

Corrosão em tubos de superaquecedor de caldeiras de recuperação: um desafio

Corrosion of superheater tubes in recovery boilers: a challenge

Autores/Authors*: Marcelo Hamaguchi
Esa Vakkilainen

Palavras-chave: Caldeiras de recuperação, corrosão, revisão, superaquecedores

RESUMO

A corrosão é uma das causas principais que reduzem a confiabilidade em plantas de geração de vapor. É estimado que problemas decorrentes de corrosão em sistemas de caldeiras custem anualmente à indústria bilhões de dólares. Muitos problemas de corrosão ocorrem nas áreas mais quentes da caldeira: tubos do fundo da fornalha, paredes de água, *screens* e tubos de superaquecedores. São ainda áreas problemáticas os desaeradores, aquecedores de água de alimentação e economizadores. Esta análise expõe o mecanismo mais provável de corrosão em superaquecedores das caldeiras de recuperação do processo kraft. Devemos, todavia, estar cientes de que a corrosão não pode ser evitada por completo, mas pode ser controlada. Para tanto, é importante conhecer bem alguns mecanismos de corrosão em tubos de superaquecedor, o que vem a ser o objetivo principal deste trabalho.

INTRODUÇÃO

Parece que controlar parâmetros operacionais para minimizar corrosão em caldeiras é um desafio sem fim para engenheiros, pesquisadores e operadores. A seleção de materiais para superfícies de transferência de calor é uma das questões de resposta mais difícil (Vakkilainen, 2005). As escolhas são frequentemente baseadas em anos de experiência. No começo, a temperatura do vapor era mantida ao redor dos 350°C. Isso significa que corrosão do superaquecedor era incomum nessa época e problemas de entupimentos devido a depósitos nos superaquecedores eram também menos frequentes (Bruno, 1997). Com a crescente importância da eficiência em energia, os objetivos têm sido progressivamente modificados. O conhecimento dos detalhes do processo de

Keywords: *Corrosion, recovery boiler, review, superheaters*

ABSTRACT

Corrosion is one of the main causes of reduced reliability in steam generating systems. It is estimated that problems due to boiler system corrosion cost industry billions of dollars every year. Many corrosion problems occur in the hottest areas of the boiler: floor tubes, water wall, screen, and superheater tubes. Other problematic areas include deaerators, feed water heaters, and economizers. This review shows the most probable mechanism of corrosion in superheaters of the kraft recovery boilers. We all have to be aware that corrosion can not be totally avoided, but can be controlled. For such achievement, it is important to understand some mechanisms of corrosion in superheater tubes, which is the main purpose of this paper.

INTRODUCTION

It seems that controlling operational parameters to minimize corrosion in boilers is an endless challenge for engineers, researchers and operators. Selection of materials for heat transfer surfaces is one of the most difficult questions to be answered (Vakkilainen, 2005). Choices are often based on years of experience. In the beginning, steam temperature was kept at around 350°C. It means that superheater corrosion at that time was uncommon and plugging problems caused by deposits in the superheaters were also less frequent (Bruno, 1997). As energy efficiency has become important, targets have been progressively changing. Understanding the details

*Referências dos Autores / Authors' references:

Universidade de Tecnologia de Lappeenranta, P.O. Box 20, FI-53581 Lappeenranta, Finland
Lappeenranta University of Technology, P.O. Box 20, FI-53581 Lappeenranta, Finland

Autor correspondente/ Corresponding author:

E-mail: marcelo.hamaguchi@lut.fi

corrosão é tarefa difícil dada a complexidade do ambiente a que é submetido um tubo de superaquecedor. Os diferentes fabricantes de caldeiras são competentes ao recomendar suas próprias ligas metálicas para superaquecedores, isso baseado em seus parâmetros, características do combustível e, também, em sua experiência.

Devido a sempre maior preocupação ambiental nas fábricas de celulose, estão sendo considerados o fechamento dos circuitos químicos e opções para a queima de efluentes nas caldeiras. Isso pode, por sua vez, aumentar o conteúdo de elementos não-processados tais como potássio e cloreto no ciclo de recuperação, o que poderia induzir a inesperadas altas taxas de corrosão. Contudo, Bruno (2004) afirma ser ainda questionável como cloreto e potássio participam nas reações químicas que corroem a camada passiva de óxido.

Sabe-se muito bem serem necessárias temperaturas e pressões de vapor mais altas para que haja aumento da eficiência em energia, embora plantas de celulose modernas já estejam produzindo considerável excesso de energia. O conceito relevante, aqui, é gerar mais eletricidade a partir de fontes verdes e fazer o melhor uso do biocombustível, como é o caso do licor negro. A corrosão do superaquecedor é um sério obstáculo a superar para fazer com que biomassa e resíduos sejam mais competitivos como fonte de “energia verde” (Johansson *et al.*, 2007). Condições de operação de caldeiras, características do combustível, temperatura do vapor e custos do material do superaquecedor são alguns dos parâmetros a considerar quando da seleção dos materiais apropriados. Isso significa que caldeiras dotadas de material com a mesma liga e queimando o mesmo combustível podem se defrontar com diferentes mecanismos de corrosão.

Em comparação à combustão de fóssil e biomassa usuais, as caldeiras de recuperação apresentam ambiente mais difícil para procedimentos de pesquisa da corrosão (Eriksson, 1998). Caldeiras que queimam biomassa, por exemplo, vêm assumindo posição proeminente em questões de energia e meio ambiente em muitas partes do mundo e o mecanismo descrito neste trabalho pode ter aplicação também em caldeiras que operam com biomassa. Contudo, os problemas mais severos de corrosão, no caso, são esperados acontecer devido a depósitos ricos em Cl formados nos tubos de superaquecedor (Nielsen *et al.*, 2000). A deposição de cloreto alcalino é causa persistente para problemas intermitentes de obstruções e corrosão, especialmente em plantas que queimam biocombustíveis (Pyykönen e Jokiniemi, 2003). O potássio é elemento alcalino que também preocupa (Baxter *et al.*, 1998), mas a magnitude de determinado mecanismo de corrosão também depende da biomassa em uso. Se o conteúdo de potássio for alto, como em palhas, a sulfatação do cloreto de potássio no gás e nas fases condensadas

of the corrosion process is a difficult task because of the complexity of the environment experienced by a superheater tube. Different boiler manufacturers are able to recommend their own alloy materials for superheaters, based on the steam parameters, fuel properties, and also on their experience.

Due to a rising environmental concern in pulp mills, the closing up of the chemical cycles and the option to burn effluents in the boilers are being considered. On the other hand, it can increase the content of non process elements such as potassium and chloride in the recovery cycle, which may induce unexpectedly high corrosion rates. However, Bruno (2004) states that it is still questionable how chloride and potassium participate in the chemical reactions which corrode the passive oxide layer.

*It is well known that higher steam temperatures and pressures are needed for increasing energy efficiency, even though considerable excess power are already being produced by modern pulp mills. The important concept, here, is to generate more electricity from green resources and make the best use of biofuel such as black liquor. Superheater corrosion is an important obstacle that has to be overcome in order to make biomass and waste more competitive as sources for “green power” (Johansson *et al.*, 2007). Operational conditions of boilers, fuel properties, steam temperature, and costs of superheater material are some of the parameters to be taken into account when selecting appropriate materials. It means that boilers containing the same alloy material, and burning the same fuel, may have to deal with different mechanism of corrosion.*

*Compared to ordinary fossil and biomass combustion, recovery boilers constitute a more difficult environment for corrosion probe investigations (Eriksson, 1998). Biomass-fired boilers, for example, are assuming prominent positions in energy and environmental issues in many parts of the world. The mechanism described in this paper may also be applied to biomass-fired boilers. However, the most severe corrosion problems for them are expected to occur due to Cl-rich deposits formed on superheater tubes (Nielsen *et al.*, 2000). The alkali chloride deposition is a persistent cause for intermittent fouling and corrosion problems, especially in biofuel-fired plants (Pyykönen and Jokiniemi, 2003). Potassium is also one alkali element of concern (Baxter *et al.*, 1998), but the magnitude of certain corrosion mechanism also depends on the biomass in use. If potassium content is high, like in straw, the sulfation of potassium chloride in the gas and condensed*

pode induzir inesperadamente a altas taxas de corrosão (Lisa *et al.*, 2009). Experiências envolvendo corrosão a alta temperatura em superaquecedores de caldeiras de biomassa foram realizadas e relatadas em detalhes por Montgomery *et al.* (1996).

