



UNIVERSITAT DE BARCELONA



FACULTAT DE QUÍMICA  
Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica  
Tecnologia de Materials 2005-2006

MILLORA DE LA RESISTÈNCIA A LA DEGRADACIÓ  
DE BESCANVIADORS DE CALOR EN PLANTES IRSU  
MITJANÇANT RECOBRIMENTS DE  
PROJECCIÓ TÈRMICA HVOF

Memòria per optar al grau de Doctor per la Universitat de Barcelona, presentada per Marc Torrell Faro sota la direcció del Prof. Josep Maria Guilemany Casadamon.

Barcelona, Juny 2008

## **II- Introducció**

### **II-1 La incineració de residus**

El model de societat actual basat en l'activitat industrial i de servei ha produït durant l'últim segle el creixement exponencial de la generació de residus. Actualment, en el món desenvolupat, s'ha arribat a una producció mitjana d'uns 2 Kg al dia per habitant <sup>[1-3]</sup>. Aquesta producció massiva ha fet que la gestió d'aquests residus hagi passat a un primer pla pel que fa als problemes mediambientals dels governs d'arreu. Actualment aquesta gestió es basa en tres branques directament interconnectades. En primer lloc l'abocament controlat, que no elimina el problema sinó que acumula en paratges naturals grans quantitats de deixalles. En segon lloc el reciclatge, que disminueix parcialment les quantitats abocades, però que no soluciona el problema ni en les societats més conscienciades. I per últim existeix la incineració de residus sòlids urbans. Les incineradores de residus sòlids urbans (IRSU) es troben en tots els països desenvolupats i cada vegada en major nombre. La tendència actual porta a una multiplicació d'aquestes plantes de forma que els nuclis de població puguin gestionar, a pocs quilometres, els residus generats. Aquesta tendència evita l'aparició de grans plantes que gestionin quantitats enormes de residu abastant la producció de molta població. Amb aquesta tendència es minimitza el rebuig social i el transport dels residus, amortitzant més fàcilment la inversió requerida.

La gestió de residus mitjançant la incineració mostra dues avantatges molt clares. En primer lloc la minimització dràstica del volum de residu que cal portar a l'abocador al final del procés. Aquest es redueix fins a un 90%, mentre que el seu pes s'arriba a reduir un 75%. Per altra banda la calor generada per la combustió exotèrmica dels residus en una planta incineradora és aprofitada per a la generació d'energia elèctrica. La incineració competeix, pel que fa a la

generació d'energia, amb les centrals tèrmiques que presenten, com les IRSU, els problemes de generació de CO<sub>2</sub> i per tant d'efecte hivernacle, a part de l'explotació de combustibles fòssils. Per altra banda amb les centrals nuclears, d'eficiència indiscutible però amb un elevat rebuig social, i finalment amb l'elevada inversió i baixa eficiència de la generació de energies netes com la eòlica o la solar <sup>[4,5]</sup>.

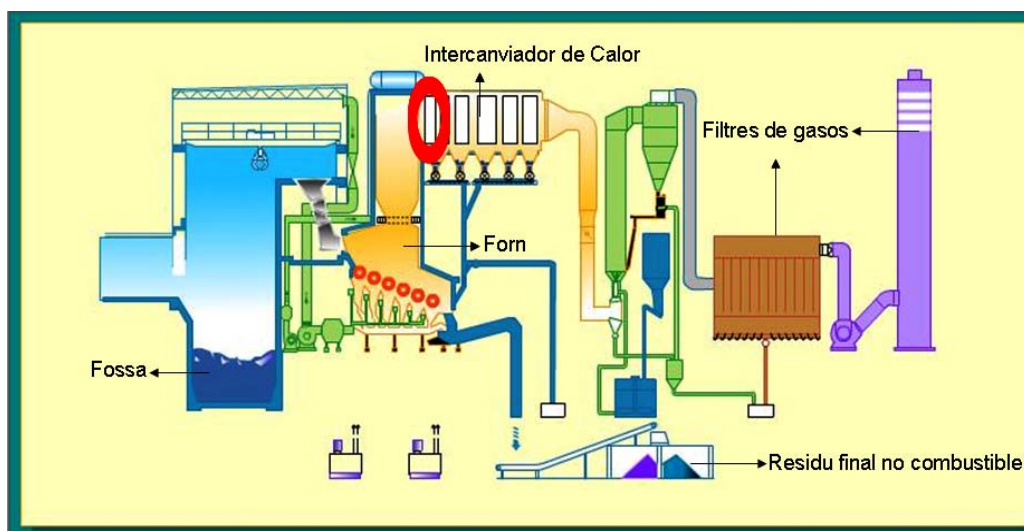
La incineració de residus pot generar del ordre de 500 MW per tona de residu tractada aconseguint la incineració de més del 90% del que arriba a la planta. És doncs un dels processos tèrmics que s'apliquen en el tractament de residus sòlids urbans amb la particularitat de disminuir-ne dràsticament el volum i aprofitar-ne l'energia que contenen <sup>[6]</sup>. Els punts més favorables de la incineració són <sup>[7]</sup>:

- Reducció d'emissions en front els combustibles fòssils.
- Conservació dels recursos fòssils naturals.
- Reducció de l'ús de l'abocament de residus al sol.

El cicle dels RSU al arribar a la planta s'inicia quan, un cop pesats, els camions de transport els dipositen a la fossa d'emmagatzematge. Les fosses estan recobertes de ciments específics per evitar la contaminació de sols i aqüífers propers. En la part superior, una sèrie d'extractors de gran capacitat eviten les males olors al voltant de la planta. L'alimentació del forn és continua i es dona mitjançant una grua de gran tonatge que a la vegada va homogeneïtzant les deixalles abocades. En aquest punt comença pròpiament el procés de incineració dels residus i transformació d'aquests en energia. Es poden utilitzar una gran quantitat de tipus de forns que assegurin la combustió completa dels residus i un perfecte contacte entre aquest i l'aire en tot moment. Les escòries com ferralla i altres materials no combustibles a les temperatures de treball són separats i redirigits cap a plantes de reciclatge o de tractament especialitzat. L'energia despresada pel procés de combustió és aprofitada pel bescanviador de

calor. La mescla de gasos i partícules produïda durant la combustió dels residus és l'anomenat *flue gas* (gas de combustió). El *flue gas* és la base del procés de generació d'energia i el causant dels problemes de degradació objectes d'aquest estudi.

El bescanviador de calor, situat sobre el forn, està format per diferents pantalles successives de tubs que transporten el vapor d'aigua pel seu interior a una pressió d'uns 40 bars i a una temperatura de 360°C. Aquest vapor a pressió va adquirint la temperatura dels gasos de combustió i es dirigeix a la turbina generadora de l'energia elèctrica. El problema de la degradació esdevé quan els gasos corrosius, a part de generar l'intercanvi de calor, també degraden la superfície externa dels tubs que formen el bescanviador de calor o tubs d'intercanvi de calor (TIC). Les partícules que es troben en el si del gas són arrossegades degut al procés d'aspiració a que es sotmet el gas produït al forn. Aquestes partícules formen dipòsits sobre els tubs que aniran corroint les seves superfícies i donen lloc a un procés d'erosió en les parts laterals dels tubs [8]. En la figura 2.1 es mostra l'esquema d'una planta IRSU amb les seves parts més importants pel que fa el procés d'incineració.



**Fig. 2.1.** Esquema d'una planta IRSU, diferents zones del procés. El cercle vermell indica la zona de el bescanviador que ha estat objecte d'estudi [2].

En l'últim segle la temperatura del gas de combustió ha augmentat més d'un 300% arribant actualment als 600-650°C. Això ha multiplicat la producció d'electricitat fent passar la eficiència mitja d'aquest tipus de plantes d'un 16% a un 44% [4]. L'energia produïda s'utilitza per les necessitats de la planta, i la resta es ven a la xarxa general. Aquest augment de la temperatura, i per tant de la eficàcia, va seguit d'un evident creixement exponencial dels problemes de corrosió dels tubs i parets que conformen el bescanviador i el forn de combustió en general. Aquest problema és agreujat per l'augment de l'agressivitat dels residus. Una de les característiques diferencials d'aquest procés de combustió a la resta de processos industrials és la heterogeneïtat de composició de la matèria primera. Per aquesta raó es treballa sempre amb un excés d'aire per garantir una combustió completa assegurant que la temperatura no agafi valors massa elevats (1200 °C). Temperatures més elevades podrien accelerar els processos de degradació, així com fondre cendres i escòries donant problemes a les parts més fredes del procés d'evacuació del residu format [6]. Per aconseguir el bon funcionament d'aquestes plantes cal conèixer el poder calorífic dels residus (LCV) que es cremen a la incineradora. Valors més elevats de LCV faran més eficient una planta. Per a amortitzar la inversió d'una d'aquestes plantes es recomana que el LCV no sigui en cap moment menor a 6MJ/Kg i evitar mitjanes anuals menors a 7MJ/Kg [1]. Existeixen estudis sobre els rangs de composició del residu sòlid urbà mitjà europeu [1, 3], com el que es recull en la taula 2-I.

