alternatywne. Najczęściej stosowane paliwa z odpadów przedstawiono na rysunku 2-5 [70].



**Rys. 2-5.** Najczęściej stosowane paliwa z odpadów. Opracowanie własne na podstawie [70].

Zgodnie z danymi GUS [71], w 2023 r. w Polsce zebrano 13,4 mln ton odpadów komunalnych, z czego 11,6 mln ton stanowiły odpady odebrane z gospodarstw domowych. Statystyczny Polak wyprodukował 356,7 kg odpadów, co stanowiło wartość o 1,9 kg wyższą niż w roku poprzednim. Udział odpadów komunalnych poddanych procesowi odzysku wyniósł 47,5% natomiast 30,2% zostało zdeponowane na składowiskach odpadów. Dane te wskazują na istotny, wciąż niewykorzystany potencjał energetyczny, który może zostać zagospodarowany w ramach nowoczesnych strategii gospodarki odpadami. Struktura zagospodarowania odpadów komunalnych wg rodzaju procesu, do jakiego zostały skierowane została zaprezentowana na rysunku 2-6.



**Rys. 2-6.** Rozkład odpadów komunalnych w 2023 r. wg procesów ich zagospodarowania. Opracowanie własne na podstawie [71].

Możliwość energetycznego wykorzystania odpadów zależy przede wszystkim od ich właściwości fizykochemicznych, takich jak zawartość wilgoci, popiołu, części lotnych, odpowiedniej wartości opałowej i składu chemicznego. Dodatkowo, odpady przeznaczone do produkcji paliw alternatywnych powinny charakteryzować się odpowiednią konsystencją i granulacją, niską temperaturą zapłonu oraz nie zawierać substancji niepalnych, toksyn, patogenów, chloru, polichlorowanych bifenyli i dioksyn [72].

Paliwa wytwarzane z odpadów posiadają szereg istotnych zalet, które sprawiają, że stanowią one atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych źródeł energii. Przede wszystkim cechują się porównywalną wartością opałową. Co prawda charakteryzują się one wyższą zawartością takich szkodliwych składników jak chlor, siarka czy metale ciężkie, jednak negatywne skutki ich obecności można ograniczać zarówno poprzez współspalanie z paliwami konwencjonalnymi, jak i poprzez odpowiednie przygotowanie paliwa (np. usuwanie frakcji problematycznych) oraz zastosowanie technologii redukujących emisje i zjawiska korozyjne. Dodatkowym atutem jest możliwość granulowania, co ułatwia dostosowanie paliwa do różnych technologii spalania. Co więcej, paliwa wytwarzane z odpadów można przygotowywać w sposób dostosowany do indywidualnych wymagań odbiorcy oraz specyfiki danego procesu. Mimo tych korzyści, ich zastosowanie w praktyce energetycznej nadal pozostaje marginalne [70].

### **2.2.1 Paliwo RDF**

Jak podano w [73], paliwo RDF (Refuse - Derived Fuel), to przetworzone materiały odpadowe posiadające wystarczający potencjał energetyczny, aby mogły stanowić źródło energii. Jego przygotowanie odbywa się zgodnie z określonymi normami i specyfikacjami. Paliwo to obejmuje odpady po procesie recyklingu odpadów komunalnych, odpady przemysłowe, osady ściekowe, odpady niebezpieczne oraz odpady biomasy [74]. Źródło pochodzenia RDF ma istotny wpływ na jego właściwości fizykochemiczne oraz skład pierwiastkowy. Wartości dla przykładowych rodzajów RDF zgodnie z [75] przedstawiono w tabeli 2-4 oraz w tabeli 2-5.

**Tab. 2-4.** Właściwości fizykochemiczne różnych rodzajów RDF wg [75].

Parametr	Ciepło spalania	Wartość opałowa	Wilgoć	Popiół	Węgiel	Wodór	Chlor	Siarka
Jednostka	MJ/kg	MJ/kg	% s.m.	% s.m.	% s.m.	% s.m.	% s.m.	% s.m.
RDF1	23,60	12,90	36,80	29,60	37,70	5,24	0,37	0,24
RDF2	24,00	19,50	12,40	12,90	33,40	5,00	0,35	0,25
RDF3	23,10	15,60	24,50	34,60	35,40	4,98	1,71	0,23
RDF4	16,70	24,80	0,48	9,11	54,90	8,07	0,14	0,06
RDF5	36,50	27,40	3,98	8,65	52,50	8,18	0,21	0,16
RDF6	23,70	18,80	13,30	20,60	46,90	6,80	0,23	0,13
RDF7	23,70	18,50	15,80	29,60	32,50	5,00	0,49	0,27
RDF8	28,20	25,70	2,21	5,40	60,00	8,35	0,37	0,05
RDF9	23,60	17,30	19,30	30,40	43,00	6,10	0,72	0,24
RDF10	22,60	15,60	24,30	28,90	39,30	4,24	0,52	0,20
RDF11	21,60	17,90	10,00	18,10	41,40	5,79	0,38	0,22
RDF12	21,00	19,20	1,17	17,50	51,30	7,00	0,54	0,15
RDF13	27,80	24,50	3,20	15,80	60,80	7,00	1,29	0,28

**Tab. 2-5.** Skład pierwiastkowy różnych rodzajów RDF wg [75].

Parametr	Mn	Al	Fe	Cr	Cd	Zn	Cu	Ni	Pb	Hg	Ca	Mg
Jednostka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
RDF1	37	3439	1121	13	0,2	575	341	2	36	138	5524	389
RDF2	128	5642	1074	63	1,1	1462	70	10	60	587	7408	1668
RDF3	135	3386	2226	55	0,5	378	23	4	34	314	5507	823
RDF4	69	8255	2123	33	0,2	193	59	2	18	230	12406	1343
RDF5	221	8008	4806	27	0,4	1229	40	3	59	1508	7452	993
RDF6	74	10422	2019	57	0,2	437	71	11	146	135	12325	2301
RDF7	248	10143	10755	223	1,7	1001	1195	6	50	451	13677	1654
RDF8	86	4314	1180	48	0,2	184	32	2	16	114	2113	572
RDF9	97	8605	2913	201	2,3	397	50	5	19	276	8995	1663
RDF10	165	6782	450	122	2,1	485	99	11	66	190	13578	1669
RDF11	140	7354	3533	50	8,5	520	104	17	59	580	13491	1783
RDF12	200	8183	4075	28	1,1	1570	84	10	90	174	13638	1749
RDF13	513	5283	8145	29	0,6	804	75	12	32	407	7948	1459

RDF charakteryzuje się wartością opałową w przedziale 0-25 MJ/kg a także ujednorodnioną granulacją, co poprawia jego zapłon i sprzyja stabilności procesów spalania [76, 77]. Szczególne znaczenia ma zawartość chloru w RDF. Związki chloru, zwłaszcza zawarte w tworzywach sztucznych takich jak PCV, podczas spalania tworzą korozyjny chlorowódz [78]. Zagrozenie stanowią także metale ciężkie, takie jak ołów, kadm i rtęć, obecne m.in. w bateriach, elektronice czy starych farbach. Selektywna zbiórka takich odpadów ma kluczowe znaczenie w ograniczaniu zawartości tych pierwiastków w paliwie RDF i ograniczanie emisji substancji szkodliwych do środowiska [79].

Paliwo RDF stanowi ekologiczną alternatywę dla paliw kopalnych, wykorzystując odpady, które i tak są generowane. Zamiast ich składowania, co wiąże się z ryzykiem środowiskowym, odpady mogą być wykorzystane energetycznie. Paliwo RDF przyczynia się do redukcji dwutlenku węgla, w porównaniu do paliw kopalnych jest tańsze i bardziej dostępne [74].

### **2.3 Spalanie biomasy i RDF w kotłach energetycznych**

Zagospodarowanie energetyczne biomasy i RDF może być realizowane w różnych typach kotłów, z wykorzystaniem różnych technologii spalania. W świetle aktualnych wymagań technicznych i środowiskowych, szczególnie w kontekście zagospodarowania odpadów, duże znaczenie odgrywa spalanie w złożu fluidalnym [80]. Jest to technologia wykorzystująca zjawisko fluidyzacji w komorze paleniskowej kotła polegające na unoszeniu drobnoziarnistego materiału złoża inertnego za pomocą przepływającego od dołu gazu. Odpowiednio dobrane natężenie przepływu gazu powoduje, że rozgrzane cząstki materiału inertnego zaczynają się intensywnie poruszać i mieszać równomiernie w komorze paleniskowej co umożliwia jednorodne warunki spalania w złożu fluidalnym.

Paleniska fluidalne w zależności od charakteru pracy złoża można podzielić na [83]:

- kotły z stacjonarną (pęcherzykową) warstwą fluidalną BFB (Bubbling Fluidized Bed),
- kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną CFB (Circulating Fluidized Bed).

W kotłach BFB przepływające przez złożę powietrze powoduje powstanie charakterystycznych pęcherzy gazowych unoszących cząstki paliwa w złożu. Prędkość przepływu gazu jest umiarkowana i wynosi 1 – 3 m/s. Paleniska takie są stosowane do spalania biomasy, osadów ściekowych oraz odpadów komunalnych i są typowe dla jednostek małej i średniej mocy (<100 MWt). Z kolei technologia CFB jest optymalna do instalacji energetycznych o dużych mocach (>100 MWt) gdzie wymagana jest większa efektywność procesu spalania. W porównaniu do BFB, technologia CFB charakteryzuje się wyższą prędkością przepływu gazu (4 – 8 m/s) w złożu oraz możliwością bardzo długiego czasu przebywania cząstek w konturze cyrkulacyjnym co skutkuje lepszym dopaleniem paliwa. Dzięki temu osiąga lepsze wyniki w zakresie redukcji emisji szkodliwych substancji, takich jak tlenki azotu i dwutlenek siarki [82].

Termiczne przekształcanie w złożu fluidalnym jest ograniczone do frakcji o wielkości poniżej 60 mm, co umożliwia spalanie nie tylko paliw konwencjonalnych, lecz także paliw alternatywnych takich jak biomasa, osady ściekowe, przetworzone odpady komunalne, zużyte opony, odpady z przemysłu [80, 83, 84]. Jak podaje [85], konstrukcja palenisk fluidalnych sprzyja utylizacji paliwa o niższej jakości i wartości opałowej niż węgiel a takimi paliwami bez wątplenia są paliwo z odpadów i różnej postaci biomasa.

Charakterystyczną cechą spalania fluidalnego jest wysoka intensywność procesów wymiany energii i masy zachodzących w warstwie złoża. Dzięki temu komory spalania w kotłach fluidalnych są znacznie mniejszych rozmiarów niż w przypadku innych kotłów. Dodatkowym atutem jest możliwość obniżenia temperatury procesu, która w przypadku spalania w kotłach fluidalnych wynosi 850-900°C co powoduje ograniczenie ilości powstających tlenków azotu [81]. W porównaniu z paleniskiem rusztowym obserwowana jest również mniejsza emisja tlenków siarki, chlorowodoru i fluorowodoru [82]. Wprowadzenie do złoża wapienia lub dolomitu umożliwia wiązanie tlenków siarki (SO<sub>2</sub>) powstających w trakcie spalania paliw zawierających siarkę, co zmniejsza konieczność stosowania dodatkowych instalacji odsiarczania spalin [85].

Dodatkowo technologia fluidalna zapewnia intensywne mieszanie materiału złoża, co umożliwia uzyskanie jednorodnego rozkładu temperatury w przekroju paleniska [86, 87]. Cechą tego typu spalania jest także długi czas przebywania cząstek w złożu [88, 89] co wpływa na wyższą sprawność spalania, mniejsze emisje i większą elastyczność stosowanych paliw np. o dużej zmienności wartości opałowej.

Najnowsze badania coraz częściej skupiają się na kotłach CFB, które charakteryzują się wyższą sprawnością spalania, elastycznością w doborze paliw, elastycznością eksploatacji oraz możliwością wytwarzania energii elektrycznej na dużą skalę [90] w warunkach zmiennej podaży energii z innych źródeł jak fotowoltaika czy farmy wiatrowe. Badania te dotyczą nie tylko spalania paliw kopalnych, lecz również alternatywnych takich jak biomasa i RDF.

Oceny ewentualnych korzyści środowiskowych ze współspalania biomasy i węgla w kotłach fluidalnych podjął się Gungor [91]. W swoich badaniach analizował wpływ udziału biomasy na emisje CO, NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub>. Wyniki badań wskazują, że wraz ze wzrostem udziału spalanej biomasy emisje tych tlenków uległy zmniejszeniu. Z kolei Tripathi i in. [92] przeprowadzili badania dotyczące spalania paliw RDF różniących się zawartością plastiku (5 – 35%). Analiza wykazała, że prędkość konwersji energii wzrastała wraz ze wzrostem udziału tej frakcji z paliwie. Badania opisane w [93] dotyczyły przeprowadzenia symulacji współspalania węgla i biomasy w reaktorze ze złożem fluidalnym w celu optymalizacji emisji zanieczyszczeń. Wyniki wskazały, że poziom emitowanych zanieczyszczeń, takich jak tlenki węgla i tlenki siarki, znacznie zmalał. Również Albaid i in. [94] przeprowadzili badania współspalania paliw kopalnych (węgiel kamienny, węgiel brunatny) z alternatywnymi (słoma i paliwo o odpadów).

Technologia spalania lub też współspalania paliw alternatywnych w kotłach fluidalnych stanowi kluczowe rozwiązanie w zakresie redukcji emisji szkodliwych zanieczyszczeń do środowiska. Jednocześnie pozwala na zagospodarowanie odpadów komunalnych, które są wytwarzane w coraz to większych ilościach. Niestety technologia ta napotyka również istotne wyzwania eksploatacyjne wynikające z obecności agresywnych składników w paliwach alternatywnych [35].

## **2.4 Charakterystyka paliw alternatywnych – analizy paliwowe**

Podstawowym narzędziem diagnostycznym umożliwiającym wstępną ocenę właściwości korozyjnych popiołów powstających ze spalania paliw alternatywnych takich jak biomasa i RDF, są analizy paliwowe. Do takich analiz zaliczyć można zarówno analizę techniczną i elementarną paliw oraz analizę składu popiołu jak i wyznaczenie charakterystycznych temperatur topliwości czy też wskaźników korozyjnych.

Na podstawie uzyskanych danych możliwe jest oszacowanie potencjału energetycznego paliwa oraz identyfikacja potencjalnych zagrożeń eksploatacyjnych w instalacjach energetycznych, w tym ryzyka związanego z procesami korozyjnymi. Wiedza ta jest kluczowa do optymalizacji pracy kotłów, doboru odpowiednich materiałów konstrukcyjnych oraz strategii ochrony przed korozją.

### **2.4.1 Analiza techniczna i elementarna paliw**

Analiza techniczna jest najbardziej podstawową analizą paliwową. Obejmuje oznaczenie podstawowych właściwości fizykochemicznych takich jak zawartość wilgoci, popiołu, części lotnych (metoda wagowa lub termogravimetryczna), ciepła spalania (metoda kalorymetryczna) i pozostałości koksowniczej (metoda obliczeniowa). Ciepło spalania stanowi podstawę do wyliczenia wartości opałowej. Nadmiar wilgoci w paliwie obniża jego wartość opałową i tym samym efektywność energetyczną. Popiół to niepalna pozostałość po spaleniu paliwa. Jego zawartość także obniża kaloryczność paliwa [95]. Część palną paliwa stanowią części lotne oraz pozostałość koksowa tzw. karbonizat, będący pozostałością palną po spaleniu części lotnych [96]. Duża zawartość części lotnych, takich jak  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ , wyższe węglowodory oraz lotne związki siarki i chloru, może przyspieszać korozję w instalacjach energetycznych poprzez tworzenie agresywnych osadów i nasilanie procesów chemicznych na powierzchniach kotłów [97]. Ciepło spalania definiowane jest jako ilość ciepła wydzielana przy całkowitym i zupełnym spaleniu paliwa w atmosferze tlenu w odniesieniu do temperatury  $25^\circ C$ . Wartość opałowa to wartość ciepła spalania pomniejszona o ciepło parowania wody wydzielonej z paliwa podczas jego spalania [95].

Analiza elementarna paliwa obejmuje określenie udziału masowego w nim pierwiastków takich jak węgiel, wodór, tlen, azot i siarka. W przypadku spalania biomasy czy paliwa odpadowego istotne znaczenie ma również chlor, którego obecność ma wpływ na korozyjność spalin powstających w procesie spalania oraz eksploatację urządzeń energetycznych. Co więcej, podczas spalania paliw alternatywnych mogą powstawać dioksyny i furany stanowiące zagrożenie dla środowiska i ludzi [98].

Oznaczenie podstawowych właściwości fizykochemicznych w paliwie przeprowadzane jest zgodnie z odpowiednimi normami, dostosowanymi do rodzaju paliwa:

- Określenie zawartości węgla, wodoru i azotu wg:
  - PN-EN ISO 16948:2015-07 dla paliw biomasowych
  - PN-EN ISO 21663:2021-06 dla paliw z odpadów
- Określenie zawartości siarki wg:
  - PN-EN ISO 16994:2016-10 dla paliw biomasowych
  - PN-EN ISO 21663:2021-06 dla paliw z odpadów
- Określenie oraz zawartości chloru metodą chromatografii jonowej (IC) wg:
  - PN-EN ISO 16994:2016-10 dla paliw biomasowych
  - PN-EN 15408:2011 dla paliw z odpadów
- Określenie zawartości popiołu metodą wagową wg:
  - PN-EN ISO 18122:2016-01 dla paliw biomasowych
  - PN-EN ISO 21656:2021-08 dla paliw z odpadów
- Określenie wilgotności metodą wagową wg:
  - PN-EN ISO 18134-2:2017-03 dla paliw biomasowych
  - CEN/TS 154-2:2020 dla paliw odpadowych
- Określenie wartości opałowej (LHV) i wartości opałowej (HHV) metodą kalorymetryczną wg:
  - PN-EN ISO 18125: 2017-07 dla paliw biomasowych
  - PN-EN ISO 21654:2021-12 dla paliw z odpadów

## 2.4.2 Skład chemiczny popiołów

Analiza składu chemicznego popiołów obejmująca oznaczanie zawartości pierwiastków takich jak krzem, żelazo, aluminium, mangan, tytan, wapń, magnez, siarka, fosfor, sód, potas, bar i stront ma kluczowe znaczenie dla oceny wpływu tych pierwiastków na pracę instalacji oraz korozję materiałów konstrukcyjnych. Zawartość w popiele składników agresywnych, takich jak chlorki i siarczany metali alkalicznych, prowadzi do obniżenia jego temperatury topnienia oraz wzrostu intensywności tworzenia spieków i przyspiesza korozję [55, 99]. Znajomość składu chemicznego popiołu pozwala na ocenę możliwości zastosowania paliwa alternatywnego a także na dobór odpowiednich materiałów odpornych na konkretne środowisko korozyjne [100].

Jedną z najczęściej stosowanych metod do oznaczania składu popiołu jest metoda spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) w pozostałości mineralnej powstałej po spopieleniu próbki paliwa w temperaturze 550°C.

Odważkę popiołu stapia się wraz z topnikiem (metaboran litu) w temperaturze 900°C w piecu mufowym. Otrzymany spiek rozpuszcza się w roztworze kwasu azotowego (V). Po stwierdzeniu całkowitego rozpuszczenia się stopu, roztwór ilościowo przenosi się do kolby miarowej. Badanie otrzymanego roztworu prowadzone jest na spektrometrze ICP OES. Detektor spektrometru mierzy natężenie emitowanego światła, a na podstawie krzywych wzorcowych można obliczyć stężenie poszczególnych pierwiastków w próbce [101]. Metoda ICP-OES pozwala jednocześnie oznaczać wiele pierwiastków z wysoką dokładnością i precyzją, co czyni ją jedną z najczęściej stosowanych technik w analizie chemicznej popiołów i innych próbek mineralnych.

### 2.4.3 Charakterystyczne temperatury topliwości

Wyznaczenie charakterystycznych temperatur topliwości jest kluczowe w kontekście określenia tendencji popiołów do tworzenia osadów oraz ich aglomeracji w warunkach wysokiej temperatury jaka występuje np. w złożu fluidalnym [102].

Zgodnie z normą CEN/TS 15370-1:2007 oznaczenia wykonuje się w dwóch rodzajach atmosfery: utleniającej (powietrze atmosferyczne) oraz redukującej (mieszanina gazów tlenku i dwutlenku węgla) i wyznacza się cztery charakterystyczne temperatury:

- Temperatura skurczu (ang. *shrinkage temperature*, ST) – temperatura, w której próbka popiołu zaczyna się kurczyć, tracąc pierwotny kształt. Jest to pierwszy sygnał przemiany fizykochemicznej.
- Temperatura deformacji (ang. *deformation temperature*, DT) – temperatura, w którym krawędzie próbki zaczynają się zaokrąglać, a materiał staje się plastyczny.
- Temperatura półkuli (ang. *hemisphere temperature*, HT) – temperatura, przy której próbka przybiera kształt półkuli, co oznacza znaczne uplastycznienie popiołu.
- Temperatura płynięcia (ang. *flow temperature*, FT) – temperatura, przy której popiół staje się praktycznie całkowicie płynny, rozlewa się, tracąc stabilność kształtu.

Mikroskopia wysokotemperaturowa polega na obserwacji próbki popiołu pod mikroskopem w kontrolowanych warunkach temperaturowych. Zgodnie z normą

CEN/TS 15370-1:2006 próbkę po spopieleniu w temperaturze 550 °C formuje się w kształt sześcianu, a następnie umieszcza się w urządzeniu z piecem PR-37/1600, który umożliwia programowane podgrzewanie (3-10°C/minutę). Oznaczenie przeprowadza się na podstawie analizy obrazu próbki w czasie jej podgrzewania obserwując charakterystyczne zmiany kształtu próbki w danej temperaturze. Mikroskop rejestruje obrazy w czasie rzeczywistym, co pozwala na dokładne monitorowanie zmian w strukturze popiołu.

#### **2.4.4 Wskaźniki zużłowania i szlakowania**

Wskaźniki zużłowania i szlakowania to metody empiryczne bazujące na wartościach bezwymiarowych, które pośrednio pozwalają na ocenę paliwa pod kątem jego możliwości powodowania niepożądanych zjawisk mogących wystąpić podczas procesu spalania [34, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114]. Metody te umożliwiają przewidywanie problemów, takich jak aglomeracja popiołu, zużłowanie, zanieczyszczenie lub korozja wysokotemperaturowa. Opierają się one przede wszystkim na określeniu składu chemicznego popiołu, jego temperaturach topnienia i charakterystyce paliwa, głównie zawartości chloru. Początkowo wskaźniki te zostały opracowane dla popiołów węglowych, ale obecnie bada się również ich przydatność dla popiołów z biomasy. Garcia-Maraver i in. [103] ocenili ponad sto różnych rodzajów biomasy przy użyciu 10 powszechnie stosowanych wskaźników zużłowania. Wyniki były bardzo zróżnicowane, a to samo paliwo zostało sklasyfikowane jako mające niskie, średnie, wysokie lub bardzo wysokie ryzyko zużłowania, w zależności od zastosowanego konkretnego czynnika. Podobnie, ponowne badanie przeprowadzone przez Lachmana i in. [106] zawiera przegląd wskaźników zużłowania i zanieczyszczenia oraz ich znaczenie dla paliw z biomasy, z różnymi wynikami. Wskaźniki te są również stosowane do paliwa RDF. Kaniowski i in. [108] dokonali interesującego porównania w kontekście czterech różnych paliw, tj. biomasy drzewnej, słomy pszenicznej, RDF i węgla.

W tabeli 2-6 przedstawiono wskaźniki zużłowania i szlakowania wraz z odpowiadającymi im wzorami oraz progami wartości, które umożliwiają ocenę ryzyka występowania zjawisk korozyjnych.

**Tab. 2-6.** Paliwowe wskaźniki korozyjne. Opracowanie własne na podstawie [103-114].

Wskaźnik	Wzór	Zakres szlakowania i zużłowania
Wskaźnik zawartości krzemionki	$SiO_2$ [%]	<20 - niskie 20-25 - średnie >25 - wysokie
Wskaźnik stosunku krzemionki do tlenku glinu	$SA = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	<1,87 - niskie 1,87-2,65 – średnie, wysokie >2,65 bardzo wysokie
Wskaźnik zawartości chloru	Cl [%] w stanie roboczym	<0,2 – niskie 0,2-0,3 – średnie 0,3-0,5 – wysokie >0,5 – bardzo wysokie
Wskaźnik podstawy zużłowania	$\frac{B}{A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$	<0,5 – niskie 0,5-1,0 – średnie 1,0-1,75 – wysokie >1,75 – bardzo wysokie
Wskaźnik podstawy zużłowania	$\frac{B}{A} + P = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$	<0,5 – niskie 0,5-1,0 – średnie 1,0-1,75 – wysokie >1,75 – bardzo wysokie
Wskaźnik podstawy zużłowania (uproszczony)	$\frac{B}{A_{simplified}} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	<0,5 – niskie 0,5-1,0 – średnie 1,0-1,75 – wysokie >1,75 – bardzo wysokie
Wskaźnik Babcocka	$Rs = \frac{B}{A} * S^d$ gdzie: $S^d$ – zawartość siarki w suchym paliwie	<0,6 – niskie 0,6-2,0 – średnie 2,0-2,6 – wysokie >2,6 – bardzo wysokie

Wskaźnik szlakowania	$Fu = \frac{B}{A} * (Na_2O + K_2O)$	<0,6 – niskie 0,6-40,0 – średnie >40,0 - wysokie
Wskaźnik stosunku siarki do chloru	$2S/Cl$	>4 - niskie <1 - wysokie
Wskaźnik stosunku tlenków upłynnienia do spiekania	$SI = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O + Fe_2O_3 + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$	<0,75 i >2,0 – niskie 0,75-2,0 – wysokie i bardzo wysokie
Wskaźnik aglomeracji złoża	$BAI = \frac{Fe_2O_3}{Na_2O + K_2O}$	>0,15 – niskie <0,15 wysokie
Wskaźnik topliwości popiołu	$Fs = \frac{4 * IT + HT}{5}$ gdzie: IT – temp. deformacji; HT – temp. półkuli	>1342 – niskie 1232-1342 – średnie 1052-1232 – wysokie <1052 – bardzo wysokie
Wskaźnik stosunku tlenku żelaza do tlenku wapnia	$IC = \frac{Fe_2O_3}{CaO}$	<0,3 i >3,0 – niskie 0,3-3,0 - wysokie
Wskaźnik lepkości żużla	$S_R = SiO_2 * \frac{100}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$	>72 – niskie 65-72 – średnie <65 - wysokie
Temperatura spiekania	$IDT [^{\circ}C]$	>1100 – niskie 900-1100 – średnie <900 - wysokie
Wskaźnik żużlowania przy spalaniu biomasy	$\frac{MgO + Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO + P_2O_5}$	<0,7 wtedy ST* < 1000°C >1,7 wtedy ST* > 1200°C  *ST – temp. mięknięcia popiołu (kuli) – nie jest oznaczana w przypadku norm i specyfikacji europejskich (ST~HT)

### **3. PROBLEMY ZWIĄZANE ZE SPALANIEM PALIW ALTERNATYWNYCH W WARUNKACH ENERGETYCZNYCH**

Rosnące wykorzystanie biomasy i paliw odpadowych w energetyce, zarówno w procesach spalania, jak i współspalania, pozwala ograniczyć zużycie paliw kopalnych, ale jednocześnie generuje nowe wyzwania technologiczne. Paliwa te charakteryzują się niestabilnym składem chemicznym oraz dużą zmiennością parametrów fizykochemicznych, co znacznie utrudnia kontrolę procesu spalania. Szczególnie wysoka zawartość związków alkalicznych i chloru sprzyja przyspieszonej degradacji materiałów, z których wykonane są powierzchnie ciśnieniowe i elementy wymiany ciepła kotłów energetycznych [115].

Skład i właściwości popiołów lotnych powstających w trakcie spalania biomasy, odpadów oraz paliw kopalnych różnią się w sposób istotny. W przypadku paliw odnawialnych, takich jak biomasa czy RDF, stężenie pierwiastków takich jak potas (K), sód (Na), chlor (Cl) czy siarka (S), jest znacząco wyższe niż w popiołach z węgla [116, 117]. To właśnie te składniki w dużej mierze odpowiadają za powstawanie osadów, żużlowanie oraz intensyfikację procesów korozyjnych co w konsekwencji prowadzi do utraty produkcji energii i elektryczności oraz poważnych strat ekonomicznych. Zgodnie z [118] stopień osadzania zanieczyszczeń i szybkość korozji są uzależnione zarówno od składu chemicznego popiołu paliwowego, jak i od parametrów spalania – temperatury, atmosfery reakcji, czasu przebywania paliwa w strefie spalania czy rozkładu strumieni ciepła.

Problemy korozyjne podczas spalania paliw alternatywnych, takich jak RDF czy biomasa, są w dużej mierze związane z obecnością chloru. Chlor w paliwie może pochodzić z tworzyw sztucznych (PCV, sztuczna skóra, guma syntetyczna, styropian) lub z odpadów kuchennych zawierających chlorki nieorganiczne (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>) [119, 120]. Podczas spalania chlor uwalnia się w postaci HCl (już w temperaturze 200–360°C dla PCV), a chlorki alkaliczne (NaCl, KCl) ulatniają się w wyższych temperaturach (~800°C), częściowo przekształcając się również w HCl [121, 122]. Chlor w spalinach i w osadach popiołowych przyspiesza korozję wysokotemperaturową, ponieważ dyfunduje przez warstwę tlenkową na powierzchni metalu i tworzy chlorki

żelaza lub chromu, które mają wyższą lotność i destabilizują ochronną warstwę tlenkową [98, 123, 124]. Równocześnie istotną rolę w powstawaniu osadów i degradacji materiałów kotłowych odgrywają metale alkaliczne i ziem alkalicznych [118, 125]. W popiołach lotnych dominują związki potasu, krzemu i wapnia, które w połączeniu z agresywnymi składnikami chemicznymi obecnymi w spalinach mogą kondensować na chłodniejszych powierzchniach wymienników ciepła lub adsorbować się na porowatej strukturze cząstek popiołu. Takie procesy prowadzą do akumulacji niskotopliwych osadów, zmniejszenia współczynnika przenikania ciepła i bezpośredniego spadku sprawności kotła [32].

Badania nad właściwościami topnienia popiołów stanowią kluczowe narzędzie oceny ich tendencji do zanieczyszczania i zużłowania powierzchni kotłowych, a wyniki takich analiz są wykorzystywane przy projektowaniu i modernizacji kotłów energetycznych w celu minimalizacji ryzyka awarii i poprawy sprawności pracy urządzeń [126]. Korozja powierzchni ogrzewalnych w kotłach pyłowych i rusztowych opalanych węglem, biomasą i RDF była intensywnie badana w pracach [127, 128], a opracowane modele opisują kinetykę korozji wysokotemperaturowej w takich warunkach, jednak zagadnienie spalania paliw alternatywnych oraz ich współspalania z węglem w kotłach CFB nie zostało jeszcze gruntownie zbadane, przy czym większość badań prowadzonych w skali przemysłowej dotyczy analizy spalin lub popiołu lotnego [129, 130, 131, 132, 133], natomiast dane dotyczące korozji wysokotemperaturowej wciąż pozostają ograniczone. Dlatego konieczne jest dostarczenie wiedzy na temat charakterystyki korozji oraz możliwych metod jej ograniczania, co pozwoli na efektywną i bezpieczną eksploatację przemysłowych jednostek spalania biomasy i RDF.

### **3.1 Podstawy korozji metali**

Zgodnie z [134] korozja metali jest definiowana jako nieodwracalna reakcja metalu z otoczeniem, która powoduje trwałe uszkodzenia jego powierzchni i struktury wskutek chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania czynników środowiskowych. Zjawisko to prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych i użytkowych materiałów konstrukcyjnych w wyniku czego muszą być one wymieniane lub naprawiane, co generuje znaczne koszty eksploatacyjne oraz może powodować

przeście w pracy obiektów energetycznych a tym samym prowadzić do problemów związanych z zapewnieniem bezpieczeństwa energetycznego [135].

Korozja metali może być klasyfikowana według różnych kryteriów, spośród których najczęściej stosuje się podział ze względu na mechanizm powstawania oraz charakter zniszczeń. Ze względu na mechanizm wyróżnia się korozję elektrochemiczną, typową dla środowisk przewodzących, w której zniszczenie metalu wynika z działania lokalnych ogniw galwanicznych oraz korozję chemiczną zachodzącą w suchych gazach lub cieczach nieprzewodzących prądu elektrycznego, gdzie metal reaguje bezpośrednio ze składnikami środowiska [134]. Osobną kategorię stanowi korozja mikrobiologiczna, w której udział mikroorganizmów (bakterii siarkowych, żelazowych czy beztlenowych) przyspiesza procesy degradacji, najczęściej poprzez wytwarzanie agresywnych produktów metabolicznych.

Korozja elektrochemiczna zachodzi w środowiskach przewodzących prąd elektryczny, takich jak roztwory wodne elektrolitów, w których powierzchnia metalu pokrywa się mikroskopowymi ogniwami galwanicznymi. Proces ten jest wynikiem jednoczesnego przebiegu reakcji anodowych, polegających na utlenianiu metalu oraz reakcji katodowych, w których redukowane są składniki środowiska korozyjnego [136]. Typowym przykładem reakcji anodowej jest rozpuszczanie żelaza [137, 138]:



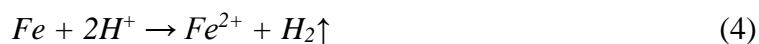
Elektrony uwalniane w reakcji anodowej uczestniczą w półreakcjach katodowych, których przebieg zależy od rodzaju środowiska. W roztworach kwaśnych dominującym procesem jest wydzielanie wodoru:



natomiast w środowiskach obojętnych i zasadowych redukowany jest tlen rozpuszczony w wodzie:



Suma reakcji anodowej i katodowej daje reakcję korozyjną metalu w danych warunkach, na przykład:



lub



Korozja chemiczna jest natomiast procesem bezpośredniego oddziaływania metalu lub stopu z suchymi gazami, parami lub cieczami nieprzewodzącymi prądu elektrycznego, w którym nie powstają ogniwa elektrochemiczne. Jak podaje [138], zniszczenie metalu następuje w wyniku reakcji chemicznych zachodzących na całej jego powierzchni lub w wybranych obszarach, a szybkość procesu zależy głównie od temperatury, składu chemicznego atmosfery oraz właściwości ochronnych powstających produktów reakcji.

Do typowych przykładów korozji chemicznej należy utlenianie metali w atmosferach wysokotemperaturowych. Reakcje przebiegają w sposób bezpośredni:



Powstające tlenki mogą tworzyć zwarty i przyczepny film ochronny (jak w przypadku aluminium), ograniczając dalszy dostęp utleniacza, lub — jak w przypadku żelaza w wysokiej temperaturze — warstwy porowate, które nie stanowią skutecznej bariery.

Poza utlenianiem istotną rolę w warunkach wysokotemperaturowych odgrywają również inne procesy chemiczne, takie jak siarczowanie, chlorowanie czy azotowanie [139]. Przykładowo, w obecności siarki lub jej związków metal reaguje zgodnie z równaniem:



lub w warunkach wysokiego stężenia siarkowodoru:



Podobnie w atmosferze zawierającej chlor powstają chlorki metali:



W przypadku azotu lub amoniaku możliwe jest tworzenie azotków, np.:



Produkty korozji chemicznej mogą działać protekcyjnie (np. zwarta warstwa  $Al_2O_3$  lub  $Cr_2O_3$  chroniąca stale nierdzewne) lub degradować (np. lotne chlorki i siarczki metali, które nie tworzą stabilnej bariery i przyspieszają zniszczenie).

Proces korozji chemicznej jest szczególnie istotny w warunkach wysokotemperaturowych w instalacjach energetycznych, gdzie skład atmosfery (obecność  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ) oraz temperatura determinują rodzaj i intensywność powstających reakcji [139].

### 3.2 Korozja wysokotemperaturowa

Korozja wysokotemperaturowa stanowi istotny problem eksploatacyjny w instalacjach energetycznych, szczególnie w systemach wykorzystujących paliwa alternatywne, takie jak biomasa czy paliwa z RDF i stanowi jedno z kluczowych wyzwań związanych z ich zastosowaniem w procesach wytwarzania energii. Pod pojęciem korozji wysokotemperaturowej rozumie się proces degradacji metali i stopów, zachodzący w temperaturach przekraczających  $400^\circ C$ , spowodowany bezpośrednimi reakcjami chemicznymi z gazami lub osadami i przebiegający bez udziału elektrolitu [135, 139].

W odróżnieniu od klasycznej korozji elektrochemicznej, korozja wysokotemperaturowa przebiega w środowiskach gazowych, w których para wodna, tlen, chlorowodór, dwutlenek siarki czy związki alkaliczne oddziałują na powierzchnię materiału, prowadząc do powstawania zgorzelin, siarczków, chlorków lub mieszanin tych produktów. Zjawisko to wynika przede wszystkim ze składu elementarnego paliwa, a kluczowym czynnikiem jest obecność chloru oraz związków metali alkalicznych [98, 140, 141, 142]. Topnienie soli alkalicznych oraz erozja zgorzeliney przez cząstki stałe dodatkowo przyspieszają degradację.

Korozja wysokotemperaturowa występuje powszechnie w kotłach energetycznych, spalarniach odpadów, turbinach gazowych, piecach hutniczych

i instalacjach petrochemicznych, gdzie elementy metalowe narażone są na oddziaływanie gorących, agresywnych gazów spalinowych. Proces ten może przebiegać zasadniczo w dwóch formach: jako korozja podosadowa lub jako korozja gazowa.

Korozja podosadowa rozwija się w miejscach, gdzie na powierzchni metalu gromadzą się osady popiołowe oraz warstwy zgorzeli. Najbardziej intensywna jest w rejonach, w których temperatura powierzchni wymiany ciepła osiąga najwyższe wartości, takich jak końcowe stopnie przegrzewaczy pary, w warunkach silnie utleniających. W tych rejonach dochodzi do kondensacji soli i eutektyków zawierających chlor oraz metale alkaliczne, które tworzą miejscowo agresywne środowisko chemiczne. Produkty te reagują z metalem i z warstwą ochronną tlenków, powodując powstawanie niestabilnych chlorków i niszczenie zgorzeli [29, 143]. Proces ten jest dodatkowo wzmacniany przez skład fazy gazowej, w której obecne są związki chloru, chlorowódor (HCl) oraz aerozole zawierające metale alkaliczne. Interakcja osadów z gazami prowadzi do lokalnego nasilania korozji, ponieważ kondensujące i częściowo topniejące sole tworzą mikroobszary o wysokiej reaktywności chemicznej, sprzyjając wnikaniu agresywnych jonów w strukturę zgorzeli i podłoża metalowego. W efekcie powstają pęknięcia i pory, które osłabiają ochronną warstwę tlenków, przyspieszając dalsze niszczenie powierzchni metalu.

Korozja gazowa natomiast zachodzi w wyniku bezpośredniego oddziaływania fazy gazowej na metal, bez udziału osadów stałych [135]. Występuje głównie na powierzchniach parowników, w strefach, gdzie panują warunki utleniająco-redukcyjne. W tych miejscach korozja podosadowa praktycznie nie występuje, ponieważ brak jest osadów popiołowych tworzących lokalnie agresywne środowisko. Korozja gazowa w instalacjach spalających paliwa alternatywne związana jest głównie z obecnością chlorowodoru (HCl), chloru cząsteczkowego (Cl<sub>2</sub>), dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>), tlenków azotu (NO<sub>x</sub>) oraz pary wodnej, które powstają podczas spalania materiałów organicznych i nieorganicznych. W przypadku biomasy źródłem chloru są naturalnie występujące sole (np. KCl, NaCl), natomiast w paliwach RDF dodatkowo obecne są związki chlorowcopochodne z tworzyw sztucznych i odpadów komunalnych.

W gorącej atmosferze pieca lub kotła chlorowódor powstający w procesie pirolizy i spalania ulega częściowemu utlenieniu do bardziej reaktywnego chloru cząsteczkowego zgodnie z reakcją Deacona [144]:



Reakcja ta charakteryzuje się powolną kinetyką, jednak tlenki zgorzeliny obecne na powierzchni metalu mogą pełnić funkcję katalizatora, przyspieszając jej przebieg. Chlor gazowy oraz pary metali alkalicznych reagują z powierzchnią stopu, tworząc niestabilne chlorki żelaza, chromu czy niklu, które łatwo odparowują lub ulegają dalszemu utlenieniu do tlenków, powodując ciągłe niszczenie warstwy ochronnej i przyspieszony ubytek materiału. Zgorzeliny powstające w warunkach korozji gazowej mogą mieć charakter warstwowy, lecz często są porowate, nieciągłe i pozbawione właściwości ochronnych, co sprzyja dalszej penetracji agresywnych gazów do głębszych warstw materiału.

W przypadku obu typów korozji wysokotemperaturowej, kluczową rolę odgrywa zgorzelina, czyli warstwa produktów utleniania powstająca na powierzchni metalu. Jej struktura i skład determinują odporność materiału na dalsze niszczenie. Idealna zgorzelina ochronna powinna być cienka, zwarta, szczelna, dobrze przylegająca do podłoża i odporna na odparowywanie. W stopach zawierających chrom, glin czy krzem mogą tworzyć się stabilne tlenki  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  czy  $SiO_2$ , które pełnią funkcję bariery dyfuzyjnej. Niestety, w środowiskach bogatych w chlor związki te ulegają niszczeniu wskutek powstawania lotnych chlorków, a następnie ponownego utleniania, co prowadzi do powstawania porowatej i nieciągłej zgorzeliny pozbawionej właściwości ochronnych. Dodatkowo cykliczne zmiany temperatury powodują naprężenia termiczne i mikropęknięcia zgorzeliny, przyspieszając proces korozji [144].

Zniszczenia korozyjne w urządzeniach energetycznych często prowadzą do konieczności czasowego odstawienia kotła w celu przeprowadzenia niezbędnych napraw lub wymiany uszkodzonych elementów. Takie działania wiążą się nie tylko z wysokimi kosztami remontu, ale również ze stratami wynikającymi z przestojów produkcji energii. Ponadto poważne uszkodzenia korozyjne mogą powodować konflikty i spory między operatorem kotła a producentem, związane z odpowiedzialnością za eksploatację i utrzymanie urządzenia.

### **3.3 Badania korozji**

Ocena tempa korozji jest kluczowym elementem analizy trwałości materiałów konstrukcyjnych stosowanych w energetyce oraz w instalacjach przemysłowych. Tempo

korozji określa szybkość zmiany masy materiału na skutek oddziaływania środowiska agresywnego i może być wyrażane w jednostkach grubości (mm/rok), masy ( $\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ ) lub gęstości prądu korozyjnego ( $\text{mA/cm}^2$ ). Pomiary prowadzi się zarówno w warunkach przemysłowych, jak i laboratoryjnych, a uzyskane wyniki uzupełniają się, umożliwiając kompleksową ocenę odporności materiału.

