

Processus d'interaction corrosion / érosion / dépôt dans les enceintes de traitement thermique des déchets

Etat de l'art



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**PROCESSUS D'INTERACTION
CORROSION / EROSION / DEPOT DANS LES ENCEINTES
DE TRAITEMENT THERMIQUE DES DECHETS**

ÉTAT DE L'ART

RAPPORT FINAL

janvier 2006

M. HAZI – POCEDIS - Verneuil en Halatte

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Processus d'interaction corrosion / érosion / dépôt dans les enceintes de traitement thermique des déchets - Etat de l'art, 2006, 105 p, n°03-0223/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2006

Etude RECORD n°03-0223/1A

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION :	4
II. PRINCIPAUX TYPES DE DISPOSITIFS DE TRAITEMENT THERMIQUE INCINERATIF DES DECHETS :	5
II.1 LES FOURS A GRILLES:	5
II.2 LES FOURS TOURNANTS ET/OU OSCILLANTS.....	6
II.3 LES FOURS A LIT FLUIDISE	7
II.3.1 La technologie du lit fluidisé dense (LFD), ou lit bouillonnant.....	8
II.3.2 La technologie des lits fluidisés rotatifs (LFR). Procédé Ebara.....	9
II.3.3 La technologie des lits fluidisés circulants (LFC).....	9
II.4 LES PROCEDES DE CO-INCINERATION.....	10
III. LES DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT DES FUMÉES / RECUPERATION D'ENERGIE.	11
III.1 LE REFROIDISSEMENT (« QUENCH ») DES FUMÉES.....	11
III.2 LA RECUPERATION D'ENERGIE CALORIFIQUE SUR CHAUDIERE.....	11
IV. LES TYPES DE MATERIAUX UTILISES DANS LES INSTALLATIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE.	13
IV.1 LES MATERIAUX METALLIQUES.....	13
IV.2 LES MATERIAUX REFRACTAIRES.....	14
V. LES PATHOLOGIES ECD DANS LES INSTALLATIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE.	16
VI. ORIGINES DES PATHOLOGIES ECD DANS LES INSTALLATIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE.	19
VII. LES MECANISMES ECD MIS EN JEU	23
VII.1 LES TEMPS CARACTERISTIQUES.....	23
VII.1.1 Temps de relaxation.....	23
VII.1.2 Temps de chauffage/ refroidissement.....	24
VII.1.3 Temps de fusion/ solidification.....	26
VII.2 PROCESSUS DE TRANSFERT PARTICULES / PAROI.....	28
VII.2.1 Processus dynamique d'impaction particulaire.....	28
VII.2.2 Transfert par diffusion particulaire turbulente.....	34
VII.2.3 Transfert par diffusion Brownienne.....	36
VII.2.4 Transfert par diffusion thermophorétique.....	37
VII.2.5 Processus de condensation des vapeurs de solide fondu.....	40
VII.3 INTERACTIONS PARTICULE/PARTICULE.....	40
VII.3.1 Coagulation/agglomération thermique.....	41
VII.3.2 Coagulation/agglomération cinématique.....	42
VII.3.3 Agglomération/frittage (sintering) particules-particules dans les dépôts.....	42
VII.4 INTERACTIONS PARTICULE / PAROI.....	44
VII.5 INTERACTIONS DES DIFFERENTS MECANISMES DE TRANSPORT/DEPOT.....	49
VII.6 PROCESSUS D'EROSION.....	50
VII.7 PROCESSUS DE CORROSION.....	52
VII.6.1 Corrosion par oxydation.....	57
VII.6.2 Corrosion en atmosphère réductrice.....	59
VII.6.3 Corrosion par les composés soufrés.....	59
VII.6.4 Corrosion par les composés chlorés.....	62
VII.7 L'EROSION / CORROSION.....	66
VII.8 COUPLAGE DES MECANISMES ECD.....	67

VIII. METHODES ET METROLOGIES DE CARACTERISATION DES PROCESSUS D'EROSION/CORROSION/DEPOT.	69
VIII.1 METROLOGIES.	69
VIII.1.1 L'émission acoustique (E.A.)	69
VIII.1.2 Les mesures pondérales ou mesures gravimétriques	69
VIII.1.3 La mesure de la résistance électrique	70
VIII.1.4 Les traceurs.....	70
VIII.1.5 Les ultrasons.....	70
VIII.1.6 Spectroscopie Raman	71
VIII.1.7 Les mesures par envoi de faisceaux	71
VIII.2 METHODES DE DETECTION PAR SUIVI D'INSTALLATIONS	72
IX. LES REMEDES : PROCEDURES ET MOYENS.....	76
IX.1 MAITRISE DE LA CONDUITE.....	76
IX.2 EMPLOI DE MATERIAUX PLUS RESISTANTS ;.....	78
IX.2.1 Matériaux réfractaires	78
IX.2.2 Les pré-traitements thermiques des aciers utilisés.....	78
IX.2.3 Les aciers inoxydables	78
IX.2.4 Les alliages d'aluminium	79
IX.2.5 Les alliages de nickel.....	79
IX.2.6 Le titane	81
IX.2.7 Les alliages de zirconium et/ou tantal	81
IX.2.8 Les céramiques.....	81
IX.2.9 Les matériaux composites	82
IX.2.10 Utilisation de revêtements minéraux.....	83
IX.2.11 Utilisation de revêtements métalliques	84
IX.2.12 Utilisation d'inhibiteurs.....	85
IX.3 LIMITATION DES TRANSITOIRES ET CHOCS THERMIQUES.....	86
IX.4 CONTROLE DE LA TEMPERATURE	86
X. LES NOUVEAUX PROCEDES DE TRAITEMENT VIS A VIS DES PROCESSUS ECD.	87
X.1 PROCESSUS ECD EN OXY-COMBUSTION.	87
X.2 PROCESSUS ECD EN PYROLYSE.	88
X.3 PROCESSUS ECD EN GAZEIFICATION	92
X.4 PROCESSUS ECD EN OXYDATION PAR VOIE HUMIDE (OVH).....	97
X.4.1 Condition sous-critique ($P < 150$ bars , $T < 300^{\circ}\text{C}$)......	98
X.4.2 .Condition super-critique ($P \approx 250$ bars, $375^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$)......	99
XI. CONCLUSIONS	102
XII. LISTE DES FIGURES	103

I. INTRODUCTION :

Le présent document vise à établir un état de l'art détaillé des processus et pathologies associées aux phénomènes d'érosion, de corrosion et de dépôts (ECD), rencontrés dans les enceintes de traitement thermique des déchets, et aux conditions de leur limitation.

La description de ces problèmes d'érosion/corrosion/dépôt sera restreinte aux interactions parois/fumées, à différents niveaux de température et d'atmosphère de traitement.

On se limitera aux dispositifs placés en amont des unités de traitement de fumée, en particulier des filtres à manches.

Les parois des installations étudiées peuvent être aussi bien métalliques que réfractaires ; elles se réfèrent à des dispositifs de type :

- Chambres primaires de combustion/incinération
- Chambres secondaires (postcombustions)
- Faisceaux de chaudières (évaporateurs, surchauffeurs,)
- Economiseurs
- Réchauffeurs d'air

Cette revue sera effectuée pour différentes technologies d'incinération, ainsi que pour différents types de déchets (déchets chlorés, déchets humides, déchets à cendre fusibles, présence d'alcalins...) et combustibles primaires (fuel lourd, coke de pétrole, biomasse...). Les cas de co-incinération ou de combustion de déchets en mélange seront également envisagés.

Se trouve exclu de cette revue, tout ce qui concerne les processus de corrosion et encrassement coté liquide, en particulier l'entartrage des échangeurs.

La problématique ECD sera également abordée pour ce qui concerne les nouvelles voies de traitement thermique de déchets, en particulier, par oxy-combustion, pyrolyse, gazéification. Bien que l'oxydation en voie humide de déchets aqueux ne fasse pas strictement partie des traitements en phase gaz, les nouveaux procédés associés seront décrits, compte tenu de leurs développements, et ce, en relation avec les processus ECD associés.

II. PRINCIPAUX TYPES DE DISPOSITIFS DE TRAITEMENT THERMIQUE INCINERATIF DES DECHETS :

Avant d'aborder les pathologies ECD, il est utile d'effectuer, au préalable, une description sommaire des différents types d'installations de traitement thermique des déchets, et ce afin de mieux présenter le contexte de l'étude.

Plusieurs technologies sont actuellement disponibles, en ce qui concerne les procédés d'incinération de déchets :

- les fours à grilles.
- les fours tournants et/ou oscillants.
- les fours à lit fluidisé.

A ces procédés, il faut adjoindre les installations de co-incinération, dans lesquelles les déchets sont essentiellement utilisés en tant que combustible d'appoint, ou sont traités thermiquement en vue de leur élimination par combustion simultanée dans la charge d'un procédé de transformation matière et / ou énergie.

II.1 Les fours à grilles:

Dans ce type de four, la combustion du déchet a lieu sur un support mobile, consistant en une grille constituée soit de barreaux (mouvements de translation du déchet), soit de rouleaux (mouvements de rotation), et/ou de gradins. Les fumées produites sont extraites, en partie haute, vers une enceinte verticale réfractorisée, couplée ou non à une chaudière de récupération.

Les éléments de la grille (barreaux, rouleaux) forment un ensemble de pièces mobiles animées de mouvements alternatifs, permettant l'avancement du déchet, ainsi que son brassage continu.

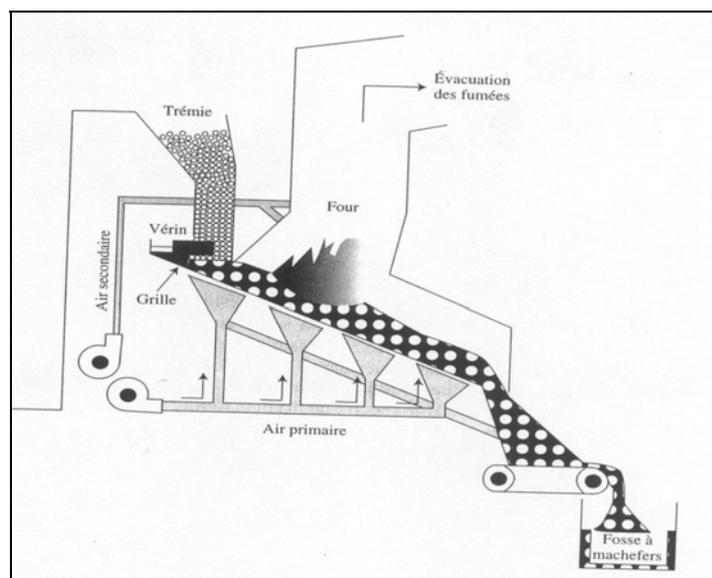


Figure 1 : Schéma de principe d'un four à grille.

L'air primaire de combustion, en excès, est soufflé sous la grille, de façon uniforme ou étagée, via des caissons de distribution. Ce mode d'aération permet non seulement le refroidissement de la grille, mais aussi une aération poussée du déchet en cours de

combustion. Cet air peut être préchauffé, afin d'améliorer le rendement global de la combustion, et ce, à l'aide d'un échangeur (réchauffeur d'air), disposé en aval du foyer, sur les fumées issues de la combustion.

Les gaz produits par la combustion du déchet sont mélangés à de l'air secondaire, en général préchauffé, et fourni au dessus de la grille pour permettre la post-combustion des matières volatiles et imbrûlés formés.

Les temps de séjour couramment pratiqués pour obtenir une combustion complète du déchet sur grille, sont de l'ordre de 45mn à 1 heure, à une température ne dépassant pas 1100°C, afin d'éviter les processus de fusion des fractions minérales sur grille. Pour la phase gaz, dans la zone de post-combustion, des temps de séjour de 2 à 4 secondes, à 850°C et à au moins 6% d'oxygène sont nécessaires.

L'ensemble de la chambre de combustion est équipé de matériaux réfractaires, permettant de supporter les températures typiques de l'incinération, comprises entre 900 et 1000°C.

Les combustions réalisées en four à grille sont globalement oxydantes, compte tenu des excès d'air pratiqués, avec cependant un étagement de l'air entre air primaire, injecté sous grille, et air secondaire, injecté en partie haute du four, au dessus de la grille. Dans la pratique, certaines zones de la couche de déchet peuvent être en conditions mi-oxydantes, voire réductrice, génératrices de concentrations élevées en CO.

De plus, le mélange entre fumées primaires et air secondaire, n'est pas nécessairement parfait, l'air secondaire étant introduit par des injecteurs disposés en façades verticales, et donc, à distance significative du flux principal.

L'introduction d'air primaire sous grille est à l'origine d'un fort taux d'envol de particules fines, de cendres, ou d'imbrûlés carbone, à la source des processus d'encrassement des parois réfractaires et des dispositifs de récupération calorifique aval.

Les atmosphères générées sont chargées en gaz acides (HCl, Sox,...), à l'origine des processus de corrosion, aussi bien des parois réfractaires que des tubings métalliques aval.

II.2 Les fours tournants et/ou oscillants

Ce type de fours consiste essentiellement en une enceinte cylindrique réfractorisée, légèrement inclinée sur l'horizontale (1 à 4°), mis en mouvement de rotation lent (moins de 2 t/mn), ou d'oscillation, pour permettre la mise en mouvement du déchet.

L'intérieur du four peut être lisse ou bien équipé d'inserts permettant le brassage du déchet en cours de traitement. Ce type de four est, en général, équipé d'une double enveloppe, assurant le préchauffage de l'air de combustion, celui-ci étant injecté sous le déchet.

En four tournant, les fumées sont extraites au niveau de l'introduction des déchets, en face avant, les fumées progressant, dans ce cas, à contre courant de la charge. Dans le cas d'un four oscillant, les fumées sont extraites au milieu du four, au niveau de l'enveloppe cylindrique, les fumées progressant alors à co, puis contre courant de la charge.

Ces fumées sont enfin dirigées vers une chambre de post-combustion, à l'aide d'un extracteur, disposé en aval, et permettant de maintenir l'ensemble four/post-combustion en légère dépression.

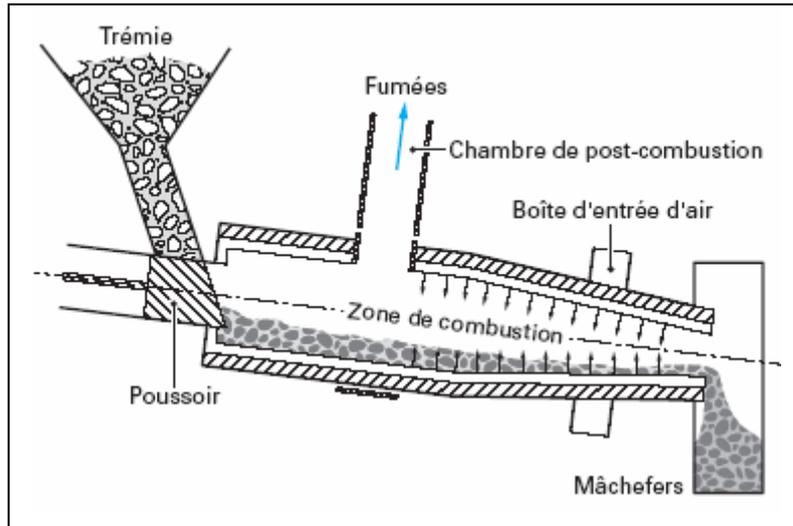


Figure 2 : Schéma de principe d'un four oscillant.

De même que pour les fours à grille, les conditions de combustion y sont globalement oxydantes, avec des taux d'envols importants du fait des processus de brassage/retournement de la charge, au cours de son avancement, en contact direct avec les fumées, dans l'enceinte de traitement. La charge, elle-même en contact avec le réfractaire du trommel rotatif, est susceptible de provoquer leur usure par érosion de contact dynamique.

Les mêmes conditions de charge des fumées chaudes en gaz corrosifs sont également rencontrées.

II.3 Les fours à lit fluidisé

Cette technologie est d'application relativement récente pour le traitement thermique des déchets.

L'état fluidisé correspond à la mise en suspension de particules solides dans un courant gazeux ascendant, en général l'air de combustion, injecté en partie basse du lit de particules. Ce lit est constitué d'un média de fluidisation inerte, finement divisé, sable ou chamotte, préalablement préchauffé, dans lequel on disperse le déchet, préalablement broyé.

Le mouvement engendré par l'écoulement gazeux permet un bon brassage du mélange particules inertes / déchets / air, permettant d'améliorer les transferts internes de masse et de chaleur, ainsi que d'assurer l'attrition continue du déchet, entraînant ainsi, par réduction progressive de sa taille, sa consommation complète par combustion. Les rendements de combustion ainsi obtenus sont alors élevés, même à faible excès d'air (20 à 40 %, contre 60 à 90 %, pour les fours à grilles).

Les excellents coefficients de transfert thermique entre les fumées chaudes et les surfaces de récupération calorifique (tubes immergés dans le lit chaud) sont l'un des éléments attractif de cette technologie. Cependant, les processus d'érosion des tubes par les collisions particulières liées à la forte agitation du média de fluidisation, provoquent leur usure accélérée, limitant les durées de vie des installations à 100.000 h, sous réserve de mesures adaptées.

Par ailleurs, le média de fluidisation assure, non seulement l'inertie thermique du milieu support de combustion, ce qui permet d'accepter une certaine fluctuation de composition du déchet, mais aussi, il participe à l'homogénéisation de la température, celle-ci restant limitée aux alentours de 850°C, avec suppression des points chauds, limitant ainsi la formation des oxydes d'azote, et permettant la combustion de déchets à forts PCI, tels que les DIB.

De plus, quand au média de fluidisation est ajouté un agent sorbant, comme de la chaux, celle-ci permet un abattage « in situ », des SO_x générés par la combustion de déchets soufrés, le rendement de transformation réactionnel CaO / SO₂ en désulfuration, étant optimal à 850°C. Cette possibilité d'abattage in situ des fumées acides est de nature à limiter les processus de corrosion.

Cependant, le taux de valorisation énergétique global de ce type d'installation est pénalisé par une forte auto-consommation spécifique, de l'ordre de 180-200 kW/tonne de déchets traités, du fait de l'importance des périphériques (dispositifs de préparation poussée du déchet, soufflage de l'air de fluidisation,...).

On distingue trois types de technologies concernant les fours à lit fluidisé.

II.3.1 La technologie du lit fluidisé dense (LFD), ou lit bouillonnant.

Les fours LFD sont généralement des foyers verticaux, à section cylindrique ou carrée, réfractorisés intérieurement. Ils se composent :

- d'une zone d'admission, en partie basse, de l'air de fluidisation, réchauffé ou non.
- d'un distributeur d'air, composé généralement d'un jeu de tuyères en acier ou d'une grille.
- d'un lit de solides inertes divisés, dans lequel est injecté le produit à incinérer, avec ou sans combustible d'appoint, en mélange avec l'air ascendant.
- d'une chambre de combustion des gaz en partie supérieure.

Un lit fluidisé dense se caractérise par l'existence d'une interface nettement établie entre le lit lui-même et la phase gazeuse le surmontant, obtenue pour des vitesses d'air de fluidisation de l'ordre de 1 à 3 m/s.

Les temps de séjour en LFD sont de 1 à 5 secondes pour la phase gaz, de 12 à 15 secondes pour les déchets liquides, et de 1 à 2 min pour les déchets solides divisés. Les densités de puissance engagées sont de l'ordre de 1000 à 2000 kW/m³, ce qui permet de travailler dans des foyers compacts.

Concernant l'air de combustion, celui-ci peut être étagé, l'air de fluidisation agissant en air primaire, l'air secondaire étant alimenté en partie haute, au dessus du lit. L'air secondaire permet de réaliser dans l'enceinte du lit les conditions 850°C / 2s, imposées par les normes. Cette particularité des LFD permet de les utiliser sans chambre de post-combustion. Dans tous les cas, les combustions y sont réalisées en condition sur- stœchiométrique, mais avec un faible excès d'air.

Les capacités de traitement des fours LFD vont de 2 à 30 t/h, mais cette technologie est surtout envisagée pour des capacités supérieures à 5 t/h.

II.3.2 La technologie des lits fluidisés rotatifs (LFR). Procédé Ebara.

Les LFD, alimentés en air ascendant, sont, du fait de leur symétrie axiale, de bons mélangeurs dans le sens vertical, mais présentent néanmoins une agitation radiale modérée ou faible. L'utilisation d'une sole de distribution d'air, constituée de deux parties inclinées, permet de créer des vitesses de fluidisation distinctes dans la section du lit. La vitesse en périphérie étant supérieure à la vitesse en zone centrale, il en résulte une double circulation interne du lit, d'où l'appellation de lit fluidisé rotatif (LFR).

Notons que l'extraction des mâchefers est facilitée par l'inclinaison de la sole de fluidisation.

La température dans le lit rotatif est de 700 à 800°C, l'injection d'air en partie haute portant les gaz à 850°C pendant au moins deux secondes. La circulation interne du lit minimise les possibilités d'apparition de points chauds, et donc les processus d'agglomération et prise en masse du lit.

Les capacités de traitement des fours à lit rotatif sont de 2 à 12 t/h, à comparer aux 2 à 30 t/h des LFD.

II.3.3 La technologie des lits fluidisés circulants (LFC).

Les lits fluidisés circulants (LFC) utilisent le même principe que les lits fluidisés denses, à la différence près que la vitesse de fluidisation utilisée est plus grande, de l'ordre de 4 à 8 m/s, alors que celle d'un lit fluidisé dense est de l'ordre de 2 m/s.

Contrairement aux LFD, la limite supérieure du lit n'est plus nette, et l'entraînement des particules au dessus du lit est important. Pour pallier cet inconvénient, les particules entraînées hors de la chambre de fluidisation sont récupérées en partie haute, dans un cyclone, et les plus grossières sont réintroduites à la base du foyer, via une jambe de retour. Le pouvoir de coupure des cyclones utilisés étant, en général, compris entre 50 et 250 µm, les fines de moins de 50 µm sont évacuées, avec les gaz, vers un dépoussiéreur aval.

Les temps de séjour de la phase solide y sont de l'ordre d'une dizaine de minutes. Le taux de recirculation des solides, rapporté au débit de déchet entrant, étant élevé ; de 20 à 50 fois, une même particule repasse un grand nombre de fois dans le cyclone et dans la chambre de combustion. Ceci permet l'obtention de rendements de combustion élevés, supérieurs à 99%, avec des excès d'air de 30 à 60%.

Les LFC permettent un meilleur contrôle de la température de fonctionnement (~ 850°C), dans toutes les conditions de marche, par réglage du taux de recirculation. Ce réglage du débit de recirculation, s'effectue au moyen d'une vanne en L.

Le taux de CO généré est, en général, compris entre 50 et 200 ppm, tandis que les taux de NOx restent dans la plage 100-200 ppm, inférieurs à ceux constatés en incinération en dispositifs conventionnels, et ce du fait de l'étagement la combustion et de la température moyenne du lit (850°C).

La technologie des lits fluidisés circulants s'adresse essentiellement à des unités d'une capacité supérieure à 15 t/h.

Les LFC présentent cependant un certain nombre d'inconvénients potentiels :

- apparition d'éventuels problèmes d'érosion, liés aux vitesses élevées des gaz.
- augmentation des pertes de charge nécessitant l'emploi de générateurs aérauliques plus puissants.
- préparation poussée du déchet avant introduction (< 100 mm).

II.4 Les procédés de co-incinération.

Ils sont basés sur l'utilisation d'installations non dédiées au traitement des déchets, mais dans lesquelles, le procédé de transformation matière et / énergie mis en oeuvre, permet l'élimination simultanée de déchets, ceux-ci intervenant en tant que combustibles d'appoint. Les installations de co-incinération sont essentiellement :

- les cimenteries,
- les fours à chaux,
- les centrales thermiques.

En cimenterie, les déchets sont injectés, simultanément à un combustible primaire (taux de substitution variant de 15 à 30%), dans le brûleur principal, ou dans un brûleur secondaire, où ils subissent des températures de flamme de l'ordre de 1800° à 2000°C, permettant la destruction des molécules organiques les plus récalcitrantes. Ils se retrouvent ainsi mélangés au cru et chauffés à des températures de l'ordre de 1400°C, dans un four tournant réfractorisé.

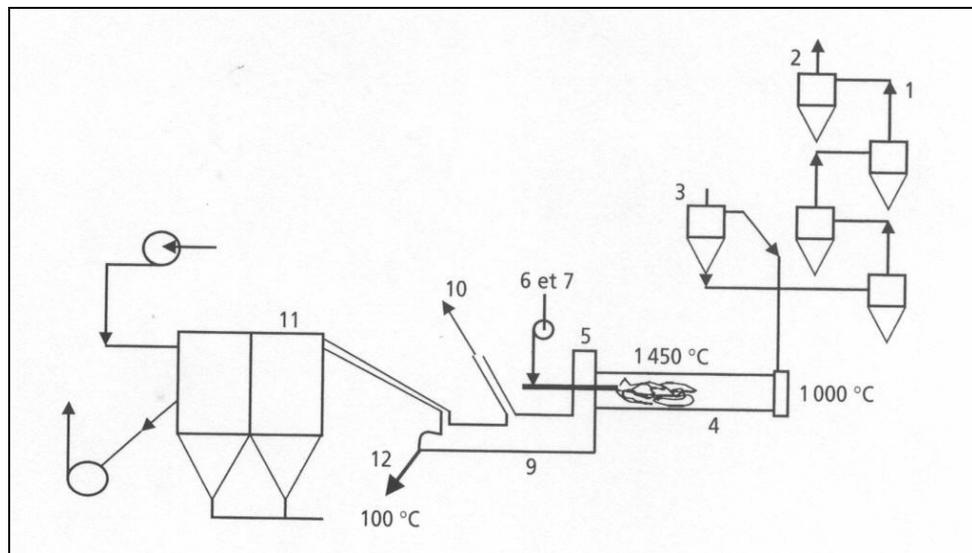


Figure 3 : Schéma de la co-incinération en four cimentier.

Le temps de séjour de la phase solide, dans un four cimentier, est de l'ordre de 20 minutes, tandis que celui de la phase gaz est voisin de 10 secondes, pour des températures variant de 2000 à 1000°C, et des teneurs en oxygène comprises entre 2 et 3 %.

Le clincker formé, de nature basique, fixe la plupart des métaux lourds ainsi que le chlore et les oxydes de soufre. Ainsi, les cimenteries peuvent-elles traiter non seulement des solvants non chlorés ou faiblement chlorés, des huiles usagées, des déchets plastiques et caoutchoutiques, des pneus broyés, des farines animales, etc.

Le même principe de co-incinération de déchets s'applique aux fours à chaux, effectuant la décomposition thermique du calcaire, à des températures de 1200-1300°C, en four tournant, pour la production d'oxyde de calcium.

Enfin, certaines centrales thermiques, alimentées en mélanges de charbon ou de fuel lourds avec des déchets solides broyés, peuvent être des outils de co-incinération. Cependant, les faibles temps de séjour et niveau de température pratiqués, limitent les taux de substitution accessibles.

III. LES DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT DES FUMÉES / RECUPERATION D'ÉNERGIE.

Ces dispositifs de refroidissement sont la source de nombreux processus ECD, compte tenu des gradients de température qu'ils imposent aux fumées, des obstacles qu'ils créent dans l'écoulement des gaz chargés en particules, favorisant, ainsi, les processus de dépôt, d'érosion et de corrosion.

Les fumées issues de la chambre de combustion / post-combustion, doivent être refroidies avant leur traitement et leur rejet à l'atmosphère. Ce refroidissement est assuré avec ou sans récupération de l'énergie calorifique associée, et ce, en fonction de la taille de l'installation.

III.1 Le refroidissement (« quench ») des fumées.

Adapté aux installations industrielles de petite puissance, celui-ci est réalisé dans une chambre de dilution à l'air frais ou par pulvérisation d'eau à contact direct avec les fumées.

III.2 La récupération d'énergie calorifique sur chaudière.

Elle est réalisée à l'aide d'un circuit d'eau de chaudière (« tubing »), placé en sortie de foyer ou intégré dans celui-ci, la vapeur produite dans l'évaporateur (1) étant ensuite surchauffée dans le surchauffeur (2).

L'alimentation en eau de la chaudière passe par un échangeur secondaire (3) (économiseur), afin de pré-chauffer l'eau avant introduction dans le ballon, permettant ainsi une récupération thermique plus poussée de l'énergie disponible dans les fumées.

Un réchauffeur d'air (4) est quelque fois placé en aval, afin de préchauffer l'air de combustion.

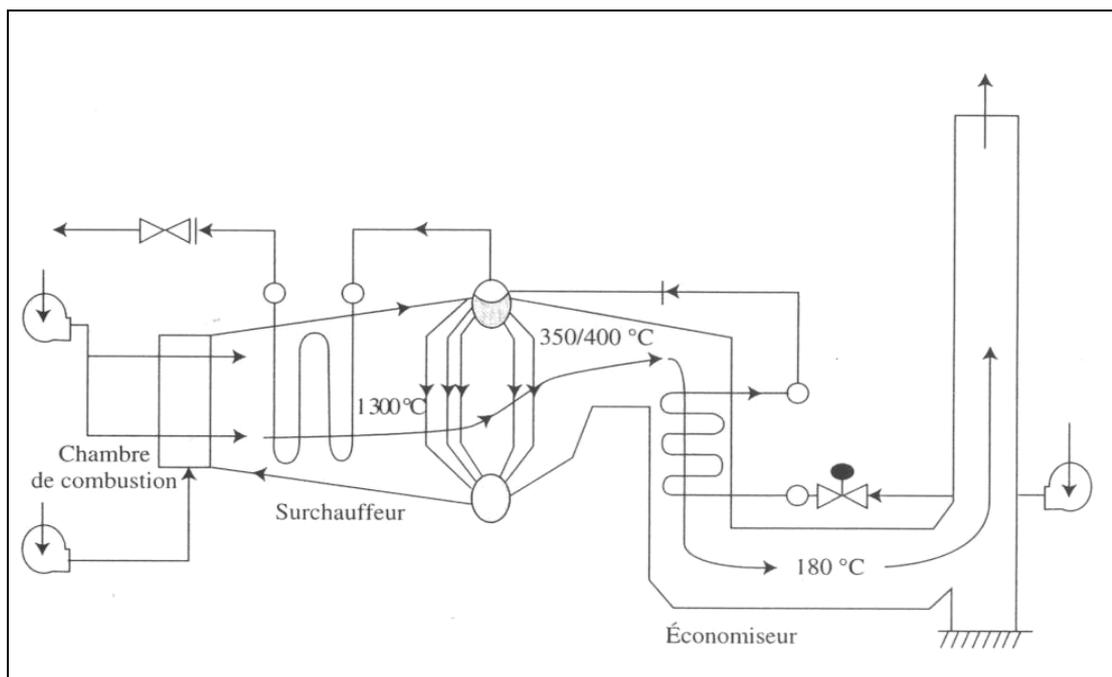


Figure 4 : Schéma de principe d'une chaudière type tubes d'eau.

La vapeur produite est typiquement de la vapeur 30-45 bars, surchauffée à 320-400°C.

Dans les fours tournants, le circuit chaudière est placé en aval.

Dans les fours à grille, la chaudière est disposée en aval du foyer, soit verticalement, soit horizontalement, une partie des faisceaux de tubes de la chaudière pouvant être intégrée dans la paroi réfractaire de la chambre primaire (écran d'eau), augmentant le rendement énergétique de 4 à 6 %.

De même, les fours LFD sont, en général, équipés d'une chaudière intégrée en aval, permettant des rendements de récupération de 75 à 85 %.

Les gaz de combustion peuvent également être utilisés pour préchauffer l'air de fluidisation/combustion, comme cela est souvent nécessaire pour assurer l'auto thermicité de déchets à faible PCI.

Ce préchauffage de l'air peut également être utilisé pour pré-sécher les déchets avant incinération.

Dans les fours LFR, la chaudière n'est pas intégrée au four et ne permet alors que des rendements de récupération de l'ordre de 70-72 %, inférieurs à ceux obtenus sur LFD, équipés de chaudières intégrées. L'absence de chaudière intégrée est également à l'origine de difficultés de conduite (surchauffe), liées à la faible capacité d'extraction de la chaleur dans cette configuration.

Les LFC, équipés d'une chaudière intégrée, après cyclone de séparation, permettent des rendements de récupération thermique de l'ordre de 80 à 85 %. En particulier, la disposition constructive de type LFC à lit externe, permet non seulement une récupération thermique optimale, mais aussi, un contrôle de la température du lit.

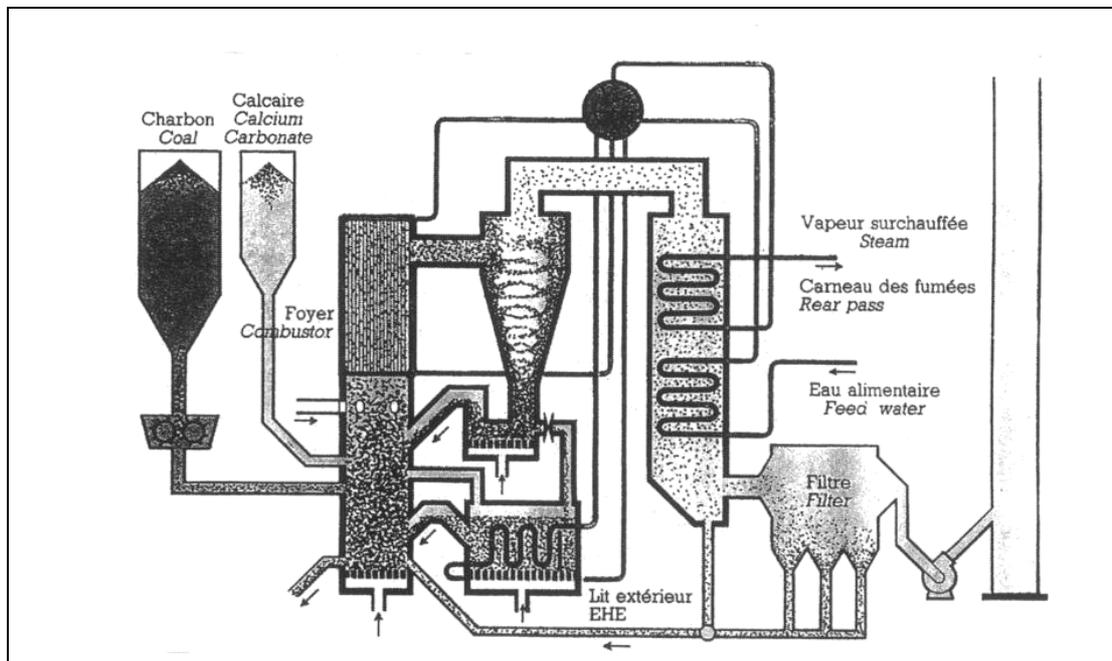


Figure 5 : Schéma de principe d'un four LFC à récupération thermique en lit externe.

L'énergie calorifique récupérée peut être utilisée pour alimenter un réseau de chauffage, le contenu énergétique de la vapeur produite étant transféré à un circuit d'eau sur pressée, par l'intermédiaire d'un échangeur vapeur /eau. Elle peut aussi être utilisée pour la production d'électricité, par détente dans une turbine à vapeur couplée à un alternateur (marche à condensation, 0,2 bars en sortie), ou en production mixte force/chaleur, en marche à contre-pression (cycle combiné), l'échappement de la turbine n'excédant pas une dizaine de bars, et permettant d'alimenter un circuit de chauffage.

IV. LES TYPES DE MATERIAUX UTILISES DANS LES INSTALLATIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE.

Les matériaux constructifs des installations de traitement thermique, en contact avec les fumées chaudes acides et chargées, sont essentiellement de deux types :

- Les matériaux métalliques,
- Les matériaux réfractaires.

IV.1 Les matériaux métalliques.

Ce sont, en général, des aciers réfractaires, utilisés, par exemple, comme tubes de chaudière de récupération, dans lesquels le carbone cesse d'être l'élément principal d'addition.

Ils correspondent, soit à des alliages fer-chrome, ou bien, à des alliages majoritairement nickel-chrome, tels que Ni-Cr-Fe, Ni-Cr-Mo-(Fe) et Ni-Cr-Fe-Si, plus résistants aux processus d'érosion et de corrosion.

Citons, pour exemples, l'alliage SA213-T12, et l'alliage Inconel 625, dont les compositions élémentaires sont indiquées ci-dessous :

Alliage	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
T12	0,08	0,28	0,43	0,014	0,002	–	1,05	0,52	–	complément
A625	0,03	0,19	0,24	0,001	0,001	64,3	21,1	8,5	3,44	complément

Mentionnons également l'alliage massif HR 11N, de composition :

Alliage	Al	Si	Ni	Cr	Mo	Fe
HR 11N	0,01	0,16	41,12	29,6	1,11	27,41

Les alliages Fe-Cr-Ni, sont désignés par aciers duplex. Ils sont disponibles commercialement avec des compositions contenant 17-30% de chrome, et 3-13% de nickel.

Compte tenu du coût des matériaux massifs, l'intérêt des industriels se porte actuellement sur des aciers au carbone, protégés par un revêtement métallique. Les revêtements les plus courants sont :

- Cr/Si et Al/Si, le revêtement étant réalisé par un traitement de cémentation, encore appelé co-diffusion,
- INCO 625, le revêtement étant réalisé par co-extrusion, projection HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), ou par soudage,
- Ni/Cr 50-50, et NiCrAl-Mo 10%, réalisés par projection HVOF,
- Ni 10%-CTu-Terolab 12112, réalisé par projection oxy-gaz/poudre, puis refusion.

IV.2 Les matériaux réfractaires.

Les *ciments portland* constituent le premier groupe du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Leur composition (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF ...) empêche une utilisation à des températures supérieures à 500°C (fissures, diminution des propriétés mécaniques). Le diagramme de phase (figure ci-dessous, J.M. Auvray, thèse de l'université de Limoges, 2003), prévoit que les composés d'aluminate de calcium sont plus appropriés pour des applications haute température que les composés du sous-système CaO-SiO_2 . Une autre composition de ciment, résultant de la fusion de bauxite et de calcaire, constitue les *ciments fondus*. Malgré une teneur en silice encore importante, ils peuvent, en raison d'une quantité importante d'alumine, être utilisés pour des applications réfractaires (jusqu'à 1400°C).

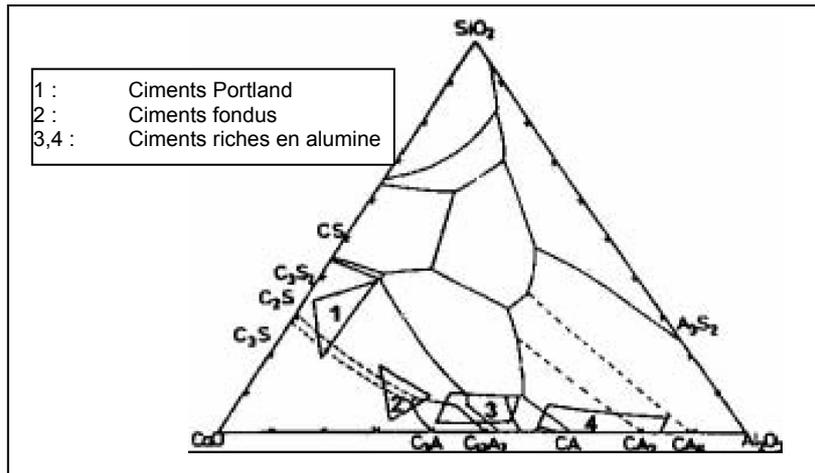


Figure 6 Composition des ciments dans le diagramme ternaire chaux-alumine-silice

Les *ciments d'aluminate de calcium* à haute pureté résultent du frittage à haute température de clinker et d'alumine. Les principales phases minéralogiques obtenues par ce procédé sont le monoaluminate de calcium CA, le dialuminate de calcium CA₂ et la mayenite C₁₂A₇. Ce type de ciment à haute pureté contient moins de 1% en masse d'impuretés en MgO, Na₂O, SiO₂ et Fe₂O₃. Les ciments à haute teneur en alumine commercialisés contiennent des teneurs en chaux CaO ne dépassant pas 27-28% ou 18-19% en masse.

On peut trouver un classement des matériaux réfractaire en différentes familles :

- Les matériaux à base de silice : ce sont des produits dont la teneur en silice est supérieure à 91% , avec une teneur en alumine inférieure à 3%.
- Les matériaux siliceux : ce sont des produits dont la teneur en silice est comprise entre 85 et 91%, avec une teneur en alumine supérieur à 5%.
- Les matériaux argileux :
 - a) produits silico-alumineux : ce sont des produits dont la teneur en alumine est comprise entre 15 et 32%.
 - b) produits alumineux : produits dont la teneur en alumine est comprise entre 32 et 40%.
 - c) produits extra-alumineux : la teneur en alumine y dépasse 40%.
- Produits spéciaux : produits à base de magnésie, de chrome, de carbure de silicium, etc.

