



ETUDE N° 03-0223/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

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

ÉTAT DE L'ART

janvier 2006

M. HAZI – POCEDIS - Verneuil en Halatte

Ce document vise à établir un état de l'art des processus et pathologies associées, qui concernent les phénomènes de corrosion, d'érosion et de dépôts, rencontrés dans les enceintes de traitement thermique de déchets. Dans cette revue, la description de ces problèmes d'érosion/corrosion/dépôt (CED) est restreinte aux interactions parois/fumées, à différents niveaux de température et d'atmosphère de traitement.

On commence par effectuer dans le chapitre 2, une description sommaire des différents types d'installations de traitement thermique des déchets :

- les fours à grilles.
- les fours tournants et/ou oscillants.
- les fours à lit fluidisé
- les installations de co-incinération

On décrit ensuite dans le chapitre 3, les dispositifs de récupération d'énergie : quench et récupération d'énergie calorifique sur chaudière.

On aborde ensuite, les matériaux utilisés dans les installations de traitement thermique dans le chapitre 4 :

Les matériaux constructifs, en contact avec les fumées chaudes acides et chargées, sont essentiellement de deux types : les matériaux métalliques et les matériaux réfractaires.

- Les matériaux métalliques : ce sont, en général, des aciers réfractaires, dans lesquels le carbone cesse d'être l'élément principal d'addition. Ils correspondent, soit à des alliages fer-chrome ou à des alliages majoritairement nickel-chrome.
- Les matériaux réfractaires, classés en différentes familles :
 - matériaux à base de silice : dont la teneur en silice est supérieure à 91%, avec une teneur en alumine inférieure à 3%.
 - matériaux siliceux : dont la teneur en silice est comprise entre 85 et 91%, avec une teneur en alumine supérieur à 5%.
 - matériaux argileux : silico-alumineux, alumineux et extra-alumineux
 - produits spéciaux : produits à base de magnésie, de chrome, de carbure de silicium.

Les processus et pathologies Erosion Corrosion Dépôt dans les installations de traitement thermique sont ensuite présentées dans les chapitres 5 et 6 :

Les processus ECD 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 type pulvérulents (fouling), soit vitrifiés (slagging), suivant le niveau des températures rencontrées, et de l'atmosphère (composition, charge en particules).

Les émissions particulaires, provenant de la chambre de combustion sont constituées aussi bien des cendres volantes inertes que d'imbrûlés particulaires. Ces poussières sont fines (< 20µm) et de composition très variable. De plus, elles peuvent condenser des espèces en phase gaz (métaux lourds).

De plus, les espèces gazeuses émises lors de la combustion à moyenne ou haute température des déchets, sont nombreuses ; certaines participent directement à la formation d'atmosphères corrosives (HCl, HF, SO₂, métaux lourds gazeux).

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.

Une attention particulière est ensuite portée à la présentation des mécanismes ECD mis en jeu, dans le chapitre 7 :

On identifie, tout d'abord, 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 particuliers (oxydes, sulfates à forte tension de vapeur).

On précise alors 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 aérodynamiques et particuliers (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 réalise 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).

On recense ensuite, dans le chapitre 8, Méthodes et métrologies de caractérisation des processus d'érosion/corrosion/dépôt :

Différentes métrologies sont évoquées : l'émission acoustique, les mesures pondérales ou gravimétriques, la mesure de la résistance électrique, les traceurs, les ultrasons, la spectroscopie Raman, les mesures par envoi de faisceaux.

On cite également les 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 peut être suivi par l'estimation, en continu, de la résistance thermique de dépôt des parois.

Les remèdes et moyens sont présentés dans le chapitre 9. On cite alors :

- La maîtrise de la conduite des procédés : 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, qui amplifient les processus d'érosion/corrosion au niveau des parois du four.
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).
- L'emploi de matériaux plus résistants : les matériaux réfractaires, les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, les alliages de nickel, le titane, les alliages de zirconium et/ou tantal, les

céramiques, les matériaux composites, l'utilisation de revêtements minéraux, l'utilisation de revêtements métalliques, l'utilisation d'inhibiteurs

- La limitation des transitoires et chocs thermiques : 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

Enfin, dans le chapitre 10, on présente les nouveaux procédés de traitement vis à vis des processus ECD, à savoir : l'oxy-combustion, la pyrolyse, la gazéification, l'oxydation par voie humide (OVH).