Prowadzenie badań korozji wysokotemperaturowej w skali przemysłowej wiąże się z dużymi trudnościami, a w wielu przypadkach jest wręcz niemożliwe. Wynika to zarówno ze skomplikowanej konstrukcji kotłów energetycznych, jak i ze specyfiki procesu spalania paliw, który generuje zmienne warunki termiczne i chemiczne. Jednakże tempo korozji określane w rzeczywistych instalacjach eksploatacyjnych umożliwia uwzględnienie złożonych i zmiennych czynników środowiskowych, które trudno w pełni odwzorować w laboratorium. Najprostszą i powszechnie stosowaną metodą są kupony korozyjne, czyli próbki materiału instalowane w strumieniu medium i okresowo demontowane w celu określenia zmiany masy. Coraz częściej wykorzystuje się także sondy elektrochemiczne – rezystancyjne lub polaryzacyjne – umożliwiające bieżący monitoring tempa korozji. Uzupełniająco prowadzi się pomiary grubości ścianek elementów (ultradźwięki, radiografia) oraz analizę produktów korozji obecnych w medium roboczym. Badania w warunkach eksploatacyjnych dostarczają najbardziej wiarygodnych danych o rzeczywistej trwałości materiału, lecz są bardziej czasochłonne i kosztowne, a informacje o mechanizmie korozji są często ograniczone [145].

W warunkach laboratoryjnych badania prowadzi się w ściśle kontrolowanych i powtarzalnych środowiskach, co pozwala na dokładne porównanie różnych materiałów, powłok ochronnych lub inhibitorów. Do najczęściej stosowanych metod należą badania grawimetryczne, polegające na określeniu ubytku masy próbek po ekspozycji w agresywnych roztworach [144, 146] oraz metody elektrochemiczne, takie jak krzywe polaryzacyjne, pomiary oporu polaryzacji (LPR) czy spektroskopia impedancyjna (EIS), umożliwiające szybkie wyznaczenie gęstości prądu korozyjnego i wczesne wykrycie zmian w stanie powierzchni [145]. Istotne miejsce zajmują również badania symulacyjne w komorach korozyjnych (test mgły solnej, testy cykliczne, ekspozycja na gazy agresywne), które odtwarzają warunki środowiskowe i pozwalają na przyspieszoną ocenę skuteczności ochrony materiału. Wyniki badań laboratoryjnych często uzupełnia się analizą mikroskopową (SEM, EDS, XRD), pozwalającą określić mechanizm degradacji i rodzaj produktów korozji.

### 3.3.1 Badania grawimetryczne ciągle i okresowe

Badania grawimetryczne należą do najstarszych i najprostszych metod wyznaczania tempa korozji, a ich podstawą jest bezpośredni pomiar zmiany masy próbki metalowej po określonym czasie ekspozycji w środowisku korozyjnym. Metoda ta umożliwia ocenę odporności materiałów w warunkach laboratoryjnych i dostarcza danych do przeliczenia szybkości zmiany masy metalu na jednostki grubości w przeliczeniu na rok eksploatacji.

Próbki stosowane w badaniach grawimetrycznych przygotowuje się z badanego materiału w postaci płytek lub walców o znanych wymiarach i powierzchni, co pozwala na precyzyjne przeliczenie wyników. Powierzchnia próbek przed badaniem musi być starannie przygotowana – najczęściej odłuszczana, oczyszczana z nalotów i osuszona – a ich masa początkowa jest określana przy użyciu wagi analitycznej o dużej dokładności. Następnie próbki umieszcza się w ściśle kontrolowanym środowisku korozyjnym, którym mogą być roztwory elektrolitów, kondensaty lub gazy o określonym składzie chemicznym, pH i temperaturze. Czas ekspozycji dobiera się w zależności od oczekiwanej intensywności korozji i może on wynosić od kilku godzin do kilku tygodni. Ważne jest zachowanie powtarzalności warunków badania – temperatury, napowietrzania roztworu, przepływu medium oraz eliminacja korozji kontaktowej poprzez odpowiedni sposób mocowania próbek.

Po zakończeniu testu próbki są ponownie ważone. Różnica masy przed i po ekspozycji stanowi podstawę do obliczenia tempa korozji. Wynik, wyrażony zwykle w jednostkach  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ , można przeliczyć na zmianę grubości materiału w milimetrach na rok według zależności:

$$\vartheta_k = \frac{K \cdot \Delta m}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (15)$$

gdzie:  $\vartheta_k$  – tempo korozji [ $\text{mm}/\text{rok}$ ],  $\Delta m$  – ubytek masy [ $\text{g}$ ],  $\rho$  – gęstość materiału [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $A$  – powierzchnia próbki [ $\text{cm}^2$ ],  $t$  – czas ekspozycji [ $\text{h}$  lub rok], a  $K$  – współczynnik jednostkowy wynikający z przyjętego systemu jednostek.

W badaniach korozyjnych zazwyczaj obserwuje się przyrost masy. Jest to wynikiem utleniania stali, z uwagi na fakt, że tlenki metali mają masę większą niż czyste metale [144]. Przyrost masy próbki metalu w funkcji czasu podczas procesu utleniania zależy zarówno od rodzaju reagującego metalu, jak i od warunków termodynamicznych,

w których przebiega reakcja. W literaturze najczęściej spotyka się opisy kinetyki utleniania według praw: liniowego, parabolicznego, sześciennego, wykładniczego, logarytmicznego oraz odwrotnie logarytmicznego. Oprócz wymienionych modeli kinetycznych możliwe jest również występowanie bardziej złożonych przebiegów, takich jak kinetyka paraliiniowa. Podstawowym celem badań kinetyki procesu utleniania danego metalu jest określenie odpowiadającego mu prawa kinetycznego oraz wyznaczenie stałych szybkości reakcji, co pozwala na ilościowe opisanie tempa rozwoju warstwy utlenionej [147].

Badania grawimetryczne pozwalają w prosty sposób porównywać odporność korozyjną różnych materiałów i oceniać wpływ parametrów środowiska na intensywność degradacji. Z punktu widzenia organizacji pomiaru badania te można podzielić na:

- Badania grawimetryczne ciągłe - polegają na jednorazowym umieszczeniu próbek w badanym środowisku na ściśle określony czas, a następnie ich dokładnym zważeniu dopiero po zakończeniu całego okresu ekspozycji. Wynik badania jest średnią wartością zmiany masy, odnoszoną do całego czasu trwania testu. Metoda ta jest prosta, charakteryzuje się dużą powtarzalnością, a ryzyko błędów pomiarowych wynikających z ingerencji w środowisko badawcze jest minimalne. Jej zasadniczą wadą jest jednak brak informacji o przebiegu korozji w czasie – wynik stanowi jedynie wartość uśrednioną dla całego okresu badań. Jeżeli celem badania jest określenie kinetyki procesu korozyjnego lub wyznaczenie tempa korozji w poszczególnych etapach oddziaływania środowiska korozyjnego, konieczne staje się przeprowadzenie serii badań ciągłych z różnymi czasami ekspozycji próbek. Oznacza to przygotowanie odrębnych zestawów próbek, które są poddawane działaniu środowiska przez różne, z góry określone przedziały czasowe, a następnie ważone po zakończeniu każdego etapu. Taka procedura umożliwia odtworzenie przebiegu zmian szybkości korozji w czasie, przy jednoczesnym zachowaniu zalet metody ciągłej – braku zakłóceń wynikających z wielokrotnego wyjmowania i ponownego umieszczania tej samej próbki w środowisku korozyjnym.
- Badania grawimetryczne okresowe - polegają na cyklicznym wyjmowaniu próbek z badanego środowiska i ich dokładnym ważeniu w określonych odstępach czasu. Po dokonaniu pomiaru próbki ponownie umieszcza się w środowisku korozyjnym, co pozwala na rejestrację zmian tempa korozji w kolejnych etapach

testu oraz analizę ewentualnych przyspieszeń lub spowolnień procesu. Zaletą tej metody jest możliwość uzyskania szczegółowego przebiegu kinetyki korozji w czasie, jednak wiąże się ona z pewnymi ograniczeniami. Każdorazowe wyjmowanie próbek i związane z tym cykliczne grzanie i chłodzenie mogą prowadzić do uszkodzenia lub częściowego usunięcia zgorzeliny, która w naturalnych warunkach mogłaby pełnić funkcję ochronną. Dodatkowo, wielokrotne ważenie zwiększa ryzyko błędów pomiarowych, wynikających na przykład z utraty zgorzeliny.

Metody grawimetryczne, zarówno ciągłe, jak i okresowe, wzajemnie się uzupełniają, umożliwiając odpowiednio ocenę średniego tempa korozji oraz analizę jego zmian w czasie, przy czym dobór konkretnego podejścia zależy od celu badania i charakteru środowiska korozyjnego.

### **3.3.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa**

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) jest jedną z podstawowych i najbardziej wszechstronnych metod stosowanych w ocenie stopnia zniszczenia materiałów pod wpływem korozji [145]. Metoda ta opiera się na skanowaniu powierzchni próbki wiązką elektronów, które wchodzi w interakcję z atomami materiału, generując różnorodne sygnały umożliwiające zarówno obrazowanie morfologii powierzchni, jak i analizę składu chemicznego. Elektryony wtórne (SE) pozwalają na uzyskanie szczegółowych obrazów topografii, dzięki czemu możliwa jest obserwacja mikrodefektów, takich jak pęknięcia, wżery, jamki korozyjne czy łuszczenie się warstw powierzchniowych. Z kolei elektrony wsteczne (BSE) umożliwiają identyfikację obszarów o różnej gęstości atomowej, co daje dodatkowe informacje o heterogenicznej strukturze materiału oraz potencjalnych miejscach inicjacji korozji [148].

W połączeniu z analizą energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), SEM pozwala na określenie lokalnego składu chemicznego materiału i produktów korozji, takich jak tlenki, wodorotlenki czy związki siarki i chloru, co jest niezbędne do zrozumienia mechanizmów degradacji [149]. Metoda ta umożliwia również ocenę mikrostruktury stopu, w tym granic ziaren, segregacji faz czy zanieczyszczeń, które mogą przyspieszać procesy korozyjne [150]. Dzięki temu możliwe jest rozróżnienie typów korozji – zarówno ogólnej, charakteryzującej się równomiernym ubytkiem materiału, jak i miejscowej, obejmującej korozję szczelinową czy podpowłokową.

SEM charakteryzuje się bardzo wysoką rozdzielczością, sięgającą nanometrów, co pozwala na szczegółową analizę zarówno powierzchni materiału, jak i zmian morfologicznych powstałych w wyniku korozji. Metoda ta jest stosunkowo nieniszcząca, choć wymaga odpowiedniego przygotowania próbki, takiego jak oczyszczenie powierzchni czy pokrycie warstwą przewodzącą w przypadku materiałów nieprzewodzących. Pomimo że SEM dostarcza informacji głównie o powierzchni, jest nieocenionym narzędziem w badaniach laboratoryjnych i przemysłowych, pozwalającym na ocenę skuteczności powłok ochronnych, wpływu środowiska korozyjnego, temperatury czy rodzaju medium eksploatacyjnego na degradację materiałów.

Dzięki możliwości wizualizacji i analizy pierwiastkowej, SEM stanowi podstawowe narzędzie w badaniach stopnia zniszczenia materiałów metalicznych oraz kompozytowych, umożliwiając zarówno identyfikację istniejących uszkodzeń, jak i ocenę procesów inicjacji i propagacji korozji. Jest to szczególnie istotne w przypadku materiałów stosowanych w trudnych warunkach eksploatacyjnych, takich jak instalacje energetyczne, urządzenia chemiczne czy konstrukcje narażone na działanie agresywnych środowisk. W efekcie, analiza mikroskopowa SEM stanowi nie tylko narzędzie diagnostyczne, ale także źródło wiedzy niezbędnej do opracowania skutecznych metod ochrony materiałów i przedłużenia ich trwałości eksploatacyjnej.

## 4. OCHRONA ANTYKOROZYJNA STALI

Problem korozji stali został szczegółowo opisany w rozdziale 3. W warunkach wysokotemperaturowych, zwłaszcza przy obecności agresywnych składników środowiska spalania, takich jak związki chloru, siarki, metale alkaliczne i ich sole, obserwuje się intensyfikację procesów degradacyjnych prowadzących do znacznego skrócenia trwałości elementów ciśnieniowych. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w przypadku kotłów opalanych paliwami alternatywnymi, takimi jak biomasa i RDF, których niestabilny i zanieczyszczony skład paliwowy generuje wyjątkowo agresywne warunki pracy. Tworzące się osady popiołowe oraz powstające podczas spalania reaktywne związki chemiczne mogą prowadzić do szybkiej degradacji warstw pasywnych na powierzchni stali, inicjacji lokalnych ognisk korozji oraz narastania ubytków materiałowych, zwłaszcza w strefach o podwyższonej temperaturze.

W odpowiedzi na te wyzwania rozwinięto szereg rozwiązań technologicznych mających na celu ograniczenie tempa korozji. Skuteczna ochrona wymaga przy tym zastosowania podejścia kompleksowego, które obejmuje zarówno odpowiedni dobór materiałów konstrukcyjnych, kontrolę środowiska pracy kotła, jak i stosowanie zaawansowanych metod zabezpieczeń powierzchniowych. Kluczowe znaczenie ma przemysłowy wybór materiałów odpornych na warunki eksploatacyjne, szczególnie stali o podwyższonej odporności na utlenianie, korozję chlorkową i siarkową oraz na agresywne oddziaływanie kondensatów soli alkalicznych.

Ważnym aspektem ochrony jest również odpowiednie zarządzanie procesem spalania oraz kontrola temperatury pracy kotła, gdyż wyższe temperatury sprzyjają intensyfikacji procesów korozyjnych [17, 38]. Ponadto, stosowanie paliw o stabilnym składzie, z możliwie niską zawartością chloru, siarki i metali ciężkich, pomaga zmniejszyć ryzyko tworzenia się agresywnych środowisk korozyjnych. W wielu instalacjach wykorzystuje się systemy monitorowania składu popiołu oraz kontrolę parametrów spalania w czasie rzeczywistym, co pozwala na bieżące dostosowywanie pracy kotła do warunków eksploatacyjnych i ograniczenie korozji. Dodatkowo, modyfikacja mieszanki paliwowej – na przykład poprzez dodawanie mniej agresywnych składników do biomasy o wysokim potencjale korozyjnym – przyczynia się do zmniejszenia ilości szkodliwych związków w spalinach i osadach, co korzystnie wpływa na trwałość elementów kotła [151].

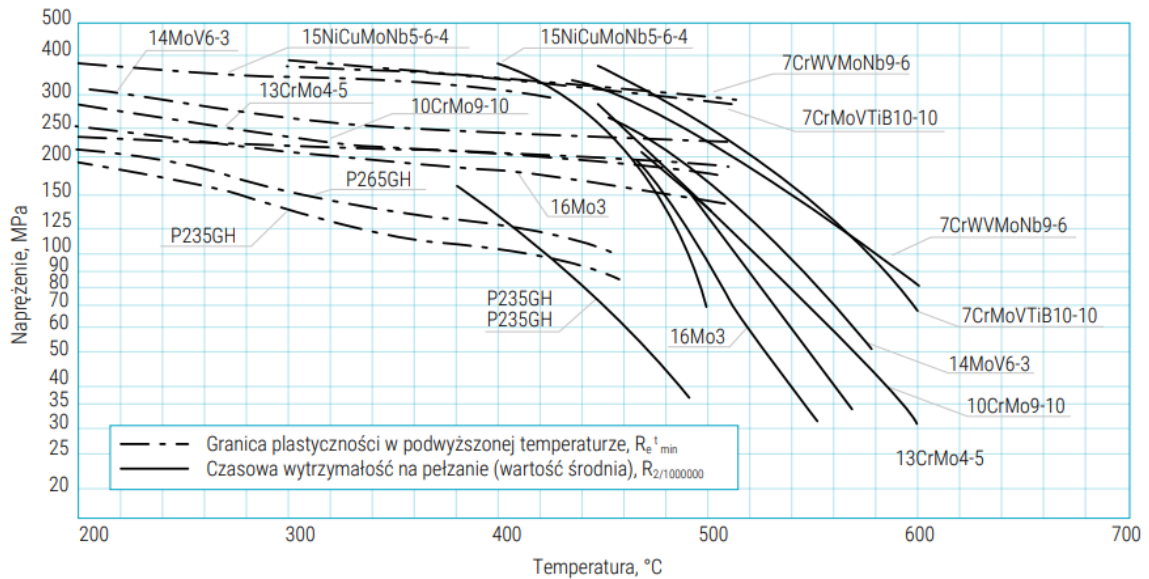
Uzupełnieniem tych działań są metody inżynierskie pozwalające na fizyczne oddzielenie powierzchni metalicznej od agresywnego środowiska pracy. Należą do nich różnorodne techniki modyfikacji powierzchni – od klasycznych metod malowania i metalizacji, przez natryski cieplne, aż po nowoczesne techniki napawania łukowego, plazmowego czy laserowego. Zastosowanie dodatkowej warstwy ochronnej umożliwia nie tylko zwiększenie odporności chemicznej powierzchni, ale również poprawę jej właściwości mechanicznych, odporności na ścieranie, łuszczenie czy zmęczenie cieplne. Szczególnie w warunkach dużych wahań temperatury i intensywnego osadzania popiołów, metody te odgrywają kluczową rolę w wydłużaniu żywotności elementów.

Wśród dostępnych metod zabezpieczeń powierzchniowych na szczególną uwagę zasługuje napawanie warstwami ochronnymi, które łączy wysoką trwałość z możliwością precyzyjnego dopasowania składu warstwy do konkretnego środowiska korozyjnego. Warstwy takie są silnie zespolone metalurgicznie z materiałem bazowym oraz są odporne na odspajanie i korozję dzięki czemu stanowią obecnie jedną z najskuteczniejszych i najczęściej stosowanych metod ochrony komponentów kotłowych pracujących w warunkach spalania biomasy i RDF.

## **4.1 Stale stosowane w energetyce**

W energetyce, zwłaszcza w instalacjach pracujących w wysokich temperaturach oraz agresywnym środowisku korozyjnym, dobór odpowiednich gatunków stali jest kluczowym czynnikiem mającym wpływ na trwałość instalacji i bezpieczeństwo pracy [152, 153]. Z uwagi na różnorodność warunków pracy stale te klasyfikuje się pod kątem zakresu temperatury eksploatacji, składu chemicznego czy też wymagań mechanicznych takich jak wytrzymałość, odporność czy plastyczność [154].

Na rysunku 4-1 zaprezentowano podstawowe charakterystyki właściwości wytrzymałościowych stali przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze [155, 156].



**Rys. 4-1.** Charakterystyka stali kotłowych niestopowych i niskostopowych [155].

W zależności od składu chemicznego stale można zakwalifikować jako niestopowe (węglowe) oraz stopowe. Stal niestopowa (węglowa) zawiera w swoim składzie żelazo i węgiel. Charakteryzuje się dobrą spawalnością i stosunkowo prostą obróbką mechaniczną, jednak jej odporność na korozję jest ograniczona. W środowiskach wilgotnych lub agresywnych chemicznie stal węglowa szybko ulega utlenianiu, co limituje jej zastosowanie w warunkach wysokotemperaturowych i atmosferach korozyjnych. Zasadniczą cechą, która różnicuje stal węglową od stali stopowej, jest obecność dodatkowych pierwiastków. Odgrywają one kluczową rolę w kształtowaniu właściwości stali, determinując jej strukturę, wytrzymałość mechaniczną, podatność na obróbkę cieplną oraz odporność na działanie środowisk korozyjnych. W zależności od rodzaju i zawartości pierwiastków możliwe jest zarówno zwiększenie twardości i wytrzymałości, jak i poprawa ciągliwości czy stabilności w wysokich temperaturach. Szczególne znaczenie ma wpływ dodatków na zdolność stali do pasywacji oraz ograniczania procesów korozyjnych.

#### 4.1.1 Dodatki stopowe do stali

Chrom jest najistotniejszym pierwiastkiem nadającym stali odporność korozyjną [157]. Zawartość przekraczająca około 12% umożliwia powstanie stabilnej warstwy pasywnej tlenku chromu, chroniącej powierzchnię przed działaniem czynników atmosferycznych i chemicznych [158]. Oprócz tego chrom podnosi twardość,

wytrzymałość na ścieranie oraz odporność na utlenianie w podwyższonych temperaturach, co czyni go podstawowym składnikiem stali nierdzewnych i żaroodpornych [159].

Nikiel stabilizuje strukturę austenityczną, zwiększając plastyczność i udurowienie, zwłaszcza w niskich temperaturach. W stalach nierdzewnych jego obecność poprawia odporność na korozję ogólną i w środowiskach morskich, natomiast w połączeniu z chromem pozwala uzyskać stale o bardzo wysokiej trwałości eksploatacyjnej [158, 159].

Z kolei molibden znacząco zwiększa odporność na korozję wżerową i szczelinową w obecności jonów chlorkowych oraz podnosi wytrzymałość stali na pełzanie i twardość w wysokich temperaturach [160].

Wśród innych istotnych dodatków stopowych należy wymienić wolfram i wanad, które zwiększają odporność na ścieranie i stabilność struktury w podwyższonych temperaturach. Wpływają one również na hartowność i zdolność do utrzymywania wysokiej twardości po obróbce cieplnej [159, 160].

Mangan w stalach nierdzewnych mangan może częściowo zastępować nikiel, pomagając utrzymać strukturę austenityczną, ale jego nadmiar sprzyja powstawaniu wtrąceń, które osłabiają warstwę ochronną. W zwykłych stalach konstrukcyjnych mangan poprawia głównie własności mechaniczne [159].

Krzem w stali poprawia jej odporność na utlenianie i działanie wysokich temperatur, ponieważ sprzyja tworzeniu zwartej warstwy tlenkowej na powierzchni metalu. W umiarkowanych ilościach (zwykle do 2%) może nieznacznie zwiększać odporność na korozję, jednak jego główną rolą jest odtlenianie stali w procesie wytapiania [161].

Aluminium, oprócz roli odtleniacza, stabilizuje azot i węgiel w stali, sprzyjając tworzeniu struktury drobnoziarnistej i zwiększając odporność na utlenianie w wysokich temperaturach. Zawartość aluminium w ilości ok. 10% zmniejsza prędkość korozji trzykrotnie w porównaniu do czystego żelaza natomiast jednocześnie należy wskazać, że dodatek glinu do stali zmniejsza jej mechaniczne zwiększając jego kruchość [162].

Miedź, choć stosowana w niewielkich ilościach, podnosi odporność stali na korozję atmosferyczną, umożliwiając powstawanie ochronnej warstwy patyny.

Z kolei tytan i niob tworzą stabilne węgliki i azotki, co zapobiega wydzielaniu węglików chromu na granicach ziaren w stalach nierdzewnych. Dzięki temu ograniczona zostaje podatność na korozję międzykrystaliczną, szczególnie istotna w obszarze spoin i stref wpływu ciepła.

#### **4.1.2 Stale żaroodporne**

Właściwy dobór dodatków stopowych umożliwia uzyskanie stali o precyzyjnie zaprojektowanych właściwościach użytkowych, w tym zwiększonej odporności na korozję i działanie wysokich temperatur. Stale niskostopowe, ze względu na korzystne połączenie wytrzymałości i ekonomiczności, są szeroko stosowane w energetyce. Jednak w warunkach, gdy konstrukcje narażone są na wysoką temperaturę i długotrwałe obciążenia mechaniczne, stale niskostopowe nie zapewniają już wystarczającej stabilności strukturalnej i wytrzymałości mechanicznej. Z tego względu konieczne jest stosowanie stali żaroodpornych, które zachowują swoje własności wytrzymałościowe w wysokiej temperaturze, nawet przy długotrwałym obciążeniu. Ich odporność na pełzanie i utratę wytrzymałości wynika z obecności pierwiastków stopowych. W ich składzie typowo znajduje się ponad 12% chromu, a także dodatki takich pierwiastków jak nikiel (4-30%), molibden (0,5-1%), wolfram (do 2%), tytan, glin, krzem, wanad oraz kobalt. Podstawą klasyfikacji stali żaroodpornych jest ich skład chemiczny, mikrostruktura oraz mechanizm odporności na utlenianie.

Zgodnie z [163] najczęściej wyróżnia się:

- Stale ferrytyczne (chromowe) – zawierają wysoką zawartość chromu, a niewielkie (lub żadnego) ilości niklu. Są szczególnie odporne na utlenianie siarkowe i charakteryzują się niższym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej niż stale austenityczne.
- Stale austenityczne (chromowo-niklowe) – zawierają typowo 18–25% Cr oraz 8–20% Ni, co zapewnia lepszą żarowytrzymałość, plastyczność i stabilność strukturalną przy wysokich temperaturach.
- Stale martenzytyczne — o wysokiej zawartości węgla, charakteryzują się wyjątkową twardością i odpornością na ścieranie, lecz niższą odpornością na korozję.

Przykładami stali ferrytycznych są stale 16Mo3 i 13CrMo4-5, które zostały wybrane do badań korozyjnych opisanych w niniejszej pracy ze względu na ich szerokie zastosowanie w przemyśle i częsty wybór przez użytkowników końcowych.

Stal 16Mo3 zawiera przede wszystkim chrom (ok. 0,5–1%) i molibden (ok. 0,2–0,3%), co zapewnia dobrą wytrzymałość w podwyższonych temperaturach do około 500°C - 550°C oraz odporność na pełzanie. Stal ta znajduje zastosowanie w kotłach, rurociągach wysokociśnieniowych i zbiornikach ciśnieniowych.

Stal 13CrMo4-5 zawiera więcej chromu (ok. 1%) i molibdenu (ok. 0,25%), co podnosi jej wytrzymałość i stabilność strukturalną w podobnym zakresie temperatur. Obie stale charakteryzują się dobrą spawalnością i odpornością korozyjną w środowiskach agresywnych, co czyni je naturalnym wyborem jako materiał konstrukcyjny elementów pracujących w podwyższonych temperaturach.

## **4.2 Metody zabezpieczenia stali**

Stale stosowane w energetyce, takie jak stale węglowe, niskostopowe oraz stopowe o podwyższonej odporności na wysokie temperatury, charakteryzują się stosunkowo dużą trwałością w warunkach typowej eksploatacji kotłów i rurociągów. Pomimo ich inherentnej odporności na korozję, eksploatacja w środowisku wysokotemperaturowym, obecność spalin, popiołów oraz wilgoci sprawia, że konstrukcje stalowe wymagają dodatkowych zabezpieczeń w celu zapewnienia długotrwałej i bezawaryjnej pracy.

W dalszej części podrozdziału przedstawiono wybrane metody ochrony stali przed korozją, obejmujące zarówno rozwiązania konstrukcyjne, jak i stosowanie inhibitorów oraz ochrony elektrochemicznej. Ze względu na charakter pracy doktorskiej o profilu wdrożeniowym metody te zostały omówione marginalnie natomiast szczególną uwagę poświęcono warstwom napawanym, które w przedsiębiorstwie realizującym badania stanowią podstawowe narzędzie wydłużania trwałości elementów ciśnieniowych kotłów energetycznych.

### **4.2.1 Dobór materiałów i projektowanie konstrukcji**

Na etapie projektowania kluczowym elementem jest dobór odpowiednich gatunków stali o właściwościach antykorozyjnych adekwatnych do przewidywanego

środowiska pracy. Stale odporne na korozję w energetyce, takie jak stale chromowo-molibdenowe czy stale nierdzewne wysokostopowe, wykazują znaczną odporność na utlenianie i działanie kwaśnych składników spalin. Jednak nawet te materiały wymagają odpowiedniego kształtowania konstrukcji w celu minimalizacji lokalnych przyspieszeń korozji [164].

Rozwiązania konstrukcyjne powinny eliminować miejsca gromadzenia się wilgoci, osadów popiołowych oraz chemikaliów korozyjnych. Zaleca się stosowanie prostych, możliwie gładkich profili, unikanie zagłębień i wąskich szczelin oraz projektowanie spadków umożliwiającym swobodny odpływ cieczy. Równie istotny jest sposób łączenia elementów – połączenia spawane, śrubowe czy nitowane muszą być tak zaprojektowane, aby ograniczyć koncentrację naprężeń i lokalne przegrzewanie stali, które mogą inicjować korozję naprężeniową.

#### **4.2.2 Stosowanie inhibitorów korozji w instalacjach energetycznych**

W środowisku kotłów i rurociągów energetycznych często stosuje się inhibitory korozji, które wprowadzane w niewielkich ilościach do wody kotłowej, spalin lub kondensatu znacząco ograniczają tempo degradacji metalu. Inhibitory anodowe działają poprzez zmniejszenie polaryzacji anodowej, przesuując potencjał korozyjny stali w kierunku bardziej dodatnim, natomiast inhibitory katodowe zwiększają polaryzację anodową, ograniczając reakcje katodowe [165]. Dobór inhibitora zależy od składu chemicznego medium oraz rodzaju stali, a jego efektywność wymaga regularnego monitorowania parametrów środowiska korozyjnego.

#### **4.2.3 Ochrona elektrochemiczna**

Dodatkową metodą ochrony stali w energetyce jest ochrona elektrochemiczna stanowiąca metodę aktywnej prewencji korozji stali poprzez kontrolę procesów elektrochemicznych zachodzących na powierzchni metalu. W energetyce stosuje się dwa podstawowe typy tej ochrony: katodową z zewnętrznym źródłem prądu oraz galwaniczną (anody ofiarne).

W ochronie katodowej z zastosowaniem zewnętrznego źródła napięcia, chroniona stal funkcjonuje jako katoda w sztucznie utworzonym ogniwie elektrochemicznym. Podłączenie konstrukcji do źródła prądu powoduje, że reakcje anodowe, prowadzące

normalnie do rozpuszczania metalu, zostają skutecznie ograniczone. W efekcie intensywność korozji spada, a powierzchnia stali pozostaje nienaruszona [138].

Alternatywnie stosuje się ochronę galwaniczną, w której ochronę katodową zapewniają tzw. anody ofiarne, wykonane z metali o niższym potencjale elektrochemicznym, takich jak magnez, cynk lub aluminium. Anody te ulegają korozji w miejsce stali, przejmując rolę elektrochemicznego „bufora” i chroniąc metalową konstrukcję. W tym układzie stal pozostaje katodą, a reakcje korozyjne koncentrują się na anodach ofiarnych, co w praktyce wydłuża trwałość konstrukcji.

#### **4.2.4 Powłoki ochronne**

Stosowanie powłok ochronnych stanowi powszechną praktykę w energetyce. Powłoki ochronne stanowią skuteczną barierę przeciwkorozyjną, oddzielając powierzchnię stali od agresywnego środowiska chemicznego [142].

Powłoki organiczne obejmują farby, lakiery i tworzywa sztuczne, w tym żywice epoksydowe, poliuretanowe i fenolowe, które charakteryzują się wysoką odpornością na wilgoć, kwasy i sole obecne w spalinach oraz kondensacie. Nakładanie powłok organicznych odbywa się najczęściej metodami natrysku, zanurzenia lub malowania proszkowego. Skuteczność ochrony zależy od jakości przygotowania powierzchni, grubości warstwy oraz procesu utwardzenia, a właściwie zastosowane powłoki organiczne minimalizują ryzyko korozji.

Powłoki metaliczne pełnią funkcję zarówno fizycznej, jak i elektrochemicznej ochrony stali. Mogą działać anodowo, jak w przypadku cynku czy kadmu lub katodowo – typowe są powłoki z miedzi, niklu, chromu i cyny. Nakładanie powłok metalicznych realizowane jest poprzez zanurzenie w ciekłym metalu, natryskiwanie roztopionego metalu lub metodę elektrolityczną, co pozwala uzyskać powłokę równomierną, trwałą i odporną na wysokie temperatury. Powłoki anodowe chronią stal poprzez preferencyjną korozję powłoki, natomiast powłoki katodowe działają jako bariera fizyczna, opóźniając reakcje korozyjne na powierzchni metalu. Odpowiednio dobrane powłoki metaliczne i organiczne są niezbędnym elementem ochrony stali energetycznych, zwiększając trwałość konstrukcji eksploatowanych w warunkach wysokotemperaturowych i korozyjnych [166].

#### 4.2.5 Napawanie

Obecnie jednym z najskuteczniejszych sposobów ograniczania negatywnego wpływu spalania coraz trudniejszych i bardziej agresywnych paliw w kotłach energetycznych jest stosowanie dodatkowych zabezpieczeń antykorozyjnych w postaci warstw napawanych [167]. Napawanie to metoda spawalnicza polegająca na metalurgicznym nanoszeniu na materiał bazowy warstwy ze stopu metalu pełniącego funkcję materiału dodatkowego. Proces ten zachodzi w wysokiej temperaturze.

Możliwość zastosowania napawania zależy przede wszystkim od gatunku materiału podłoża, natomiast dobór materiału ochronnego jest determinowany wymaganiami konstruktorów i operatorów elementów kotła oraz warunkami pracy tych elementów. Dzięki napawaniu można znacząco poprawić właściwości materiału bazowego, takie jak odporność na korozję, ścieranie czy naciski.

Na charakterystykę uzyskanej warstwy napawanej wpływają nie tylko rodzaj użytego materiału dodatkowego czy stopień wymieszania go z materiałem podłoża, ale również zastosowana metoda napawania. Do najczęściej wykorzystywanych technik należą spawanie metodą MIG/MAG, MIG/TIG, PTA, TIG oraz CMT.

Szczególnie korzystne rezultaty daje napawanie metodą CMT, które umożliwia łączenie materiałów o znacznie różniących się temperaturach topnienia oraz pozwala ograniczyć stopień wymieszania materiału bazowego z warstwą napawaną nawet o 75% w porównaniu z innymi metodami. Skutkuje to mniejszymi deformacjami elementów poddanych napawaniu, co przekłada się na zwiększenie trwałości i wydłużenie żywotności instalacji [168].

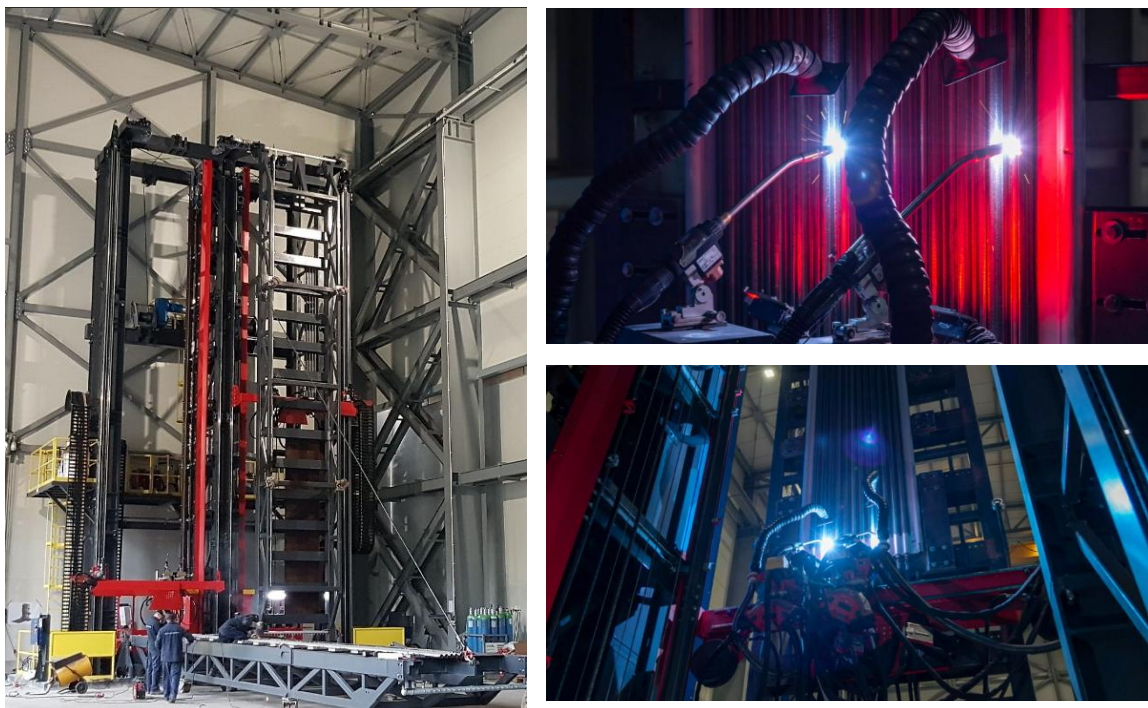
W praktyce przemysłowej proces napawania elementów ciśnieniowych kotłów energetycznych realizowany jest przez wyspecjalizowane przedsiębiorstwa, takie jak firma SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o., w której realizowane były badania będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej. Firma ta posiada kompleksowe zaplecze technologiczne umożliwiające wykonywanie powłok napawanych zarówno w trybie ręcznym, jak i zautomatyzowanym.

W przypadku napawania ręcznego operatorzy wykorzystują klasyczne stanowiska spawalnicze wyposażone w źródła prądu oraz precyzyjne urządzenia do podawania materiału dodatkowego, co pozwala na elastyczne dostosowanie procesu do różnych

kształtów i wymiarów elementów kotła. Metoda ta jest szczególnie przydatna w przypadku napawania miejsc trudno dostępnych lub wymagających indywidualnego podejścia operatora.

Równolegle firma dysponuje zautomatyzowanymi stanowiskami napawania, w tym specjalistyczną wieżą do napawania Fronius (rysunek 4-2), umożliwiającą precyzyjne nakładanie powłok ochronnych na elementy konstrukcyjne o powtarzalnych geometriach. Zautomatyzowane stanowiska pozwalają na dokładną kontrolę parametrów procesu, w tym prędkości podawania drutu, natężenia prądu, kąta nachylenia uchwytu oraz grubości i jednorodności warstwy napawanej. Dzięki temu możliwe jest ograniczenie stopnia wymieszania materiału bazowego z warstwą napawaną, minimalizacja odkształceń elementów oraz uzyskanie powtarzalnych właściwości mechanicznych i antykorozyjnych powłok.

Spośród wszystkich dostępnych na rynku stopów wykorzystywanych do napawania, klienci firmy SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o. najczęściej wybierają materiał Inconel625 doceniając jego wysoką odporność na korozję oraz stabilność w warunkach wysokotemperaturowych.



**Rys. 4-2.** Wieża spawalnica. Proces napawania CMT w SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o.

Inconel625 jest stopem niklowo-chromowym stosowanym z uwagi na jego wysoką wytrzymałość, doskonałą podatność na obróbkę a także wyjątkowo dobrą odporność na korozję. Prócz niklu i chromu, stop ten zawiera także molibden i niob. Taka kombinacja pierwiastków sprawia, że stop ten jest wyjątkowo odporny na różnorodne, nawet bardzo agresywne środowiska korozyjne. W warunkach łagodnych, takich jak atmosfera, woda słodka i morska, obojętne sole czy środowiska zasadowe, stop praktycznie nie ulega korozji. Natomiast w środowiskach agresywnych odporność korozyjna wynika z połączenia niklu i chromu. Nikiel zapewnia odporność na działanie wielu agresywnych czynników chemicznych i skutecznie chroni przed korozją naprężeniową wywołaną obecnością jonów chlorkowych natomiast chrom tworzy na powierzchni trwałą warstwę tlenku, która skutecznie chroni materiał przed utlenianiem i dalszymi uszkodzeniami. Obecność molibdenu dodatkowo zwiększa odporność na korozję wżerową i szczelinową, a niob stabilizuje strukturę stopu podczas spawania, zapobiegając powstawaniu pęknięć międzykrystalicznych [169, 170]. Zawartość żelaza stanowi istotny parametr, ponieważ wraz ze wzrostem udziału tego pierwiastka maleje odporność korozyjna tego stopu [171].

Ze względu na swoje unikalne właściwości, stop Inconel625 jest szeroko stosowany w różnych gałęziach przemysłu. W branży morskiej wykorzystywany jest do elementów narażonych na agresywne środowiska wodne i wysokie ciśnienie. W sektorze lotniczym i kosmicznym sprawdza się w komponentach silników oraz systemach, które muszą wytrzymać ekstremalne temperatury i zmęczenie materiału. W przemyśle chemicznym stop ten stosowany jest do aparatury procesowej, gdzie jego odporność chemiczna i wytrzymałość umożliwiają efektywniejsze i trwalsze konstrukcje urządzeń. Z kolei w energetyce jądrowej znajduje zastosowanie w komponentach reaktorów wodnych [169, 172]. Stop ten znalazł również zastosowanie w energetyce zawodowej, gdzie wraz z rosnącym zastosowaniem paliw alternatywnych pojawiły się różne wyzwania związane z korozją. Inconel625 jest tutaj wykorzystywany do zabezpieczania rur przegrzewaczy i innych krytycznych elementów instalacji, co zwiększa ich odporność i wydłuża żywotność.

Obok stosowania wysokostopowych stopów niklowych odpornych na korozję i wysokie temperatury, takich jak Inconel625, coraz częściej rozważane są również bardziej ekonomiczne rozwiązania, które oferują zadowalające właściwości w wymagających warunkach pracy. W warunkach wysokotemperaturowych szerokie

zastosowanie znalazła stal nierdzewna Alloy310. Jest to austenityczny stop na bazie żelaza, zawierający około 25% chromu i 20% niklu, który dzięki swojej specyficznej kompozycji chemicznej łączy dobrą odporność na utlenianie oraz korozję z wysoką stabilnością strukturalną w wysokich temperaturach [173, 174].

Stop ten jest powszechnie wykorzystywany w przemyśle petrochemicznym i naftowym, gdzie stosuje się go do produkcji elementów instalacji, rurociągów oraz zbiorników narażonych na działanie gorących, stężonych kwasów. Znajduje również zastosowanie w kotłach i piecach przemysłowych, w urządzeniach chemicznych pracujących w agresywnych środowiskach oraz w wymiennikach ciepła, gdzie wymagana jest wysoka odporność na temperaturę i stabilność mikrostruktury. Dzięki wysokiej zawartości chromu i niklu, stop ten gwarantuje trwałość oraz niezawodność w wymagających warunkach eksploatacji [175]. Stop ten zawiera wysoką zawartość węgla co czyni go podatnym na korozję międzykrystaliczną [176].

Zastosowanie stopów Inconel625 oraz Alloy310 w środowiskach agresywnych i wysokotemperaturowych stanowi skuteczne i uzasadnione rozwiązanie inżynierskie. Oba materiały wykazują dobre właściwości antykorozyjne jednak z przewagą na korzyść Inconel625. Obecność pierwiastków takich jak molibden i niob znacząco podnosi odporność na korozję co czyni go szczególnie przydatnym w najbardziej wymagających warunkach eksploatacyjnych. Alloy310, z uwagi na wyższą zawartość żelaza, może wykazywać nieco niższe właściwości antykorozyjne. Niemniej jednak kluczowym czynnikiem przemawiającym na jego korzyść jest aspekt ekonomiczny – niższy koszt jednostkowy stopu sprawia, że stanowi on atrakcyjną alternatywę tam, gdzie priorytetem jest równowaga między trwałością materiału a opłacalnością inwestycji.