Les bétons réfractaires non façonnés, sont mis en place sur le site industriel par coulage, damage, vibration ou par projection pneumatique. Ils sont constitués d'agrégats réfractaires,

de poudres fines, en général d'alumine réactive, et d'un liant hydraulique (ciment alumineux) qui permet d'obtenir une bonne tenue mécanique du matériau à froid.

Les matériaux silico-alumineux, conditionnés en briques réfractaires, sont les matériaux majoritairement utilisés pour le parement des enceintes thermiques.

Compte tenu de la présence d'impuretés, le début de ramollissement observé pour ces composés, a lieu à température légèrement inférieure à 1.545°C, point de ramollissement théorique d'un mélange de composition typique (SiO_2 : 94,5%, Al_2O_3 : 5,5%).

Il faut remarquer que les parois réfractaires ne sont, en général, chauffées que sur une face, la partie froide restant rigide et supportant le poids de la maçonnerie.

Les briques silico-alumineuses résistent bien aux chocs thermiques. Cependant, nombreux sont les composés qui attaquent à chaud, par corrosion chimique, l'argile réfractaire. Citons, par ordre décroissant d'activité : les oxydes alcalins, les oxydes alcalino-terreux, les oxydes de fer.

Pour des températures élevées, comme celles rencontrées dans les foyers à grille mécanique soufflée, et, compte tenus des projections de cendres, le choix se porte, en général, sur des briques très alumineuses et pré-compactées. Les briques argileuses de 35 à 40% d'alumine, de préférence, à haute teneur en chamotte et comprimées à sec, constituent une solution de référence.

Dans le cas de foyers alimentés en résidus liquides, les impuretés agressives semblent être : le fer colloïdal, les sels de soude, l'oxyde de vanadium. L'ensemble forme avec les silicates d'alumine, constituants les briques réfractaires, une masse vitreuse fondue vers 1200°C. En outre, vers cette même température, le sulfate de soude se dissocie, libérant Na_2O , corrosif puissant pour les revêtements siliceux et alumineux.

Intérêt du spinelle d'alumine et de magnésie pour les revêtements réfractaires : les bétons réfractaires monolithiques (couche d'usure) à base d'alumine et de spinelle ont été développés au Japon. Ils commencent depuis seulement une dizaine d'années à pénétrer le marché européen. Les récents travaux sont unanimes pour conclure que ce type de matériau réfractaire possède des performances largement supérieures à celles d'un béton de type alumineux. D'autre part, la possibilité de former le spinelle lors de la mise en service du matériau (formation in-situ à partir de l'alumine et la magnésie) constitue également un avantage en termes de coût, de résistance à la corrosion et de durée de vie de la pièce.

Cependant, différentes teneurs en alumine au sein de la solution solide du spinelle peuvent être obtenues (figure ci-dessous), la gamme de composition s'élargissant avec la température, alors que la solubilité de la magnésie dans la solution devient limitée. Pour une solution solide spinelle saturé en Al_2O_3 , le refroidissement conduit à la cristallisation d'alumine. La haute réfractarité du spinelle (2135°C) peut être réduite par la présence d'impuretés comme Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 ou encore CaO (résidus de la formation du spinelle à partir de la magnésite et de la bauxite). La diminution de la teneur en impuretés (<1%) dans les spinelles synthétiques conduit à des produits plus performants mais également plus coûteux.

Spinelle	% massique Al_2O_3	Composition minérale
Riche en magnésie	56-66	Spinelle+magnésie
Stœchiométrie ou proche	71-73	Spinelle
Riche en alumine	74-95	Solution solide de spinelle ou Spinelle+alumine

Figure 7 Compositions massiques des différents spinelles d'alumine et de magnésie

V. LES PATHOLOGIES ECD DANS LES INSTALLATIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE.

Les processus d'érosion, de corrosion et de dépôt, trouvent leur origine dans les conditions générales aérauliques et thermochimiques des atmosphères gazeuses et particulaires, créées dans les enceintes de traitement thermique et de récupération thermique (chaudière, surchauffeur, économiseur, réchauffeur d'air). Les dépôts y sont soit de types pulvérulents (fouling), soit vitrifiés (slagging), suivant le niveau des températures rencontrées, et de l'atmosphère (composition, charge en particules).

Par exemple, la répartition des dépôts dans un ensemble four-chaudière typique est indiquée dans la figure ci-après.

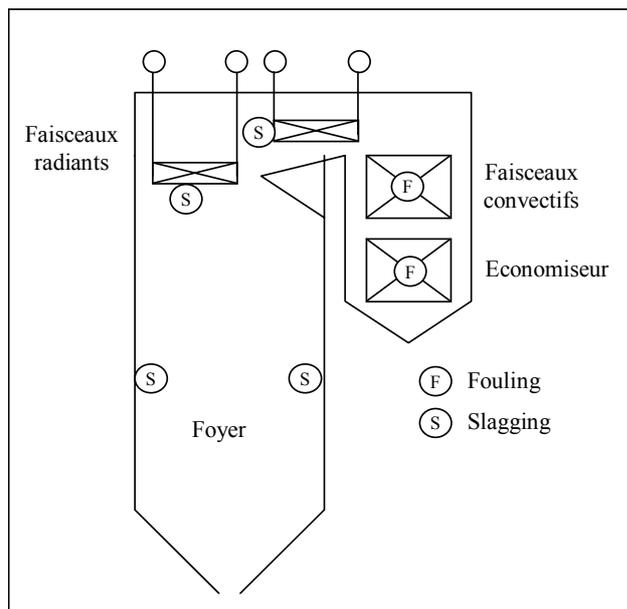


Figure 8 : Répartition des dépôts dans un ensemble four-chaudière typique

Un exemple des dépôts rencontrés sur les tubes d'un surchauffeur et ceux de l'économiseur sont illustrés dans les photographies suivantes : à gauche pour le surchauffeur, et à droite, pour l'économiseur (Incinérateur de Moerdijk, Pays-Bas).



Figure 9 : Exemple de dépôts rencontrés, Incinérateur de Moerdijk, Pays-Bas

La répartition des dépôts sur les tubes est significativement différente, selon qu'il s'agit de tubes du surchauffeur, ou de l'économiseur. On illustre ci-dessous, le type de répartition des dépôts rencontrés, dans chacun de ces deux cas : dépôt épais avec bâtissage avant, sur les tubes du surchauffeur, dépôt plus mince et uniforme, pour les tubes de l'économiseur.

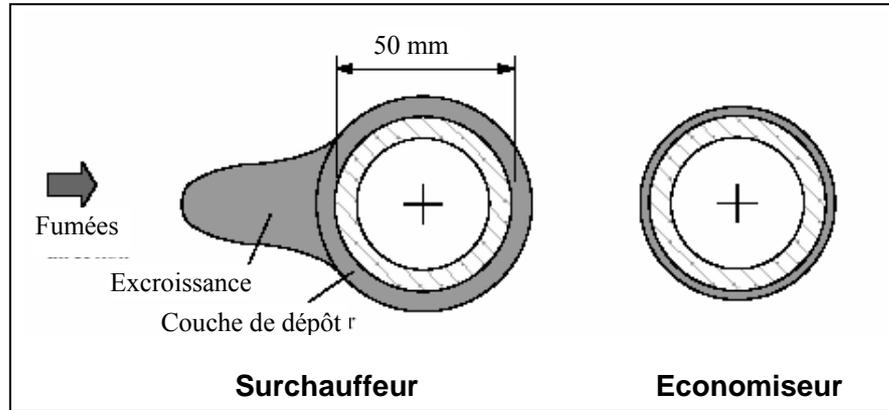


Figure 10 : Répartition des dépôts autour des tubes

Les épaisseurs typiques δ_f des dépôts, dans chacun des deux cas, ainsi que leur masse volumiques apparentes ρ_f et leur conductivité thermique k_f , traduisant la différence de nature du dépôt. La vitesse ϕ_d de dépôt, traduite en kg déposés par m^2 , et par seconde, est également indiquée dans chacun des deux cas.

	δ_f (mm)	k_f (W/mK)	ρ_f (kg/m ³)	ϕ_d (kg/m ² s)
Economiseur	$1 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,07$	$1,3 \pm 0,1 \cdot 10^2$	$10 \pm 5 \cdot 10^{-7}$
Surchauffeur	$4 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,1 \cdot 10^2$	$6 \pm 4 \cdot 10^{-6}$

Figure 11 : Caractéristiques des dépôts pour l'économiseur et le surchauffeur

Ces données sont à mettre en relation avec les conditions générales de fonctionnement des incinérateurs, à savoir, la température moyenne des fumées (T_g) et des parois de tubes (T_w), le diamètre des particules volantes d_p , ainsi que le nombre de Reynolds de l'écoulement rapporté au diamètre des tubes Re (M.C. Van Beek, Thèse de l'Université de Eindhoven, 2001).

Etude	Re	d_p (μm)	T_g ($^{\circ}C$)	T_w ($^{\circ}C$)	ϕ_d (kg/m ² s)	V_d (m/s)
Van Beek ; économiseur	6100	0,1-400	280	170	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01
Van Beek ; surchauffeur	3400	0,1-400	500	400	$6 \cdot 10^{-6}$	0,06
Wessel et Wagoner	6800	0,1-20	1149	510	$7 \cdot 10^{-6}$	1,3
Howarth : T-4-01	4200	0,1-100	393	182	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01
Howarth : T-2-06	3200	0,1-100	719	320	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2

Figure 12 : Comparaison des taux de déposition par différents auteurs

En ce qui concerne la répartition des dépôts suivant leur composition, ainsi que zones de corrosion, celles-ci sont schématisées dans la figure ci-dessous (R.W. Bryers, Prog. Energy Comb. Sci., vol 22, 1996).

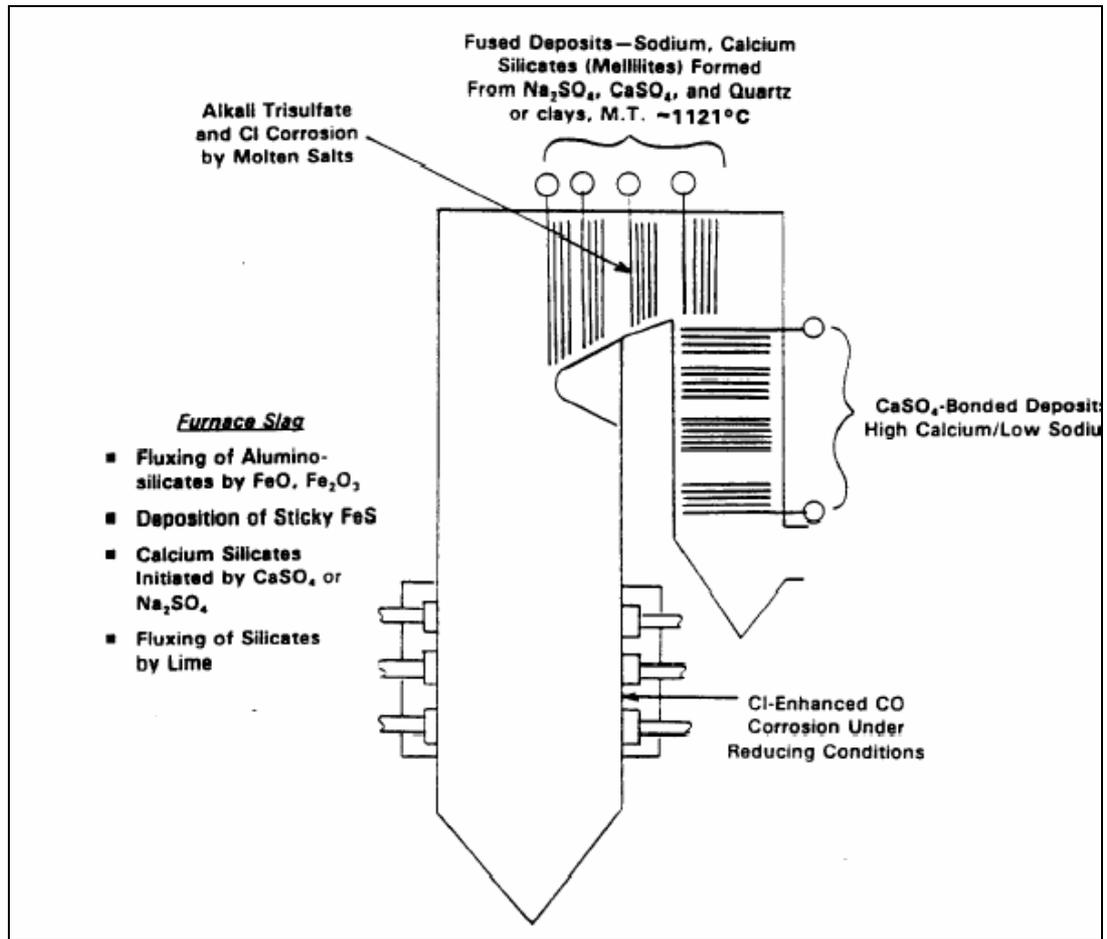


Figure 13 : Répartition des dépôts et des zones de corrosion dans un générateur de vapeur

Un exemple de confrontation entre les compositions respectives du combustible (bois plus paille) et des dépôts résultant de leur combustion, sur la grille, les parois du four, ainsi que sur les tubes du surchauffeur, est indiqué ci-dessous.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CO ₂	Undet
Stoker-1: Wood/20% wheat straw blend, fuel ash = 8.14%													
Fuel	57.58	1.16	0.48	3.98	11.29	2.96	3.4	6.89	1.07	2.26	0.16		0.13
Superheater	33.77	9.47	0.50	3.57	14.68	3.79	4.09	11.80	1.12	16.30			0.91
Upper wall	5.41	1.63	0.07	2.74	4.97	1.26	9.05	27.90	0.76	41.90			4.31
Grate slag	60.75	10.72	0.56	3.79	11.25	3.23	2.32	6.01	1.28	0.13			-0.04
Stoker-2: Wheat straw, fuel ash = 7.95%													
Fuel	63.42	1.95	0.02	0.66	4.20	0.46	0.83	13.10	4.96	1.95	2.40		6.05
Superheater	18.62	1.12	0.02	0.32	14.41	2.45	0.47	33.40	3.46	8.67	15.20	0.30	1.56
Grate slag	62.26	1.94	0.07	0.48	10.59	2.15	0.47	17.7	3.74	0.04	0.04	0.12	0.40
Stoker-3													
Superheater	10.64	0.99	0.02	8.73	4.80	0.80	0.97	43.50	1.29	3.90	26.00	0.05	-1.69
Upper wall	7.54	1.55	0.02	0.52	3.79	0.08	1.12	51.20	1.06	5.99	29.20	0.16	-2.23
Front nosewall	49.51	2.16	0.05	0.66	15.09	2.71	1.58	18.70	3.94	0.20	4.89	0.06	0.45

Undet = Undetermined.

Figure 14 : Composition des dépôts, en fonction du combustible

VI. ORIGINES DES PATHOLOGIES ECD DANS LES INSTALLATIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE.

Les processus ECD rencontrés en traitement thermique de combustibles et déchets, trouvent leur origine dans la génération, par combustion à haute température, de fumées chaudes chargées d'un grand nombre de polluants gazeux acides et particulaires, et entraînés avec elles dans les dispositifs aval de récupération thermique et de traitement de fumées (H.P. Nielsen et al, Prog. Energy Comb. Sci., vol 26, 2000).

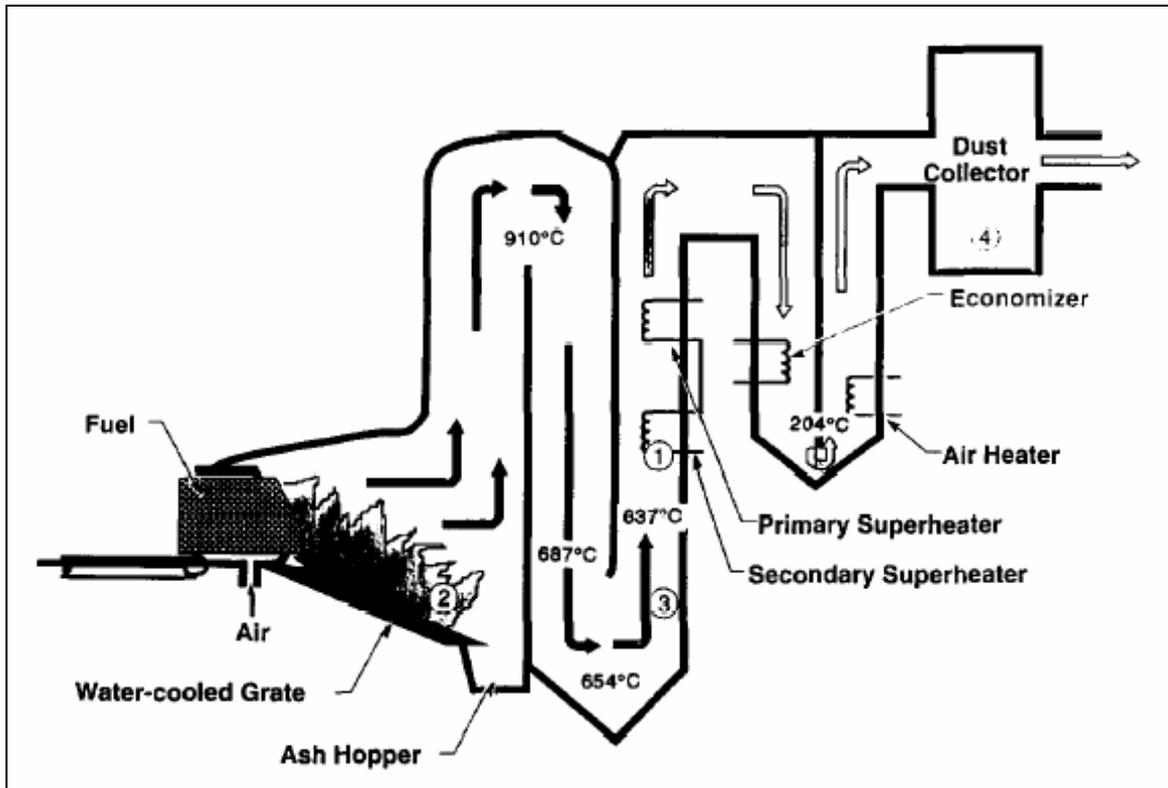


Figure 15 : Représentation schématique d'un ensemble four-chaudière typique

Les émissions particulaires, provenant de la chambre de combustion (poussières) consistent en particules solides entraînées par les gaz de combustion, et ce, d'autant plus que les excès d'air pratiqués sont grands. Elles sont constituées aussi bien des cendres volantes inertes que d'imbrûlés particulaires. Ces poussières sont fines ($< 20\mu\text{m}$) et de composition très variable. De plus, elles peuvent condenser des espèces en phase gaz (métaux lourds).

Elles résultent de la combustion de produits cendreux (goudrons, peintures, liqueurs chargées...). Leur origine est soit mécanique (envol, éclatement thermique conduisant en général à des tailles importantes, soit thermique par condensation (nucléation/croissance) entraînant la génération de très fines particules ($< 1\mu\text{m}$), plus ou moins agglomérées.

L'apparition d'imbrûlés carbone dans les résidus solides de combustion traduit des défauts de mélange et/ou d'aération de la charge avec l'air comburant. La teneur en carbone fixe des mâchefers doit rester inférieur à 2%. Sinon, il y a lieu d'augmenter le temps de séjours de la charge solide dans le four et/ou d'améliorer l'aération de cette charge et/ou de préchauffer l'air de combustion, favorisant, en retour, l'envol particulaire.

Dans le cas de la combustion de déchets liquides, la génération d'imbrûlés carbone est liée aux défauts de pulvérisation des cannes d'injection.

On a résumé dans la figure ci-dessous les mécanismes de génération particulaire dans le cas de la combustion de charbon (W S Seames, Fuel Processing Technology 81, 2003).

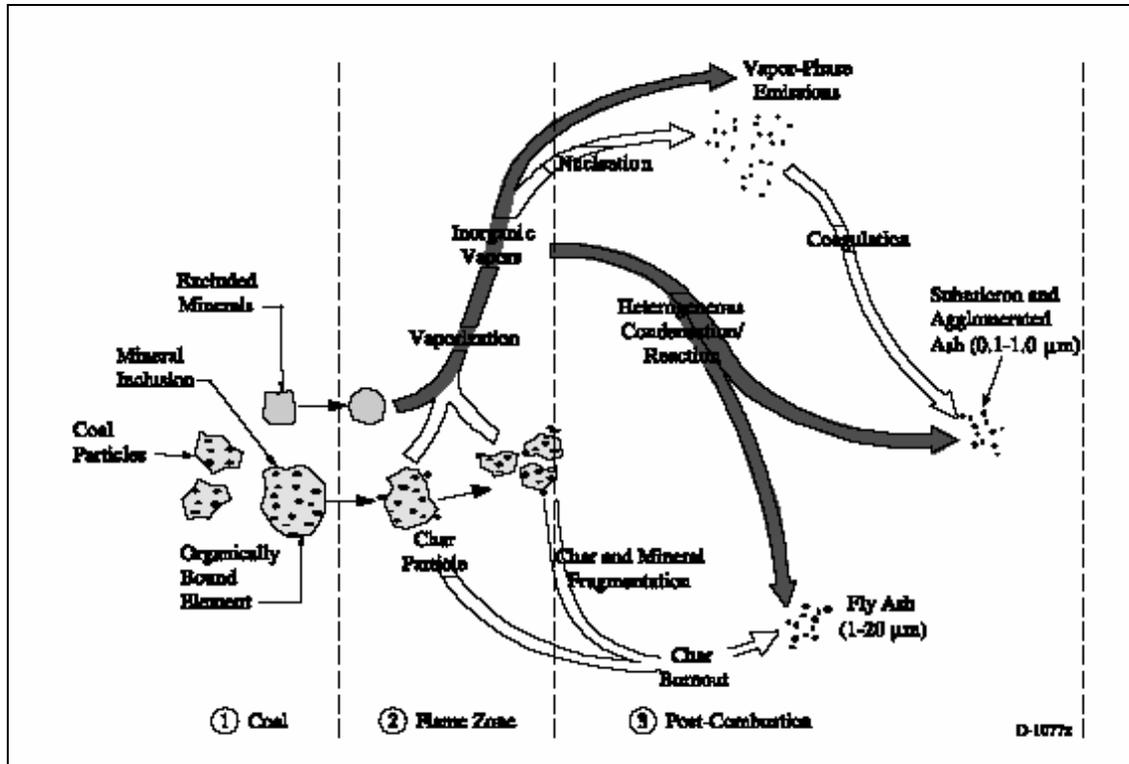


Figure 16 : Mécanismes de génération particulaire lors de la combustion d'un charbon

Une étude systématique des effets du taux d'air primaire, de l'air secondaire, de l'excès d'air, de la charge surfacique sur la grille, de l'humidité, sur le taux d'envol particulaire, a montré que la vitesse de l'air primaire au travers de la grille est le paramètre essentiel influençant le degré d'émission particulaire (R.L. Stenburg et al., JAPCA, 10, 114, 1966.). Une corrélation a été proposée sous la forme :

$$W = 4,35 V^{0,543} \quad [VI-1]$$

où : W, est le taux d'émission particulaire, exprimé en kilogrammes de particules volantes émises par tonne de déchet,
 et : V, est le débit spécifique d'air soufflé sous grille, par unité de surface de la grille ($\text{Nm}^3 / \text{s} / \text{m}^2$).

Les gaz bruts sortis d'un incinérateur avant dépoussiérage peuvent contenir de 1 à 20 g/Nm^3 de poussières, suivant le type de déchet incinéré.

Un exemple de répartition en taille des cendres volantes générées dans un incinérateur est illustré dans la figure ci-dessous.

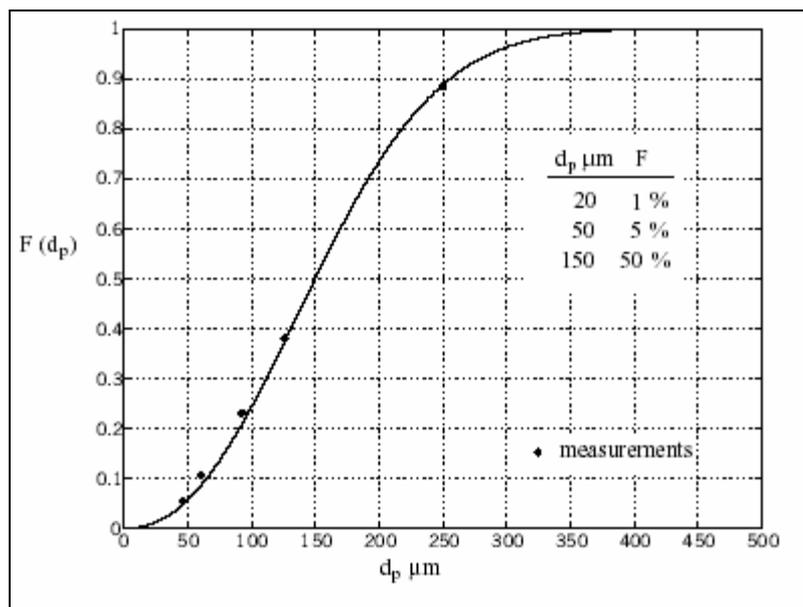


Figure 17 : Répartition en taille des cendres volantes générées dans un incinérateur
(M.C. Van Beek, Thèse de l'Université de Eindhoven, 2001)

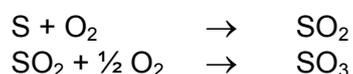
Les espèces gazeuses émises lors de la combustion à moyenne ou haute température des déchets, sont nombreuses (S. Bicocchi et G. Antonini, Ed Tec&Doc, Lavoisier, 1998), et certaines participent directement à la formation d'atmosphères corrosives (HCl, HF, SO₂, métaux lourds gazeux) au sein des enceintes de traitement thermique. De fortes émissions particulaires y sont également observées.

La présence d'imbrûlé gazeux CO ou de suies dans les fumées, traduit, en général, un défaut d'aération de la charge, mais également une limitation de la cinétique de ré oxydation du CO et C en phase gaz au dessus du foyer.

Le chlorure d'hydrogène (HCl), ou gaz chlorhydrique, est formé dans les enceintes de combustion, du fait de la présence de chlore dans la charge, sous forme de composés organochlorés, de solvants chlorés, de produits phytosanitaires, etc... Le chlore apparaît également du fait de la décomposition de NaCl contenu dans les papiers, cartons, les déchets végétaux. Le PVC (bouteilles, films) contient par exemple 59% en masse de chlore. La teneur moyenne en chlore des déchets industriels est de 3% en masse, conduisant pour des déchets riches en plastiques à des concentrations en HCl dans les fumées allant de 1000 à 2000 mg/Nm³ avant traitement.

Du fluorure d'hydrogène ou gaz fluorhydrique HF est susceptible de se former dans les fumées, par action des gaz acides sur les fluorures présents. Du fluor et des fluorures sont, en effet, présents dans les déchets de type matériaux inertes, aluminium, tissus synthétiques, résidus de pesticides. Pour des déchets industriels, les teneurs mesurées avant traitement sont comprises entre 3 et 25 mg/Nm³.

Des oxydes de soufre, dioxyde de soufre SO₂ et trioxyde de soufre SO₃, sont présents dans les fumées de combustion. Ils proviennent du contenu en soufre de la charge à traiter, soit sous forme organique soit sous forme de sulfate. Parmi les déchets à forte teneur en soufre, citons les pneus, le plâtre, les déchets de process industriels. Lors de la combustion, le SO₂ est produit en quantité plus importante que le SO₃ (90% contre 10%).



La concentration en SO_3 augmente avec l'excès d'air et diminue avec la température. Au delà de 950°C , la formation de SO_3 devient négligeable.

Les teneurs en SO_x , mesurées en sortie de foyer d'incinération de déchets industriels avant traitement des fumées, peuvent atteindre 500 mg/Nm^3 .

Des métaux lourds sont également émis sous forme gazeuse ou particulaire, lors du processus de combustion d'une charge contenant initialement des métaux (As, Cd, Hg, Ni, Pb) pouvant être volatilisés à haute température au sein du foyer. Ils subissent une série de réactions d'oxydation et autres réactions avec HCl et SO_x pour former des halogènes (chlorures, bromures, fluorures, iodures) du métal considéré, des oxydes métalliques, des sulfates et sulfures métalliques, des dérivés organiques.

Ces composés volatils peuvent se retrouver tels quels dans les fumées, se décomposer sous l'action de la chaleur ou se fixer à la surface des particules et cendres volantes.

Des réactions de réduction, par le carbone imbrûlé ou le monoxyde de carbone, peuvent également donner naissance à des émissions de métal élémentaire.

Les concentrations totales en métaux lourds émises dans les fumées sont en général comprises entre $1\text{-}100 \text{ mg/Nm}^3$

VII. LES MECANISMES ECD MIS EN JEU.

On va, tout d'abord, chercher à identifier les facteurs qui influencent les processus ECD à partir de gaz de combustion oxydants ou réducteurs (condensation, impaction, interception, diffusion), de vapeurs (alcalins, métaux lourds, chlorures à tension de vapeur élevée), d'aérosols liquides (chlorures, sulfates à faible tension de vapeur) et de solides particulaires (oxydes, sulfates à forte tension de vapeur).

On précisera les facteurs de contrôle des dépôts (vitesse, composition, température) sur supports métalliques et matériaux réfractaires, ainsi que les mécanismes élémentaires d'interaction entre dépôts et parois (érosion par collision, pénétration par diffusion...).

L'érosion par collision/impact sera caractérisée par les critères aérauliques et particulières (Nombres de Stokes critiques), ainsi que vis à vis de la dégradation des supports en usure/frottement et en fatigue thermique haute température (métaux et réfractaires).

On réalisera enfin, un inventaire des mécanismes élémentaires de corrosion par pénétration réactive avec attaque des couches oxydes et matériaux réfractaires. On identifiera les facteurs de contrôle de la corrosion (gradient thermique, fluctuations de la température, accélération de la corrosion par chlorination, sulfidation).

VII.1 Les temps caractéristiques.

VII.1.1 Temps de relaxation.

Le temps caractéristique de relaxation τ est classiquement pris égal au temps nécessaire pour qu'une particule, initialement au repos, atteigne 63% de la vitesse du gaz, dans lequel elle est portée. Il indique l'ordre de grandeur du temps mis par une particule pour s'ajuster à une variation de vitesse de transport, ou à une modification des forces extérieures appliquées.

Ce temps ressort de l'équation de la dynamique d'une particule de diamètre d , de masse volumique ρ_p , soumise à la force de frottement aéraulique F_D (force de Stokes) imposée par le gaz, de viscosité dynamique μ , soit : $F_D = 3\pi \mu v d$, où v est la vitesse relative gaz/particule.

$$\text{Alors :} \quad \rho_p \frac{\pi d^3}{6} \frac{dv}{dt} = - 3\pi \mu v d \quad [\text{VII-1}]$$

$$\text{et :} \quad \tau = \frac{\rho_p d^2}{18\mu} \quad [\text{VII-2}]$$

Pour des particules de diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$, ce temps caractéristique doit être corrigé le facteur de correction de Cunningham C_c , toujours plus grand que l'unité, et qui réduit la force de Stokes :

$$F_D = \frac{3\pi \mu v d}{C_c} \quad [\text{VII-3}]$$

Le facteur C_C est le facteur de correction de Cunningham, fonction de la température du gaz, et du diamètre moyen des particules. On a, pour un gaz, assimilé à de l'air à pression atmosphérique :

$$C_C = 1 + 6.21 \times 10^{-4} \cdot \frac{T}{d} \quad [\text{VII-4}]$$

avec T en degré K, et d en μm

Ce facteur est d'autant plus grand que la température du gaz est élevée, et que le diamètre moyen des particules est faible. Par exemple, pour une particule de $d = 0,1 \mu\text{m}$, dans des fumées à 1200 K (927 °C), on a : $C_C = 8,45$, alors qu'il ne serait que de 2,86 à 300 K

Ce coefficient n'a des valeurs significatives que pour $d < 1 \mu\text{m}$.

Le temps caractéristique de relaxation devient :

$$\tau = \frac{\rho_p d^2 C_C}{18\mu} \quad [\text{VII-5}]$$

Les valeurs de ce temps de relaxation, corrigées du facteur de Cunningham, sont reportées dans le tableau ci-dessous, pour des particules de densité unité, pour deux températures, et pour différents diamètres.

D (μm)	τ (s)	
	T = 300 K	T = 1200 K
0,01	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$
0,1	$8 \cdot 10^{-8}$	$9,97 \cdot 10^{-8}$
1	$3,32 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-6}$
10	$2,85 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
100	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

VII.1.2 Temps de chauffage/ refroidissement.

Le temps caractéristique de chauffage/ refroidissement τ_T est égal au temps nécessaire pour qu'une particule, initialement à une température T, voit sa température atteindre 63% de la température $T + \Delta T$ du gaz, dans lequel elle est portée. Il indique l'ordre de grandeur du temps mis par une particule à ajuster sa température à celle du gaz porteur.

Le coefficient de transfert thermique convectif externe : h_{ext} ($\text{W}/\text{m}^2\text{°C}$), pour une particule sphérique, est donné, pour un gaz assimilable à l'air par :

$$\text{Nu} = \frac{h_{\text{ext}} d}{\lambda_g} = 0,33 \text{Re}_p^{0,6}, \quad \text{pour } 20 < \text{Re}_p < 150.000 \quad [\text{VII-6}]$$

$$\text{Nu} = 2, \quad \text{pour } \text{Re}_p < 10 \quad [\text{VII-7}]$$

où : λ_g est la conductivité thermique du gaz ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$)

$$\text{Re}_p = \frac{\rho v_r d}{\mu_g} \text{ est le nombre de Reynolds particulaire,}$$

v_r étant la vitesse relative gaz-particule.

Cette vitesse est en général faible, de sorte que l'on prendra la limite de la corrélation à bas nombre de Reynolds particulaire, soit $Nu = 2$. Le coefficient de transfert convectif externe vaut donc, dans ces conditions :

$$h_{\text{ext}} = \frac{2 \lambda_g}{d} \quad [\text{VII-8}]$$

Le nombre de Biot associé s'écrit :

$$Bi = \frac{h_{\text{ext}} (d/2)}{\lambda_p}, \quad [\text{VII-9}]$$

où λ_p est la conductivité thermique de la particule.

Alors : $Bi = \frac{\lambda_g}{\lambda_p}$. Ce rapport est toujours plus petit que l'unité.

Par exemple, pour des particules de SiO_2 ($\lambda_p = 1,2 \text{ W /m}^\circ\text{C}$), transportées dans un gaz, assimilé à de l'air à 1000 K ($\lambda_g = 0,0262 \text{ W /m}^\circ\text{C}$), on a : $Bi = 0,02$.

Alors, $Bi < 0,1$, et on peut négliger la résistance interne conductive et considérer que la température de la particule est uniforme, à tout instant. L'évolution de cette température, par exemple en chauffage, dans un gaz à : T_∞ , s'écrira :

$$\rho_p \left(\frac{\pi d^3}{6} \right) C_p \frac{dT}{dt} = h_{\text{ext}} (\pi d^2) (T_\infty - T), \quad [\text{VII-10}]$$

avec :

$$h_{\text{ext}} = \frac{2 \lambda_g}{d}$$

Il en résulte un temps caractéristique τ_T , donné par :

$$\tau_T = \frac{\rho_p d^2}{12 \lambda_g} \quad [\text{VII-11}]$$

Par exemple, pour une particule de 10 μm , de densité égale à l'unité, dans un gaz, assimilé à de l'air à 1000 K, on a $\tau_T = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$.

On peut remarquer, en formant le rapport de τ_T au temps de relaxation τ : $\frac{\tau_T}{\tau} = 1,5 \frac{\mu_g}{\lambda_g}$,

que ce rapport est indépendant de la température et du diamètre des particules, pour $d > 1 \mu\text{m}$.

Ce rapport est, dans la pratique, de l'ordre de 10^{-2} , de sorte que, d'une manière générale, on a : $\tau_T \ll \tau$, et on peut considérer que, à tout instant, la température des particules est pratiquement identique à celle du gaz porteur, quel que soient les variations de la vitesse des particules et quelque soient les variations de la température du gaz porteur.

VII.1.3 Temps de fusion/ solidification.

Une particule, de température initiale T , entraînée par un gaz chaud à la température T_∞ supérieure à sa température de fusion T_f , subira un processus d'échauffement pendant un temps caractéristique τ_T , puis une phase de fusion, pendant un temps caractéristique τ_f . Ce temps τ_f peut être estimé en écrivant :

$$\rho_p \left(\frac{\pi d^3}{6} \right) \frac{L_f}{\tau_f} = h_{\text{ext}} (\pi d^2) (T_\infty - T_f) \quad [\text{VII-12}]$$

où : L_f est la chaleur latente de fusion de la particule (J/kg) à la température T_f .

On a reporté dans la figure suivante les températures de fusion de différents composés présents dans les cendres volantes.

Composé	Température de fusion (°C)
SiO ₂	1720
Al ₂ O ₃	2050
Fe ₂ O ₇	1565
Fe ₃ (SO ₄) ₃	à 480 en Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄	1538
NiO	2090
NiSO ₄	A 840 en NiO
NiO V ₂ O ₅	900
MgO	2500
MgSO ₄	À 1125 en MgO
CaO	2572
CaSO ₄	1450
Na ₂ SO ₄	880
Na ₂ S ₂ O	400
V ₂ O ₃	1970
V ₂ O ₄	1970
V ₂ O ₅	675
NaVO ₃	630
2 Na ₂ O V ₂ O ₅	640
Na ₃ VO ₄	850
Na ₂ O.V ₂ O ₄ .5V ₂ O ₅	625
5Na ₂ O.V ₂ O ₄ .11V ₂ O ₅	535

Figure 18 : Température de fusion de différents constituants de dépôts

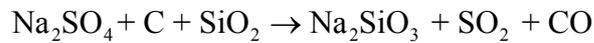
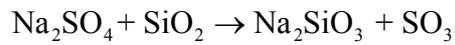
Il en résulte un temps caractéristique de fusion/solidification donné par :

$$\tau_f = \frac{\rho_p d^2 L_f}{12 \lambda_g (T_\infty - T_f)} \quad [\text{VII-13}]$$

Par exemple, pour une particule de 10 μm en SiO₂ ($\rho_p = 2500 \text{ kg/m}^3$, $T_f = 1725^\circ\text{C}$, $L_f = 209 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$), dans un gaz chaud à $T_\infty = 1800^\circ\text{C}$ ($\lambda_g = 0,124 \text{ W/m}^\circ\text{C}$), ce temps vaut : $\tau_f = 4,67 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Ce temps est multiplié par 100 pour une particule de 100 μm .

Une particule de Na₂SiO₃ ($\rho_p = 2400 \text{ kg/m}^3$, $T_f = 1089^\circ\text{C}$, $L_f = 167 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$, de même diamètre 10 μm , dans le même gaz chaud, a un temps caractéristique de fusion : $\tau_f = 0,37 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, soit un temps dix fois plus court que la particule de SiO₂. Cela est

essentiellement lié à l'abaissement de la température de fusion des composés combinés avec des alcalins, par des réactions du type :



La formation de silicate de potassium K_2SiO_3 abaisse la température de fusion à 976°C .

On a représenté ci-dessous les processus réactionnels intervenant entre les composés alcalins et la fraction minérale des cendres (E.R. Lindner, A.R. Mazoori, T.F. Wall, Proc. Eng. Found. Conf., 565, Palm Coast, Flo., March 1991)

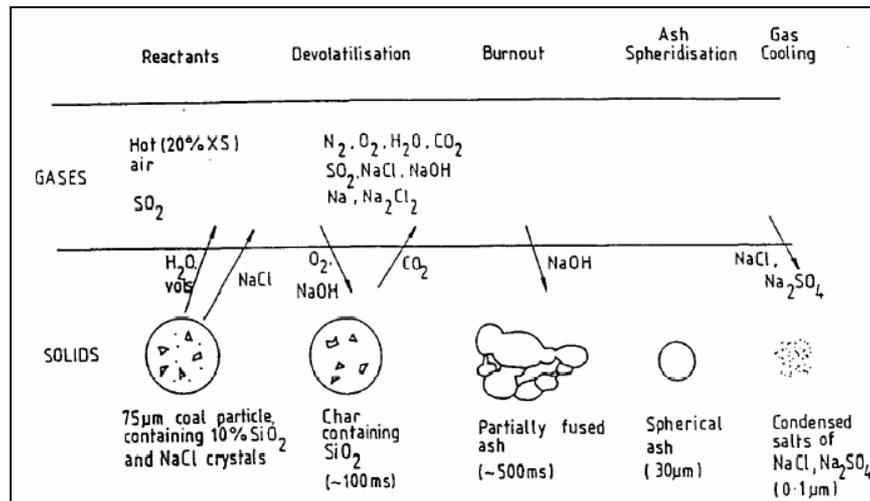


Figure 19 : Processus réactionnels du Na avec les cendres

La figure ci-dessous illustre les températures de fusion des principaux sulfates alcalins (R.W. Bryers, Prog. Energy Comb. Sci., vol 22, 1996).