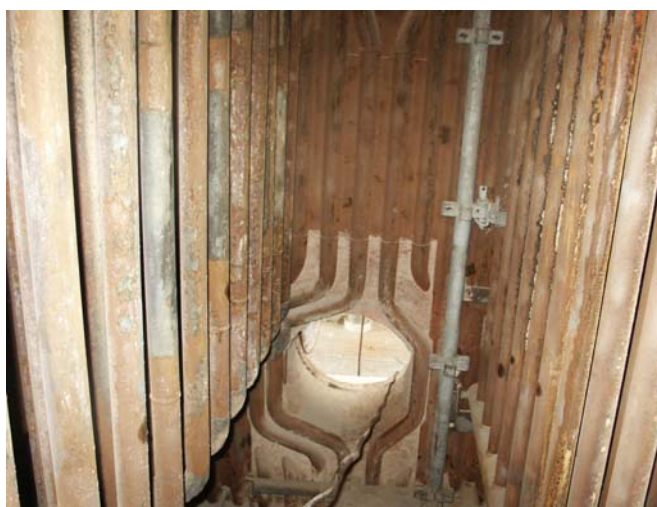
**Taula 2-I.** Percentatges mitjans dels tipus de residus dipositats en les incineradores d'Europa i d'Espanya.

Fracció	Rang	Mitjana Europea	Mitjana Espanyola
Orgànica	7-60	32	60
Plàstics	2-15	7,5	10
Paper i cartró	8-44	25	13
Metalls	2-8	4,5	3
Vidres	2 -12	6	3
Altres (fusta, inerts, tèxtils)	6,5-63,5	24	11

Un dels agents més agressius d'aquests residus és la concentració de clorurs que poden provenir, per exemple, de polímers termoplàstics (PVC), paper blanquejat [4, 9, 10] i sal domèstica [11], cada vegada més presents en les deixalles urbanes. La imatge de la figura 2.2 a mostra els TIC amb el dipòsit de cendres adherit mentre que la figura 2.2 b mostra una fotografia de la primera pantalla de tubs en l'interior d'una IRSU, després de un procés de neteja d'aquests dipòsits.



**Fig. 2.2a.** Imatge dels tubs amb el dipòsit adherit.



**Fig. 2.2b.** Primeres pantalles de tubs d'un intercanviador de calor d'una planta IRSU.

La corrosió a alta o mitjana temperatura dels sobreescalfadors és causada per aquests clorurs que el gas de combustió arrossega i es manifesta com a una oxidació accelerada [12, 13]. La part de el bescanviador de calor, i especialment la zona de les primeres pantalles de tubs, és la més calenta de la caldera i, per tant, és on els problemes de corrosió són més severs. Aquesta zona és coneguda com el sobreescalfador, donat que és el punt on es troba la màxima diferència de temperatura entre el gas exterior i el vapor de l'aigua que hi circula. L'aigua circula per l'interior de TIC a una temperatura de 350°C de màxima i 40 bars de pressió [2, 14]. En última instància el que dictaminarà el nivell de corrosió patit pels tubs a una temperatura determinada serà l'agressivitat del gas de combustió i les cendres que viatgen amb ell.

Per altra banda pot presentar riscos mediambientals si no es respecte la legislació i els límits establerts. Aquests perills rauen en el fet de que la combustió produeix dioxines i furans, substàncies altament tòxiques que es podrien emetre a l'atmosfera juntament amb metalls pesats. Les plantes incineradores han hagut d'adaptar els seus mecanismes de combustió i depuració de gasos a la legislació cada vegada més estricta. Per a la depuració dels gasos emesos s'utilitzen una sèrie de tècniques que intervenen en sèrie per tal de retenir diferents tipus de substàncies i gasos nocius per al medi ambient. Evidentment a mesura que aquests límits d'emissió s'han restringit aquestes tècniques s'han hagut d'anar millorant per ajustar-se cada vegada més a les exigències legals i de compromís amb el medi. En la taula 2-II es resumeixen aquelles substàncies que són tractades, els seus límits i les tècniques que s'hi apliquen per tal d'evitar l'emissió a l'atmosfera. Adaptant totes aquestes tècniques es fa que la incineració de RSU sigui una alternativa neta i sostenible.