CORROSÃO DE SUPERAQUECEDOR EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO

O licor negro é um resíduo que contém lignina, celulose, impurezas e químicos provenientes do digestor. A recuperação dos químicos para reuso na polpação acontece mediante a combustão do licor, feita na caldeira de recuperação kraft. Conforme Salmenoja (2004), têm sido identificados quatro mecanismos principais de corrosão: (1) oxidação a alta temperatura, (2) sulfidação, (3) oxidação ativa e (4) corrosão a quente. Esses mecanismos podem estar presentes individualmente ou como uma associação de dois ou mais mecanismos diferentes.

Oxidação a alta temperatura

É o mecanismo de corrosão mais frequente, onde os óxidos são os produtos predominantes da corrosão. A oxidação está presente em praticamente todos os casos de corrosão e, tipicamente, acontece quando metais são expostos a altas temperaturas em gases contendo acima de 1% em vol. de oxigênio. Oxidação a alta temperatura não é normalmente considerada um problema em caldeiras de recuperação modernas, isso devido aos parâmetros moderados aplicados ao vapor. Contudo, o aumento de temperatura e pressão do vapor, que é alternativa para maximizar a relação energia-calor, pode converter a oxidação dos tubos do superaquecedor em questão importante. Baker *et al.* (2003) têm testado as novas ligas Ni-Cr-Mo-Si como meio de minimizar o impacto da oxidação a alta temperatura. Eles demonstraram que todas as ligas testadas em oxigênio com frequência de ciclos para temperatura ambiente tiveram aumentos significativos de taxas de oxidação, com exceção da liga TD (Apêndice 1). Contudo, a liga TD é composta por 75% de Ni e metais-terrosos raros, o que a faria inviável do ponto de vista econômico. E mais, é desconhecido se tal liga poderia resistir a outros mecanismos de corrosão.

Sulfidação

Sulfidação é um dos mecanismos de corrosão mais recorrentes que levam a perda de metal em caldeira de recuperação kraft (Salmenoja, 2004). Ela pode atacar a fornalha inferior, aberturas e superaquecedores. A sulfidação requer condições redutoras, mas pode ser efetivamente evitada mediante o controle apropriado da combustão e a limitação da quantidade de arraste. O ferro reage com enxofre na fase gás formando sulfeto de ferro MeS, elemento que pode reduzir a camada oxidada protetora dos tubos metálicos (Vakkilainen, 2005).

phases may induce unexpectedly high corrosion rates (Lisa et al., 2009). Experiments involving high temperature corrosion of superheaters in biomass-fired boiler are performed and reported in details by Montgomery et al. (1996).

SUPERHEATER CORROSION IN RECOVERY BOILERS

Black liquor is a residue that contains lignin, cellulose, impurities and consumed chemicals from digesters. In order to recover the chemicals for pulping, its combustion is carried out in the kraft recovery boiler. According to Salmenoja (2004), four principal corrosion mechanisms have been identified: (1) high temperature oxidation, (2) sulfidation, (3) active oxidation, and (4) hot corrosion. These can be present individually or as a mixture of two or more different mechanisms.

High temperature oxidation

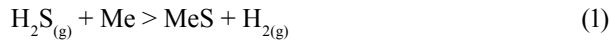
It is the most abundant corrosion mechanism, where the oxides are the most dominant corrosion products. Oxidation is present almost in every case of corrosion and typically occurs when metals are exposed to high temperatures in gases containing more than 1% vol. oxygen. High temperature oxidation is normally not considered a problem in modern recovery boilers because of the moderate steam parameters applied. However, the increase in steam temperature and pressure, which is an alternative for maximizing power-to-heat ratio, the oxidation of superheater tubes may become an important issue.

Baker et al. (2003) have tested new Ni-Cr-Mo-Si alloys in order to minimize the impact of high temperature oxidation. They showed that all alloys tested in oxygen with more frequent cycling to ambient temperature experienced significant increases in oxidation rate, except for alloy TD (Appendix 1). However, the alloy TD is composed by 75% Ni and rare earth metals, which seems unfeasible for the economic standpoint. Besides, it is unknown if such alloy can resist against other mechanisms of corrosion.

Sulfidation

Sulfidation is one of the most common corrosion mechanisms leading to metal loss in kraft recovery boilers (Salmenoja, 2004). It can attack lower furnace, openings and superheaters. Sulfidation requires reducing condition, but it can be effectively avoided by proper combustion control and by limiting the amount of carryover. The iron reacts with sulfur in the gas phase, forming iron sulfide MeS, which can reduce the protective oxidized layer of

A reação é descrita em (1), onde Me é ferro (Fe), cromo (Cr) ou níquel (Ni):



Corrosão devido a sulfidação é baixa até os 250°C, mas, quando utilizado aço carbono, aumenta rapidamente acima dos 310°C. Esse tipo de corrosão diminui quando é aplicada liga que contenha cromo. Aço inoxidável 304L é o mais tipicamente aplicado para o controle da corrosão por sulfidação (**Figura 1**). Por sua vez, o níquel é muito suscetível a sulfidação e ligas compostas com altos teores de Ni podem sofrer sulfidação muito rapidamente a temperaturas acima dos 630°C (Salmenoja, 2004). Um dos produtos da corrosão, uma mistura de níquel e sulfeto de níquel (NiS), funde nessa temperatura. Portanto, ligas com alto teor de níquel não devem ser usadas acima dos 630°C.

Um caso curioso envolvendo corrosão do superaquecedor, provavelmente por mecanismo de sulfidação, foi testemunhado por certa fábrica de celulose (Suik, 2000). A pressão de trabalho da caldeira era de 3,3-3,5 MPa e a temperatura cerca de 430°C-450°C. Durante o tempo em que aconteceu corrosão rápida era utilizada uma mistura de tiosulfato ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) e sulfato (Na_2SO_4) como sal de reposição (make up) e havia quantidades significativas de enxofre nas superfícies metálicas, sob a camada de depósitos. Foi afir-

metal tubes (Vakkilainen, 2005). The reaction is described by (1), where Me is iron (Fe), chromium (Cr), or nickel (Ni):



*Corrosion due to sulfidation is low up to 250°C, but when carbon steel is used it increases rapidly above 310°C. This type of corrosion decreases when alloy containing chrome is selected. Stainless steel 304L is the most typical to control sulfidation corrosion (**Figure 1**). On the other hand, nickel is very susceptible to sulfidation and alloys composed of high Ni contents can sulfidize very rapidly at temperature higher than 630°C (Salmenoja, 2004). One of the corrosion products, a mixture of nickel and nickel sulfide (NiS), melts at this temperature. Therefore, high nickel alloys should not be used at temperatures above 630°C.*

One curious case involving corrosion of superheater, probably by sulfidation mechanism, was witnessed by one pulp mill (Suik, 2000). The boiler operating pressure was 3.3-3.5 MPa and temperature around 430°C-450°C. During the time when rapid corrosion occurred, a mix of thiosulphate ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) and sulphate (Na_2SO_4) were used as make-up salt, and there was significant amounts of sulfur on the metal sur-

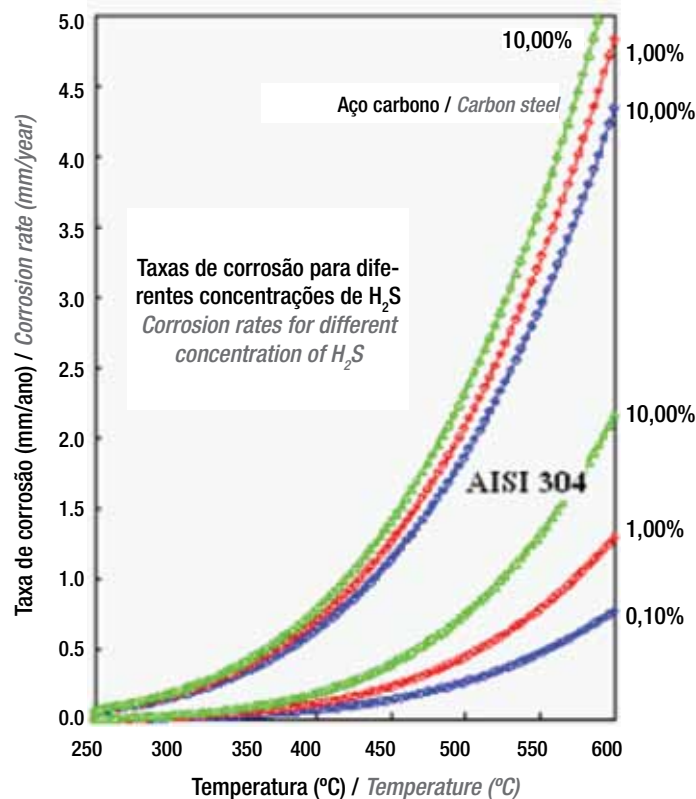


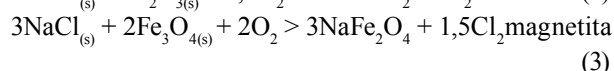
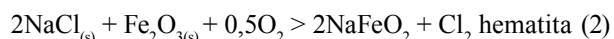
Figura 1. Efeito da temperatura e do H₂S na taxa de corrosão (Salmenoja e Tuiremo, 2001)
Figure 1. Effect of temperature and H₂S on corrosion rate (Salmenoja and Tuiremo, 2001)

mado que o uso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ poderia originar sulfeto extra e assim reduzir o ponto de fusão dos depósitos, com crescimento da taxa de corrosão. Segundo Bruno (2004), em uma caldeira de recuperação a química do enxofre ainda predomina sobre quaisquer influências do cloreto. Isso propõe que a química do enxofre poderia ser esquema de reação do mais alto interesse para estudo.