En oxy-combustion, le gaz comburant n'est pas l'air, mais de l'oxygène et/ou de l'air enrichi. L'augmentation de la pression partielle en oxygène des fumées est de nature à accélérer les processus de corrosion oxydante à chaud.

En pyrolyse, les atmosphères rencontrées sont très réductrices, elles 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 peuvent subir un processus de carburation. Le carbone ainsi libéré diffuse à l'intérieur de l'alliage, et peut précipiter sous forme de carbures aux joints de grains. Il existe également un mode de corrosion localisée en atmosphère réductrice 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.

En gazéification, les atmosphères sont essentiellement réductrices et à forte pression partielle en vapeur d'eau peuvent 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. De plus, 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. L'hydrogène s'insère dans le matériau et diminue l'énergie de cohésion entre les atomes (cloquage).

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. Par ailleurs, 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.

This document aims at establishing a state of the art of the processes and pathologies associated, which relate to the phenomena of corrosion, erosion and deposits, met in thermal waste treatment. In this review, the description of these problems of erosion / corrosion / depot (CED) is restricted with the wall / flue gas interactions, at various levels of temperature and atmosphere of treatment.

One starts by carrying out in chapter 2, a summary description of the various types of installations of heat treatment of waste:

- grid furnaces
- revolving and/or oscillating furnaces
- fluidised-bed furnaces
- installations of Co-incineration

One describes then in chapter 3, the devices for heat recovery: quench and calorific boilers.

One approaches then, the materials used in the installations of heat treatment in chapter 4:

The constructive materials, in contact with the acid and charged hot flue gas, are primarily of two types: metallic materials and refractory materials.

- Metallic materials: they are heat-resisting steels, in which carbon ceases being the principal element of addition. They correspond, to iron-chromium alloys or alloys mainly nickel-chromium.
- Refractory materials, classified as various families:
 - materials containing silica: whose silica content is higher than 91%, with a content alumina lower than 3%.
 - siliceous materials: whose silica content lies between 85 and 91%, with a content alumina superior to 5%.
 - argillaceous materials: silico-aluminous, aluminous and extra-aluminous
 - produced special: produced containing magnesia, of chromium, carbide of silicon.

The processes and pathologies Erosion Corrosion Deposit in the installations of heat treatment are then presented in chapters 5 and 6:

Processes ECD find their origin under the aeraulic and thermochemical general conditions of the gas and particulate atmospheres, created in the enclosures of heat treatment and thermal recovery (boiler, superheater, saver, stove hot blast). The deposits are there either of type powders (fouling), or vitrified (slagging), according to the level of the temperatures met, and the atmosphere (composition, load in particles).

The particulate emissions, coming from the combustion chamber are made up as well of the inert fly ashes as of particulate unburnt residues. This dust is fine (< 20µm) and of very variable composition. Moreover, they can condense species in phase gas (heavy metals).

Moreover, the gas species emitted during combustion with average or high temperature of waste, are numerous; some take part directly in the formation of corrosive atmospheres (HCl, HF, SO₂ gas heavy metals).

Heavy metals are also emitted in gas or particulate form, during the process of combustion of a load containing metals initially (As, Cd, Hg, Ni, Pb) being able to be volatilised at high temperature within the hearth. They undergo a series of reactions of oxidation and other reactions with HCl and SO_x to form halogens (chlorides, bromides, fluorides, iodides) of metal considered, metallic oxides, metal sulphates and sulphides, organic derivatives.

A detailed attention is then paid to the presentation of mechanisms ECD brought into play, in chapter 7:

One identifies, first of all, the factors which influence processes ECD starting from oxidizing or reducing combustion gases (condensation, impaction, interception, diffusion), of vapour (alkaline, heavy metals, chlorides with high vapour tension), of liquid aerosols (chlorides, sulphates with weak vapour tension) and of particulate solids (oxides, sulphates with strong vapour tension).