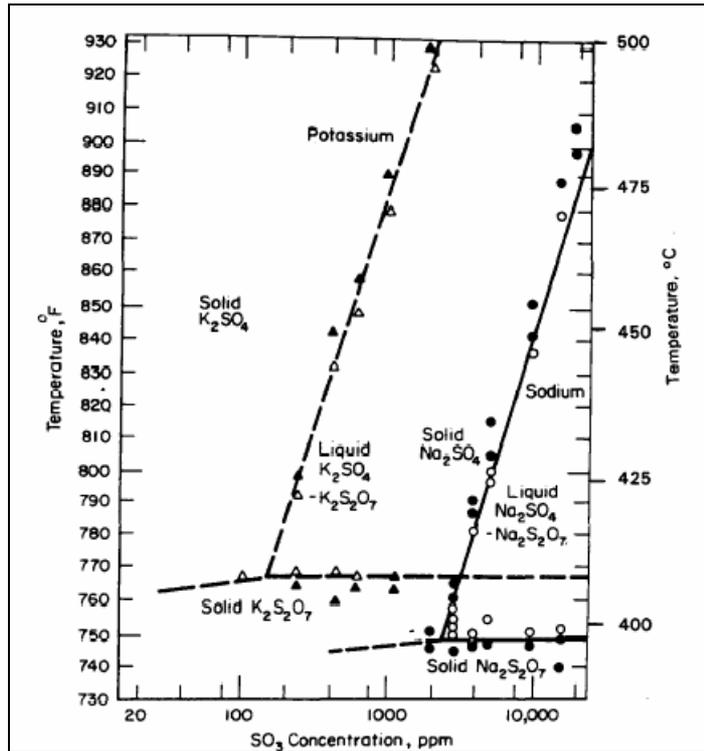


Figure 20 : Température de fusion pour les composés Na₂SO₄-SO₃ et K₂SO₄-SO₃
VII.2 Processus de transfert particules / paroi.

On distingue cinq principaux mécanismes de transfert des particules d'un gaz chargé en écoulement vers une paroi, à savoir :

- Transfert de matière par impaction particule / paroi,
- Transfert par diffusion particulaire turbulente au travers de la couche limite,
- Transfert particulaire par diffusion brownienne,
- Transfert par diffusion thermophorétique des particules.
- Processus de condensation des vapeurs de solide fondu

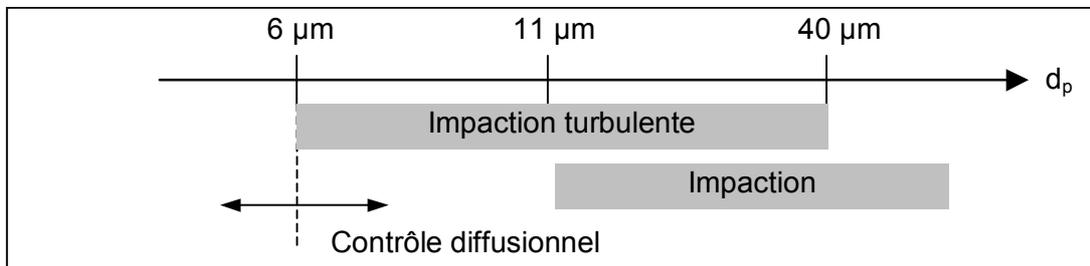


Figure 21 : Différents régimes de transfert, en fonction de la taille des particules

VII.2.1 Processus dynamique d'impaction particulaire.

L'impact de particules, entraînées par un courant gazeux, se produit, sous l'effet de leur inertie, qui empêche les particules les plus lourdes de suivre les lignes de courant du gaz, lors d'une variation rapide de direction, au voisinage d'un obstacle ou d'un coude de la conduite.

Le paramètre qui gouverne ce mécanisme est le nombre de Stokes particulaire.

Ce nombre adimensionnel est défini comme le rapport du temps caractéristique de l'entraînement particulaire longitudinal $t_{//}$, au temps caractéristique du mouvement transversal t_{\perp} , soit :

$$\text{Stk} = t_{//} / t_{\perp} \quad [\text{VII-14}]$$

Les régimes d'impaction sont obtenus pour $\text{Stk} \gg 1$, c'est à dire pour des temps de dérive transversale courts, inférieurs aux temps de transport des particules parallèlement à l'écoulement.

A l'inverse, les régimes de transport sans dépôt sont caractérisés par : $\text{Stk} \ll 1$, c'est à dire pour des temps de dérive transversale longs, supérieurs aux temps de transport longitudinal.

Le temps caractéristique de relaxation τ est classiquement pris égal au temps nécessaire pour qu'une particule, initialement au repos, atteigne 63% de la vitesse du gaz, dans lequel elle est portée.

Ce temps ressort de l'équation de la dynamique d'une particule de diamètre d , de masse volumique ρ_p , soumise à la force de frottement aérodynamique imposée par le gaz, de viscosité dynamique μ , soit :

$$\tau = \frac{\rho_p d^2}{18\mu} \quad [\text{VII-15}]$$

Dans le cas d'un conduit coudé, de diamètre hydraulique D , de rayon de courbure R , et d'angle de coude β ($\beta = \pi$ pour un conduit droit), on peut estimer le temps de transport longitudinal $t_{//}$ d'une particule dans un écoulement gazeux établi, de vitesse moyenne débitante v_m , par :

$$t_{//} = \frac{R(\pi - \beta)}{v_m} \quad [\text{VII-16}]$$

La vitesse de dérive transversale des particules dans le coude peut être écrite comme $V_{\perp} = \tau \gamma_{\perp}$, où γ_{\perp} est l'accélération transversale centrifuge subie par la particule, soit : $\gamma_{\perp} = \frac{v_m^2}{R}$, soit :

$V_{\perp} = \tau \frac{v_m^2}{R}$, avec τ désignant son temps de relaxation particulaire.

$$\text{Alors :} \quad t_{\perp} = \frac{D/2}{V_{\perp}} = \frac{1}{2} D \frac{R}{\tau v_m^2} = 9 \mu \frac{D \times R}{\rho_p d_p^2 v_m^2} \quad [\text{VII-17}]$$

Le nombre de Stokes, correspondant à un transport gaz-solide en conduit coudé, peut alors être écrit sous la forme :

$$\text{Stk} = t_{//} / t_{\perp} = \frac{(\pi - \beta) \rho_p d_p^2 v_m}{9 \mu D} \quad [\text{VII-18}]$$

On sera en régime d'impact / dépôt pour des valeurs du nombre de Stokes supérieures à l'unité, soit, pour des particules de diamètres supérieurs à un diamètre critique d_c , désigné par diamètre de coupure, égal à :

$$d_c = \sqrt{\frac{9 \mu D}{(\pi - \beta) \rho_p v_m}} \quad [\text{VII-19}]$$

Par exemple, pour des particules de masse volumique $\rho_p = 1200 \text{ kg/m}^3$, transportées à une vitesse de $v_m = 1 \text{ m/s}$, dans courant gazeux, assimilé à de l'air, supposé à la température de $T = 300 \text{ K}$ ($\mu = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s.m}$), dans un conduit de diamètre hydraulique intérieur : $D = 1 \text{ m}$, coudé, avec un angle de coude $\beta = 45^\circ$ ($\pi/4$), le diamètre critique, ainsi calculé, est : $d_c = 251 \mu\text{m}$.

Ainsi, toutes les particules de diamètres moyens supérieurs à $250 \mu\text{m}$, impacteront les parois du conduit, au niveau du coude, tandis que les particules de diamètres inférieurs, suivront les lignes du courant gazeux, au passage du coude.

L'effet de la température des n'est pas négligeable sur les valeurs des diamètres critiques, et ce, à débit massique gazeux constant. Rappelons que, en incinération, on a : $\dot{m} = \rho_F V_F B$, avec : V_F , le pouvoir fumigène du déchet (Nm^3/kg), B , le débit (kg/h) de déchet alimentant le foyer, et ρ_F la masse volumique des fumées (kg/Nm^3).

Par ailleurs :

$$v_m = \frac{4 \dot{m}}{\pi D^2 \rho(T)} \quad [\text{VII-20}]$$

On a donc :

$$\frac{d_c(T)}{d_c(T_0)} = \left(\frac{\mu(T)}{\mu(T_0)} \times \frac{\rho(T)}{\rho(T_0)} \right)^{1/2} \quad [\text{VII-21}]$$

La viscosité dynamique des gaz croît avec la température, en \sqrt{T} , alors que leur masse volumique décroît, en $1/T$, et donc, le diamètre critique décroît quand la température augmente, à débit massique des gaz constant, en $T^{-0,25}$.

Si on reprend cet exemple, plus directement sur des fumées chaudes, supposées à la température de $T = 1000 \text{ K}$, à même débit massique dans un conduit de diamètre $D = 1 \text{ m}$, le diamètre de coupure de particules de masse volumique $\rho_p = 1200 \text{ kg/m}^3$, passe 251 à $198 \mu\text{m}$, en passant de 300 à 1000 K , signifiant que des coupes granulométriques de plus en plus fines sont capturées quand on augmente la température des fumées.

On peut, dès lors augmenter le diamètre hydraulique du conduit, de façon à diminuer la vitesse débitante moyenne dans le conduit, à débit massique constant, et donc, faire ré-augmenter le diamètre critique des particules capturées.

Le diamètre de coupure augmente également si la masse volumique ρ_p des particules diminue.

Notons que l'impaction sur une paroi ne signifie pas nécessairement le dépôt de la particule. En effet, celle-ci peut rebondir ou adhérer suivant la nature de la paroi (état de surface,..) et de la particule (dureté, humidité, fraction fusible, etc,..).

Dans l'hypothèse d'un impact conduisant à l'adhésion de la particule à la paroi, celle-ci ne doit subir aucun processus de ré-arrachement par la contrainte de cisaillement, imposée à la paroi par l'écoulement, pour qu'on puisse considérer qu'elle va participer à la formation d'un dépôt irréversible.

Pour un obstacle cylindrique (tube), de diamètre D , placé dans un écoulement gazeux diphasique, à la vitesse U_0 , le nombre de Stokes d'une particule, de diamètre d , sera :

$$\text{Stk} = t_{\parallel} / t_{\perp} = \frac{\tau U_0}{D} \quad [\text{VII-22}]$$

soit :
$$\text{Stk} = \rho_p d^2 U_0 / 18 \mu D \quad [\text{VII-23}]$$

où ρ_p est la masse volumique de la particule et μ , la viscosité dynamique du gaz porteur.

On peut définir, pour des particules volantes, un diamètre critique d_c , au dessous duquel on est en régime d'impact ($\text{Stk} > 1$ pour $d > d_c$), avec :

$$d_c = \sqrt{\frac{18 \mu D}{\rho_p U_0}} \quad [\text{VII-24}]$$

Ce diamètre critique décroît avec la masse volumique des particules. Cela a été confirmé par des résultats obtenus en combustion de charbon pulvérisé (Huang L.Y., Norman J.S., Pourkashanian, Williams A., Fuel, 75, n°3, 271-279, 1996) portant sur l'étude des dépôts sur les tubes du surchauffeur. Les diamètres critiques obtenus sur des cendres riches en élément fer (Fe), de masse volumique élevée, conduisent effectivement à des dépôts plus élevés qu'avec des cendres riches en silice, moins denses.

Cet effet semble amplifié par le fait que ces particules sont, à haute température formées à partir de la recombinaison de pyrites (FeS_2) avec des silicates minéraux entraînant la formation d'une matrice vitreuse ramollie riche en Fe^{2+} . La présence de Fe^{2+} abaisse la viscosité à chaud de cette matrice. Il en résulte la formation de particules collantes aux parois. Si on augmente le temps de séjour des gaz, en atmosphère oxydante, les Fe^{2+} s'oxydent en Fe^{3+} , ce qui entraîne une augmentation de la viscosité à chaud des particules, diminuant ainsi leur probabilité d'adhésion aux parois.

Le diamètre critique décroît également avec la vitesse des fumées. Des dépôts significatifs sont donc à prévoir dans les zones à grandes vitesses de gaz.

L'efficacité d'impact particulaire sur l'obstacle, placé perpendiculairement à l'écoulement gazeux, croît avec l'augmentation du nombre de Stokes, c'est à dire, pour des particules d'inertie croissante (plus grandes valeurs de d ou ρ_p) ou par augmentation du rayon de courbure des trajectoires par diminution de la taille de l'obstacle (D).

On peut définir un taux d'impact sur le tube obstacle par :

$$E_i = \frac{\text{nombre de particules collectees par unite de longueur}}{\text{nombre de particules geometriquement incidente par unite de longueur}}$$

Le taux d'impaction sur un tube est donne par la correlation de Yeh et Liu (J.Aerosol.Sci., 5, 191, 1974) :

$$E_i = 0,5 [(29,6 - 28 \alpha^{0,62}) \Sigma^2 - 27,5 \Sigma^{2,8}] \text{Stk} / \text{Ku}^2 \quad , \text{ pour } \Sigma < 0,4 \quad [\text{VII-25}]$$

où : α est la fraction de volume du courant gazeux occupee par les tubes obstacles,

$\Sigma = d / D$, le rapport du diametre de la particule a celui du tube obstacle,

$\text{Ku} = -0,5 \ln \alpha - 0,75 + \alpha + 0,25 \alpha^2$, le facteur hydrodynamique de Kuwabara.

Le taux d'impaction particulaire est d'autant plus grand que la concentration particulaire dans le gaz est elevee, que l'inertie des particules est grande (grands ρ et grands d), que la vitesse du gaz est elevee, que le rayon de courbure relatif autour de l'obstacle est grand.

La figure ci-dessous illustre la dependance du rendement d'impaction en fonction du nombre de Stokes particulaire.

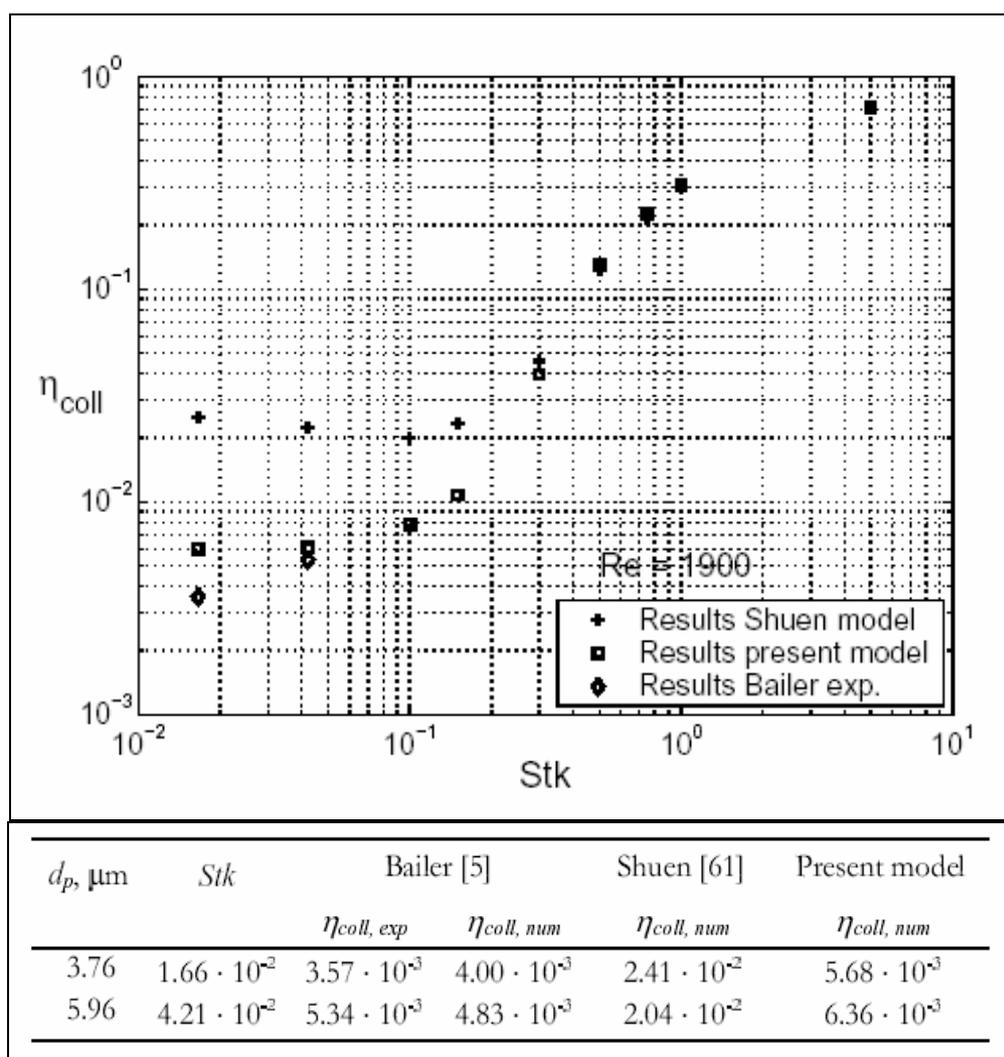


Figure 22 : Efficacité d'impaction particulaire par un cylindre (Re=1900)

Les particules de diamètre inférieur à 3 μm ont, en général, un faible taux d'impact avec les parois. Par contre, les particules plus grosses, au delà de 10 μm , subissent des déviations considérables par rapport au flux de gaz, et sont sujettes à un fort taux de collision.

Une autre corrélation (Israel R., Rosner D.E., Aerosol Sci. Technol. 2, 45, 1983), valable pour le calcul de l'efficacité d'impaction de particules sur un tube cylindrique, a été adaptée aux cas des fumées résultant de la combustion du charbon (Baxter L.L., Coal Combustion Science, Quarterly Progress, Report, SAND 90-8247, Ed. D.R. Hardesty, Livermore, CA, 1990). Elle s'écrit, pour $St > 0,14$:

$$E = \frac{1}{(1+b(Stk - a)^{-1} + c(Stk - a)^{-2} + d(Stk - a)^{-3})} \quad [\text{VII-26}]$$

avec : $a = 0,1425$, $b = 1,28$, $c = 0,00215$, $D = 0,00587$

VII.2.2 Transfert par diffusion particulaire turbulente.

Ce transfert a lieu par pénétration par les particules du gaz au travers de la couche limite turbulente adjacente à la paroi de la conduite dans laquelle a lieu l'écoulement di-phasique. L'épaisseur de la sous couche laminaire dans un conduit de diamètre D, est donnée par :

$$\delta = 25 D Re^{-7/8} \quad [VII-27]$$

où Re est le nombre de Reynolds de l'écoulement gazeux : $Re = D V \rho / \mu$, avec V, la vitesse débitante moyenne du gaz, et ρ et μ , respectivement sa masse volumique et sa viscosité dynamique. En régime turbulent, on a : $Re > 10^4$.

En désignant par v^* , la composante turbulente transverse de la vitesse du gaz, on a :

$$v^* = 0,9 (\tau_w / \rho)^{1/2}, \quad [VII-28]$$

où τ_w , est la contrainte de frottement à la paroi, donnée par:

$$\tau_w = f (1/2 \rho V^2)$$

avec f, le facteur de frottement de Fanning, donné par, dans le cas de conduits lisses par la corrélation de Blasius:

$$f = 0,079 Re^{-0,25}$$

Le temps caractéristique de pénétration de la couche limite par une particule est donné par :

$$t_{\perp} = \delta / v^* \quad [VII-29]$$

Les particules rejoignant la surface par pénétration turbulente, vérifieront :

$$t_{\perp} < \tau, \quad [VII-30]$$

τ étant le temps de relaxation particulaire, caractéristique de l'amortissement visqueux du mouvement de la particule, soit :

$$\tau = \rho_p d^2 / 18 \mu$$

Ainsi, les particules atteignant la surface, par transfert turbulent, auront un diamètre d, tel que :

$$d > \sqrt{\frac{18 \mu \delta}{\rho_p v^*}}, \text{ qui, en variables adimensionnelles, s'écrit :}$$

$$d / D > 50,25 \left(\frac{\rho}{\rho_p} \right)^{0,5} Re^{-0,875} \quad [VII-31]$$

Par exemple, pour des particules de masse volumique $\rho_p = 1200 \text{ kg/m}^3$, dans un écoulement gazeux, assimilé à l'air ($\rho = 1,2 \text{ kg/m}^3$) en régime turbulent ($Re = 10^5$), au sein d'un conduit de diamètre $D = 10 \text{ cm}$, le diamètre critique de pénétration turbulente est $d = 6,6 \text{ }\mu\text{m}$. Ainsi, les particules atteignant effectivement la surface auront, dans ce cas, des diamètres moyens $d > 6,6 \text{ }\mu\text{m}$.

Ce diamètre critique, au dessus duquel il y a impact, dépend peu de la température. En effet, à même débit massique gazeux :

$$\frac{d(T)}{d(T_0)} = \left(\frac{\rho(T)}{\rho(T_0)} \right)^{0,5} \times \left(\frac{\mu(T)}{\mu(T_0)} \right)^{0,875} \quad [\text{VII-32}]$$

Or : $\rho(t) \propto 1/T$, et $\mu \propto T^{0,5}$, et donc : $d \propto T^{-0,06}$

Ainsi, à même débit massique et dans le même conduit, mais cette fois-ci, à $T = 1000 \text{ K}$, le diamètre critique pourra être pris égale à $6,6 \mu\text{m}$.

Par ailleurs, pour qu'il y ait impact, il faut également que, pendant le temps caractéristique τ de relaxation au travers de la couche limite, la particule n'ait pas eu le temps d'être entraînée hors du conduit par la composante longitudinale de la vitesse du gaz, à la distance δ de la paroi, soit : $\tau < t_{//}$, avec : $t_{//} = L / v'_{//}(\delta)$, où L est la longueur droite du conduit.

Cette composante de vitesse peut s'écrire :

$$v'_{//}(\delta) = \frac{\tau_w \delta}{\mu}, \quad [\text{VII-33}]$$

avec : $\tau_w = f (1/2 \rho V^2)$, et : $f = 0,079 \text{ Re}^{-0,25}$, et : $\delta = 25 D \text{ Re}^{-7/8}$
où : V est la vitesse moyenne débitante du gaz porteur, avec : $\text{Re} = D V \rho / \mu$.

Alors : $v'_{//}(\delta) = 0,987 V \text{ Re}^{-0,125}$ [VII-34]

La condition de captation s'écrit alors :

$$d < 4,27 \left(\frac{\mu}{\rho_p} \right)^{0,5} \tau_p^{1/2} \text{Re}^{0,062} \quad [\text{VII-35}]$$

où : τ_p est le temps de passage du gaz dans la longueur L de la conduite, soit : $\tau_p = L / V$

Par exemple, dans les conditions de l'exemple précédent ($\rho_p = 1200 \text{ kg/m}^3$, $\text{Re} = 10^5$, gaz assimilé à l'air à $T = 300 \text{ K}$, soit : $\mu = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s.m}$), et pour un temps de passage de $\tau_p = 0,1 \text{ s}$, on trouve : $d < 354 \mu\text{m}$ pour la condition de captation.

Ainsi les diamètres de particules qui satisferont, dans cet exemple, la double condition de captation seront : $6,6 < d < 354 \mu\text{m}$, à $T = 300 \text{ K}$.

L'effet de la température, à même débit massique, et dans le même conduit, se traduit par une dépendance de cette borne supérieure de d en $T^{-0,28}$, décroissante avec la température. Ainsi, à $T = 1000 \text{ K}$, et à même débit, les diamètres de particules qui satisferont la double condition de captation seront : $6,6 < d < 267 \mu\text{m}$.

Dans le cas général, la tranche granulométrique des particules, de masse volumique ρ_p , atteignant effectivement la paroi par diffusion turbulente, en écoulement de gaz (μ, ρ) en conduite rectiligne, de diamètre D , de temps de passage τ_p et de nombre de Reynolds Re , est donnée par :

$$50,25 D \left(\frac{\rho}{\rho_p} \right)^{0,5} \text{Re}^{-0,875} < d < 4,27 \left(\frac{\mu}{\rho_p} \right)^{0,5} \tau_p^{1/2} \text{Re}^{0,062} \quad [\text{VII-36}]$$

VII.2.3 Transfert par diffusion Brownienne.

Les fines particules, en suspension dans un écoulement gazeux, subissent des déplacements aléatoires qui résultent de l'agitation thermique intense des molécules gazeuses. Ces particules sont alors poussées des zones de fortes concentrations particulières vers les zones à plus faibles concentrations. Il en résulte une densité de flux par diffusion brownienne, donnée par :

$$J = - D_b \text{ grad } C \quad [\text{VII-37}]$$

où C est la concentration en particules du gaz, et D_b , le coefficient de diffusion Brownien des particules:

$$D_b = \frac{k T C_c}{3\pi \mu d} \quad [\text{VII-38}]$$

où : k est la constante de Boltzman. ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / }^\circ \text{K}$)

μ est la viscosité dynamique du gaz porteur (Pa.s),
 d le diamètre moyen des particules (m),

Le facteur C_c est le facteur de correction de Cunningham, fonction de la température du gaz, et du diamètre moyen des particules.

Ce coefficient n'a des valeurs significatives que pour $d < 1 \mu\text{m}$.

Comme la viscosité dynamique μ des gaz croît avec la température ($\mu \sim \sqrt{T}$), on voit que D_b augmente avec la température.

Par exemple, pour des particules de diamètre $0,1 \mu\text{m}$, le coefficient de diffusion dans un gaz assimilé à de l'air, vaut : $6,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, à $T = 300 \text{ K}$, alors qu'il est de $31,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, à $T=1200 \text{ K}$.

On a reporté ci-dessous différentes valeurs du coefficient de diffusion en fonction de la température.

$D_{b,i} 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$	$T= 450 \text{ K}$	$T= 473 \text{ K}$	$T= 573 \text{ K}$	$T= 673 \text{ K}$
$d_p = 0,12 \mu\text{m}$	0,85	0,95	119	1,44
$d_p = 0,24 \mu\text{m}$	0,28	0,30	0,37	0,44

Figure 23 : Coefficient de diffusion brownienne particulaire

Le taux d'impaction par diffusion vers un tube est alors donné par la corrélation de Davies (Brit. Appl. Phys. J. , 1 , 921 , 1968) :

$$E_D = 2 (D U / D_b)^{-2/3} \quad [\text{VII-39}]$$

Pour un écoulement donné (Re fixé), le taux d'impact par diffusion est d'autant plus grand que le coefficient de diffusion est grand, c'est à dire que la taille des particules est faible et que la température du gaz porteur est élevée (proportionnelle à $T^{0,5}$).

VII.2.4 Transfert par diffusion thermophorétique.

Le processus de transfert particulaire de fines particules, entraînées dans un écoulement gazeux, se produit sous l'effet des différences de quantités de mouvement imposées aux particules par un gradient de température, par les collisions avec les molécules du gaz porteur entre leur côté chaud et leur côté froid. Il en résulte une impulsion nette, communiquée aux particules dans le sens contraire au gradient local de température (F. Zheng, Adv.Coll.Interface Sc., 97, 255, 2002).

La densité de flux particulaire J_T résultante peut s'écrire :

$$J_T = Z_T C_m \nabla T \quad \text{[VII-40]}$$

avec :

$$Z_T = \frac{3}{2} \frac{\mu}{\rho T} \frac{\left(\frac{\lambda_g}{\lambda_p} \right)}{1 + 2 \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_p} \right)}$$

Z_T , étant le coefficient de diffusion thermophorétique d' Epstein (Z. Physik, 54, 537, 1929), où : λ_g et λ_p , sont respectivement les coefficients de conductivité thermique du gaz et des particules.

Ce mode de transfert par diffusion thermophorétique, a lieu au voisinage de parois froides immergée dans un écoulement gazeux, chargé en fines particules solides ($d < 1 \mu\text{m}$), du fait de la présence de gradients locaux de température pouvant être élevés.

Par exemple, considérons un gaz chaud, assimilé à de l'air à la température $T = 1000\text{K}$, s'écoulant tangentiellement le long d'une paroi à $T_w = 400 \text{ K}$ et chargé à une concentration massique de : $C_m = 2 \text{ g/m}^3$ en particules de type silice ($\lambda_p \sim 1,2 \text{ W/m}^\circ\text{C}$). L'ordre de grandeur du gradient transversal de température peut être estimé par :

$$\nabla T = \frac{T_g - T_w}{\delta_T} = \frac{h (T_g - T_w)}{\lambda_g} \quad \text{[VII-41]}$$

où h ($\text{W/m}^2\text{C}$) est la conductance de transfert de chaleur par convection, au niveau de la paroi. En régime d'écoulement turbulent, $h \propto \text{Re}^{0,8}$, avec Re , le nombre de Reynolds de l'écoulement.

On prendra, à titre d'exemple : $h = 200 \text{ W/m}^2\text{C}$.

La température moyenne du gaz, au voisinage de la paroi est $\overline{T_g} = 700 \text{ K}$, pour laquelle la conductivité thermique du gaz, assimilé à l'air, est : $\lambda_g = 0,052 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, la masse volumique $\rho = 0,5 \text{ kg/m}^3$, la viscosité dynamique $\mu = 3,33 \text{ Pa.s}$, donnant un rapport : $\lambda_g / \lambda_p = 0,043$, et un coefficient de diffusion thermophorétique de : $Z_T = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \text{C}$.

La densité de flux de diffusion est alors : $J_T = 0,026 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} = 2,6 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{C}$.

Le flux matière par diffusion thermophorétique entraîne la formation d'un dépôt d'épaisseur e (t) croissante au cours du temps, vérifiant :

$$\rho_d \frac{de(t)}{dt} = J_T \quad \text{[VII-42]}$$

avec ρ_d , la masse volumique du dépôt, égale à la masse volumique vraie de l'espèce, divisée par la porosité du dépôt.

La température T_s de l'interface gaz/solide croît, compte tenu de la résistance thermique croissante créée par le dépôt lui-même.

Ainsi, le flux thermophorétique devient :

$$J_T = -Z_T C_m \nabla T = Z_T C_m \frac{h}{\lambda_g} (T_g - T_s) = Z_T C_m \frac{h}{\lambda_g} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{\lambda_d}{h e(t)}}\right) (T_g - T_w) \quad [\text{VII-43}]$$

$$\text{soit : } \rho_d \frac{de(t)}{dt} = Z_T C_m \frac{h}{\lambda_g} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{\lambda_d}{h e(t)}}\right) (T_g - T_w) \quad [\text{VII-44}]$$

La relation donnant l'évolution de l'épaisseur au cours du temps s'écrit alors :

$$e(t) + \frac{h}{2\lambda_d} e(t)^2 = Z_T C_m \frac{h}{\rho_d \lambda_g} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{\lambda_d}{h e(t)}}\right) (T_g - T_w) t \quad [\text{VII-45}]$$

Aux instants initiaux, l'épaisseur du dépôt croît linéairement avec le temps. Par contre, la résistance thermique croissante du dépôt entraîne, aux instants ultérieurs, une croissance de l'épaisseur en seulement \sqrt{t} :

$$e(t) = \left\{ Z_T C_m \frac{2\lambda_d}{\rho_d \lambda_g} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{\lambda_d}{h e(t)}}\right) (T_g - T_w) \right\}^{1/2} \sqrt{t} \quad [\text{VII-46}]$$

Cette relation met en évidence l'importance de la structure du dépôt, par l'intermédiaire de ses paramètres ρ_d et λ_d .

On illustre ci-dessous la croissance associée de la résistance thermique de la paroi d'un four d'incinération (M.C. Van Beek, Thèse de l'Université de Eindhoven, 2001)

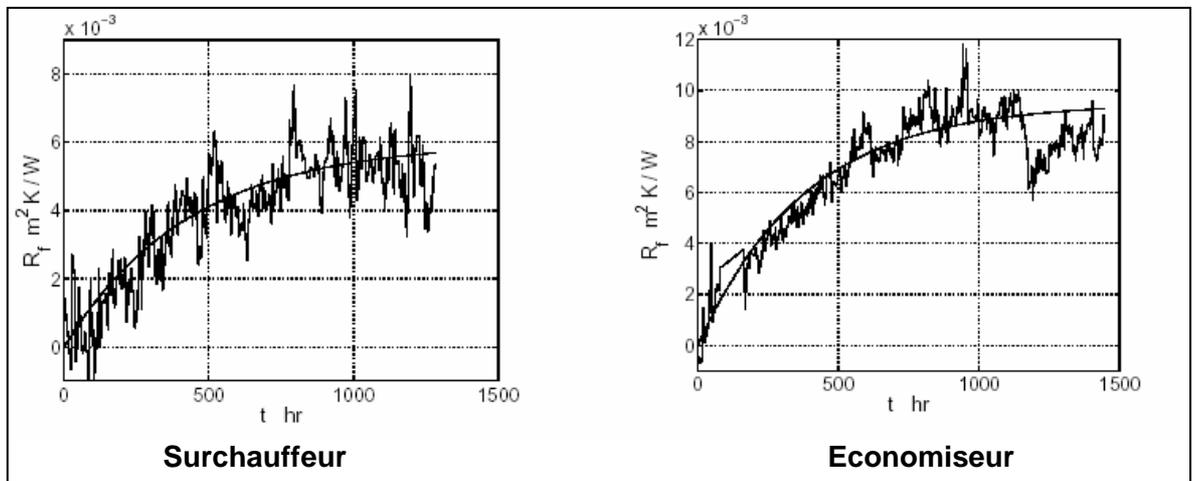


Figure 24 : Résistance d'encrassement en fonction du temps

Il faut noter que l'épaisseur du dépôt peut tendre vers une valeur limite, du fait des processus de ré-entraînement/arrachement, sous l'effet de la contrainte de cisaillement imposé par l'écoulement du gaz porteur, celle-ci ayant tendance à croître par restriction de l'écoulement (augmentation du diamètre apparent des tubes par dépôt). L'effet du cisaillement sur le processus de ré-entraînement est illustré dans la figure suivante (K. Ichikawa, S. Kajitani, Y. Oki, J. Inumaru, Fuel, 83, 1009, 2004), dans le cas de dépôts de suies.

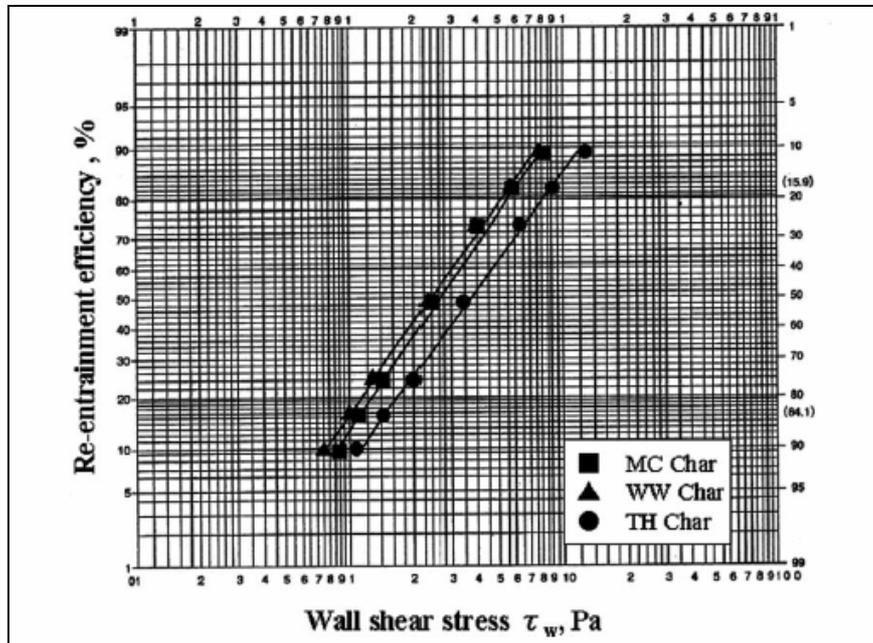


Figure 25 : Relation entre le ré-entraînement particulaire et le cisaillement à la paroi

Le dépôt thermophorétique est en général couplé au dépôt par impaction, ainsi qu'aux dépôts par condensation (paragraphe suivant). La figure ci-dessous (R.D. Winsship, F. Bender, Lignite Symposium, Grand Forks, North Dakota, May 1969), illustre ce couplage.

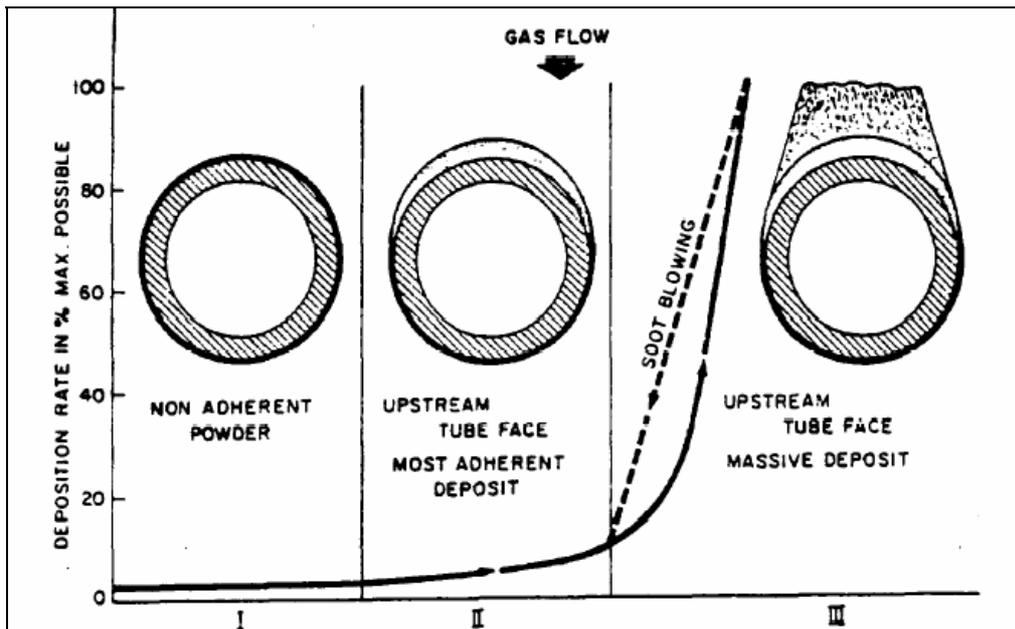


Figure 26 : Etapes de dépôt : I - Thermophorèse ; II - Thermophorèse et condensation ; III - Imact inertiel

VII.2.5 Processus de condensation des vapeurs de solide fondu.

Un certain nombre d'espèces chimiques condensables sont présentes dans les gaz générés dans les enceintes de traitement thermique, à savoir la vapeur d'eau, des composés hydrocarbonés lourds (goudrons) et des vapeurs d'alcalins sulfatés tels que Na_2SO_4 et K_2SO_4 . Ces espèces sont susceptibles de se condenser sur des parois froides, en général des tubes d'eau, conduisant, en général, à un dépôt solide (slag) ;

La masse de vapeur i , de masse volumique ρ , déposée par unité de temps et de surface, peut être calculée par :

$$\frac{dm}{dt} = \beta_i \frac{P_i - P_{si}}{P} \rho \quad [\text{VII-47}]$$

où β_i est le coefficient de transfert de masse du composé i , avec $\beta_i = \text{Sh } D_{bi} / D$, où Sh est le nombre de Sherwood caractéristique de l'écoulement, D_{bi} , le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i dans le gaz, et D , le diamètre hydraulique du tube,

où P_i est la pression partielle de vapeur de l'espèce i , P_{si} , sa pression de vapeur saturante à la température de la surface et P , la pression ambiante.

La pression de vapeur saturante P_{si} , de l'espèce i , peut être calculée par :

$$P_{si} = P_0 \exp (A_i - B_i / T), \quad [\text{VII-48}]$$

où T est la température absolue de la paroi, et les constantes A_i et B_i , des constantes caractéristiques des espèces considérées. Enfin, $P_0 = 10^5$ Pa.

Les valeurs des constantes A et B , sont données (L.A.Scandrett et R.Clift, J. Inst. Energy, Dec, 391, 1984) pour les vapeurs de Na_2SO_4 et de K_2SO_4 :

Composé	A	B	Température
Na_2SO_4	15,03	37.452	1150-1800 K
K_2SO_4	18,08	5.195,3	1150-1800 K

VII.3 Interactions particule/particule.

Les interactions de collision particules-particules, dues à leurs mouvements relatifs au sein du gaz porteur, conduisent à leur adhésion mutuelle, entraînant l'augmentation de leur taille moyenne par coagulation, pour des particules liquides/fondues, et/ou par agglomération, dans le cas de particules solides.

La conséquence directe de ces mécanismes particuliers est la diminution de la concentration en particules dans le gaz associée à la croissance de leur taille moyenne. Quand le mouvement relatif est imposé par diffusion brownienne, le processus est désigné par coagulation/agglomération thermique. Quand le mouvement relatif trouve son origine sous l'effet de forces extérieures, de type gravitationnelle, centrifuge, électrique, aéraulique, le processus est désigné par coagulation/agglomération cinématique.