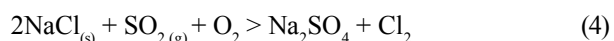
Yli-Olli *et al.* (2007) testaram, sob condições de redução, materiais como 304L, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, 4C54 e HR11N em diferentes misturas de gases de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e monóxido de carbono (CO), com e sem adição de vapor d'água. Os resultados mostraram que a adição de 15% de vapor d'água protegia o material de teste da sulfidação. Sem o vapor d'água, a sulfidação começou a baixas concentrações de H_2S e foi se acelerando com o aumento da concentração. Nesses testes, o aço inoxidável austenítico 304L e o Sanicro 36Mo demonstraram a melhor resistência à sulfidação.

Oxidação ativa

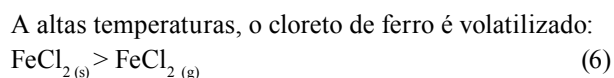
A oxidação ativa reporta-se a um processo onde a formação de cloreto metálico volátil incrementa a oxidação da liga. Nas ligas Fe-Cr, cloreto de ferro (FeCl_2) é principalmente responsável por oxidação ativa. Foram examinados alguns mecanismos de corrosão por cloro do superaquecedor (Grabke *et al.*, 1995), e podem ser sugeridas algumas reações. Cloretos alcalinos do fluxo de gás condensam nos tubos do superaquecedor e reagem com os óxidos de ferro ou cromo:



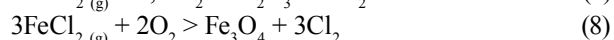
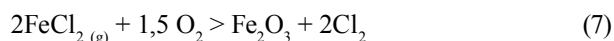
Os cloretos alcalinos no depósito podem também reagir com dióxido de enxofre da fase gás:



O cloro formado propaga-se através de trincas ou poros no depósito para a interface metálica e na ausência de oxigênio, condições redutoras, reage com ferro:



Os cloretos de ferro gasosos formados reagem com oxigênio dando origem a um óxido de ferro poroso e regenerando cloro. A sequência das reações pode ser observada na **Figura 2**.

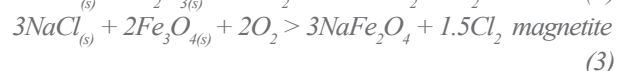
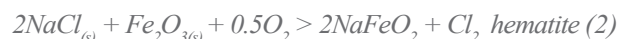


face under the deposit layer. They state that the use of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ might form extra sulfide and so reduce melting point of deposits and increase the corrosion rate. According to Bruno (2004), in a kraft recovery boiler the sulfur chemistry is still dominating over any chloride influences. It means that the sulfur chemistry may be most interesting reaction scheme to study.

Yli-Olli et al. (2007) tested, under reducing conditions, materials such as 304L, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, 4C54 and HR11N in different hydrogen sulphide (H_2S) and carbon monoxide (CO) gas mixtures, with and without addition of water vapour. The results showed that an addition of 15% of water vapour protected the test materials from sulfidation. Without water vapour, sulfidation started at low H_2S concentrations and was accelerated by increasing the concentration. In these tests the austenitic stainless steel 304L and Sanicro 36Mo had the best sulfidation resistance.

Active oxidation

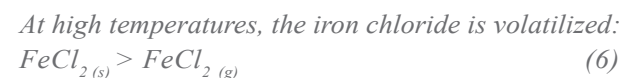
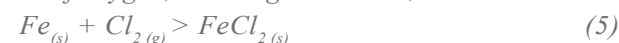
Active oxidation refers to a process where volatile metal chloride formation enhances the oxidation of the alloy. In Fe-Cr alloys, iron chloride (FeCl_2) is mainly responsible for active oxidation. Some mechanisms for superheater chlorine corrosion have been discussed (Grabke et al., 1995), and some reactions can be suggested. Alkali chlorides from the flue gas condense on the superheater tubes and react with iron or chromium oxides:



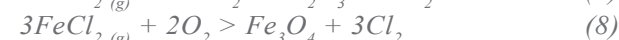
The alkali chlorides in the deposit can also react with sulfur dioxide from the gas phase



The chlorine formed diffuses through cracks or pores in the deposit to the metal interface and in absence of oxygen, reducing conditions, reacts with iron:



*The formed gaseous iron chlorides react with oxygen forming a porous iron oxide and regenerating chlorine. The sequence of reactions can be observed in **Figure 2**.*



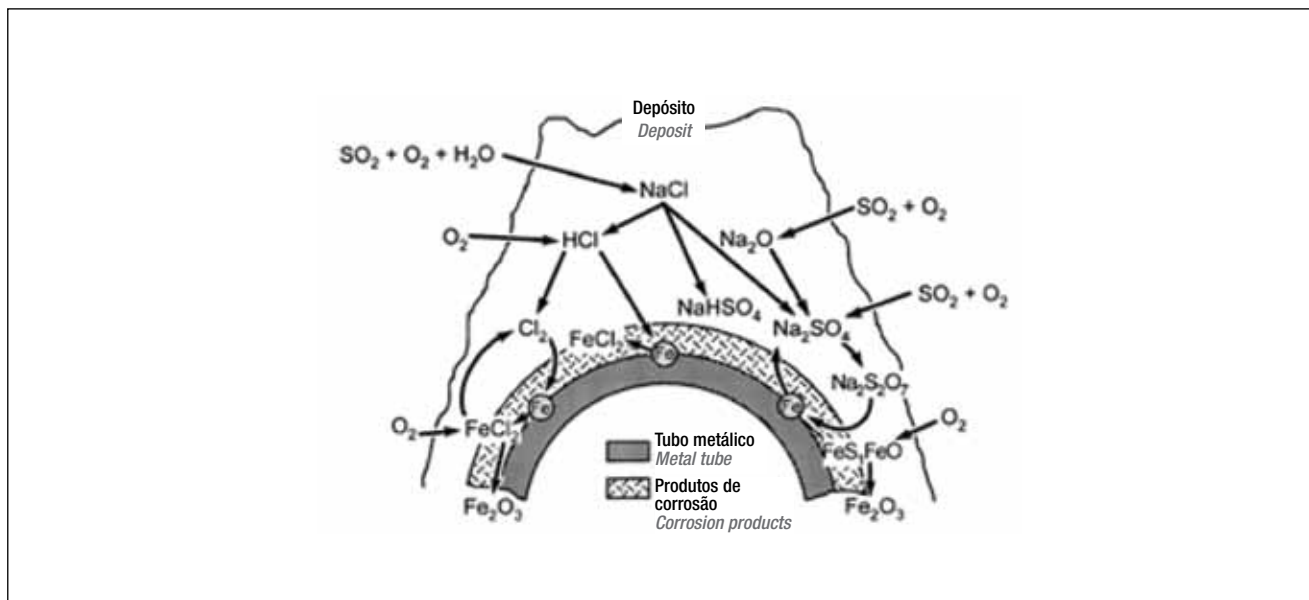
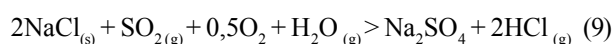


Figura 2. Oxidação ativa: sequência de reações ocorrendo em depósitos (Nielsen, 2000)
Figure 2. Active oxidation: sequence of reactions occurring in deposits (Nielsen, 2000)

O cloro liberado pode penetrar novamente a camada, desse modo renovando o ciclo de oxidação ativa (reações 5 a 8) e levando a taxas de corrosão extremamente altas aços de baixa liga e de ligas base-Fe. Ainda, tem sido observada oxidação ativa em aços com liga-Cr e ligas Fe-Cr. Ligas ferríticas Fe-Cr parecem mais propensas a esse tipo de ataque, embora ligas formadoras de alumina possam, algumas vezes, também serem suscetíveis a isso. Aparentemente, somente aços com alto conteúdo de Ni e ligas base-Ni resistem razoavelmente bem a esses ataques, o que pode ser uma de suas razões as menores pressões de vapor dos cloretos de níquel (Malkow *et al.*, 2004).