One then specifies the factors of control of the deposits (speed, composition, temperature) on metal supports and refractory materials, as well as the elementary mechanisms of interaction between deposits and walls (erosion by collision, penetration by diffusion...).

Erosion by collision/impact will be characterized by the aerodynamic and particulate criteria (Numbers of Store critical), like with respect to the degradation of the supports in wear / friction and thermal high temperature (metals and refractories).

One realizes finally, an inventory of the elementary mechanisms of corrosion by reactive penetration with attack of the oxides layers and refractory materials. One will identify the factors of control of corrosion (heat gradient, fluctuations of the temperature, acceleration of corrosion by chlorination, sulfidation).

One counts then, in chapter 8, methods and metrologies of characterization of the processes of erosion /corrosion / depot:

Various metrologies are evoked: the sound emission, ponderal or gravimetric measurements, the measurement of electric resistance, tracers, ultrasounds, the Raman spectroscopy, measurements by sending of beams.

One also quotes the methods of detection per follow-up of installations: the formation of deposits involves reductions in the performances of heat exchange, by clogging of surfaces of transfer. This clogging can be followed by the estimate, uninterrupted, of the thermal resistance of deposit of the walls.

The remedies and means are presented in chapter 9. One quotes then:

- Control of the control of the processes: the presence of gas unburnt residue CO or soots in the fume, translated a defect of ventilation of the load, but also a limitation of the kinetics of oxidation of CO and C in phase gas above the hearth. It results from it from the semi-oxidizing atmospheres, even locally reducing on the level of the hearth, which amplify the processes of erosion/corrosion on the level of the walls of the furnace. Other parameters are to be taken into account in practice: in particular it is necessary to seek to maintain the temperature of the hearth below the point of softening of ashes, because those can form deposits on the walls of the enclosure.

- Use of more resistant materials: the refractory materials, the stainless steels, the aluminium alloys, the alloys of nickel, titanium, the alloys of zirconium and/or tantal, ceramic, materials composite, the use of mineral coatings, the use of metal coatings, the use of inhibitors
- The limitation of the transients and shocks thermal: a corrosion of the metal elements, occurs in period of stop, by aqueous corrosion, because of the resumption of moisture by the deposits present on the tubes. This attack can be very significant, because the hydration of the solid deposits, containing approximately soluble chloride 15%, for the case of the incinerators, can lead to the formation of liquid media very concentrated in cash corrosive

Lastly, in chapter 10, one presents the new processes of treatment with respect to processes ECD: oxy-combustion, pyrolysis, gasification, oxidation by wet process (WAO).

In oxy-combustion, the combustive gas is not the air, but oxygen and/or enriched air. The increase in the oxygen pressure partial of the fume is likely to accelerate the processes of oxidizing corrosion hot.

In pyrolysis, the atmospheres met are very reducing, they contain carbon monoxide, methane, water vapour. In the presence of a strong content carbon monoxide or gas hydrocarbons, steels can undergo a process of carburation. The carbon thus released diffuse inside alloy, and can precipitate in the form of carbides with the grain boundaries. There is also a mode of corrosion located in reducing atmosphere containing of CO and/or CH₄. It is about " metal dusting " (put out of powder metal), according to a complex process which appears in the shape of deep punctures.

In gasification, the atmospheres are primarily reducing and with strong water vapour pressure partial can cause an attack of the protective coatings of iron oxide, on the metal parts of the enclosure, in particular, of the metal of the tubes of the waste heat boiler. Moreover processes of hydrogen embrittlement are présents. Ce phenomenon comes from the capacity of hydrogen to diffuse in metals. It assigns alloys to raised mechanical characteristics and results in the fast propagation of cracks. Hydrogen fits in material and decreases the energy of cohesion between the atoms (blistering).

Corrosion in devices OVH is due to the formation of acid aqueous solutions, resulting from the oxidation of the organic compounds containing of sulphides, chlorine or phosphorus, at high temperature. Moreover, during the initial phase of heating of the engine, in the absence of oxidant, certain organic polymers can polymerize, leading to the formation of tar deposits of the pyrolytic type.