La croissance en taille des éléments figurés transportés par le gaz est de nature à favoriser la formation de dépôts par impaction.

Des interactions particule/particule peuvent se produire au sein des dépôts par des mécanismes d'agglomération/frittage (sintering), consolidant ainsi les dépôts particuliers.

VII.3.1 Coagulation/agglomération thermique

Si on désigne par n la densité de particules en nombre (m^{-3}), l'évolution de la concentration particulaire au cours du temps t , peut s'écrire, dans l'hypothèse de collisions particules-particules :

$$\frac{dn}{dt} = -K n^2 \quad [\text{VII-49}]$$

d'où :
$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 K_C t} \quad [\text{VII-50}]$$

avec : n_0 , la concentration particulaire initiale,
 K_C , le coefficient de coagulation/agglomération (m^3/s),
 avec : $K_C = 4\pi D_b d$,

On a vu que le coefficient de diffusion brownien s'écrit :

$$D_b = \frac{k T C_c}{3\pi \mu d}, \quad [\text{VII-51}]$$

de sorte que :
$$K_C = \frac{4 k T C_c}{3 \mu} \quad [\text{VII-52}]$$

Le facteur de correction de Cunningham, introduit précédemment, est pratiquement égal à l'unité pour des particules de diamètre $d > 1 \mu m$, et ce, quelque soit la température du gaz porteur, conduisant, dans ce cas, à des coefficients de coagulation/agglomération indépendants du diamètre des particules, et augmentant comme \sqrt{T} .

Par contre, pour des particules fines, le facteur de correction croit quand la taille des particules diminue, entraînant une augmentation relative de la valeur du coefficient de coagulation/agglomération pour des particules fines, et ce, d'autant plus que leur diamètre moyen est faible. Il y a donc croissance rapide de la taille des particules les plus fines, sous l'effet de ce mécanisme.

L'augmentation de la taille moyenne des particules est la conséquence directe de la diminution de la concentration particulaire $n(t)$, par coagulation/agglomération.

Le diamètre moyen des particules, au cours du temps peut s'exprimer par :

$$d(t) = d_0 (1 + n_0 K_C t)^{1/3} \quad [\text{VII-53}]$$

Par exemple, pour des particules de diamètre initial $d_0 = 0,1 \mu m$, à $T = 1200 K$, de masse volumique $\rho = 800 kg/m^3$, générées à une concentration massique de $C_m = 2000 mg/m^3$, on aura :

$$n_0 = \frac{6 C_m}{\pi \rho_p d_0^3} = 4,77 \cdot 10^{15} m^{-3} \quad [\text{VII-54}]$$

et, leur diamètre au bout de $\tau = 2 s$, sera : $d = 3,9 \mu m$.

Cette taille finale doit être majorée pour le cas d'agglomération particulaire de solides poreux.

De même, dans les cas où les particules ne peuvent plus être considérées comme sphériques, la cinétique de coagulation est plus rapide. Par exemple, pour des particules assimilables à des ellipsoïdes de rapport d'aspect 1/10, proches de fibres, des facteurs de coagulation 35% fois plus élevés que pour des particules sphériques de même volume, peuvent être obtenus.

VII.3.2 Coagulation/agglomération cinématique

Ce type de processus apparaît dans le cas de dispersion granulométrique des particules en transport dans un gaz. En effet, la différence de taille particulaire entraîne des différences de vitesse de transport, les fines suivant l'écoulement, les grosses ayant une vitesse relative par rapport au gaz, et donc aux fines. Les grosses particules agissent alors en collecte par impaction/diffusion des fines, provoquant la disparition des fines et le grossissement des particules de plus grand diamètre moyen.

Ce mécanisme devient important pour des particules grossières de taille supérieures à quelques microns. Pour des particules fines, de diamètre moyen d_p , se déplaçant avec une vitesse relative V , par rapport à des particules grossières, de diamètre d_d , l'efficacité de capture est :

$$E = \left(\frac{\text{Stk}}{\text{Stk} + 0,25} \right)^2, \quad \text{pour } \text{Stk} > 0,1, \quad [\text{VII-55}]$$

$$\text{avec :} \quad \text{Stk} = \frac{\rho_p d_p^2 C_C V}{18 \mu d_d}$$

Ce mouvement relatif entre particules peut être obtenu, même dans le cas de répartition granulométrique mono disperse, par un cisaillement dans l'écoulement du gaz. On parle alors de coagulation/agglomération par cisaillement.

On peut montrer que le rapport des taux de coagulation/agglomération thermique et cinématique, dans un écoulement laminaire en conduite, est :

$$\frac{d^2 \dot{\gamma}}{6 \pi D_b} \quad [\text{VII-56}]$$

$$\text{avec :} \quad \dot{\gamma} = \frac{8 v}{D},$$

où v est la vitesse débitante du gaz, et D le diamètre du conduit.

En général, le processus de coagulation/agglomération cinématique l'emporte sur le mécanisme thermique correspondant, pour des particules de diamètre $d > 3\text{-}5 \mu\text{m}$.

VII.3.3 Agglomération/ frittage (sintering) particules-particules dans les dépôts.

Les particules au sein d'un dépôt peuvent subir un processus de consolidation, par agglomération/ fusion particule-particule (figure suivante, Wm James Frederick et al, Fuel, 83, 2004), entraînant la formation d'un dépôt dur.

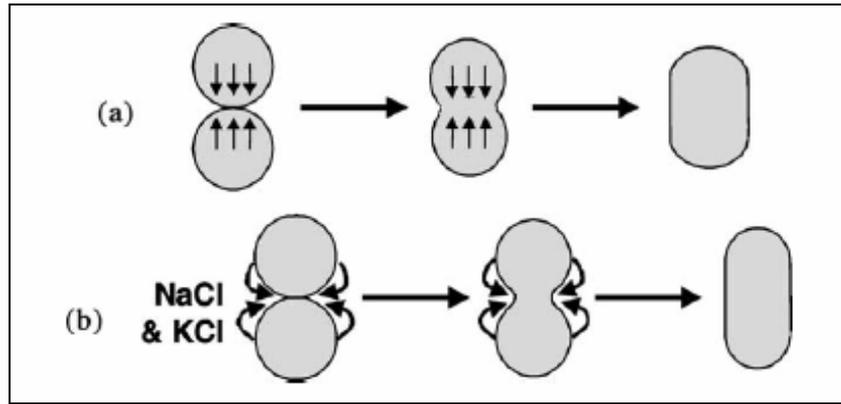


Figure 27 : Mécanisme de « sintering »
(a) par diffusion à l'état solide, (b) par évaporation/condensation

Ce processus a lieu à la surface du dépôt au contact avec les gaz chauds et le rayonnement direct. Il conduit à la formation d'une sur-couche dense à la surface du dépôt pulvérulent, au contact avec la paroi froide (figure suivante, Huafeng Wang, Prog. Energy Comb. Sci., vol 23, 1997).

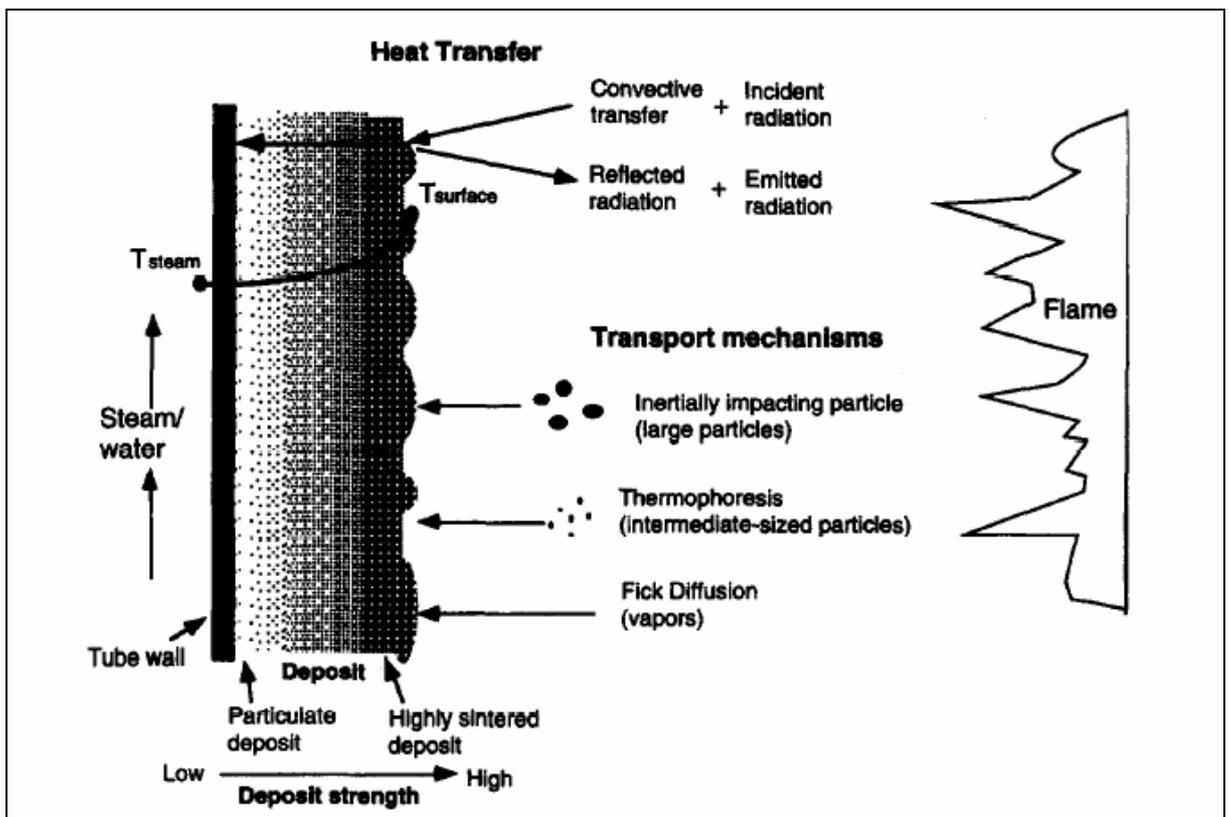


Figure 28 : Représentation schématique du processus de dépôt/sintering sur une paroi froide

Les modifications des propriétés thermophysiques du dépôt lors de son vieillissement par sintering sont illustrés dans la figure suivante (F. Cernushi et al, Journal of the European Ceramic Society, 25, 2005), par la représentation du coefficient de diffusion thermique du dépôt au cours du temps. Cet effet est d'autant plus important que la température du dépôt est élevée.

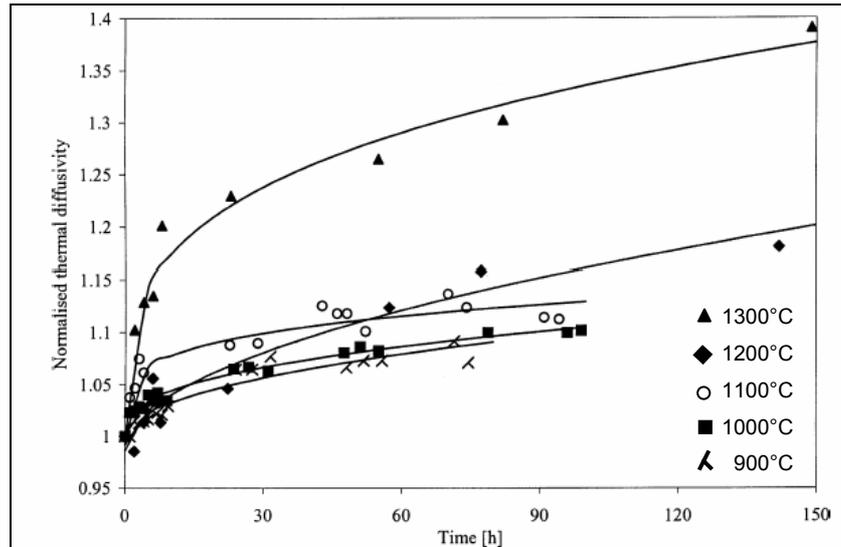


Figure 29 : Coefficient de diffusivité thermique en fonction du temps pour différentes températures

VII.4 Interactions particule / paroi.

Les particules volantes sont transportées vers les parois par les forces d'inertie ou par diffusion. L'inertie et les forces de traînée visqueuse sont alors dominantes pour des particules de diamètre supérieur à $10\ \mu\text{m}$, (impaction, pénétration inertielle turbulente).

La force thermophorétique devient prépondérante dans le transport de particules de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$, tandis que la diffusion moléculaire des fractions ultra-fines ($d < 1\ \mu\text{m}$), et le processus de condensation des vapeurs dominant ensuite.

On a illustré dans la figure ci-dessous la formation du dépôt initialement pulvérulent (empilement particulaire compact) sous l'effet de ces différents mécanismes de transport, l'adhésion étant contrôlée par des forces de Van der Waals. (S. A. Benson, F.H. Steadman, D.P. Kalmanovitch, Conf Electric Power Research Institute, Atlanta, Georgia, 1987).

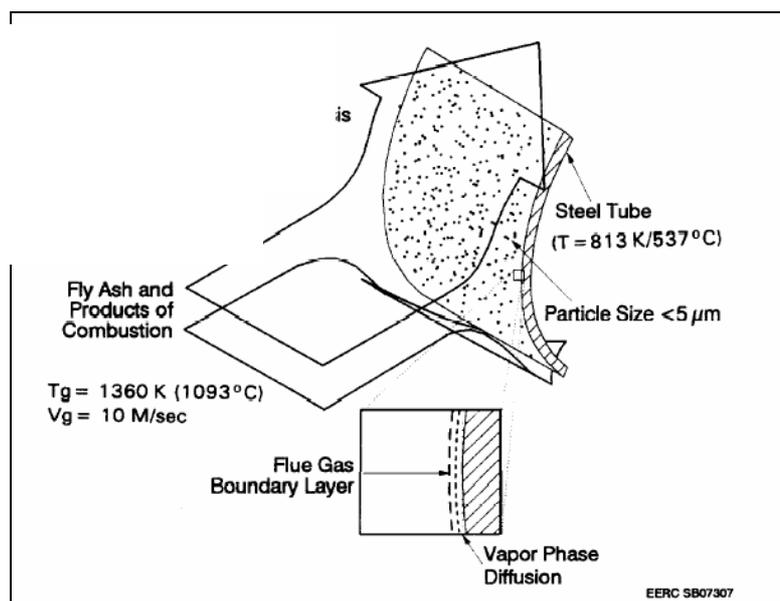


Figure 30 : Formation du dépôt initial (dépôt blanc)

Après cette phase de dépôt initial, on observe un vieillissement du dépôt se traduisant par sa consolidation, en fonction du niveau de température par rapport au point de fusion des cendres et de l'atmosphère de traitement, en particulier de la présence d'alcalins abaissant les points de fusion. Cette phase est illustrée dans la figure suivante.

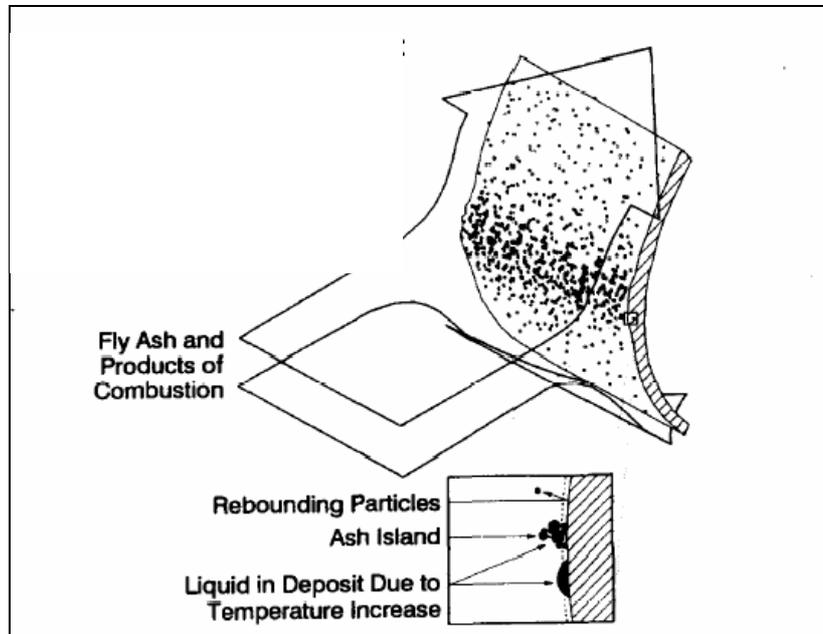


Figure 31 : Formation du dépôt intermédiaire

Enfin, on assiste à un bâtissage progressif sur le dépôt initial par la poursuite du transport particulaire vers la surface avec diminution des processus de condensation par l'élévation de la température à l'interface, conduisant à la création d'une couche externe sur le dépôt. La figure suivante illustre le mécanisme.

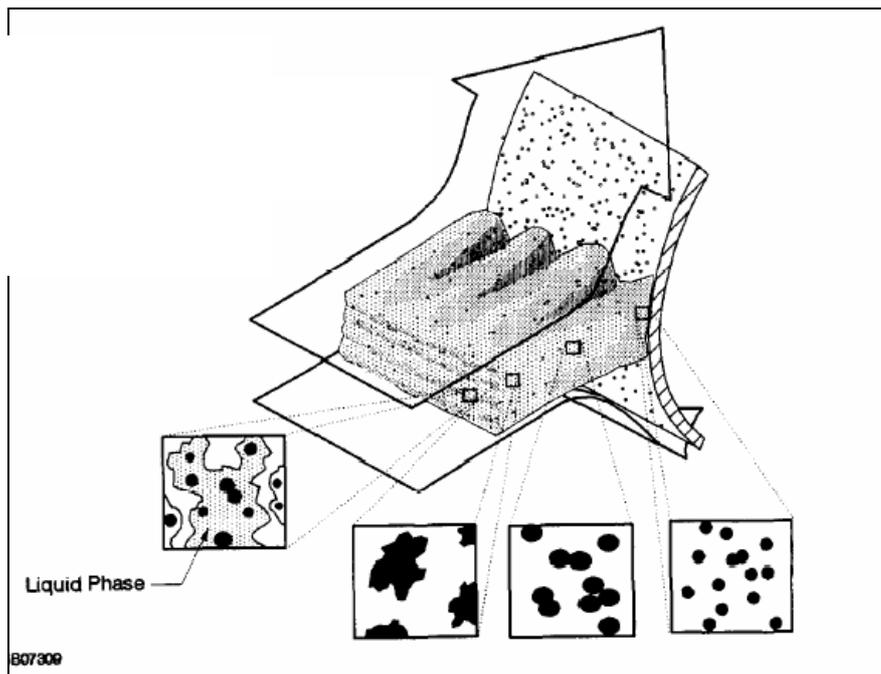


Figure 32 : Bâtissage du dépôt

L'ensemble des interactions possibles entre particule et paroi peut être analysé par des processus élémentaires intervenant lors des différentes phases du bâttissage du dépôt.

Suivant la nature de la particule, et en particulier de son point de ramollissement T_f , et donc de sa composition, comparé au niveau de température ambiante T_∞ , et en fonction de la nature de la surface, sa température T_w , sa rugosité, et en particulier du coefficient de tension superficielle σ goutte /paroi, un impact particulaire peut conduire à différents processus :

- En paroi sèche pour $T_\infty < T_f$ (particules solides)

Après qu'un ensemble de particules ait atteint une surface, une fraction seulement peut y rester attachée par force de Van der Waals. On peut alors définir une probabilité d'adhésion. Celle-ci est liée au coefficient de restitution particule solide/paroi sèche.

Dans ce cas, pour des grandes vitesses, on est en régime de rebond. A plus basse vitesse, on peut être en régime de dépôt.

On illustre dans la figure suivante les variations du coefficient de restitution particulaire, en fonction de la vitesse du gaz porteur.

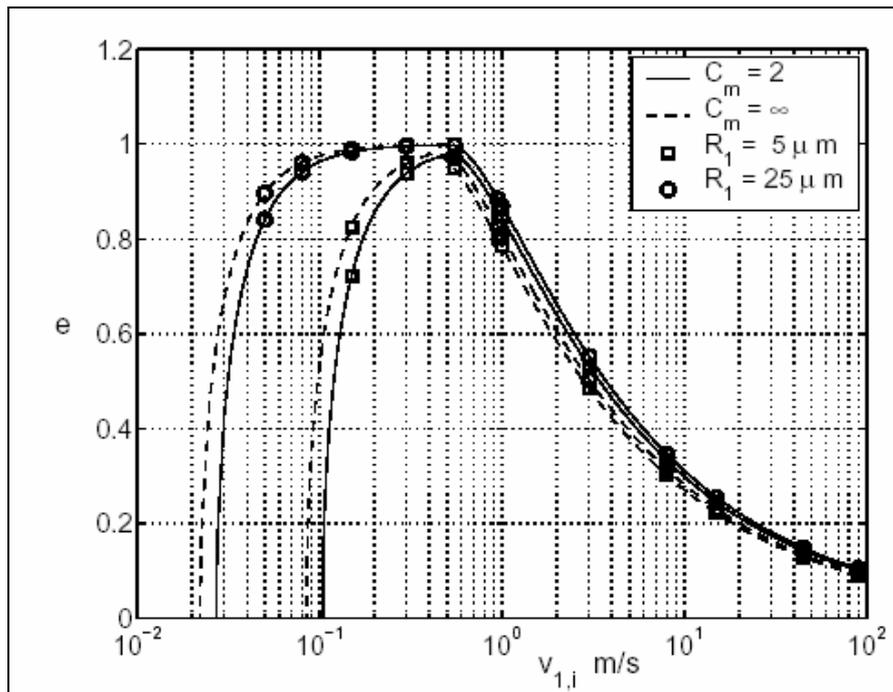


Figure 33 : Coefficient de restitution pour du K_2SO_4 particulaire à 10 et 50 μm

Le coefficient de restitution, dépend également du coefficient de dureté des particules ou de leur dépôt. En particulier, pour le K_2SO_4 , la dureté Mohs vaut 3, pour le $NaCl$, elle est de 2.

On a reporté dans la figure suivante différentes valeurs de dureté Mohs pour différentes natures de composés minéraux.

Minéral	Formule chimique	Dureté Mohs
Talc	$Mg_3[Si_4O_{11}][OH]_2$	1
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2
Calcite	$CaCO_3$	3
Fluorite	CaF_2	4
Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$	5
Feldspath	$KAlSi_3O_8$	6
Quartz	SiO_2	7
Topaze	$Al_2SiO_4(F, OH)_3$	8
Corindon	Al_2O_3	9
Diamant	C	10

Figure 34 : Dureté Mohs pour différent éléments minéraux

- En paroi sèche pour $T_\infty > T_f$ (particules fondues).

Dans ce cas, les particules sont constituées de gouttes fondues et la paroi est vierge de tout film liquide. Un paramètre important est alors le nombre de Weber d'impact :

$$We_i = \rho_p d U^2 / \sigma \quad [VII-57]$$

où σ est le coefficient de tension superficielle de l'interface liquide / paroi

Si la température de paroi T_w est élevée, un processus de caléfaction à la paroi étant possible, et pour des nombres de Weber d'impact faibles, les particules liquides peuvent rebondir ($\delta m_p = 1$). Dans ce même cas, où la température de paroi est élevée, mais le nombre de Weber d'impact plus grand, un dépôt partiel apparaît avec rebond / fragmentation d'une fraction de la goutte liquide initiale ($\delta m_p < 1$), tandis qu'un dépôt total est obtenu pour des nombres de Weber d'impact élevés ($\delta m_p = 0$).

Dans le cas d'une température de paroi faible, le rebond de la goutte est rarement observé, compte tenu des vitesses de gaz U élevées. On pourra utiliser le paramètre de Sommerfeld K , défini par :

$$K = We_i^{0,5} Re^{0,25} \quad [VII-58]$$

où Re est le nombre de Reynolds particulaire d'impact, défini par :

$$Re_i = \rho_p d U / \mu_p$$

μ_p , étant la viscosité dynamique de la particule fondue.

On indique dans la figure ci dessous la viscosité de cendres fondues, en fonction de la température (R. W. Corey, Bureau of Mines Bulletin, 618, 1964)

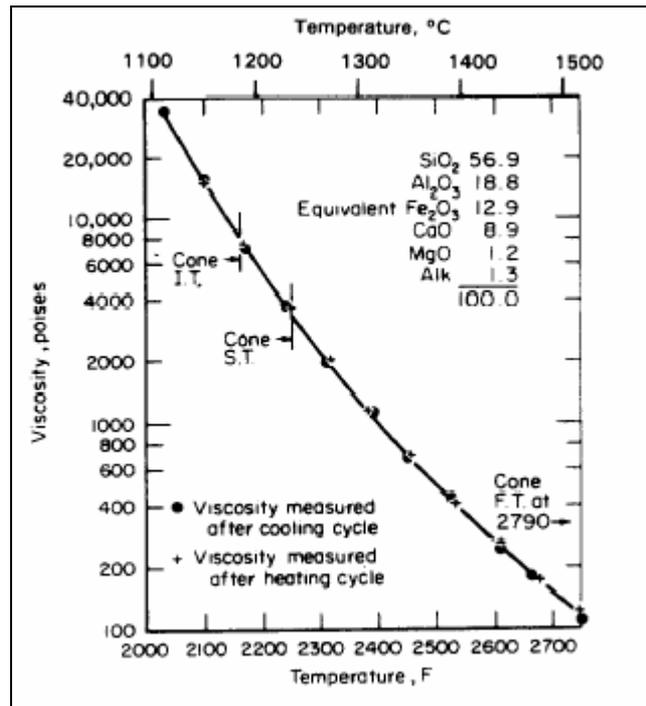


Figure 35 : Viscosité des cendres fondues en fonction de la température

Cette viscosité dépend de la composition de la particule (L.Y. Huang et al., Fuel, 73, 271, 1996) :

$$\mu_p = 0,1 \cdot 10^\Psi \text{ (Pa.s)} \quad \text{[VII-59]}$$

avec : $\Psi = 10^7 m / (T - 150)^2 + C,$

où m et C dépendent de la composition des cendres :

$$m = 0,00835 [\text{SiO}_2] + 0,006 [\text{Al}_2\text{O}_3] - 0,109$$

$$C = 0,0415 [\text{SiO}_2] + 0,0142 [\text{MgO}] + 0,0192 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 0,0276 [\text{Fe}_2\text{O}_3] + 0,016 [\text{CaO}] - 3,92.$$

On considère alors que la probabilité P, d'adhésion d'une particule à la paroi est donnée par:

- si : $\mu > \mu_{\text{ref}}$, alors : $P(T) = \mu_{\text{ref}} / \mu$ [VII-60]

- si : $\mu < \mu_{\text{ref}}$, alors : $P(T) = 1$ [VII-61]

on prend, en général, $\mu_{\text{ref}} = 10^4 \text{ Pa.s}$

La probabilité P, qu'une particule à la température T_p et de température de fusion T_f reste collée à une paroi à la température T, a également été reliée (J.Tomeczek et al., Fuel, 83, 213, 2004) à la température, en supposant cette probabilité inversement proportionnelle à sa viscosité à chaud, conduisant à :

T < 1450 K	: P = 0 ;
1450 < T < 1800 K	: P = 0,1;
1800 < T < 1980 K	: P = 0,1 + 10 (T _p - T _f) / T _f
T > 1980 K	: P = 1.

Exprimés en terme de paramètre de Sommerfeld, on aura :

- si :
- $K < 3$: on est en régime de rebond ;
 - $3 < K < 57,7$: on est en régime de dépôt (slag) ;
 - $K > 57,7$: on est en régime de désintégration de la particule fondue (splashing)

- En paroi slagée pour $T_{\infty} > T_f$ (particules fondues).

Dans ce cas, on suppose qu'une couche de liquide fondu pré-existe sur la paroi, formant un film entre la paroi et le gaz chaud. L'interaction goutte-paroi dépend alors de l'angle d'incidence θ_i de la particule liquide avec la paroi, et de l'épaisseur h du film liquide sur la paroi. On prendra :

- si $\theta_i < 50^\circ$: le régime de dépôt correspond à :
 $3 + 0,016 h < K < 57,7 + (0,003 \theta_i - 0,13)$
- si $\theta_i > 50^\circ$: ce cas est équivalent au cas paroi sèche.

VII.5 Interactions des différents mécanismes de transport/dépôt.

Les différents processus de transport, conduisant à des dépôts, sont en général couplés en ce qui concerne les interactions particules/parois. Les dépôts eux-mêmes peuvent évoluer de dépôts poreux vers des dépôts durs, par frittage à chaud du dépôt particulaire friable ('sintering'). Ces transformations qui conduisent à un dépôt dur, de faible porosité, modifient les conditions de parois, essentiellement la température de peau et la dureté vis à vis des processus de rebond.

L'élévation de la température de surface est liée à l'apparition d'une couche de dépôts thermiquement isolante, affectant non seulement les conditions d'interaction particule/paroi, mais aussi les rendements d'échange de ces surfaces, entraînant des pertes de performance en récupération calorifique.

L'enrochage consiste en un dépôt épais et compact de matières solidifiées, constitué de cendres du combustible et de particules imbrûlées, collées aux parois du four, de la chaudière, des tubes du surchauffeur

L'enrochage est dû à la fusion des cendres portées, dans les fours, localement et temporairement, à des températures supérieures à leur température de fusion (1300-1350°C).

Ces dépôts provoquent non seulement des pertes de rendement d'échange calorifique, mais aussi, favorisent le développement de la corrosion sous dépôt, au contact du tube.

L'ensemble des interactions peuvent être illustré comme suit :

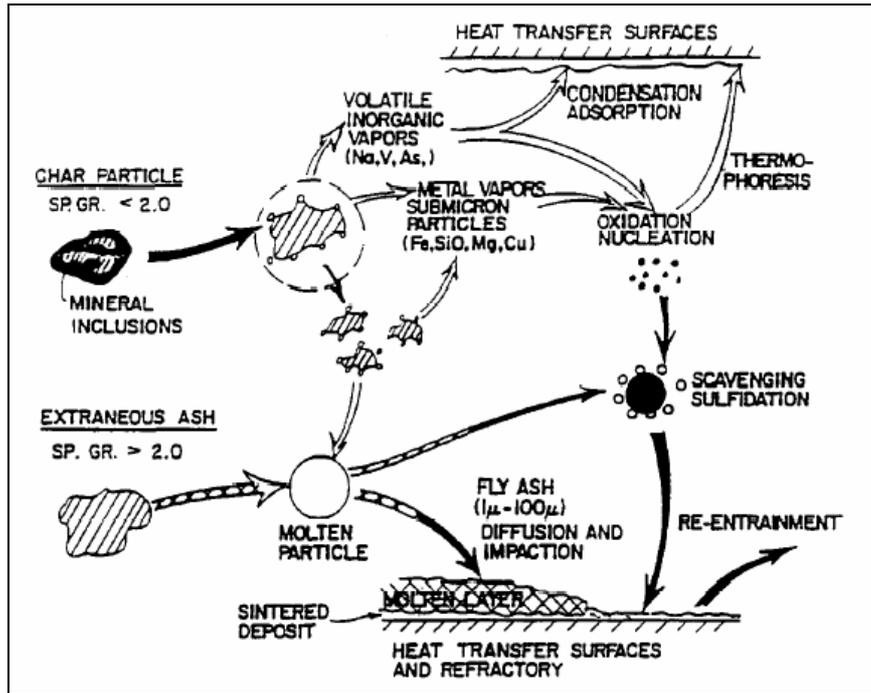


Figure 36 : Représentation schématique de l'évolution des matières minérales

VII.6 Processus d'érosion.

Le processus d'érosion de surfaces immergées dans un courant gazeux est lié à l'importance du taux d'impaction des particules solides entraînées par le mouvement du gaz, celles-ci provoquant une perte de masse du matériau sous l'effet des collisions particules / paroi. L'érosion a lieu essentiellement en régime de rebond.

La perte de masse de la paroi a lieu en plusieurs phases successives :

- une période d'incubation, à cinétique lente,
- une période d'accélération,
- une période où l'érosion est proportionnelle au temps.

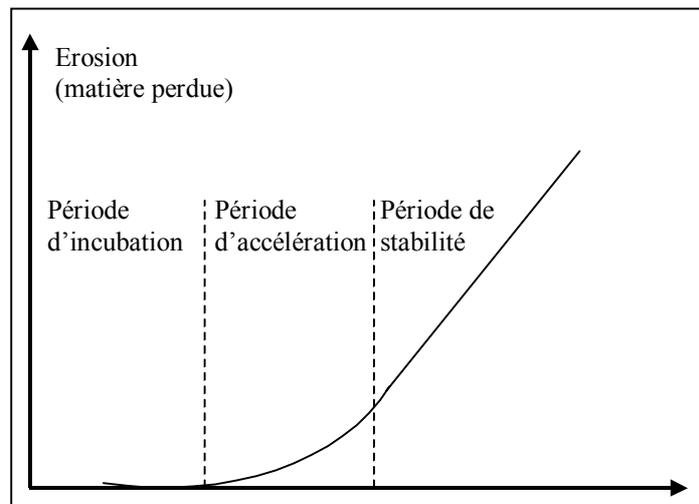


Figure 37 : Le processus d'érosion en fonction du temps.

Selon le matériau de la surface, l'endommagement dû aux impacts de particules sera différent.

On peut distinguer deux types de réponse aux impacts de particules solides. L'une est une réponse ductile, généralement associée aux métaux. L'autre est une réponse de type fragile, associée aux matériaux à faible résilience, de type réfractaires ou céramiques.

M. Finnie (Rapport EPRI, CS 1448, Mai 1980, Connecticut) a développé une description de l'érosion sur des matériaux ductiles (matériaux métalliques), laquelle traite chaque particule solide comme un petit outil tranchant qui percuterait la paroi. La relation obtenue, donnant le volume V de la quantité de matière enlevée à la paroi, lors d'un impact, est donnée par :

$$V = C \rho_p (d_p / 2)^3 U^2 P(\theta) / F_T \quad [\text{VII-62}]$$

où: C est une constante ajustable,
 $P(\theta)$, une fonction de l'angle d'incidence de la collision,
 F_T , la composante tangentielle de la force d'impact exercée par la particule.

Ainsi, pour une particule donnée, les facteurs importants de l'érosion sont : l'angle d'impact (ou d'incidence) et la vitesse de la particule. L'angle d'incidence, amenant à l'érosion maximum, se trouve toujours compris entre 15 et 30° pour un matériau ductile. L'angle d'érosion maximum se trouve généralement autour de 20°.

La vitesse de la particule ne fait que très peu varier l'angle d'érosion maximum, mais augmente le taux d'érosion (L Zhang et al, Wear 250, 2001).

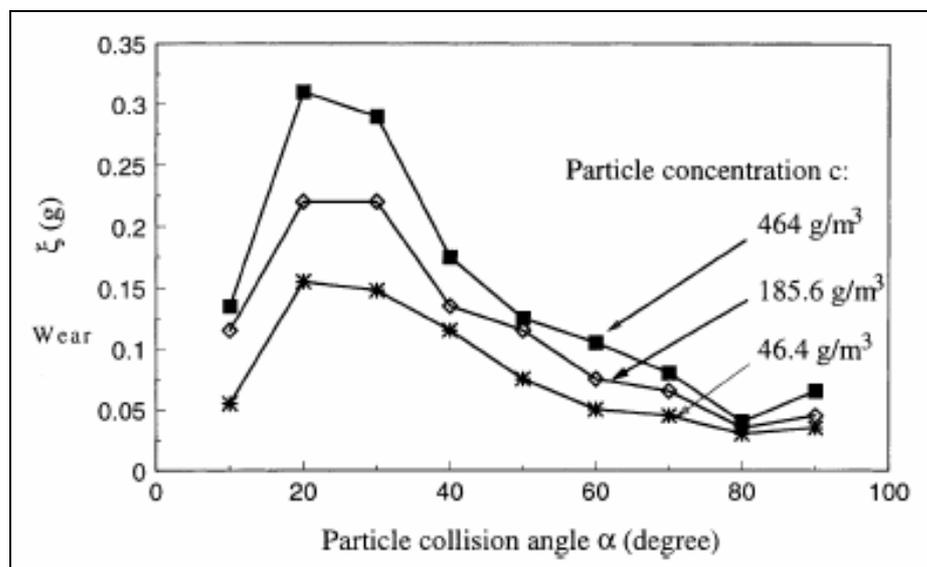


Figure 38 : Erosion d'un acier (AISI1015) en fonction de l'angle d'impact et pour différentes concentrations de particules ($v = 20$ m/s).

Pour ce qui concerne les matériaux fragiles, l'angle d'impact maximum est obtenu à incidence normale, l'érosion s'effectuant par fracture.

Les cendres volantes, par leur impact à grande vitesse sur les éléments métalliques (écrans, tubes...) des enceintes thermiques, provoquent leur abrasion / usure accélérée. Cela est particulièrement vrai dans le cas de particules à forte teneur en silice, à des températures inférieures à leur point de ramollissement (J.G. Mbabazi, T.J. Sheer., R. Shandu Wear 257, 2004)

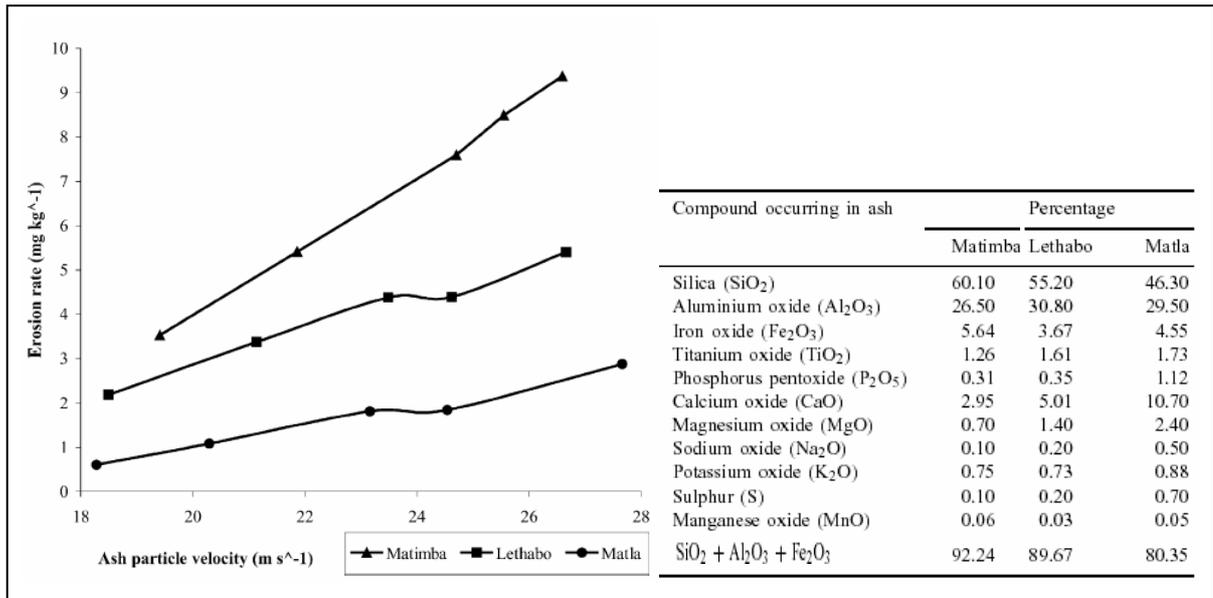


Figure 39 : Evolution du taux d'érosion dans des centrales charbon en fonction de la vitesse d'impact ($\alpha = 30^\circ$) des cendres (variés en fonction du taux de silice)

Des études d'érosion de tubes immergés en lits fluidisés denses ont été réalisées par le BCC (British Coal Corporation). La corrélation suivante a été établie (BCC, CEC Report EUR 12360EN, Contract n° 7220-ED/808, Final Report, 1989) :

$$\dot{E} = 1,873 \times 10^{-9} U^2 D^{0,6} L_S^{1,33} (1 + 0,1P)$$

où : \dot{E} est le taux d'érosion en mm/h, D est le diamètre des tubes en mm, L_S est l'épaisseur du lit au repos, en mm, et P est l'inclinaison du tube, en degré.

Les paramètres typiques de fonctionnement pour des foyers FCB, conduisent à des vitesses d'érosion de l'ordre de $1 \mu\text{m}/100\text{h}$.

VII. 7 Processus de corrosion

Les installations telles que les centrales thermiques et les incinérateurs d'ordures ménagères sont sujettes à la corrosion, notamment au niveau des tubes de surchauffeurs. La corrosion est définie comme étant la dégradation d'un matériau résultant de son interaction physico-chimique avec le milieu environnant.

De manière générale, la résistance à la corrosion ne se fait que par la formation d'une couche dense d'oxyde stable et croissant lentement (telles que l'oxyde de chrome ou l'oxyde d'aluminium). Des teneurs suffisantes en chrome procureront ainsi une bonne tenue en corrosion dans la gamme de température 500 à 1100°C. Au-dessus de 900°C, on utilisera plutôt les alliages aluminiformes car l'oxyde de chrome peut alors s'évaporer.