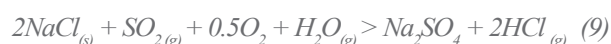
Segundo a reação 4, oxidação ativa pode ser também originada pela sulfatação de cloretos alcalinos nos depósitos. Isso acontece quando estiver disponível SO_2 suficiente nos gases de saída. Em condições úmidas, pode acontecer a seguinte reação (Warnqvist, 1976):



Como resultado dessa reação se dá a formação de cloreto de hidrogênio gasoso; que percorre os dispositivos de remoção de pó e deixa o processo como emissão via duto de gás. Então será possível, em tese, facilitar a remoção do cloro do ciclo de recuperação. Obviamente que a produção de HCl por via dessa reação é limitada pelo equilíbrio químico e cinéticas, e também pelas quantidades molares relativas de cloreto e SO_2 no gás de saída. Oxigênio e vapor d'água estão normalmente presentes em quantidades suficientes. Reações

*The liberated chlorine may penetrate again the scale, thus refurbishing the cycle of active oxidation (reactions 5 to 8) leading to extremely high corrosion rates of low alloyed steels and Fe-base alloys. Also, active oxidation has been observed for Cr-alloyed steels and Fe-Cr alloys. Ferritic Fe-Cr alloys seem to be most prone to this kind of attack while alumina forming alloys may sometimes also be susceptible to it. Seemingly, only high Ni-containing steels and Ni-base alloys withstand such attack reasonably well, which may have one of its reasons in the lower vapour pressures of nickel chlorides (Malkow *et al.*, 2004).*

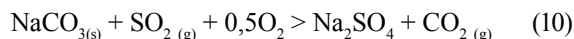
According to reaction 4, active oxidation may also be ignited by the sulfation of alkali chlorides in the deposits. It occurs when enough SO_2 is available in the flue gases. In wet conditions, the following reaction may occur (Warnqvist, 1976):



As a result of this reaction, gaseous hydrogen chloride is formed. It passes the dust removal devices and exits the process as flue gas emission. Then, in principle, it is possible to facilitate removal of the chlorine from the recovery cycle. Obviously the yield of HCl by this reaction is limited by the chemical equilibrium and kinetics, and also by the relative molar amounts of chloride and SO_2 in the flue gas. Oxygen and water vapor are usually present in sufficient amounts. Reac-

2, 3, 4 e 9 podem também acontecer na presença de potássio, KCl. O cloro liberado pode causar reação de corrosão se a sulfatação ocorrer próximo da superfície do tubo, o que pode levar a oxidação ativa e aumentar a corrosão dos tubos (Salmenoja, 2004).

Conforme Salmenoja *et al.*, (1999), corrosão significativa de ligas base-Fe-Cr na presença de HCl em condições oxidantes ocorre somente quando a temperatura do metal for superior a 600°C. Nesse caso, aumentar o teor de Cr na liga parece benéfico contra corrosão na presença de HCl. Contudo, nas condições da caldeira de recuperação a presença de vapor d'água deve ser levada em consideração. Se houver presença de cloretos alcalinos fundidos, a mistura de suas fases fundidas dissipa o vapor d'água, aumentando grandemente a capacidade de oxidação do fundido. É sabido que o vapor d'água aumenta a severidade do ataque básico em fundidos de cloretos alcalinos dissolvidos (Mäkipää, 2004). Outra reação possível de acontecer na sulfatação de carbonatos alcalinos pelo dióxido de enxofre livre no fluxo de gases de saída. Depósitos de superaquecedor de caldeira de recuperação moderna tipicamente contêm 5%-25% em peso de carbonatos alcalinos:



Dióxido de carbono não é gás corrosivo. Carbonatos alcalinos são sulfatados antes dos cloretos alcalinos (Tran e Villarroel, 1999), significando serem necessários altos níveis de SO₂ para sulfatar os cloretos caso carbonatos estejam presentes nos depósitos. Então, carbonatos alcalinos podem retardar o início da oxidação ativa em superaquecedores de caldeira de recuperação. Salmenoja e Mäkelä (2000) participaram de caso interessante em que a corrosão do superaquecedor não aconteceu. Eles concluíram que a FMT (First melting temperature – Primeira temperatura de fusão) era alta. Além disso, havia um relativamente grande teor de carbonato dos depósitos do superaquecedor, que atuou como tampão e protegeu o superaquecedor da corrosão.

Embora tenha sido ocasionalmente proposto que corrosão poderia ser também causada por cloro (Cl₂) do HCl, a possibilidade de tal corrosão é pequena. Segundo Adams *et al.* (1997), isso é devido ao fato de a concentração de HCl ser pequena e as condições nas caldeiras de recuperação não serem favoráveis à formação de Cl₂. O equilíbrio $2\text{HCl}_{(g)} + 0,5\text{O}_{2(g)} > \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ indica que a formação de Cl₂ é termodinamicamente possível somente em temperaturas superiores a 550°C e em atmosferas oxidantes.

tions 2, 3, 4 and 9 may also occur in presence of potassium, KCl. Released chlorine may cause corrosion reaction if the sulfation occurs near the tube surface, which may lead to active oxidation and increased corrosion of the tubes (Salmenoja, 2004).

According to Salmenoja et al., (1999), significant corrosion of high Cr-Fe-based alloys in the presence of HCl in oxidative conditions occurs only when the metal temperature is above 600°C. Then, increasing Cr content in the alloys appears to be beneficial against oxidation in the presence of HCl. However, in recovery boiler conditions, the presence of water vapor must be taken into consideration. If molten alkali chlorides are present, their molten mixture phases dissolve water vapor, enhancing greatly the oxidation power of the melt. Water vapor is known to enhance the severity of the basic attack in molten alkali chloride melts (Mäkipää, 2004). Another reaction that may occur is the sulfation of alkali carbonates by the free sulfur dioxide in the flue gases. Modern recovery boiler superheater deposits typically contain 5-25 wt% of alkali carbonates:



Carbon dioxide is not a corrosive gas. Alkali carbonates are sulfated prior to alkali chlorides (Tran and Villarroel, 1999), which means that high levels of SO₂ are needed to sulfate the chlorides if carbonates are present in the deposits. Therefore, alkali carbonate may retard the ignition of active oxidation in recovery boiler superheaters. Salmenoja and Mäkelä (2000) experienced one interesting case where the superheater corrosion did not occur. They concluded that the FMT (First melting temperature) was high. In addition, there was relatively high carbonate content of superheater deposits, which acted as a buffer and protected the superheaters from corrosion.

Although it has been occasionally suggested that corrosion may also be caused by chlorine (Cl₂) from HCl, the possibility of such corrosion is small. According to Adams et al. (1997), this is because the concentration of HCl is small, and the conditions in recovery boilers are not in favor of Cl₂ formation. The equilibrium $2\text{HCl}_{(g)} + 0.5\text{O}_{2(g)} > \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ indicates that the formation of Cl₂ is thermodynamically possible only at temperatures above 550°C and in oxidizing atmospheres.

Formação de depósitos e corrosão a quente causada por álcalis

Formação de depósitos

A dimensão da deposição de sal em uma caldeira de recuperação depende grandemente da capacidade da caldeira, da composição e desempenho da combustão do licor negro, das condições de operação da caldeira na fornalha inferior e das estratégias de operação dos sopradores de fuligem (Tran, 2004). A obstrução por sujidade aumenta quando há mais partículas nos gases de exaustão, quando as partículas são pegajosas e quando a eficiência do sopramento é baixa. Ainda que as superfícies do trocador de calor no duto do gás sejam sopradas continuamente, a acumulação intensa de depósitos pode exigir uma parada não-programada da caldeira e, com isso, uma significativa perda financeira.

Depósitos nas superfícies do superaquecedor são principalmente causados por impacto inercial de partículas arrastadas, que são partículas de fundido parcialmente oxidadas e/ou partículas de gotas de licor negro parcialmente queimadas e levadas pelo fluxo de gás. Segundo Backman *et al.*, (1987), partículas da fumaça também têm influência na dimensão do depósito. Ele é causado por termoforese, que acontece quando fluxo de gás quente passa por superfícies de transferência mais frias e forma gradiente de temperatura (**Figura 3**). A taxa de deposição por termoforese é proporcional a esse gradiente de temperatura, além do diâmetro das partículas e da concentração de partículas (Mikkanen, 2001 e Laursen, 1998). Partículas no fumo são formadas por condensação de vapores de compostos de sódio e de potássio no fluxo de gás. Fumos geralmente ocorrem na parte

Deposit formation and hot corrosion caused by alkalis

Deposit formation

The salt deposit extent in a recovery boiler depends greatly on the capacity of the boiler, the composition and combustion behavior of black liquor, the boiler operating conditions in the lower furnace and the operating strategies of the sootblowers (Tran, 2004). Fouling increases when more particles are present in the flue gases, when particles are sticky and when the sootblowing efficiency is low. Even though the heat exchanger surfaces in the flue gas channel are continuously soot blown, massive deposit accumulation may require an unplanned shutdown of the recovery boiler, thus causing significant financial losses.