## 5. TEZA, CEL I ZAKRES PRACY

W części teoretycznej wskazano na rosnące zainteresowanie odnawialnymi źródłami energii, takimi jak biomasa czy paliwo odpadowe RDF, szczególnie w kontekście ich wykorzystania jako paliw alternatywnych w instalacjach energetycznych. Zjawisko to jest efektem współczesnej transformacji energetycznej, której celem jest redukcja emisji gazów cieplarnianych oraz konieczność efektywnego zagospodarowania rosnących ilości odpadów.

W odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie wykorzystywania odnawialnych źródeł energii, poszukiwane są alternatywne rozwiązania technologiczne. Jednym z najbardziej obiecujących kierunków w tym zakresie są instalacje fluidalne, które dzięki swojej elastyczności w doborze paliw oraz wysokiej efektywności energetycznej doskonale sprawdzają się w spalaniu paliw alternatywnych, takich jak biomasa i RDF. Niestety, w jednostkach energetycznych wykorzystujących paliwa alternatywne jako główne źródło energii, coraz częściej obserwuje się poważne trudności technologiczne związane z korozją elementów konstrukcyjnych oraz intensywnym osadzaniem się popiołów na powierzchniach grzewczych kotłów. Problemy te mają złożony charakter i wynikają z trudnego do przewidzenia składu chemicznego paliw, a także z obecności dużych ilości pierwiastków, takich jak chlor, siarka, sód, potas czy fosfor, które w interakcji z materiałami konstrukcyjnymi w warunkach podwyższonej temperatury prowadzą do ich degradacji.

Pomimo rosnącego znaczenia paliw alternatywnych w polityce energetycznej i środowiskowej, problemy związane z korozją oraz tworzeniem się osadów popiołowych wciąż nie zostały dostatecznie zbadane ani zrozumiane. Ogranicza to możliwość optymalizacji procesu spalania oraz doboru odpowiednich materiałów odpornych na długotrwałą eksploatację w trudnych warunkach.

Celem naukowym przeprowadzonych badań jest analiza oraz rozwiązanie problemów związanych ze spalaniem różnych typów paliw alternatywnych w kotłach fluidalnych, poprzez określenie zależności między właściwościami paliwa a korozyjnością powstających w procesie spalania popiołów oraz określeniu tempa korozji podosadowej. Istotnym elementem badań jest również analiza materiałów, z których wykonane są elementy ciśnieniowe kotłów, szczególnie tych, które są narażone na intensywne procesy korozji oraz osadzanie się zanieczyszczeń popiołowych,

jak również analiza materiałów użytych jako dodatkowe zabezpieczenie korozyjne w postaci warstw napawanych.

Na tej podstawie sformułowano trzy podstawowe tezy pracy:

- Teza nr 1:** Korozyjność zanieczyszczeń popiołowych powstających w warunkach spalania wielopaliwowego jest procesem złożonym, który, w sposób niewystarczający dla techniki kotłowej, jest wyznaczany na podstawie analizy poszczególnych paliw wchodzących w skład miksów wielopaliwowych.
- Teza nr 2:** Badania korozyjności przeprowadzone z wykorzystaniem rzeczywistych popiołów pozwalają na weryfikację modeli stechiometrycznych tempa korozji.
- Teza nr 3:** Powłoki ochronne zwiększają odporność na korozję i ich grubość można zweryfikować na podstawie badań tempa korozji.

Szczegółowa analiza techniczna i elementarna paliw ma na celu zrozumienie specyfiki paliw alternatywnych, takich jak biomasa czy paliwa odpadowe RDF oraz ich wpływu na skład powstających popiołów. Analiza składu chemicznego popiołów pozwoli na dokładne określenie ich właściwości korozyjnych oraz na wykrycie czynników, które przyczyniają się do procesu żużlowania oraz szlakowania. Na podstawie wyników tych analiz, przy użyciu zaawansowanych metod obliczeniowych, możliwe jest obliczenie paliwowych wskaźników korozyjnych, stanowiących pośrednią metodę pozwalającą na wyznaczenie tendencji popiołów do żużlowania i szlakowania powierzchni ogrzewalnych w kotłach. Wyznaczenie tych wskaźników pozwoli na określenie możliwości korozyjnych paliw a tym samym na prognozowanie ewentualnych awarii spowodowanych degradacją materiałów elementów ciśnieniowych kotłów oraz optymalizację procesu spalania, co ma kluczowe znaczenie w kontekście wydajności instalacji energetycznych.

Badania grawimetryczne mają na celu dokładne określenie tempa korozji podosadowej, która występuje w wyniku interakcji popiołów z powierzchniami materiałów konstrukcyjnych, takich jak stale stopowe wykorzystywane w kotłach.

Badania te pozwolą na ocenę wpływu popiołów z poszczególnych rodzajów paliw na procesy korozyjne oraz na opracowanie szczegółowej charakterystyki materiałów bardziej lub mniej odpornych na tego typu zjawiska. W przypadku stali napawanych, przeprowadzenie badań grawimetrycznych umożliwi ocenę wpływu zastosowanej warstwy ochronnej na kinetykę korozji, co jest niezwykle ważne w kontekście stosowania technologii napawania w celu zwiększenia odporności materiałów na korozję i degradację w warunkach pracy kotłów fluidalnych.

Analiza struktury powstałej zgorzeliny umożliwi uzyskanie bardziej szczegółowych informacji na temat procesów korozyjnych oraz ich wpływu na materiały stosowane w kotłach. W tym celu przekroje poprzeczne kuponów korozyjnych poddaje się szczegółowej analizie przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Dzięki tej zaawansowanej technice badawczej możliwym jest uzyskanie niezwykle precyzyjnych informacji na temat mikrostruktury zgorzeliny, jej składu chemicznego, a także grubości warstwy korozji, co jest istotne w kontekście oceny jakości powłok ochronnych oraz przewidywania ich trwałości w trakcie eksploatacji. Analiza skanowania mikroskopowego dostarczy kluczowych informacji na temat rozkładu elementów chemicznych w warstwie zgorzeliny, co pozwoli na dalsze doskonalenie materiałów ochronnych i poprawę ich skuteczności.

W kontekście wyników uzyskanych z badań grawimetrycznych i mikroskopowych, badania metalograficzne umożliwią również opracowanie metod doboru materiałów stosowanych na elementy ciśnieniowe kotłów. Zrealizowane badania pozwolą na dokładne określenie, które gatunki stali są najbardziej odpowiednie do wykorzystania w kotłach pracujących na paliwach alternatywnych. Zgodnie z wynikami, dobór odpowiednich materiałów może zależeć od rodzaju paliwa oraz jego właściwości energetycznych. Ponadto, badania te dostarczą informacji, które mogą posłużyć do zmiany gatunków stali w zależności od specyfiki paliw alternatywnych, co w konsekwencji pozwoli na optymalizację kosztów eksploatacyjnych oraz poprawę wydajności instalacji.

Dzięki szczegółowej analizie kinetyki korozji możliwe jest opracowanie narzędzi prognostycznych, przewidujących uszkodzeń przegrzewaczy oraz innych elementów kotłów. Dzięki temu operatorzy kotłów będą mogli dokładniej zaplanować remonty, a także odpowiednio dostosować harmonogramy eksploatacyjne, co pozwoli na optymalizację procesu produkcji energii i ograniczenie przestojów związanych

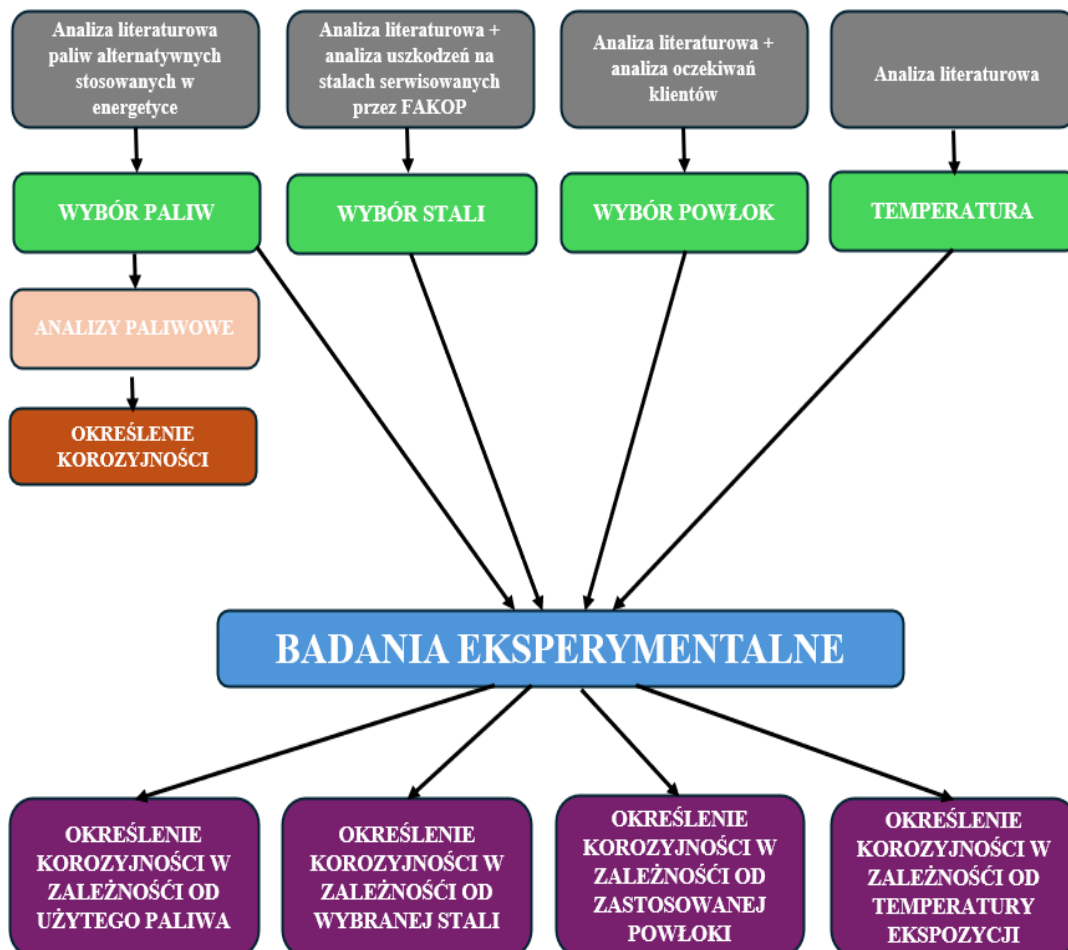
z awariami. Ponadto, wyniki badań umożliwią producentom elementów ciśnieniowych kotłów opracowanie dokładniejszych wytycznych dotyczących trwałości materiałów a tym samym przewidywania częstotliwości awarii, co pozwoli na lepsze planowanie zasobów i optymalizację inwestycji.

Przeprowadzenie badań z dwoma różnymi powłokami ochronnymi umożliwi porównanie ich skuteczności antykorozyjnej w zależności od warunków temperaturowych, rodzaju podłoża stalowego i zastosowanych popiołów. Wykonanie analizy ekonomicznej pozwoli na wskazanie, która z zastosowanych powłok jest bardziej opłacalna z punktu widzenia kosztów wdrożenia i eksploatacji. Wiedza ta może stanowić podstawę do podejmowania decyzji o doborze odpowiednich warstw ochronnych w zależności od przewidywanych warunków pracy elementów instalacji co pozwoli na optymalizację kosztów materiałowych i poprawę wydajności energetycznej.

Podsumowując, przeprowadzone badania pozwolą na kompleksową ocenę wpływu paliw alternatywnych na procesy korozji oraz osadzania popiołów w kotłach fluidalnych. Wyniki te umożliwiają precyzyjny dobór materiałów odpornych na korozję, a także opracowanie efektywnych technologii ochrony przed korozją, które znacząco wpłyną na poprawę efektywności energetycznej instalacji oraz obniżenie kosztów eksploatacyjnych w długim okresie.

## 6. KONCEPCJA BADAŃ

Ogólna koncepcja badań eksperymentalnych oraz analiz została przedstawiona na rysunku 6-1.



Rys. 6-1. Koncepcja badań eksperymentalnych.

Celem przeprowadzonych badań eksperymentalnych było uzyskanie kompleksowego obrazu procesów korozyjnych występujących w warunkach spalania paliw alternatywnych, które w kontekście transformacji energetycznej są coraz częściej stosowane. Punktem wyjścia do badań była selekcja materiałów i parametrów procesowych, dzięki którym możliwe będzie ograniczenie tempa korozji.

W pierwszej kolejności z rzeczywistych obiektów energetycznych pozyskano trzy różne paliwa alternatywne. Na podstawie analizy literaturowej paliwa te zostały poddane analizom paliwowym. Popioły powstałe w wyniku spalania pozyskanych paliw zostały

poddane analizie chemicznej popiołów. Na podstawie tych wyników określono, które z paliw stanowią największe zagrożenie dla zastosowanych stali i warstw napawanych.

Równolegle, na podstawie analizy doświadczeń korozyjnych z kotłami serwisowanymi przez firmę SHI FW Energia FAKOP Sp. z o.o. (w dalszej części pracy będzie stosowany skrót FAKOP) oraz oczekiwań klientów wybrano trzy gatunki stali, na których najczęściej pojawiały się uszkodzenia korozyjne. Wybór ten pozwolił na przeprowadzenie porównania, które z materiałów sprawdza się najlepiej w kontekście długoterminowej eksploatacji w ekstremalnych warunkach.

Dodatkowym aspektem była selekcja warstw ochronnych aplikowanych na rury z wybranych gatunków stali. Na podstawie zapytań ofertowych klientów wybrane zostały dwie powłoki, które poddano badaniom porównawczym w celu oceny ich skuteczności antykorozyjnej.

Wybór temperatury ekspozycji próbek w piecu laboratoryjnym podyktowany był koniecznością odzwierciedlenia warunków termicznych występujących w strefach narażonych na występowanie zjawisk korozyjnych. Dzięki badaniom w trzech różnych temperaturach możliwe było zrozumienie w jaki sposób wpływa ona na intensyfikację procesów korozji.

Kombinacja czterech zmiennych procesowych tj. rodzaju paliwa, typu stali, zastosowanej warstwy napawanej oraz temperatury ekspozycji pozwoliła na przeprowadzenie kompleksowej analizy porównawczej zjawisk korozyjnych. Wyniki tych badań stanowią podstawę do opracowania optymalnych rozwiązań ochrony przed korozją, które mogą przyczynić się do zmniejszenia kosztów eksploatacyjnych, poprawę wydajności energetycznej oraz dostosowania rozwiązań do możliwości finansowych poszczególnych odbiorców.

## **7. METODYKA BADAŃ**

### **7.1 Paliwo**

#### **7.1.1 Wybór paliw do badań**

W ramach przeprowadzonych badań wykorzystane zostały paliwa pochodzące z rzeczywistych obiektów energetycznych zlokalizowanych na terenie Polski.

Paliwa te zostały wyselekcjonowane na podstawie wcześniejszej analizy rynku paliw wykorzystywanych w krajowych jednostkach energetyki zawodowej, w szczególności w obiektach wyposażonych w kotły fluidalne, w których panują specyficzne warunki termiczno-chemiczne sprzyjające powstawaniu osadów oraz rozwojowi warunków korozyjnych.

Badane paliwa:

- P1: Biomasa drzewna pobrana z elektrowni zlokalizowanej w południowo-wschodniej Polsce. Elektrownia produkuje rocznie około 8,4 TWh energii elektrycznej. Obiekt składa się z kilku bloków opalanych węglem przy współspalaniu biomasy oraz opalanych w 100% biomasą. Biomasa jest spalana w kotle z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym (CFB).
- P2: Paliwo z odpadów (RDF) pobrane z bloku energetycznego w południowej Polsce. W obiekcie prowadzone jest współspalanie paliwa alternatywnego RDF w celu odzysku energii w postaci ciepła technologicznego i/lub energii elektrycznej.
- P3: Biomasa drzewna pobrana z elektrociepłowni w południowej Polsce. Jest to obiekt kogeneracyjny realizujący współspalanie węgla i biomasy. Biomasa jest spalana w kotle z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym (CFB).

Na rysunkach 7-1, 7-2, 7-3 przedstawione zostały badane paliwa oraz popioły powstałe z ich spalania.

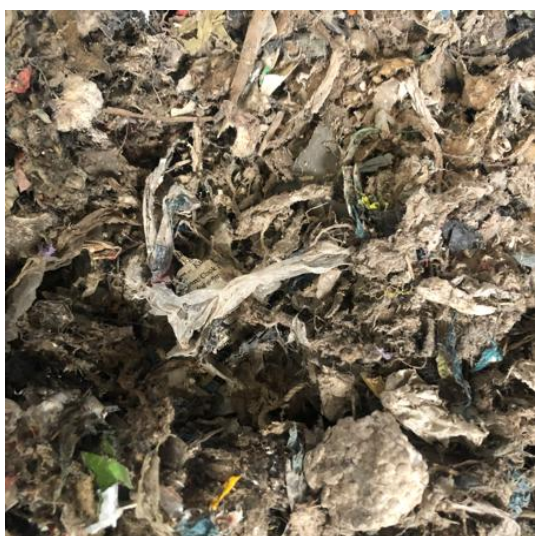


a). paliwo P1 (biomasa)



b) popiół P1

**Rys. 7-1.** Paliwo biomasowe (P1) i popiół powstały w wyniku jego spalania.



a). paliwo P2 (RDF)



b) popiół P2

**Rys. 7-2.** Paliwo RDF (P2) i popiół powstały w wyniku jego spalania.



a). paliwo P3 (biomasa)



b) popiół P3

Rys. 7-3. Paliwo biomasowe (P3) i popiół powstały w wyniku jego spalania.

### 7.1.2 Analiza techniczna paliw

Analiza techniczna paliw jest najbardziej podstawową analizą paliwową mającą na celu ocenę ich właściwości spaleniowych oraz ich wpływu na procesy eksploatacyjne w jednostkach energetycznych.

W ramach tej analizy wykonano oznaczenie zawartości wilgoci, popiołu, części lotnych a także ciepła spalania i wartości opałowej.

Oznaczenia wykonano zgodnie z normami europejskimi dla biomasy (P1 i P3) i paliw odpadowych (P2): zawartość popiołu metodą wagową zgodnie z PN-EN ISO 18122:2016-01 i PN-EN ISO 21656:2021-08, wilgotność metodą wagową zgodnie z PN-EN ISO 18134-2:2017-03 i CEN/TS 154-2:2020, wartość opałową (LHV) i wartość opałową (HHV) metodą kalorymetryczną zgodnie z PN-EN ISO 18125: 2017-07 i PN-EN ISO 21654:2021-12.

### 7.1.3 Analiza elementarna paliw

Analiza elementarna paliw stanowi kluczowy etap w badaniach mających na celu ocenę ich wpływu na procesy korozyjne w kotłach energetycznych. Polega na szczegółowym określeniu składu chemicznego paliwa co jest niezbędne

do oceny jego właściwości energetycznych oraz wpływu na procesy chemiczne zachodzące w trakcie spalania.

W ramach analizy elementarnej wykonano oznaczenia składników jak węgiel (C), wodór (H), azot (N), siarka (S) i chlor (Cl) co jest kluczowe dla oceny właściwości spaleniowych paliwa, jego wpływu na procesy korozyjne a tym samym trwałość urządzeń energetycznych.

Zawartości C, H i N wykonano analizatorem podczerwieni (IR) wg PN-EN ISO 16948:2015-07 i PN-EN ISO 21663:2021-06, zawartości S wg PN-EN ISO 16994:2016-10 i PN-EN ISO 21663:2021-06 oraz zawartości Cl metodą chromatografii jonowej (IC) wg PN-EN ISO 16994:2016-10 i PN-EN 15408:2011.

#### **7.1.4 Analiza chemiczna popiołów i charakterystyczne temperatury topliwości**

Analiza chemiczna popiołów jest przeprowadzana w celu określenia składu chemicznego popiołów powstających w wyniku spalania paliw. Jest to szczególnie istotne dla oceny ich wpływu na procesy eksploatacyjne w jednostkach energetycznych.

Badane popioły uzyskano poprzez spopielenie paliw opisanych w punkcie 7.1.1. Próbkę paliw umieszczono w ceramicznych tyglach i spalono w elektrycznym piecu muflowym w strefie stałej temperatury wynoszącej 550°C. W rezultacie uzyskano stabilny chemicznie popiół z minimalną ilością niespalonego węgla do dalszych analiz. Skład popiołu został określony za pomocą spektrometru ICP-OES iCAP 7400 DUO (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) wykorzystując do tego krzywą wielopunktową. Badanie prowadzone jest według instrukcji własnej firmy Energopomiar Sp. z o.o. - IB\_SL\_21.

Temperatury topnienia popiołu określono metodą mikroskopowo-fotograficzną zgodnie z normą CEN/TS 15370-1:2007. Procedura obejmuje identyfikację i rejestrację temperatury początku skurczu (SST), temperatury deformacji (DT), temperatury półkuli (HT) i temperatury płynięcia (FT). Specyficzne, charakterystyczne kształty cylindrów popiołu zostały zarejestrowane przez system cyfrowy. Procedura odbywała się w maksymalnej temperaturze 1500°C.

## 7.2 Stale i zabezpieczenia antykorozyjne

### 7.2.1 Dobór stali

Na podstawie doświadczeń z uszkodzeniami korozyjnymi w kotłach fluidalnych serwisowanymi przez FAKOP wyspecyfikowane zostały trzy materiały najczęściej używane do wykonania powierzchni elementów ciśnieniowych kotłów (wielopaliwowych oraz na paliwa odpadowe czy biomase), na których występowały uszkodzenia korozyjne tj. stal P235GH, 16Mo3 oraz 13CrMo4-5. W dalszej części pracy będą stosowane określenia stali odpowiednio: P235, 16Mo3, 13CrMo.

Przeprowadzenie badań eksperymentalnych na tych konkretnych materiałach było kluczowe, gdyż pozwoliło na predykcję uszkodzeń powierzchni elementów ciśnieniowych kotłów, co jest istotne nie tylko dla wytwórcy tych elementów, ale również dla operatorów kotłów z punktu widzenia planowania ewentualnych działań naprawczych w taki sposób, aby nie zakłócić pracy całej jednostki energetycznej.

W celu przygotowania kuponów pomiarowych rury o średnicy 48,3 cm wybranych gatunków stali pocięto na pierścienie o szerokości 25 mm (rysunek 7-4).



Rys. 7-4. Przygotowanie próbek do badań – rury pocięte na pierścienie.

Powierzchnię zewnętrzną pierścieni wypolerowano tak, aby nie było widocznych rys czy załamań. Następnie każdy z pierścieni pocięto piłą tarczową z chłodzeniem Metcon Servocut 301-MA na kupony pomiarowe o wymiarach 25x25x2mm

(rysunek 7-5). W kolejnym etapie powierzchnię zewnętrzną kuponów ponownie wypolerowano papierem SiC o granulacji ziaren od 240 do 1200 w celu osiągnięcia powierzchni idealnie płaskiej i gładkiej.



**Rys. 7-5.** Przygotowanie próbek do badań – piła tarczowa i pierścienie pocięte na kupony.

Badane stale są powszechnie stosowane w budowie kotłów, zwłaszcza do produkcji przegrzewaczy, które są narażone na korozję indukowaną chlorem. Stale te różnią się zawartością chromu oraz przewidywanym poziomem odporności na korozję. Analiza składu chemicznego próbek stali została przedstawiona w tabeli 7-1.

**Tab. 7-1.** Składy pierwiastkowe badanych gatunków stali.

Stal	P235	16Mo3	13CrMo
C	max. 0.16	0.12 - 0.2	0.1 - 0.17
Si	max. 0.35	max. 0.35	max. 0.35
Mn	0.6 - 1.2	0.4 - 0.9	0.4 - 0.7
Ni	max. 0.3	max. 0.3	max. 0.3
P	max. 0.025	max. 0.025	max. 0.025
S	max. 0.02	max. 0.02	max. 0.02
Cr	max. 0.3	max. 0.3	0.7 – 1.15
Mo	max. 0.08	0.25 - 0.35	1 - 1.5
Ni	max. 0.3	max. 0.3	max. 0.3
Cu	max. 0.3	max. 0.3	max. 0.3
Nb	max. 0.02	-	-
Ti	max. 0.03	-	-
Al.	max. 0.02	-	-
V	max. 0.02	-	-
Cr+Cu+Mo+Ni	< 0.7	-	-

## 7.2.2 Dobór warstw napawanych

Aby określić zasadność stosowania powłok ochronnych w celu zwiększenia odporności na korozję, rury ze stali P235 oraz 16Mo3 zostały napawane.

Napawanie rur przeprowadzono w firmie FAKOP. Rury napawano metodą CMT przy wykorzystaniu stanowisk do automatycznego napawania rur. Przed rozpoczęciem procesu napawania rury zostały poddane procesowi czyszczenia metodą szlifowania w celu uzyskania czystej metalicznie powierzchni co ma istotny wpływ na stabilność procesu napawania. Do szlifowania użyte zostały pasy ściernie o różnej granulacji. Wyczyszczone rury zostały umieszczone na rolkach prowadzących do stanowiska napawania a następnie sprawdzono centryczność prowadzenia rur. Napawanie odbywało się w systemie z chłodzeniem, w maszynie obrotowej 360<sup>0</sup> gdzie prędkość obrotowa została ustawiona na 12 obr/min a wielkość skoku, czyli tzw. posuw na 2,3 mm. W trakcie

napawania kontrolowano stabilność trwania procesu poprzez specjalnie zamontowane na komorze napawania szkła spawalnicze. Po zakończeniu procesu napawania przeprowadzona została kontrola jakości napoiny. Polegała ona na ocenie wizualnej wyrobu, sprawdzeniu czy nie występują niezgodności spawalnicze takie jak pory, nieciągłości powierzchni oraz na pomiarach składu chemicznego w warstwie wierzchniej i grubości warstwy napawanej a także na badaniach penetracyjnych. Proces napawania rur przedstawiono na rysunku 7-6.



**Rys. 7-6.** Proces napawania rur.

Do procesu napawania rur wybrano dwie powłoki ochronne: Inconel625 oraz Alloy310. Inconel625 jest powłoką cieszącą się dużym zainteresowaniem z uwagi na jej właściwości. Powłoka ta należy do rodziny austenitycznych rudstopów na bazie niklu i charakteryzuje się dużą odpornością na korozję, erozję i utlenianie idealnie sprawdzając się w wymagających i ekstremalnych środowiskach narażonych na wysokie ciśnienie i temperaturę. Tworzy grubą, stabilną pasywującą warstwę tlenku, która stanowi skuteczną barierę dla procesów korozyjnych. Ponadto powłoka ta utrzymuje wytrzymałość w szerokim zakresie temperatur, co ma szczególne znaczenie w środowiskach wysokotemperaturowych. Druga zastosowana powłoka, czyli Alloy310, również jest austenityczną stalą nierdzewną opracowaną do stosowania w środowiskach wysoko korozyjnych. Posiada wysoką zawartość chromu i umiarkowaną zawartość niklu dzięki czemu może skutecznie zabezpieczać stale przed procesami korozyjnymi. Analiza składu chemicznego warstw napawanych została przedstawiona w tabeli 7-2.

**Tab. 7-2.** Składy pierwiastkowe badanych gatunków napoin.

Napoina	Inconel625	Alloy310
C	0.03 - 0.1	0.08 - 0.15
Si	max. 0.5	max. 0.65
Mn	max. 0.5	max. 2.0
Ni	min 58	20 - 22.5
P	max. 0.02	max. 0.03
S	max. 0.015	max. 0.03
Cr	20 - 23	25 - 28
Mo	8 - 10	max. 0.75
N	-	-
Cu	max. 0.5	max. 0.75
Nb	3.15 – 4.15	-
Ti	max. 0.4	-
Al	max. 0.4	-
V	-	-
Fe	max. 5	-
Co	max. 1	-

Z przygotowanych rur napawanych warstwami ochronnymi, analogicznie jak w przypadku rur bez powłok, przygotowano kupony pomiarowe o wymiarach tj. 25x25 mm, przy czym grubość kuponów wynosiła 3mm z czego 2mm stanowiła warstwa napawana. Dobór takiej grubości nie był wyborem przypadkowym, lecz wynikiem analizy potrzeb rynku i oczekiwań klientów, którzy wymagają zapewnienia optymalnej ochrony przed zużyciem materiałów w warunkach intensywnej eksploatacji. Napawanie taką warstwą ochronną zapewnia odpowiednią równowagę między trwałością elementów ciśnieniowych a zachowaniem właściwości mechanicznych, minimalizując ryzyko pęknięć czy odkształceń materiału w wyniku nadmiernej grubości powłoki.

### 7.3 Badania korozyjne

W celu zbadania odporności korozyjnej zastosowanych powłok ochronnych przeprowadzone zostały badania eksperymentalne trwające 504 h (21 dni). Próbki badanych gatunków stali zgodnie z pkt. 7.2.1 oraz 7.2.2. zostały wyczyszczone w kąpeli ultradźwiękowej z acetonem w celu wyeliminowania wszelkich zanieczyszczeń. Rysunek 7-7 ilustruje wygląd przygotowanych stalowych próbek.



**Rys. 7-7.** Próbki stali przygotowane do przeprowadzenia badań korozyjnych.

Następnie próbki zostały umieszczone w ceramicznych tyglach, z górną powierzchnią pokrytą popiołem, jak pokazano na rysunku 7-8. Dolna powierzchnia pozostała nieosłonięta i nie została uwzględniona w obliczeniach. Próbki pokryte popiołem umieszczone zostały w piecu muflowym (rysunek 7-9) z ciągłym dopływem powietrza w celu utrzymania atmosfery utleniającej. Wartości temperatury ekspozycji 480°C, 520°C i 580°C zostały wybrane tak, aby odzwierciedlić warunki na powierzchni wymienników ciepła w kotłach na biomasę i odpady.



**Rys. 7-8.** Próbkki stali pokryte popiołem przed umieszczeniem w piecu muflowym.



**Rys. 7-9.** Próbkki stali pokryte popiołem umieszone w piecu muflowym.

Kinetykę korozji można określić na podstawie przyrostu masy badanych kuponów pomiarowych, który wynika z procesu utleniania stali tzn. tlenki metali są zdecydowanie cięższe niż czyste metale. Pomiary masy kuponów zostały wykonane przed oraz po określonym czasie ekspozycji w warunkach korozyjnych tj. po 24 h, 168 h oraz 504 h. Biorąc pod uwagę liczne problemy, które mogą się pojawiać podczas cyklicznego wygrzewania i chłodzenia kuponów pomiarowych zdecydowano, że pomiary masy kuponów badawczych po określonych długościach przebywania w piecu muflowym zostały prowadzone każdorazowo dla nowej próbki.

Warianty przeprowadzonych badań eksperymentalnych przedstawiono w tabeli 7-3.

**Tab. 7-3.** Warianty badań eksperymentalnych.

Temperatura	Stal	Powłoka ochronna	Popiół				
480°C	P235	brak	brak	P1	P2	P3	
		Inconel625	brak	P1	P2	P3	
		Alloy310	brak	P1	P2	P3	
	16Mo3	brak	brak	P1	P2	P3	
		Inconel625	brak	P1	P2	P3	
		Alloy310	brak	P1	P2	P3	
	13CrMo	brak	brak	P1	P2	P3	
	520°C	P235	brak	brak	P1	P2	P3
			Inconel625	brak	P1	P2	P3
Alloy310			brak	P1	P2	P3	
16Mo3		brak	brak	P1	P2	P3	
		Inconel625	brak	P1	P2	P3	
		Alloy310	brak	P1	P2	P3	
13CrMo		brak	brak	P1	P2	P3	
580°C		P235	brak	brak	P1	P2	P3
			Inconel625	brak	P1	P2	P3
	Alloy310		brak	P1	P2	P3	
	16Mo3	brak	brak	P1	P2	P3	
		Inconel625	brak	P1	P2	P3	
		Alloy310	brak	P1	P2	P3	
	13CrMo	brak	brak	P1	P2	P3	

## 7.4 Badania SEM

W celu pogłębionej analizy zjawisk korozyjnych zachodzących na powierzchni badanych próbek, zastosowano skaningową mikroskopię elektronową SEM.

Technika ta umożliwia szczegółowe zobrazowanie morfologii powierzchni, dzięki czemu możliwe jest określenie charakteru i intensywności procesów degradacyjnych. Obrazy SEM pozwalają na identyfikację typów korozji oraz ocenę stopnia uszkodzenia materiału w wyniku oddziaływania agresywnych środowisk. Włączenie tej techniki do badań znacząco poszerza możliwości interpretacji zachodzących zjawisk i sprzyja lepszemu zrozumieniu mechanizmów niszczenia powierzchni w warunkach eksploatacyjnych.

Odpowiednie przygotowanie próbek do analizy w skaningowym mikroskopie elektronowym jest kluczowe dla uzyskania wiarygodnych obrazów mikrostruktury oraz wyników analizy składu chemicznego. Po wykonanych badaniach eksperymentalnych, kupony pomiarowe zostały umieszczone w formach zalewowych i zainkludowane w dwuskładnikowej żywicy na bazie metakrylanu metylu (rysunek 7-10). Miało to na celu zatrzymanie procesu korozji i zachowanie próbek wraz z osadami w stabilnej formie.



**Rys. 7-10.** Kupony pomiarowe zainkludowane w żywicy.

Po utwardzeniu żywicy próbki zostały poddane szlifowaniu i dodatkowo pokryte żywicą przewodzącą. Zainkludowanie próbki taką żywicą umożliwia efektywne odprowadzenie ładunków elektrostatycznych z powierzchni próbki, eliminując tym samym zjawisko jej ładowania, które mogłoby zakłócać jakość obrazowania.

Badania mikrostruktury na zglądach metalograficznych przeprowadzono przy użyciu wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra

35 przy napięciu przyspieszającym 20 kV i powiększeniach 60x – 10 000x. Do badań wykorzystano detektor elektronów wtórnych SE i detektor elektronów wstecznie rozproszonych BSE. Analizy składu chemicznego przeprowadzono przy użyciu detektora energii promieniowania rentgenowskiego Thermo Scientific™ EDX UltraDry z oprogramowaniem Pathfinder X-ray Microanalysis Software version 2.4.

## 8. WYNIKI ANALIZY PALIW I POPIOŁÓW

### 8.1 Analizy wstępne paliw

Jak opisano w rozdziale 7.1.1., pozyskane do badań próbki paliw będące paliwami biomasowymi (P1 i P3) oraz paliwem RDF (P2), zostały pobrane z różnych obiektów energetycznych i charakteryzowały się zróżnicowaną formą. Wyniki analizy technicznej i elementarnej próbek paliwowych przedstawiono w tabeli 8-1.

**Tab. 8-1.** Analiza techniczna i elementarna próbek paliw.

Nazwa próbki		P1	P2	P3
Wilgoć	[%]	42,6	15,4	59,1
Popiół	[%]	2,1	33,85	12,3
Ciepło spalania	[MJ/kg]	19,84	19,33	18,98
Wartość opałowa	[MJ/kg]	18,55	18,3	17,75
Węgiel	[%]	50,5	44,59	47,86
Wodór	[%]	5,91	5,56	5,66
Azot	[%]	0,31	1,28	0,54
Siarka	[%]	0,04	0,35	0,05
Chlor	[%]	0,013	0,56	0,033

Biomasa i paliwo RDF różnią się istotnie pod względem zawartości wilgoci, co wynika zarówno z ich pochodzenia jak i sposobu przygotowania do spalania, a różnice te mają bezpośredni wpływ na przebieg i efektywność procesów energetycznych. Biomasa charakteryzuje się zazwyczaj wysoką zawartością wilgoci (na poziomie 40-60%) co wynika z naturalnej struktury roślin oraz ograniczonych możliwości suszenia w warunkach magazynowania. W przypadku badanych paliw biomasowych zawartość wilgoci wynosiła odpowiednio 42,6% dla paliwa P1 oraz 59,1% dla paliwa P3 i była znacząca wyższa niż dla paliwa RDF, które zazwyczaj zawiera znacznie mniej wilgoci (najczęściej poniżej 20%) gdyż jest przetwarzane w warunkach kontrolowanych, z użyciem suszenia i separacji frakcji mokrych, co znacznie ogranicza jego wilgotność. Zgodnie z powyższym, dla próbki P2 oznaczono najniższą zawartość wilgoci tj. 15,4%.

Zawartość popiołu w paliwie spalonym w kotłach energetycznych wywiera wpływ na wiele aspektów pracy instalacji, zarówno w kontekście procesu spalania jak

i trwałości urządzeń. Wysoka zawartość popiołu może wpływać negatywnie na stabilność procesu spalania, zwłaszcza w kotłach fluidalnych, zakłócając warunki fluidyzacji i wymianę ciepła. Ponadto popiół może działać abrazyjnie na powierzchnie wewnętrzne kotłów przyczyniając się do mechanicznego zużycia i skrócenia trwałości elementów wymiany ciepła. Zawartość popiołu w paliwie zależy przede wszystkim od rodzaju paliwa i jego pochodzenia, stopnia zanieczyszczenia paliwa czy też jego obróbki i przygotowania do spalania. Biomasa zawiera najczęściej niski udział popiołu, zwłaszcza w przypadku czystej biomasy leśnej (1-5%), choć biomasa rolnicza jak np. słoma, pestki, łupiny może zawierać ok 10% popiołu, głównie ze względu na zawartość pierwiastków mineralnych i zanieczyszczeń. Paliwo RDF charakteryzuje się wyższą niż biomasa zawartością popiołu - nawet od 10 do 30%, co wynika z obecności niepalnych składników w odpadach tak jak szkło, metale, piasek, ceramika i inne.

W przypadku paliw poddanych analizie, zawartość w nich popiołu była zróżnicowana i wynosiła od 2,1% do 33,85%. W przypadku próbki P1 była rzędu 2%, dla próbki P3 kilkunastu procent, natomiast zawartość popiołu w próbce P2, będącej paliwem odpadowym, wynosiła najwięcej, bo aż 33,85%. Powodem tego było zapewne zanieczyszczenie paliwa kamieniami i szkłem, które ujawniono podczas jego spopielania.

Ciepło spalania i wartość opałowa determinują efektywność energetyczną, ekonomiczną i techniczną procesu spalania paliw w jednostkach energetycznych. Im wyższe wartości osiągają tym więcej energii można uzyskać z jednostki masy paliwa co tym samym oznacza mniejsze zapotrzebowanie na ilość paliwa w celu uzyskania tej samej ilości energii. Zmniejsza to koszty transportu, magazynowania oraz emisji zanieczyszczeń do środowiska. Dla paliw biomasowych ciepło spalania kształtuje się zazwyczaj na poziomie 14 – 19 MJ/kg. Jest ono niższe niż ciepło spalania paliw z odpadów z uwagi na często wyższą zawartość wody. Dla paliwa RDF, w zależności od jego składu, ciepło spalania sięga często 20 – 30 MJ/kg. Jest to spowodowane dużym udziałem komponentów wysokoenergetycznych jak np. polimery syntetyczne. Jednakże z drugiej strony, paliwo RDF stwarza większe ryzyko powstawania emisji związków toksycznych oraz korozji w instalacjach energetycznych z uwagi na większą zmienność składu, wyższą zawartość chloru i metali ciężkich.

Ciepło spalania dla badanych próbek wynosiło od prawie 19 MJ/kg (dla próbki P3) do prawie 20 MJ/kg (dla próbki P1), natomiast jeśli chodzi o wartość opałową

to wszystkie badane próbki charakteryzowały się wysoką wartością wynoszącą od 17,75 MJ/kg (dla próbki P3) do 18,55 MJ/kg (dla próbki P1).

Oznaczanie zawartości węgla i wodoru w paliwach pozwala ocenić ich wartość opałową oraz przydatność do spalania w kotłach energetycznych a także dobrać odpowiednią technologię spalania i zoptymalizować proces energetyczny. W zakresie analizy elementarnej badanych paliw wszystkie próbki charakteryzowały się zbliżoną zawartością węgla (47,86 % - 50,5%) i wodoru (5,56% - 5,91%).

Zawartość azotu w paliwie wpływa bezpośrednio na korozyjność, głównie poprzez udział w tworzeniu tlenków azotu, które w warunkach wysokiej temperatury po kondensacji w obecności wilgoci mogą przekształcić się w kwas azotowy. Kwas ten może osadzić się na powierzchniach wymiany ciepła, szczególnie w strefach niższej temperatury, inicjując procesy korozji chemicznej. Dodatkowo, w obecności innych agresywnych pierwiastków takich jak siarka czy chlor, produkty reakcji azotu mogą nasilać mechanizmy korozji podosadowej. Wysoka zawartość azotu w paliwie może zatem zwiększać agresywność środowiska spalinowego i przyczyniać się do przyspieszonego zużycia materiałów, z których wykonane są elementy ciśnieniowe kotłów energetycznych.

Analizując badane próbki paliw można stwierdzić, że zawartość azotu dla próbki P2 była zdecydowanie wyższa niż dla paliw biomasowych (dla próbki P3 dwukrotnie niższa, dla próbki P1 czterokrotnie niższa). Jest to uzasadnione tym, że paliwo RDF, będące paliwem z odpadów, często zawiera składniki pochodzenia syntetycznego i organicznego, które wnoszą dodatkowy azot do paliwa.

Zawartość siarki w paliwie wpływa nie tylko na emisję tlenków siarki, które są toksyczne i mogą powodować problemy zdrowotne oraz są odpowiedzialne za kwaśne deszcze mające negatywny wpływ na środowisko, lecz także zwiększenie ryzyka korozji w instalacjach przemysłowych. Paliwo RDF zawiera zdecydowanie więcej siarki niż paliwo biomasowe. To oznacza większe emisje tlenków siarki a to z kolei powoduje większe ryzyko wystąpienia korozji i szybsze zużycie elementów ciśnieniowych w kotłach energetycznych.

W przypadku analizowanych paliw, paliwo RDF (próbka P2) charakteryzowało się siedmiokrotnie wyższą zawartością siarki niż w przypadku biomasy (próbka P1 i P3).

Analizując badane paliwa, próbki biomasowe tj. P1 i P3 charakteryzowały się zawartością chloru odpowiednio czterdziestotrzykrotnie niższą oraz siedemnastokrotnie niższą niż dla próbki P2.

Zawartość chloru w paliwie ma istotny wpływ na proces spalania, efektywność energetyczną oraz na środowisko. Wysoka zawartość chloru generuje większe ryzyko korozji co może prowadzić do częstszych awarii urządzeń energetycznych wpływając na ich niezawodność i dostępność instalacji. Paliwa biomasowe zawierają znacznie mniej chloru niż paliwo RDF, co sprawia, że są bardziej przyjazne środowisku i łatwiejsze do spalania. Wyższa zawartość chloru w paliwie RDF może wynikać z jego zawartości w tworzywach sztucznych mogących być frakcją paliwa odpadowego. Tak więc zarówno chlor jak i siarka intensyfikują zjawisko korozji, jednak w przypadku siarki z uwagi na stosunkowo wysoką temperaturę topnienia siarczanów, ich działanie nie jest tak agresywne jak w przypadku chlorków. Niemniej jednak przyjmuje się, że zużywanie korozyjne elementów grzewczych kotłów jest małe przy zachowaniu stosunku  $S/Cl > 2,2$ .