Plusieurs paramètres influencent le processus de corrosion de parois :

- l'atmosphère de traitement
- la nature des contaminants et leurs concentrations,
- la température des gaz,
- la température des parois,
- le matériau constitutif des parois.

Le tableau ci-dessous présente la composition des gaz en sortie de chaudières, dans différentes installations. Il montre bien la disparité importante des compositions des gaz, notamment en ce qui concerne les teneurs en HCl et SO₂ : la teneur en HCl s'échelonne, dans ces installations, entre 250 et 1250 ppm. La teneur en SO₂, généralement de ordre de 10 à 150 ppm, peut exceptionnellement atteindre 500 ppm, comme c'est le cas dans une installation autrichienne.

Il faut préciser que la composition des gaz n'est pas constante dans toute l'installation : elle est modifiée au niveau des injections locales d'air et dépend également de la température des gaz qui varie en fonction de l'emplacement. De plus, d'une installation à une autre, la composition des gaz varie.

	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	SO ₂ (ppm)	HCl (ppm)	H ₂ O (%)
Oberhausen (Allemagne)				87	399	
Japon	10,4-10,7	8,6-10,4	15-56	26-65	798-1300	17,4-18
	7,8-8	11-12,2	1-2	13	600-690	17,4-18
	10-11,6	8,9-9,5	100-123	<0,01	422-641	16,6-17,7
	7,9-9	10,9-12,3		19	1060-1250	19,5-21
Harrisburg (USA)	9	7,5	30	135	485	8,8
Miami (USA)	9,5	8,4	10	107	374	10,5
Akren (USA)	9,9	9	< 20	116	284	14,2
Hogdalen (Suède)	5,7-9,9	9,5-13,9	22-68	38-71	455-680	
Autriche	13		25	150	260	
	9	13	20	500	690	

Figure 40 : Composition des gaz en sortie de chaudière dans différentes installations

Le tableau suivant donne quelques compositions de cendres prélevées sur des tubes de surchauffeurs en incinérateur.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K	Na ₂ O	Cl	S	MgO	ZnO	PbO	CuO	SnO ₂	TiO ₂
8	5	1	7,6	9,4	7,1	0,18	37,1	1,3	11	22	0,3	0,7	0,7

Figure 41 : Composition de dépôts prélevés sur des surchauffeurs

Le chlore présent dans les cendres est d'origine inorganique : les déchets contiennent effectivement du chlore sous forme minérale (NaCl principalement).

Comme pour les cendres de charbon, les oxydes SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont présents, mais en quantités globalement moins importantes. Des métaux lourds (Pb, Zn, Sn) sont également présents dans ce type de milieu : ils peuvent être sous forme de chlorures.

La composition chimique des cendres déposées évolue suivant leur emplacement dans l'incinérateur. La nature et la composition des dépôts dépendent de la température à laquelle ils se forment.

Les dépôts formés à basse température sont plus riches en composés très volatils tels que les chlorures. Tandis qu'à plus haute température, ils sont plus riches en composé à basse pression vapeur (tels que K₂SO₄ et Na₂SO₄) et en constituants de la cendre volante (SiO₂, Al₂O₃). La figure ci-dessous illustre les dépôts dans une centrale thermique au charbon, pour les différentes surfaces de chauffe.

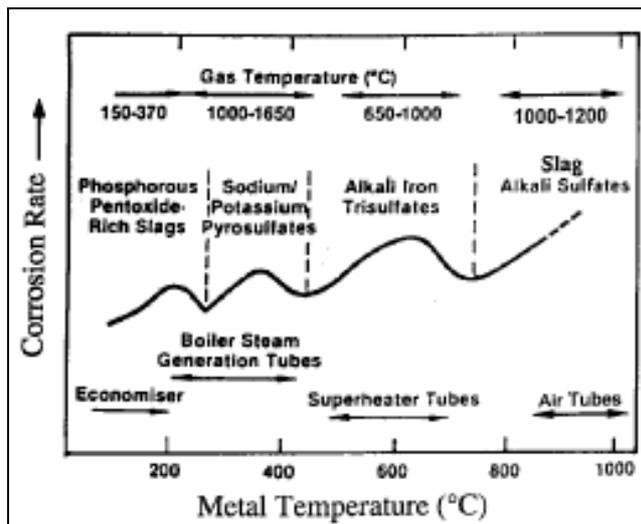


Figure 42 : Régimes de corrosion dans une centrale charbon
 (K. Natesan, A ; Purohit, D.L. Rink, Argonne National Lab., US Depart. Energy, W-31-109-Eng-38, 2004)

Les principales zones de corrosion rencontrés dans les incinérateurs, se traduisant en épaisseur de métal consommé par unité de temps, sont illustrés dans la figure ci-dessous, (K. Yamada et al, Vaccum 65, 2002).

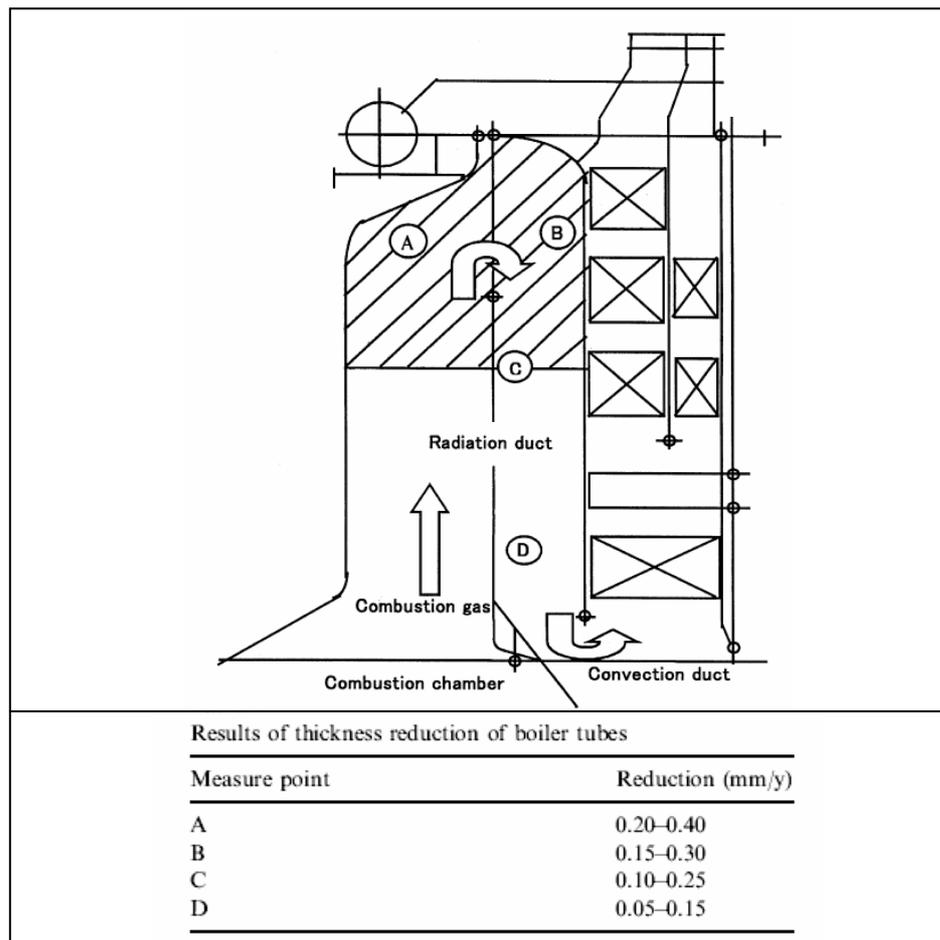


Figure 43 : Corrosion en différentes zones d'incinérateur (en mm par an)

Le taux de perte en masse d'une surface métallique par corrosion est directement lié à l'excès d'air rencontré. Il est d'autant plus important que l'excès d'air pratiqué est grand comme l'illustre la figure ci-dessous.

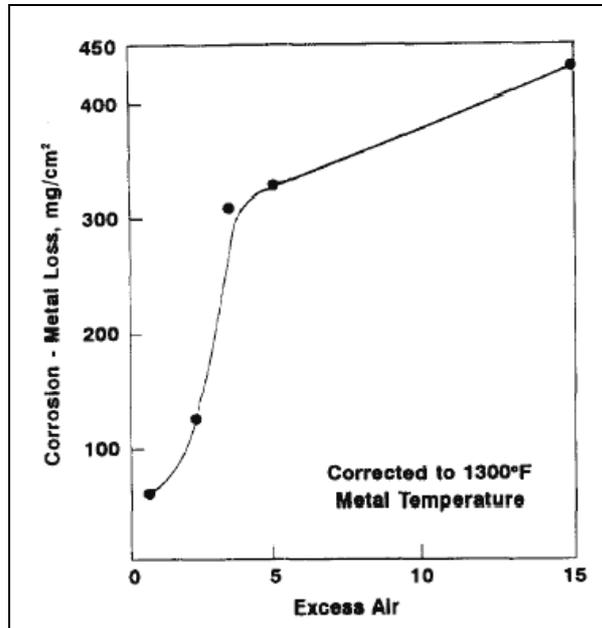


Figure 44 : Excès d'air critique pour les hautes températures
(C.W. Siegmund, M. Chaikivsky, ASME J. Engng for Power, 379, 1965)

On illustre dans la figure suivante, les processus réactionnels se produisant à l'interface dépôt/surface et conduisant à sa corrosion (D.A. Vaugham, H.H. Krause, W.D. Boyde, Proc. Int. Conf. on Ash Deposits and Corrosion, Henniker, New Hampshire, 26 June, 473, 1997)

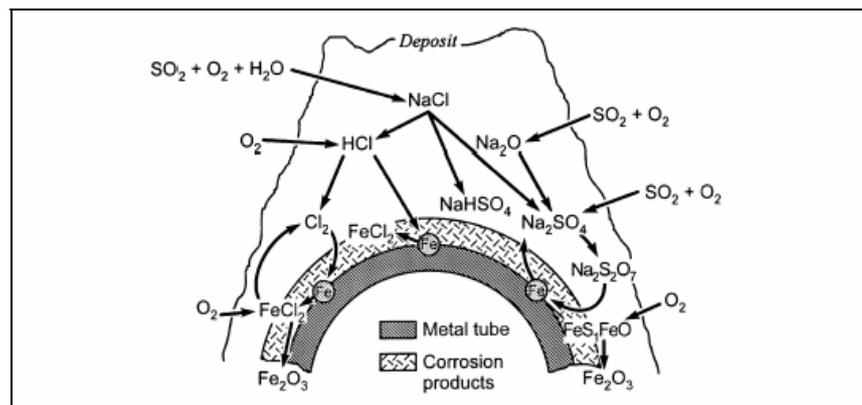


Figure 45 : Schématisation des séquences des réaction à l'interface dépôt/métal

Ces réactions entraînent la formation de produits de corrosion, dont la composition est résumée dans le tableau ci-dessous (M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla, Corrosion Science 46, 2004) en atmosphère oxydante ou réductrice.

Material	Oxidizing atmosphere	Type of internal attack	Reducing atmosphere	
	Corrosion products adjacent to metal (at%)		Corrosion products adjacent to metal	Type of internal attack
1	53Fe, 3Cr, 1Si, 1K, 1Na, 5S, 4Cl, 33O	Alkali salts detected at grain boundaries	5Fe, 1Cr, 27K, 6Na, 27Cl, 29O	Uniform corrosion
2	20Fe, 12Cr, 7Ni, 1Si, 2K, 3Cl, 52O	Chlorine, sulfur and potassium detected in chromium-depleted zone	17Cr, 1Fe, 16Na, 2K, 45S, 18O	–
3	No coating left	Destroyed	22Cr, 1Ni, 1Si, 15Na, 1K, 38S, 21O	Cl, S, K, Na at splat boundaries and at interface
4	36Cr, 2Fe, 1K, 1Cl, 60O	Chromium-depleted layer in surface. Cl detected at splat boundaries	17Cr, 1Fe, 1K, 18Na, 44S, 16O	Cl, S, K, Na at splat boundaries and at interface
5	39Cr, 1Fe, 1Ni, 1Cl, 56O	Chromium-depleted layers adjacent to splat boundaries, severe attack on substrate	13Cr, 6Fe, 1Ni, 8K, 12Na, 1Cl, 31S, 29O	Cl, S, K, Na at splat boundaries and at interface
6	38Fe, 13Al, 2Cl, 1S, 45O	Cl at splat boundaries and at the coating/surface interface	No coating left	No coating left
7	38Cr, 1Ni, 1Na, 2Cl, 1S, 56O	Cl detected at splat boundaries and at the coating/substrate interface. Cracked and partially disintegrated	25Cr, 1Ni, 14Na, 1K, 30S, 28O	Cracks, Cl, S, K, Na at interface beneath the cracks
8	12Cr, 14Fe, 3Ni, 11Si, 6K, 2Na, 16Cl, 1S, 34O	Chromium rich dendrites attacked	12Cr, 6Fe, 1Ni, 1Si, 7K, 13Na, 39S, 18O	–
9	35Cr, 5Fe, 1Na, 1Cl, 57O (locally destroyed, Cl content 16% detected in those locations)	Chromized layer destroyed by grain boundary attack	47Cr, 3Fe, 7Na, 2K, 17S, 23O	–

Figure 46 : Composition des produits de corrosion de surfaces métalliques d'enceinte de traitement thermique

Pour des matériaux métalliques, les principaux mécanismes de dégradation par corrosion sont au nombre de trois :

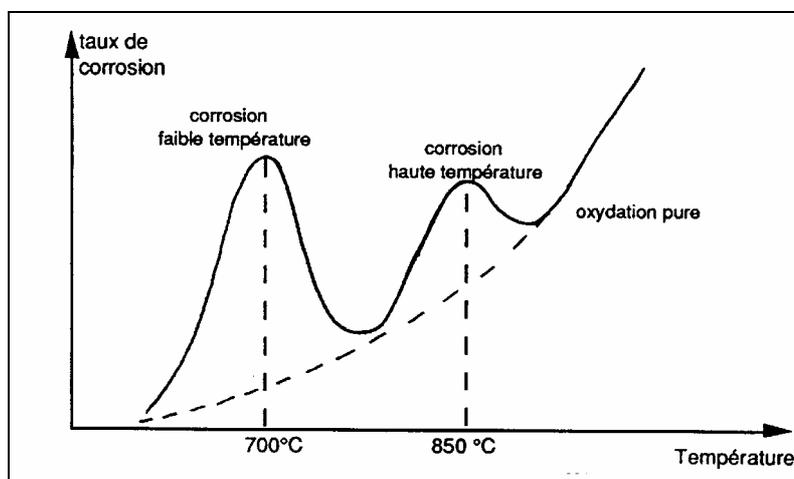


Figure 47 : Domaines de température des différentes formes de corrosion

VII.6.1 Corrosion par oxydation.

- La corrosion par oxydation pure.

Ce type d'oxydation du métal se produit dès les plus basses températures de parois. Il résulte de la combinaison des molécules d'oxygène présent dans les gaz avec les atomes du métal.

L'oxydation peut avoir un effet positif ou bien négatif, selon le cas.

Elle est bénéfique dans la mesure où elle permet la formation d'une couche protectrice d'oxydes, à la surface du métal. Cette couche empêche la diffusion de l'oxygène et des éléments corrosifs à l'intérieur du métal.

La couche protectrice d'oxydes est très souvent induite par l'application, au préalable, d'un revêtement, soit à base d'aluminium, qui engendre une couche protectrice d' Al_2O_3 , soit à base de chrome, qui induit une couche protectrice d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , soit enfin, à base de silicium, la couche de silice SiO_2 , protégeant aussi de la corrosion.

A coté de cet aspect positif, l'oxydation présente, bien sur, un aspect très négatif : lorsque les oxydes formés à la surface de la paroi, ne sont pas très adhérents, la couche protectrice ne peut pas se former ; l'oxydation retire alors rapidement les éléments constitutifs de l'alliage, par formation d'oxydes liquides ou gazeux, par exemple.

- La corrosion chaude, à « faible température » :

Elle se manifeste sur les parois métalliques chaudes, et est due essentiellement à l'action des cinq composés : le sodium, le potassium, le lithium, le vanadium et le plomb. Le fer, le tungstène, le cobalt, le nickel, le cuivre, le manganèse et le calcium sont aussi des éléments nocifs, à un moindre degré.

Pour le sodium, le lithium et le potassium, c'est le soufre (SO_3) qui, associé à ces éléments, produit des sulfates tels que Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , K_2SO_4 .

A basse température (550-750°C), et en présence de nickel et de cobalt, ceux-ci sont eux-mêmes transformés en sulfates de nickel et de cobalt qui ont la particularité de réduire significativement le point de fusion des sulfates de sodium et de potassium, et donc de les transformer en liquides corrosifs, pouvant mener à des pertes considérables de matière par attaque chimique.

- La corrosion chaude, à « haute température ».

C'est une forme extrêmement rapide d'attaque. Elle prend place à des températures de métal variant de 800 à 900°C. Les sulfates de métaux alcalins condensés sur les surfaces détruisent la couche d'oxyde protectrice, et permettent au soufre de pénétrer jusqu'à la base du métal, et de le fragiliser par sulfatation.

Ce type de corrosion peut être considérablement intensifié par la présence de vanadium.

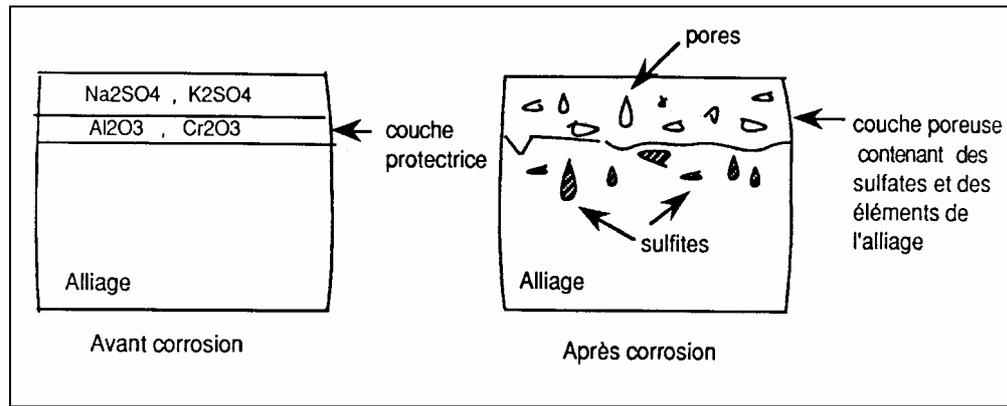


Figure 48 : Corrosion chaude sur un alliage.

Selon la température du métal, l'un des mécanismes sera prépondérant par rapport aux autres. L'oxydation pure croît quadratiquement avec la température, tandis que la corrosion faible température présente un maximum autour de 700°C , et que la corrosion haute température présente un maximum centré sur 850°C .

La corrosion des organes métalliques apparaît surtout au niveau des tubes et des écrans des récupérateurs de chaleur. Cette corrosion est importante :

- aux températures faibles, inférieures à 150°C et proches des points de rosée acide des gaz acides (HCl , SO_2 , ...);
- aux températures élevées, supérieures à $300\text{-}400^\circ\text{C}$. A ces températures les attaques sont généralement rapides. De plus, des réactions secondaires entrent alors en jeu, accélérant encore le processus d'attaque.

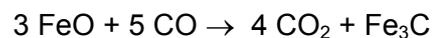
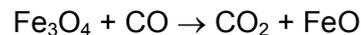
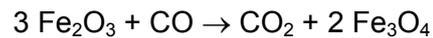
On distingue essentiellement trois conditions favorables à la corrosion.

VII.6.2 Corrosion en atmosphère réductrice.

En incinération, certaines zones du four peuvent se trouver, au moins temporairement, en défaut d'air, c'est à dire en conditions réductrices.

Des produits de combustion incomplète, essentiellement du CO, seront formés dans les gaz de combustion. Le monoxyde de carbone ainsi généré localement, provoquera une attaque de la couche d'oxyde de fer, formant écran protecteur sur les parties métalliques de l'enceinte, en particulier, du métal des tubes de la chaudière.

Les réactions alors mises en jeu sont :



Ces réactions, lentes à basse température, deviennent rapides au dessus de 400°C.

L'alternance de zones oxydantes et réductrices favorise également le processus de destruction du fer métallique. En pyrolyse, l'atmosphère est délibérément réductrice ($\text{O}_2 < 2\%$), favorisant ainsi le processus de corrosion en milieu réducteur.

VII.6.3 Corrosion par les composés soufrés.

Les principaux agents corrosifs soufrés présents dans les environnements des surchauffeurs de centrales à charbon et d'UIOM sont les suivants:

-le dioxyde de soufre SO_2

-les sulfates de sodium et de potassium Na_2SO_4 et K_2SO_4

On illustre dans la figure ci-dessous la vitesse de corrosion d'une surface métallique par les composés soufrés, en fonction de la température. Cette vitesse est maximum pour une température voisine de 670 °C (Cutler AJB, Raask E. Corrosion Science ; 21:789, 1981).

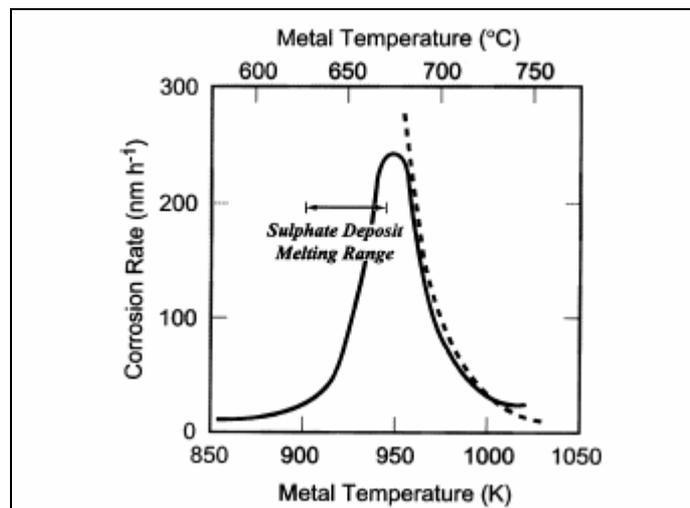
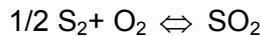


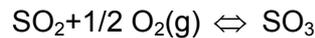
Figure 49 : dépendance du taux de corrosion en fonction de la température pour des tubes de surchauffeurs (chaudières à charbon)

VII.6.3.1 Corrosion par SO₂

Dans une atmosphère contenant du dioxyde de soufre SO₂ (ou anhydride sulfureux), la pression partielle pS₂ est régie par l'équilibre suivant:



Dans une atmosphère contenant de l'oxygène, comme c'est le cas dans les atmosphères étudiées, l'équilibre entre le dioxyde de soufre et le trioxyde de soufre (aussi appelé anhydride sulfurique) est aussi à considérer:



Notons que l'équilibre de cette réaction ne s'établit pas dans le flux gazeux, il nécessite l'intervention d'un catalyseur comme le platine par exemple. Des oxydes tels que Fe₂O₃ peuvent également catalyser cette oxydation.

L'évolution de l'enthalpie libre de cette réaction en fonction de la température est indiquée dans la figure ci-dessous (K. Weulersse-Monturat, thèse UTC, 2003).

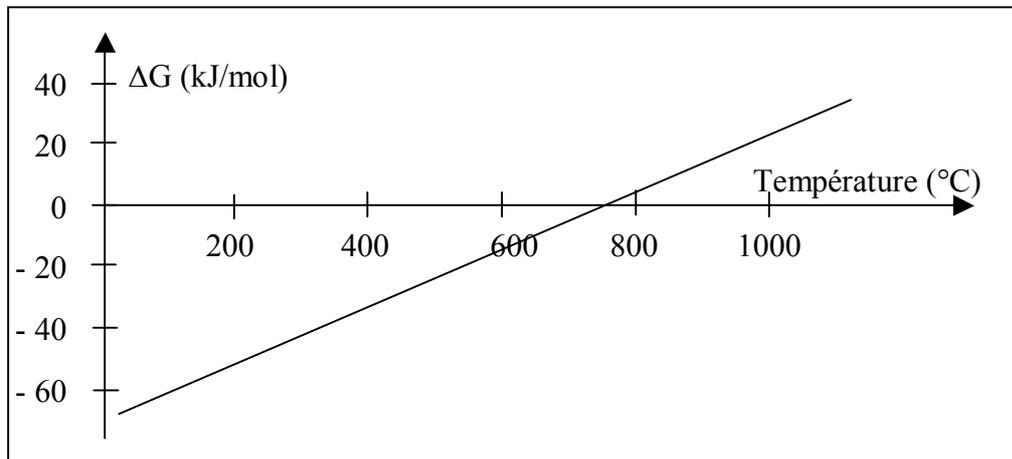


Figure 50 : Evolution de l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation SO₂/SO₃

Dans des milieux oxydants contenant un peu de dioxyde de soufre, les oxydes restent thermodynamiquement stables. Ce sont donc des oxydes qui se développeront en contact avec l'atmosphère. Mais des sulfures peuvent tout de même se former en profondeur, dans des zones d'activité en oxygène moins élevée.

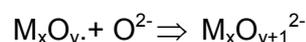
VII.6.3.2 Corrosion par les sulfates alcalins Na₂SO₄ et K₂SO₄

La corrosion par les sulfates alcalins est réputée importante en présence de phases fondues. Effectivement, les réactions chimiques sont alors plus rapides et le phénomène de dissolution/reprécipitation des oxydes métalliques par un mécanisme acido-basique de type « fluxage » peut intervenir. Deux types de fluxage sont à distinguer :

- le fluxage acide (en présence d'une faible activité en O²⁻) correspond à



- le fluxage basique s'écrit:



Le fluxage conduit à une destruction de la couche protectrice d'oxydes et donc une exposition de la base métal à l'environnement corrosif. Après une telle dissolution, les oxydes dissous reprécipitent au niveau des cendres avec beaucoup de pores : ils ne constituent alors plus une couche protectrice.

Le tableau ci-dessous présente les températures de fusion des principaux sulfates des cendres. Ces composés ne sont pas fondus à températures rencontrées au niveau des tubes de surchauffeurs en centrales à charbon et en incinérateurs.

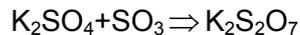
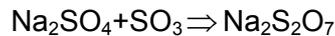
Composés	T _{fusion} (°C)
Na ₂ SO ₄	884
K ₂ SO ₄	1069
Na ₂ SO ₄ - K ₂ SO ₄	823

Figure 51 : Températures de fusion des sulfates alcalins et de leur eutectique

Deux types de phases fondues peuvent se former dans la gamme de températures concernant les tubes de surchauffeurs centrales à charbon et d'UIOM les pyrosulfates et trisulfates alcalino-ferreux.

VII.6.3.3 Corrosion par les pyrosulfates

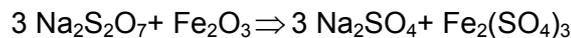
Les pyrosulfates se forment selon les réactions suivantes:



La formation de ces composés ne nécessite pas de températures trop élevées (inférieure à 510°C pour K₂S₂O₇ et à 400°C pour Na₂S₂O₇)

Les températures de fusion des pyrosulfates K₂S₂O₇ et Na₂S₂O₇ étant de 335°C et 400°C respectivement (avec une fusion, du mélange 3 K₂S₂O₇ à 279°C), ces composés sont à l'état fondu.

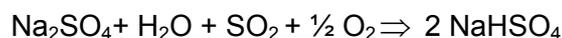
Ils peuvent réagir avec le film l'oxyde à la surface du métal, par exemple pour les oxydes de fer :



Les pyrosulfates peuvent aussi contribuer à la formation de sulfure en réagissant avec l'alliage :



La formation de sulfates acides NaHSO₄ (dont la température de fusion est de 250°C) a aussi été envisagée :

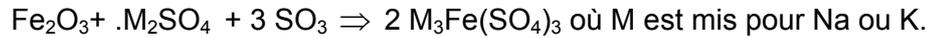
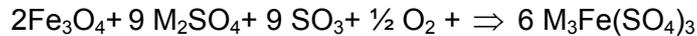


Ces composés peuvent réagir directement avec le matériau et former des sulfures :



VII.6.3.4 VII.6.3.4 Corrosion par les trisulfates alcalino-ferreux

Les trisulfates alcalino-ferreux se forment par réaction des sulfates alcalins avec de l'oxyde de fer, en présence de SO₃ selon :



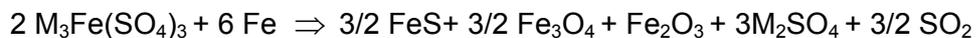
Les trisulfates peuvent se former à partir des oxydes des couches de corrosion suais aussi partir des oxydes de fer présents dans les cendres.

Les trisulfates peuvent être fondus aux températures des tubes de surchauffeurs de centrales à charbon comme le montre le tableau ci-dessous présentant les températures de fusion des trisulfates alcalino-ferreux.

Composés	T _{fusion} (°C)
Na ₃ (SO ₄) ₃	624
K ₃ (SO ₄) ₃	618
(Na,K) ₃ Na ₃ (SO ₄) ₃	>552

Figure 52 : Températures de fusion des trisulfates alcalino-ferreux

Ils peuvent donc participer au fluxage de la couche. S'ils sont en contact avec le métal, ils peuvent aussi réagir selon la réaction suivante :



pour former notamment des sulfures de fer internes.

VII.6.4 Corrosion par les composés chlorés.

Les composés chlorés présents dans l'environnement des surchauffeurs de centrales à charbon et d'UIOM sont les suivants

- le gaz HCl.,
- les chlorures alcalins NaCl et KCl,
- les chlorures de métaux lourds.

Nous allons d'abord d'écrire l'action du chlore en phase gazeuse, puis aborder la corrosion par les chlorures alcalins contenus dans tes dépôts d'UIOM, notamment.

VII.6.4.1 Corrosion associée à la présence de HCl dans une atmosphère oxydante.

L'accélération de la corrosion à haute température par la présence de chlore en phase gazeuse est bien connue. La vitesse de corrosion est directement liée à la teneur en chlore du combustible, comme illustré dans la figure ci-dessous (S. Brooks, D.B. Meadowcroft, Corrosion Resistant Materials, Applied Sci. Publish. , London, 105, 1983).

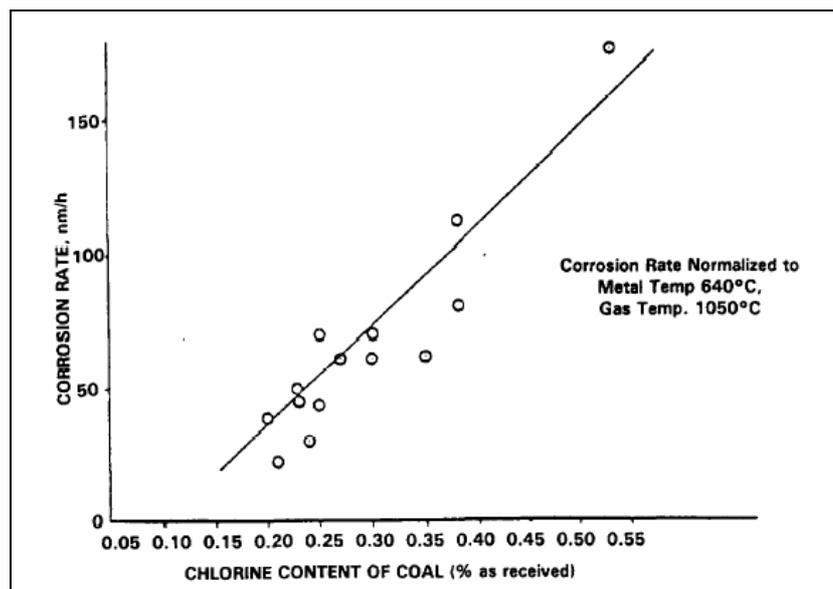
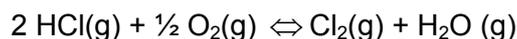


Figure 53 : Relation entre le taux de corrosion et la teneur en chlore du combustible pour des acier austénitiques

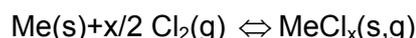
Dans ces atmosphères, la pression partielle de Cl_2 est régie par l'équilibre suivant, appelé réaction de Deacon



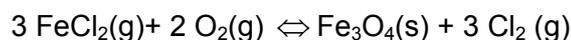
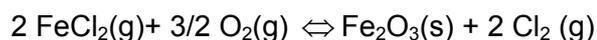
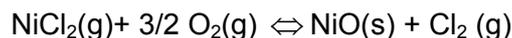
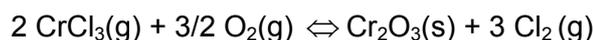
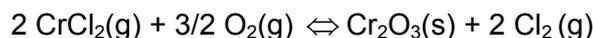
A basse température, l'équilibre se déplace en faveur de Cl_2 , tandis qu'à haute température, la réaction favorise HCl . Il faut noter que cet équilibre s'établit très lentement dans la phase gazeuse, mais les oxydes métalliques peuvent agir comme catalyseurs de la réaction.

Le mécanisme d'oxydation active est initié par Cl_2 qui peut provenir de la réaction de Deacon décrite ci-dessus. Ce composé chloré diffuse à travers la couche «oxyde vers l'interface alliage-couche, vraisemblablement par les pores et les fissures ou par des courts-circuits tels les joints de grains (le mode de transport du chlore n'est pas clairement établi.

Du fait de la faible pression partielle en oxygène à l'interface alliage-couche, Cl_2 peut réagir avec les éléments d'alliage pour former des chlorures métalliques selon la réaction :



Comme ces composés ont une forte pression vapeur, ils s'évaporent (ce qui induit une perte d'adhérence et diffusent vers l'interface gaz-oxyde. En atteignant des régions de plus forte activité en oxygène, les chlorures forment, selon les réactions ci-après, des oxydes qui croissent dans les fissures de la couche et détruisent l'oxyde protecteur, empêchant ainsi toute passivation, d'où le terme d'oxydation « active » :



Cette oxydation des chlorures libère du Cl_2 qui peut entrer de nouveau dans le processus de corrosion et donc agir comme catalyseur de l'oxydation du métal. Ce cycle permet un transport continu du métal loin de la surface du métal. La figure suivante résume schématiquement les mécanismes, pour le cas du chlorure ferreux FeCl_2 (M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla, Corrosion Science 46, 2004).

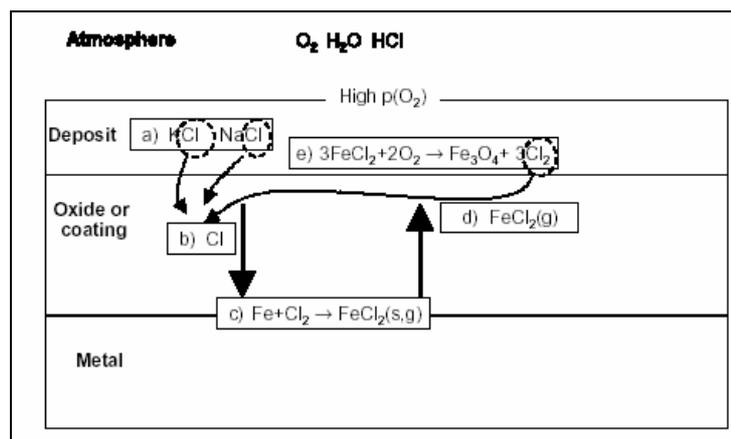


Figure 54 : Représentation de réactions en présence de Cl en atmosphère oxydante

La formation de chlorures est rapide vers 300 à 400°C. A plus haute température, de 500 à 600°C, c'est la décomposition de FeCl₃ qui l'emporte, en régénérant les oxydes, l'acide chlorhydrique et le chlore. Il faut donc très peu d' HCl pour entretenir ce processus d'oxydation.

Comme on le voit, la couche d'oxyde protégeant le métal est constamment détruite, ce qui permet le renouvellement permanent du processus de corrosion.

Différents chlorures métalliques (Fe₂Cl₂, CrCl₂, NiCl₂...) peuvent se former à l'interface couche-métal. La comparaison des enthalpies libres de formation des chlorures MeCl₂ ($\Delta G_{CrCl_2} < \Delta G_{FeCl_2} < \Delta G_{NiCl_2}$) selon la réaction : $Me + Cl_2 \rightleftharpoons MeCl_2 (s)$, montre que le chlorure de chrome CrCl₂ est plus stable que FeCl₂, lui-même plus stable que NiCl₂. Le nickel est ainsi moins réactif que le fer et le chrome.

Les chlorures métalliques ont des pressions vapeurs élevées. On considère effectivement que l'évaporation est significative à partir d'une pression vapeur de 10⁻⁴ atm. La figure ci-dessous (Armin Zahs, Michael Spiegel, Hans Jurgen Grabke, Corrosion Science 42, 2000) met en évidence plus grande volatilité du chlorure ferreux FeCl₂.

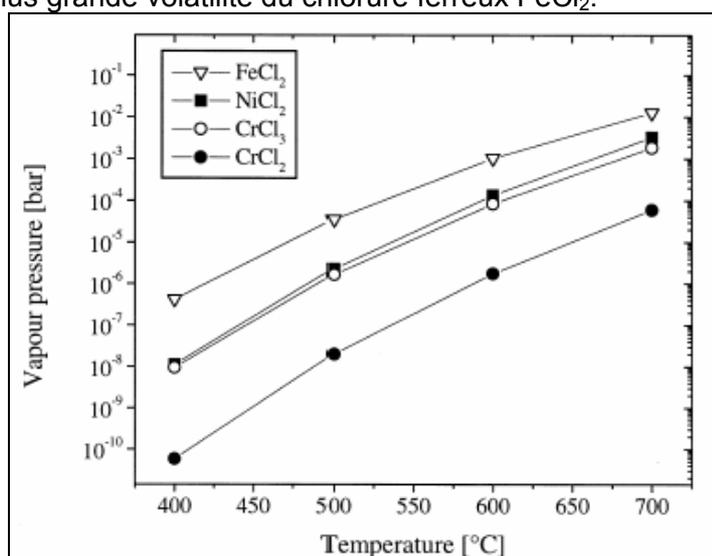


Figure 55 : Pressions vapeurs à l'équilibre des chlorures solides entre 400 et 700 C

Les pressions d'oxygène nécessaires à la conversion des chlorures évaporés en oxydes sont reportées dans la figure ci-dessous (Armin Zahs, Michael Spiegel, Hans Jurgen Grabke, Corrosion Science 42, 2000). Le chlorure de chrome est converti en oxyde à des faibles pressions partielles en oxygène. Le chlorure de fer l'est à des pressions plus hautes et une pression en oxygène encore plus importante est requise pour la conversion des chlorures nickel en NiO. Ceci signifie que le chlorure de chrome évaporé s'oxyde plus près de la surface du métal que les chlorures de fer et de nickel. Les chlorures évaporés qui ne sont pas convertis dans la couche d'oxydes (particulièrement NiCl₂ diffusent dans le flux gazeux et le chlore dégagé par l'oxydation ne peut alors de nouveau intervenir dans l'oxydation active.

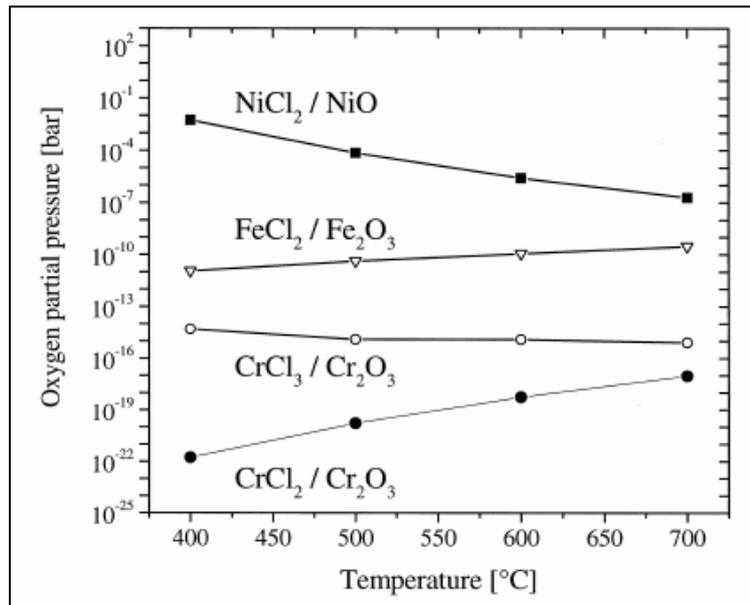


Figure 56 : Pressions d'oxygène nécessaires à la conversion des chlorures gazeux en oxydes solides entre 400 et 700°C.(pour une atmosphère contenant 500 ppm d'HCl)

Ainsi, c'est essentiellement le chlorure FeCl₂ qui contribue à la corrosion du fait notamment de sa pression vapeur plus élevée. De plus, le nickel est un élément bénéfique en présence de chlore.

VII.6.4.2 Corrosion par les composés chlorés non gazeux

Le tableau ci-dessous indique les températures de fusion de différents chlorures et eutectiques. Les chlorures de métaux lourds, à bas points de fusion, abaissent la température de fusion des dépôts.