Deposits on superheater surfaces are caused, mainly, by inertial impactation of carryover particles, which are partially oxidized smelt particles and/or particles of partially-burned black liquor droplets entrained in the flue gas. According to Backman *et al.*, (1987), fume particles also have influence on the deposition extent. It is caused by thermophoresis, which happens when hot flue gases pass colder transfer surfaces, and temperature gradient forms (**Figure 3**). Thermophoretic deposition rate is proportional to this temperature gradient, besides particles diameter and particle concentration (Mikkanen, 2001 and Laursen, 1998). Fume particles are formed by condensation of vapors of so-

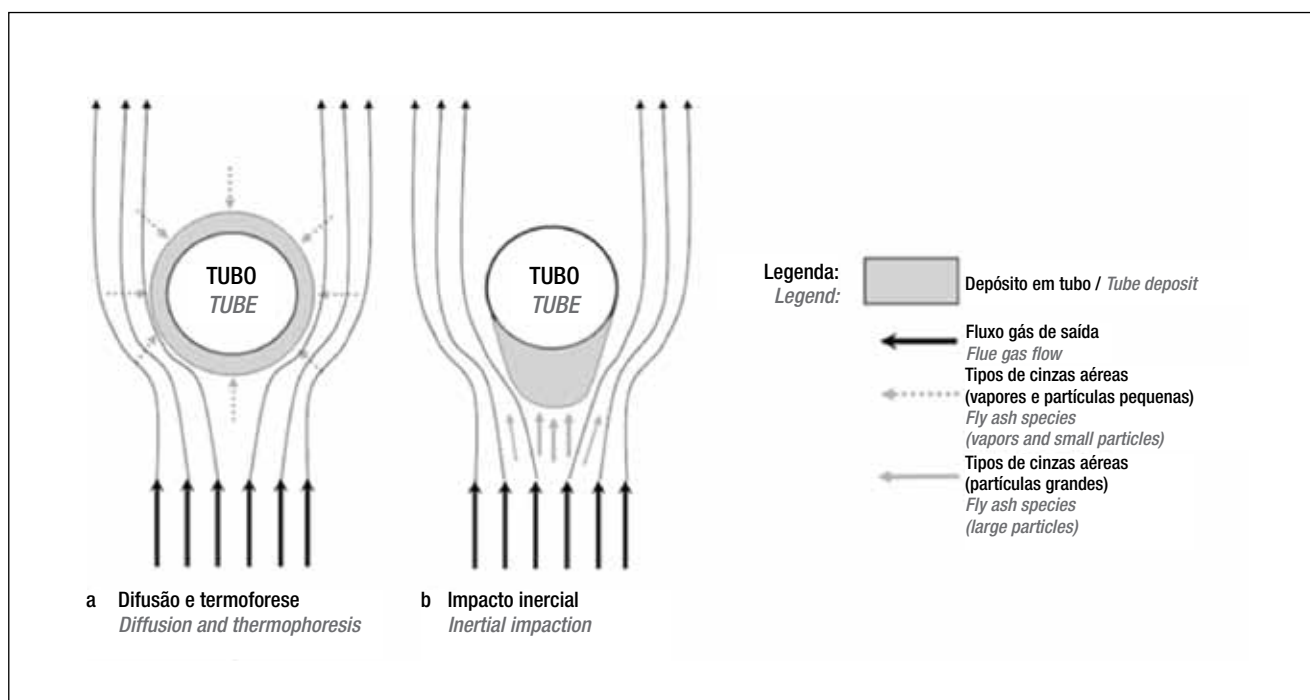


Figura 3. Mecanismos que controlam deposição e maturação de depósitos de cinza (Zbogard, 2009)
Figure 3. Mechanisms that control deposition and maturation of ash deposits (Zbogard, 2009)

alta do superaquecedor, no banco gerador e no economizador preferencialmente à parte baixa do superaquecedor, pois que as temperaturas da parte baixa são demasiado altas para que aconteça condensação. Na parte inferior do superaquecedor o arraste é dominante, formando depósitos duros, amalgamados e semelhantes a fundido (Minday *et al.*, 1997). Pyykönen e Jokiniemi (2003) têm demonstrado que a taxa de deposição é determinada pelo impacto inercial no superaquecedor.

A taxa de formação de depósitos em tubos de caldeira de recuperação é função da quantidade de fase líquida existente no depósito. Os depósitos não mantêm líquido abaixo do primeiro ponto de fusão e agem como partículas sólidas. Quando os depósitos contêm entre 15% e 70% de fase líquida, eles serão pegajosos e causadores de entupimentos rápidos caso não sejam removidos. Redução de transferência de calor do fluxo de gases é um dos principais inconvenientes dos depósitos em caldeiras de recuperação. A transferência é afetada pelas propriedades da camada de cinzas, como seriam a condutividade térmica, a emissividade e a espessura. O ambiente da caldeira favorece o crescimento de incrustações multicamadas, que é influenciado pelas características morfológicas da deposição. Portanto, parece que mecanismos de corrosão e suas taxas sejam imprevisíveis.

Corrosão a quente

No mecanismo de corrosão a quente, a camada protetora de óxido de metais e ligas é dissolvida pelos processos de oxidação, que são afetados por depósitos de sais fundidos. Como dito anteriormente, os gases portadores de Cl_2 , HCl, NaCl, e KCl causam corrosão ativa das ligas metálicas, mas esses gases podem também influenciar a corrosão gerada por outros mecanismos, tais como corrosão de ligas do superaquecedor por sulfato alcalino fundido. O primeiro ponto de fusão desses sais (T_0) é um conceito importante e útil, que auxilia na resposta a questões relativas a corrosão severa em caldeiras (Hupa, 2004). T_0 é a temperatura em que ocorre a primeira fase fundida quando o sal é aquecido. São também dadas definições variadas para as fases de amolecimento conforme o sal seja progressivamente derretido; a temperatura viscosa, T_{15} , quando a fração fundida é de 15%, a temperatura de circulação, T_{70} , e a temperatura de fusão total, T_{100} . Essas temperaturas são fortemente dependentes da composição do sal, que é basicamente uma mistura de Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaCl, KCl, Na_2CO_3 e K_2CO_3 . Haverá carbonato na fornalha superior da caldeira kraft, mas o sulfato será predominante na composição dos depósitos, tanto nos tubos do superaquecedor resfriados a vapor como nos tubos da fornalha superior resfriados a água (Bruno, 2001).

A temperatura do metal do tubo - em contato com o lado

dium and potassium compounds in the flue gas. Fume usually forms in the upper superheater, generator bank and economizer rather than the lower superheater because the lower superheater temperatures are too high for condensation to occur. In the lower superheater carryover is dominant, forming hard, fused and smelt-like deposits (Minday et al., 1997). Pyykönen and Jokiniemi (2003) have demonstrated that deposition rate is governed by inertial impaction in superheaters.

The rate of formation of deposits on recovery boiler tubes is a function of the amount of liquid phase present in the deposit. The deposits have no liquid below the first melting temperature and act as solid particles. When the deposits contain between 15% and 70% liquid phase, they will be sticky and cause rapid plugging if not removed. Reduced heat transfer from flue gases is one of the major disadvantages of deposits in recovery boilers. It is affected by the ash layer properties like thermal conductivity, emissivity and thickness. The boiler environment leads to multilayer growth of scales, which is influenced by morphological characteristics of deposition. Therefore, it seems that corrosion mechanisms and its rates are unpredictable.

Hot corrosion

In the mechanism of hot corrosion, the protective oxide scale of metals and alloys is dissolved by oxidation processes, which are affected by molten salt deposits. As mentioned before, the gases containing Cl_2 , HCl, NaCl, and KCl cause active oxidation of the metal alloys, but such gases may also influence the corrosion caused by other mechanisms, such as molten alkali sulfate corrosion of superheater alloys. The first melting temperature of these salts (T_0) is an important and useful concept that helps answering questions about severe corrosion in the boilers (Hupa, 2004). T_0 is the temperature at which the first molten phase appears when the salt is heated. Different definitions are also given for sticky stages as the salt is progressively melted: the sticky temperature, T_{15} , at which the molten fraction is 15%; the flow temperature, T_{70} ; and the temperature for completing melting, T_{100} . These temperatures are strongly dependent on the salt composition, which is basically a mixture of Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaCl, KCl, Na_2CO_3 and K_2CO_3 . There will be carbonate in the upper furnace of the kraft boiler, but the sulfate will dominate the composition of deposits both on the superheater steam-cooled tubes and on the upper furnace water-cooled tubes (Bruno, 2001).