**Taula 2-II.** Substàncies, tècniques i límits que incorpora el tractament de les emissions en una incineradora de RSU.

Substàncies	Tècniques	Límits d'emissió
Partícules	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtres de mànigues</li> <li>• Filtres ceràmics</li> <li>• Precipitadors electrostàtics</li> </ul>	10 mg / Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtres de reducció catalítica selectiva</li> </ul>	300 mg/Nm <sup>3</sup>
Monòxid de Carboni (CO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ajustos en forn</li> <li>• Cambra de postcombustió</li> </ul>	50 mg/Nm <sup>3</sup>
Substàncies orgàniques		10mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incorporació de CaCO<sub>3</sub> en forn</li> <li>• Incorporació de Ca(OH)<sub>2</sub> en corrent de gasos</li> </ul>	50 mg / Nm <sup>3</sup>
HCl		10 mg / Nm <sup>3</sup>
HF		2 mg / Nm <sup>3</sup>
Dioxinas i furans	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ajustos en forn</li> <li>• Catalitzadors</li> <li>• Adsorció per carbó actiu</li> </ul>	0,1 ng / Nm <sup>3</sup>

## **II-2 La corrosió en la zona del bescanviador de calor**

Les tres principals causes de corrosió en el bescanviador de calor són la temperatura elevada, l'atmosfera corrosiva i les partícules que es dipositen a la superfície d'intercanvi de calor dels tubs. Aquests dipòsits són formats pel gas de combustió generat pels residus. Un dels factors més importants en l'agressivitat corrosiva d'aquest gas de combustió, vindrà donat per la concentració de clorurs que contingui, per tant, de la concentració de clorurs de les deixalles incinerades. Un 0.1% de clorur en les deixalles implicarà al voltant de 80 ppm d'HCl en el gas de combustió [4]. El valor mitjà de les incineradores es situa entre 500 i 2500 Vppm de HCl, mentre que l'oxigen es calcula que és de 5-10% en volum [15].

La corrosió s'esdevé en tota la caldera però la més devastadora es troba en les superfícies d'intercanvi de calor. L'humitat és un factor important a part de la presència de clorurs en els RSU, i pot trobar-se entre un 40-50%, mentre que la presència de clorur és entre un 0,1 i un 0,6% sobre el residu sec. L'augment del percentatge de clorurs en les deixalles, augmenta la formació de clorurs alcalins, causants de la corrosió en la incineradora [16, 17]. La presència de clorurs al interior de la incineradora no és donada només per a la presència de HCl. Els clorurs es poden trobar en diferents formes: ions clor lliures, ions enllaçats químicament i ions absorbits físicament [18, 19]. El més agressiu per a la corrosió de metalls és en la forma de ió lliure, ja que és el menys estable, i per tant, més reactiu [18, 20]. Les espècies presents en les cendres de combustió recollides per la bibliografia com a principals aportadores de Clorurs són KCl, NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub> [19, 22-25].

És difícil parlar d'una composició estàndard o mitjana d'aquestes cendres i d'aquests dipòsits ja que les seves composicions són tan diverses com ho poden ser els seus orígens. Les proporcions de la composició depenen de les zones, de les èpoques de l'any i fins i tot de les alternatives en gestió de residus que es



disposi a la zona. Generalment es troben alts percentatges de clorurs i un nivell elevat d'humitat, que redueix substancialment el poder calorífic d'aquestes deixalles. Bona part de les espècies clorades es mantenen en forma de clorurs alcalins, àcid clorhídric i clor gas. Altres tipus de combustibles presenten quantitats importants de sulfurs, però és relativament baix en el cas dels RSU.

La formació de dipòsits en la superfície dels TIC es forma, segons L. Baxter [25] mitjançant quatre mecanismes bàsics. La condensació, on el gas que arriba condensa en la superfície contribuint a la formació dels dipòsits. La termoforesi es dona degut a diferències locals de temperatura, que provoquen que les partícules es moguin en el si del gas. La reacció química entre els components dels dipòsits o formació de mescles de baix punt de fusió i finalment, el que s'anomena transport inercial (*inertial transport*), que inclou l'impacte i l'adhesió de la partícula a la superfície [4, 26]. Poques hores després de la posada en marxa de la planta, després de les parades de manteniment, aquests dipòsits tornen a adherir-se a la superfície dels tubs impedit, cada vegada més, l'intercanvi de calor entre el gas exterior i el vapor de l'interior dels tubs. Per a minimitzar aquest efecte s'utilitza un dispositiu de neteja dels tubs mitjançant sistemes de percussió en la part superior del mateixos. Aquest sistema provoca, a la vegada que una demanda mecànica als recobriments, que les cendres adherides es descohesionin de la superfície dels tubs i es recullen a la zona inferior per un cargol transportador sensefí. Tot i l'aplicació d'aquest sistema de neteja el tub manté una capa fina de cendres difícil de descohesionar.