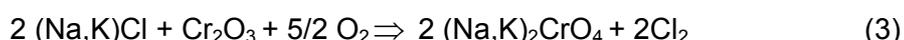
Composés	T _{fusion} (°C)
NaCl	800
KCl	776
NaCl-KCl	660
PbCl ₂	501
ZnCl ₂	283
SnCl ₂	246

Figure 57 : Températures de fusion de différents chlorures

La présence de composés chlorés condensés peut conduire à une corrosion importante, même bien en dessous de leur température de fusion. Nous allons ici évoquer la corrosion en présence de chlorures solides, puis celle engendrée par des chlorures fondus.

VII.6.4.3 Corrosion par composés chlorés non fondus

En présence de dépôts chlorés non fondus, la dégradation du métal correspond sensiblement au cas de l'oxydation active décrite précédemment. Le Cl₂ (qui, on l'a vu peut provenir de l'équilibre de Deacon (1)) peut alors également provenir de la réaction de chlorures condensés tels que (Na,K)Cl avec les oxydes de la couche (2) (3) ou de la conversion de (Na,K)Cl en (Na,K)₂SO₄ par l'action du SO₂ contenu dans le gaz (4) :



VII.6.4.4 Corrosion par des composés chlorés fondus

L'oxydation active par les chlorures, décrite ci-dessus peut également avoir lieu si les phases sont fondues, elle entraîne alors une attaque encore plus rapide.

Les chlorures fondus peuvent également participer au fluxage de la couche.

Notons que la température de fusion des chlorures alcalins est abaissée en présence des sulfates alcalins (tableau ci-dessous).

Composés	T _{fusion} (°C)
NaCl-Na ₂ (SO ₄) ₃	623
KCl-K ₂ (SO ₄) ₃	694
NaCl-KCl-Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄	518

Figure 58 : Températures de fusion de mélange chlorures-sulfates

VII.7 L'érosion / corrosion.

Il est souvent difficile de dissocier le degré d'endommagement dû à l'érosion de celui lié à la corrosion. La corrosion entraîne le processus d'érosion et vice versa.

Dans le phénomène d'érosion-corrosion chaude, les particules abrasives frappent les surfaces métalliques et enlèvent une fraction de la couche protectrice d'oxydes. Les sulfates se trouvent alors directement en contact avec l'alliage, et la sulfatation peut avoir lieu. La couche protectrice devient instable chimiquement, et poreuse. La propagation des dommages se fait de plus en plus vite.

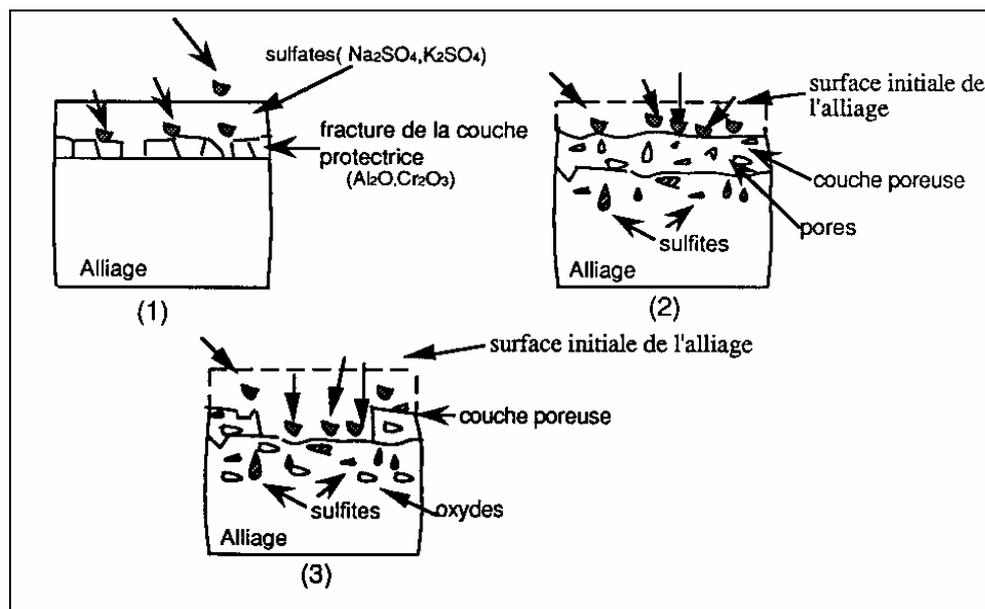


Figure 59 : Schéma d'évolution du processus d'érosion / corrosion.

Des expérimentations sur processus couplés en érosion/corrosion ont été réalisées pour des foyers LFC, et ce, pour différents matériaux (5 aciers commerciaux et deux revêtements) et différentes atmosphères, chargées en HCl et SO_2 (R ; Norling, A. Nafari et A. Nylund, *Wear*, 258, 1379, 2005), à $550^\circ C$. La vitesse de fluidisation était fixée à 1 m/s, le média de fluidisation était du SiO_2 , les concentrations en HCl de 50 ppm dans de l'air et celles de SO_2 , de 50 ppm également.

La vitesse d'érosion en air chaud seul sur des tubes d'aciers 304L, immergés dans le lit, a été trouvée égale à $217 \mu m/1000h$. La présence de HCl augmente ce taux, par contre celle de SO_2 , l'abaisse à $100 \mu m/1000h$, grâce à la couche épaisse d'oxyde formée sur le tube, dans cette atmosphère, cette couche minimisant l'érosion du tube.

La meilleure performance, en présence de HCl, est celle obtenue pour des tubes en Inconel 625, alors que des vitesses importantes d'érosion/corrosion sont obtenues pour des alliages Fe9Cr1Mo. Dans des atmosphères SO_2 , l'Inconel 625 montre d'excellentes performances, aussi bien en tant que matériau massif, que de matériau de revêtement.

VII.8 Couplage des mécanismes ECD.

Les processus de dépôt, de corrosion et d'érosion, sont couplés de manière complexe. En effet, les dépôts, formés par impaction particulaire et diffusion des fines particules et des vapeurs, tendent à bâtir une couche poreuse sur les supports, celle-ci étant pénétrée par les gaz corrosifs de l'atmosphère de traitement, à des vitesses dépendant du niveau de température et des cinétiques de transformation thermo-chimique imposée au dépôt lui-même, entraînant des processus de corrosion accélérée au niveau de l'interface paroi-dépôt.

Ces couplages sont résumés dans la figure ci-après.

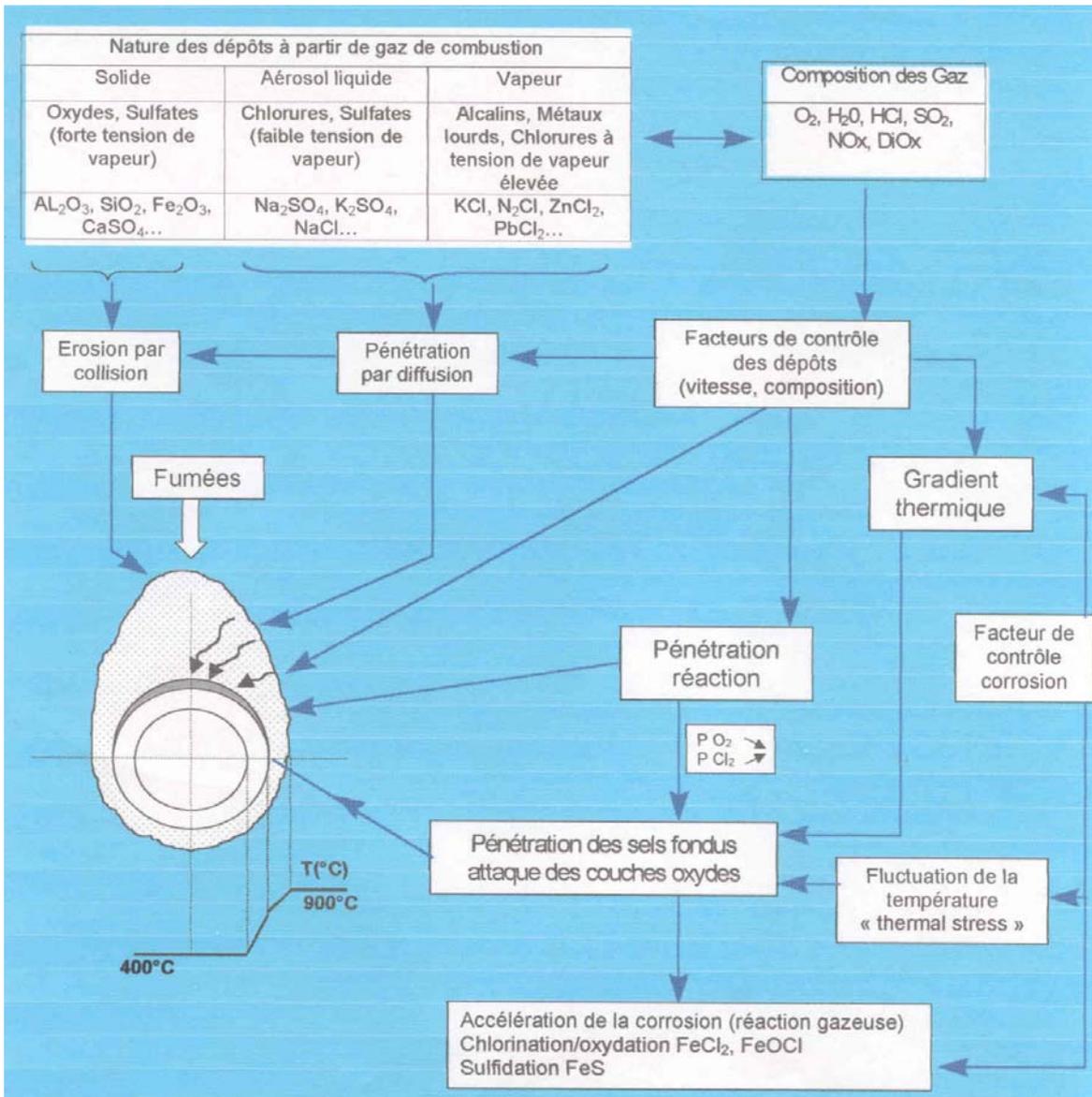


Figure 60 : Processus couplés en ECD.

De plus, les processus d'érosion par impaction particulaire s'appliquent également aux dépôts eux-mêmes, pouvant conduire, lors de changements de régime de fonctionnement des installations, au retrait progressif de la couche de dépôt, mettant ainsi à nue les surfaces métalliques et provoquant l'abrasion des couches d'oxydes protectrice. Il en résulte une dégradation accélérée des surfaces concernées.

VIII. METHODES ET METROLOGIES DE CARACTERISATION DES PROCESSUS D'EROSION/CORROSION/DEPOT.

VIII.1 Metrologies.

VIII.1.1 L'émission acoustique (E.A.)

D'après la norme AFNOR, l'émission acoustique (EA) est un processus de création d'ondes élastiques résultant de microdéplacements locaux internes à un matériau. Par extension, l'émission acoustique désigne également la technique de contrôle non destructif (CND), qui permet de détecter les défauts évolutifs. (PROUST A. LENAIN J.C., LABEEUW P., RENAUD L., CETRE Y. Détection de la corrosion localisée par la technique d'émission acoustique. 3^{ème} Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol C, session IV, 2. Paris : 1997)

L'EA est utilisée depuis les années 90. C'est une méthode fiable et économique:

- elle localise les défauts dus à la corrosion et donne l'état général d'une structure ;
- elle permet de contrôler toute structure en état de fonctionnement.

Elle a ainsi permis à l'industrie de réduire ses coûts d'inspection de bacs de stockage (somme destinée au seul nettoyage des cuves à laquelle se rajoutent les coûts de traitements des déchets, de l'inspection et de l'immobilisation du procédé pendant plusieurs semaines). Chez Rhône Poulenc, par exemple, l'arrêt du stockage durait une semaine, afin de contrôler l'aspect des cuves.

Euro Physical Acoustics a évalué par ce CND des fonds de bacs de stockage. L'EA a détecté pour un réservoir de pétrole brut en SVR de 67m de diamètre des pertes d'épaisseurs allant jusqu'à 80 % (pertes dues à la corrosion). Ces analyses ont été confirmées par une inspection du revêtement interne. (LENAIN J.C. Evaluation de l'état de corrosion des fonds de bacs de stockage par émission acoustique. 3^{ème} Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol C, session IV, 3. Paris : 1997)

VIII.1.2 Les mesures pondérales ou mesures gravimétriques

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu considéré. En général, cette variation de masse est mesurée sur chaque échantillon après desquamation des oxydes adhérents ce qui, comme chaque examen est destructif, nécessite un grand nombre d'échantillons. On trace ainsi la courbe "variation de masse - temps" que l'on convertit en épaisseur corrodée en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont globales et cette méthode ne donne pas la vitesse de corrosion instantanée

Cependant, en 2000, un procédé non destructif servant à mesurer la corrosion a été mis au point (GARTLAND, Per, Olav. *Procédé et dispositif servant à mesurer la corrosion*. International, Brevet n° WO 0079242. 2000-12-28.). On introduit un matériau (ou élément de mesure de perte de poids) dans le milieu étudié. Au bout d'un temps déterminé, l'élément de mesure est recueilli et pesé. La perte de poids permet alors de déterminer le degré et/ou le taux de corrosion du milieu

VIII.1.3 La mesure de la résistance électrique

L'utilisation de sondes mesurant la résistance électrique permet de donner en temps réel l'évolution de la corrosion. (CORMON LIMITED. *Appareil et élément de capteur à résistance électrique permettant de surveiller la corrosion*. International, Brevet n° WO 0063674. 2000-10-26.)

Elles se présentent de la manière suivante : un élément métallique de faible section, tel un anneau, un fil, un ruban, ... est introduit dans le milieu corrosif. Plus cet élément est corrodé, plus sa section diminue, et plus sa résistance électrique augmente. Cette résistance est comparée à celle d'un élément métallique semblable mis dans les mêmes conditions de température et de pression mais protégé du milieu corrosif.

La différence des deux résistances indique le degré de corrosion du tuyau observé.

VIII.1.4 Les traceurs

De manière très précise ($\pm 1\%$), les traceurs fluorescents servent à mesurer le débit d'un fluide notamment dans les pompes, les chaudières, les échangeurs thermiques. Ils permettent de connaître la trajectoire du fluide utilisé, de savoir ainsi où il peut y avoir stagnation du fluide, et donc de localiser d'éventuels problèmes de corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs est alors limitée et plus efficace (HENIN A. Diagnostic et automatisation. *Utilisation de la technologie des traceurs fluorescents*. 2^{ème} Colloque européen. *Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques*. Vol 2, 23. Paris : 1994.)

Pour les gaz et fumées, la technique consiste en l'injection/détection de traceurs type hélium ou argon, à priori non présents dans les fumées, et à enregistrer le signal en DTS en sortie de l'enceinte à caractériser. La détection peut être réalisée par spectrométrie de masse. Cette technique permet la mise en évidence des zones mortes et des courts-circuits dans l'écoulement des fumées en enceinte de traitement thermique.

VIII.1.5 Les ultrasons

Un contrôle non destructif (CND) de mesure d'une épaisseur d'un métal en dessous d'un revêtement utilise la propagation d'ondes ultrasonores.

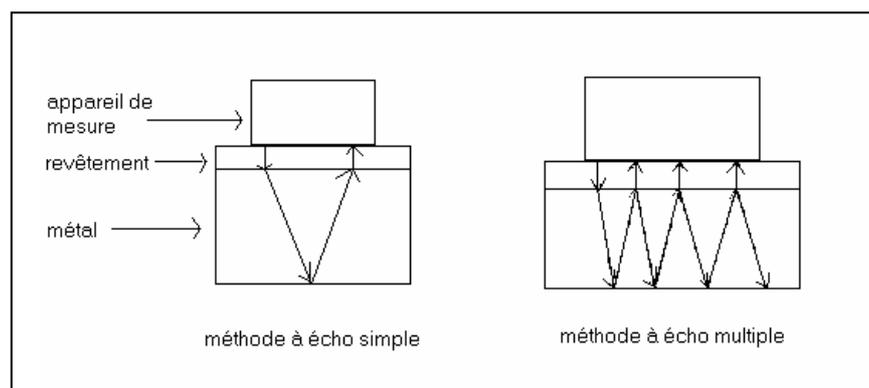


Figure 61 : Méthode de mesure des ultrasons

Afin d'avoir des mesures précises et de ne pas enlever le revêtement de la pièce étudiée, la « méthode à écho multiple » a été élaborée. Contrairement à la « méthode à écho simple » où il ne s'effectue qu'un unique aller-retour de l'onde, elle est moins coûteuse en main d'œuvre, matériau, temps, et enlève tout risque d'altérer la qualité du revêtement. Cette méthode est exposée dans. (COHEN D. *Mesure d'épaisseur par ultrasons d'un substrat métallique avec*

revêtement. 2^{ème} Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol 1, 21. Paris : 1994.)

VIII.1.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de mesure basée sur les rayonnements UV. L'identification d'un matériau, par cette méthode, peut être entreprise quand celui-ci est immergé dans presque tous les milieux, et à n'importe quelle température (jusqu'à plusieurs centaines de degrés). De plus, les échantillons testés peuvent être de formes diverses. (HUGOT-LE GOFF Etude in situ de surfaces très corrodées (corrosion générale et localisée) par spectroscopie Raman. Application à la rouille. *Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques*. Vol A, 8. Paris : 1991. BERNARD M.C., HUGOT-LE GOFF, CORDOBA-TORRESI S. Etude par spectroscopie Raman des phénomènes de dégradation dans la polyaniline. *Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques*. Vol A, 11. Paris : 1991.)

Lorsqu'un microscope est associé au spectromètre, on peut effectuer des analyses locales (<1 µm) le long des joints de grains ou à l'intérieur des piqûres.

Un autre avantage de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire de nettoyer la surface avant de faire une mesure. En effet, une rugosité de surface exalte la diffusion Raman et permet d'obtenir un signal plus intense.

La méthode Raman a permis d'obtenir des informations qualitatives et semi-quantitatives sur la dégradation de films constitués de polyaniline et d'autres polymères. De plus, Raman est réalisée in situ ce qui constitue un avantage non négligeable.

Par contre, de nombreux polymères ne peuvent être étudiés de cette manière car ils présentent une très grande fluorescence. Pour ceux-ci, la spectroscopie IR est bien plus efficace mais elle n'est pas adaptée à une étude in situ.

VIII.1.7 Les mesures par envoi de faisceaux

Ces méthodes sont basées sur l'envoi d'un faisceau de particules : ions, électrons et rayons X. (HELIE M. *Matériaux métalliques. Phénomènes de corrosion*. Université d'Evry - Val d'Essonne. 2000, 102p.)

VIII.1.7.1 L'envoi d'ions : SIMS, SDL

Le signal émis à la suite de l'absorption des ions est étudié.

Le SIMS permet la détection de traceurs dont l'emploi est souvent utile en corrosion. Il existe deux modes : le statique qui permet d'étudier les couches minces et le dynamique qui permet d'effectuer des profils de mesure en profondeur.

VIII.1.7.2 L'envoi d'électrons : ESCA, Auger

L'ESCA donne une caractérisation des couches d'oxyde minces formées par corrosion. L'Auger permet une mesure quantitative de l'ordre du nanomètre.

VIII.1.7.3 La diffraction des rayons X

On peut distinguer deux points :

- le faisceau est en incidence normale. Il permet de déterminer la composition d'un corps ;
- le faisceau est en incidence rasante. Il permet de déterminer la structure cristalline d'une couche d'oxyde de composition chimique connue.

On présente ci-dessous une synthèse des résultats obtenus par diffraction X sur des paroi avec dépôt et corrosion (H.H. Krause, J. Mater Energy Syst., Vol.7 (n°.4), 1986).

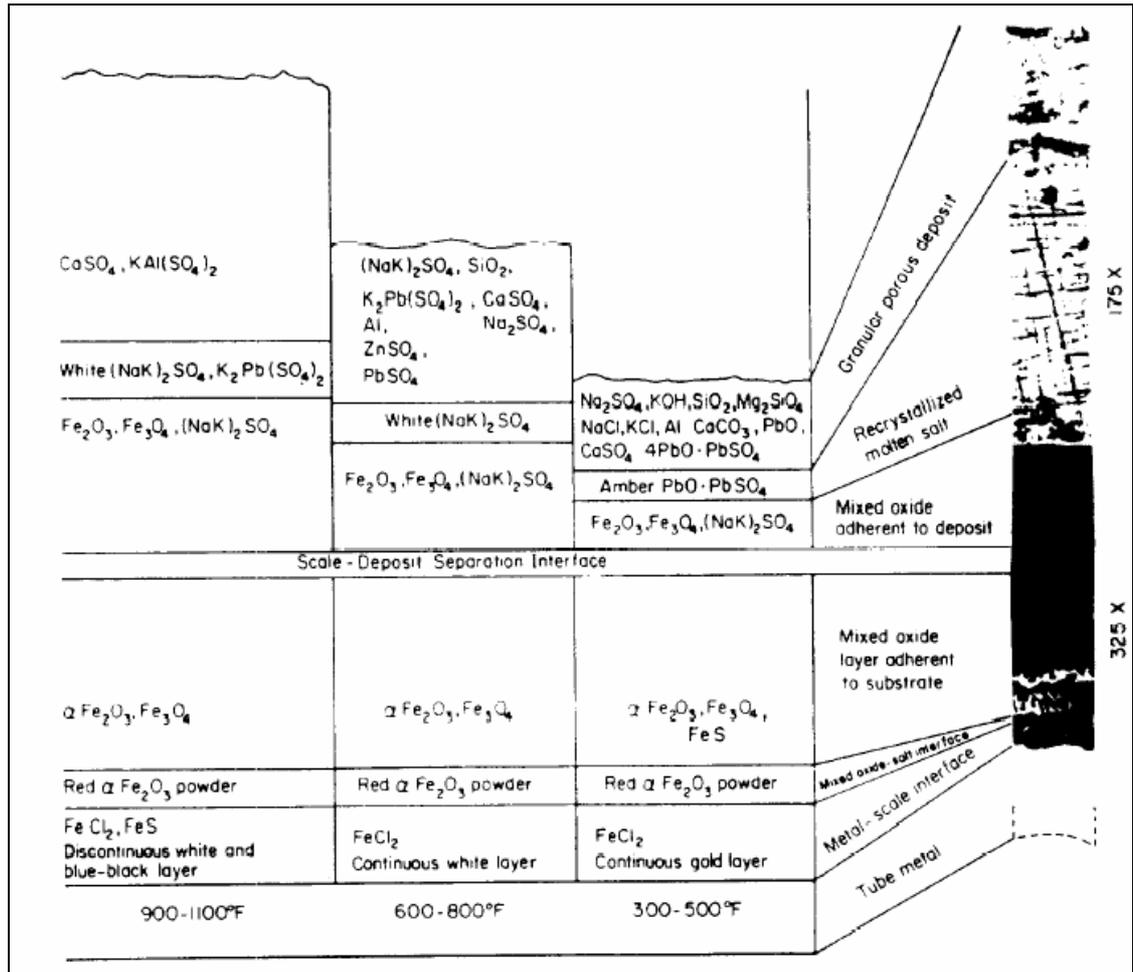


Figure 62 : Représentation schématique de la localisation des espèces identifiées par rayons X

VIII.2 Méthodes de détection par suivi d'installations

La formation de dépôts entraîne des diminutions dans les performances d'échange thermique, par encrassement des surfaces de transfert.

Cet encrassement se traduit par une diminution de la disponibilité des installations au cours du temps, comme illustré sur les figures ci-dessous (A Valero et C Cortes, Prog. Energy Combust. Sci. 22, 1996).

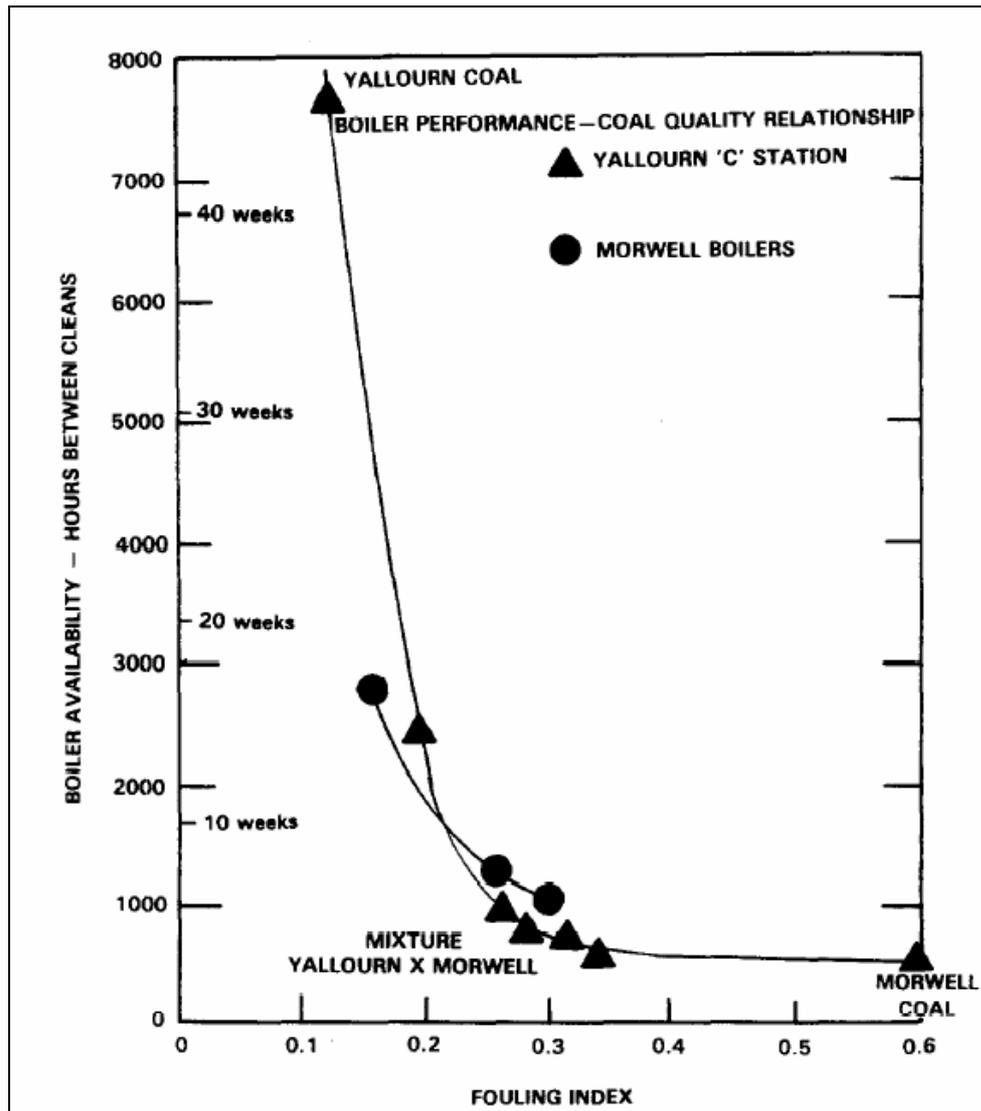


Figure 63 : Disponibilité de la chaudière en fonction de l'indice d'encrassement

Effect	Unbalance	Cause
Efficiency	Heat absorption shifted to convective sections. Use of spray water.	Furnace slagging
Load	Inability to control steam temperatures.	Furnace slagging
Efficiency	Increased firing rate to meet evaporation rate.	Economizer fouling
Efficiency	Reduced steam temperatures.	Superheater or reheater slagging/fouling

Figure 64 : Effet de l'encrassement sur les performances thermiques des chaudières

Cet encrassement peut être suivi par l'estimation, en continu, de la résistance thermique de dépôt R_f des parois.

On a :

$$R_f = \frac{1}{h_f} - \frac{1}{h}$$

où h_f est la conductance globale de transfert ($W / m^2 \text{ } ^\circ C$) de la surface d'échange en cours d'encrassement, et h est sa conductance initiale (sans dépôt).

Un exemple de résistance d'encrassement est donné dans la figure ci-dessous pour un économiseur et un surchauffeur. Cette augmentation de la résistance d'encrassement se traduit par la diminution de la conductance de transfert U des échangeurs au bout du temps τ .

	$U_{o,f}(W/m^2K)$	$U_{o,f}(W/m^2K)$	$R_{f,\infty} (m^2K/W)$	τ (heures)
Economiseur	41 ± 5	30 ± 5	$0,009 \pm 0,001$	380 ± 10
Surchauffeur	65 ± 5	45 ± 5	$0,006 \pm 0,001$	430 ± 10

Figure 65 : Coefficient d'échange global et résistance thermique d'encrassement dans un économiseur et un surchauffeur

Par exemple, (J.M. Grillo, G. Icart, Exp. Thermal and Fluid Sci., 14, 442-454, 1997) en dépôts de particules fines, de type suies ($d \sim 1 \mu m$), dominés par le processus de transport thermophorétique, sur les parois externes d'un échangeur tubulaire ($D \sim 36 \text{ mm}$), placé perpendiculairement à l'écoulement de fumées chaudes ($T \sim 350\text{-}400^\circ C$) chargées, à une vitesse de 4-8 m/s, l'évolution de la résistance thermique peut s'exprimer par :

$$R_f = R_f^* (1 - e^{-\alpha t})$$

avec α un coefficient de cinétique de dépôt (h^{-1}), et R_f^* , la valeur de la résistance thermique de dépôt à l'équilibre, pour lequel le flux de particules déposées est égal au flux de particules arrachées. On a :

$$\alpha = 0,0057 V^{2,14} \left(\frac{T_f - T_w}{T_w} \right)^{0,18},$$

avec V , la vitesse moyenne débitante (m/s) des fumées, et T_f la température des fumées, et T_w la température des parois de la surface d'échange (K).

Le coefficient cinétique est d'autant plus grand que la vitesse du gaz est élevée et que le ΔT entre les fumées et la paroi est grand.

La résistance thermique atteinte, au bout d'un temps caractéristique $\tau_d = \alpha^{-1}$, est :

$$R_f^* = 1,094 C V^{-1,14} \left(\frac{T_f - T_w}{T_w} \right)^{0,7}$$

où C est la concentration de particules dans les fumées (g/m^3).

La résistance thermique limite est inversement proportionnelle à la vitesse débitante, et d'autant plus grande que le ΔT entre les fumées et la paroi est grand.

Cette technique peut être transposée à des mesures locales de résistance thermique sur des sondes refroidies, à la même température que le fluide interne caloporteur parcourant l'échangeur, et disposées dans le flux gazeux.

Les cinétiques de dépôt de sels minéraux, générés par la combustion de liqueur noires de papeteries, sur les tubes d'une chaudière de récupération, disposée en aval, ont été également étudiées (J.H. Cameron, K. Goerg-Wood, Fuel Processing Tech., 60, 49-68, 1999). Leur résultat, exprimé en vitesse de dépôt J , équivalent à une densité de flux massique de dépôt par unité de surface, peut s'exprimer sous la forme :

$$J = k_0 d_p \omega \alpha_T h \left(\frac{T_f - T_w}{T_w} \right), \text{ (J en g/mn.cm}^2\text{, avec } k_0 = 5,65 \text{ K.g/cm.cal)}$$

avec $h = 0,3 (\lambda/D_T) Re^{0,6}$,

le nombre Re étant le nombre de Reynolds de l'écoulement gazeux, rapporté au diamètre externe D_T des tubes de la chaudière, et à la vitesse débitante V du gaz, conduisant ainsi à une dépendance en $V^{0,6}$.

ω correspond à la fraction massique de particules dans les gaz et d_p , leur diamètre moyen.

Le coefficient α_T est le coefficient de diffusion de l'espèce (Na_2SO_4) constituant les particules :

$$\alpha_{T, Na_2SO_4} = 0,78 - \frac{358}{T}$$

Pour un taux d'émission particulaire de sulfate de sodium estimé à 10% du sodium entrant dans le four (liqueur noire de cuisson bi-sulfite), et par utilisation du bilan masse du four, la fraction massique ω en particules de Na_2SO_4 dans l'enceinte de la chaudière peut être estimée à 0,009. La taille moyenne des particules volantes est prise égale à $d_p = 0,62 \mu m$. La température des fumées est prise égale à $T_f = 973 \text{ K}$ et celle des parois des tubes d'échange à $T_w = 453 \text{ K}$. Le dépôt est supposé s'effectuant en face avant des tubes, sur 220° d'angle, soit sur 61% de la surface totale d'échange.

Dans ces conditions, la vitesse de dépôt peut être estimée à $J = 8,9 \times 10^{-4} \text{ g/ mn.cm}^2$.

La valeur mesurée sur site a été trouvée égale à $6,7 \times 10^{-4} \text{ g/ mn.cm}^2$.

De même, la formation de dépôts peut être suivie par mesures des pertes de charge globales, coté fumées, se traduisant par une augmentation de la puissance consommée par les extracteurs. Cette mesure est cependant moins sensible.

Ces dépôts peuvent être suivis par l'utilisation de fluxmètres et/ou thermocouples disposés au sein des enceintes de traitement, comme illustré dans la figure ci-dessous (A Valero et C Cortes, Prog. Energy Combust. Sci. 22, 1996).

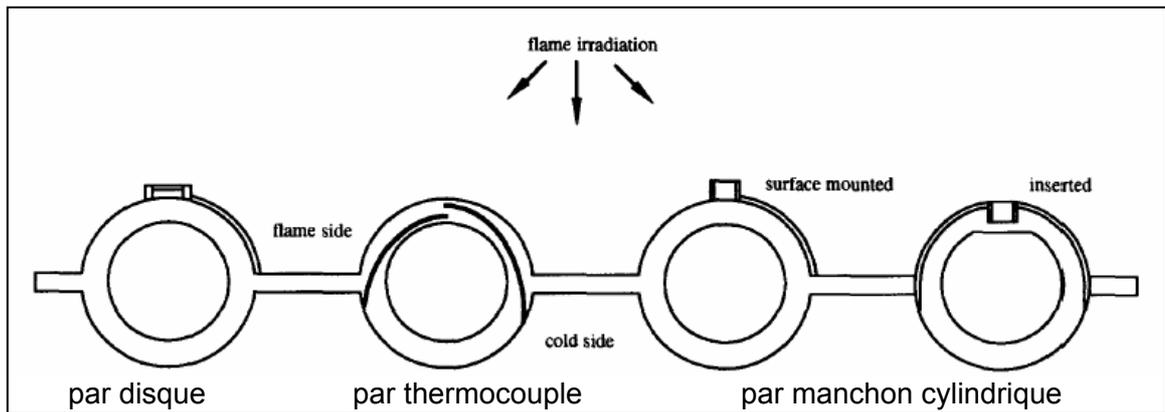


Figure 66 : Principe de mesure de flux thermiques

IX. LES REMEDES : PROCEDURES ET MOYENS.

IX.1 Maîtrise de la conduite

La présence d'imbrûlé gazeux CO ou de suies dans les fumées, traduit un défaut d'aération de la charge, mais également une limitation de la cinétique de ré oxydation du CO et C en phase gaz au-dessus du foyer. Il en résulte des atmosphères mi-oxydantes, voire localement réductrices au niveau du foyer, amplifiant les processus d'érosion/corrosion au niveau des parois du four. On peut y pallier par l'emploi d'un air secondaire et/ou d'une chambre secondaire de post-combustion des fumées. Il est nécessaire d'y assurer un temps de séjour minimum τ , dans l'enceinte de volume V, à la température T, avec :

$$\tau = \frac{V}{\left(\frac{T}{T_0}\right) B \left(V_{FH} + \frac{e}{100} V_A \right)} \quad (s)$$

B représente le débit de déchet, V_{FH} son pouvoir fumigène humide, V_A , son pouvoir comburivore, et e, l'excès d'air.

Ce temps devant être au moins égal à 2s, pour une température $T = 850^\circ\text{C}$.

D'une manière générale, il est nécessaire d'éviter les appauvrissements locaux en oxygène dans l'enceinte de traitement (création de poches pyrolytiques) ainsi que les zones froides (poche de trempe). Ceci est réalisé par mélange et/ou étagement de l'air de combustion, suppression des points froids (points d'injection d'eau), qui diminuent les vitesses de combustion (apparition d'imbrûlés).

D'autres paramètres sont à prendre en compte dans la pratique : en particulier il faut chercher à maintenir la température du foyer en dessous du point de ramollissement des cendres, car celles-ci peuvent former des dépôts sur les parois de l'enceinte (processus d'enrochage). Pour cela, on peut baisser la température du foyer en ajustant l'excès d'air. Le point de fusion des cendres se situe en général entre 1050 et 1000°C , mais il peut descendre beaucoup plus bas pour des déchets contenant des sels alcalins (770 - 800°C).

Dans le cas de combustions en lits fluidisés (LFC), le remplacement du média de fluidisation par des composés minéraux à haut point de fusion est recommandé (Sillimanite, bauxite, calcite, magnésie). Ces médias réduisent les dépôts cendreux. Ils semblent doper les

cendres en Al, Ca et Mg, relevant les points de ramollissement des cendres, et donc diminuer les collages.

L'ajout d'additifs minéraux est également recommandé, ceux-ci limitant les processus d'agglomération et de dé-fluidisation des lits denses (H.B. Vuthaluru, D.K. Zhang, Fuel, 80, 583, 2001).

Dans ce sens une préparation de la charge à traiter thermiquement est envisageable, par exemple, par lavage, diminuant ainsi la présence de sels alcalins, initiateurs de bas points fusion pour les cendres. Des mélanges de charges, en co-combustion, peuvent aller dans ce sens.

Il est également nécessaire d'éviter les courts-circuits et les zones mortes dans l'écoulement aval des fumées, qui diminuent le temps effectif de séjour des gaz dans l'enceinte. Cette analyse peut être réalisée par la détermination de la distribution des temps de séjour (DTS) interne des fumées dans l'enceinte.

La structure des écoulements gazeux, au niveau des surchauffeurs, est à uniformiser, essentiellement par une conception de l'aérodynamique appropriée. Des inhomogénéités de l'écoulement des gaz chauds provoquent des écarts de charge thermique sur les tubes du surchauffeur et des répartitions non-homogènes de la température de peau des tubes de la chaudière de récupération. Ces déviations sont l'une des causes essentielles de la dégradation des chaudières par BTF (Boiler Tube Failure) par accélération locales des processus ECD (L. Xu, J.A. Khan, Z. Chen, Applied Thermal Eng., 20, 545, 2000). On pense que 40% des pathologies de chaudière sont liés aux processus BTF. Des écarts de température de peau entre tubes de l'ordre de 100°C, ont été mesurés sur la chaudière 300 MW de Wujing (Chine), entraînant des arrêts fréquents de l'installation.

Pour limiter les processus d'érosion des dispositifs de récupération d'énergie calorifique et de traitement de fumées, il est nécessaire de limiter le taux d'envol, par limitation de l'air primaire, en contact direct avec le combustible, ainsi que la vitesse des gaz, par réduction du facteur d'air global et/ou augmentation du volume des chambres. La vitesse à ne pas dépasser est voisine de 4 m/s. Enfin, il est nécessaire d'effectuer un dépoussiérage poussé des gaz, par utilisation de cyclones ou filtres, en aval.

Le processus d'érosion/corrosion des ensembles métalliques sont à minimiser pour préserver l'installation (tubes d'eau, surchauffeurs).

Au niveau de la récupération thermique, il est nécessaire de limiter la température interne des tubes d'eau à 430°C, température au delà de laquelle, la température de peau des tubes, imposée par la température de vapeur, entraîne une accélération de la corrosion par les gaz chauds. A température plus élevée ($T > 400^{\circ}\text{C}$), les processus de corrosion deviennent rapides. En particulier les couches protectrices d'oxydes métalliques peuvent être détruites, provoquant l'attaque plus poussée du métal.

Ces processus surviennent également dans les dispositifs avaux, à des températures de 150°C, proches des points de rosée acide des gaz. Des condensations acides sur les parois froides peuvent survenir, dues essentiellement à la présence de gaz corrosifs dans les fumées (HCl, SOx ...).

IX.2 Emploi de matériaux plus résistants ;

IX.2.1 Matériaux réfractaires

Les matériaux réfractaires, constitutifs des revêtements internes des parois de fours, doivent avoir une très forte résistance à la température, une bonne stabilité aux variations dimensionnelles, une bonne résistance à l'érosion/corrosion, et doivent pouvoir absorber les chocs thermiques. Une très bonne résistance à l'attaque chimique par matériaux fondus en dépôt de surface est également nécessaire.

Les réfractaires à base de carbure de Silicium (SiC) sont désormais préférés aux réfractaires à base d'alumino-silicates liés par des phosphates ou de la magnésie. Ses excellentes propriétés sont, en grande partie, liées à sa conductivité thermique élevée (15 W/m°C), qui permet une diminution des températures de surface, en contact avec les gaz chauds, réduisant ainsi les pénétrations par composés minéraux fondus, ceux-ci restant en surface, sous forme de dépôts friables (J. Wells, G. Riley, J. Williamson, Fuel, 82, 1859, 2003).