## 8.2 Analizy składu popiołów

Popioły uzyskane poprzez spopielenie paliw pobranych z rzeczywistych obiektów energetycznych zostały również poddane analizie składu popiołu. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 8-2.

Wszystkie próbki popiołów powstałych ze spalania paliw charakteryzowały się dużą zawartością krzemionki wynoszącą od 48,6% do 72,80%, przy czym można wskazać, że paliwo odpadowe miało najmniejszą zawartość krzemionki spośród wszystkich badanych paliw. Krzemionka ma istotne znaczenie w procesie spalania, jej wysoka zawartość może powodować, że popioły są bardziej lepkie i przez to trudne do usunięcia.

Próbka P2 (paliwo RDF) charakteryzowała się wyższą zawartością tlenków sodu (zawartość ponad 10-krotnie razy większa) w porównaniu do biomasy co wynika z jego zróżnicowanego składu, obejmującego m. in. odpady spożywcze, tworzywa sztuczne, szkło oraz np. środki czystości, czyli materiały bogate w związki sodu.

Pochodzenie i skład paliw odpadowych wpływają również na wyższą zawartość tlenków glinu oraz tlenków żelaza w popiele, w przypadku analizowanych paliw próbka

P2 zawierała 4-krotnie wyższą zawartość tlenków glinu oraz 2-krotnie wyższą zawartość tlenków żelaza niż próbki biomasowe P1 i P3.

**Tab. 8-2.** Skład badanych popiołów.

Próbka	P1	P2	P3
SiO <sub>2</sub>	54,5	48,6	72,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	3,23	1,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97	12,8	3,09
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,11	0,1	0,53
TiO <sub>2</sub>	0,25	1,19	0,25
CaO	16,8	15,1	8,16
MgO	2,64	2,28	1,09
SO <sub>3</sub>	1,63	1,66	0,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,73	0,72	1,5
Na <sub>2</sub> O	0,49	5,74	0,5
K <sub>2</sub> O	5,75	1,16	4
BaO	0,11	0,21	0,05
SrO	0,05	0,07	0,02

W przypadku tlenków wapnia, tlenków magnezu oraz tlenków siarki próbki P1 oraz P2 zawierały dwukrotnie więcej tych tlenków niż próbka P3. Zróżnicowana zawartość tych tlenków w popiołach powstałych po spalaniu biomasy może wynikać z różnego pochodzenia a co za tym idzie z odmiennego składu mineralnego biomasy. W porównaniu do biomasy, paliwo RDF może wykazywać wyższą lub podobną zawartość tlenków wapnia i magnezu, podczas gdy zawartość tlenków siarki zależy od obecności związków siarki w odpadach, takich jak opakowania plastikowe czy przemysłowe, które mogą być źródłem siarki.

Zawartość tlenków potasu nie przekraczała 6% natomiast zawartość tlenków fosforu i manganu była niższa niż 2% i w każdym z tych przypadków była najniższa dla próbki P2. Może to wynikać z ograniczonej obecności frakcji organicznych pochodzenia roślinnego, gdyż paliwo RDF, w odróżnieniu do biomasy, nie zawiera znaczących ilości składników mineralnych charakterystycznych dla surowców roślinnych.

Zawartość tlenków tytanu dla próbek P1 i P3 była znikoma, gdyż naturalna biomasa nie zawiera znaczących ilości tego pierwiastka, w przypadku próbki P2 była największa i 5 krotnie wyższa co może wynikać z obecności w paliwie RDF białych pigmentów takich jak farby, tworzywa sztuczne, tekstylia czy papier.

Wszystkie próbki paliwa charakteryzowały się niską zawartością tlenków baru i strontu (poniżej 1%). Takie stężenia są typowe dla paliw pochodzenia naturalnego czy też odpadowego, w których pierwiastki te występują głównie jako zanieczyszczenia mineralne lub śladowe składniki niektórych dodatków przemysłowych. Niska zawartość baru i strontu zmniejsza ryzyko tworzenia się osadów na powierzchniach wymiany ciepła co przedkłada się na lepszą trwałość materiałów konstrukcyjnych i w konsekwencji na mniejsze koszty eksploatacyjne.

### **8.3 Wyznaczanie charakterystycznych temperatur topliwości**

Popioły uzyskane do przeprowadzenia badań eksperymentalnych poddane zostały analizie przemian fazowych, w tym oznaczone zostały: temperatura skurczu, temperatura deformacji, temperatura półkuli oraz temperatura płynięcia, które odgrywają kluczową rolę w ocenie zachowania popiołów w warunkach wysokotemperaturowych. Uzyskane wyniki wykazały istotne różnice w wartościach tych parametrów pomiędzy paliwami z biomasy a paliwem RDF. Paliwa odpadowe, zawierając większe ilości substancji alkalicznych oraz zanieczyszczeń mineralnych, charakteryzują się niższymi temperaturami przemian fazowych, co świadczy o tym, że łatwiej przechodzą w stan plastyczny, co zwiększa ryzyko tworzenia się spieków w procesie spalania. Z kolei paliwa z biomasy, z wyższymi temperaturami przemian fazowych, wykazują mniejszą skłonność do tego rodzaju problemów, co może przyczynić się do stabilniejszego procesu spalania i lepszej efektywności eksploatacyjnej instalacji energetycznych.

Charakterystyczne temperatury przemian fazowych zaprezentowano w tabeli 8-3.

**Tab. 8-3.** Charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołów [°C].

Próbka	P1	P2	P3
Temperatura skurczu (SST)	1180 ±60	1040 ±80	1270 ±95
Temperatura deformacji (DT)	1200 ±60	1070 ±80	>1500 ±75
Temperatura półkuli (HT)	1220 ±65	1190 ±65	>1500 ±75
Temperatura płynięcia (FT)	1310 ±70	1200 ±60	>1500 ±75

## 8.4 Wyznaczanie wskaźników szlakowania i zużłowania

Tabela 8-4 przedstawia wyniki 16 wskaźników zastosowanych do badanych paliw wraz z ich ocenami, wskazując, czy paliwa stwarzają niskie, umiarkowane, wysokie czy bardzo wysokie ryzyko zużłowania i szlakowania.

**Tab. 8-4.** Wskaźniki szlakowania i zużłowania dla próbek P1, P2 i P3.

Wskaźnik	Oznaczenie	P1		P2		P3	
		wskaźnik	ryzyko zużłowania i szlakowania	wskaźnik	ryzyko zużłowania i szlakowania	wskaźnik	ryzyko zużłowania i szlakowania
Wskaźnik zawartości krzemionki	$SiO_2$ [%]	54,3	wysokie	48,6	wysokie	72,8	wysokie
Wskaźnik stosunku krzemionki do tlenku glinu	SA	13,68	bardzo wysokie	3,80	bardzo wysokie	23,56	bardzo wysokie
Wskaźnik zawartości chloru	Cl [%]	0,013	niskie	0,56	bardzo wysokie	0,033	niskie
Wskaźnik podstawy zużłowania	B/A	0,466	niskie	0,44	niskie	0,20	niskie
Wskaźnik podstawy zużłowania	(B/A)+P	0,496	niskie	0,451	niskie	0,22	niskie
Wskaźnik podstawy zużłowania (uproszczony)	$B/A_{simplified}$	0,361	niskie	0,336	niskie	0,141	niskie

Wskaźnik Babcocka	<i>R<sub>s</sub></i>	0,019	niskie	0,154	niskie	0,01	niskie
Wskaźnik szlakowania	<i>F<sub>u</sub></i>	2,909	średnie	3,033	średnie	0,90	średnie
Wskaźnik stosunku siarki do chloru	<i>2S/Cl</i>	6,154	niskie	1,25	średnie	3,03	średnie
Wskaźnik stosunku tlenków upłynnienia do spiekania	<i>SI</i>	0,496	niskie	0,451	niskie	0,220	niskie
Wskaźnik aglomeracji złoża	<i>BAI</i>	0,256	niskie	0,468	niskie	0,331	niskie
Wskaźnik topliwości popiołu	<i>F<sub>s</sub></i>	6020	niskie	5470	niskie	7500	niskie
Wskaźnik stosunku tlenku żelaza do tlenku wapnia	<i>IC</i>	0,095	niskie	0214	niskie	0,183	niskie
Wskaźnik lepkości żużla	<i>S<sub>R</sub></i>	72,073	niskie	70,221	średnie	87,154	niskie
Temperatura spiekania	<i>IDT [°C]</i>	1200	niskie	1070	średnie	1500	niskie
Wskaźnik żużlowania przy spalaniu biomasy	-	0,443	ST<1000°C	1,157	ST>1000°C ST<1200°C	0,586	ST<1000°C

Wszystkie próbki paliw charakteryzowały się wysokim wskaźnikiem zawartości krzemionki. Choć sama krzemionka topi się w temperaturze 1700°C to jej połączenie z alkaliami, potasem i sodem sprzyja tworzeniu niskotopliwych eutektyk, które unoszone w objętości komory paleniskowej w formie aerozoli, osadzają się na ściankach rur powierzchni ogrzewalnych ograniczając wymianę ciepła oraz wydajność i sprawność kotłów. Wysoki poziom krzemionki może być spowodowany przez zanieczyszczenie glebą lub piaskiem. Najwyższe wartości wskaźnika zawartości krzemionki występują w przypadku próbki P3 i P1, co znajduje uzasadnienie z uwagi na to, że próbki

te pochodzą z paliwa biomasowego, gdzie zanieczyszczenie glebą lub piaskiem może być największe. Natomiast próbka P2 pochodząca z paliwa odpadowego charakteryzowała się najmniejszą zawartością krzemionki. Ryzyko do żużlowania i szlakowania wyznaczone na podstawie wskaźnika zawartości krzemionki określono jako wysokie dla wszystkich próbek paliw.

Analogicznie, w przypadku wskaźnika stosunku krzemionki do tlenku glinu także uzyskano wyniki wskazujące na bardzo wysokie ryzyko do żużlowania i szlakowania dla wszystkich trzech próbek paliw.

Topliwość popiołów jest również ściśle związana z chlorem, którego obecność prowadzi do tworzenia nieorganicznych mieszanin z krzemem i obniżenia ich temperatury w stanie płynnym z około 1700°C do około 750°C. Tylko w przypadku próbki P2 wskaźnik zawartości chloru wskazuje na bardzo wysokie ryzyko do żużlowania i szlakowania, w przypadku dwóch pozostałych próbek ryzyko to zostało określone jako niskie.

Ogólna zasada, na której oparty jest współczynnik podstawy żużlowania polega na tym, że zasadowe związki tlenkowe (zaliczane do grupy B) obniżają temperaturę topnienia a kwasowe (zaliczane do grupy A) ją podwyższają. Zatem stosunek B/A jest uznawany za wskaźnik pozwalający przewidzieć zachowanie się osadu popiołu. W przypadku badanych próbek paliw, próbki P1, P2 i P3 wykazują niskie ryzyko do żużlowania i szlakowania. Podobne wyniki uzyskano w przypadku uzupełnienia tego wskaźnika o fosfor ((B/A)+P)), gdzie obecność  $P_2O_5$  sprzyja rozwojowi faz niskotopliwych w popiołach lotnych, które mogą obniżyć temperaturę topnienia popiołu. W przypadku wskaźnika Babcocka, w którym wskaźnik podstawy żużlowania (B/A) uzupełniany jest o zawartość siarki, wszystkie próbki paliw wykazywały niskie ryzyko do żużlowania i szlakowania. Podobnie, niskie ryzyko do żużlowania i szlakowania uzyskano dla uproszczonego wskaźnika podstawy żużlowania. Natomiast w przypadku wskaźnika szlakowania, który uzyskuje się poprzez wzbogacenie wskaźnika podstawy żużlowania (B/A) o zawartość  $Na_2O$  i  $K_2O$ , prawdopodobieństwo ryzyka do żużlowania i szlakowania określono jako średnie dla wszystkich badanych próbek paliw. Może być to spowodowane tym, że co prawda potas i sód występują w paliwie w postaci organicznej, jednakże podczas spalania pierwiastki te odparowują i rozkładając się tworzą związki eutektyczne, które wykazują bardzo niskie temperatury topnienia i powodują żużlowanie i szlakowanie. Średnie ryzyko do szlakowania i żużlowania

dla próbek P2 i P3 wskazał również wskaźnik stosunku siarki do chloru, natomiast w przypadku paliwa P1 wskaźnik ten wskazał niskie ryzyko w wyniku czego można się spodziewać, że paliwo to będzie najmniej korozyjne spośród wszystkich badanych.

W przypadku wskaźnika stosunku tlenków upłynnienia do spiekania, wskaźnika aglomeracji złoża, stosunku tlenku żelaza do tlenku wapnia oraz wskaźnika topliwości popiołu ryzyko do zużłowania i szlakowania określono jako niskie dla wszystkich próbek paliw. Natomiast ryzyko do zużłowania i szlakowania w przypadku wskaźnika lepkości żużła określone zostało jako niskie dla próbki P1 i P3 oraz średnie dla próbki P2. Wskaźnik ten zakłada, że krzemionka jest jednym z najmniej odpowiedzialnych składników za tworzenie się osadów, wobec czego stosując ten wskaźnik dla popiołów bogatych w krzemionkę można się spodziewać, że ryzyko do zużłowania i szlakowania będzie niskie.

Patrząc na temperaturę spiekania, ryzyko do zużłowania i szlakowania dla badanych próbek jest niskie dla próbek P1 i P3, natomiast próbka P2 wykazuje ryzyko średnie. Jeśli chodzi o wskaźnik zużłowania przy spalaniu biomasy to otrzymane dane wskazują, że dla próbek P1 i P2 temperatura mięknięcia popiołu mieści się w granicy 1000-1200°C natomiast dla próbki P2 temperatura ta jest mniejsza niż 1000°C.

Analizując powyższe paliwowe wskaźniki korozyjne, które są wykorzystywane do przewidywania ryzyka tworzenia osadów na podstawie składu tlenkowego popiołu węglowego, należy zauważyć, że dają one mieszane i czasami niejednoznaczne wyniki w przypadku paliw pochodzących z odpadów oraz biomasy. Zmienność wyników wynika przede wszystkim z różnorodności chemicznej i fizycznej tych paliw, które mogą zawierać różne pierwiastki oraz związki chemiczne w zmiennych ilościach, co wpływa na procesy korozyjne zachodzące w instalacjach energetycznych. W przypadku tradycyjnych paliw kopalnianych, takich jak węgiel, składające się głównie z węgla, siarki, azotu i innych pierwiastków, występuje stosunkowo dobrze znana dynamika procesów korozji i osadzania się popiołów. Natomiast w przypadku paliw alternatywnych, takich jak biomasa czy paliwa odpadowe, sytuacja jest o wiele bardziej skomplikowana.

Paliwa alternatywne mają różnorodny skład chemiczny, który często zawiera elementy, takie jak chlor, potas, sód, fosfor, mogące wchodzić w reakcje z materiałami konstrukcyjnymi kotłów, prowadząc do przyspieszonej korozji. Ponadto zmienność kaloryczności tych paliw, a także różnice w ilości popiołów powstających podczas

ich spalania, mają znaczący wpływ na procesy korozyjne i zużłowania. Z tego powodu wskaźniki korozyjne opracowane na podstawie tradycyjnych paliw węglowych mogą nie być wystarczająco precyzyjne, aby dokładnie prognozować ryzyko wystąpienia korozji i osadzania się popiołów przy użyciu paliw alternatywnych.

W związku z powyższym, przeprowadzenie badań eksperymentalnych jest niezbędne dla pełniejszego zrozumienia kinetyki korozji, która występuje podczas spalania paliw alternatywnych w kotłach energetycznych. Badania te pozwolą na bezpośrednie zmierzenie wpływu różnych rodzajów paliw na materiały konstrukcyjne kotłów oraz na zjawiska związane z tworzeniem się osadów popiołowych i ich interakcję z powierzchniami grzewczymi.

## 9. WYNIKI BADAŃ KOROZYJNYCH

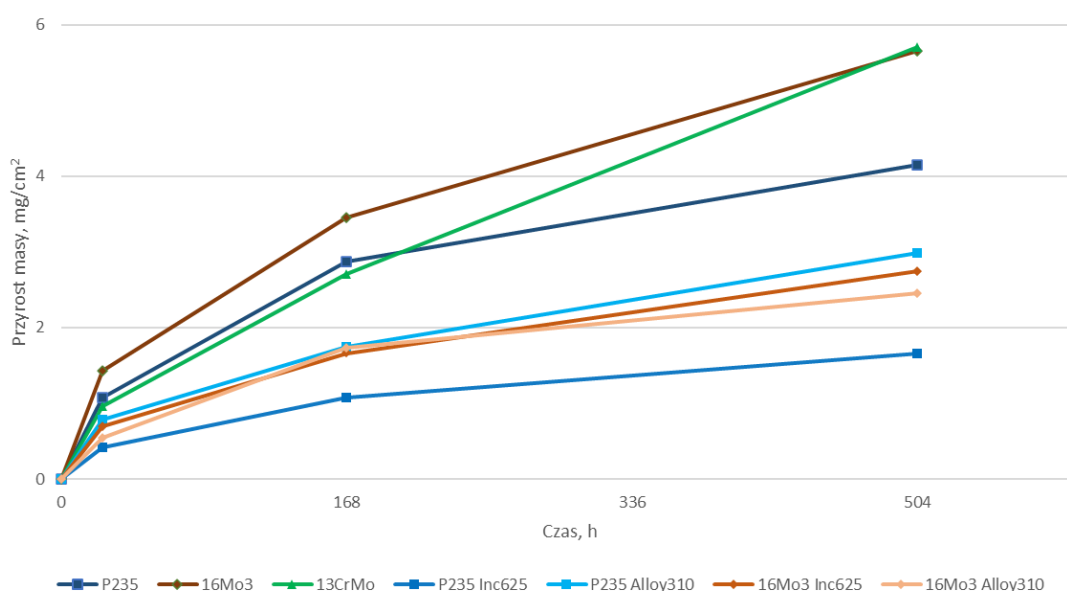
Po szczegółowej analizie elementarnej i chemicznej paliw a także analizie składu popiołu powstającego z ich spalania, przeprowadzono badania eksperymentalne. Miały one na celu określenie wpływu osadów popiołowych powstających w wyniku spalania różnych paliw na procesy korozyjne, ze szczególnym uwzględnieniem tempa korozji w zależności od składu chemicznego i właściwości popiołów.

Badania eksperymentalne, zgodnie z rozdziałem 7.3., zostały przeprowadzone dla trzech różnych stali bez zabezpieczenia ochronnego oraz dla dwóch stali napawanych dwoma różnymi warstwami ochronnymi.

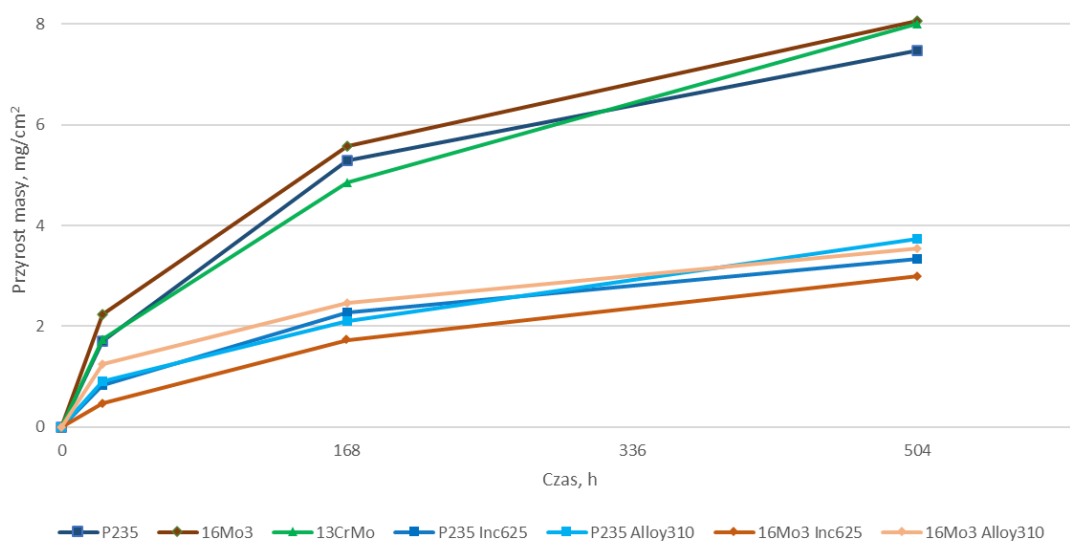
### 9.1 Wyniki badań korozyjnych dla próbek referencyjnych

Wyniki badań eksperymentalnych dla referencyjnych kuponów pomiarowych (tj. niepoddanych działaniu popiołów biomasowych i RDF) wypiekanych w temperaturze 480°C, 520°C oraz 580°C zaprezentowano na rysunkach 9-1, 9-2, 9-3.

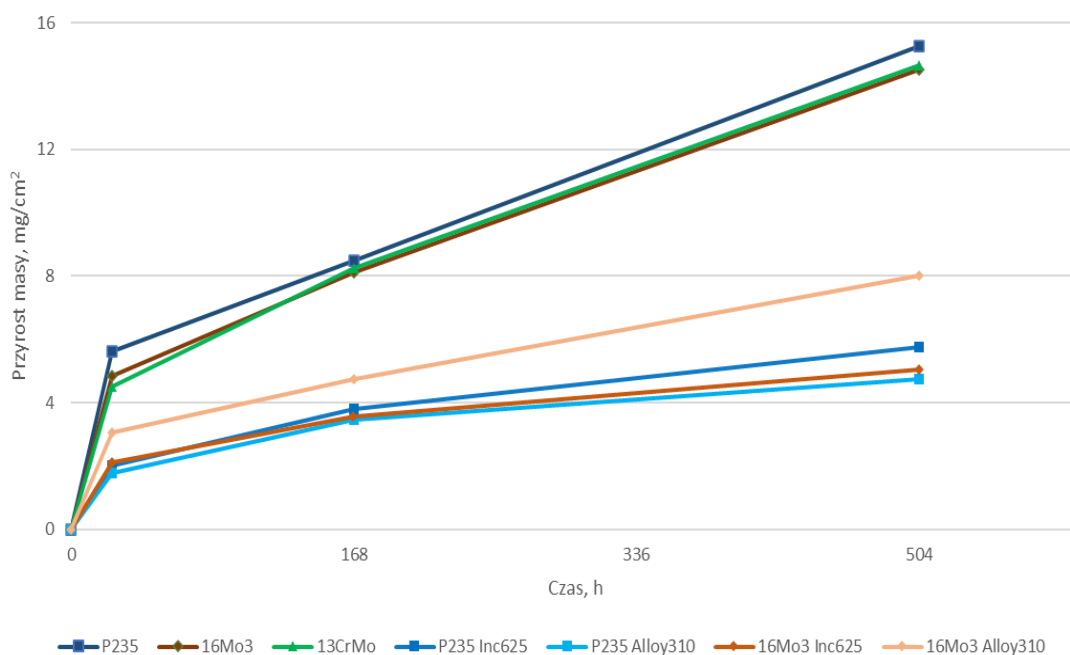
Próbki poddane zostały działaniu wyłącznie wysokiej temperatury, bez pokrycia ich popiołami, co pozwoliło na ocenę odporności materiałów w środowisku o kontrolowanej agresywności.



Rys. 9-1. Kinetyka korozji kuponów referencyjnych poddanych ekspozycji w 480°C.



**Rys. 9-2.** Kinetyka korozji kuponów referencyjnych poddanych ekspozycji w 520°C.



**Rys. 9-3.** Kinetyka korozji kuponów referencyjnych poddanych ekspozycji w 580°C.

Analizując wyniki badań można jednoznacznie stwierdzić, że w przypadku próbek niezabezpieczonych warstwami ochronnymi, dla każdego z analizowanych materiałów odnotowano podobną tendencję w zakresie przyrostu masy, wskazującą na rozwój procesów korozyjnych w warunkach podwyższonej temperatury. Niezależnie od zastosowanego gatunku stali, ogólny charakter zmian korozyjnych pozostał zbliżony

dla wszystkich próbek. W temperaturze ekspozycji 480°C przyrost masy dla stali P235 - 4,14 mg/cm<sup>2</sup>, 16Mo3 – 5,65 mg/cm<sup>2</sup> oraz dla 13CrMo – 5,70 mg/cm<sup>2</sup>. W temperaturze ekspozycji 520°C odnotowano przyrosty masy dla stali P235 - 7,47 mg/cm<sup>2</sup>, 16Mo3 – 8,05 mg/cm<sup>2</sup> oraz dla 13CrMo – 8,01 mg/cm<sup>2</sup>. Natomiast w najwyższej temperaturze ekspozycji tj. 580°C przyrosty masy kształtowały się następująco: dla stali P235 - 15,27 mg/cm<sup>2</sup>, 16Mo3 – 14,52 mg/cm<sup>2</sup> oraz dla 13CrMo – 14,67 mg/cm<sup>2</sup>.

Na podstawie uzyskanych wyników do badań eksperymentalnych z warstwami ochronnymi wybrano dwa gatunki stali tj. P235 oraz 16Mo3 pomijając stal 13CrMo, której zastosowanie okazało się najmniej zasadne zarówno pod kątem ekonomicznych jak i praktycznym. Stal ta co prawda wykazywała najwyższą odporność na korozję w temperaturze 580°C. Także w temperaturach 520°C i 480°C jej właściwości antykorozyjne były wyższe w krótszych czasach ekspozycji tj. 24 h i 168 h natomiast po 504 h stal P235 wykazywała najgorszą odporność na korozję podczas gdy stal 16Mo3 i 13CrMo wykazywały podobne przyrosty masy. Niemniej jednak należy wskazać, że cena rur wyprodukowanych ze stali 13CrMo rur była istotnie wyższa – o 40% w stosunku do stali 16Mo3 oraz trzykrotnie wyższa w stosunku do stali P235. Czynnikiem uzasadniającym wykluczenie tej stali z dalszych badań dotyczących ochrony antykorozyjnej warstw napawanych był również niski poziom zainteresowania tym materiałem ze strony klientów, co prawdopodobnie również wynikało z jej wysokich kosztów. W praktyce przemysłowej zdecydowanie częściej poszukiwane są rozwiązania bazujące na bardziej dostępnych cenowo stalach, które jednocześnie zapewniają porównywalny poziom ochrony przed degradacją. Uwzględnienie tych aspektów pozwoliło na zawężenie dalszych analiz do materiałów, które nie tylko spełniają kryteria techniczne, ale również odpowiadają realnym potrzebom rynku.

Wobec powyższego, do procesu napawania dwoma różnymi powłokami ochronnymi wytypowano rury ze stali P235 oraz 16Mo3 uznając je za reprezentatywne i jednocześnie najczęściej wybierane przez klientów.

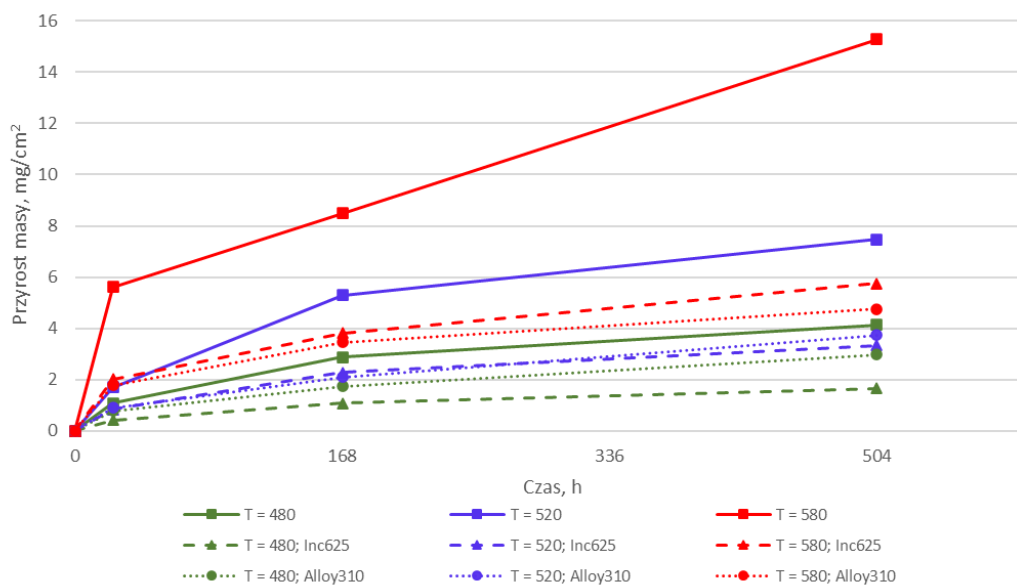
Wyniki przeprowadzonych na kuponach referencyjnych badań korozyjnych jednoznacznie wskazują, że zastosowanie napawania na powierzchni rur istotnie ograniczyło tempo degradacji materiału. Analiza masy próbek po ekspozycji w piecu muflowym wykazała znacznie niższy ubytek dla próbek napawanych niż próbek nie zabezpieczonych warstwami ochronnymi. Warstwa napoiny działała jako skuteczna

bariera ochronna przed postępującymi procesami korozyjnymi, ograniczając dostęp czynników sprzyjających degradacji materiału a tym samym znacząco zwiększając jego trwałość.

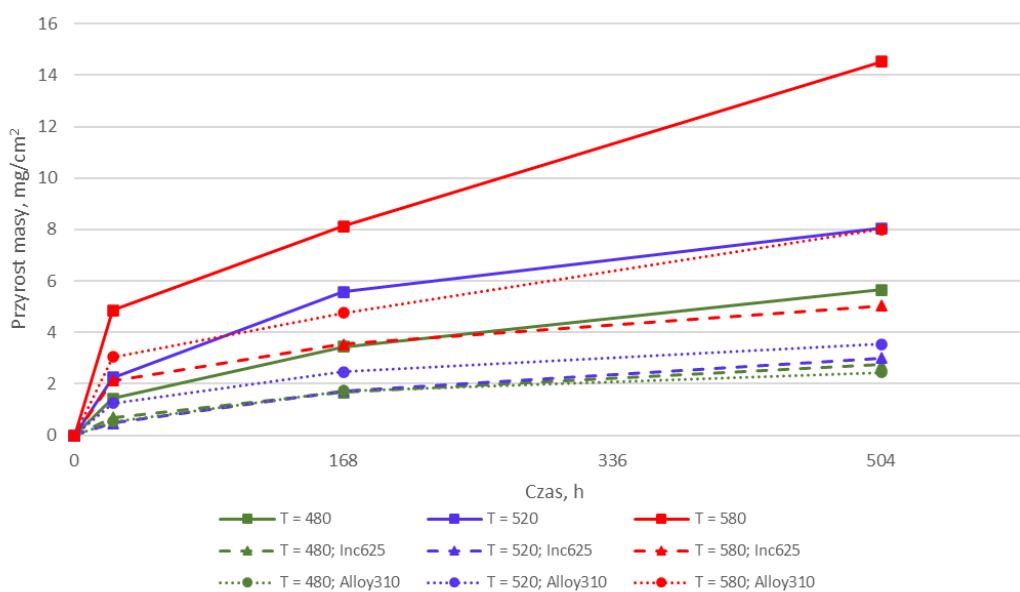
Dla próbek z materiału P235, poddanych ekspozycji w temperaturze 480°C, zauważono mniejszy przyrost masy o 28% w przypadku kuponów napawanych Alloy310 oraz o 60% w przypadku Inconel625 niż dla kuponów nienapawanych. Natomiast dla próbek z materiału 16Mo3 poddanych ekspozycji w tej samej temperaturze spadek masy był porównywalny dla obu powłok tj. o ok 55% mniejszy w stosunku do masy materiały niezabezpieczonego. W przypadku temperatury ekspozycji 520°C dla kuponów z materiału P235 zaobserwowano przyrost masy mniejszy o 50% dla kuponów napawanych Alloy310 oraz o 55% dla kuponów napawanych Inconel625. Dla stali 16Mo3, przyrosty masy były mniejsze w stosunku do kuponów nienapawanych o 56% dla Alloy310 oraz 63% dla kuponów pokrytych materiałem Inconel625. W przypadku najwyższej temperatury ekspozycji tj. 580°C, dla stali P235 zaobserwowano mniejsze przyrosty masy o 69% dla kuponów zabezpieczonych Alloy310 oraz o 62% dla kuponów zabezpieczonych Inconel625. Dla kuponów wykonanych ze stali 16Mo3, przyrosty masy w stosunku do kuponów nienapawanych były mniejsze odpowiednio o 45% dla Alloy310 oraz 65% dla Inconel625. Porównując zastosowane materiały ochronne, na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych dla kuponów referencyjnych oraz dokonanych wyliczeń przyrostów masy, można wysunąć wniosek, że materiał Inconel625 stanowi lepsze zabezpieczenie antykorozyjne niż materiał Inconel310 jednakże różnice pomiędzy nimi są niewielkie co wskazuje na dość porównywalną skuteczność obu rozwiązań.

Analizując wyniki eksperymentalne dla kuponów referencyjnych można zatem wskazać, że nawet w środowisku pozbawionym agresywnych czynników popiołowych, podwyższona temperatura może prowadzić do degradacji materiału bazowego. Co więcej, przeprowadzone badania wykazały jednoznacznie wyraźną zależność pomiędzy temperaturą ekspozycji a intensywnością degradacji materiału. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury, w której przebywały kupony pomiarowe, ich przyrosty masy były coraz większe co potwierdza, że zachodzące reakcje chemiczne i fizykochemiczne były najsilniejsze w najwyższej temperaturze ekspozycji.

Porównanie wyników przyrostów masy dla próbek z materiału P235 oraz 16Mo3 w zależności od temperatury ekspozycji zaprezentowano na rysunkach 9-4 oraz 9-5.



**Rys. 9-4.** Kinetyka korozji kuponów referencyjnych z materiału P235 w zależności od temperatury ekspozycji.



**Rys. 9-5.** Kinetyka korozji kuponów referencyjnych z materiału 16Mo3 w zależności od temperatury ekspozycji.

Dla kuponów nienapawanych wartości przyrostu masy w temperaturze 480°C wynosiły 4,14 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 oraz 5,65 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3, w temperaturze 520°C: 7,47 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 oraz 8,05 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3 oraz w temperaturze 580°C: 15,27 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 oraz 14,52 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3 7-8 mg/cm<sup>2</sup>.

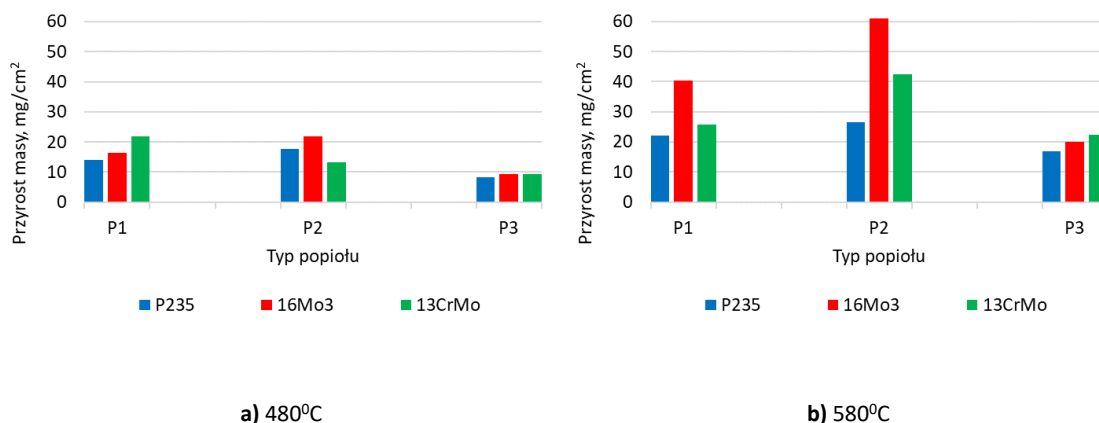
W przypadku kuponów napawanych wartości te były zdecydowanie niższe i kształtowały się następująco: dla kuponów napawanych materiałem Alloy310 w temperaturze 480°C: 2,98 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 oraz 2,44 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3, w temperaturze 520°C: 3,73 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 oraz 3,54 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3 oraz w temperaturze 580°C: 4,75 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 oraz 8,01 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3. Dla kuponów zabezpieczonych materiałem Inconel625 z kolei wartości przyrostu masy wynosiły w temperaturze 480°C: 1,66 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 i 2,74 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3, w temperaturze 520°C: 3,32 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 oraz 3,01 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3 oraz w temperaturze 580°C: 5,75 mg/cm<sup>2</sup> dla P235 i 5,02 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3. Uzyskane wyniki potwierdzają, że wzrost temperatury sprzyja tworzeniu się grubszych warstw zgorzelin, co może negatywnie wpływać na trwałość materiałów konstrukcyjnych.

Przeprowadzone na kuponach referencyjnych testy stanowiły podstawę do dalszych, bardziej złożonych badań z udziałem popiołów powstałych ze spalania paliw biomasowych i paliwa RDF. Uzyskane wyniki potwierdzają zasadność stosowania napawania jako technologii prewencyjnej skutecznie zwiększającej odporność materiałów na działanie czynników korozyjnych.

## **9.2 Wyniki badan korozyjnych stali w środowisku agresywnym**

W celu oceny odporności stali stosowanych do produkcji elementów ciśnieniowych kotłów przeprowadzono badania eksperymentalne w warunkach wysokotemperaturowej korozji dla próbek z materiału P235, 16Mo3 i 13CrMo. Próbki przygotowano ze stali nienapawanej powłokami ochronnymi i poddano działaniu trzech różnych środowisk popiołowych powstałych ze spalania paliw alternatywnych.

Przyrost masy próbek nienapawanych, wystawionych na działanie dwóch skrajnych temperatur tj. 480°C i 580°C, po 504 h ekspozycji przedstawiono na rysunku 9-6a-b.



**Rys. 9-6.** Przyrost masy próbek P235, 16Mo3 i 13CrMo niezabezpieczonych warstwami ochronnymi po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 480°C (a) i 580°C (b).

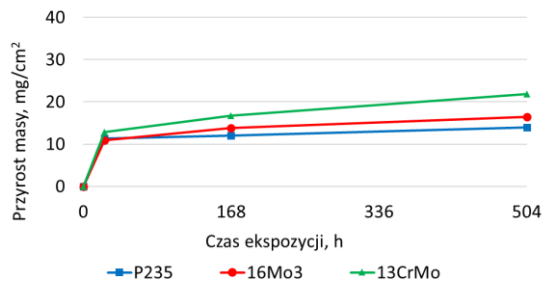
Największy przyrost masy wynoszący 60,99 mg/cm<sup>2</sup> zaobserwowano dla próbki ze stali 16Mo3 poddanej ekspozycji w temperaturze 580°C w warunkach korozyjnych spowodowanych popiołem z paliwa RDF (P2). Dla temperatury 480°C największy przyrost masy (21,96 mg/cm<sup>2</sup>) wystąpił w tych samych warunkach, tj. dla 16Mo3 i P2. Wskazuje to na najszybszy przebieg procesów korozyjnych i potwierdza najniższą odporność korozyjną tego materiału spośród analizowanych stali w warunkach popiołu P2, który jednocześnie w temperaturze 580°C wykazuje najbardziej agresywny charakter spośród analizowanych popiołów. Stale P235 i 13CrMo wykazały niejednorodną ochroną antykorozyjną. W temperaturze 480°C odporniejsza była stal 13CrMo, osiągając przyrost masy 13,29 mg/cm<sup>2</sup> w porównaniu do stali P235, która odnotowała przyrost 17,58 mg/cm<sup>2</sup>. Natomiast w temperaturze 580°C zaobserwowano odwrotną tendencję, tj. stal P235 była bardziej odporna na korozję (przyrost masy 26,58 mg/cm<sup>2</sup>) w porównaniu do 13CrMo, gdzie przyrost masy wynosił 42,37 mg/cm<sup>2</sup>.

W warunkach korozyjnych P3, niezależnie od zastosowanej temperatury ekspozycji można zauważyć podobną tendencję zjawisk korozyjnych, tj. wszystkie stale wykazują dość zbliżone przyrosty masy. Dla temperatury 480°C odnotowano wzrosty wynoszące odpowiednio 8,40 mg/cm<sup>2</sup> dla P235, 9,34 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3, 9,35 mg/cm<sup>2</sup> dla 13CrMo natomiast dla 580°C – 16,98 mg/cm<sup>2</sup> dla P235, 20,08 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3, 22,45 mg/cm<sup>2</sup> dla 13CrMo. Zatem można wskazać, że stal P235 okazała się najbardziej odporna na działanie środowiska korozyjnego P3 natomiast stal 13CrMo wykazała najslabszą odporność antykorozyjną.

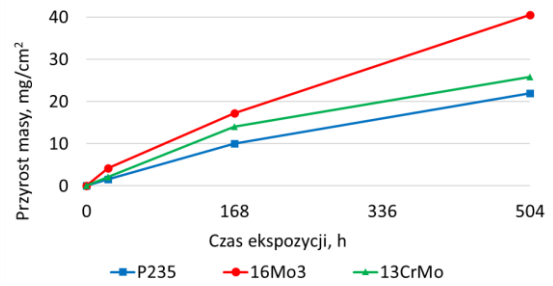
W obecności popiołu P1 stal 13CrMo wykazała zbliżoną odporność antykorozyjną w obu temperaturach. Przyrosty masy wyniosły odpowiednio 21,93 mg/cm<sup>2</sup> dla 480°C i 25,85 mg/cm<sup>2</sup> dla 580°C. Stal P235 wykazała największą skuteczność antykorozyjną z przyrostami masy 13,94 mg/cm<sup>2</sup> dla 480°C i 22,02 mg/cm<sup>2</sup> dla 580°C. Stal 16Mo3 wykazała zmienną odporność antykorozyjną. W temperaturze 580°C korodowała najszybciej spośród badanych stali (przyrost masy 40,48 mg/cm<sup>2</sup>) natomiast dla 480°C przyrost masy wyniósł 16,50 mg/cm<sup>2</sup> co plasuje ją w zakresie średniej odporności korozyjnej w porównaniu do pozostałych badanych stali.

Wyniki kinetyki korozji określone przez nieciągłe pomiary zmiany masy po 24 h, 168 h i 504 h ekspozycji w temperaturze 480°C oraz 580°C przedstawiono na rysunku 9-7a-f.

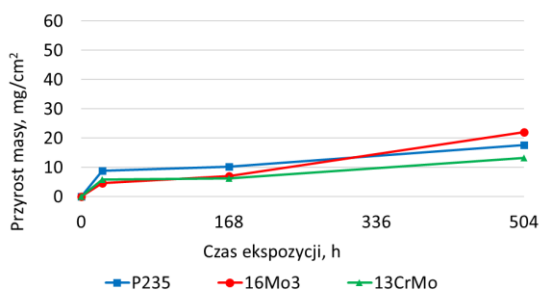
Analizując wyniki dla stali P235, 16Mo3 i 13CrMo można wskazać, że proces korozji przebiegał jednoznacznie, tj. przyrosty masy próbek były wyższe w każdym punkcie pomiarowym po 24, 168 i 504 godzinach ekspozycji. Niemniej jednak należy podkreślić, że w temperaturze niższej (480°C) przebieg procesów korozyjnych był bardziej jednorodny dla badanych stali, co odzwierciedlał mniejszy rozrzut wartości przyrostu masy. Natomiast w temperaturze wyższej (580°C) różnice między poszczególnymi stalami stały się bardziej wyraźne – zakres przyrostów masy był szerszy, co wskazuje na większe zróżnicowanie zachowania się stali w warunkach intensyfikacji procesów korozyjnych.