Degut a aquesta capa adherida i la forma del tub es distingeixen diferents zones de degradació sobre la superfície de cada un dels tubs a l'hora d'estudiar-ne els mecanismes de degradació [27]. En la figura 2.3 es mostren les dues parts que cal diferenciar de la superfície del tub; una zona més propensa a la degradació per erosió-abrasió i una zona més propensa a l'atac corrosiu on la degradació és més severa.



Fig.2.3 Esquema de la secció d'un tub on es mostren les diferents parts estudiades.

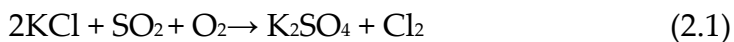
L'agressivitat dels processos de degradació aniran lligats directament al règim al que treballi la planta [28]. En aquesta zona frontal dels TIC es troba l'atac corrosiu més agressiu degut en part al dipòsit adherit. S'ha comprovat que la corrosió és més activa en presència dels dipòsits que en atmosfera de HCl sense dipòsit [12, 26, 29, 30]. Els experiments realitzats mostren que el HCl gas no és tan agressiu com ho poden ser els dipòsits formats.

Els mecanismes pels quals els clorurs es consideren els principals responsables dels problemes de corrosió en el bescanviador de calor són els que es detallen a continuació, en els que els clorurs acceleren i catalitzen la major part dels processos.

En primer lloc la formació de certes mescles de clorurs de baix punt de fusió. Això, com en la majoria de reaccions químiques, accelera l'atac ja que aquest és molt més actiu per sobre de la temperatura de fusió dels agents corrosius, és a dir en fase líquida [12, 26, 31, 32]. La fase líquida en contacte amb la superfície metàl·lica dóna l'electròlit perquè pugui existir el transport iònic així com l'atac electroquímic [12]. La presència d'aquests clorurs és el que evita la formació de possibles capes d'òxids protectors i per tant s'accelera l'atac en ambients oxidants com el de les incineradores [15].

Per altra banda les pressions parcials de clorur poden ser significativament importants, permetent l'atac amb mecanismes similars als que es donarien en fase gas. La presència del clor gas és deguda a la reacció dels clorurs alcalins,

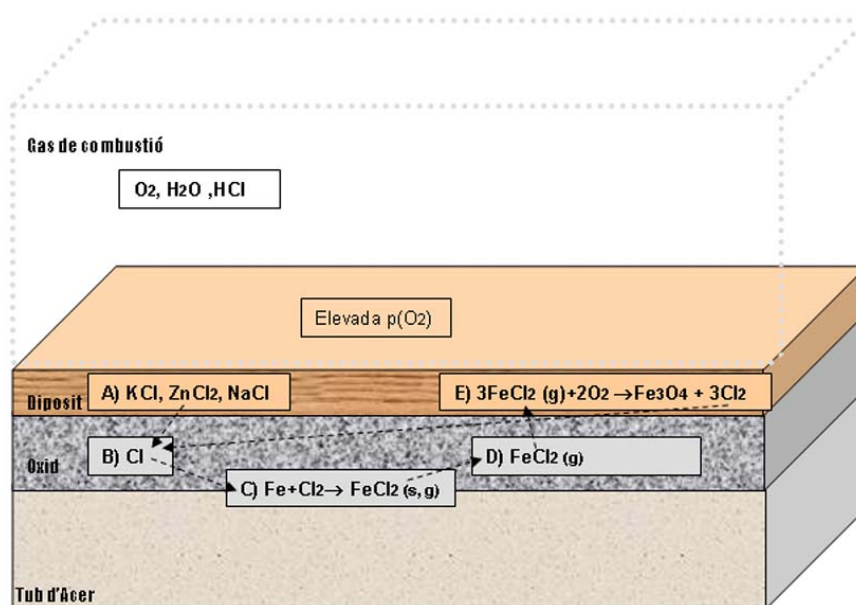
per una banda amb SO<sub>2</sub> (2.1), amb els diferents òxids metàl·lics del propi dipòsit o de la superfície a atacar (2.2) així com per la reacció del propi HCl amb l'oxigen (2.3) [15]:



En l'atmosfera oxidant creada per la combustió dels RSU, la reacció amb el clor accelera la corrosió dels metalls, que ja tendeixen a oxidar-se degut a que els òxids metàl·lics es presenten estables termodinàmicament en aquest ambient encara que hi hagi presència de clor gas. L'explicació per a la formació dels clorurs es que en la zona adjacent a una capa d'òxid la pressió d'oxigen baixa. És per això que termodinàmicament es poden formar els clorurs metàl·lics en la interfase òxid/metall en el cas de que el clor penetri per la capa d'òxid. Aquest fet ha estat demostrat per a molts òxids, però el mecanisme que segueix el clor per travessar la capa d'òxid no ha estat encara descrit detalladament [12]. La reacció entre el metall i el clor per a formar el clorur metàl·lic és termodinàmicament favorable. Aquests clorurs seran fàcilment oxidables i els òxids formats no són, en la majoria dels casos, protectors. La formació d'òxids a partir dels clorurs metàl·lics s'anomena oxidació activa (active oxidation) ja que no hi ha cap tipus de passivació per part dels òxids metàl·lics [15, 21, 33, 34]. Els clorurs difonen travessant per les porositats i esquerdes de les capes d'òxid fins a posar-se en contacte amb el metall per a formar el seu clorur [21]. El procés consisteix en la formació de clorurs metàl·lics volàtils i la subseqüent oxidació d'aquests clorurs [33, 34]; ja que la pressió del clorur metàl·lic arriba 10<sup>-4</sup> bar i el clorur es pot volatilitzar difonent cap a l'exterior creuant les capes d'òxid. Al arribar a la superfície de la capa d'òxid té lloc la reacció que forma la fase oxidada i allibera altra vegada el Cl<sub>2</sub>. Aquest clor actua doncs de forma catalítica [21, 34]. Si es fa un balanç global de les reaccions del procés de l'oxidació activa no hi ha consum de l'espècie (2.4 a-b).



L'esquema de la figura 2.4 mostra el procés d'oxidació activa amb els diferents passos i capes que hi intervenen en els TIC. El mateix esquema pot explicar el que succeeix en el cas de recobriments porosos o oxidats variant la capa rotulada per òxid com a recobriment o eliminant-la del esquema si considerem recobriments atacables pels clorurs.



**Fig 2.4** Esquema del procés d'oxidació activa que s'esdevé en els TIC.

En els experiments realitzats per avaluar la resistència a aquests atacs dels recobriments estudiats s'ha utilitzat una mescla de sals identificades en els dipòsits de les IRSU. Concretament s'ha utilitzat una mescla eutèctica de KCl-ZnCl<sub>2</sub> que en la seva proporció 50:50 molar es troba en el punt de l'eutèctic del seu diagrama de fases com es mostra en la figura 2.5 [21, 29, 35, 36].

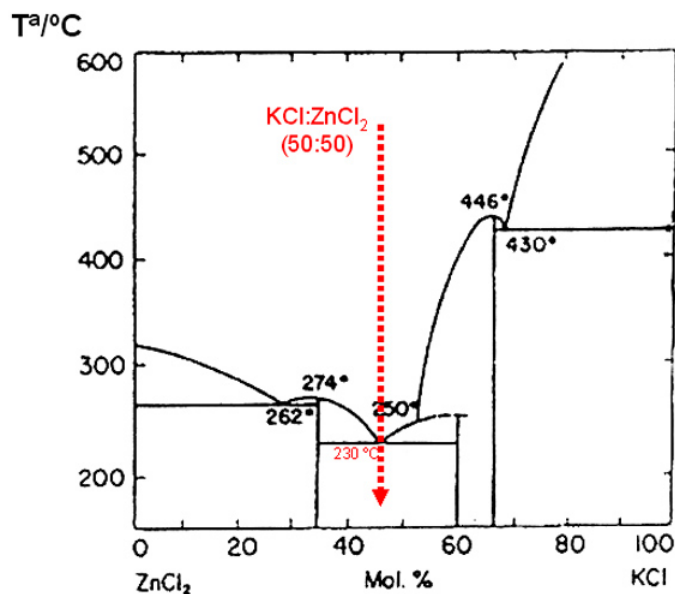


Fig. 2.5 Diagrama de fases de la mescla ZnCl<sub>2</sub>-KCl on s'assenyala el punt eutèctic.

Una mescla eutèctica de qualsevol component mostra un punt de fusió menor a qualsevol dels seus components [37]. En aquest cas el punt de fusió es troba per sota dels 250°C. D'aquesta manera es podran realitzar assaigs a 400°C amb concentracions importants d'aquestes mescles, donant mecanismes accelerats del que succeeix al interior de la incineradora. Tot i que els estudis presentats en la majoria de la bibliografia mostren estudis a temperatures molt superiors, la temperatura mitjana de la superfície metàl·lica dels TIC no es troba mai a temperatures superiors als 400°C. Alguns estudis com el de Y. Kawahara mostren temperatures mitjanes de 300°C [14]. En la present investigació s'ha volgut fer un estudi ajustat a les necessitats de l'aplicació industrial final, i ajustar les temperatures de treball a les que es troben realment els TIC en servei.