Ce matériau est, en général, conditionné sous forme de tuiles contenant des grains de SiC (400 mesh), liés par des aluminosilicates, puis polis en surface, de façon à minimiser les adhésions en surface.

IX.2.2 Les pré-traitements thermiques des aciers utilisés

Les traitements thermiques des aciers permettent d'améliorer leurs propriétés.

Il existe des traitements de recuit :

- le recuit de diffusion a pour but de diminuer l'hétérogénéité chimique ;
- le recuit d'adoucissement a pour objet de conférer à l'acier la structure correspondant à la dureté minimale (il devient ainsi malléable) ;
- le recuit de normalisation a pour but d'éliminer les hétérogénéités cristallographiques.

Les traitements de trempe, par un refroidissement rapide, permettent d'éviter la formation de constituants intermédiaires.

Les traitements d'amélioration visent à conférer à l'acier les meilleures propriétés mécaniques pour une application déterminée.

IX.2.3 Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphagènes). Il en existe de nombreuses nuances et leurs domaines d'utilisation sont étroitement liés à leur composition et à leur structure. (HELIE M. *Matériaux métalliques. Phénomènes de corrosion*. Université d'Evry - Val d'Essonne. 2000, 102p).

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air, et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité. En effet, des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Sous réserve d'avoir une structure homogène, les aciers inoxydables sont d'un emploi courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques (sauf formique et oxalique), et les solutions aqueuses diverses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués, de chlorures oxydants (FeCl_3 , CuCl_2), et de thiosulfates ou chlorures plus oxygène en présence d'une contrainte.

IX.2.4 Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniaque, d'atmosphère industrielle, de soufre, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

Très utilisé pour sa faible densité (2,7), sa résistance mécanique peut être améliorée par l'addition d'éléments d'alliage tels que le cuivre (Duralumins), le silicium, le magnésium, le zinc, le manganèse ou le lithium.

IX.2.5 Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse...) et aux acides non oxydants dilués. Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, et d'environnements soufrés ou sulfureux. Certains éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion :

- le monel (Cu 30%, Ni) résiste à l'eau de mer circulant à grande vitesse (pompes, vannes) et à l'acide fluorhydrique anhydre, mais ne résiste pas aux solutions de soude concentrées et chaudes ;
- l'Inconel 600 (Ni 75%, Cr 16 %, Fe 7%) est surtout utilisé pour sa résistance à l'oxydation à chaud. Il est aussi le constituant des tubes d'échange des générateurs de vapeur des centrales nucléaire mais tend à être remplacé dans ce cas par l'Inconel 690 (Ni 60%, Cr 30%, Fe 9%) pour des raisons de sensibilité à la corrosion sous contrainte en eau à haute température (Nelson, W. and Cain, C., trans ASME 82, 1960);

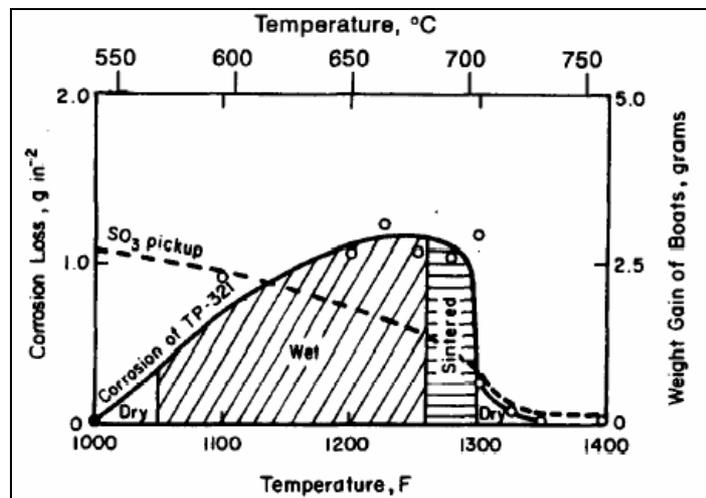


Figure 67 : Corrosion d'aciers Cr-Ni par trisulfates fondus

- l'Inconel 625 (Ni >58%, Cr 20-23 %, Mo 8-10 %, Nb 3,15-4,15, Fe 5%) d'une excellente résistance à la corrosion aux piqures et aux criques. Il est utilisé dans le traitement chimique, les réacteurs nucléaires et les équipements thermiques de combustion en UIOM. Nous donnons dans la figure ci-après (Wetzel, E. Kokmeijer, Paper for 6th Liège Conference 'Materials for Advanced Power Engineering, 5-7 October 1998), un comparatif du taux de corrosion dans des conditions similaires de fonctionnement pour un acier à 0,3 % de Mo (15Mo3) et de l'Inconel 625. On voit alors l'augmentation de la durée de vie de l'installation, par l'utilisation d'inconel 625.

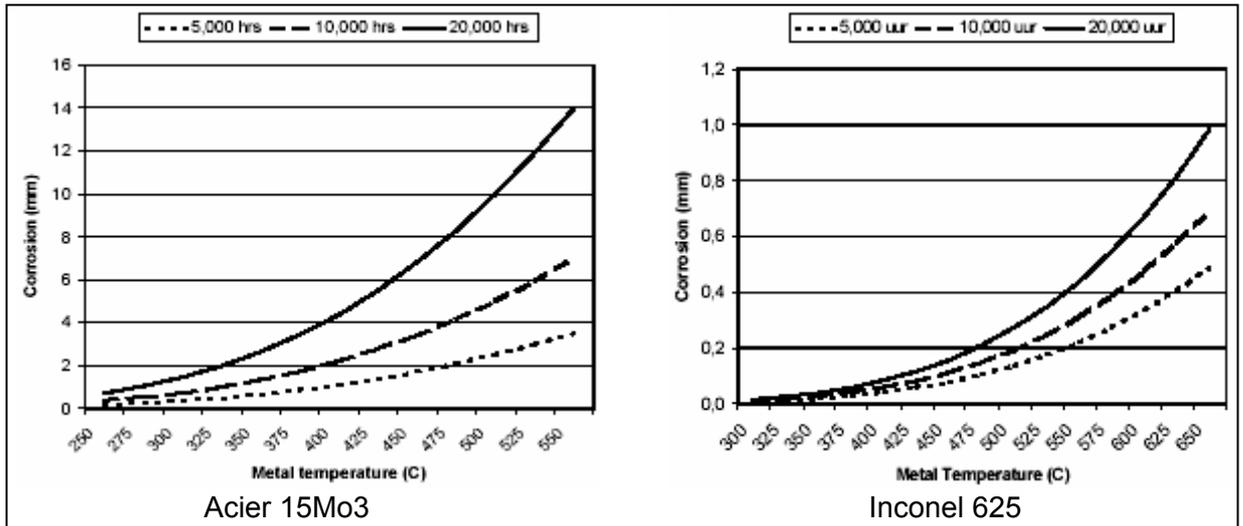


Figure 68 : Comparaison de la corrosion, dans les mêmes conditions d'exposition, pour de l'acier standard 15Mo3 (0,3% Mo) et de l'Inconel 625

- les Hastelloys (Ni 60%, Mo 16 à 30%, Cr 0 à 15%), fabriqués par Haynes International, sont très résistants à de nombreux milieux oxydants tels que les acides, les chlorures, ou le chlore gazeux. Ce sont les plus performants pour la construction d'appareils de génie chimique.

Lors de la pyrolyse de catalyseurs, (HOULLE P., LIMOUSIN P., HODGE F.G., Cas réels de protection contre la corrosion par les alliages haute performance. *Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques*. Vol A, 18. Paris, 1991.) , ces derniers ne doivent pas être empoisonnés afin de rester les plus efficaces possibles. L'alliage 214 est alors utilisé car il se forme à sa surface une couche d'alumine protectrice à très haute température ou en présence d'une faible concentration en oxygène. Chez Royal Doulton, un tapis en alliage 214 pour le transport des porcelaines dans un four de cuisson, n'a subit que très faiblement en trois ans l'attaque de la corrosion. De plus, la couche d'oxyde formée est adhérente et ne tâche pas la porcelaine. Dans un autre cas, un four rotatif en alliage 214 et à température supérieure à 1100°C a tenu au moins deux ans sans problème de contamination.

Dans la synthèse d'acide nitrique, l'ammoniac est dirigé vers un catalyseur à une température de 950°C. L'alliage 230 est utilisé dans plus de vingt unités à travers le monde.

Dans des évaporateurs, Akso (Hollande), concentre de l'acide sulfurique. A l'origine, les évaporateurs étaient construits en alliage 825 mais présentaient une corrosion par piqures trop importante (2,7 mm/an). Akso a décidé de remplacer l'alliage 825 par l'alliage C-22, qui montre une meilleure résistance. Sur 126 tubes, 119 avaient perdu 0,15mm et 7 entre 0,20 et 0,30 mm.

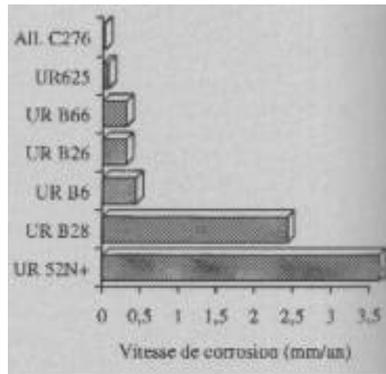


Figure 69 : Vitesse de corrosion dans HCl 35%, aéré, à 25°C

IX.2.6 Le titane

Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur (TiO_2). Il est très utilisé en présence d'acide nitrique, de solutions oxydantes ($FeCl_3$, $CuSO_4$), et d'hypochlorites.

Il faut par contre éviter de l'employer dans des milieux comme HF, F_2 , H_2SO_4 , les acides organiques, les solutions alcalines chaudes, les halogénures fondus, et, à haute température, dans l'air, l'azote ou l'hydrogène. Très sensible à l'endommagement par ce dernier, la formation d'hydrures de titane apparaît rapidement au dessus de 250°C (ou moins dans le cas d'un chargement cathodique) et fragilise le métal.

IX.2.7 Les alliages de zirconium et/ou tantal

Le zirconium est un métal très oxydable qui se recouvre, comme l'aluminium et le titane, d'un oxyde protecteur de formule ZrO_2 (zircon). Il est utilisé dans l'industrie chimique (milieux oxydants, milieux caustiques, acide chlorhydrique) et dans l'industrie nucléaire soit directement (usines de retraitement des déchets) soit sous forme d'alliage, le zircaloy (Sn 1,5%, Fe 0,2%, Cr 0,1%) pour le gainage des éléments combustibles.

Comme pour le titane, par attaque de l'eau ou de la vapeur, le zirconium forme simultanément de la zircon et des hydrures, ces derniers pouvant fragiliser le matériau. Le zirconium et ses alliages ne doivent pas être employés en présence de chlorures oxydants, d'acide fluorhydrique et de fluorures, d'eau régale, d'acides organiques, et, à haute température, d'oxygène, d'azote ou d'hydrogène.

Le tantal est également utilisé pour ses excellents propriétés anti-corrosion. Celles-ci sont liées à la formation rapide, en atmosphère oxydante, d'une couche passive de surface, constituée de pentoxyde de tantal (Ta_2O_5)

IX.2.8 Les céramiques

Les céramiques sont des matériaux inorganiques et non métalliques. Elles sont constituées de cristaux enchâssés dans une phase vitreuse qui peut représenter la totalité de la matière. Elles présentent un certain nombre d'avantages tels leur faible réactivité chimique et leur bonne résistance à l'usure. Mais elles ont un certain nombre d'inconvénients comme leur fragilité aux chocs mécanique et thermique.

De par leurs avantages, elles ont pris depuis peu une grande place dans l'industrie, remplaçant peu à peu les aciers auparavant utilisés. Nous montrerons deux exemples, le premier est la mise en place de céramiques dans une usine d'incinération de résidus industriels de Rhône Poulenc, le second est l'emploi de céramiques dans une unité de craquage catalytique de ELF.

- Premier exemple : un four permettant de détruire des effluents concentrés par oxydation thermique a été construit en 1975 avec des briques de type magnésie chrome (RUBINAL). Ces briques n'ont tenu qu'une année. En août 1995, les briques RUBINAL ont été remplacées par un matériau céramique, le MS2R (Al_2O_3 87%, TiO_2 0,1%, Fe_2O_3 0,2%). La durée de vie a été alors allongée de 1 à 3 ans minimum. Le nombre d'arrêts a pu être diminué très fortement. Le gain économique au bout de 3 ans est de 1,5MF. (REMY P., ALLOUCHE Ph. Matériaux céramiques : choix et mis en œuvre dans une unité d'incinérations de résidus industriels. 3^{ème} Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol C, session I, 4. Paris : 1997.)

- Deuxième exemple : un craqueur catalytique FCC (Fluid Catalytic Cracking) permet de produire de l'essence, du GPL et du gazole à partir d'hydrocarbures lourds par distillat sous vide. (PAINSECQ J.C, RICHEZ M. Emploi de céramique dans une unité de craquage catalytique. Expérience de la raffinerie de Donges. 2^{ème} Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol 1, 2. Paris : 1994.)

La capacité de l'unité, initialement de 190 t/h, a été portée à 290 t/h. Ceci a alors provoqué une dégradation accélérée des protections en béton anti-érosion. Les buses de soufflage initialement produites à l'aide d'une plaque métallique perforée en 304H ont été remplacées par des buses en ZAC 1681 produites par une filiale de Saint Gobain. Ces buses sont fabriquées à partir d'oxydes métalliques fondus à plus de 1800°C. Le ZAC est constitué de fins cristaux de corindon et de zirconium pris dans une matrice vitreuse. Son coût par buse est de 500F. Si les buses en ZAC sont plus coûteuses à l'achat (surcoût de 200 000F), elles sont cependant 3 fois plus durables que les premières et présentent un gain de 1MF par jour d'arrêt dû à celles en 304H.

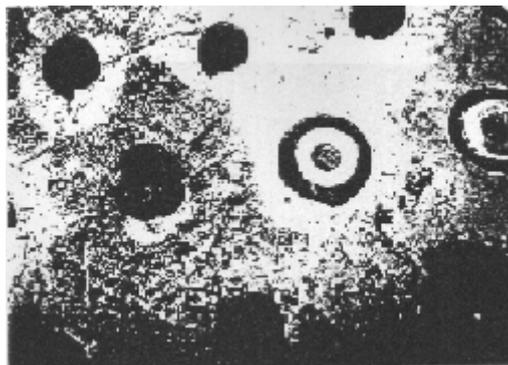


Figure 70 : Buses de soufflage

IX.2.9 Les matériaux composites

Les stratifiés verre résine ou SVR sont les plus utilisés aujourd'hui. Quelques unes de leurs principales propriétés sont : la résistance à la corrosion pour de nombreux produits, la résistance à l'abrasion et au feu, et le faible coût d'entretien. Il en résulte un domaine très large d'utilisation de ces résines époxy vinyl ester : tuyauteries, gaines, cheminées, citernes de stockage, tours de lavage, caillebotis, revêtements stratifiés pour métaux et béton, revêtements écaillés de verre, revêtements de sol, revêtements in situ, etc.. De plus, ils se

retrouvent dans toutes les branches de la chimie : chlore, engrais, pétrochimie, extraction minière, pâte à papier, traitement des eaux, traitement des fumées,... (SOMMNY J.C. Utilisation des composites à base de résines époxy vinyl ester dans l'industrie chimique. Applications limitations. 2^{ème} Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol 1, 13. Paris : 1994.).

Voici quelques exemples d'application des SVR :

- Certains équipements de l'usine de Dow Stade en Allemagne sont en fonctionnement depuis plus de 25 ans dans des environnements très agressifs et sont encore en bon état. Un réservoir de chlore d'une capacité de 44 m³, à pH = 0-1, fabriqué en Derakane 470-36, ne présentait que quelques petites traces d'attaques chimiques au bout de 25 ans de service. De plus, le réservoir n'avait jamais sollicité de réparations.

- Dans une usine de pâte à papier à Mörrum en Suède, une cuve de 130 m³ stockant du chlorate de soude à T = 70°C, était initialement construite en acier inoxydable SS2333. Au bout de 6 mois de service, la cuve présentait des fissures de corrosion sous contrainte. Un revêtement en acier inoxydable SS2343 fut installé. Au bout d'un an et demi, ce dernier fut à son tour attaqué par une corrosion localisée. La résine Derakane 411-45 fut alors utilisée afin de construire une nouvelle cuve. Cette dernière est en service depuis 24 ans et n'a jamais nécessité la moindre réparation. (BERGMAN G. Résistance des stratifiés verre résine (SVR) aux environnements corrosifs – comparaison avec les matériaux métalliques. 3^{ème} Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol C, session III, 1. Paris : 1997.).

Les limitations de ces résines peuvent être trouvées dans les articles cités dans ce paragraphe.

IX.2.10 Utilisation de revêtements minéraux

Protection des tubes de chaudière par des bétons réfractaires ou bien par céramisation, au détriment cependant des échanges thermiques et de la résistance mécanique. La céramique Si₃N₄, déposée sous 0,5µm d'épaisseur, s'est révélée plus résistante que tous les revêtements métalliques, et ce, à tous les environnements érosifs-corrosifs.

Des dépôts d'alumine (Al₂O₃) ou de SiO₂, s'avèrent également efficaces, sous des épaisseurs millimétriques.

Enfin, les émaux sont en fait des métaux ou des matériaux composites vitrifiés. Ils possèdent une grande inertie chimique et de très bonnes propriétés mécaniques.(WILLEMIN G. Evolutions de comportement à la corrosion des pfaudler élaborés par notre laboratoire le schwetzing - Allemagne. Colloque européen. Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques. Vol A, 29. Paris : 1991.).Les émaux modernes, tels les émaux PFAUDLER destinés au secteur chimique, servent en premier lieu à assurer une protection contre la corrosion. La vitrification PFAUDLER résiste à tous les agents corrosifs, même dans des conditions thermiques extrêmes, sauf à l'acide fluorhydrique et aux bases fortes à haute température.

L'émail est une protection durable et fiable des métaux contre la corrosion transcrystalline, fissurante sous contrainte et par piqûre aussi bien à des très basses températures qu'à des conditions thermiques très hautes.

La surface de ces matériaux très lisse et saturée dans sa structure, est totalement antiadhésive. Ceci permet d'éviter le dépôt de pellicule sur l'émail, et confère aux émaux des

propriétés de conductivité thermique très performantes. Les variations brusques de la température (> 100 °C) n'influent pas sur la transmission de chaleur.

Ces matériaux sont donc très performants. Par exemple, la perte d'épaisseur (= taux de corrosion) en milieu NaOH 1 M à 80 °C vaut 0.25 mm par an. Dans l'eau pure à 170 °C, ce taux est de 0.1 mm par an. Les halogènes, sauf le fluor, n'exercent aucune influence sur la résistance chimique des émaux.

Enfin la limite thermique donnée par PFAUDLER est de 230 °C.

Les émaux sont donc des matériaux considérablement performants dans presque toutes les conditions. Il faudra éviter les milieux acide fluorhydrique ainsi que l'introduction de jets de vapeur surchauffée dans des liquides de plus basse température (problèmes de cavitation).

IX.2.11 Utilisation de revêtements métalliques

Les aciers au carbone peuvent protégés par des revêtements métalliques. Ces revêtements, en alliages métalliques, sont de type : Cr/Si, Al/Si, INCO 625, NiCr50/50, NiCrAlMo.

	Material	Nominal composition (wt%)	Type	Coating thickness (µm)
1	Ferritic steel	Fe-2.25Cr-1Mo	Steel	
2	Austenitic steel	Fe-27Cr31Ni3.5Mo	Steel	
3	Ni-50Cr	Ni-49Cr2Si	HVOF	340
4	Ni-57Cr	Ni-57CrMoSiB	HVOF	340
5	Ni-21Cr-9Mo	Ni-21Cr9MoFe	HVOF	280
6	Fe ₃ Al	Fe-15Al-2Cr	HVOF	1000
7	Ni-50Cr	Ni-50Cr	Excalibur HVOF	550
8	Ni-53Cr	Ni-53CrMoB	Laser cladd	650
9	Chromized ferritic steel	Fe-2.25Cr-1Mo + Cr	Chromized steel	15

Figure 71 : Epaisseurs de différents revêtements de protection

Les revêtements ont pour but de rendre une surface non noble, résistante à la corrosion. Les traitements utilisés sont divers. Citons :

- Les revêtements Cr/Si et Al/Si par traitements de cémentation (co-diffusion).
Le principe de ce traitement s'apparente à la CVD. Sur le plan technique, la cémentation est réalisée dans une enceinte semi-étanche, à haute température. La pièce à revêtir est placée dans un réacteur, puis recouverte de ciment, constitué d'un mélange des éléments donneurs (Cr+Si) ou (Al+Si), d'un diluant (Al₂O₃ ou SiO₂), inerte thermochimiquement et d'un agent activant, généralement un halogénure métallique ou d'ammonium.
- Les revêtements en Inconel 625 par co-laminage et par HVOF.
Le co-laminage consiste en l'élaboration de tubes composites, à partir de deux composants solidarisés par une liaison métallurgique. Les alliages intérieur et extérieur sont mis en place, puis extrudés à chaud, une pression d'extrusion élevée permettant une interdiffusion entre les différents alliages et assurant leur cohésion. Enfin, le tube subit un laminage à froid destiné à le dimensionner.
Dans le procédé de projection supersonique HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), de l'oxygène et de l'hydrogène (fuel), sont mélangés et brûlés dans la chambre de combustion d'un pistolet. Les vitesses et températures élevées des gaz obtenus,

permettent l'accélération et la fusion des particules de la poudre introduites dans le pistolet à l'aide d'un gaz porteur. Les températures atteintes sont de l'ordre de 2800°C, et la vitesse des gaz, de l'ordre de 1600 m/s, la vitesse des particules à l'impact étant de l'ordre de 450 m/s. En comparaison des techniques de projection plasma, les températures atteintes sont relativement faibles, ce qui permet de minimiser les réactions préalables entre les éléments à projeter, le revêtement présentant alors une faible porosité (inférieure à 1%), ainsi qu'une bonne liaison avec le substrat.

- Les revêtements par soudage en Inconel 625

Ces revêtements sont réalisés par immersion d'un substrat dans un bain d'alliage INCO 625 fondu. Dans ce cas, l'inter-diffusion de l'alliage paraît limitée, la structure de l'alliage déposée étant dendritique et stratifiée par les passes successives d'immersion dans le bain.

- Les revêtements Terolab 12112.

Ce revêtement est annoncé par le fabricant comme étant constitué d'une matrice de base en nickel contenant 10% de chrome, avec une dispersion de phases dures à base de carbures de tungstène. Le procédé d'application comporte une première phase de projection de particules fondues, suivie d'une phase de re-fusion à 1040°C, qui permet d'obtenir un dépôt adhérent et exempt de porosité.

Il existe également des revêtements par dépôt électrochimiques. Ils sont utilisés aussi bien pour protéger l'acier que pour d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton. Il existe deux types de revêtements métalliques.

- Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. L'épaisseur comprise généralement entre 100 et 200 µm est donc un élément important de ce type de revêtement. Il faut vérifier qu'elle est suffisante et surtout que le revêtement est parfaitement adhésif à la surface du matériau utilisé.

- Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas, par exemple, d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base. Dans ce cas, la continuité du revêtement est le facteur primordial.

IX.2.12 Utilisation d' inhibiteurs

L'utilisation d'additifs permet la minimisation des dépôts adhérents et/ou les corrosions de supports.

Des additifs minéraux peuvent être ajoutés à la charge pour capturer les alcalins, par exemple, cause essentielle de l'abaissement des points de fusion des particules minérales, et donc de l'augmentation de leur capacité d'adhésion. L'ajout de kaolin ou d'alumine finement divisé (10-20µm), à raison de 2-3% de la charge, a permis de contrôler les problèmes d'encrassement de chaudières rencontrés en centrales à combustion de charbon (Vuthaluru H.B., Fuel, 78 , 1789-1803, 1999), en conduisant à la formation de cendres moins collantes, et donc la minimisation des dépôts sur les surfaces des chaudières, améliorant ainsi leur rendement de récupération thermique.

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

IX.3 Limitation des transitoires et chocs thermiques

Ces transitoires sont imposés à l'installation, en particulier en période d'arrêt ou de démarrage.

Une corrosion des éléments métalliques, survient en période d'arrêt, par corrosion aqueuse, du fait de la reprise d'humidité par les dépôts présents sur les tubes. Cette attaque peut être très importante, car l'hydratation des dépôts solides, contenant environ 15% de chlorures solubles, pour le cas des incinérateurs, peut conduire à la formation de milieux liquides très concentrés en espèces corrosives. Le type de corrosion impliqué est la corrosion par piqûres, correspondant à l'attaque locale d'une surface passive. Elle se manifeste par l'apparition de petites cavités, alors que le reste de la surface reste intacte. Les piqûres, ainsi formées, peuvent devenir très profondes, et conduire à la perforation du matériau. D'une façon générale, les inclusions non métalliques (sulfures), les précipités (carbures), les dislocations de joints de grains, sont reconnus comme étant des sites d'initiation de piqûres. En plus des paramètres directement liés à la surface du matériau, la présence ou non de piqûres, peut s'expliquer en fonction de paramètres chimiques tels que le PH, la température ou la concentration d'espèces agressives.

Pour lutter contre la corrosion par piqûres, plusieurs moyens sont envisageables. Au niveau de la composition chimique des alliages utilisés, des éléments bénéfiques comme le molybdène ou le titane peuvent être ajoutés, en plus du chrome. L'élément Ti, formant des sulfures stables, ils empêchent ainsi l'apparition de MnS, généralement initiateur de piqûres, par formation préférentielle de TiS, plutôt que MnS. L'alliage, contenant du Ti, voit alors son potentiel de piqûration rester constant, quel que soit le PH. Le rôle du chrome s'explique par son affinité plus grande pour l'oxygène que pour les ions Cl⁻. L'oxygène s'adsorbera donc préférentiellement à Cl⁻ sur la surface des alliages riches en chrome.

En ce qui concerne la tenue à la corrosion aux arrêts, les meilleures performances sont observées avec des matériaux de type INCO 625, sauf pour ceux obtenus par HVOF.

IX.4 Contrôle de la température

Il est nécessaire de maintenir les gaz, en incinération, dans une gamme de températures comprise entre 650°C, au sommet de la chambre de combustion, et 150°C, en fin de circuit, à la sortie de l'économiseur.

On arrive à ces résultats en contrôlant la température des gaz dans le four d'incinération à 900-1000°C, par injection d'air froid de façon à achever l'oxydation des imbrûlés et à empêcher la formation d'atmosphères réductrices.

Il est par ailleurs nécessaire de limiter la vitesse des gaz (3-4 m/s) et de minimiser les changements de direction dans le trajet des gaz de combustion, et ce, à la fois pour réduire la corrosion, mais aussi les processus d'érosion et de dépôt.

X. LES NOUVEAUX PROCÉDES DE TRAITEMENT VIS À VIS DES PROCESSUS ECD.

X.1 Processus ECD en oxy-combustion.

Lorsque le gaz comburant n'est pas l'air, mais de l'oxygène et/ou de l'air enrichi on parle d'oxy-combustion. La suppression ou la diminution du ballast azote du gaz comburant permet la diminution du volume spécifique des fumées générées par la combustion d'un déchet.

Cela a pour conséquence directe, la réduction des volumes de gaz associés, et donc, leur vitesse, entraînant ainsi une diminution du taux d'envol particulaire, et donc des dépôts. Par contre, la pression partielle en oxygène des fumées est de nature à accélérer les processus de corrosion oxydante à chaud.

Pour des déchets à forts pouvoir calorifique, les températures des fumées, en oxy-combustion, peuvent être très élevées (1400-1800°C), températures permettant la destruction complète et rapide de composés récalcitrants, mais également compatibles avec un processus de fusion simultanée des fractions minérales des envols particulaires, induisant un accroissement prévisible de dépôts fondus, initiateurs de corrosion.

A l'inverse, pour des déchets à faible pouvoir calorifique, par exemple trop humides, ou bien, très cendreuse, la suppression du ballast azote permet néanmoins d'atteindre les températures d'accrochage de flammes (~800°C), autorisant leur combustion complète, pour des pouvoirs calorifiques aussi bas que 3000 kJ/kg, tout en minimisant les taux d'envols, et donc de dépôts, et ce à température modérée, n'entraînant pas de processus de collage par ramollissement des cendres volantes.

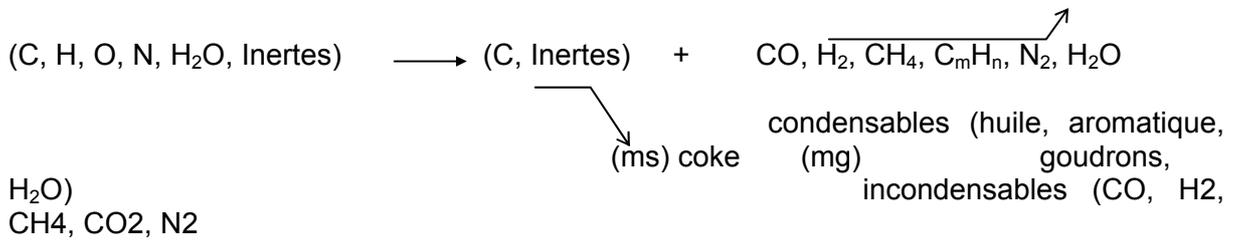
L'exposition à haute température d'un acier en atmosphère très oxydante se traduit par une altération rapide de sa surface. Dans le cas de l'oxydation du fer pur, on observe la formation d'une couche formée de trois oxydes. A partir du substrat métallique, ce sont successivement la würsite FeO, la magnétite Fe₃O₄ et l'hématite Fe₂O₃. L'oxyde le plus riche en oxygène se trouve au contact du milieu gazeux. Suivant les conditions d'atmosphère cette couche peut être protectrice, ou elle-même attaquée et retirée par écaillage du support, accélérant le processus de corrosion.

L'utilisation d'acier au chrome est de nature à limiter ces processus. En effet, pour des teneurs en chrome supérieures à 11%, une couche continue et compacte de Cr₂O₃ se forme en lieu et place de la couche de FeO, c'est à dire entre le substrat Fe-Cr et les couches de magnétite Fe₃O₄ et d'hématite Fe₂O₃, conduisant à une forte réduction de l'activité de l'oxygène sur le substrat. Une forte teneur en vapeur d'eau, par son action sur la porosité de la couche protectrice et sur le départ d'espèces riches en chrome, a une action défavorable sur la tenue du matériau.

L'emploi d'alliages Fe-Ni n'est pas recommandé quand l'atmosphère gazeuse contient du soufre. En effet, dans ce cas, il y a formation interne d'eutectiques à bas point de fusion, par exemple NiS, fondant à 645°C. Par contre, dans le cas d'utilisation d'alliages Fe-Cr, le même type d'atmosphère oxydante, en présence de soufre, conduit à la formation interne de composés stables, le chrome formant un sulfure stable CrS, à température de fusion élevée : 1350°C.

X.2 Processus ECD en pyrolyse.

La pyrolyse des déchets, également désignée par **thermolyse**, consiste en un traitement thermique endothermique ($\Delta H > 0$), à température modérée, au cours duquel la fraction organique du déchet est décomposée, en l'absence d'air ou en atmosphère réductrice, pour fournir une phase gazeuse et une phase solide :



Les déchets visés sont des **solides** ou des **boues**, et notamment:

- des matériaux contenant une fraction inerte valorisable, de type métaux, ceux-ci n'étant pas oxydés lors du traitement pyrolytique, et donc recyclables. C'est le cas des rebuts de fabrication de pièces composites métal-caoutchouc, pour l'élimination de pneus usagés...;
- des matériaux subissant des changements de phase, en fonction du niveau de température, et donc entraînant des processus de ramollissement avec agglomération de la charge à traiter. C'est le cas de déchets plastiques ou de déchets contenant des métaux fusibles;
- des matériaux contenant une fraction volatilisable aux températures de l'incinération. C'est le cas des déchets contenant des sels ou des métaux vaporisables;
- des matériaux fortement azotés, chlorés ou soufrés, leur pyrolyse limitant la génération de polluants gazeux de type NO_x, HCl et SO_x.
- des boues biologiques contaminées, permettant leur séchage/ hygiénisation.

Les réacteurs de pyrolyse sont des fours étanches à l'air, donc en légère surpression. L'ensemble des dispositifs d'introduction ou d'extraction de la charge doit être conçu de façon à minimiser les entrées d'air parasite.

Ces fours sont de taille modérée, compte tenu du volume spécifique, relativement faible, des gaz produits: de l'ordre de 1000-1500 Nm³/t de déchet traité contre 5500-7000 Nm³/t, en incinération. De plus, ils ne nécessitent pas de réfractorisation poussée, compte tenu des niveaux peu élevés des températures pratiqués.

L'apport d'énergie calorifique, nécessaire au processus de décomposition pyrolytique, peut être réalisé :

- par chauffage indirecte de la charge entrante, par une double enveloppe du four de pyrolyse, balayée par les fumées de combustion, en foyer externe, soit de tout ou partie des gaz de pyrolyse produits, soit de tout ou partie du coke produit, et ce, en fonction du mode de conduite choisi.
- par apport interne d'énergie, soit par combustion d'une partie de la charge, soit enfin, par mélange de la charge avec un média inerte, lui-même chauffé extérieurement.

Deux modes de conduite de la pyrolyse peuvent être appliqués au traitement pyrolytique des déchets :

- **la pyrolyse lente**, ou carbonisation, à température modérée ;
- **la pyrolyse rapide**, à haute température.

Les proportions entre les différentes phases formées, leurs compositions respectives ainsi que la répartition des métaux, du soufre, du chlore entre les phases produites, dépendent de la nature des déchets traités et des conditions de la réaction (température, pression, durée...).

En particulier, une vitesse de chauffe rapide, jointe à une température élevée, tend à diminuer la proportion de produits solides de réaction, au profit des fractions gazeuses et liquides générés.

Au contraire, un abaissement de la température de traitement, associé à une vitesse de chauffe lente, tend à favoriser la production d'une phase solide majoritaire (coke), ainsi que la fixation des polluants dans cette phase solide. Dans ce cas, la présence de goudrons en phase gazeuse (hydrocarbures lourds), est très souvent observée en sortie de pyrolyseur.

Ceux-ci sont susceptibles de provoquer des processus de dépôt/ encrassement dans les conduits aval, par condensation à moyenne température (200-350°C). Ces dépôts peuvent être prévenus par isolation ou chauffage externe des conduits. Dans le cas de procédés de pyrolyse couplés à une unité de combustion intégrée, ils sont brûlés en phase gazeuse. Ils peuvent également être craqués thermiquement, afin de fournir un gaz combustible épuré, utilisable en moteur thermique, par exemple.

Ainsi, en désignant par m_s et m_g , les masses produites par pyrolyse, respectivement en solide et en gaz, on a :

- en pyrolyse lente :

Temps de séjour élevé (~ 60 min)
Vitesse de chauffe lente (10-20°C/min) } → m_s ↗
Température modérée (400-600°C) } → m_g ↘

- en pyrolyse rapide :

Temps de séjour faible (~ 1- 10 min)
Vitesse de chauffe élevée (300-800°C/min) } → m_s ↘
Température élevée (650-850°C) } → m_g ↗

Par exemple, pour une tonne de déchet brut, contenant, par exemple 20% d'humidité, une pyrolyse lente produit, après séchage (200 kg d'eau) :

- un gaz combustible, typiquement 380-400 kg par tonne de déchets bruts, composé d'un mélange complexe de gaz incondensables (hydrogène, monoxyde de carbone, méthane...) ainsi que d'hydrocarbures et/ou goudrons condensables ;
- un résidu solide carboné appelé coke, semi-coke ou charbon (\approx 420-400 kg par tonne de déchets bruts), contenant de l'ordre de 40% de matériaux inertes.

Dans le cas d'une pyrolyse rapide, la fraction de gaz produits passe typiquement à 550-600 kg/t et la production de coke est réduite à 200-250 kg/t. Elle nécessite des réacteurs à coefficients de transfert thermique élevés, fonctionnant éventuellement en mode ablatif (réacteurs cycloniques, par exemple), à chauffage interne de la masse à pyrolyser par des média inertes, eux-même chauffés en enceinte externe, ou bien à apport calorifique à forte densité de puissance, tel que fourni par torche à plasma, en atmosphère réductrice, par

exemple. Une pyrolyse rapide peut également être réalisée en introduisant le déchet dans un bain de sels fondus (thermophile liquide), fournissant l'apport thermique nécessaire à la réaction de décomposition.

En pyrolyse lente, les coques produits peuvent être valorisés thermiquement dans une installation de combustion, disposée sur place, en aval de l'installation de pyrolyse. On parle alors d'*installation à pyrolyse intégrée*.

Lorsque le facteur d'air λ diminue ($0 < \lambda < 1$) dans l'enceinte de traitement, jusqu'à des teneurs en $O_2 < 1\%$, l'atmosphère environnant la charge, en défaut d'oxygène, devient réductrice.

Alors, un processus de chauffage imposé entraîne la transformation de la matière en carbone fixe, et ce, à des températures modérées (450-650°C). L'absence d'oxygène et les niveaux modérés des températures atteintes dans les enceintes de traitement, minimisent les processus d'oxydation à chaud. A l'inverse, les processus de corrosion par CO, deviennent importants.

Ce processus de décomposition du déchet est endothermique et met en œuvre des volumes fumigènes restreints ($\sim 1500 \text{ Nm}^3 / \text{t}$), minimisant les envols particulaires, et donc les dépôts associés.

Le schéma général de mise en œuvre d'un processus de pyrolyse est illustré en figure 72 :

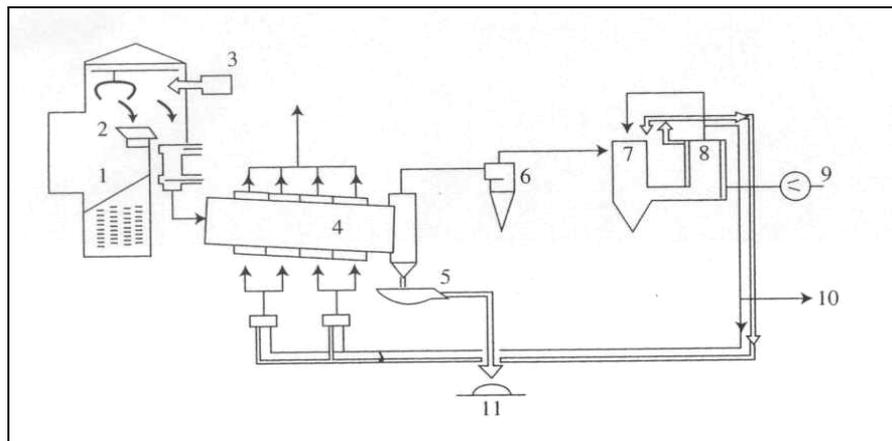


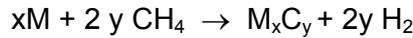
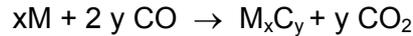
Figure 72 : Schéma de principe d'un four de pyrolyse.

Dans le cas d'une utilisation de basses températures et faibles vitesses de chauffe, le produit de la réaction est essentiellement un résidu solide ; le coke de pyrolyse. Les gaz et les goudrons formés sont, en général, rebrûlés pour libérer l'énergie nécessaire à l'entretien de la réaction, mais aussi pour limiter les processus de re-condensation des goudrons, entraînant des dépôts dans les conduits de liaison.

Dans le cas d'utilisation de hautes températures et fortes vitesses de chauffe, le produit de la réaction est essentiellement un gaz de pyrolyse. Celui-ci peut alors subir une opération de craquage thermique séparé, pour, non seulement récupérer de gaz combustibles légers (pyrogazéification), mais aussi, minimiser les processus de dépôt des goudrons.

Les processus ECD rencontrés en pyrolyse sont essentiellement liés aux compositions des atmosphères rencontrées. Celles-ci, très réductrices, contiennent du monoxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau.

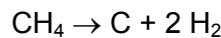
En présence d'une forte teneur en monoxyde de carbone ou d'hydrocarbures gazeux, les aciers, M, peuvent subir un processus de carburation, de type :



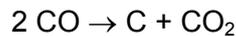
Le carbone ainsi libéré diffuse à l'intérieur de l'alliage, et peut précipiter sous forme de carbures aux joints de grains.

Pour ralentir ce phénomène, de carburation, des alliages au nickel-silicium sont efficaces.

Il existe un mode de corrosion localisée en atmosphère carburante contenant du CO et/ou CH₄. Il s'agit de du « metal dusting » (mise en poudre métal), suivant un processus complexe qui se manifeste sous la forme de piqûres profondes, dont les produits de corrosion sont constitués par du graphite et du métal. En présence de CH₄, le carbone proviendrait de la réaction :



Et, en présence de CO, la réaction serait :



Le carbone ainsi libéré passerait en solution dans une couche mince, située à la surface du matériau. Lorsque cette couche serait saturée, on assisterait à une réaction entre métal et carbone pouvant conduire à la formation de carbures métastables. La croissance de ces carbures métastables serait limitée par un processus à seuil. La réaction devenant instable, une décomposition rapide des carbures en métal plus graphite peut alors apparaître, à des températures comprises entre 450 et 800°C.