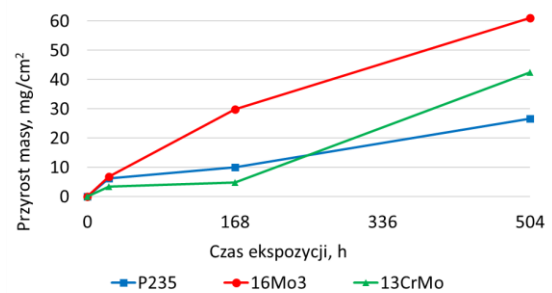
a) 480°C, popiół P1



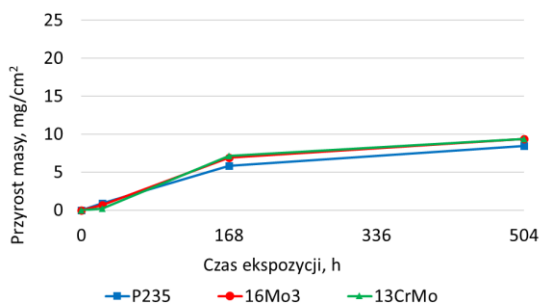
b) 580°C, popiół P1



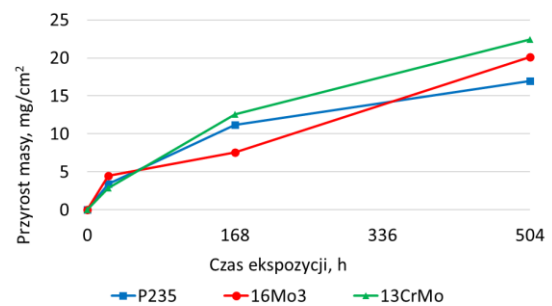
c) 480°C, popiół P2



d) 580°C, popiół P2



e) 480°C, popiół P3



f) 580°C, popiół P3

**Rys. 9-7.** Kinetyka korozji stali P235, 16Mo3 i 13CrMo dla: 480°C i popiołu P1 (a), 580°C i popiołu P1 (b), 480°C i popiołu P2 (c), 580°C i popiołu P2 (d), 480°C i popiołu P3 (e), 580°C i popiołu P3 (f).

W tabeli 9-1 zestawiono badania korozyjne stali w zależności od temperatury i środowiska agresywnego. Odpowiednimi kolorami określono korozyjność danego materiału w zadanych warunkach.

**Tab. 9-1.** Odporność korozyjna stali nienapawanych.

Temperatura	Popiół	Stal		
480 <sup>0</sup> C	P1	P235	16Mo3	13CrMo
	P2	P235	16Mo3	13CrMo
	P3	P235	16Mo3	13CrMo
580 <sup>0</sup> C	P1	P235	16Mo3	13CrMo
	P2	P235	16Mo3	13CrMo
	P3	P235	16Mo3	13CrMo
najlepsze właściwości antykorozyjne				
średnie właściwości antykorozyjne				
najgorsze właściwości korozyjne				

Spośród trzech analizowanych stali, stal P235 wykazywała najlepsze właściwości antykorozyjne w 5 spośród 6 rozpatrywanych warunków eksploatacyjnych. Dwie pozostałe stale, 16Mo3 i 13CrMo, charakteryzowały się niższą odpornością na działanie środowisk agresywnych, przy czym żadna z nich nie wykazywała wyraźniej przewagi pod względem częstotliwości występowania najniższej odporności korozyjnej – każda z nich uzyskała najgorsze wyniki w 3 spośród 6 analizowanych warunków. Kaniowski i in. [108] przeprowadzili podobne badania dla stali P265GH oraz 16Mo3. Uzyskane przez nich wyniki są tożsame z przedstawionymi powyżej – stal węglowa wykazała się dużo większą odpornością na korozję spowodowaną popiołami z biomasy i RDF aniżeli stal 16Mo3.

Wstępna ocena odporności korozyjnej poszczególnych stali została przeprowadzona na podstawie badań referencyjnych kuponów pomiarowych, tj. próbek eksponowanych bez udziału środowiska popiołowego i przedstawiona w rozdziale 9.1. niniejszej pracy. W tych warunkach, szczególnie w najwyższym zakresie temperatury stal 13CrMo wykazywała wyższą odporność korozyjną do pozostałych, jednak różnice te były stosunkowo niewielkie. Uwzględniając aspekt ekonomiczny, związany z wyraźnie wyższym kosztem tej stali, stal ta została pominięta w badaniach eksperymentalnych dla stali zabezpieczonych powłokami ochronnymi. Badania korozyjne stali nienapawanych w środowisku agresywnych popiołów potwierdziły trafność tej decyzji. Stal 13CrMo, mimo wcześniejszych korzystnych wyników

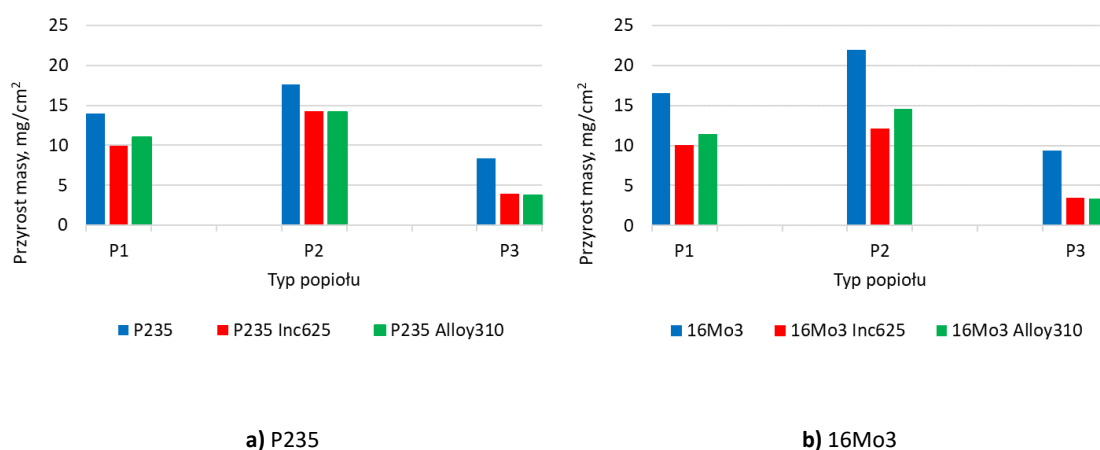
w warunkach nieagresywnych, nie wykazała przewagi pod względem odporności korozyjnej. W większości rozpatrywanych warunków jej właściwości były niższe niż stali P235.

W efekcie, z punktu widzenia zarówno właściwości eksploatacyjnych, jak i opłacalności techniczno-ekonomicznej, rezygnacja z badań napawanej stali 13CrMo była uzasadniona.

### 9.3 Wyniki badań korozyjnych stali napawanych w środowisku agresywnym

W celu określenia faktycznego wpływu osadów popiołowych powstałych ze spalania wybranych próbek paliw przeprowadzone zostały badania eksperymentalne zgodnie z rozdziałem 7.3. Na tej podstawie określono mechanizm korozji podosadowej dla wybranych stali w postaci niezabezpieczonej oraz pokrytych materiałami ochronnymi.

Przyrost masy próbek wystawionych na działanie temperatury 480°C po 504 h ekspozycji przedstawiono na rysunku 9-8a-b.



**Rys. 9-8.** Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 480°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b).

Po 504 godzinach ekspozycji w temperaturze 480°C, największy przyrost masy wynoszący 21,96 mg/cm<sup>2</sup> zaobserwowano dla próbki ze stali 16Mo3 bez żadnej powłoki, pokrytej osadem popiołu P2, jak pokazano na rysunku 9-6a-b. Wszystkie próbki 16Mo3 z powłokami ochronnymi i pokryte popiołem P2 wykazały wyraźnie mniejszy wzrost

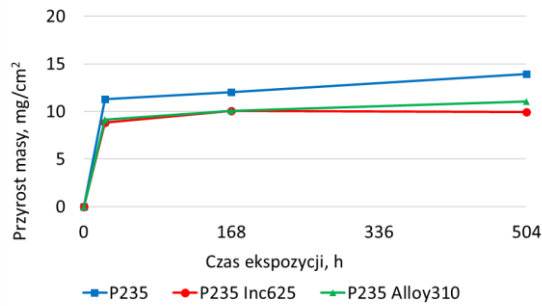
masy, tj. przyrost masy dla Inconel625 wyniósł 12,15 mg/cm<sup>2</sup> natomiast dla Alloy310 14,54 mg/cm<sup>2</sup>. Zatem ochrona stali materiałem Inconel625 spowodowała zmniejszenie szybkości korozji o 45%, a materiałem Alloy310 – o 33%. Podobną tendencję można zaobserwować w przypadku osadów popiołu P1 i P3. Niemniej niższe stężenie chloru w próbkach paliw P1 i P3 spowodowało, że korozja była mniej intensywna, Nie bez znaczenia pozostaje jednak zawartość potasu i sodu. Chlor w ich obecności tworzy chlorki metali alkalicznych, które bardzo silnie przyspieszają korozję zwłaszcza w warunkach wysokiej temperatury. W porównaniu do paliwa P3, paliwo P1 ma większą zawartość K/Na zatem pomimo niższej zawartości chloru może generować bardziej agresywne środowisko korozyjne. Dla próbek 16Mo3 bez warstw ochronnych przyrost masy wyniósł odpowiednio 16,50 mg/cm<sup>2</sup> dla P1 i 9,34 mg/cm<sup>2</sup> dla P3. Podobnie jak w przypadku popiołu P2, w przypadku osadów P1 i P3 wpływ powłok jest również wyraźnie widoczny tj. dzięki ich zastosowaniu osiągnięto zmniejszenie przyrostu masy. Dla P3 wartości te były najmniejsze i wynosiły 3,46 mg/cm<sup>2</sup> dla Inconel625 oraz 3,32 mg/cm<sup>2</sup> dla Alloy310 powodując zmniejszenie szybkości korozji o odpowiednio 63% i 64%. Dla próbek pokrytych popiołem P1 przyrosty masy w stosunku do P3 były wyższe i wynosiły 10,01 mg/cm<sup>2</sup> dla Inconel625 oraz 11,41 mg/cm<sup>2</sup> dla Alloy310 powodując zmniejszenie szybkości korozji o odpowiednio 39% i 30%.

Podobnie jak dla kuponów wykonanych z 16Mo3, dla stali P235 w temperaturze 480°C, najwyższy przyrost masy (17,58 mg/cm<sup>2</sup>) zaobserwowano dla próbki pokrytej popiołem P2 niezabezpieczonej żadną powłoką. W przypadku kuponów z powłokami, wykazały one wzrost masy niższy w porównaniu do nienapawanego kuponu stalowego, tj. przyrost masy dla Inconel625 wyniósł 14,31 mg/cm<sup>2</sup> natomiast dla Alloy310 14,15 mg/cm<sup>2</sup> a obydwie powłoki wykazały porównywalne rezultaty zabezpieczenia antykorozyjnego tj. tempo korozji zostało zmniejszone o około 19%, przy czym powłoka Alloy310 była minimalnie bardziej efektywna. Zbliżony trend jest obserwowany również w przypadku pokrycia próbek popiołami P1 i P3 powstałymi ze spalania biomasy. Dla próbek P235 bez warstw ochronnych przyrost masy wyniósł odpowiednio 13,94 mg/cm<sup>2</sup> dla P1 i 8,4 mg/cm<sup>2</sup> dla P3. W obecności osadów P1 i P3, podobnie jak dla popiołu P2, zastosowanie powłok ochronnym skutkowało zmniejszeniem przyrostu masy próbek, Tak jak dla 16Mo3, dla stali P235 pokrytej popiołem P3 wartości przyrostów masy były najmniejsze osiągając 3,93 mg/cm<sup>2</sup> dla Inconel625 oraz 3,78 mg/cm<sup>2</sup> dla Alloy310 i spowodowały zmniejszenie tempa korozji odpowiednio

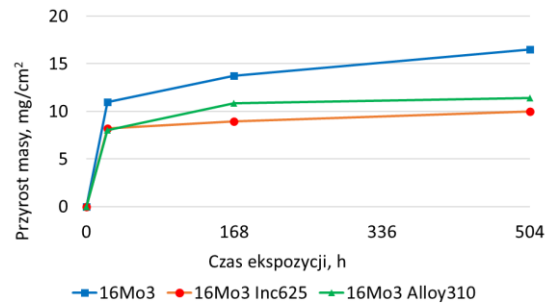
o 53% i 55%. Dla próbek pokrytych popiołem P1 przyrosty masy w stosunku do P3 były wyższe i wynosiły 9,92 mg/cm<sup>2</sup> dla Inconel625 oraz 11,07 mg/cm<sup>2</sup> dla Alloy310 co zmniejszyło tempo korozji o odpowiednio 29% i 20%.

Analizując powyższe wyniki badań eksperymentalnych w temperaturze 480°C, zastosowanie warstw ochronnych zmniejszyło przyrosty masy kuponów pomiarowych i spowodowało zmniejszenie tempa korozji co najmniej o 19% aż do 64%. Należy jednak wskazać, że zastosowanie materiału Inconel625 stanowiło ochronę przed korozją nieznacznie wyższą (maksymalnie o 12%) lub podobną do materiału Alloy310. Patrząc pod kątem materiału bazowego, z którego wykonano próbki napawane można stwierdzić, że nie ma on wpływu na procesy korozyjne zachodzące na warstwie napoiny. Zarówno dla P235 jak i 16Mo3, różnica procentowa zmniejszenia tempa korozji pomiędzy Inconel625 i Alloy310 wynosiła w granicach 10%.

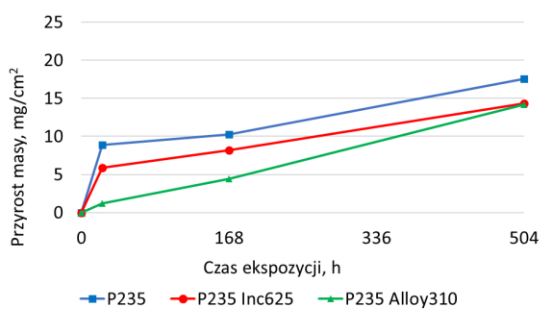
Wyniki kinetyki korozji określone przez nieciągłe pomiary zmiany masy po 24 h, 168 h i 504 h ekspozycji w temperaturze 480°C przedstawiono na rysunku 9-9a-f. Dla kuponów nienapawanych przyrosty masy próbek były wyższe w każdym punkcie pomiarowym, po 24, 168 i 504 godzinach. Podobną tendencję można zauważyć dla próbek napawanych, Jedynie dla próbki wykonanej ze stali P235 napawanej Inconel625 i pokrytej popiołem P1 proces korozji przebiegał niejednoznacznie tzn. nastąpił niewielki spadek masy (1,5%) po 504 godzinach ekspozycji w stosunku do 168 h.



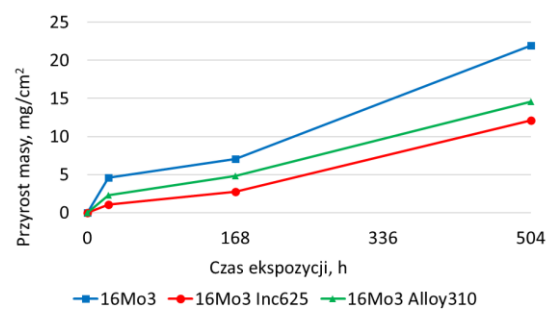
a) P235, popioł P1



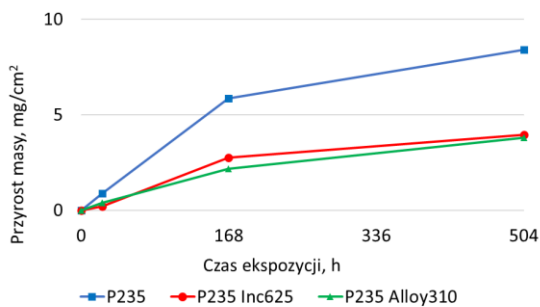
b) 16Mo3, popioł P1



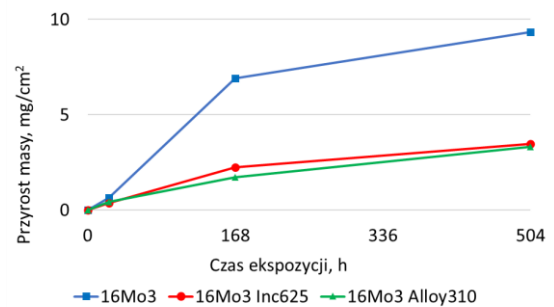
c) P235, popioł P2



d) 16Mo3, popioł P2



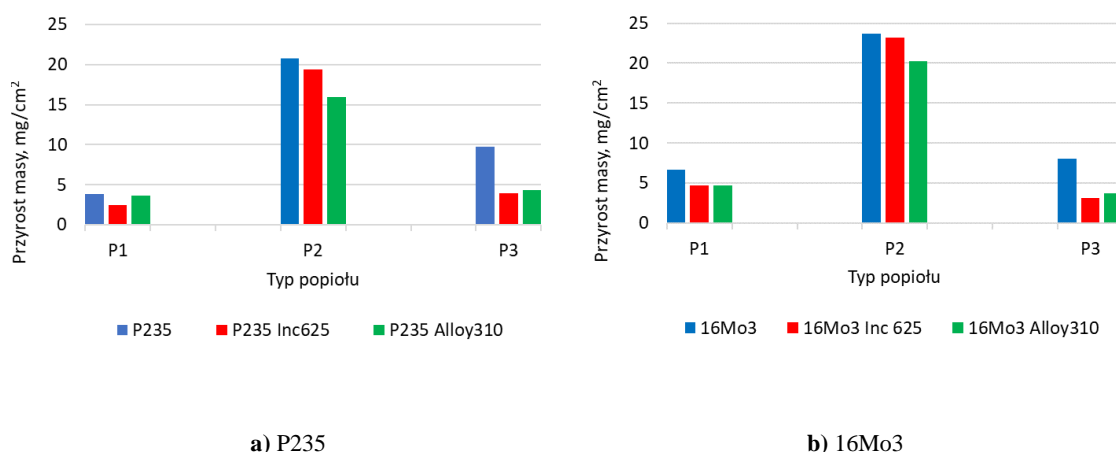
e) P235, popioł P3



f) 16Mo3, popioł P3

**Rys. 9-9.** Kinetyka korozji w 480°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) i 16Mo3 i popiołu P3 (f).

Dla próbek wystawionych na działanie temperatury 520°C, przyrost masy po 504 h ekspozycji przedstawiono na rysunku 9-10a-b.



**Rys. 9-10.** Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 520°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b).

Podobnie jak w przypadku temperatury 480°C, największe przyrosty masy zaobserwowano dla próbek niezabezpieczonych powłokami, osiągając 20,81 mg/cm<sup>2</sup> dla stali P235 i 23,72 mg/cm<sup>2</sup> dla stali 16Mo3, w obu przypadkach dla popiołu P2.

Analizując próbki P235 oraz 16Mo3 z powłoką Inconel625 i pokryte popiołem P2 można zauważyć, że przyrost masy nieznacznie zwolnił. Dla próbek ze stali P235 przyrost masy wyniósł 19,35 mg/cm<sup>2</sup> co spowodowało zmniejszenie korozji o 7% natomiast dla próbek ze stali 16Mo3 - 23,17 mg/cm<sup>2</sup> skutkując zmniejszeniem korozji jedynie o 2%. W przypadku napoiny Alloy310 zaobserwowano większe spowolnienie tempa korozji tj. o 23% dla P235 oraz o 14% dla 16Mo3. Przyrosty masy wyniosły tutaj odpowiednio 15,96 mg/cm<sup>2</sup> oraz 20,29 mg/cm<sup>2</sup>.

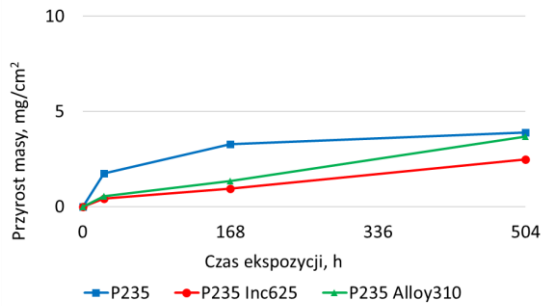
Dla próbek pokrytych popiołem P1 zaobserwowano najniższe przyrosty masy. W przypadku próbek nienapawanych zanotowano wartość 3,87 mg/cm<sup>2</sup> dla stali P235 oraz 6,67 mg/cm<sup>2</sup> dla stali 16Mo3. Zastosowanie warstw ochronnych z materiału Inconel625 spowodowało ograniczenie tempa korozji o 36% dla stali P235 oraz 30% dla stali 16Mo3. Przyrosty masy wyniosły tutaj odpowiednio 2,48 mg/cm<sup>2</sup> oraz 4,66 mg/cm<sup>2</sup>. Napoina Alloy310 była w tym przypadku mniej efektywna. Spowodowała ograniczenie korozji o 29% dla stali 16Mo3 oraz o 5% dla stali P235. Przyrosty masy wyniosły tutaj odpowiednio 4,68 mg/cm<sup>2</sup> oraz 3,67 mg/cm<sup>2</sup>.

W przypadku osadu P3, przyrosty masy próbek niezabezpieczonych warstwami ochronnymi wyniosły 9,71 mg/cm<sup>2</sup> dla stali P235 oraz 8,07 mg/cm<sup>2</sup> dla stali 16Mo3. Zastosowanie warstw napawanych dla próbek pokrytych tym konkretnym popiołem,

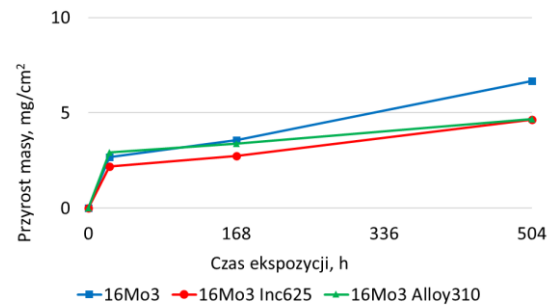
w porównaniu do popiołu P1 i P2, wykazało najwyższą skuteczność w kontekście ograniczenia szybkości korozji. Rozpatrując dwie zastosowane powłoki można zauważyć, że Inconel625 dał lepsze wyniki ograniczając tempo korozji o 61% dla stali 16Mo3 oraz o 60% dla stali P235. Przyrosty masy wyniosły tutaj odpowiednio 3,13 mg/cm<sup>2</sup> oraz 3,92 mg/cm<sup>2</sup>. Z kolei Alloy310 zapewnił podobne ograniczenie tempa korozji na poziomie ok. 55% dla obu stali, przy czym przyrost masy dla 16Mo3 wyniósł 3,75 mg/cm<sup>2</sup> a dla P235 – 4,36 mg/cm<sup>2</sup>.

Wyniki badań eksperymentalnych w temperaturze 520°C wskazują, że zastosowanie warstw ochronnych zmniejszyło przyrosty masy kuponów pomiarowych i spowodowało zmniejszenie tempa korozji. Jednakże różnica między wynikami dla popiołów P1, P2 i P3 staje się bardziej wyraźna ze względu na wzrost temperatury. Korozyjne działanie popiołu RDF o wysokiej zawartości chloru (P2) zostało zintensyfikowane, co prawdopodobnie jest wynikiem aktywnego mechanizmu utleniania indukowanego wzrostem temperatury [31, 177, 178]. Analizując wpływ zastosowania konkretnych powłok należy również wskazać, że w przypadku pokrycia próbek popiołem z biomasy lepszą ochronę antykorozyjną wykazywała powłoka Inconel625 natomiast w przypadku popiołu RDF wyższą skuteczność wykazała powłoka Alloy310. Podobnie jak dla temperatury ekspozycji 480°C, tak samo w tym przypadku nie został zauważony istotny wpływ materiału bazowego na tempo korozji na warstwie ochronnej. Różnice w ograniczeniu tempa korozji dla stali P235 oraz 16Mo3 były rzędu kilku procent z przewagą dla stali P235. Jedynie w przypadku dla popiołu P1 i warstwy Alloy310 zauważono istotną różnicę w ograniczeniu tempa korozji tj. dla stali 16Mo3 prędkość korozji zmalała o 29% natomiast dla P235 – jedynie o 5%.

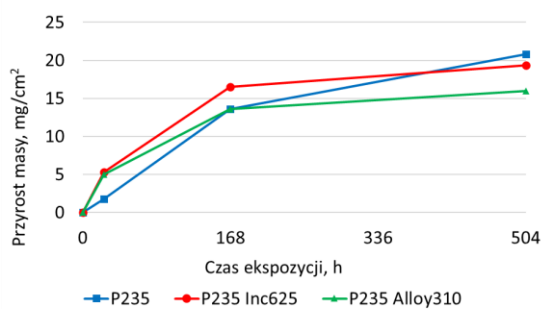
Jak widać na rysunku 9-11a-f, w przypadku stali 16Mo3 dla popiołu P1 i obu stali dla popiołu P1 proces korozji przebiegał niejednoznacznie, podczas gdy w przypadku pozostałych próbek przyrosty masy próbek niezabezpieczonych były wyższe w każdym punkcie pomiarowym (po 24, 168 i 504 godzinach).



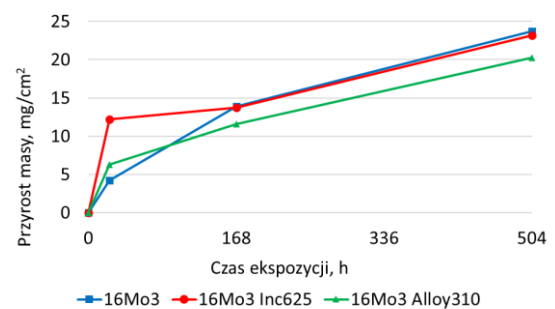
a) P235, popiół P1



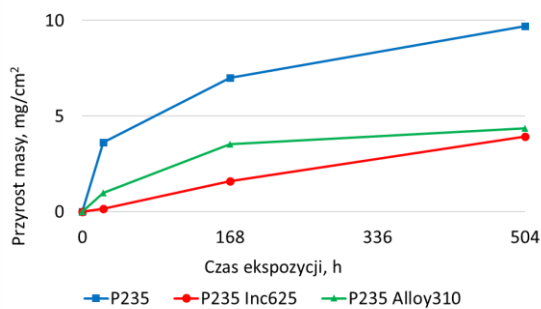
b) 16Mo3, popiół P1



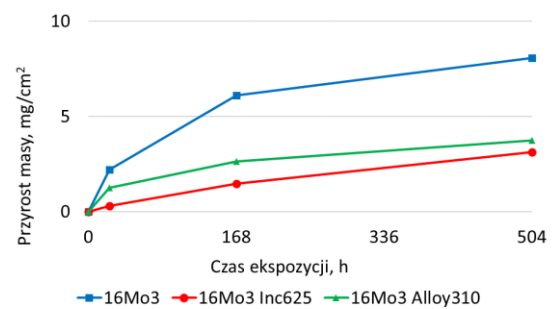
c) P235, popiół P2



d) 16Mo3, popiół P2



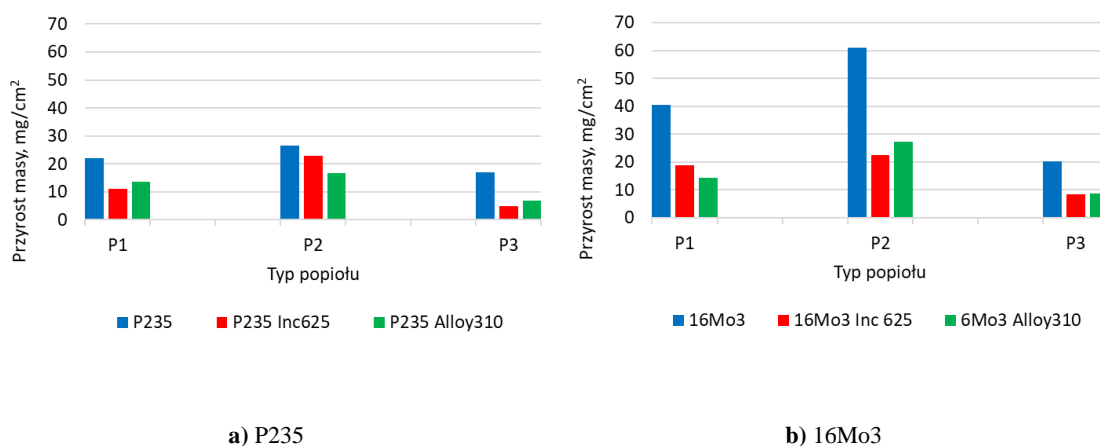
e) P235, popiół P3



f) 16Mo3, popiół P3

**Rys. 9-11.** Kinetyka korozji w 520°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) and 16Mo3 i popiołu P3 (f).

Przyrosty masy próbek wystawionych na działanie najwyższej z zadanych temperatur tj. 580°C po 504 h ekspozycji zostały zaprezentowane na rysunku 9-12.



**Rys. 9-12.** Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 580°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b).

W temperaturze 580°C najwyższy przyrost masy (tj. 60,99 mg/cm<sup>2</sup>) zaobserwowano dla stali 16Mo3 niepokrytej powłokami antykorozyjnymi dla popiołu P2. Jest to analogiczne do temperatury 480°C i 520°C, jednak przyrost masy dla temperatury 580°C jest prawie trzykrotnie wyższy niż dla temperatury 480°C. W przypadku próbek z powłokami ochronnymi przyrosty masy są znacznie niższe niż dla stali niezabezpieczonej warstwą ochronną, jednak nadal dwukrotnie wyższe w porównaniu z przyrostami masy próbek poddanych ekspozycji w temperaturze 480°C. Różnice w wynikach dla obu zastosowanych powłok antykorozyjnych nie są znaczne jednak należy wskazać, że Inconel625 zapewnił wyższą ochronę antykorozyjną ograniczając tempo korozji o 63%. Przyrost masy dla tej próbki wyniósł 22,4 mg/cm<sup>2</sup>, Natomiast zastosowanie powłoki Alloy310 pozwoliło na ograniczenie korozji o 55%, w tym przypadku zanotowano przyrost masy wynoszący 27,14 mg/cm<sup>2</sup>.

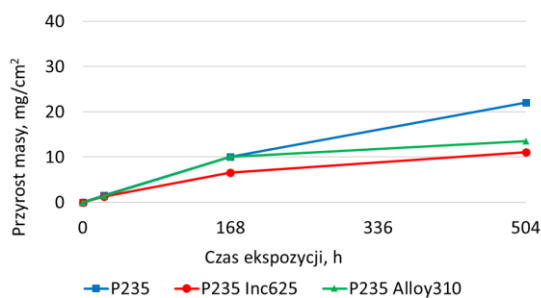
W przypadku stali P235 w temperaturze 580°C największy przyrost masy (tj. 26,58 mg/cm<sup>2</sup>), podobnie jak w poprzednich przypadkach, zaobserwowano dla popiołu P2 dla próbki, która nie była zabezpieczona powłoką. W przypadku zastosowania warstwy ochronnej Alloy310 przyrost masy wyniósł 16,69 mg/cm<sup>2</sup> i tym samym ograniczenie tempa korozji o 37%, natomiast materiał Inconel625 wykazał nieco słabsze działanie. Przyrost masy w wyniku zastosowania tej warstwy ochronnej wyniósł 23,01 mg/cm<sup>2</sup> i zmniejszenie korozji o 13%.

Popiół biomasowy P3 wykazał najmniej korozyjne działania spośród użytych popiołów. Dla stali P235 zanotowano przyrost masy 16,99 mg/cm<sup>2</sup> natomiast dla 16Mo3

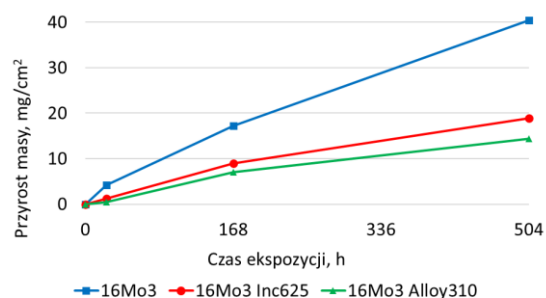
– 20,08 mg/cm<sup>2</sup>. Zastosowanie warstw napawanych na stali 16Mo3 dało podobne wyniki dla Inconel625 i Alloy310 ograniczając tempo korozji odpowiednio o 58% i 56%. Przyrosty masy wyniosły 8,38 mg/cm<sup>2</sup> dla Inconel625 oraz 8,74 mg/cm<sup>2</sup> dla Alloy310. Z kolei dla stali P235 Inconel625 wykazał lepsze działanie antykorozyjne ograniczając tempo korozji o 72% podczas gdy zabezpieczenie stali materiałem Alloy310 spowodowało ograniczenie korozji o 59%. Przyrosty masy wyniosły 4,80 mg/cm<sup>2</sup> dla Inconel625 oraz 6,95 mg/cm<sup>2</sup> dla Alloy310.

Podobnie jak dla popiołu P3, przyrosty masy uzyskane w warunkach działania popiołu P1 będącego również popiołem z biomasy były niższe niż dla popiołu RDF. Dla stali niezabezpieczonych uzyskano przyrosty: 40,46 mg/cm<sup>2</sup> dla 16Mo3 oraz 22,02 mg/cm<sup>2</sup> dla P235. Dzięki zastosowaniu napoiny Inconel625 możliwe było ograniczenie tempa korozji o ok. 50% dla obu stali. Odnotowano przyrosty masy 18,89 dla stali 16Mo3 oraz 11,06 mg/cm<sup>2</sup> dla stali P235 mg/cm<sup>2</sup>. Natomiast napoina Alloy310 wykazała zupełnie odmienną tendencję, ograniczenie tempa korozji w przypadku stali P235 wyniosło 39%, przyrost masy wyniósł tutaj 13,48 mg/cm<sup>2</sup>. Warstwa wykonana na stali P235 wykazała zdecydowanie lepszą ochronę przed korozją tj. spowolniła jej tempo o 65%, odnotowany przyrost masy wynosił 18,85 mg/cm<sup>2</sup>.

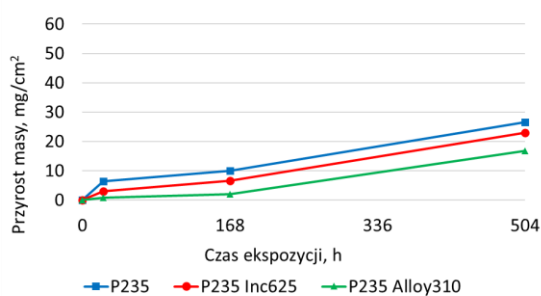
Jak przedstawiono na rysunku 9-13a-f, po 24 godzinach ekspozycji zaobserwowano podobne tendencje wzrostu masy próbek dla popiołu P1 dla obu gatunków stali i dla popiołu P2 dla 16Mo3, natomiast analizując wyniki otrzymane po 504 godzinach ekspozycji w warunkach korozyjnych można stanowczo stwierdzić, że napawane warstwy ochronne zapewniają ochronę antykorozyjną, wyraźnie spowalniając przyrosty masy.



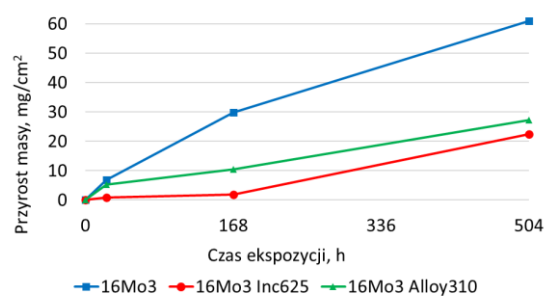
a) P235, popiół P1



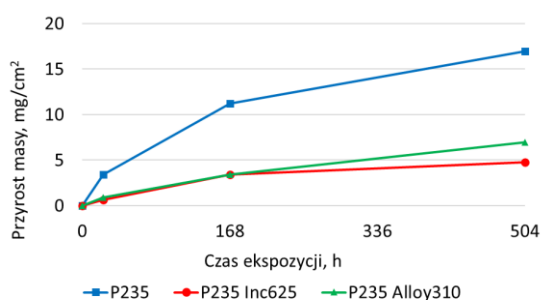
b) 16Mo3, popiół P1



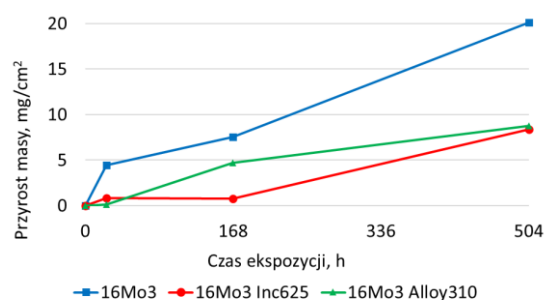
c) P235, popiół P2



d) 16Mo3, popiół P2



e) P235, popiół P3



f) 16Mo3, popiół P3

**Rys. 9-13.** Kinetyka korozji w 580°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) and 16Mo3 i popiołu P3 (f).

Na podstawie przeprowadzonej analizy eksperymentalnej można stwierdzić, iż popiół RDF charakteryzował się najwyższą intensywnością oddziaływania korozyjnego w całym zakresie badanych temperatur. Popiół ten zawiera znacznie wyższą zawartość chloru wynoszącą 0,56% w porównaniu do popiołów z biomasy zawierających

odpowiednio 0,013% dla P1 i 0,033% dla P3. Zawartość chloru ma kluczowe znaczenie dla korozji wysokotemperaturowej ze względu na tworzenie niskotopliwych związków, takich jak chlorki metali [179, 180]. W konsekwencji, korozja chlorowa zachodzi na powierzchniach wymienników ciepła zgodnie z modelem aktywnego utleniania [123]. Wyższe przyrosty masy w przypadku próbki P2 bogatej w chlor są zgodne z podobnymi badaniami, jak pokazano między innymi w pracy autorstwa Song i in. [181].

Dodatkowo należy wskazać, że wzrost temperatury eksploatacyjnej znacząco intensyfikował mechanizmy korozji wysokotemperaturowej zachodzącej na powierzchni kuponów pomiarowych. Przy wyższych temperaturach obserwuje się wzrost kinetyki reakcji utleniania metali, co prowadzi do przyspieszonego tworzenia warstw tlenkowych. W niższych temperaturach mogą to być ciągłe i ochronne warstwy pasywne, szczególnie w przypadku materiałów stopowych zawierających chrom, jednakże wraz ze wzrostem temperatury warstwy te tracą szczelność i stabilność, stając się porowate, kruche i podatne na pęknięcie, skutkuje to odsłonięciem stali czy też warstwy zabezpieczającej stal i jej bezpośrednią ekspozycją na działanie agresywnych składników spalin, takich jak związki siarki i chloru, których reaktywność znacząco rośnie w temperaturach wyższych, produkty korozji siarczkowej i chlorkowej cechują się niską termodynamiczną stabilnością i nie stanowią bariery ochronnej, co prowadzi do degradacji materiału. W efekcie obserwuje się przyrost szybkości korozji. Zestawiając wyniki otrzymane w temperaturze najwyższej i najniższej zauważono nawet trzykrotnie wyższe wartości przyrostu masy próbek niezabezpieczonych warstwami ochronnymi co jednoznacznie wskazuje nie tylko na silną zależność kinetyki procesów korozyjnych od temperatury ekspozycji, ale również na konieczność stosowania materiałów o wyższej odporności na korozję, które będą w stanie utrzymać swoje właściwości w wysokich temperaturach.

Analizując zastosowane warstwy napawane można podsumować, że zarówno Inconel625 jak i Alloy310 spełniają swoją antykorozyjną funkcję tj. w każdym punkcie pomiarowym napawiny te spowodowały mniejsze przyrosty masy w stosunku do materiały bez powłoki antykorozyjnej. W tabeli 9-2 zaprezentowano wyniki dotyczące spowolnienia korozji w wyniku zastosowania warstwy ochronnej. Wyniki te przedstawiają efektywność ochrony przed korozją (w zależności od zastosowanej stali, warstwy ochronnej, popioły czy temperatury) mierzoną jako procentowa redukcja tempa korozji w porównaniu do próbek niepokrytych powłoką ochronną.

**Tab. 9-2.** Efektywność ochrony przed korozją w zależności od zastosowanych warstw napawanych.

Temperatura ekspozycji	Popiół	P235		16Mo3	
		Inconel625	Alloy310	Inconel625	Alloy310
480 <sup>0</sup> C	P1	29%	20%	39%	30%
	P2	19%	19,5%	45%	33%
	P3	53%	55%	63%	64%
520 <sup>0</sup> C	P1	36%	5%	30%	29%
	P2	7%	23%	2%	14%
	P3	60%	55%	61%	55%
580 <sup>0</sup> C	P1	50%	39%	50%	65%
	P2	13%	37%	63%	55%
	P3	72%	59%	58%	56%
średnia (stal, napoina)		38%	35%	46%	45%
średnia (napoina)		42%	Inconel	40%	Alloy310
Inconel625 > Alloy310			Inconel625 < Alloy310		

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 9–2 wykazała, że w 11 z 18 rozpatrywanych warunków eksploatacyjnych powłoka Inconel625 cechowała się wyższą skutecznością w ograniczaniu tempa korozji niż napoina Alloy310. W pozostałych 7 przypadkach skuteczność Alloy310 była wyższa. W celu ułatwienia porównania efektywności obu powłok obliczono średnie arytmetyczne ich skuteczności w zależności od rodzaju stali, która została zabezpieczona powłoką ochronną.

Dla stali P235 różnica skuteczności ochrony antykorozyjnej wyniosła 3% na korzyść Inconel625, natomiast dla stali 16Mo3 różnica ta była marginalna i wynosiła jedynie 1%. Uśredniając wyniki niezależnie od rodzaju podłoża, skuteczność napoiny Inconel625 osiągnęła wartość 42%, podczas gdy Alloy310 – 40%. Tak niewielka różnica wskazuje na porównywalną efektywność obu powłok ochronnych, co sugeruje, że konkretnego rozwiązania powinien uwzględniać również inne czynniki, takie jak dostępność i koszt materiałów, koszt technologii czy indywidualne wymagania odbiorcy, a nie jedynie parametry związane z odpornością korozyjną.