The temperature of the tube metal - which faces the

interno do depósito exterior -, é normalmente estimada em cerca de 30°C-50°C acima da temperatura local do vapor (ou água) para superaquecedores expostos a radiação direta e cerca de 10°C-20°C acima da temperatura local do vapor (ou água) para superaquecedores protegidos da radiação direta (por exemplo: atrás do nariz). Isso é devido ao gradiente térmico através do tubo causado pela diferença de temperatura entre o vapor e o fluxo de gás. Consequentemente, a temperatura média da superfície do metal do tubo na saída do superaquecedor pode ser tão alta quanto 530°C ou 550°C se a temperatura do vapor for 480°C ou 500°C.

Em um estudo de caso (Hiner *et al.*, 2000), depois da instalação de precipitadores de alta eficiência em duas fábricas, a maior captura de cloretos de sódio e potássio aumentou as quantidades de cloretos reintroduzidos no licor mediante a reciclagem da cinza. As duas unidades incorreram em maior frequência de lavagens, menor disponibilidade e rápida deterioração das temperaturas do vapor superaquecido. Em consequência, as temperaturas de saída do vapor precisaram ser reduzidas de 482°C para 468°C a fim de reduzir as taxas de corrosão no superaquecedor secundário. Há também a possibilidade de a queima de licor com teor de sólidos mais alto ter diminuído as emissões anteriores de cloreto como HCl, o que levou a aumento de Cl no ciclo do licor.

Skrifvars *et al.* (2008), após testes de laboratório com material de superaquecedor, apresentaram dois novos termos à comunidade da corrosão: corrosão sub- T_0 , indicando a corrosão que ocorre abaixo de qualquer fusão do depósito e corrosão super- T_0 , indicando corrosão que acontece quando o depósito contém fundido. Todos sabemos que a corrosão aumenta com temperatura acima da faixa de fusão do depósito do superaquecedor. Contudo, os pesquisadores concluíram que corrosão poderia também acontecer a temperaturas claramente abaixo de qualquer fusão do sal dos depósitos, no caso de haver presença de cloro no sal. Isso significa que a purga de cloro e potássio do ciclo de recuperações químicas em uma fábrica de celulose kraft deve ser muito eficiente para que se abram possibilidades a aumento de temperaturas do vapor. Alguns pesquisadores, como Jaretun e Aly (2000) e Minday *et al.* (1997), estudaram a remoção de cloreto e potássio do ciclo de recuperação kraft.

Keiser *et al.* (2007) realizaram algumas experiências com a criação, em laboratório, de um “pior caso” de depósito sintético em superaquecedor, com T_0 ao redor dos 525°C. O objetivo era avaliar a aptidão de ligas metálicas. Foi constatado que a corrosividade do depósito sintético era intensificada significativamente na presença de mistura de gás reativo. Ocorreu efeito danoso de enxofre e oxigênio em combinação com cloro. Os resultados não foram de todo consistentes

internal side of the external deposit -, is usually estimated to be around 30°C-50°C above the local steam (or water) temperature for superheaters that see direct radiation and around 10°C-20°C above the local steam (or water) temperature for superheaters that are shielded from direct radiation (e.g. behind nose). This is due to the thermal gradient through the tube caused by the temperature difference between the steam and the flue gases. Consequently, the mean surface temperature of the tube metal at the superheater outlet can be as high as 530°C or 550°C if the steam temperature is 480°C or 500°C.

In a study case (Hiner et al., 2000), after installation of high efficiency precipitators in two mills, the higher capture of sodium and potassium chloride increased the amounts of chlorides that are re-introduced into the liquor via ash recycling. Both units experienced increased water wash frequency, reduced availability, and rapid degradation of superheated steam temperatures. Subsequently, steam outlet temperatures had to be reduced from 482°C to 468°C to decrease corrosion rates in the secondary superheater. There is also the possibility that higher solid firing decreased the previous emissions of chloride as HCl, which led to increase of Cl in the liquor cycle.

Skrifvars et al. (2008), after laboratory tests with superheater material, introduced two new terms to the corrosion community: sub- T_0 corrosion, indicating corrosion taking place below any melting of the deposit and super- T_0 corrosion, indicating corrosion taking place when the deposit contains melt. We all know that corrosion increases at temperature above the superheater deposit melting range. However, they concluded that corrosion could take place also at temperatures clearly below any melting of the salt deposits, when chlorine was present in the salt. It implies that purging of chlorine and potassium from the chemicals recovery cycle of a kraft pulp mill needs to be very efficient to open the possibilities for increased steam temperatures. Some researchers like Jaretun and Aly (2000) and Minday et al., (1997) studied the removal of chloride and potassium from the kraft recovery cycle.

Keiser et al. (2007) have performed some experiments by creating, in laboratory, a “worst case” synthetic superheater deposit, with T_0 around 525°C. The target was to evaluate alloy suitability. It was noticed that corrosivity of the synthetic deposit was significantly enhanced in the presence of the reactive gas mixture. There was a detrimental influence of sulfur and oxygen, in combination with chlorine. The results were not totally consistent



Figura 4. Imagem por microscópio óptico de superfície de tubo de superaquecedor de caldeira de recuperação que teve corrosão acelerada por mecanismo de “oxidação ativa” (Mäkipää *et al.*, 2004) / **Figure 4.** Optical microscope image of recovery boiler superheater tube surface which has experienced accelerated corrosion by the mechanism of “active oxidation” (Mäkipää *et al.*, 2004)

com a esperada tendência de menores taxas de corrosão para ligas com mais altos teores de cromo. Os pesquisadores concluíram que ainda há escasso conhecimento da sinergia entre os reagentes responsáveis pela corrosão constatada, tanto abaixo como acima da T_0 do depósito. Fujikawa *et al.* (1999) pesquisaram os efeitos da composição do depósito e da temperatura do vapor no comportamento da corrosão em aços diferentes. Concluíram que Cr, Mn e Mo eram elementos significativamente benéficos. N e Ni eram também benéficos acima de 600°C, enquanto C era um elemento extremamente prejudicial. Eles também selecionaram o seguinte aço inoxidável austenítico como novo aço resistente a corrosão: 0,03C – 1,0Si – 2,5/3,5Mn – 12,5/15,5Ni – 21,0/23,0Cr – 1,0/2,0Mo – 0,10/0,25N. Todavia, segundo Hupa (2004), pesquisa deve ser feita continuamente para investigar a ação da fase fundida na corrosão do superaquecedor.

Queimando combustível auxiliar

Alguns casos de falhas demonstram que oxidação ativa é, sem nenhuma dúvida, um forte mecanismo de corrosão em caldeiras de recuperação (Mäkipää *et al.*, 2004). Foi encontrado vanádio em depósitos (**Figura 4**), o que pode ter contribuído para a falha ao ser catalisado óxido de enxofre a trióxido de enxofre e, com isso, ser causada rápida sulfatação de cloreto alcalino. Caldeiras de recuperação kraft podem evidenciar altas taxas de corrosão ao queimar óleo como combustível auxiliar. A presença de vanádio pode explicar a influência do óleo na corrosão do superaquecedor. Milanez (2007) analisou a concentração de vanádio em cinza de caldeira de recuperação kraft e encontrou 30 ppm, o que pode resultar em ambiente altamente corrosivo para superaquecedores.

A maioria dos pesquisadores concorda que corrosão

*with the expected trend of lower corrosion rates for higher chromium-containing alloys. They conclude that there is still a poorly understood synergy between the reactants responsible for corrosion observed, both below and above the T_0 of the deposit. Fujikawa *et al.* (1999) investigated the effect of deposit composition and steam temperature on corrosion behavior for different steels. They concluded that Cr, Mn and Mo were significantly beneficial elements. N and Ni were also beneficial above 600°C, while C was an extremely harmful element. They also selected the following austenitic stainless steel as new corrosion resistant steel: 0.03C - 1.0Si - 2.5/3.5Mn - 12.5/15.5Ni - 21.0/23.0Cr - 1.0/2.0Mo - 0.10/0.25N. However, according to Hupa (2004), research has to be continuously done in order to explore the role of the molten phase for superheater corrosion.*

Burning oil as auxiliary fuel

*Some failures cases show that active oxidation is, without any doubt, an effective corrosion mechanism in recovery boilers (Mäkipää *et al.*, 2004). They found vanadium in the deposits (**Figure 4**), which may have contributed to the failure by catalyzing sulfur oxide to sulfur trioxide conversion and then leading to rapid alkali chloride sulfation. Kraft recovery boilers may have high corrosion rates when burning oil as auxiliary fuel. The presence of vanadium may explain its influence on superheater corrosion. Milanez (2007) analyzed the vanadium concentration of kraft recovery boiler ash and found 30 ppm, which may create a highly corrosive environment to superheaters.*