L'utilisation d'alliages dont la composition répond à une formulation de type : %Cr + 2 (%Si) < 24%, conduit à une meilleure résistance des alliages à la carburation.

Des nitrations des alliages peuvent également se manifester dans les cas de pyrolyse de composés fortement azotés. L'azote ayant, dans ces conditions d'atmosphère, une grande affinité pour le titane, l'aluminium et le chrome, il sera préférentiellement fixé sous forme de nitrures. Pour renforcer la stabilité de la couche passive, une teneur en nickel supérieure à 35% est généralement nécessaire. Au delà, la prise d'azote est quasi nulle.

Les processus ECD rencontrés en pyrolyse sont également liés aux condensations des hydrocarbures lourds gazeux, générés par pyrolyse des matières organiques, ceux-ci se condensant dans les zones avals, de collecte, plus froides que l'enceinte de gazéification. Ces processus peuvent conduire à un bâtissage important, pouvant entraîner le bouchage des installations.

De plus, les fractions liquides acides sont des facteurs importants de corrosion. Le taux d'envols de carbone fixe, sous forme de particules microniques est également un facteur d'encrassement important.

D'une façon générale les processus de corrosion en atmosphère réductrice sont prépondérants, par attaque des couches protectrices d'oxydes des surfaces métalliques. Mentionnons également l'attaque par le chlore gazeux, si celui-ci n'est pas réduit par addition d'eau (M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla, Corrosion Science 46, 2004)

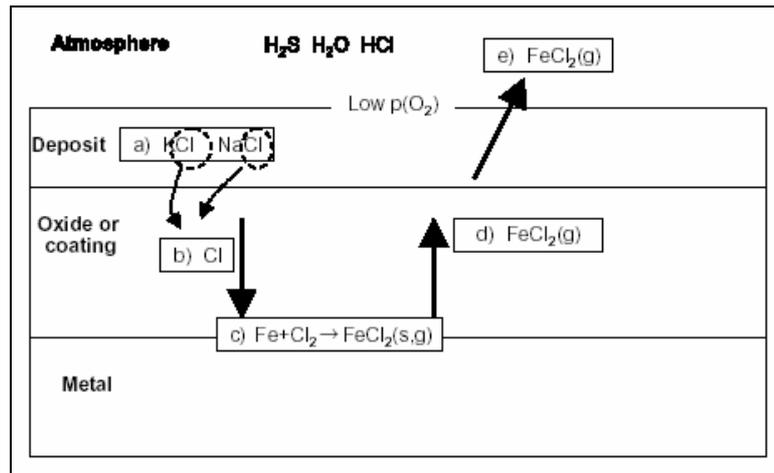
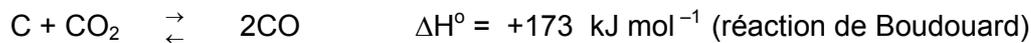


Figure 73 : Représentation schématique de réactions en présence de Cl en atmosphère réductrice

X.3 Processus ECD en gazéification

Si maintenant, lorsque l'on chauffe un déchet, l'atmosphère de traitement est en défaut d'air, mais enrichie en vapeur d'eau et/ou dioxyde de carbone (agents réactionnels), les matières volatiles émises ne subiront pas de processus de combustion et le carbone fixe se mettra à réagir avec la vapeur d'eau et CO_2 , à des températures de 850-900°C, dans des réactions endo/exo-thermiques de transformation thermochimiques, dites de gazéification, de type :



Les produits des réactions de gazéification sont essentiellement constitués de gaz combustibles plus ou moins riches suivant l'agent d'oxydation utilisé pour l'apport interne d'énergie calorifique (air ou oxygène). Une composition typique des gaz produits est fournie ci-dessous.

Composition	Gazéification à l'air		Gazéification à l' O_2	
	% masse	%volume	%masse	%volume
CO	23,9	20,2	30,4	22,3
CO_2	19,7	10,6	64,0	30,0
H_2	1,8	20,5	4,6	46,5
H_2O	5,6	7,3	0,1	0,1
CH_4	0,0	0,0	0,7	0,9
N_2	49	41,4	0,2	0,2
H_2S	-	-	-	-
Total	100	100	100	100

Les deux premières réactions sont favorisées à haute température (850-900°C) et basse pression (~ 1 bar), tandis que les dernières sont favorisée à basse température (700°C) et haute pression (10-20 bars)

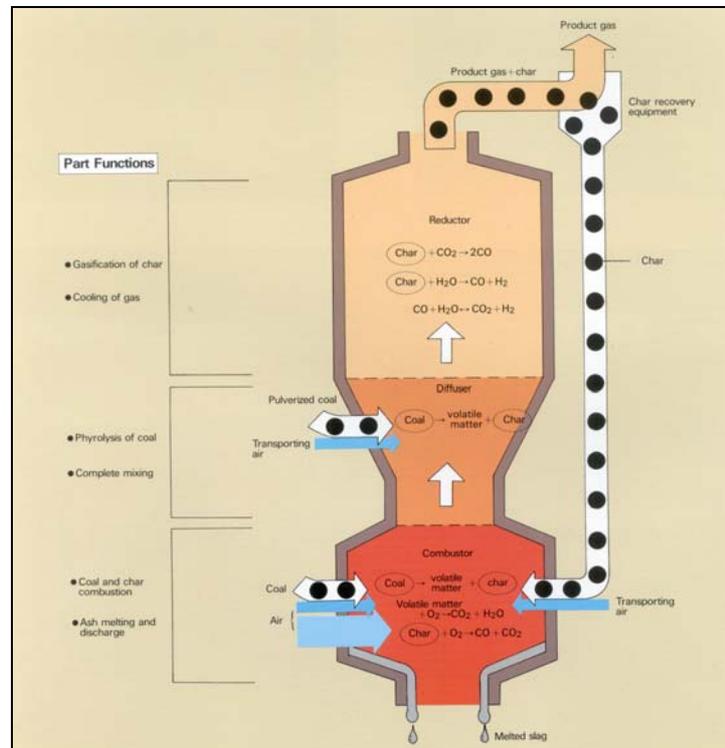


Figure 74 : Principe de l'étagement réactionnel en gazéification

Nous constatons qu'à la pression atmosphérique, et pour des températures supérieures à 800°C, la réaction de formation du méthane est quasiment négligeable. Par contre, si la pression augmente, l'enrichissement en méthane devient notable au détriment des deux premières réactions.

Ceci s'interprète en remarquant qu'une augmentation de la pression entraîne une évolution du système dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses. Ainsi, une pression élevée défavorise les deux premières réactions mais favorise la production du méthane suivant la troisième réaction. De même, la formation des produits dans les réactions endothermiques est favorisée par l'augmentation de la température. Par contre, la formation des produits dans les réactions exothermiques est défavorisée par l'augmentation de la température.

Si l'on veut obtenir un gaz à pouvoir calorifique élevé, donc riche en hydrocarbures, dont le méthane, on doit travailler à une pression élevée et à une température relativement faible qui doit être toutefois compatible avec la cinétique des réactions thermochimiques.

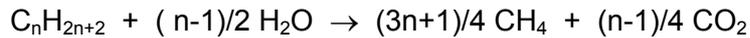
Par contre, si l'on s'intéresse à l'obtention d'un gaz riche en CO et H₂ en vue d'une valorisation énergétique, on a intérêt à opérer à basse pression et à température élevée.

Les réactions de gazéification sont globalement endothermiques, et l'apport d'énergie calorifique nécessaire est en général réalisé en brûlant une faible partie de la charge, soit à l'air, soit à l'oxygène, conduisant ainsi, en fonction du ballast azote introduit, à la génération

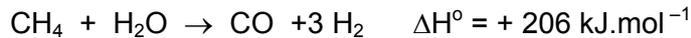
de gaz pauvres (< 8MJ/Nm³) ou semi-riches (8-18MJ/ Nm³), à comparer au gaz naturel (35 MJ/Nm³).

Le mélange gazeux produit peut alors être récupéré, éventuellement craqué thermiquement pour en supprimer les hydrocarbures lourds (goudrons), puis épuré et refroidi (chaudière de récupération) pour alimenter un moteur à gaz ou une turbine à gaz.

A partir d'hydrocarbures lourds on peut opérer une première étape de conversion en méthane :



suivie d'un reformage à la vapeur du méthane produit :



La réaction de reformage est endothermique, elle doit être réalisée par chauffage externe. Elle est réalisée, dans la pratique, par utilisation d'un catalyseur à base de nickel déposé sur des aluminosilicates.

D'une façon générale, l'emploi de catalyseurs en gazéification est favorable, pour l'amélioration de la conversion du carbone et la sélectivité du gaz produit (catalyseurs alcalins, dolomies, nickel supporté). On donne, ci-dessous, un exemple de modification de la composition du gaz produit par utilisation d'un catalyseur Ni / Al₂O₃, en comparaison avec une gazéification non catalysée.

Catalyseur	H ₂ / CO	H ₂ %	CO %	CH ₄ %	CO ₂ %
-	1,2	18	15	8	59
Ni / Al ₂ O ₃	1,9	57	30	0	13

A haute pression, et avec un enrichissement à l'hydrogène, on produira essentiellement du CH₄, gaz riche, utilisable en synthèse chimique (hydrogazéification).

Dans cette opération, le carbone fixe a été entièrement épuisé et le résidu solide est inerte.

Ces gaz doivent subir une épuration poussée avant leur introduction en moteurs à gaz ou en turbines à gaz, que se soit au niveau de l'abattage des poussières, des polluants gazeux acides, des alcalins et métaux lourds.

Les résidus solides issus de la gazéification sont les parties minérales du déchet en entrée, à priori exempts de carbone fixe. Ces résidus peuvent être vitrifiés pour conduire à des matrices minérales non lixiviables.

On illustre dans la figure ci-dessous (K. Ichikawa, S. Kajitani, Y. Oki, J. Inumaru, Fuel, 83, 1009, 2004) les principales zones de dépôts rencontrées dans les gazéificateurs.

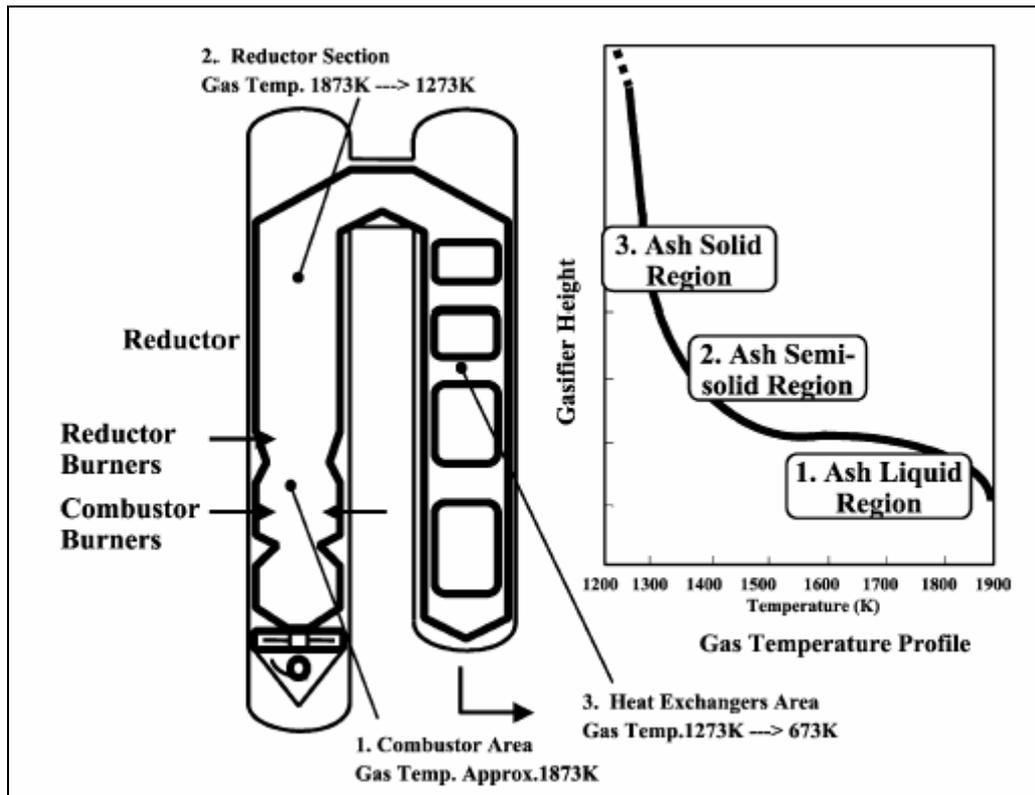


Figure 75 : Profil de température type dans un gazéifieur

Les processus de fragmentation conduisant à la génération de fines particules sont sensiblement différents lors de la gazéification, que ceux rencontrés en combustion, comme illustré ci-dessous (K. Ichikawa, S. Kajitani, Y. Oki, J. Inumaru, Fuel, 83, 1009, 2004).

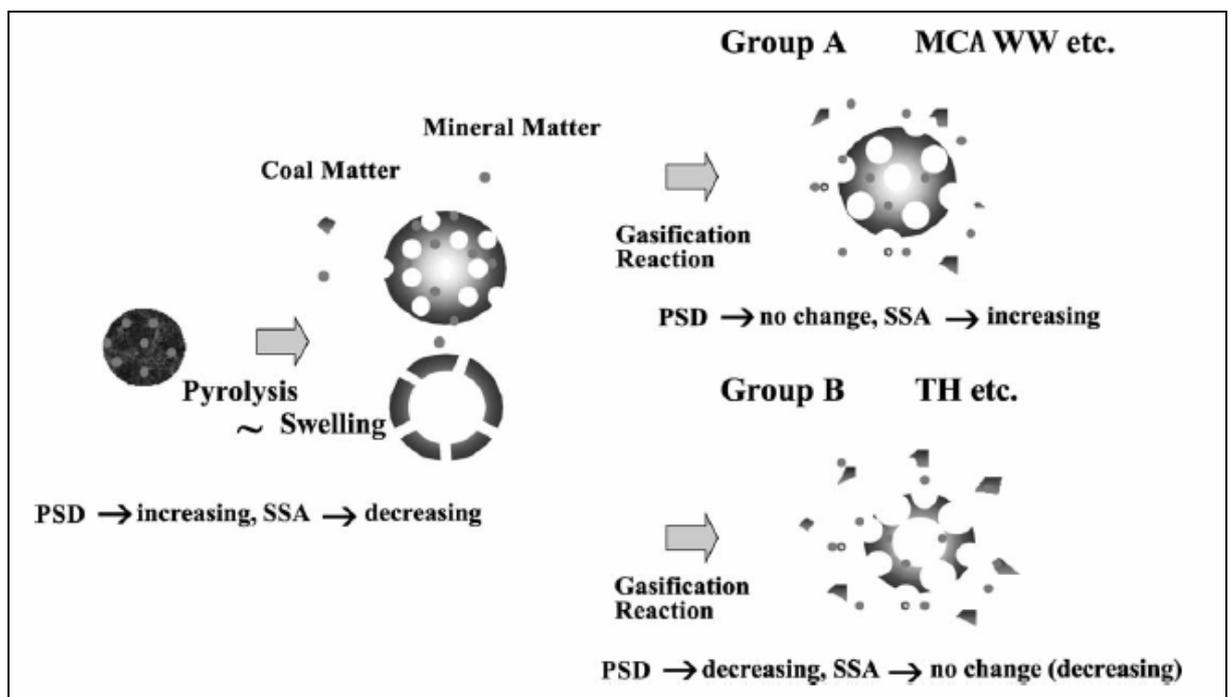
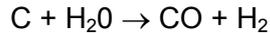
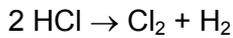


Figure 76 : Changement de la morphologie du carbone pendant la réaction de gazéification

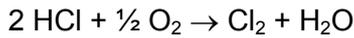
Les atmosphères de gazéification sont essentiellement réductrices et à forte pression partielle en vapeur d'eau, celle-ci étant en général, le principal agent de gazéification du carbone fixe en CO et H₂, par la réaction :



En présence de HCl et en atmosphère réductrice la pression de Cl₂ est donnée par l'équilibre suivant :

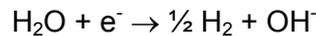


alors qu'en atmosphères oxydantes elle était donnée par :



Ainsi, en atmosphère oxydante, l'ajout de vapeur d'eau tend à déplacer l'équilibre vers la gauche, diminuant la pression de chlore, ce qui n'est pas le cas en atmosphère réductrice.

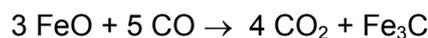
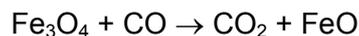
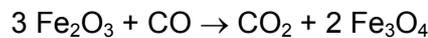
En atmosphère réductrice, l'apport d'eau ne peut donc pas diminuer le taux de chlore dans l'atmosphère. La présence de chlorures à bas points de fusion (NaCl- KCl) entraîne la formation de chlorures volatils, facteur important de corrosion, amplifiée par la réaction de réduction :



d'autant plus importante que la teneur en eau est élevée.

Les gaz produits en gazéification, essentiellement le CO en milieu réducteur, peut provoquer une attaque des couches protectrices d'oxyde de fer, sur les parties métalliques de l'enceinte, en particulier, du métal des tubes de la chaudière de récupération.

Les réactions associées sont :



Ces réactions, lentes à basse température, deviennent rapides au dessus de 400°C, et conduisent à la fragilisation des surfaces vis à vis des processus de corrosion.

Compte tenu du type d'atmosphère générée en gazéification, des processus de fragilisation par l'hydrogène sont présents. Ce phénomène provient de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans les métaux. Elle affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées et se traduit par la propagation rapide de fissures (comme la corrosion sous contrainte). L'hydrogène s'insère dans la matériau et diminue l'énergie de cohésion entre les atomes. L'endommagement causé est connu sous le nom de cloquage.

Il résulte de la recombinaison de l'hydrogène atomique au niveau de défauts du matériau. L'hydrogène moléculaire ainsi formé ne pouvant diffuser, la pression augmente et conduit à une déformation locale du métal qui se traduit par la formation de cloques d'un diamètre pouvant aller du millimètre à plusieurs centimètres.

Enfin, dans le cas des aciers utilisés à haute température, l'hydrogène peut réagir avec les carbures de fer et former du méthane. Ce phénomène, connu sous le nom de décarburation, abaisse la résistance à la rupture de l'acier.

Dans les raffineries de pétrole, par exemple, un tuyau (2,25% chrome - 1% acier du molybdène) fonctionnant à haute pression (600 kg/cm²), à une température de 550°C, et faisant partie d'un processus de conversion d'ammoniac, a montré des fissures.

X.4 Processus ECD en oxydation par voie humide (OVH)

Ce processus vise à l'oxydation de la fraction organique d'un effluent aqueux ou d'une suspension, sans élimination préalable de l'eau, par mise en contact, au sein d'un réacteur, avec un agent oxydant (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène), dans des conditions de pression et de température permettant non seulement des cinétiques acceptables de dégradation de cette fraction organique en CO₂ et H₂O, mais aussi l'absence de vaporisation de l'eau, processus éminemment coûteux en énergie. La limite inférieure de pression utilisée est la pression de vapeur saturante à la température de fonctionnement, de façon à rester constamment en milieu liquide. Le degré d'oxydation de la fraction organique dépend alors du couple température / pression, du taux d'agent oxydant et du temps de séjour au sein du réacteur.

L'oxydation en voie humide est, bien entendu, exothermique. La chaleur produite par l'oxydation est, en général, utilisée pour préchauffer l'effluent à traiter. Un schéma de principe de mise en oeuvre des processus d'oxydation en voie humide est illustré dans la figure ci dessous :

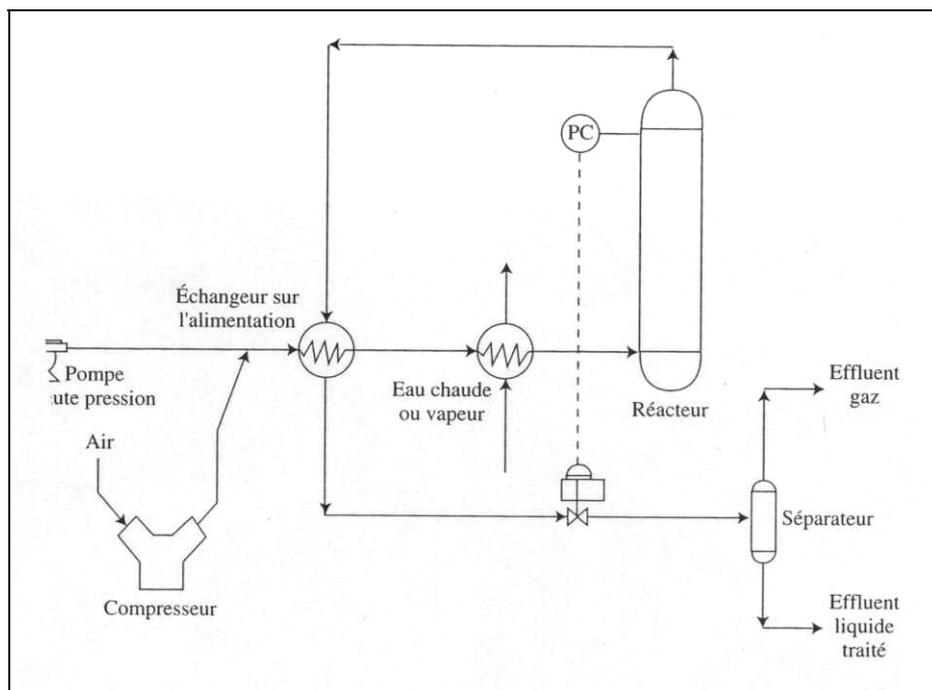


Figure 77 : Schéma de principe des procédés OVH.

Suivant les conditions opératoires utilisées pour le couple pression/température, en particulier relativement au couple caractéristique de l'eau dans son état critique (374,15°C et 221,20 bars), les processus OVH peuvent conduire à des résultats assez différents.

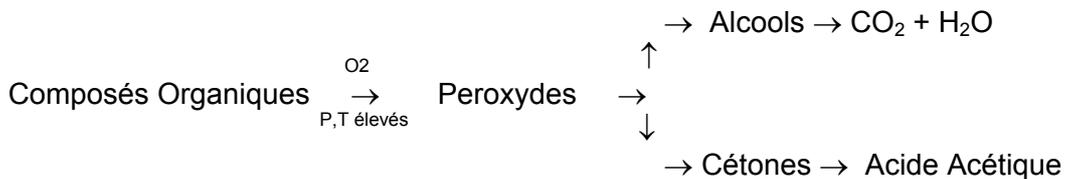
L'oxydation en voie humide peut être réalisée-en :

X.4.1 Condition sous-critique ($P < 150 \text{ bars}$, $T < 300^\circ\text{C}$).

Dans ce cas, les phases liquide et gaz sont en phase dispersée, l'oxygène et la fraction organique étant peu solubles dans le milieu réactionnel. Ceci impose des temps de séjour élevés (15 – 60 mn) pour une conversion à 99%.

Des déchets contenant des cyanures organiques ou des sulfures peuvent être traités dans ces conditions, de même que des déchets contenant des hydrocarbures aliphatiques, des aliphatiques chlorés, phénols aromatiques et hétérocycles (O, N, S).

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation en milieu aqueux, conduit à la formation d'acides organiques légers, suivant le schéma :



L'acide acétique obtenu lors de l'oxydation des composés organiques plus lourds, semble nécessiter, pour être oxydé, des conditions de température et de pression plus élevées que les autres produits formés.

Deux types d'approches cinétiques, destinées à identifier les mécanismes réactionnels, sont possibles :

- une approche macroscopique, par laquelle le processus d'oxydation peut être décomposé en deux phases :

- une première étape de solubilisation des matières en suspension.
- une étape réactionnelle avec transfert de l'oxygène dans la phase aqueuse, décomposable, elle-même en une étape d'induction, une phase de réaction rapide, suivie d'une réaction plus lente.

-une approche microscopique utilisant un processus radicalaire :

- une initiation, correspondant à la phase d'induction précédente,
- une propagation, avec des composés facilement oxydables, dans la phase de réaction rapide ($E_a \sim 100 \text{ kJ/mol}$) et des composés intermédiaires stables difficiles à détruire, comme les acides organiques à courte chaîne, probablement responsables de la phase de réaction lente ($E_a \sim 150\text{-}300 \text{ kJ/mol}$)
- une terminaison.

L'équation cinétique globale d'évolution de la concentration C (g/L) d'une espèce, peut s'écrire :

$$dC/dt = - A e^{-E_a/RT} C^m O_2^n$$

Si l'agent oxydant est l'oxygène, on a, par exemple:

Composé	A (s ⁻¹)	E _a (kJ / mol)	m	n	T (K)	P(atm)	[C ₀] (g/L)
Acide acétique	5,6 10 ¹⁰	167,7	1	0,37	543-593	20-200	~ 30
Liqueur noire	9,08 10 ⁸	135	1	0,38	550-590	20-200	125
Acétone	3,7 10 ³	67,4	1	1	473-513	68-136	~29
Phénol	4,7 10 ⁴	45,1	1	1	473-523	55-152	1,4-3

Afin d'accélérer le transfert d'oxygène dans la phase aqueuse, un catalyseur, à base d'ions métalliques Cu²⁺, ou Ag⁺ peut être utilisé. On emploie, en général du sulfate de cuivre.

L'oxygène peut être remplacé par du peroxyde d'hydrogène, qui, associé à des catalyseurs de décomposition (sels ferreux, métaux de transition), produit des entités radicalaires très réactives, permettant l'oxydation de composés récalcitrants, dans des conditions plus douces. Par exemple, l'oxydation de l'acide acétique peut alors être réalisée à 130°C, avec un temps de passage de 30-40mn.

X.4.2 .Condition super-critique (P ≈ 250 bars, 375°C < T < 550°C).

Dans ce cas, le mélange eau-oxygène est homogène, l'oxygène et la fraction organique, telle que benzène, hydrocarbures, ammoniac... devenant solubles dans le milieu réactionnel. On parle alors quelquefois de procédé d'oxydation monophasique.

L'agent oxydant étant entièrement dissous, de même que la fraction organique, il en résulte des temps de séjour de l'ordre de quelques dizaines de secondes, pour une oxydation à 99%.

Par exemple, le benzène, pratiquement insoluble (0,07 % en masse) dans l'eau à 25°C-1atm, voit sa solubilité croître avec la température et la pression, pour atteindre 35 % à 295°C, et devenir totalement soluble au-delà de la température critique. Il en est de même, pour les hydrocarbures, l'ammoniac et des composés de type méthyle benzène, naphthalène, etc.. .

Par contre, dans ces conditions, la fraction minérale ainsi que les sels organiques (NaCl, CaCl₂...), pourtant réputés très solubles, deviennent pratiquement insolubles dans l'eau super-critique, facilitant leur séparation, en fin de réaction, mais favorisant également les processus d'encrassement/dépôt au sein des réacteurs en conditions super-critiques.

On donne, à titre d'exemple, quelques constantes cinétiques de dégradation en condition super-critique.

Composé	A (s ⁻¹)	E _a (kJ / mol)	m	n	T (K)	P(atm)	[C ₀] (g/L)
Acide acétique / O ₂	9,82 10 ¹⁷	231	1	1	611-718	394-438	0,52
Acide acétique / H ₂ O ₂	2,63 10 ¹⁰	167,1	1	0	673-803	240-350	1,3-3,3

Deux flux sont issus des traitements OVH, un liquide, l'autre gazeux. L'effluent liquide peut ensuite être séparé en une fraction liquide homogène et une fraction solide.

Les effluents gazeux, issus de l'oxydation OVH des composés organiques à détruire, ne sont pas composés que d'eau et de gaz carbonique. Des composés organiques de faibles poids moléculaires, comme des aldéhydes, cétones, hydrocarbures, sont aussi formés, et se distribuent entre la phase gazeuse et la phase liquide, à faibles concentrations (quelques ppm en COV).

L'effluent liquide contient, en général, des quantités mesurables en composés de faibles poids moléculaires (par exemple : des acides carboxyliques). Ces composés solubles sont directement traitables en voie biologique.

Le mélange gaz/liquide en sortie de réacteur d'OVH, est séparé après refroidissement, le CO produit étant oxydé séparément en CO₂, l'ammoniac formé (NH₃) étant strippé du filtrat par de la vapeur, puis absorbé en colonne. L'azote ammoniacal peut également être éliminé par voie biologique.

A partir d'une tonne de matière sèche en entrée, on obtient de l'ordre de 0,5 m³ de solide minéral, à évacuer, correspondant, pour l'essentiel à la fraction d'inertes en entrée, le reste étant du carbone organique total. Les métaux lourds, initialement présents dans la matière sèche, se retrouvent piégés dans la matrice minérale formée.

Les processus de corrosion des réacteurs sont importants en oxydation humide, compte tenu, des ambiances agressives. L'emploi d'alliages à hautes teneurs en nickel s'avère nécessaire (Hastelloy, Inconel..). Les conditions d'oxydation supercritique apparaissent moins corrosives que les conditions sous critiques. Bien que les conditions sous critiques mettent en jeu que des températures modérées (150-300°C), l'environnement réactif en supercritique est moins ionique (plus faible densité de l'eau, plus faible constante diélectrique). Le fait que le chlorure de sodium, par exemple, ne se dissocie plus au dessus de 400°C, montre que l'eau a perdu sa capacité à supporter les processus électrochimiques comme la corrosion.

La corrosion en dispositifs OVH est due à la formation de solutions aqueuses acides, résultant de l'oxydation des composés organiques contenant des sulfures, du chlore ou du phosphore, à haute température. Ce type de corrosion peut être réduit en injectant des bases dans le flux amont, à traiter. Les sels polaires qui résultent de cette opération de neutralisation (sulfates, chlorures, phosphates, ...) sont peu solubles en supercritique, et, dans ce cas, précipitent en phase solide. En OVH sous-critique, les sels d'aluminium précipitent également. Ces phases solides tendent à former des dépôts qui ralentissent les processus d'échange thermique, et provoquent des bouchages des conduites (B.L. Haroldsen, D.Y. Ariizumi, B.E. Mills, Sandia National Laboratories, Report SAND96-8255 UC-702, 1996). Ces dépôts internes tendent à induire des processus de corrosion sous dépôts, à l'interface avec la paroi métallique du réacteur, indépendamment de l'ajout de solutions de neutralisation dans l'effluent à traiter.

De plus, pendant la phase de chauffage initiale du réacteur, en l'absence d'oxydant, certains polymères organiques peuvent polymériser, conduisant à la formation de dépôts de goudrons de type pyrolytiques (G.T. Hong, Workshop US Army Research Office, Karlsruhe, 2000)

Le réacteur et, éventuellement, l'échangeur sont les composants principaux de l'installation. Afin de limiter les processus de corrosion, ces composants doivent être réalisés en alliages à haute teneur en nickel, présentant non seulement une grande résistance à la corrosion, mais également une bonne tenue mécanique à haute températures et pressions, tels que l'Hastelloy C-276, jusqu'à 550°C, et l'Inconel 625, jusqu'à 650-700°C. Ils peuvent éventuellement être chemisés en titane. Signalons que le titane est résistant à l'acide

chlorhydrique, à chaud et en solution aqueuse très oxydante à forte pression (N. Boukis, C. Friedrich, E. Dinjus, NACE Conf. Corrosion 98, Houston, TX, paper n° 417, 1998).

Par contre, l'acide sulfurique attaque le titane, dans ces conditions, alors qu'il est peu corrosif pour les alliages à base de nickel (T. Adschiri, K. Sue, K. Arai, Y. Wanatabe, NACE Conference, Houston, TX, paper n° 1354, 2001). Il est donc nécessaire de bien connaître la composition de l'effluent à traiter, de façon à adapter le matériau du réacteur utilisé pour son traitement OVH.

En ce qui concerne l'échangeur/préchauffeur utilisé dans le cas de traitements d'effluents dilués, celui-ci peut être soumis à des phénomènes d'encrassement ou d'entartrage, qui peuvent nécessiter de limiter la concentration en sels des effluents à traiter. En effet, la solubilité des sels de calcium et de sodium, en particulier, décroissant avec l'augmentation de la température, des processus de dépôt/encrassement peuvent survenir dans l'échangeur, limitant ainsi ses performances thermiques.

XI. CONCLUSIONS

Les processus ECD, d'érosion/corrosion/dépôt sont particulièrement présents dans les installations de traitement thermique de déchets, compte tenu des températures et des atmosphères rencontrées dans les foyers et les unités avals de récupération d'énergie calorifique, et ce, quelque soit la technologie utilisée.

L'emploi nécessaire de hautes températures, la présence de gaz corrosifs et d'envols particulaires importants, la présence de composés volatiles, à bas point de fusion, la nécessité de disposer des parois froides en récupération thermique sur fumées chaudes, font un ensemble de conditions favorables au développement de ces pathologies.

Celles-ci se traduisent par des pertes d'efficacité au niveau de la récupération d'énergie calorifique, des surconsommations en puissance aéraulique des extracteurs, et, plus directement, des bâtissages internes des enceintes de traitement, ainsi que leur vieillissement accéléré par corrosion/érosion des surfaces métalliques et réfractaires, limitant ainsi la durée de vie des installations.

Le présent document a pour but, par une revue des mécanismes et des conditions thermochimiques mis en jeu, de fournir les premiers éléments de compréhension permettant d'aider à la conception ou à l'amélioration de la conduite des traitements thermiques de déchets, afin de tenter d'y minimiser les processus ECD et leurs impacts.

Ce secteur scientifique, très profondément pluridisciplinaire, de part les interactions entre les processus impliqués, est finalement peu développé au plan universitaire, traditionnellement spécialité par secteur disciplinaire.

Il nécessiterait pourtant un effort plus soutenu, compte tenu des enjeux économiques concernés, dans le domaine des écoulements multiphasiques de gaz réactifs à haute température, de leurs interactions dynamiques avec des parois, en relation avec les processus réactionnels mis en jeu avec les matériaux eux-mêmes.

Cet effort est d'autant plus nécessaire que de nouveaux procédés de traitement thermique des déchets sont en cours de développement, mettant en jeu des conditions originales d'atmosphères, pouvant entraîner des blocages technologiques, par non maîtrise de la pérennité des enceintes utilisées.

XII. LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de principe d'un four à grille.	5
Figure 2 : Schéma de principe d'un four oscillant.	7
Figure 3 : Schéma de la co-incinération en four cimentier.	10
Figure 4 : Schéma de principe d'une chaudière type tubes d'eau.	11
Figure 5 : Schéma de principe d'un four LFC à récupération thermique en lit externe.	12
Figure 6 Composition des ciments dans le diagramme ternaire chaux-alumine-silice	14
Figure 7 Compositions massiques des différents spinelles d'alumine et de magnésie	15
Figure 8 : Répartition des dépôts dans un ensemble four-chaudière typique	16
Figure 9 : Exemple de dépôts rencontrés, Incinérateur de Moerdijk, Pays-Bas.	16
Figure 10 : Répartition des dépôts autour des tubes	17
Figure 11 : Caractéristiques des dépôts pour l'économiseur et le surchauffeur	17
Figure 12 : Comparaison des taux de déposition par différents auteurs	17
Figure 13 : Répartition des dépôts et des zones de corrosion dans	18
Figure 14 : Composition des dépôts, en fonction du combustible	18
Figure 15 : Représentation schématique d'un ensemble four-chaudière typique.	19
Figure 16 : Mécanismes de génération particulaire lors de la combustion d'un charbon	20
Figure 17 : Répartition en taille des cendres volantes générées dans un incinérateur.	21
Figure 18 : Température de fusion de différents constituants de dépôts.	26
Figure 19 : Processus réactionnels du Na avec les cendres.	27
Figure 20 : Température de fusion pour les composés $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$ et $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$	28
Figure 21 : Différents régimes de transfert, en fonction de la taille des particules	28
Figure 22 : Efficacité d'impaction particulaire par un cylindre ($\text{Re}=1900$)	33
Figure 23 : Coefficient de diffusion brownienne particulaire	36
Figure 24 : Résistance d'encrassement en fonction du temps.	38
Figure 25 : Relation entre le ré-entraînement particulaire et le cisaillement à la paroi.	39
Figure 26 : Etapes de dépôt : I - Thermophorèse ; II - Thermophorèse et condensation ; III – Impact inertiel	39
Figure 27 : Mécanisme de « sintering »	43
Figure 28 : Représentation schématique du processus de dépôt/sintering sur une paroi froide	43
Figure 29 : Coefficient de diffusivité thermique en fonction du temps pour différentes températures.	44
Figure 30 : Formation du dépôt initial (dépôt blanc)	44
Figure 31 : Formation du dépôt intermédiaire	45
Figure 32 : Bâtissage du dépôt.	45
Figure 33 : Coefficient de restitution pour du K_2SO_4 particulaire à 10 et 50 μm	46
Figure 34 : Dureté Mohs pour différents éléments minéraux	47
Figure 35 : Viscosité des cendres fondues en fonction de la température.	48
Figure 36 : Représentation schématique de l'évolution des matières minérales	50
Figure 37 : Le processus d'érosion en fonction du temps.	50
Figure 38 : Erosion d'un acier (AISI1015) en fonction de l'angle d'impact et pour différentes concentrations de particules ($v = 20 \text{ m/s}$).	51
Figure 39 : Evolution du taux d'érosion dans des centrales charbon en fonction de la vitesse d'impact ($\alpha = 30^\circ$) des cendres (variés en fonction du taux de silice)	52
Figure 40 : Composition des gaz en sortie de chaudière dans différentes installations	53
Figure 41 : Composition de dépôts prélevés sur des surchauffeurs	53
Figure 42 : Régimes de corrosion dans une centrale charbon	54
Figure 43 : Corrosion en différentes zones d'incinérateur (en mm par an).	54
Figure 44 : Excès d'air critique pour les hautes température	55
Figure 45 : Schématisation des séquences des réaction à l'interface dépôt/métal	55
Figure 46 : Composition des produits de corrosion de surfaces métalliques d'enceinte de traitement thermique.	56
Figure 47 : Domaines de température des différentes formes de corrosion	56
Figure 48 : Corrosion chaude sur un alliage.	58
Figure 49 : dépendance du taux de corrosion en fonction de la température pour des tubes de surchauffeurs (chaudières à charbon)	59
Figure 50 : Evolution de l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation SO_2/SO_3	60
Figure 51 : Températures de fusion des sulfates alcalins et de leur eutectique.	61
Figure 52 : Températures de fusion des trisulfates alcalino-ferreux	62

Figure 53 : Relation entre le taux de corrosion et la teneur en chlore du combustible pour des acier austénitiques	63
Figure 54 : Représentation de réactions en présence de Cl en atmosphère oxydante	64
Figure 55 : Pressions vapeur à l'équilibre des chlorures solides entre 400 et 700 C	64
Figure 56 : Pressions d'oxygène nécessaires à la conversion des chlorures gazeux en oxydes solides entre 400 et 700°C.(pour une atmosphère contenant 500 ppm d'HCl).....	65
Figure 57 : Températures de fusion de différents chlorures.....	65
Figure 58 : Températures de fusion de mélange chlorures-sulfates.....	66
Figure 59 : Schéma d'évolution du processus d'érosion / corrosion.	67
Figure 60 : Processus couplés en ECD.	68
Figure 61 : Méthode de mesure des ultrasons	70
Figure 62 : Représentation schématique de la localisation des espèces.....	72
Figure 63 : Disponibilité de la chaudière en fonction de l'indice d'encrassement.....	73
Figure 64 : Effet de l'encrassement sur les performances thermiques des chaudières.....	73
Figure 65 : Coefficient d'échange global et résistance thermique d'encrassement dans un économiseur et un surchauffeur	74
Figure 66 : Principe de mesure de flux thermiques.....	76
Figure 67 : Corrosion d'aciers Cr-Ni par trisulfates fondus.....	79
Figure 68 : Comparaison de la corrosion, dans les mêmes conditions d'exposition, pour de l'acier standard 15Mo3 (0,3% Mo) et de l'Inconel 625	80
Figure 69 : Vitesse de corrosion dans HCl 35%, aéré, à 25°C.....	81
Figure 70 : Buses de soufflage.....	82
Figure 71 : Epaisseurs de différents revêtements de protection	84
Figure 72 : Schéma de principe d'un four de pyrolyse.	90
Figure 73 : Représentation schématique de réactions en présence de Cl en atmosphère réductrice	92
Figure 74 : Principe de l'étagement réactionnel en gazéification	93
Figure 75 : Profile de température type dans un gazéifieur	95
Figure 76 : Changement de la morphologie du carbone pendant la réaction de gazéification	95
Figure 77 : Schéma de principe des procédés OVH.	97