Analizując pełny zestaw danych dotyczących skuteczności ograniczenia tempa korozji przez zastosowanie warstw napawanych zauważono również, że w przypadku popiołu P3 uzyskano najwyższe skuteczności, a dodatkowo różnice w efektywności obu warstw ochronnych były w tym przypadku najmniejsze, co świadczy o ich porównywalnym działaniu niezależnie od rodzaju stali, z którego wykonano próbki. Podobną tendencję zaobserwowano również dla popiołu P1. Niemniej jednak skuteczność ograniczenia intensywności procesów korozyjnych była tutaj odczuwalnie niższa i bardziej zróżnicowana niż w obecności popiołu P3. Natomiast w przypadku popiołu P2, pochodzącego ze spalania odpadów, w temperaturze ekspozycji 480°C i 580°C ujawniła się wyraźna zależność skuteczności działania warstwy ochronnej od rodzaju podłoża. Dla stali P235 napoiny wykazywały znacznie niższą efektywność w ograniczaniu korozji, natomiast dla stali 16Mo3 skuteczność była wyraźnie wyższa. Może to wskazywać, że w warunkach spalania paliw odpadowych korzystniejsze byłoby stosowanie rur ze stali 16Mo3, które – mimo wyższej ceny – zapewniają lepszą współpracę z warstwami ochronnymi i skuteczniejszą ochronę antykorozyjną.

Reasumując, uzyskane wyniki badań eksperymentalnych wskazują na zbliżoną efektywność powłok Inconel625 i Alloy310 w ograniczaniu korozji wysokotemperaturowej, przy nieznacznej przewadze Inconela625. Efektywność powłok była w znacznym stopniu zależna od rodzaju popiołu i podłoża, szczególnie w warunkach ekspozycji na popiół RDF, gdzie stal 16Mo3 wykazała lepszą kompatybilność z warstwami ochronnymi. W konsekwencji, wybór odpowiedniej kombinacji materiałowej powinien być oparty nie tylko na odporności korozyjnej, lecz także na charakterystyce środowiska pracy i właściwościach stali użytej do produkcji elementów ciśnieniowych narażonych na korozję.

## **10. WYNIKI BADAŃ SEM**

W celu lepszego zrozumienia mechanizmów korozji oraz identyfikacji czynników wpływających na skuteczność warstw ochronnych, przeprowadzone zostały szczegółowe analizy produktów korozji z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

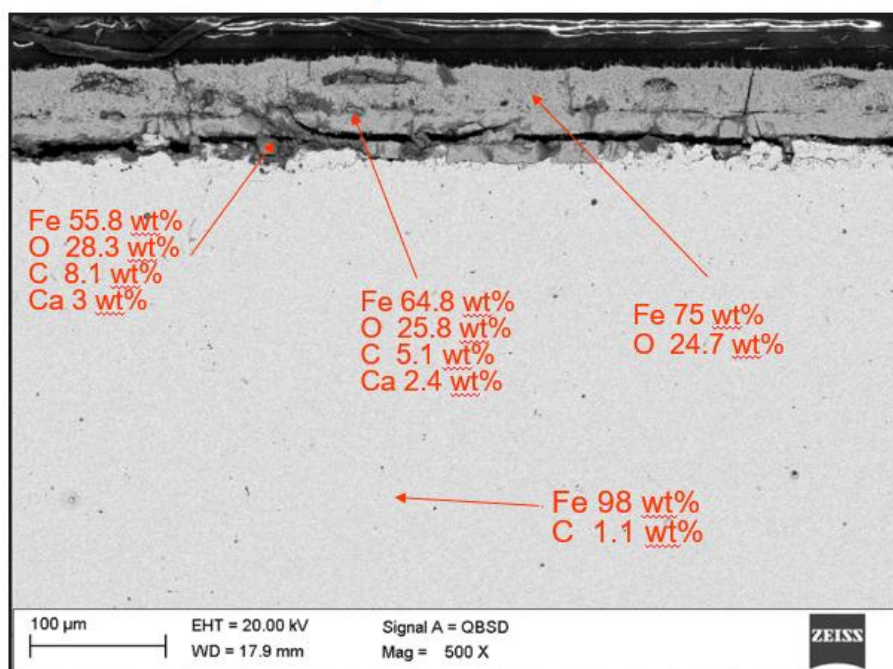
Obrazy SEM uzyskano w trybie detekcji sygnału QBSD przy powiększeniu jak podano na poszczególnych rysunkach. Do analizy składu chemicznego zastosowano spektroskopię dyspersji energii (EDS/EDX) z wykorzystaniem detektora sprzężonego z mikroskopem.

Analiza SEM została przeprowadzona dla próbek referencyjnych oraz próbek pokrytych popiołami z biomasy (P1, P3) i popiołem RDF (P2), poddanych 504 h ekspozycji w temperaturze 580<sup>0</sup>C, która stanowiła najwyższą z rozpatrywanych temperatur w badaniach eksperymentalnych.

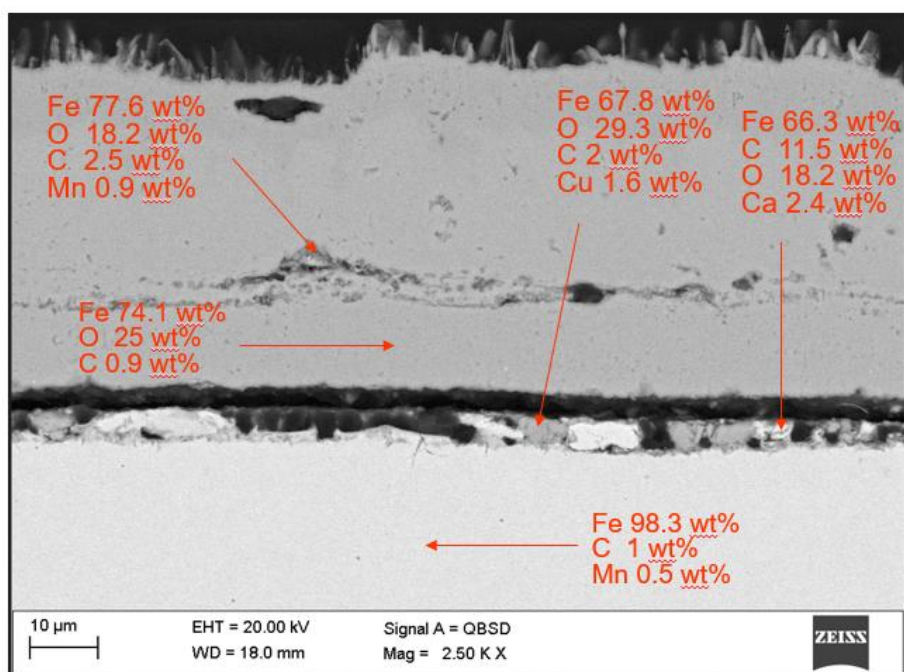
Decyzja o wyborze tej konkretnej temperatury jako reprezentatywnej dla analizy mikrostrukturalnej została podjęta w sposób świadomy na podstawie wcześniejszych analiz kinetyki korozji wskazujących, że to właśnie w tej temperaturze intensywność procesów korozyjnych była najwyższa. Warunki te sprzyjały powstawaniu najbardziej zaawansowanych form degradacji materiału, co pozwalało na uzyskanie możliwie najbardziej czytelnych i jednoznacznych rezultatów w badaniach w wykorzystaniem mikroskopii skaningowej. Dzięki temu możliwe było uchwycenie charakterystycznych cech produktów korozji oraz ocena stopnia penetracji warstwy ochronnej przez agresywne składniki popiołu.

### **10.1 Wyniki badań SEM dla próbek referencyjnych**

Na rysunkach 10-1 i 10-2 zaprezentowano obrazy SEM nienapawanych próbek referencyjnych tj. niepokrytych popiołami, co pozwoliło na ocenę stopnia degradacji kuponów pomiarowych w środowisku o kontrolowanej agresywności.



Rys. 10-1. Obraz SEM próbki referencyjnej P235 po 504 h w ekspozycji 580°C.



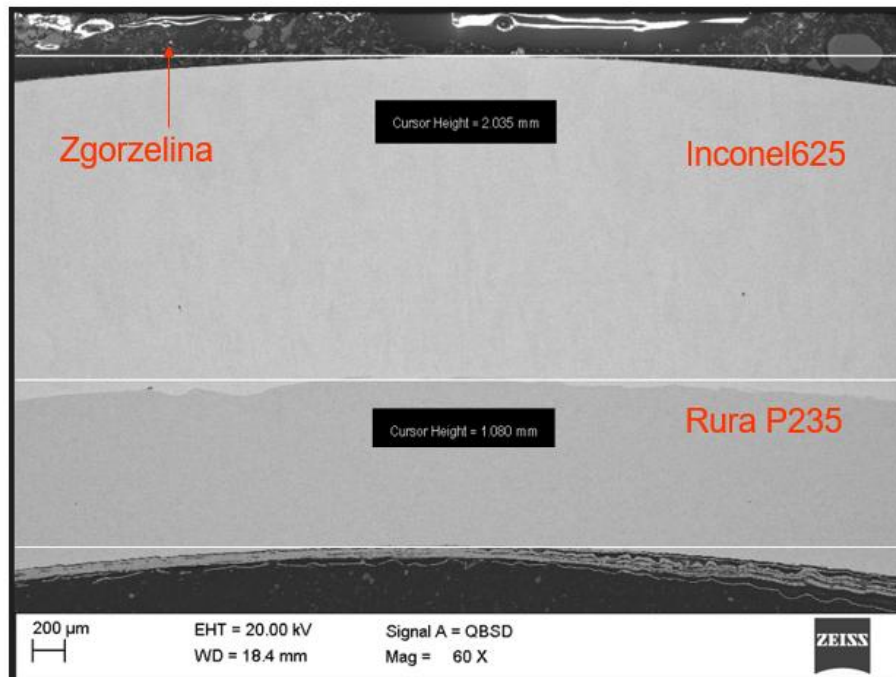
Rys. 10-2. Obraz SEM próbki referencyjnej 16Mo3 po 504 h w ekspozycji 580°C.

W przypadku stali P235 (rysunek 10-1) analiza wykazała wyraźne różnice w składzie chemicznym pomiędzy warstwą wierzchnią a materiałem podłoża. Podłoże stalowe zawierało około 98% żelaza, co jest zgodne z typowym składem tej stali oraz ok. 1,1% węgla. W obszarze przypowierzchniowym zaobserwowano spadek zawartości

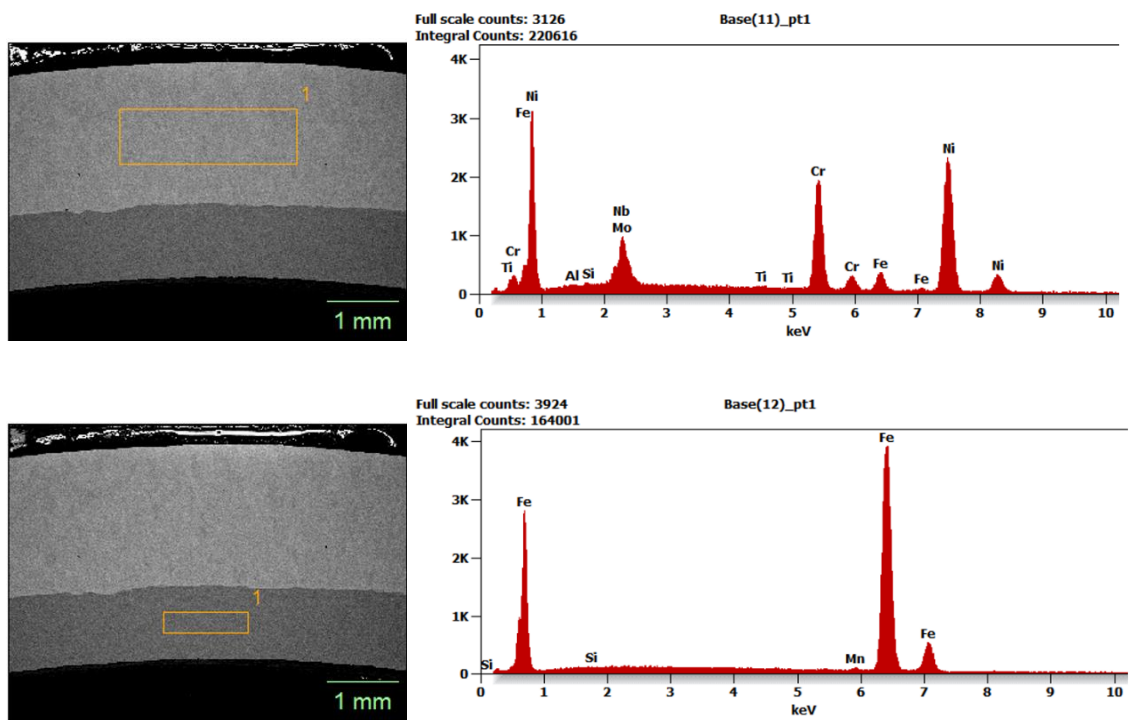
żelaza, któremu towarzyszył wzrost zawartości tlenu, węgla oraz wapnia. Taki rozkład pierwiastków wskazuje na rozwinięty proces korozji utleniającej, w którym żelazo ulega utlenieniu, tworząc warstwy tlenkowe oraz związki mieszane z pierwiastkami pochodzącymi z atmosfery spalania. Jednocześnie głębsze warstwy materiału nie wykazują istotnych zmian w składzie chemicznym, co może świadczyć o barierowym charakterze powstałej warstwy tlenkowej lub o stosunkowo łagodnych warunkach korozyjnych w czasie badanej ekspozycji. Warstwę zewnętrzną stanowią natomiast tlenki żelaza.

W przypadku stali 16Mo3 (rysunek 10-2), podobnie jak dla stali P235, również można zidentyfikować obecność trójwarstwowej struktury typowej dla wysokotemperaturowej korozji stali. Pierwszą warstwę stanowi podłoże, czyli nienaruszona struktura stali 16Mo3. Wysoka zawartość żelaza a także obecność węgla i manganu są typowe dla tej stali co potwierdza brak istotnych zmian w mikrostrukturze podłoża. Obszar przejściowy wskazuje na zaawansowane procesy korozyjne, w których żelazo ulega utlenieniu tworząc tlenki żelaza natomiast wysoka zawartość tlenu i węgla sugerują powstawanie mieszaniny tlenków i węglanów. Obecność miedzi i wapnia może wskazywać na zanieczyszczenia środowiskowe lub eksploatacyjne. Ostatnią warstwą jest zgorzelina składająca się z tlenków żelaza co wskazuje, że proces utleniania przebiegał zgodnie z mechanizmem parabolicznym, gdzie szybkość korozji maleje z czasem ze względu na tworzenie się ochronnej warstwy tlenków.

Analizę obrazów SEM przeprowadzono również dla próbek napawanych warstwami ochronnymi. Na rysunku 10-3 przedstawiono obraz SEM ukazujący przekrój poprzeczny próbki wykonanej z rury P235 poddanej procesowi napawania. Obraz ukazuje strukturę wielowarstwową badanego przekroju, od dołu widoczny jest materiał bazowy rury o grubości ok. 1 mm natomiast powyżej znajduje się dwumilimetrowa warstwa napawana z materiału Inconel625. Widoczna jest wyraźna granica pomiędzy warstwą napawaną a materiałem podłoża. Warstwa napawana charakteryzuje się zwartą i jednorodną strukturą, bez widocznych pęknięć, porów czy innych defektów co świadczy o wysokiej jakości zastosowanego procesu napawania i sugeruje skuteczność zastosowanej technologii w kontekście ochrony przed korozją. W górnej części obrazu znajduje się strefa powierzchniowa, na której identyfikowano rozwijające się procesy korozyjne. Rysunek 10-4 prezentuje skład pierwiastkowy podłoża stalowego i warstwy napawanej.



Rys. 10-3. Obraz SEM próbki P235 napawanej Inconel625 po 504 h w ekspozycji 580°C.



Rys. 10-4. Przykładowe wyniki EDS dla stali P235 napawanej Inconel625.

Rysunki 10-5, 10-6, 10-7, 10-8 prezentują obrazy SEM dla próbek ze stali P235 i 16Mo3 napawanych warstwami ochronnymi Inconel625 i Alloy310.



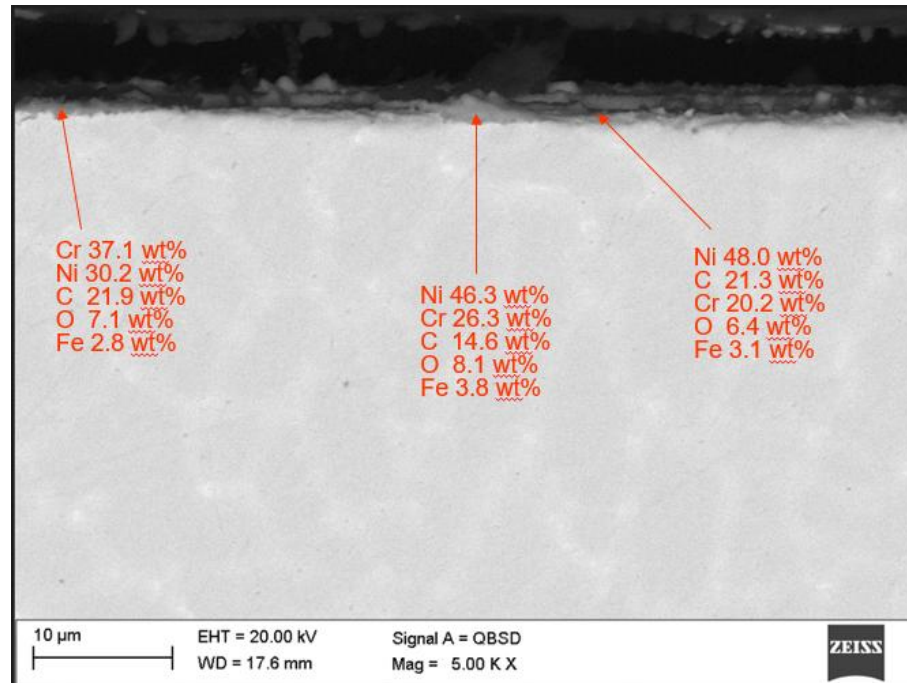
agresywnych gazów. W obszarach przypowierzchniowych obserwowano także obecność tlenu (do 21,6 %) i węgla (do 9,2 %), co świadczy o tworzeniu się tlenków metali oraz możliwej absorpcji węgla z otoczenia.

Z kolei dla warstwy ochronnej Alloy310 (rysunek 10-6) analiza EDS wykazała znaczne stężenia chromu (do 48,9 %) i tlenu (do 34,9 %), co sugeruje tworzenie się stabilnych tlenków chromu – kluczowych dla efektywnej bariery antykorozyjnej w podwyższonych temperaturach. Wysoka zawartość tlenu (do 34,9 %) oraz węgla (do 21,6 %) może wskazywać na intensywne utlenianie powierzchni oraz rozwiniętą warstwę tlenkową. W warstwie obecne były również pierwiastki takie jak wapń, sód oraz mangan, co może być efektem zanieczyszczeń obecnych w atmosferze korozyjnej. Dla stali P235 obie zastosowane warstwy ochronne wykazały zdolność do ograniczenia przenikania pierwiastków korozyjnych do podłoża oraz tworzenia stabilnych warstw tlenkowych. Różnice w składzie chemicznym wskazują na nieco odmienny charakter ochrony – w przypadku Inconel625 dominującą rolę pełnił nikiel, podczas gdy dla Alloy310 kluczowym pierwiastkiem ochronnym był chrom. Obserwowana struktura obu warstw sugeruje ich skuteczność w ochronie podłoża stalowego przed degradacją w warunkach wysokotemperaturowych.

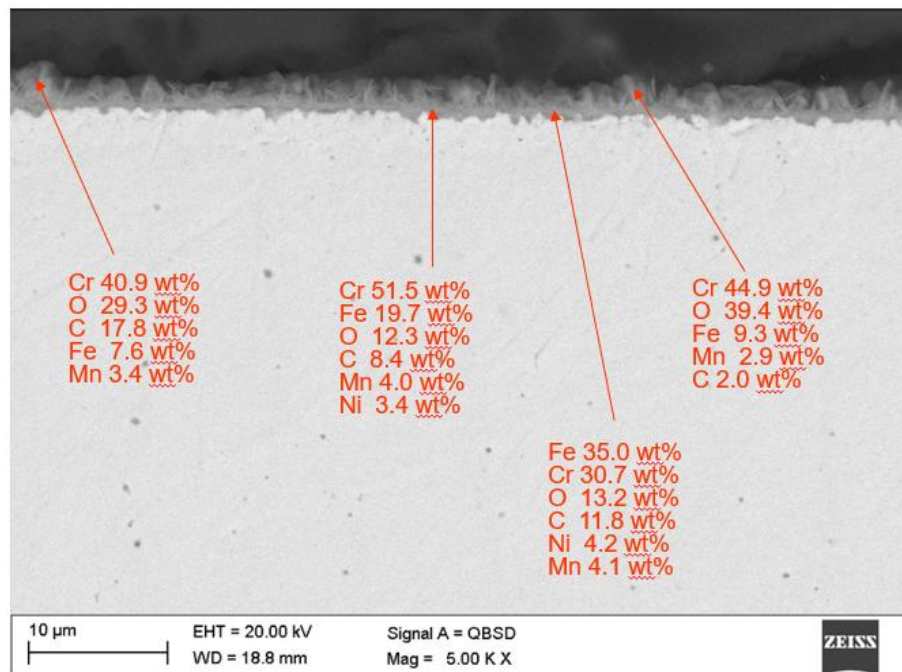
Dla stali 16Mo3 napawanej materiałem Inconel625 zaobserwowano (rysunek 10-7) dobrze wykształconą i ciągłą warstwę zgorzeliny, charakteryzującą się wysoką zawartością niklu (do 48,0%) oraz chromu (do 37,1%). W strefie tej odnotowano również obecność węgla (do 21,9%) oraz tlenu (do 8,1%), co wskazuje na obecność warstwy tlenkowej, prawdopodobnie zawierającej tlenki chromu i niklu. Zawartość żelaza na poziomie zaledwie 2,8–3,8% sugeruje ograniczoną dyfuzję żelaza ku powierzchni, co potwierdza skuteczność warstwy ochronnej przed procesami utleniania. Nie stwierdzono oznak pęknięć, rozwarstwień ani intensywnej penetracji zgorzeliny w głąb materiału, co świadczy o bardzo dobrej odporności korozyjnej napoiny Inconel625 w tych warunkach.

Dla próbki ze stali 16Mo3 napawanej Alloy310 (rysunek 10-8) zaobserwowano wysoką zawartość chromu (do 51,5%) oraz obecności znacznych ilości tlenu (do 39,4%), a także żelaza w obszarze przy powierzchni stali (do 35,0%). Może to wskazywać na nieco niższą skuteczność bariery ochronnej, umożliwiającą częściową dyfuzję żelaza do strefy utlenionej. Obecność manganu (do 4,1%) może wspomagać proces formowania stabilnych tlenków, jednak jego rola ochronna jest ograniczona. Zawartość niklu w tej

warstwie była zdecydowanie niższa (do 4,2%) niż w przypadku materiału Inconel625, co może tłumaczyć mniejszą odporność stopu Alloy310 na długotrwałe utlenianie w wysokiej temperaturze. Niemniej jednak, nie stwierdzono poważnych defektów strukturalnych ani intensywnej degradacji materiału w warunkach testowych.



Rys. 10-7. Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Inconel625 po 504 h w ekspozycji 580°C.



Rys. 10-8. Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Alloy310 po 504 h w ekspozycji 580°C.

## 10.2 Wyniki badań SEM w środowisku korozyjnym

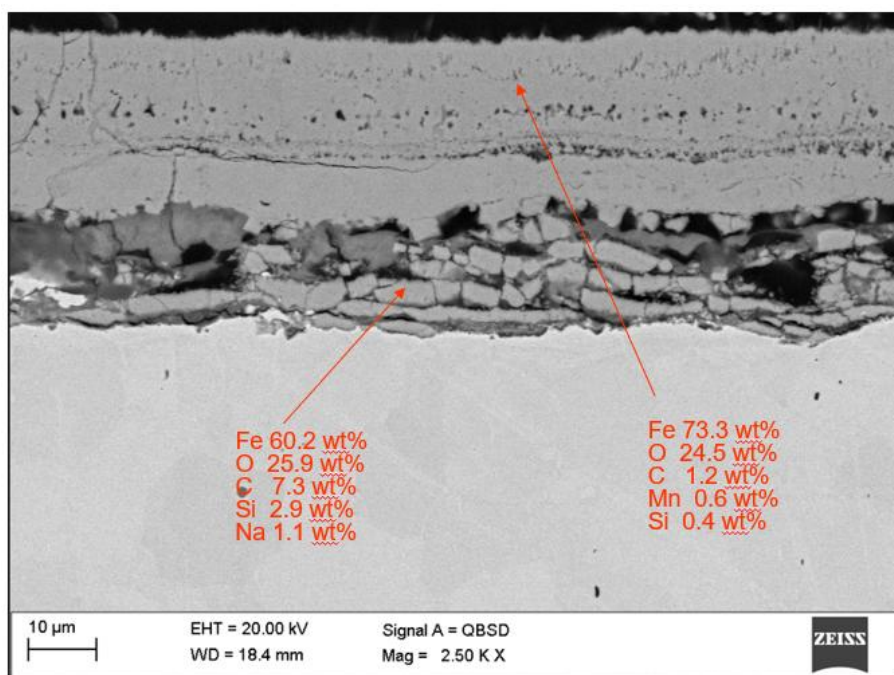
Na podstawie przeprowadzonych analiz paliwowych i popiołowych oraz badań eksperymentalnych dotyczących kinetyki korozji ustalono, że popiół powstały ze spalania paliwa RDF (P2) stanowi najbardziej agresywne środowisko korozyjne spośród analizowanych. Wysoka zawartość związków chloru w popiele, wynosząca dla P2 0,56%, sprzyja intensyfikacji procesów korozyjnych a to w konsekwencji prowadzi do przyspieszonej degradacji materiałów konstrukcyjnych. Dla porównania, zawartość chloru w popiołach pochodzących z badanych paliw biomasowych jest wielokrotnie niższa, co potwierdzają również dane literaturowe.

W związku z powyższym rozdział ten koncentruje się na szczegółowej analizie mikrostruktury próbek eksponowanych na działanie popiołu RDF. Dla porównania, w dalszej części rozdziału przedstawiono analizę obrazów SEM dla próbek narażonych na działanie popiołów z biomasy, dla których procesy korozyjne były mniej intensywne. Analiza ta pozwala na ocenę różnic w mechanizmach korozji w zależności od rodzaju paliwa.

### 10.2.1 Badania SEM dla paliwa RDF

Analiza mikrostrukturalna nienapawanych próbek stali P235 oraz 16Mo3 poddanych 504 h ekspozycji w temperaturze 580 °C w środowisku popiołu powstałego ze spalania RDF wykazuje istotne różnice w budowie zgorzeli oraz składzie chemicznym warstw przypowierzchniowych w zależności od użytej stali.

Na próbce ze stali P235 (rysunek 10-9) zaobserwowano stosunkowo cienką warstwę zgorzeli o grubości rzędu kilkunastu mikrometrów. Zgorzelina charakteryzuje się strukturą warstwową, o umiarkowanym rozdrobieniu ziaren oraz wykazuje pewne nieciągłości i porowatość. Skład chemiczny zgorzeli w warstwie przypowierzchniowej wskazuje na wysoką zawartość żelaza (do 73,3%) oraz tlenu (do 25,9%), co sugeruje dominację tlenków żelaza. Wysoka zawartość węgla (7,3%) oraz obecność sodu (1,1 %) i krzemu (2,9%) sugerują udział resztkowych produktów spalania RDF oraz obecność osadów złożonych, które mogły katalizować korozję. Obserwowany skład wskazuje również na możliwość powstawania żużli zawierających związki sodu i krzemu, potencjalnie szkodliwych dla trwałości zgorzeli.

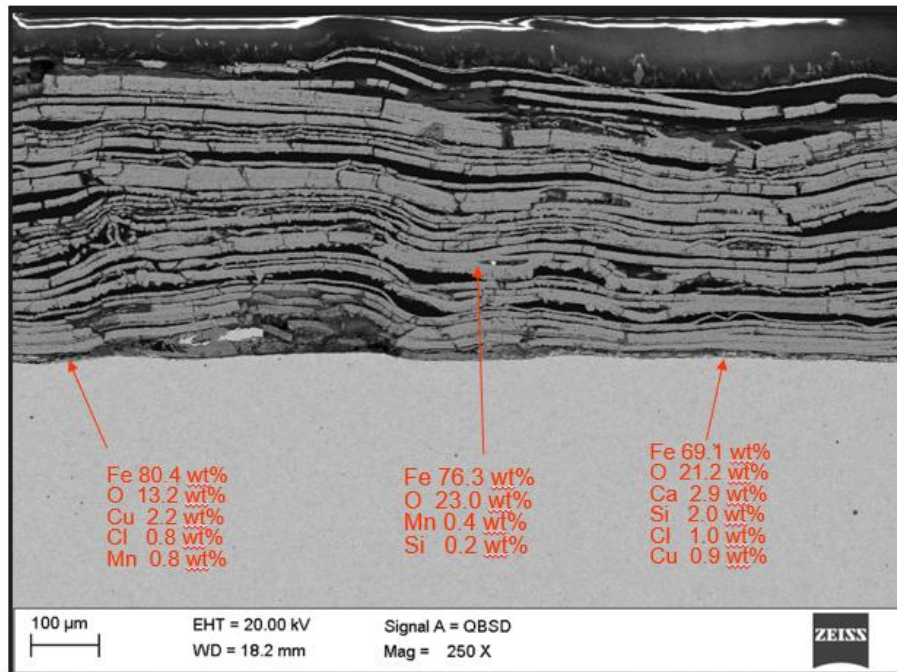


**Rys. 10-9.** Obraz SEM próbki P235 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C

W przypadku stali 16Mo3 (rysunek 10-10) widoczna jest wyraźnie grubsza zgorzelina, zbudowana z licznych, wyraźnie oddzielonych warstw. Pojawiają się liczne, dobrze zarysowane pasma o zmiennej jasności, co wskazuje na różnorodność składu fazowego oraz obecność przemiennych warstw bogatych w żelazo, tlen, siarkę, chlor czy inne pierwiastki agresywne. Skład chemiczny w trzech analizowanych punktach ujawnia zawartość żelaza rzędu 69,1–80,4%, przy znaczących ilościach tlenu (13,2–23,0%) i mniejszych, ale istotnych domieszkach miedzi, chloru, manganu, wapnia i siarki. Szczególnie niepokojąca jest obecność chloru (0,8–1,0%) oraz miedzi (0,9–2,2%), – pierwiastków katalizujących korozję poprzez mechanizm utleniania aktywnego. Obecność tych składników wskazuje na silne oddziaływanie popiołu RDF, który zawiera lotne związki chloroorganiczne oraz sole.

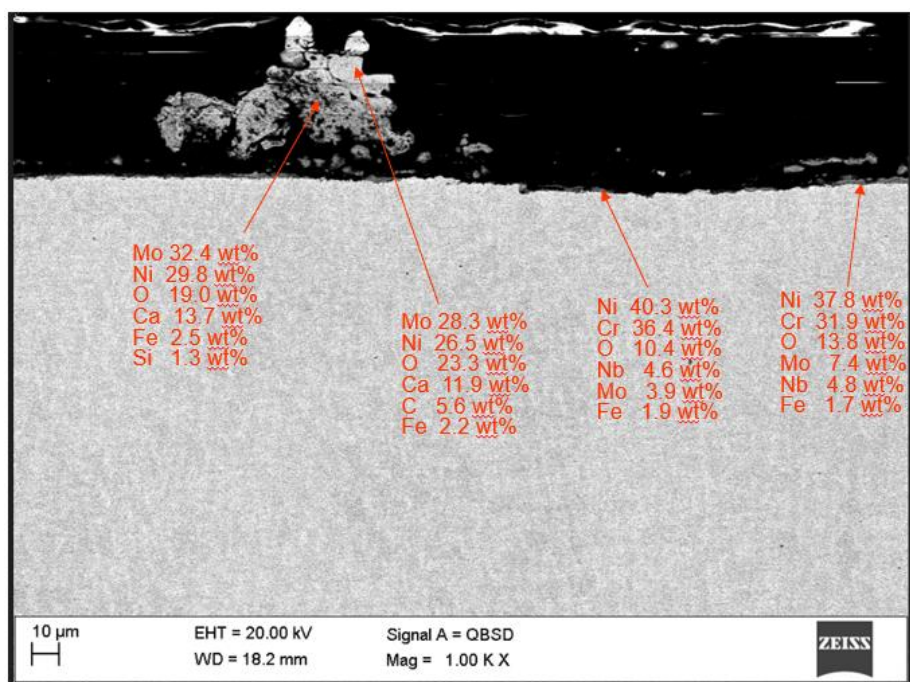
Z punktu widzenia odporności na korozję wysokotemperaturową, stal 16Mo3 wydaje się ulegać znacznie intensywniejszym procesom degradacji niż stal P235. Jest to szczególnie widoczne w grubości zgorzeliny – w przypadku 16Mo3 warstwa ta jest zdecydowanie grubsza niż dla P235. Różnice w składzie chemicznym zgorzeliny również przemawiają na niekorzyść stali 16Mo3. Obecność agresywnych pierwiastków takich jak Cl, Cu czy Ca, a także silnie warstwowa struktura zgorzeliny, mogą świadczyć o cyklicznych procesach łuszczenia i ponownego utleniania powierzchni. Prowadzi to do powstawania niestabilnej, nieciągłej zgorzeliny, o niskich właściwościach

ochronnych. Dla porównania, stal P235, mimo że teoretycznie jest stalą o niższej zawartości stopowej i niższej odporności korozyjnej, w badanych warunkach wykazała się bardziej zwartą i stabilną zgorzeliną, o mniejszej grubości i bardziej jednorodnym składzie.



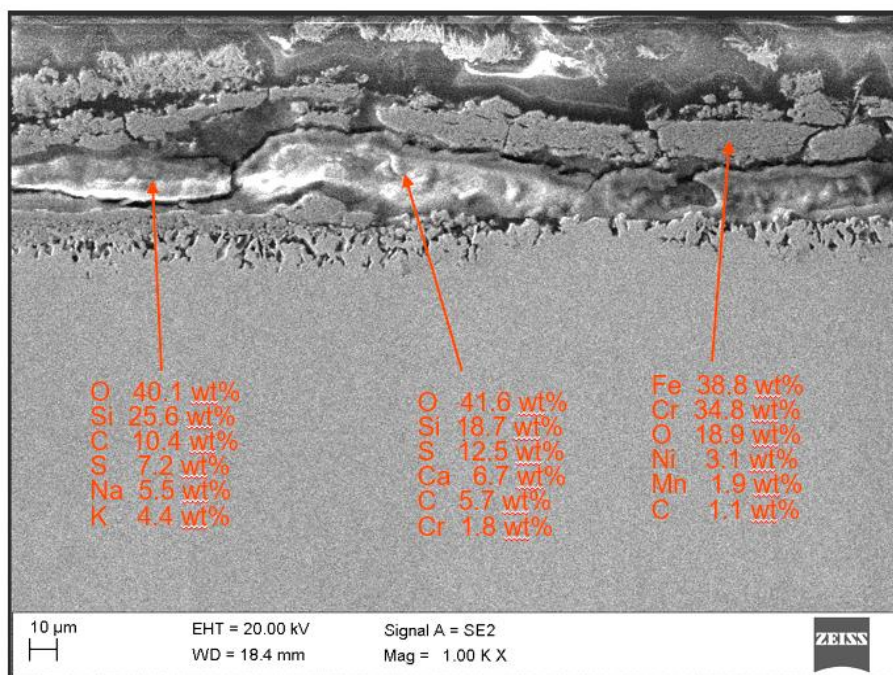
**Rys. 10-10.** Obraz SEM próbki 16Mo3 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C.

Analizie SEM zostały również poddane próbki ze stali P235 oraz 16Mo3 napawane warstwami ochronnymi. Na powierzchni próbki ze stali P235 zabezpieczonej stopem Inconel625 (rysunek 10-11) zaobserwowano stosunkowo zwartą, dobrze przylegającą do podłoża zgorzelinę. Widoczna obecność wysokich stężeń niklu (do 40,3%) oraz chromu (do 36,4%) w obszarach przy powierzchni napoiny wskazuje na potencjalne formowanie się ochronnych tlenków, które mogą ograniczać dyfuzję tlenu i innych agresywnych czynników środowiskowych. Zawartość molibdenu (do 7,4%) oraz niobu (do 4,8%) może dodatkowo wspierać odporność warstwy na działanie agresywnych środowisk, w tym obecnych w paliwie RDF związków siarki i chloru. Pomimo lokalnego występowania tlenków wapnia i krzemu, zgorzelina nie wykazuje wyraźnych oznak rozległej degradacji mechanicznej, takich jak łuszczenie się czy rozwarstwienie.



**Rys. 10-11.** Obraz SEM próbki P235 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C.

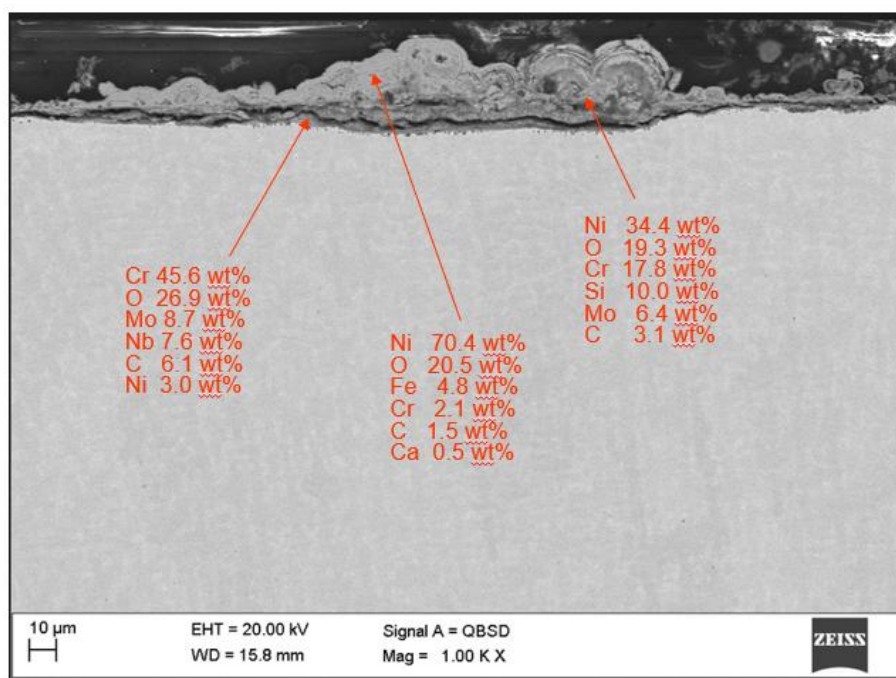
Z kolei, dla próbki ze stali P235 napawanej materiałem Alloy310 (rysunek 1-12), analiza EDS wykazała wysoką zawartość chromu (do 34,8%) w warstwie bezpośrednio przylegającej do napoiny, co może świadczyć o wysokim potencjale ochronnym tej warstwy, wynikającym z obecności stabilnych tlenków chromu, które skutecznie ograniczają procesy korozyjne w środowisku wysokotemperaturowym. Wysoka zawartość tlenu i krzemu w warstwach zewnętrznych sugeruje powstanie stabilnych tlenków krzemu, które tworzą zwartą i stosunkowo szczelną barierę ograniczającą dyfuzję szkodliwych składników. W zgorzelinie wykryto również obecność pierwiastków charakterystycznych dla środowiska popiołu, takich jak siarka, potas, sód oraz wapń. Choć ich obecność najczęściej interpretowana jest jako czynnik destabilizujący warstwę ochronną, możliwe jest także powstawanie wtórnych faz o niskiej przenikalności dla gazów, które mogą tymczasowo uszczelniać zgorzelinę i ograniczać dostęp agresywnych składników atmosfery do powierzchni metalu [182].



**Rys. 10-12.** Obraz SEM próbki P235 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C.

Analizie mikroskopowej poddano również zgorzeline powstałe na warstwach ochronnych – napawanych na podłożu ze stali 16Mo3.

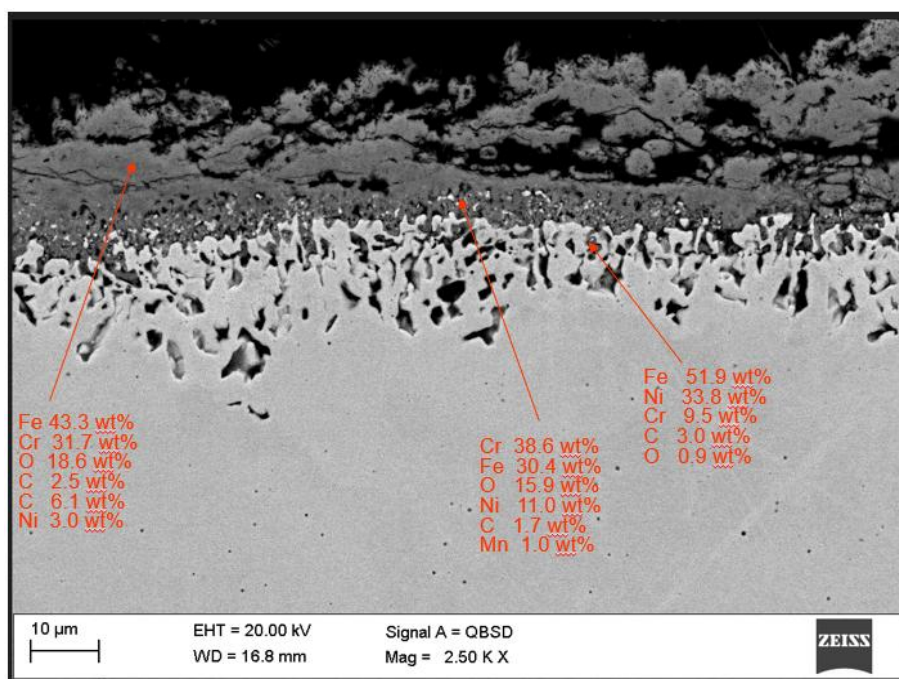
W przypadku próbki ze stali 16Mo3 napawanej stopem Inconel625 (rysunek 10-13) zaobserwowano stosunkowo zwartą i dobrze przylegającą zgorzelinę o zróżnicowanej morfologii i składzie chemicznym. W analizowanych punktach dominują pierwiastki typowe dla stopów niklu odpornego na korozję wysokotemperaturową – zawartość niklu osiąga odpowiednio 70,4% w regionie przy powierzchni warstwy napawanej i 34,4% w rejonie zgorzeliney zewnętrznej. Znacząca obecność chromu (17,8 - 45,6%) oraz molibdenu (6,4 - 8,7%) w zgorzelinie wskazuje na powstawanie pasywnych warstw tlenków chromu i molibdenu, które ograniczają dyfuzję tlenu w głąb materiału i w efekcie spowalniają proces korozji [169, 172]. Niska zawartość żelaza (4,8%) oraz ograniczona obecność wapnia (0,5%) sugerują dobrą szczelność bariery ochronnej oraz skuteczne odizolowanie metalu bazowego od oddziaływania agresywnych składników atmosfery popiołowej.