### **II-3 Sistemes de protecció contra la corrosió utilitzats**

Per a obtenir un bon sistema de protecció contra la corrosió, no només cal buscar un material que tingui una composició adient, sinó que cal que al mateix temps es compleixin una sèrie de requisits. Cal considerar la compatibilitat física i química de recobriments i substrat.

S'utilitzen recobriments metàl·lics adherits mecànicament sobre substrats d'acer, sense que presentin cap tipus de incompatibilitat en aquest aspecte. Per altra banda cal aconseguir processos amb capacitat per a l'aplicació en planta i evidentment no es pot oblidar la viabilitat econòmica de tot procés. La necessitat de fer confluïr totes aquestes demandes, mitjançant un procés viable per a complir l'objectiu de la protecció de la IRSU, porta a la utilització de materials com els superaliatges, mitjançant una tècnica com és la projecció tèrmica, aconseguint la conjunció de tots els requisits i objectius plantejats a priori.

El sistema o peça que es conforma està format per dues parts diferenciades. Per una part la peça d'acer i per altra el recobriments que actua com a barrera protectora entre els agents corrosius i la peça d'acer.

En el cas d'un intercanviador de calor la peça a recobrir és un tub d'acer al carboni que cal protegir per la seva cara externa en contacte amb els gasos i partícules generades per la combustió dels RSU. El tub aporta, a part de la seva funció de canalització del vapor cap a la turbina i intercanvi de calor en superfície, les propietats estructurals i mecàniques, a part de abaratir la peça final. L'aliatge, en forma de recobriments HVOF, és el qui li aporta la resta de propietats, donant-li un gran valor afegit. Tot això s'aconsegueix sense comportar un gran increment del preu de producció pel fet d'utilitzar molt poca quantitat del material resistent, que a més és aplicat per una tècnica relativament econòmica i que permet l'aplicació fins i tot directament en planta.

No s'ha trobat encara un aliatge immune a la corrosió en calent indefinidament, encara que existeixen composicions que alenteixen molt l'avanç d'aquests fenòmens. El retard en la iniciació del procés de corrosió i la lenta propagació són els factors importants que es busca en les noves composicions per a aquestes aplicacions.

Els superaliatges basats en el Níquel, així com alguns cermets que combinen matrius metàl·liques amb fase ceràmica, i fins i tot noves composicions d'acers inoxidable han estat desenvolupats per aquests tipus d'aplicacions encara que no sempre mantenen unes bones propietats mecàniques a elevades temperatures.

Els anomenats superaliatges són materials que presenten molt bones resistències a la corrosió a elevades temperatures, així com una molt bona resistència a la fluència. Típicament mostren estructures austenítiques de cristalls cúbics centrats en les cares. L'element principal d'aliatge és el Níquel, però també existeixen composicions de Cobalt, Níquel-Ferro, etc...

El gran desenvolupament d'aquests tipus de materials va tenir lloc a mitjans del segle XX coincidint amb el creixement de les indústries aeronàutica i de generació d'energia <sup>[38, 39]</sup>. Alguns exemples dels superaliatges més aplicats industrialment són Inconel, Hastelloy, Monel, Haynes, Incoloy, etc... Són materials que s'han anat perfeccionant a mesura que la indústria ha anat creixent i treballant en situacions més extremes per a millorar rendiments. Presenten un alt grau d'aliatge i per tant un cost elevat però que a llarg plaç suposen un estalvi important <sup>[4, 40]</sup>. L'avenç continu en l'estudi d'aquests materials i l'aparició de noves composicions per al treball a elevada temperatura ha incrementat la vida en servei de turbines de gas, calderes i evidentment, incineradores de residus degut a la millora, no només de la resistència al desgast, sinó també a la fluència i fatiga <sup>[41, 42]</sup>.

Durant aquest estudi s'han projectat, per tècniques HVOF, una gran quantitat de materials diferents que es poden agrupar de forma molt general en materials

base Níquel i base Ferro. Aquests grups engloben materials d'estructura austenítica amb elements d'aliatge principals com el Crom o el Molibdè, altres que segueixen o es queden molt propers a les composicions típiques dels acers inoxidable, i d'altres que combinen també segones fases ceràmiques.



## **II-4 Bibliografia**

---

<sup>1</sup> T. Rand, J. Houkohl, U. Marsen. "Municipal Solid Waste Incinerations". World Bank Technical Paper nº 462. June 2000. Washington D.C.