Most investigators agree that accelerated corrosion

acelerada por cinza de óleo ocorre devido à ação fluente de complexos de vanádio fundido sobre a camada protetora de óxido nos tubos (Joseph, 1991). No óleo combustível as impurezas importantes são: Na (sódio até 300 ppm), V (vanádio até 150 ppm) e S (enxofre entre 0,6% e 3,6%). Durante a combustão, essas impurezas fundem ou vaporizam e ficam depositadas sobre o metal a temperatura inferior à temperatura de condensação da espécie específica. Andijani (2004) descreve falhas de alguns tubos de caldeira principalmente causadas por corrosão a quente induzida por enxofre e vanádio. O vanádio, como impureza em óleo combustível, causa sérios problemas de corrosão devido à formação de V_2O_5 , que tem ponto de fusão de 670°C. O problema é frequentemente composto caso haja presença de sódio, pois certas misturas de óxidos V-Na têm ponto de fusão ainda mais baixo. Por exemplo, vanadil-vanadato de sódio $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$ funde a 535°C. Outro produto corrosivo coirmão do pentóxido de vanádio é o ortovanadato ($3NiO.V_2O_3$). Depósitos líquidos assim formados fluem sobre as camadas protetoras de óxidos nas ligas estruturais, fazendo-as vulneráveis a rápida corrosão. Têm sido muitas as proposições sugeridas para prevenir a corrosão óleo-cinza a alta temperatura: (1) tratamento do óleo para dele retirar vanádio, sódio e enxofre; (2) uso de ligas resistentes a corrosão e de revestimentos protetores; (3) baixo excesso de ar de operação; (4) uso de magnésio metálico, óxido de magnésio ou aditivos dolomíticos.

CONCLUSÃO

Os mecanismos exatos de ataque oxidante em tubos do superaquecedor, seja por ambiente gasoso agressivo ou por variados compostos químicos formados de cinzas, de depósitos de subprodutos ou de produtos corrosivos, não estão claros devido às dificuldades inerentes a duplicação e percepção das reações que acontecem *in situ*. Ainda que estudos relacionados a fenômenos da corrosão sejam publicados continuamente, sinalizando que soluções podem ser recomendadas, resulta necessária pesquisa adicional para que seja investigada com maiores detalhes a ação dos mecanismos envolvidos na corrosão do superaquecedor. Considerado que durante a operação da caldeira pode acontecer a associação de dois ou mais mecanismos de corrosão, torna-se difícil determinar as causas precisas dos danos ao superaquecedor. Para que a vida útil do superaquecedor possa ser prolongada, a solução atual para as fábricas de celulose é basicamente a de estabelecer um limite para os parâmetros do vapor. Todavia, essa solução, bem como a remoção de parte do cloreto e do potássio do sistema de licor negro, não assegura a eliminação da corrosão no superaquecedor.

by oil ash occur due to fluxing action of molten sodium vanadium complexes on the protective oxide scale on the tube (Joseph, 1991). In fuel oil, the important impurities are: Na (sodium up to 300 ppm), V (vanadium up to 150 ppm) and S (sulfur between 0.6% and 3.6%). During combustion, these impurities melt or vaporize and get deposited on metal at temperatures below the condensation temperature of the specific species. Andijani (2004) describes failure of some boiler tubes mainly caused by sulfur and vanadium induced hot corrosion. Vanadium as an impurity in fuel oil causes serious corrosion problems because of the formation of V_2O_5 , which has a melting point of 670°C. The problem is often compounded if sodium is present because some V-Na mixed oxides have still lower melting point. For example, sodium vanadyl-vanadate $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$ melts at 535°C. Another corrosion causing daughter product of vanadium pentoxide is orthovanadate ($3NiO.V_2O_3$). Liquid deposits formed in this way flux the protective oxide layers on structural alloys, making them vulnerable to rapid corrosion. Many approaches have been taken to prevent high-temperature oil-ash corrosion: (1) oil treatment to remove vanadium, sodium, and sulfur from the oil; (2) the use of corrosion-resistant alloys and protective coatings; (3) low-excess air operation; (4) use of magnesium metal, magnesium oxide, or dolomite additives.

CONCLUSION

The exact mechanisms of oxidative attack of superheater tubes by either an aggressive gaseous environment or by several complex chemicals formed from ashes, deposit by-products or corrosion products, are unclear due to difficulties involved in duplicating and understanding the reactions going on in-situ. Even though studies concerning corrosion phenomena are continuously published, which means that solutions can be recommended, it seems that additional research is needed to explore in more detail the role of the mechanisms involved in superheater corrosion. Since a mixture of two or more different mechanisms of corrosion may happen during the boiler operation, it is difficult to precisely find the causes of superheater damages. In order to extent the lifetime of superheater tubes, the solution for pulp mills today is basically to set a limit for the steam parameters. However, this solution, as well as removing part of the chloride and potassium from the black liquor system, does not guarantee the elimination of superheater corrosion.

Apêndice 1. Exemplo de composições de vários materiais de superaquecedor (Vakkilainen, 2005). A composição real pode variar dependendo do fabricante do tubo e do lote de fabricação / **Appendix 1.** Example compositions of various superheater materials (Vakkilainen, 2005). The actual composition can vary depending on the tube manufacturer and the production batch

Material	Cr	Ni	Mo	Si	Cu	Al	Mn	C	Fe	Outro / Other
15Mo3	0.30	0.30	0.30	0.26	0.30	-	0.65	0.16	97.60	-
SA213 - T12	1.00	-	0.50	0.45	-	-	0.45	0.10	97.50	P,S
13CrMo44	1.00	0.30	0.30	0.26	0.30	-	0.55	0.14	97.10	-
SA213 - T11	1.25	-	0.50	0.75	-	-	0.45	0.15	96.90	P
10CrMo910	2.30	-	1.00	-	-	-	0.50	-	96.10	-
SA213 - T22	2.25	-	1.00	0.75	-	-	0.45	0.15	95.40	P
X10CrMoVNb91	9.00	0.30	1.00	0.40	-	-	0.50	-	88.70	V, Nb
SA213 - T91	9.00	0.33	0.99	0.24	-	0.03	0.45	0.11	88.70	Cb,N
HCM 12	12.00	-	1.00	-	-	-	-	-	86.90	V, Nb
X20CrMoV121	12.00	0.50	1.00	0.50	-	-	0.50	0.23	85.20	V
AISI 304	19.00	9.50	-	-	-	-	-	-	71.40	-
SS 3338	18.00	12.00	-	0.72	-	-	0.15	-	69.20	Nb, Ta
AISI 316	17.00	11.00	2.70	-	-	-	-	-	69.20	-
AISI 321	18.50	10.20	-	0.75	-	-	2.00	0.06	68.50	-
AISI 347	17.50	10.30	-	1.30	-	0.70	1.60	0.08	68.40	Nb, Ta
245 MA	21.00	11.00	-	1.70	-	-	-	-	66.20	-
2205	22.00	5.50	3.20	1.00	-	-	2.00	-	66.20	-
Esshete 1250	16.00	11.00	1.25	1.00	-	-	7.00	-	62.50	V, Nb
AISI 309	23.00	14.50	-	0.70	-	-	1.50	0.10	60.20	P
HR2M	22.20	14.40	1.49	0.55	-	-	3.14	0.03	58.10	N
YUS170	24.40	13.20	1.50	0.78	-	-	0.58	0.02	59.50	N, P
800 modificado <i>800 modified</i>	20.00	30.00	1.50	0.20	-	-	1.50	0.10	53.90	Ti,Nb,V
AISI 310	25.00	20.50	-	0.50	-	-	-	0.08	53.80	-
SAVE 25	23.00	18.00	-	0.40	3.00	-	1.00	0.10	52.30	Nb,W,N
NF709	20.00	25.00	1.50	0.60	-	-	1.0	0.07	50.80	Ti,Nb,N
Liga 800 HT <i>Alloy 800 HT</i>	21.00	32.50	-	0.50	0.40	0.40	0.75	0.05	44.30	Ti
HR3C	25.00	29.50	-	0.42	1.28	-	1.10	0.06	42.60	N
AC66	27.00	32.00	-	0.25	-	0.02	0.80	0.06	39.20	Ce, Nb
Sanicro 28	27.00	31.00	3.50	-	1.00	-	0.05	0.01	37.30	-
Sanicro 38	21.00	38.00	2.50	0.30	1.70	-	0.80	-	35.60	Ti
Liga 825 <i>Alloy 825</i>	22.00	39.00	3.50	0.36	-	-	0.50	-	34.50	Ti
HR11N	28.50	41.20	1.06	0.12	-	-	0.50	0.01	28.60	N
HR120	25.00	37.00	2.50	0.60	0.18	0.10	0.70	0.05	27.50	Nb,Co,W
Microfer 45 TN	27.00	46.90	-	2.70	-	0.20	-	0.08	23.00	Re
Super 625	21.00	52.70	8.97	0.21	-	0.28	0.20	0.01	15.80	Nb
Liga 600	15.50	74.00	-	0.25	0.26	-	0.50	0.07	9.30	V, Nb
Sanicro 65	21.00	61.00	8.40	0.35	-	-	0.38	-	8.80	-
Liga 625 <i>Alloy 625</i>	21.00	58.00	9.00	0.50	-	0.40	0.50	0.10	5.00	Nb, Ti
Liga TD <i>Alloy TD</i>	22.00	74.80	3.00	1.40	-	-	-	0.01	0.10	Ce, La