**Rys. 10-13.** Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C.

W przypadku próbki ze stali 16Mo3 z warstwą Alloy310 (rysunek 10-14) stwierdzono obecność zgorzeliny o nieco mniej zwartej strukturze i wyższej porowatości, co może skutkować intensywniejszą penetracją reagentów korozyjnych do głębszych partii materiału. Niemniej jednak skład chemiczny powierzchni wskazuje na tworzenie ochronnych tlenków żelaza i chromu, których obecność zapewnia istotny poziom ochrony przed korozją [176]. Wysoka zawartość niklu (do 33,8%) oraz chromu (do 38,6%) potwierdza zdolność stopu do tworzenia stabilnych warstw ochronnych, a obecność manganu i węgla świadczy o procesach wtórnego utleniania i węglizowania, również ograniczają degradację metalu bazowego.

Zestawiając próbki zabezpieczone materiałem Inconel625 oraz Alloy310 można wskazać, że Inconel625 tworzy bardziej zwartą, odporną na penetrację zgorzelinę, co wskazuje na jego wysoką odporność na korozję wysokotemperaturową w warunkach spalania RDF. Jednak stop Alloy310, mimo mniej zwartej struktury zgorzeliny, również skutecznie ogranicza degradację podłoża dzięki wysokiej zawartości chromu i niklu, tworząc stabilne warstwy ochronne.



**Rys. 10-14.** Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C.

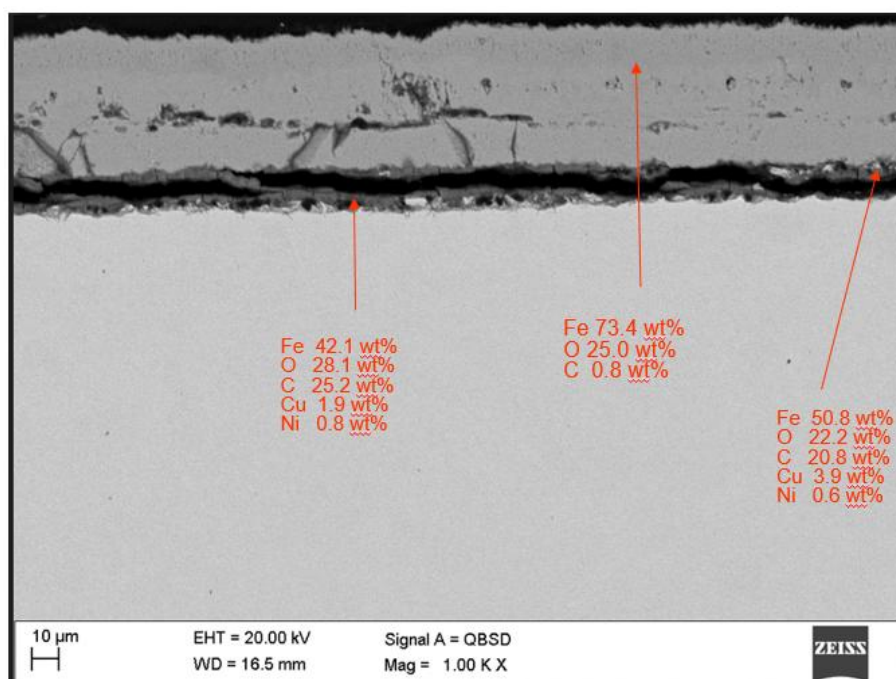
## 10.2.2 Badania SEM dla paliwa biomasowego

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki analizy mikrostrukturalnej próbek ze stali P235 i 16Mo3 eksponowanych w warunkach korozyjnych spowodowanych obecnością popiołu biomasowego. Spośród dwóch wcześniej badanych i analizowanych rodzajów biomasy wybrano wariant charakteryzujący się najniższą agresywnością korozyjną. Dzięki temu możliwe było porównanie degradacji materiału w skrajnie różnych środowiskach – od najbardziej (P2) do najmniej korozyjnego paliwa (P3), co pozwala lepiej zrozumieć wpływ składu paliwa na intensywność i charakter procesów niszczenia materiałów konstrukcyjnych.

Analizy SEM dla nienapawanych próbek ze stali P235 i 16Mo3 przedstawiono na rysunkach 10-15 i 10-16. Widoczne różnice w morfologii zgorzelin oraz w składzie pierwiastkowym poszczególnych warstw pozwalają na szczegółową analizę mechanizmów degradacji obu stopów oraz na ocenę ich odporności korozyjnej w obecności agresywnych składników obecnych w popiołach pochodzenia biomasowego.

W przypadku stali P235 (rysunek 10-15) zaobserwowano stosunkowo cienką, zwartą i jednorodną warstwę zgorzeliny, dobrze przylegającą do podłoża. Jej morfologia

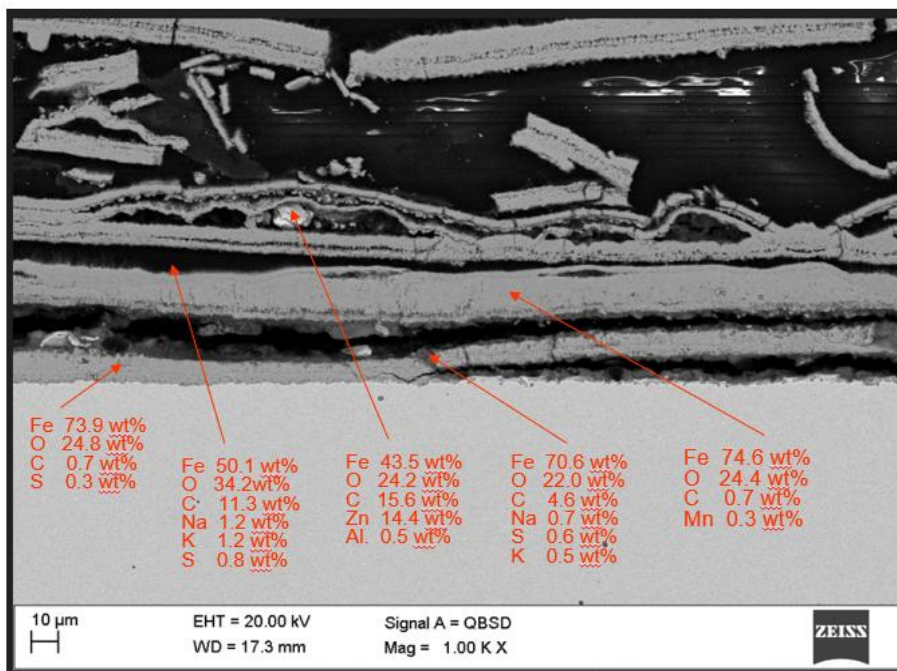
wskazuje na ograniczoną penetrację czynników korozyjnych w głąb materiału. Spektroskopia EDS wykazała obecność głównie żelaza (do 73,4%) i tlenu (do 28,1%), co sugeruje tworzenie się tlenków żelaza jako głównych produktów korozji. W strukturze zgorzeliny zidentyfikowano również śladowe ilości miedzi i niklu, które mogą pochodzić z mikrodomieszek w stali lub wtórnych procesów dyfuzyjnych. Brak obecności typowych składników popiołów biomasowych, takich jak potas, sód, wapń czy krzem, sugeruje, że składniki popiołu nie przeniknęły w istotnym stopniu do zgorzeliny lub ich udział był na tyle niewielki, że nie został wykryty. Zgorzelina na tej próbce wydaje się zatem bardzo stabilna i odporna na agresywne działanie środowiska korozyjnego.



**Rys. 10-15.** Obraz SEM próbki P235 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C.

Odmienny charakter zgorzeliny zaobserwowano w przypadku stali 16Mo3 (rysunek 10-16). Warstwa korozyjna jest znacznie grubsza, wyraźnie porowata i nieregularna, z obecnością licznych pustek i rozwarstwień. Tego typu morfologia świadczy o osłabieniu spójności zgorzeliny oraz jej mniejszej skuteczności jako bariery ochronnej. W składzie pierwiastkowym stwierdzono obecność nie tylko żelaza i tlenu, ale także znaczących ilości potasu, sodu, siarki oraz manganu. Pierwiastki te jednoznacznie wskazują na intensywną interakcję zgorzeliny z komponentami popiołu z biomasy. W porównaniu do stali P235, wygląd i charakter zgorzeliny utworzonej na stali 16Mo3 sugeruje wyższą aktywność korozyjną środowiska popiołu P3 wobec tego materiału. Warto zaznaczyć, że mimo obecności molibdenu w składzie stopowym stali

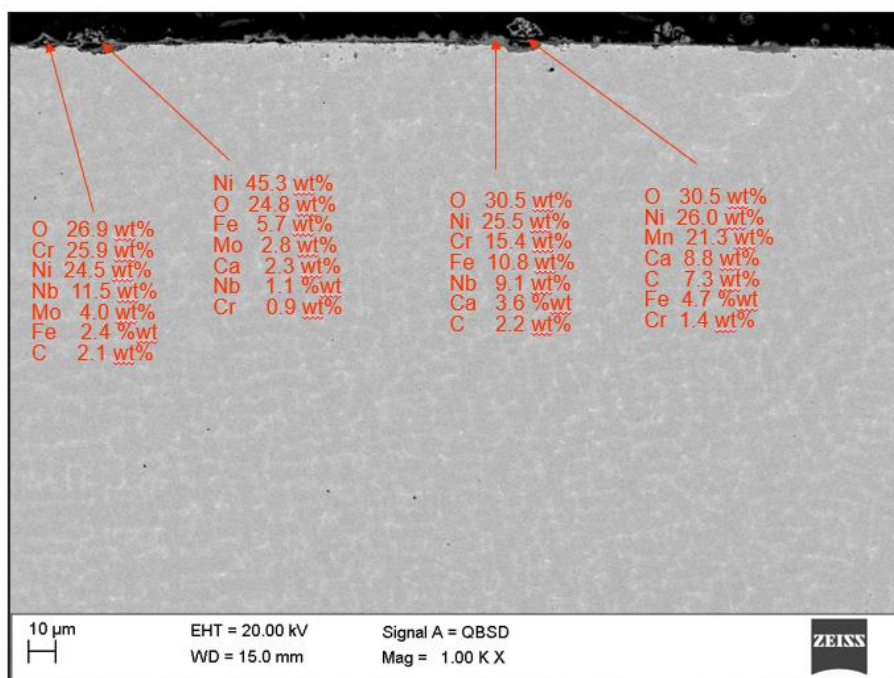
16Mo3 – pierwiastka, który w wielu środowiskach podwyższonej temperatury wykazuje właściwości ochronne przed korozją – w analizowanych warunkach jego korzystne działanie nie ujawniło się.



**Rys. 10-16.** Obraz SEM próbki 16Mo3 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C.

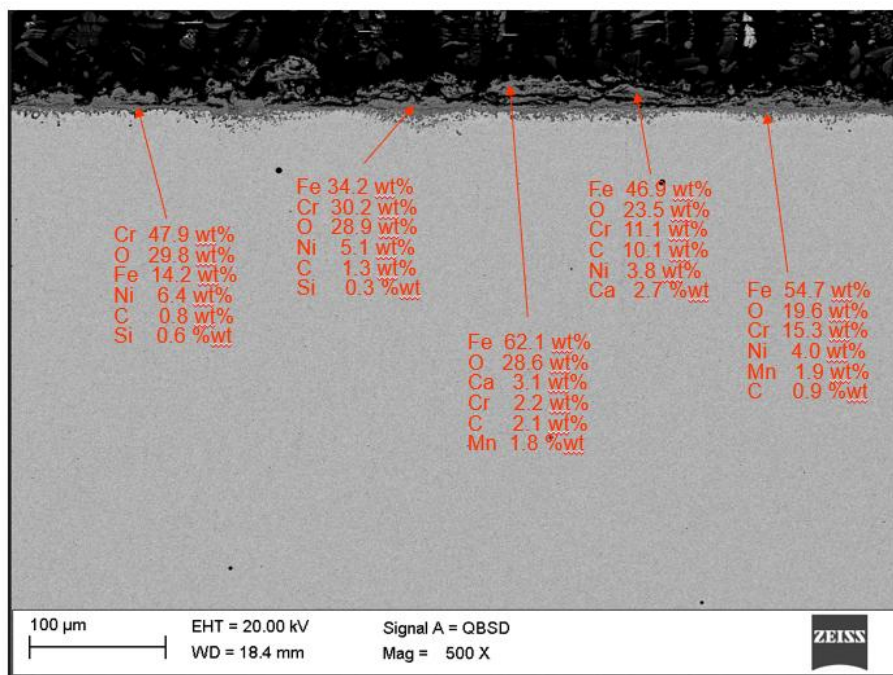
Analizie SEM zostały również poddane próbki wykonane ze stali P235 i 16Mo3 dodatkowo zabezpieczone warstwami ochronnymi z Inconel625 i Alloy310.

Skład pierwiastkowy uzyskany metodą EDS dla próbki P235 napawanej Inconel625 (rysunek 10-17) wskazuje na dominującą obecność niklu (do 45,3%), chromu (do 25,9%), manganu (do 21,3%) i tlenu (do 30,5%). W próbce stwierdzono również obecność molibdenu (do 4,0%) oraz niobu (do 11,5%), charakterystycznych dla stopu Inconel625, które wspomagają odporność na utlenianie i korozję w środowiskach wysokotemperaturowych. Obecne były również mniejsze ilości żelaza (do 10,8%) i tlenu (do 30,5%). Obecność węgla (do 7,3%) i wapnia (do 8,8%) może wynikać z oddziaływania z komponentami mineralnymi obecnymi w popiele P3. Warstwa zgorzeliny była stosunkowo jednorodna, bez wyraźnych oznak rozwarstwienia czy lokalnych uszkodzeń, co może świadczyć o jej ochronnym charakterze.



**Rys. 10-17.** Obraz SEM próbki P235 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C.

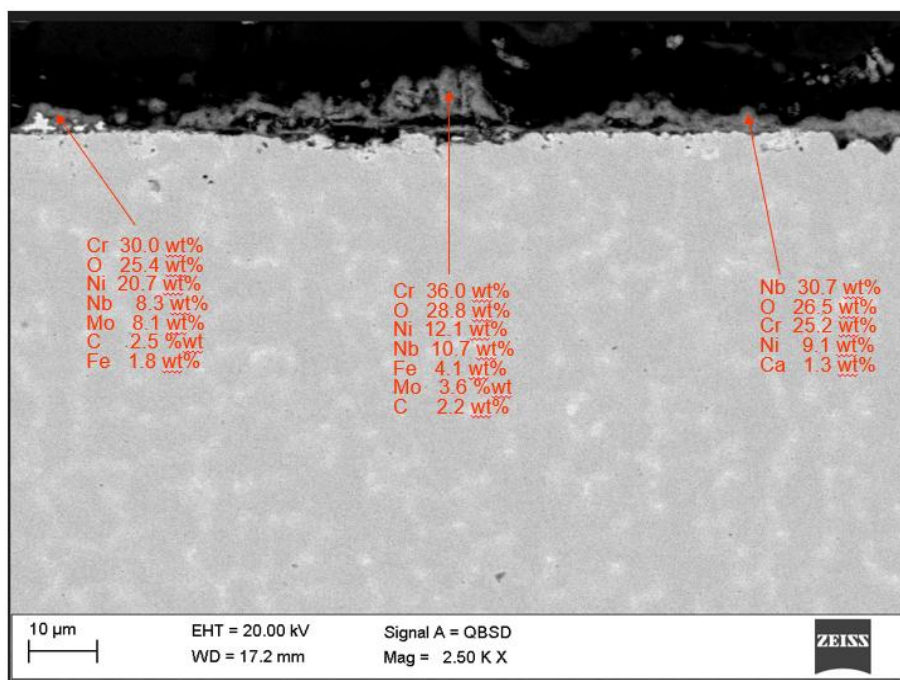
Dla porównania, analiza próbki P235 napawanej stopem Alloy310 (rysunek 10-18) ujawniła wyraźnie bardziej złożoną i mniej jednorodną strukturę zgorzeliny. Jej skład pierwiastkowy wskazuje na dominującą obecność żelaza (do 62,1%) co może świadczyć o intensywnym procesie utleniania materiału bazowego. Znaczące ilości chromu (do 47,9%) oraz tlenu (do 29,8%) wskazują na powstawanie tlenków chromu, które są typowe dla pasywnych warstw ochronnych w stalach wysokochromowych. W jednym z punktów pomiarowych zarejestrowano również podwyższoną zawartość węgla (10,1%). Obecność niklu była zdecydowanie niższa (do 6,1%) niż w przypadku stopu Inconel625. W składzie wykryto również wapń (do 3,1%), mangan (do 1,9%) oraz krzem (do 0,6%), co może być wynikiem interakcji powierzchni materiału z komponentami mineralnymi popiołu. Takie zróżnicowanie składu chemicznego może świadczyć o niższej stabilności zgorzeliny i większej podatności na rozwój korozji.



**Rys. 10-18.** Obraz SEM próbki P235 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C.

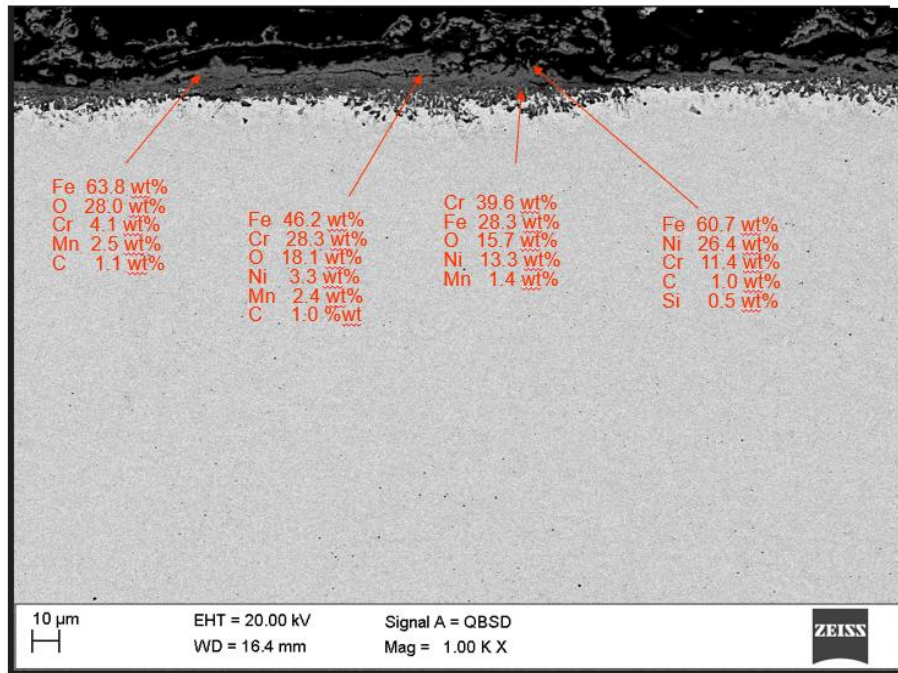
Analizy SEM dla stali 16Mo3 napawanej stopem Inconel625 i Alloy310 przedstawiono na rysunkach 10-19 i 10-20.

W przypadku próbki ze stali 16Mo3 napawanej Inconel625 (rysunek 10-19) zgorzelina ma charakter stosunkowo jednorodny, dobrze przylega do podłoża i nie wykazuje oznak silnej degradacji ani rozwarstwień. Widoczna warstwa tlenków jest cienka, ciągła, co może świadczyć o skutecznej barierze ochronnej ograniczającej penetrację czynników korozyjnych w głąb materiału. Analiza składu pierwiastkowego metodą EDS wykazała dominującą obecność chromu (do 36,0%) i niobu (do 30,7%), pierwiastków odpowiedzialnych za stabilizację warstwy ochronnej oraz zwiększoną odporność na utlenianie i korozję w środowiskach wysokotemperaturowych. Obecność tlenu (do 28,8%) wskazuje na rozwój warstwy tlenkowej. Znaczna zawartość niklu (do 20,7%) oraz molibdenu (do 8,1%) wskazuje na odporność materiału na agresywne środowiska. Niewielkie ilości węgla (2,5%) i wapnia (do 1,3%) mogą wynikać z obecności popiołu z biomasy.



**Rys. 10-19.** Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C.

Z kolei próbka ze stali 16Mo3 napawana stopem Alloy310 (rysunek 10-20) wykazuje nieco inną charakterystykę zgorzeliny. Warstwa tlenków wydaje się mniej jednorodna. Analiza składu pierwiastkowego przeprowadzona metodą EDS wskazuje na dominującą zawartość żelaza (do 63,8%) oraz chromu (do 39,6%), co jest zgodne ze składem stopu Alloy310, będącego wysokochromową austenityczną stalą odporną na utlenianie w podwyższonej temperaturze. Wysoka zawartość tlenu (do 28,0%) wskazuje na intensywny proces utleniania. Obecność niklu (do 26,4%) wspiera stabilność strukturalną i odporność na utlenianie w wysokich temperaturach. Dodatkowe pierwiastki takie jak mangan (do 2,5%), krzem (do 0,5%) i węgiel (do 1,1%) są obecne w niewielkich ilościach. Pomimo bardziej niejednorodnej struktury zgorzeliny zaobserwowanej na warstwie Alloy310, zawartość kluczowych pierwiastków wpływających na ochronę stopu (chrom, nikiel) była porównywalna w przypadku Inconel625. Może to wskazywać na zbliżony potencjał ochrony antykorozyjnej obu zgorzelin powstałych w takich warunkach korozyjnych.



**Rys. 10-20.** Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C.

## 11. ANALIZA EKONOMICZNA

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych dotyczących kinetyki korozji materiałów poddanych agresywnemu działaniu popiołów uzyskanych z procesów spalania biomasy i paliwa RDF, możliwe było dokonanie kompleksowej oceny procesów korozyjnych oraz przeprowadzenie analizy opłacalności stosowania różnych powłok ochronnych materiałów, z których wytwarzane są elementy ciśnieniowe instalacji energetycznych.

Przeprowadzona analiza wykazała, że obie zastosowane powłoki ochronne, tj. Inconel625 oraz Alloy310, zapewniają porównywalnie wysoką odporność na działanie agresywnego środowiska popiołowego, typowego dla procesów spalania paliw alternatywnych takich jak biomasa i RDF. W badanych warunkach różnice w skuteczności przed utlenianiem i korozją wysokotemperaturową były niewielkie i nie przedkładały się na istotne różnice w poziomie degradacji materiału. Dla kuponów referencyjnych obie powłoki zapewniały porównywalną ochronę antykorozyjną. W przypadku próbek pokrytych popiołem z biomasy wyniki uzyskane dla powłoki Inconel625 i Alloy310 są również bardzo podobne. W przypadku popiołu uzyskanego z paliwa RDF dla materiału P235 lepsze wyniki w spowolnieniu kinetyki korozji uzyskano dla powłoki Alloy310, natomiast w przypadku stali 16Mo3 - powłoki Alloy310 i Inconel625 po czasie ekspozycji 504 h dają podobne wyniki ( $\pm 8\%$ ). Zgodnie z danymi zaprezentowanymi w tabeli 9-2 można przyjąć, że rozpatrując zastosowanie konkretnej naprawy całościowo w odniesieniu do wszystkich przeanalizowanych warunków, różnica w skuteczności antykorozyjnej zastosowanych powłok ochronnych wynosi 2%. Oznacza to, że z punktu widzenia trwałości eksploatacyjnej obie powłoki mogą być traktowane jako porównywalnie skuteczne w kontekście zabezpieczenia elementów ciśnieniowych przed agresywnym działaniem popiołów.

Kluczową różnicą pomiędzy tymi rozwiązaniami okazała się jednak opłacalność ekonomiczna. Po uzyskaniu danych rynkowych dotyczących kosztu zakupu drutu Inconel625 i Alloy310 oraz uwzględnieniu kosztów produkcji (zawierających koszty operacyjne związane w wykonaniem napawania takie jak: koszty pracy operatora, energii elektrycznej, przygotowania produkcji, eksploatacji urządzeń, utylizacji odpadów, kontroli jakości, itp.) dokonano obliczeń kosztu wykonania 1 m<sup>2</sup> warstwy ochronnej. Porównując uzyskane dane, koszt wykonania napawania materiałem Alloy310 okazał się

o 55-60% niższy niż koszt wykonania napawania materiałem Inconel625. W warunkach przemysłowych, gdzie istotne jest zbilansowanie trwałości technicznej z kosztami inwestycyjnymi, ma to kolosalne znaczenie zwłaszcza dla klientów, którzy stawiają nacisk na optymalizację kosztów bez utraty jakości technicznej.

Biorąc pod uwagę całokształt przeprowadzonej analizy można uznać, iż stosowanie powłoki ochronnej Alloy310 zapewniającej porównywalny do powłoki Inconel625 poziom ochrony przed korozją przy jej jednoczesnym o połowę niższym koszcie jednostkowym, stanowi rozwiązanie bardziej racjonalne, uzasadnione i polecane zwłaszcza dla inwestorów i operatorów kotłów energetycznych.

## 12. PODSUMOWANIE

Dynamiczny rozwój gospodarczy i technologiczny, w połączeniu z ograniczeniem stosowania paliw kopalnych ze względu na ich cenę oraz restrykcyjne normy emisji CO<sub>2</sub> i innych zanieczyszczeń, stawia energetykę przed koniecznością poszukiwania alternatywnych źródeł energii. W jednostkach spalających biomasę, odpady czy pozostałości przemysłowe pojawiają się jednak istotne problemy związane z korozją wysokotemperaturową i tworzeniem się osadów popiołowych na powierzchniach wymieniających ciepło, takich jak powierzchnie przegrzewaczy.

W związku z tym niezbędne jest prowadzenie intensywnych badań nad właściwościami paliw alternatywnych oraz mechanizmami powstawania osadów i procesów korozyjnych, aby możliwe było opracowanie skutecznych metod zapobiegania degradacji materiałów, z których wykonane są elementy kotłów. Konieczne jest również poszukiwanie nowych rozwiązań materiałowych i ochronnych, które pozwolą na wydłużenie żywotności instalacji energetycznych oraz zapewnią ich wysoką sprawność i bezpieczeństwo pracy.

Niniejsza praca stanowi próbę odpowiedzi na wyzwania towarzyszące eksploatacji jednostek energetycznych wykorzystujących paliwa alternatywne. Skupia się na analizie zjawisk korozyjnych oraz na ocenie materiałów i powłok ochronnych, które mogą ograniczyć degradację powierzchni wymiany ciepła i poprawić trwałość instalacji.

Zakres przeprowadzonych w niniejszej pracy badań obejmował analizę zjawisk korozyjnych zachodzących w warunkach spalania trzech różnych paliw alternatywnych. Eksperymenty przeprowadzono w trzech różnych temperaturach ekspozycji, co pozwoliło na ocenę wpływu warunków termicznych na intensywność procesów degradacyjnych. Do badań wybrano trzy gatunki stali oraz dwa rodzaje powłok ochronnych, które poddano oddziaływaniu produktów spalania trzech odmiennych paliw. Tak zaprojektowany układ doświadczalny umożliwił kompleksową analizę zjawisk korozyjnych występujących na materiałach konstrukcyjnych i zastosowanych warstwach ochronnych a także pozwolił na określenie skuteczności stosowania napawania w kontekście eksploatacji instalacji energetycznych.

Na podstawie badań przeprowadzonych w niniejszej pracy można wskazać, że:

1. Analizy paliw i popiołów umożliwiają ocenę ich właściwości chemicznych i fizykochemicznych, które bezpośrednio wpływają na procesy spalania oraz intensywność korozji w jednostkach energetycznych. Wyniki tych badań dostarczają istotnych informacji do przewidywania zachowania materiałów konstrukcyjnych kotłów oraz do optymalizacji doboru paliw i ochrony antykorozyjnej.
  - a. Wstępne analizy paliwowe dostarczają informacji o jakości energetycznej i właściwościach eksploatacyjnych paliwa. Z kolei analizy składu popiołu umożliwiają wstępną ocenę ryzyka powstawania żużli, osadów i korozji. Chlor uznawany jest za jeden z najistotniejszych pierwiastków odpowiedzialnych za rozwój korozji. W przypadku paliwa z odpadów jego zawartość była znacząco wyższa, co sugeruje, że popiół ze spalania tego paliwa będzie wykazywać największą agresywność korozyjną.
  - b. Charakterystyczne temperatury topliwości stanowią ważny parametr pozwalający ocenić skłonność do żużlowania i powstawania osadów w jednostkach energetycznych. W przypadku paliwa RDF temperatury te były niższe niż dla biomasy, co wskazuje na wyższą agresywność korozyjną popiołów powstałych ze spalania paliw z odpadów.
  - c. Wskaźniki szlakowania i żużlowania dla paliw tak heterogenicznych jak biomasa i RDF nie są wystarczająco precyzyjne, aby dokładnie prognozować ryzyko wystąpienia korozji i osadzania się popiołów przy użyciu paliw alternatywnych. Dla pełniejszego zrozumienia zjawisk korozyjnych występujących podczas spalania takich paliw niezbędne jest przeprowadzenia bardziej szczegółowych analiz, np. w postaci badań grawimetrycznych czy analiz SEM.
2. Badania grawimetryczne umożliwiają ilościową ocenę tempa korozji poprzez pomiar zmian masy próbek eksponowanych w określonym środowisku. Pozwalają one nie tylko porównać odporność różnych materiałów i skuteczność stosowanych powłok ochronnych, lecz także ocenić wpływ parametrów eksploatacyjnych, takich jak temperatura czy skład chemiczny paliwa, na intensywność procesów korozyjnych.
  - a. Zjawiska korozyjne mogą zachodzić nawet w środowisku pozbawionym agresywnych składników popiołowych, gdyż sama ekspozycja materiału na podwyższoną temperaturę prowadzi do inicjacji procesów degradacyjnych.

Wraz ze wzrostem temperatury obserwowano intensyfikację reakcji chemicznych i fizykochemicznych, czego wyrazem były coraz większe przyrosty masy kuponów w najwyższych warunkach temperaturowych. Zastosowanie warstw ochronnych znacząco ograniczało tempo korozji, pełniąc funkcję bariery redukującej wpływ czynników wysokotemperaturowych, co potwierdza zasadność ich stosowania w praktyce eksploatacyjnej jednostek energetycznych.

- b. Dla stali nienapawanych, stal P235 wykazała najmniejsze przyrosty masy spośród badanych próbek, co świadczy o jej większej odporności na korozję w analizowanych warunkach eksploatacyjnych.
- c. Spośród trzech analizowanych paliw największe właściwości korozyjne wykazało paliwo RDF, którego popiół cechował się najwyższą zawartością chloru i powodował największe przyrosty masy próbek podczas ekspozycji. Uzyskane wyniki wskazują, że paliwa odpadowe niosą większe ryzyko korozji w porównaniu z biomasą.
- d. W środowiskach agresywnych, generowanych przez popioły powstałe w wyniku spalania paliw alternatywnych, istnieje wyraźna zależność między temperaturą ekspozycji a intensywnością procesów korozyjnych – wraz ze wzrostem temperatury przyrosty masy próbek zwiększały się, co świadczy o nasileniu reakcji chemicznych i fizykochemicznych na powierzchni materiału. Stosowanie warstw napawanych (o grubości 2 mm) skutecznie ogranicza tempo degradacji. Rodzaj zastosowanego materiału bazowego (stali), który jest zabezpieczany warstwami ochronnymi ma znaczenie: napoiny wykonane na stali P235 wykazywały znacznie niższą efektywność w ograniczaniu korozji, natomiast dla stali 16Mo3 skuteczność była wyraźnie wyższa. Zastosowane warstwy napawane – Inconel625 oraz Alloy310, zapewniały porównywalną ochronę antykorozyjną z nieznaczną przewagą na korzyść materiału Inconel625. Z uwagi na aspekty ekonomiczne i efektywność eksploatacyjną, należy jednak zwrócić uwagę, że Alloy310 stanowi materiał znacznie bardziej kosztowo efektywny, jednocześnie zapewniając porównywalną redukcję tempa korozji. W konsekwencji Alloy 310 nie tylko oferuje równoważny poziom ochrony antykorozyjnej, lecz także stanowi bardziej opłacalną alternatywę w zastosowaniach przemysłowych.

3. Analiza produktów korozji z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) stanowi kluczowe narzędzie wspomagające badania eksploatacyjne, umożliwiające szczegółową ocenę morfologii osadów korozyjnych oraz identyfikację mechanizmów degradacji materiału. SEM pozwala na precyzyjne powiązanie obserwowanych zjawisk korozyjnych z właściwościami chemicznymi i fizycznymi stosowanych warstw ochronnych, jak również ze specyfiką środowiska eksploatacyjnego.
- a. Analiza SEM produktów korozji w warunkach agresywnych P2 (popiół z paliwa RDF) oraz P3 (paliwo biomasowe) dla stali nienapawanych P235 oraz 16Mo3 ujawniła różnice w morfologii i składzie pierwiastkowym warstw zgorzelinowych, wskazujące na wolniejsze postępowanie procesów korozyjnych na stali P235. Obserwacje te znalazły potwierdzenie w badaniach grawimetrycznych, które wykazały mniejsze przyrosty masy próbek P235 w porównaniu ze stalą 16Mo3.
  - b. W warunkach korozyjnych P2 (popiół z paliwa RDF) warstwy napawane skutecznie chronią materiał bazowy przed degradacją. W przypadku stali P235 analiza SEM wykazała, że zgorzelina na napoinie Alloy 310 była bogata w chrom, co wskazuje na dobrą ochronę antykorozyjną. Badania grawimetryczne potwierdziły wyższą skuteczną ochroną tej warstwy w porównaniu do Inconel625. Natomiast dla stali 16Mo3, skuteczniejsza okazała się warstwa Inconel625, zarówno pod względem morfologii zgorzeliny obserwowanej w SEM, jak i wyników grawimetrycznych, wskazując na wyższą odporność korozyjną w tym przypadku.
  - c. W warunkach korozyjnych P3 (popiół z biomasy), zarówno analiza SEM jak i badania grawimetryczne jednoznacznie wykazały, że napoina Inconel625 zapewnia wyższą ochronę antykorozyjną, co znajduje odzwierciedlenie w morfologii zgorzeliny oraz mniejszych przyrostach masy próbek w stosunku do napoiny Alloy310, która wykazała ochronę antykorozyjną nieznacznie niższą.

## Literatura

1. Główny Urząd Statystyczny. Energia ze źródeł odnawialnych w 2023 r. Warszawa 2024. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/energia-ze-zrodel-odnawialnych-w-2023-roku,10,7.html> [dostęp online 01.04.2025].
2. Ministerstwo Klimatu i Środowiska. Polityka energetyczna Polski do 2040 r. (PEP2040). Warszawa 2021. <https://www.gov.pl/web/ia/polityka-energetyczna-polski-do-2040-r-pep2040> [dostęp online 01.04.2025].
3. Ministerstwo Klimatu i Środowiska. Projekt Krajowego Planu w dziedzinie Energii i Klimatu do 2030 r. Warszawa 2024. <https://www.gov.pl/web/klimat/projekt-krajowego-planu-w-dziedzinie-energii-i-klimatu-do-2030-r--wersja-wstepna-z-022024-r> [dostęp online 01.04.2025].
4. Główny Urząd Statystyczny. Ochrona środowiska w 2023 r. Warszawa 2024. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-w-2023-roku,12,7.html> [dostęp online 01.04.2025].
5. Główny Urząd Statystyczny. Energia ze źródeł odnawialnych w 2023 r. Warszawa 2024. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/energia-ze-zrodel-odnawialnych-w-2023-roku,3,18.html> [dostęp online 01.04.2025].
6. J. Sandberg, C. Karlsson, R.B. Fdhila. A 7year Long Measurement Period Investigating the Correlation of Corrosion, Deposit and Fuel in a Biomass Fired Circulated Fluidized Bed Boiler. *Appl Energy* 2011, 88, 99–110, doi: 10.1016/j.apenergy.2010.07.025.
7. Y. Niu, H. Tan, S. Hui. Ash-Related Issues during Biomass Combustion: Alkali-Induced Slagging, Silicate Melt-Induced Slagging (Ash Fusion), Agglomeration, Corrosion, Ash Utilization, and Related Countermeasures. *Prog Energy Combust Sci* 2016, 52, doi:10.1016/j.pecs.2015.09.003.
8. D. Król, P. Motyl, S. Poskrobko. Chlorine Corrosion in a Low-Power Boiler Fired with Agricultural Biomass. *Energies (Basel)* 2022, 15, 382, doi:10.3390/en15010382.
9. H. Ovčačiková, M. Velička, J. Vlček, M. Topinková, M. Klárová, J. Burda. Corrosive Effect of Wood Ash Produced by Biomass Combustion on Refractory Materials in a Binary Al–Si System. *Materials* 2022, 15, 5796, doi:10.3390/ma15165796.
10. S.-H. Lee, N.J. Themelis, M.J. Castaldi. High-Temperature Corrosion in Waste-to-Energy Boilers. *Journal of Thermal Spray Technology* 2007, 16, 104–110, doi:10.1007/s11666-006-9005-4.

11. K. Persson, M. Broström, J. Carlsson, A. Nordin, R. Backman. High Temperature Corrosion in a 65 MW Waste to Energy Plant. *Fuel Processing Technology* 2007, 88, doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.031.
12. W. Ma, T. Wenga, F.J. Frandsen, B. Yan, G. Chen. The Fate of Chlorine during MSW Incineration: Vaporization, Transformation, Deposition, Corrosion and Remedies. *Prog Energy Combust Sci* 2020, 76, 100789, doi:10.1016/j.pecs.2019.100789.
13. A. Phongphiphat, C. Ryu, Y.B. Yang, K.N. Finney, A. Leyland, V.N. Sharifi, J. Swithenbank. Investigation into High-Temperature Corrosion in a Large-Scale Municipal Waste-to-Energy Plant. *Corros. Sci* 2010, 52, doi:10.1016/j.corsci.2010.07.032.
14. B. Verbinnen, J. De Greef, J. Van Caneghem. Theory and Practice of Corrosion Related to Ashes and Deposits in a WtE Boiler. *Waste Management* 2018, 73, 307–312, doi:10.1016/j.wasman.2017.11.031.
15. T.M. Meißner, X. Montero, D. Fähsing, M.C. Galetz. Cr Diffusion Coatings on a Ferritic-Martensitic Steel for Corrosion Protection in KCl-Rich Biomass Co-Firing Environments. *Corros Sci* 2020, 164, 108343, doi:10.1016/j.corsci.2019.108343.
16. N. Abu-warda, A.J. López, F. Pedraza, M.V. Utrilla. Fireside Corrosion on T24 Steel Pipes and HVOF NiCr Coatings Exposed to Different Salt Mixtures. *Corros Sci* 2020, 173, 108747, doi:10.1016/j.corsci.2020.108747.
17. J. Zhang, J.; Z.ur Rahman, X. Wang, Z. Wang, P. Li, Y. Wang, D. Bate, K. Zhao, H. Tan. Hot Corrosion Behaviors of TP347H and HR3C Stainless Steel with KCl Deposit in Oxy-Biomass Combustion. *J Environ Manage* 2020, 263, 110411, doi:10.1016/j.jenvman.2020.110411.
18. X. Yu, P. Song, X. He, A. Khan, T. Huang, C. Li, Q. Li, K. Lü, K. Chen, J. Lu. Influence of the Combined-Effect of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the Hot Corrosion Behaviour of Aluminide Coating on Ni-Based Alloys. *J Alloys Compd* 2019, 790, 228–239, doi:10.1016/j.jallcom.2019.03.165.
19. S. Vuelas-Rayó, J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Porcayo-Calderon, V.M. Salinas-Bravo, S.I. Maldonado-Ruiz. Hot Corrosion Behavior of High-Chromium, High-Carbon Cast Irons in NaCl-KCl Molten Salts. *International Journal of Corrosion* 2012, 2012, 1–9, doi:10.1155/2012/479761.
20. S. Kiamehr, K.V. Dahl, M. Montgomery, M.A.J. Somers. KCl-Induced High Temperature Corrosion of Selected Commercial Alloys. *Materials and Corrosion* 2016, 67, 26–38, doi:10.1002/maco.201408215.
21. S.C. Okoro, M. Montgomery, F.J. Frandsen, K. Pantleon. Time and Temperature Effects on Alkali Chloride Induced High Temperature Corrosion of Superheaters during Biomass Firing. *Energy & Fuels* 2018, 32, 7991–7999, doi:10.1021/acs.energyfuels.8b01232.

22. S.C. Okoro, M. Montgomery, F.J. Frandsen, K. Pantleon. High Temperature Corrosion under Laboratory Conditions Simulating Biomass-Firing: A Comprehensive Characterization of Corrosion Products. *Energy & Fuels* 2014, 28, 6447–6458, doi:10.1021/ef5017335.
23. S. Mahajan, R. Chhibber. Hot Corrosion Studies of Boiler Steels Exposed to Different Molten Salt Mixtures at 950 °C. *Eng Fail Anal* 2019, 99, doi:10.1016/j.engfailanal.2019.02.013.
24. J. Metsäjoki, E. Huttunen-Saarivirta, T. Lepistö. Elevated-Temperature Corrosion of Uncoated and Aluminized 9–12% Cr Boiler Steels beneath KCl Deposit. *Fuel* 2014, 133, doi:10.1016/j.fuel.2014.05.017.
25. A. Agüero, I. Baráibar, M. Gutiérrez, M. Hernández, R. Muelas, S. Rodríguez. Biomass Corrosion Behavior of Steels and Coatings in Contact with KCl/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 550 °C under an Oxy-Fuel Combustion Atmosphere: A Screening Laboratory Test. *Surf Coat Technol* 2018, 350, 188–200, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.082.
26. M. Pooja, K.S. Ravishankar, V. Madav. High Temperature Corrosion Behaviour of Stainless Steels and Inconel 625 in Hydroxide Salt. *Mater Today Proc* 2021, 46, doi:10.1016/j.matpr.2021.02.266.
27. A. Ruh, M. Spiegel. Thermodynamic and Kinetic Consideration on the Corrosion of Fe, Ni and Cr beneath a Molten KCl–ZnCl<sub>2</sub> Mixture. *Corros Sci* 2006, 48, 679–695, doi:10.1016/j.corosci.2005.02.015.
28. Y.S. Li, Y. Niu, M. Spiegel. High Temperature Interaction of Al/Si-Modified Fe–Cr Alloys with KCl. *Corros Sci* 2007, 49, 1799–1815, doi:10.1016/j.corosci.2006.10.019.
29. H.T. Ma, C.H. Zhou, L. Wang. High Temperature Corrosion of Pure Fe, Cr and Fe–Cr Binary Alloys in O<sub>2</sub> Containing Trace KCl Vapour at 750°C. *Corros Sci* 2009, 51, 1861–1867, doi:10.1016/j.corosci.2009.05.014.
30. T. Jonsson, N. Folkesson, M. Halvarsson, J.-E. Svensson; L.-G. Johansson. Microstructural Investigation of the HCl-Induced Corrosion of the Austenitic Alloy 310S (52Fe26Cr19Ni) at 500 °C. *Oxidation of Metals* 2014, 81, 575–596, doi:10.1007/s11085-013-9468-x.
31. J.A. Alcántara-Cárdenas, A. Ramirez-Lopez, J.F. Chávez-Alcalá, M. Sanchez-Pastén. Evaluation of High Temperature Corrosion in Simulated Waste Incinerator Environments. *Oxidation of Metals* 2016, 85, 611–627, doi:10.1007/s11085-016-9615-2.
32. Y. Liu, W. Fan, X. Wu, X. Zhang. Chlorine-Induced High-Temperature Corrosion of Boiler Steels Combusting Sha Erhu Coal Compared to Biomass. *Energy & Fuels* 2018, 32, 4237–4247, doi:10.1021/acs.energyfuels.7b03143.