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Adams, Terry N., Frederick, Wm. James, Grace, Thomas M., Hupa, Mikko, Iisa, Kristiina, Jones, Andrew K. and Tran, Honghi, *Kraft recovery boilers*, AF&PA, Tappi Press, Atlanta, 381 p. ISBN 0-9625985-9-3. 1997.
2. Andijani I., Malik A.U., *Sulfur and vanadium induced hot corrosion of boiler tubes*, presented at Chemistry & Industry Conference, King Saud University, Riyadh, on 11 to 15 Dec.2004.
3. Baker B. A., Smith G. D., Pint B. A. and Walker L. R., High-Temperature Oxidation Behavior of a New Ni-Cr-Mo-Si Alloy, NACE Paper 03-476, Houston, TX, presented at NACE Corrosion 2003, San Diego, CA, March 2003.
4. Bruno F., Superheater corrosion in kraft recovery boilers, Rapport M3-613. Stiftelsen for Värmeteknisk Forskning, Stockholm. 129p. 1997.
5. Bruno F., Thermochemical aspects on chloride corrosion in kraft recovery boilers, Proceedings of Corrosion Conference No.01426, Houston, Texas, USA. 2001
6. Bruno F.: "Corrosion as a cause for recovery boiler damages", 11th International Conference on Pulp & Paper Industry Corrosion, Charleston, South Carolina. 2004.
7. Fujikawa H., Makiura H., Nishiyama Y., *Corrosion behavior of various steels in black liquor recovery boiler environment*, Materials and Corrosion, Vol. 50, pp. 154-161. 1999.
8. Grabke H.J., Reese E., Spiegel M., *The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits*, Corrosion Science, Vol. 37, No. 7, pp. 1023-1043. 1995.
9. Hiner L.A., Blair M.A., Moyer S.C., Wiggins D., *Liquor Cycle Chloride Control Restores Recovery Boiler Availability*, Presented to TAPPI Engineering Conference September, Atlanta, Georgia, U.S.A. 17-21, 2000.
10. Hupa M., Research highlights in recovery boiler chemistry" presented at International Recovery Boiler Conference, Porvoo, Finland. 2004.
11. Hupa M., Matinlinna J., *Combustion and Gasification Research Programme – Technical Review 1993-1998*", LIEKKI 2, vol 1, report L98-3, ÅBO Akademi University. 1998.
12. Jaretun A., Aly G., *Removal of Chloride and Potassium from Kraft Chemical Recovery Cycles*, Separation Sci and Technology, 35(3), pp. 421–438. 2000.
13. Johansson L., Svensson J., Skog E., Pettersson J., Pettersson C., Folkesson N., Asteman H., Jonsson T., Halvarsson M., Critical Corrosion Phenomena on Superheaters in Biomass and Waste-Fired Boilers, Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium. 2007.
14. Joseph Singer P.E., *Combustion – Fossil Power*, published by Combustion Engineering, Inc. ISBN 0-9605974-0-9. 1991.
15. Keiser J.R., Kish J.R., Frederick L.A., Willoughby A.W., Choudhury K.A., Singbeil D.L., Jetté F.R., Gorog J.P., *Recovery Boiler superheater corrosion study*, International Chemical Recovery Conference, Québec, Canada. 2007.
16. Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H., *Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential Problems and Remedies*, Fuel Processing Technology, Vol. 90, pp. 21-50. 2009.
17. Laursen K, Frandsen F, Larsen OH., *Ash deposition trials at three power stations in Denmark*, Energy and Fuels, Vol. 12, pp. 429–42, 1998.
18. Lisa K., Lu Y., Salmenoja K., Sulfation of Potassium Chloride at Combustion Conditions, Energy and Fuels, Vol. 13, pp. 1184-1190, 1999.

19. Malkow T. , Mäkipää M.I., Ungeheuer J., Fordham R.J., Baxter D.J., Cyclic TGA testing to evaluate chloride enhanced oxidation resistance of superheater steels, 11th International Conference on Pulp & Paper Industry Corrosion, Charleston, South Carolina, 2004.
20. Mikkanen P., Jokiniemi J. K., Kauppinen E., Vakkilainen E., *Coarse ash particle characteristics in a pulp and paper industry chemical recovery boiler*, Fuel, Vol. 80, pp. 987-999, 2001.
21. Minday A., Reid D., Burke M., Brown C., *An Overview of Various Strategies for Balancing Salt cake, Chloride and Potassium Levels in an ECF Kraft Mill*, Presented at the TAPPI Minimum Effluent Symposium, San Francisco, Oct. 23-24, 1997.
22. Mäkipää M. , Kauppinen E., Lind T., Pyykönen J., Jokiniemi J. , McKeough P., Oksa M., Malkow Th., Fordham R.J., Baxter D., Koivisto L., Saviharju K., Vakkilainen E., Superheater tube corrosion in recovery boilers, 11th International Conference on Pulp & Paper Industry Corrosion, Charleston, South Carolina, 2004.
23. Milanez A.F., *Characterization of ions concentration in industrial pulp production and chemical recovery systems*, Revista O Papel, August, pp. 48 – 83. Brazil, 2007
24. Montgomery M.; Maahn, EE., Nielsen, K.A., Gotthjælp K., Brøndsted P., Jansen, P., High Temperature Corrosion of Superheater Materials for Power Production through Biomass, ISBN: 87-550-2205-7 , 167p, 1996.
25. Nielsen H.P., Frandsen F.J., Dam-Johansen K., Baxter L., *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26, pp. 283–298, 2000.
26. Pyykönen J.; Jokiniemi J., *Modelling alkali chloride superheater deposition and its implications*, Fuel Processing Technology Vol.80, pp.225–262, 2003.
27. Salmenoja K., Hupa M., Backman R., Laboratory studies on the influence of gaseous HCl on fireside corrosion of superheaters, Journal of the Institute of Energy, Vol. 72, pp. 127-133. 1999.
28. Salmenoja, K., Mäkelä, K., Relations between superheater corrosion conditions in a black liquor recovery boiler and a power boiler fired with biofuels, Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol 15 no.1. 2000.
29. Salmenoja K., Superheater corrosion in modern recovery boilers, presented at International Recovery Boiler Conference, Porvoo, Finland. 2004.
30. Salmenoja, K., Tuiremo, J., Achievements in the control of superheater corrosion in black liquor recovery boilers, Tappi Engineering, Finishing & Converting Conference, Tappi Press, Atlanta, GA, 9 p. 2001.
31. Skrifvars B.J., Backman R., Hupa M., Salmenoja K., Vakkilainen, E., Corrosion of superheater steel materials under alkali salt deposits. Part 1: The effect of salt deposit composition and temperature, Corrosion Science, Vol. 50, pp. 1274–1282. 2008.
32. Suik, Heinrich, Catastrophic corrosion of superheater tubes. UEF Conference on Behavior of Inorganic Materials in Recovery Boilers, Bar Harbor, Maine, 4 - 9, United Engineering Foundation, 13 p. June 2000.
33. Tran H., Fouling of tube surfaces in kraft recovery boilers presented at International Recovery Boiler Conference, Porvoo, Finland. 2004.
34. Tran, H. N., Villarroel, R., Effect of CNCG Combustion on Recovery Boiler Performance and Precipitator Dust Composition, Tappi Engineering Conference, Tappi press, Atlanta. 1999.
35. Vakkilainen E., *Kraft recovery boilers – Principles and practice*, Chapter 10, The Finnish Recovery Boiler Committee, Valopaino Oy, Helsinki, Finland. ISBN 952-91-8603-7, 244 p. 2005.
36. Warnqvist B., Norrström H., *Chlorides in the recovery boiler as a mechanism for chloride removal*, TAPPI Press Vol 59, 11 (89-91). 1976.
37. Yli-Olli S., Pohjanne P., Heikinheimo L., Kinnunen T., Pankakoski P.H., Sulphidation of advanced kraft recovery boiler materials, International Chemical Recovery Conference, Canada, 2007.