33. A. Mlonka-Mędrala, K. Gołombek, P. Buk, E. Cieślik, W. Nowak. The Influence of KCl on Biomass Ash Melting Behaviour and High-Temperature Corrosion of Low-Alloy Steel. *Energy* 2019, 188, doi:10.1016/j.energy.2019.116062.
34. A. Mlonka-Mędrala, A. Magdziarz, I. Kalemba-Rec, W. Nowak. The Influence of Potassium-Rich Biomass Ashes on Steel Corrosion above 550 °C. *Energy Convers Manag* 2019, 187, doi:10.1016/j.enconman.2019.02.074.
35. I. Maj, S. Kalisz, R. Wejkowski, M. Pronobis, K. Gołombek. High-Temperature Corrosion in a Multifuel Circulating Fluidized Bed (CFB) Boiler Co-Firing Refuse Derived Fuel (RDF) and Hard Coal. *Fuel* 2022, 324, 124749, doi:10.1016/j.fuel.2022.124749.
36. I. Maj, S. Kalisz, A. Szymajda, G. Łaska, K. Gołombek. The Influence of Cow Dung and Mixed Straw Ashes on Steel Corrosion. *Renew Energy* 2021, 177, doi:10.1016/j.renene.2021.06.019.
37. D. Bankiewicz, P. Yrjas, D. Lindberg, M. Hupa. Determination of the Corrosivity of Pb - Containing Salt Mixtures. *Corros Sci* 2013, 66, doi:10.1016/j.corsci.2012.09.024.
38. P. Duda, Ł. Felkowski. Negative Impact of Thermal Loads on Pressure and Non-Pressure Boiler Parts. *Energies (Basel)* 2023, 16, 5768, doi:10.3390/en16155768.
39. A. Czupryński, J. Adamiec, M. Adamiak, M. Żuk, A. Kříž, C. Mele, M. Kciuk. High-Temperature Corrosion of Flame-Sprayed Power Boiler Components with Nickel Alloy Powders. *Materials* 2023, 16, 1658, doi:10.3390/ma16041658.
40. J. Hruska, J. Mlnarik, J. Cizner. High-Temperature Corrosion of Nickel-Based Coatings for Biomass Boilers in Chlorine-Containing Atmosphere. *Coatings* 2022, 12, 116, doi:10.3390/coatings12020116.
41. H. Mikulčić, J. Baleta, J.J. Klemeš, X. Wang. Energy transition and the role of system integration of the energy, water and environmental systems. *J Clean Prod* 2021, 292, 126027, doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126027.
42. Energia ze źródeł odnawialnych. Strona internetowa. <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/pl/sheet/70/energia-ze-zrodel-odnawialnych> [dostęp online 02.04.2025].
43. K. Czech. Szczyt Ziemi Rio +20 - jaka przyszłość zrównoważonego rozwoju? *Studia Ekonomiczne. Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach*, 2013, 170, 32-41.
44. A. Czech. Uwarunkowania polskiej polityki energetycznej w kontekście postulatów zrównoważonego rozwoju. *Studia Ekonomiczne. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach*, 2016, 269, 50 – 61.
45. K. Prandecki. Teoretyczne podstawy zrównoważonej energetyki. *Studia Ekonomiczne. Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach*, 2014, 166, 238 – 248.

46. P. Wienchol, A. Szlęk, M. Ditaranto. Waste-to-energy technology integrated with carbon capture – challenges and opportunities. *Energy* 2020, 198, 117352, doi.org/ 10.1016/j.energy.2020.117352.
47. K. Wolny-Tomczyk. Energetyczne paliwo zastępcze. *Nowa Energia* 2022, 5-6(86)/2022.  
[https://www.cire.pl/filemanager/Materia%C5%82y%20Problemowe%20\(Wies%C5%82aw%20Drozdowski\)%20/a12c31d4e6df6ccb14c390e4577ea7de62393407e498e393e7c5c64ac0146346.pdf](https://www.cire.pl/filemanager/Materia%C5%82y%20Problemowe%20(Wies%C5%82aw%20Drozdowski)%20/a12c31d4e6df6ccb14c390e4577ea7de62393407e498e393e7c5c64ac0146346.pdf) [dostęp online 04.04.2025].
48. Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii z późn. zmianami. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=wdu20150000478> [dostęp online 05.04.2025].
49. A. Białowiec, J. Pulka, P. Stępień, P. Manczarski, J. Gołaszewski. The RDF/SRF torrefaction: an effect of temperature on characterization of the product – Carbonized Refuse Derived. *Fuel. Waste Manage* 2017, 70, 91-100, doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.020.
50. M. Smol, J. Duda, A. Czaplicka-Kotas, D. Szoldrowska. Transformation towards circular economy (CE) in municipal waste management system: Model solutions for Poland. *Sustainability* 2020, 12, doi.org/10.3390/su12114561.
51. R. Sarc, K.E. Lorber. Production, quality and quality assurance of Refuse Derived Fuels (RDFs). *Waste Manage* 2013, 33, 1825-1834, doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.004.
52. R. García, M.P. González-Vázquez, F. Rubiera, C. Pevida, M.v. Gil. Co-pelletization of pine sawdust and refused derived fuel (RDF) to high-quality waste-derived pellets. *J Clean Prod.* 2021 328 , doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129635.
53. T. Mirowski, E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk. Energetyczne wykorzystanie biomasy. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energi<sup>1</sup> Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2018.
54. M. Chowaniec. Biomasa jako źródło energii odnawialnej w Unii Europejskiej i w Polsce. *Energia Gigawat* 5/2020. Dostęp online 05.04.2025.
55. S. Vassilev, D. Baxter, L. Andersen, C.G. Vassileva 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010, 89, 913-933.
56. S. Vassilev, D. Baxter, L. Andersen, C.G. Vassileva, T. Morgan 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 2012, 94, 1-33.
57. Raport biomasa w Polsce. <https://magazynbiomasa.pl/raport-biomasa-w-polsce-2022-2023-premiera-publikacji-pobierz-za-darmo/> [dostęp online 05.04.2025].
58. M. Hryniewicz, A. Grzybek. Nadwyżka słomy dostępnej do wykorzystania na potrzeby energetyczne w 2016 r. *Problemy Inżynierii Rolniczej* 2017, 3, 97, 15-31.

59. S. Szczukowski, M. Stolarczyk. Plantacje drzew i krzewów szybko rosnących jako alternatywa biomasy z lasu – stan obecny, szanse i zagrożenia rozwoju. *Biomasa leśna na cele energetyczne. Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa* 2013, 22-46.
60. Z. Jarosz. Potencjał techniczny słomy w Polsce i efekty środowiskowe jej alternatywnego wykorzystania. *Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu* 2016, 18, 84-89.
61. M. Owczuk, K. Kołodziejczyk. Ocena możliwości wykorzystania słomy i wytłoków z lnicznika siewnego jako alternatywnego surowca energetycznego. *Chemik* 2011, 65, 6, 537-542.
62. W. Goryl, M. Filipowicz. Metody wykorzystywane w suszeniu biomasy. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury* 2016, 63, 4, 151–158.
63. W. Rybak. Spalanie i współspalanie biopaliw stałych. Wyd. Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej 2006, 411.
64. Narodowy Program Zwiększania Lesistości do 2050r. <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.gov.pl%2Fattachement%2F1c4d8d8e-c93a-40ce-8c05-5cd691fe3182&psig=AOvVaw1FhJykSyUA06DYc4u6g3xf&ust=1745519400128000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CAYQrpoMahcKEwjo6bWq5e6MAxUAAA AHQAAAAAQBA> [dostęp online 07.04.2025].
65. Raport GUS. Rocznik statystyczny leśnictwa. Warszawa 2024. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/roczniki-statystyczne/roczniki-statystyczne/rocznik-statystyczny-lesnictwa-2024,13,7.html> [dostęp online 06.04.2025].
66. B. Jagustyn, N. Bątopek-Giesa, B. Wilk. Ocena właściwości biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych. *Chemik* 2011, 65, 6, 557-563.
67. T. Mirowski, E. Mokrzycki, T. Olkuski, A. Skoczek, A. Szurlej. Podstawy gospodarki surowcami energetycznymi. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH 2005.
68. Pierwszy Portal Rolny. Strona internetowa <https://www.ppr.pl/ekologia/rolnictwo-ekologiczne/uprawa-wierzby-energetycznej-ile-to-kosztuje-43666> [dostęp online 06.04.2025].
69. K. Lysenko. Zrównoważona gospodarka odpadami na przykładzie Rzeszowa. *Studia Miejskie* 2014, 15, 31 – 41. <https://www.studiamiejskie.uni.opole.pl/wp-content/uploads/2016/04/Zr%C3%B3wnowa%C5%BCona-gospodarka-odpadami-na-przyk%C5%82adzie-Rzeszowa.pdf> [dostęp online 07.04.2025].
70. E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk. Paliwa alternatywne z odpadów dla energetyki. *Polityka Energetyczna* 2005, 8.
71. Raport GUS. Ochrona Środowiska w 2023r. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja>

- &uact=8&ved=2ahUKEwi7ver0sPCMAxWwFxAIHVwOLM4QFnoECBYQAQ  
&url=https%3A%2F%2Fstat.gov.pl%2Fdownload%2Fgfx%2Fportalinformacyjny%2Fpl%2Fdefaultaktualnosc%2F5484%2F12%2F7%2F1%2Fochrona\_srodowiska\_w\_2023\_r..pdf&usg=AOvVaw1BYH9pj-bBxtvJjSIy-3x9&opi=89978449  
[dostęp online 06.04.2025].
72. R. Michalak. Prawne i techniczne aspekty wytwarzania i stosowania paliw z odpadów przemysłowych. Paliwa z odpadów. Praca zbiorowa pod red. J.W. Wandrasza i J. Nadziakiewicza 2003, IV. 21-28.
  73. Raport Komisji Europejskiej z 2003 r. Refuse Derived Fuel, current practise and perspectives. <https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/studies/rdf.pdf> [dostęp online 10.4.2025].
  74. Broszura informacyjna, European Investment Bank. Managing refuse-derived and solid recovered fuels. [https://www.eib.org/attachments/lucalli/20230376\\_managing\\_refuse\\_derived\\_and\\_solid\\_recovered\\_fuels\\_en.pdf](https://www.eib.org/attachments/lucalli/20230376_managing_refuse_derived_and_solid_recovered_fuels_en.pdf) [dostęp online 11.04.2025].
  75. A. Malinowski, W. Chwiałkowski. Characterization of refuse fuel from selected municipal solid waste management plant with an example of their valorization into gas fuel and chemicals. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2017, 4, 1-12. [https://www.researchgate.net/publication/323429774\\_Characterization\\_of\\_Refuse\\_Derived\\_Fuels\\_from\\_Selected\\_Municipal\\_Solid\\_Waste\\_Management\\_Plants\\_with\\_an\\_example\\_of\\_their\\_valorization\\_into\\_gas\\_fuel\\_and\\_chemicals](https://www.researchgate.net/publication/323429774_Characterization_of_Refuse_Derived_Fuels_from_Selected_Municipal_Solid_Waste_Management_Plants_with_an_example_of_their_valorization_into_gas_fuel_and_chemicals) [dostęp online 15.04.2025].
  76. J. Osiński, P. Rumianek, P. Żach. Automatyzacja procesów w zakresie paliw alternatywnych. *Pomiary Automatyka Robotyka* 2013, 195-199.
  77. D. Montané, S. Abelló, X. Farriol, C. Berrueco. Volatilization characteristics of solid recovered fuels (SRFs). *Fuel Process. Technol.* 2013, 113: 90-96, DOI:10.1016/j.fuproc.2013.03.026.
  78. I. Deans I. Dimas, C.A. Velis. Modelling of solid recovered fuel (SRF) properties based on material composition—Chloride quality. *Waste Management*, 2016, 6: 389–398. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.001.
  79. E.C. Rada, M. Ragazzi. Selective collection as a pretreatment for indirect solid recovered fuel generation. *Waste Manage.*, 2014, 34: 291-297, DOI:10.1016/j.wasman.2013.11.013.
  80. J.J. Hycnar. Paleniska fluidalne przykładem racjonalnego rozwiązywania problemów odpadów. *Polityka Energetyczna* 2006, 9.
  81. T. Jaworski, A. Wajda. Zastosowanie techniki fluidalnej w energetyce. *Współczesne problemy energetyki* 2017, IV, 35-43.
  82. K. Leski, P. Luty, A. Łucki, D. Jankowski. Application of circulating fluidized bed boilers in the fuel combustion process. *Technical Transactions* 2018, 4, 83-96.

83. J. Wandrasz, J. Zieliński. Procesy fluidalne utylizacji odpadów. Wydawnictwo Ossolineum 1984.
84. A. Sobolewski, R. Wasielewski, S. Stelmach. Wykorzystanie stałych paliw wtórnych w energetyce. *Polityka Energetyczna* 2007, 10, 2.
85. P. Palamarczuk, J. Koniecznyński. Ekologiczne walory stosowania kotłów fluidalnych w sektorze komunalnym. *Górnictwo i Środowisko* 2005, 3, 13-24.
86. W. Nowak, M. Bednarek. Czysto i ekonomicznie. Działania Polski w zakresie spalania w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej cz.I. *Energetyka ciepła i zawodowa* 2013, 4.
87. M. Chodur. Aplikacje pieca fluidalnego do utylizacji wszelkich typów odpadów powstających na komunalnej i przemysłowej oczyszczalni ścieków. *Piece przemysłowe i kotły*, 2013, VII-VIII.
88. G. Czernski, T. Dziok, St. Porada. Możliwości wykorzystania technologii zgazowania węgla do wytwarzania energii, paliw i produktów chemicznych. *Polityka Energetyczna* 2014, 17, 4.
89. T. Chmielniak, M. Ściążko, A. Sobolewski, G. Tomaszewicz, J. Popowicz. Zgazowanie węgla przy zastosowaniu CO<sub>2</sub> sposobem na poprawę wskaźników emisyjnych i efektywności procesu. *Polityka Energetyczna* 2012, 15, 4.
90. JR. Grace, T. Knowlton, A. Avidan. *Circulating fluidized beds*. Springer Science & Business Media; 2012.
91. A. Gungor. Simulation of co-firing coal and biomass in circulating fluidized beds. *Energy Conversion and Management* 2013, 65, 574-579.
92. P. Tripathi, L. Rao. Combustion characteristics of refuse-derived fuel pellets having varying plastic compositions. *Environmental Science and Pollution Research* 2024, 1–13.
93. J. Adanez, P. Gayan, L. De Diego, F. Garcia-Labiano, A. Abad. Combustion of wood chips in a CFBC. Modelling and validation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003, 42, 5, 987-999.
94. F. Alobaid, A. Kuhn, E. Vakkilainen, B. Epple. Recent progress in the operational flexibility of 1 MW circulating fluidized bed combustion. *Energy* 2024, 132287. doi.org/10.1016/j.energy.2024.132287.
95. I. Jelonek. Ocena jakości paliw na przykładzie węgla kamiennych i pelletów drzewnych. *Górnictwo odkrywkowe* 2018, 3.
96. A. Maciejewska, H. Veringa, J. Sanders, S.D. Peteves. Co-firing of biomass with coal. Constraints and role of biomass pre-treatment. Institute for Energy 2006. <https://edepot.wur.nl/18761> [dostęp online 11.04.2025].
97. I. Pisa, G. Lazaroiu. Influence of co-combustion of coal/biomass on the corrosion. *Fuel Processing Technology* 2012, 104, 356-364, doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.009.

98. A. Mlonka-Mędrala. Winny jest chlor. Korozja wysokotemperaturowa oraz metody jej monitoringu w kotłach energetycznych. *Energetyka Ciepła i Zawodowa*, 2016, 6, 68-71.
99. J. Werther, T. Ogada. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 1999, 25, 1, 55-116. doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00020-3.
100. M. Pronobis. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass and Bioenergy* 2005, 28, 4, 375-383. doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.003.
101. Informacje uzyskane z firmy Energopomiar Sp. z o.o.
102. A. Szymajda, G. Łaska, M. Majewski. Charakterystyka popiołów ze spalania biomasy cow dung. *Woda i Środowisko* 2020, 41.
103. A. Garcia-Maraver, J. Mata-Sanchez, M. Carpio, J.A. Perez-Jimenez. Critical Review of Predictive Coefficients for Biomass Ash Deposition Tendency. *Journal of the Energy Institute* 2017, 90, doi:10.1016/j.joei.2016.02.002.
104. R. Weber, Y. Poyraz, A.M. Beckmann, S. Brinker. Combustion of Biomass in Jet Flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 2015, 35, doi:10.1016/j.proci.2014.06.033.
105. T.R. Miles, T.R. Miles Jr., L.L. Baxter, R.W. Bryers, B.M. Jenkins, B.M.; Oden, Boiler Deposits from Firing Biomass Fuels. *Biomass Bioenergy* 1996, 10, doi:10.1016/0961-9534(95)00067-4.
106. J. Lachman, M. Baláš, M. Lisý, H. Lisá, P. Milčák, P. Elbl. An Overview of Slagging and Fouling Indicators and Their Applicability to Biomass Fuels. *Fuel Processing Technology* 2021, 217, 106804, doi:10.1016/j.fuproc.2021.106804.
107. A. Magdziarz, A.K. Dalai, J.A. Koziński. Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes. *Fuel* 2016, 176, 135–145.
108. W. Kaniowski, J. Taler, X. Wang, I. Kalemba-Rec, M. Gajek, A. Mlonka-Mędrala, D. Nowak-Woźny, A. Magdziarz, Investigation of biomass, RDF and coal ash-related problems: Impact on metallic heat exchanger surfaces of boilers. *Fuel* 2022, 326, doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125122.
109. Y. Niu, H. Tan, S. Hui S. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasure. *Progress in Energy and Combustion Science* 2016, 52, 1–61.
110. D. Vamvuka, D. Zografos, G. Alevizos G. Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds. *Bioresource Technology* 2008, 99, 3534–3544.

111. T.R. Miles, T. Miles Jr. L. Baxter, R. Bryers, B. Jenkins, L. Oden. Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants: A preliminary investigation of their extent and nature. Report of the National Renewable Energy Laboratory 1995.
112. M. Pronobis, M. Kalisz, M. Polok. The impact of coal characteristics on the fouling of stoker-fired boiler convection surfaces. *Fuel* 2103, 112, 473-482.
113. S. Retschitzegger, T. Gruber, T. Brunner, I. Obernberger. Short term online corrosion measurements in biomass fired boilers. Part I: Application of a newly developed mass loss probe. *Fuel Processing Technology* 2015, 137, 148-156.
114. T. Hardy, W. Kordylewski, K. Mościcki. Zagrożenie korozją chlorkową w wyniku spalania i współspalania biomasy w kotłach. *Archiwum Spalania* 2009, 3/4, 181-195.
115. D. Nutalapati, R. Gupta, B. Moghtaderi, T.F. Wall. Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions. *Fuel Process Technology* 2007, , 88 ,1044-1052, 10.1016/j.fuproc.2007.06.022.
116. Y. Niu, H. Tan, S. Hui. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy Combustion Science* 2016, 52 , 1-61, 10.1016/j.pecs.2015.09.003.
117. A. Pollex, T. Zeng, J. Khalsa, U. Erler, R. Schmersahl, C. Schön, et al. Content of potassium and other aerosol forming elements in commercially available wood pellet batches. *Fuel* 2018, 232, 384-394.
118. J. Capablo, P.T. Jensen, K.H. Pedersen, K. Hjuler, L. Nikolaisen, R. Backman, et al. Ash properties of alternative biomass. *Energy Fuels*, 23 (2009), pp. 1965-1976, 10.1021/ef8008426
119. H.H. Krause. Corrosion by chlorine in waste fuelled boilers. *Proceedings of the International Conference on Fireside Problems While Incinerating Municipal and Industrial Waste* 1989.
120. W. Ma, G. Hoffmann, M. Schirmer, G. Chen, V.S. Rotter. Chlorine characterization and thermal behaviour in MSW and RDF. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 178 , 489-498, 10.1016/j.jhazmat.2010.01.108.
121. I.C. McNeill, L. Memetea, W.J. Cole. A study of the products of PVC thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability* 1995, 49,181-191, 10.1016/0141-3910(95)00064-S.
122. A. Yasuhara, T. Katami, T. Okuda, N. Ohno, T. Shibamoto. Formation of Dioxins during the Combustion of Newspapers in the Presence of Sodium Chloride and Poly(vinyl chloride). *Environmental Science and Technology* 2001, 35, 1373-1378, 10.1021/es001210e.
123. P. Kofstad. *High temperature corrosion*. Elsevier 1988.

124. F.J. Frandsen, S.C. van Lith, R. Korbee, P. Yrjas, R. Backman, I. Obernberger. Quantification of the release of inorganic elements from biofuels. *Fuel Processing Technology* 2007, 88 (11-12), 1118-1128.
125. X. Yao, Z. Zhao, J. Li, B. Zhang, H. Zhou, K. Xu. Experimental investigation of physicochemical and slagging characteristics of inorganic constituents in ash residues from gasification of different herbaceous biomass. *Energy* 2020, 198, 117367, doi.org/10.1016/j.energy.2020.117367.
126. J. Xu, J. Wang, C. Du, S. Li, X. Liu. Understanding fusibility characteristics and flow properties of the biomass and biomass-coal ash samples. *Renew Energy* 2020, 147, 1352-1357, doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.066.
127. M. Pronobis. *Environmentally Oriented Modernization of Power Boilers*. Elsevier 2020, doi.org/10.1016/C2019-0-00441-4.
128. M. Pronobis, B. Hernik, R. Wejkowski. Kinetics of low NO<sub>x</sub> corrosion of waterwalls in utility boilers. *Rynek Energii* 2010, 91.
129. R. Wasielewski, K. Głód, J. Lasek. Industrial tests of co-combustion of alternative fuel with hard coal in a stoker boiler. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2021, 71(3), 339–347. <https://doi.org/10.1080/10962247.2020.1826007>.
130. R. Wasielewski, K. Głód, J. Telenga-Kopyczyńska. (2018). Energy and emission aspects of co-combustion solid recovered fuel with coal in a stoker boiler. *E3S Web of Conferences* 2018, 28, 01037, doi.org/10.1051/e3sconf/20182801037.
131. J.-M. Lee, D.-W. Kim, J.-S. Kim, J.-G. Na, S.-H. Lee. Co-combustion of refuse derived fuel with Korean anthracite in a commercial circulating fluidized bed boiler. *Energy* 2010, 35 (7), 2814-2818.
132. L. Rigamonti, M. Grosso, L. Biganzoli. Environmental Assessment of Refuse-Derived Fuel Co-Combustion in a Coal-Fired Power Plant. *Journal of Industrial Ecology* 2015, 16 (5), 748-760.
133. F. Duan, J. Liu, C.-S. Chyang, C.-H. Hu, J. Tso. Combustion behaviour and pollutant emission characteristics of RDF (refuse derived fuel) and sawdust in a vortexing fluidized bed combustor. *Energy* 2013, 57, 421-426, 10.1016/j.energy.2013.04.070.
134. R. Levchenko. Korozja metali. *Archiwum Wiedzy Inżynierskiej* 2022, 7, 1, 13-16.
135. P. Bukowski, L. Romański. Metody określania zagrożenia korozją wysokotemperaturową powierzchni ogrzewalnych kotłów spalających lub współspalających biomasę. *Eksploatacja i Niezawodność* 2010, 4, 55-60.
136. Białozór S. *O korozji metali*. Wyd. Politechniki Gdańskiej 2012.
137. B. Surowska. *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrona przed korozją*, Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2002.
138. A. Kramek. *Korozja metali*. Dostęp online 20.06.2025. zn3\_04.pdf

139. M. Starowicz. Środowiska korozyjne. Korozja wysokotemperaturowa. <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/1893/module/1928/reader> [dostęp online 22.06.2025].
140. A. Kamela, J. Adamiec. Ocena odporności na korozję wysokotemperaturową złączy paneli ścian szczelnych z nierdzewnej stali austenitycznej spawanych hybrydowo. *Przegląd Spawalnictwa* 2018, 7, 90.
141. A. Hernas. Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych. Wyd. Politechniki Śląskiej 2003.
142. B. Formanek, B. Szczucka-Lasota. Korozja wysokotemperaturowa stali i powłok ochronnych stosowanych w kotłach energetycznych. Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów. Wyd. SITPH 2009.
143. J. Lehmusto, D. Lindberg, P. Yrjas, B.-J. Skrifvars, M. Hupa. Studies on the Partial Reactions Between Potassium Chloride and Metallic Chromium Concerning Corrosion and Elevated Temperatures. *Oxidation of Metals*, 2012, 77, 129-148.
144. I. Maj. Ocena przydatności odpadów z hodowli drobiu i bydła do konwersji termicznej. Monografia. Wyd. Politechniki Śląskiej 2024.
145. U. Lelek-Borkowska. Metody laboratoryjne i przemysłowe. Korozja i ochrona przed korozją. Strona internetowa <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/1893/module/2352/reader> [dostęp online 22.06.2025].
146. S. Mrowec, T. Weber. Korozja gazowa metali. Katowice 1975.
147. S. Mrowec. Kinetyka i mechanizm utleniania metali. Katowice 1982.
148. P. Boryło, L. Sozańska-Jędrasik, K. Gołombek. Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej w badaniach materiałów inżynierskich. *LAB* 2019, 2.
149. Analiza powierzchni skaningowym mikroskopem elektronowym. Strona internetowa <https://ppnt.poznan.pl/oferta/analiza-powierzchni-skaningowym-mikroskopem-elektronowym-sem/> [dostęp online 01.07.2025].
150. M. Bużantowicz, W. Bużantowicz. Zastosowanie mikroskopii skaningowej do inspekcji układów elektronicznych wykonanych w technologii SMT. *Mechanik* 2013, 7.
151. S. Grądziel, K. Majewski. Wpływ spalania biomasy na pracę kotłów energetycznych. <https://www.scribd.com/document/890202247/Wp%C5%82yw-spalania-biomasy-na-prac%C4%99-kot-1> [dostęp online 16.06.2025].
152. A. Hernas. Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów energetycznych na temperaturę pary do 700°C. W: Chmielniak & A. Rusin (red.), *Maszyny i urządzenia energetyczne węglowych bloków na wysokie parametry pary: Praca zbiorowa* (s. 42–95). Politechnika Śląska 2015.

153. A. Hernas. Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów. Wyd. SITPH 2009.
154. A. Hernas. Żarowytrzymałość stali i stopów. Wyd. Politechniki Śl. 1999.
155. Rozwój stali dla energetyki. Strona internetowa [https://www.cire.pl/filemanager/Materia%20C5%82y%20Problemowe%20\(Wies%20C5%82aw%20Drozdowski\)%20/3c76bbfa39e3547e7a2ba9b49d82ae232b78ee2a4ed1a5c84245f1a039c5f39d.pdf](https://www.cire.pl/filemanager/Materia%20C5%82y%20Problemowe%20(Wies%20C5%82aw%20Drozdowski)%20/3c76bbfa39e3547e7a2ba9b49d82ae232b78ee2a4ed1a5c84245f1a039c5f39d.pdf) [dostęp online 20.06.2025].
156. J. Dobrzański J., Materiałoznawcza interpretacja trwałości stali dla energetyki. Open Access Library 2011, 3. <https://www.openaccesslibrary.com/vol03/vol03.pdf> [dostęp online 15.06.2025].
157. P.R. Roberge. Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill 1999.
158. A.S. Khanna. Introduction to high temperature oxidation and corrosion. Materials Park 2002: ASM International.
159. Wpływ pierwiastków na właściwości stali. Strona internetowa <https://multistal.pl/baza-wiedzy/wplyw-pierwiastkow-na-wlasciwosci-stali/> [dostęp online 05.07.2025].
160. Stal – Czym jest, jakie ma składniki stopowe i ich wpływ na właściwości? Strona internetowa <https://wagnertrade.pl/stal-czym-jest-jakie-ma-skladniki-stopowe-i-ich-wplyw-na-wlasciwosci/?srsltid=AfmBOooN01W6EgGxGVBSX262MlsWfYsHKDD5OuWeAi875NosoKvmkYpF> [dostęp online 05.07.2025].
161. Wpływ pierwiastków na właściwości stali nierdzewnej. Strona internetowa <https://www.stalnierdzewna.com/baza-wiedzy/wplyw-pierwiastkow-na-wlasciwosci-stali-nierdzewnej/> [dostęp online 06.07.2025].
162. L.W. Pinder, K. Dawson, G.J. Tatlock. High Temperature Corrosion of Low Alloy Steels, 558-582, w: Shrier's corrosion. Vol. 1 Basic concepts. High temperature corrosion pod red. Cottis R. A. i inni, Elsevier 2010.
163. Stal żaroodporna i żarowytrzymała. Strona internetowa. <https://virgamet.pl/oferta/kategoria/stal-zaroodporna-zaworowa-zarowytrzymała-wysokostopowa> [dostęp online 08.07.2025].
164. U. Lelek-Borkowska. Dobór materiałów. Ochrona poprzez dobór materiałów. Strona internetowa <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/1893/module/1940/reader> [dostęp online 15.07.2025].
165. D. Świąch. Ochrona przed korozją. Inhibitory korozji. Strona internetowa <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/1893/module/1942/reader> [dostęp online 15.07.2025].
166. M. Starowicz. Ochrona przed korozją. Powłoki ochronne metaliczne. Strona internetowa

- <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/1893/module/1945/reader> [dostęp online 16.07.2025].
167. Fronius. Napawanie ścian szczelnych w technologii CMT. Strona internetowa <https://polskiprzemysl.com.pl/napawanie-w-technologii-cmt/> [dostęp online 20.07.2025].
168. Materiały dot. napawania dostępne w SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o.
169. Broszura informacyjna Inconel 625. Special Metals Corporation. Strona internetowa <https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/inconel-alloy-625.pdf> [dostęp online 25.07.2025].
170. M. Rozmus-Górnikowska. Badania mikrostruktury i mikrosegregacji składu chemicznego warstw ze stopu Inconel 625 napawanych techniką CMT na podłożu ze stali 16Mo3. *Przegląd Spawalnictwa* 2014, 66.
171. M. Rozmus-Górnikowska, M. Blicharski, J. Kusiński, L. Kusiński, M. Marszycki. Wpływ sposobu napawania rur kotłowych na ich mikrostrukturę i własności. *PAN Archives of Metallurgy and Materials* 2013, 58.
172. M. Sharifitabar, S. Khorshahian, M.S. Afarani, P. Kumar, N.K. Jain. High-temperature oxidation performance of Inconel 625 superalloy fabricated by wire arc additive manufacturing. *Corrosion Science* 2022, 197, 110087, [doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110087](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110087).
173. A. Mortezaie, M. Shamanian. An assessment of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of dissimilar welds between Inconel 718 and 310S austenitic stainless steel. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 2014, 116, 37-46, [doi.org/10.1016/j.ijpvp.2014.01.002](https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2014.01.002).
174. Broszura informacyjna. High Temperature Alloys. Methode Products LTD. Materiały dostępne w SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o.
175. A. Rahimi, M. Yazdizadeh, M. V. Ara, M. Pournanvari. CMT wire-arc additive manufacturing of 310 austenitic stainless steel: Microstructure-properties relationships. *Journal of Materials Research and Technology* 2025, 35, 881-891. [doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.01.065](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.01.065).
176. Broszura informacyjna Stainless Steel 310, 310S, 310H Grade Data Sheet. Atlas Quality Management. Strona internetowa <https://atlassteels.com.au/wp-content/uploads/2021/06/Stainless-Steel-310-310S-310H-Grade-Data-Sheet-23-04-21.pdf> [dostęp online 25.07.2025].
177. R. Balint, M. Engblom, J. Niemi, D. Silva da Costa, D. Lindberg, D. P. Yrjas, L. Hupa, M. Hupa. Temperature Gradient Induced Changes within Superheater Ash Deposits High in Chlorine. *Energy* 2021, 226, [doi:10.1016/j.energy.2021.120439](https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120439).
178. A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke. Chloridation and Oxidation of Iron, Chromium, Nickel and Their Alloys in Chloridizing and Oxidizing Atmospheres at 400–700°C. *Corros Sci* 2000, 42, [doi:10.1016/S0010-938X\(99\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00142-0).

179. I. Maj, S. Kalisz, S. Ciukaj. Properties of Animal-Origin Ash—A Valuable Material for Circular Economy. *Energies (Basel)* 2022, 15, doi:10.3390/en15041274.
180. A. Mlonka-Mędrala, A. Magdziarz, M. Gajek, K. Nowińska, W. Nowak. Alkali Metals Association in Biomass and Their Impact on Ash Melting Behaviour. *Fuel* 2020, 261, 116421, doi:10.1016/j.fuel.2019.116421.
181. B. Song, K.T. Voisey, T. Hussain. High Temperature Chlorine-Induced Corrosion of Ni50Cr Coating: HVOLF, HVOGF, Cold Spray and Laser Cladding. *Surf Coat Technol* 2018, 337, 357–369, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.01.025.
182. S. Karlsson, J. Pettersson, L.G. Johansson, J.E. Svensson. Alkali Induced High Temperature Corrosion of Stainless Steel: The Influence of NaCl, KCl and CaCl<sub>2</sub>. *Oxid Met* 78, 83–102 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9293-7>.

## Spis rysunków

<b>Rys. 2-1.</b> Udział poszczególnych nośników energii odnawialnej w pozyskaniu energii ze źródeł odnawialnych w 2023r. Opracowanie własne na podstawie [5]. .....	15
<b>Rys. 2-2.</b> Podział biomasy wg [54].....	16
<b>Rys. 2-3.</b> Podział biomasy do celów energetycznych. Opracowanie własne na podstawie [55, 56].....	17
<b>Rys. 2-4.</b> Podział roślin uprawianych do celów energetycznych. Opracowanie własne na podstawie [61].....	21
<b>Rys. 2-5.</b> Najczęściej stosowane paliwa z odpadów. Opracowanie własne na podstawie [70].....	22
<b>Rys. 2-6.</b> Rozkład odpadów komunalnych w 2023r. wg procesów ich zagospodarowania. Opracowanie własne na podstawie [71]. .....	22
<b>Rys. 4-1.</b> Charakterystyka stali kotłowych niestopowych i niskostopowych [155]. .....	48
<b>Rys. 4-2.</b> Wieża spawalnica. Proces napawania CMT w SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o. ....	55
<b>Rys. 6-1.</b> Koncepcja badań eksperymentalnych. ....	62
<b>Rys. 7-1.</b> Paliwo biomasowe (P1) i popiół powstały w wyniku jego spalania.....	65
<b>Rys. 7-2.</b> Paliwo RDF (P2) i popiół powstały w wyniku jego spalania. ....	65
<b>Rys. 7-3.</b> Paliwo biomasowe (P3) i popiół powstały w wyniku jego spalania.....	66
<b>Rys. 7-4.</b> Przygotowanie próbek do badań – rury pocięte na pierścienie.....	68
<b>Rys. 7-5.</b> Przygotowanie próbek do badań – piła tarczowa i pierścienie pocięte na kupony. ....	69
<b>Rys. 7-6.</b> Proces napawania rur. ....	71
<b>Rys. 7-7.</b> Próbki stali przygotowane do przeprowadzenia badań korozyjnych.....	73
<b>Rys. 7-8.</b> Próbki stali pokryte popiołem przed umieszczeniem w piecu muflowym. ....	74
<b>Rys. 7-9.</b> Próbki stali pokryte popiołem umieszczone w piecu muflowym.....	74
<b>Rys. 7-10.</b> Kupony pomiarowe zainkludowane w żywicy. ....	76
<b>Rys. 9-1.</b> Kinetyka korozji kuponów referencyjnych poddanych ekspozycji w 480°C. 89	
<b>Rys. 9-2.</b> Kinetyka korozji kuponów referencyjnych poddanych ekspozycji w 520°C. 90	
<b>Rys. 9-3.</b> Kinetyka korozji kuponów referencyjnych poddanych ekspozycji w 580°C. 90	

<b>Rys. 9-4.</b> Kinetyka korozji kuponów referencyjnych z materiału P235 w zależności od temperatury ekspozycji.....	93
<b>Rys. 9-5.</b> Kinetyka korozji kuponów referencyjnych z materiału 16Mo3 w zależności od temperatury ekspozycji.....	93
<b>Rys. 9-6.</b> Przyrost masy próbek P235, 16Mo3 i 13CrMo niezabezpieczonych warstwami ochronnymi po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 480°C (a) i 580°C (b). .....	95
<b>Rys. 9-7.</b> Kinetyka korozji stali P235, 16Mo3 i 13CrMo dla: 480°C i popiołu P1 (a), 580°C i popiołu P1 (b), 480°C i popiołu P2 (c), 580°C i popiołu P2 (d), 480°C i popiołu P3 (e), 580°C i popiołu P3 (f). .....	97
<b>Rys. 9-8.</b> Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 480°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b). .....	99
<b>Rys. 9-9.</b> Kinetyka korozji w 480°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) i 16Mo3 i popiołu P3 (f). .....	102
<b>Rys. 9-10.</b> Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 520°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b). .....	103
<b>Rys. 9-11.</b> Kinetyka korozji w 520°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) and 16Mo3 i popiołu P3 (f). .....	105
<b>Rys. 9-12.</b> Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 580°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b). .....	106
<b>Rys. 9-13.</b> Kinetyka korozji w 580°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) and 16Mo3 i popiołu P3 (f). .....	108
<b>Rys. 10-1.</b> Obraz SEM próbki referencyjnej P235 po 504 h w ekspozycji 580°C.....	113
<b>Rys. 10-2.</b> Obraz SEM próbki referencyjnej 16Mo3 po 504 h w ekspozycji 580°C. ..	113
<b>Rys. 10-3.</b> Obraz SEM próbki P235 napawanej Inconel625 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	115
<b>Rys. 10-4.</b> Przykładowe wyniki EDS dla stali P235 napawanej Inconel625. ....	115
<b>Rys. 10-5.</b> Obraz SEM próbki P235 napawanej Inconel625 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	116
<b>Rys. 10-6.</b> Obraz SEM próbki P235 napawanej Alloy310 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	116

<b>Rys. 10-7.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Inconel625 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	118
<b>Rys. 10-8.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Alloy310 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	118
<b>Rys. 10-9.</b> Obraz SEM próbki P235 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C .....	120
<b>Rys. 10-10.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	121
<b>Rys. 10-11.</b> Obraz SEM próbki P235 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	122
<b>Rys. 10-12.</b> Obraz SEM próbki P235 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	123
<b>Rys. 10-13.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	124
<b>Rys. 10-14.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P2 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	125
<b>Rys. 10-15.</b> Obraz SEM próbki P235 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	126
<b>Rys. 10-16.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	127
<b>Rys. 10-17.</b> Obraz SEM próbki P235 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	128
<b>Rys. 10-18.</b> Obraz SEM próbki P235 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	129
<b>Rys. 10-19.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Inconel625 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	130
<b>Rys. 10-20.</b> Obraz SEM próbki 16Mo3 napawanej Alloy310 w warunkach korozyjnych P3 po 504 h w ekspozycji 580°C. ....	131

## Spis tabel

<b>Tab. 2-1.</b> Średnia zawartość tlenków w biomasie. Opracowanie własne na podstawie [55, 56].	17
<b>Tab. 2-2.</b> Właściwości fizykochemiczne słomy i węgla. Opracowanie własne na podstawie [61].	18
<b>Tab. 2-3.</b> Właściwości fizykochemiczne biomasy. Opracowanie własne na podstawie [63].	20
<b>Tab. 2-4.</b> Właściwości fizykochemiczne różnych rodzajów RDF wg [75].	24
<b>Tab. 2-5.</b> Skład pierwiastkowy różnych rodzajów RDF wg [75].	24
<b>Tab. 2-6.</b> Paliwowe wskaźniki korozyjne. Opracowanie własne na podstawie [103-114].	32
<b>Tab. 7-1.</b> Składy pierwiastkowe badanych gatunków stali.	70
<b>Tab. 7-2.</b> Składy pierwiastkowe badanych gatunków napoin.	72
<b>Tab. 7-3.</b> Warianty badań eksperymentalnych.	75
<b>Tab. 8-1.</b> Analiza techniczna i elementarna próbek paliw.	78
<b>Tab. 8-2.</b> Skład badanych popiołów.	82
<b>Tab. 8-3.</b> Charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołów [°C].	84
<b>Tab. 8-4.</b> Wskaźniki szlakowania i zużłowania dla próbek P1, P2 i P3.	84
<b>Tab. 9-1.</b> Odporność korozyjna stali nienapawanych.	98
<b>Tab. 9-2.</b> Efektywność ochrony przed korozją w zależności od zastosowanych warstw napawanych.	110

## Streszczenie

W obliczu wyzwań związanych ze zmianami klimatycznymi, ograniczoną dostępnością paliw kopalnych oraz dynamicznym rozwojem energetyki opartej na paliwach alternatywnych, konieczne staje się dostosowanie istniejącej infrastruktury energetycznej do nowych warunków pracy. Instalacje projektowane z myślą o spalaniu paliw konwencjonalnych nie są w pełni przystosowane do eksploatacji w środowisku powstającym podczas spalania biomasy i odpadów, co generuje istotne problemy korozyjne. W niniejszej pracy przeanalizowano wpływ składu chemicznego paliw alternatywnych oraz temperatury spalania na procesy korozyjne. Badania prowadzono w trzech różnych temperaturach tj. 480°C, 520°C i 580°C analizując próbki wykonane z trzech gatunków stali powszechnie stosowanych w energetyce (P235GH, 16Mo3 i 13CrMo4-5), zarówno w stanie niezabezpieczonym, jak i pokryte dwoma warstwami ochronnymi: Inconel 625 oraz Alloy 310. Próbki eksponowano w środowiskach korozyjnych, podczas spalania trzech rodzajów paliw alternatywnych (P1, P2, P3), będących paliwami biomasowymi oraz paliwem z odpadów.

Wyniki badań wykazały jednoznacznie, że intensywność zjawisk korozyjnych wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pracy. Spośród analizowanych paliw najsilniejsze oddziaływanie korozyjne stwierdzono dla paliwa P2, będącego paliwem z odpadów, co wskazuje na szczególną agresywność tego rodzaju paliwa w warunkach wysokotemperaturowych. Proces zabezpieczenia stali warstwami napawanymi znacząco ograniczał rozwój korozji, poprawiając odporność wszystkich badanych gatunków stali. Zastosowanie warstwy ochronnej Inconel625 zapewniało nieco lepszą ochronę przed degradacją, natomiast Alloy310, choć minimalnie mniej skuteczny, charakteryzował się bardzo dobrymi właściwościami ochronnymi. Biorąc pod uwagę znacznie niższy koszt stopu Alloy310, można go uznać za wartościową alternatywę wobec Inconel625 w zakresie zabezpieczeń antykorozyjnych.

Uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy na temat zachowania materiałów w środowiskach powstających przy spalaniu paliw alternatywnych i mogą przyczynić się do bardziej efektywnego oraz ekonomicznego projektowania instalacji energetycznych nowej generacji.