<sup>2</sup> <http://www.sirusa.es>

<sup>3</sup> <http://www.waste.ideal.es>

<sup>4</sup> M. Uusitalo. "High temperature corrosion and erosion-corrosion of coatings in chlorine containing environments". Tampere, Norway. 2003

<sup>5</sup> M. A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. "High temperature corrosion of coatings and boiler steel in oxidizing chlorine-containing atmosphere". Materials Science & Engineering A. A346 (2003) 168-177.

<sup>6</sup> A. Romero Salvador. "Incineración de residuos sólidos urbanos". Universidad Complutense de Madrid.

<sup>7</sup> F. Jappe Frandsen. "Utilizing biomass and waste for power production-a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products". Fuel 84 (2005) 1277-1294.

<sup>8</sup> Shuangqun Zhao et al. "The oxidation behaviour of the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deposit". Surface and Coatings Technology 185 (2004) 178-183

<sup>9</sup> H.H. Krause, P.L. Daniel, J.D. Blue. "Corrosion of boiler tube alloy in refuse firing: Shredded vs. bulk refuse". Materials Performance 33 (1994) 63-69.

<sup>10</sup> P.Y. Hou, H.Zhang, J. Stringer. "Strong HCl effect on tube wastage in a simulated bubbling fluidized bed environment". Wear 199 (1996) 268-274.

<sup>11</sup> S.V.Vassilev, C. Breakman-Danheux, P. Laurent "Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste; 1.Phase mineral & chemical composition". Fuel Processing Technology 59 (1999) 95-134.

<sup>12</sup> M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. "High temperature corrosion of coatings and boiler steel below chlorine-containing salt deposits". Corrosion Science 46 (2004) 1311-1331.

<sup>13</sup> M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. "Chlorine corrosion of thermally sprayed coatings at elevated temperatures". E. Lugsheider, ITSC March 2002. Essen-Germany. 429-434.

<sup>14</sup> Y. Kawahara. "Application of high temperature corrosion-resistant materials and coatings under severe corrosive environment in waste-to-energy boilers. JTTEE 5(16) (2006) 202-213.

<sup>15</sup> A. Zahs, M.Spiegel, H.J. Grabke. "Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C". Corrosion Science 42 (2000) 1093-1122.

- <sup>16</sup> N.Otsuka, Y. Nishiyama and T. Hosoda "Thermodynamic equilibrium calculations of deposits on superheaters tubes calculations of deposits on superheater tubes in waste incinerators." Proceedings of Corrosion 2000 , 229 Orlando. NACE, 2000.
- <sup>17</sup> P.L. Daniel, L.D. Paul, J.M. Tanzosh and R.Hubinger. Material Performance. V27 (1989) p41-45.
- <sup>18</sup> Ching-Ho Che, IngJia Chiou. "Ditribution of chloride ion in MSWI bottom ash and de-chlorination performance. Journal of Hazardous Materials (2007).
- <sup>19</sup> P.Schiesl. "Corrosion of steel in concrete". Chapman & Hall. NY (1988).
- <sup>20</sup> M. Muraldiharan, R. Vedalakshmi, V. Sarasawathi, J. James, N. Joseph-Palaniswamy. "Studies on the aspects of chloride ion determination in different types of concrete under macro-cell corrosion conditions". Building Environmental 40 (2005) 1275-1281
- <sup>21</sup> A. Ruh, M. Spiegel. " Thermodynamic and Kinetic consideration on the corrosin of Fe, Ni and Cr beneath a molten KCl-ZnCl<sub>2</sub> mixture". Corrosion Science 48 (2006) 679-695.
- <sup>22</sup> B.P. Mohanty , D.A. Shores. "Role of chlorides in hot corrosion of cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies". Corrosion Science (2004).
- <sup>23</sup> B.P. Mohanty , D.A. Shores. "Role of chlorides in hot corrosion of cast Fe-Cr-Ni alloy. Part II: thermochemical model studies". *Corrosion Science* (2004).
- <sup>24</sup> Y. S. Li, M. Spiegel et al. "Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl-KCl coating". *Material Chemistry ans Physics* 93 (2005) 217-223.
- <sup>25</sup> L.L Baxter. "Ash deposition durig biomasa and coal combustió: A mechanistic approach". Biomass and Bioenergy 4 (1993) 85-102.
- <sup>26</sup> K. Salmenoja."Field and laboratory studies on chlorine-induced corrosion in boilers fired with biofuels". Academic Dissertation, Abo Akademi (2000).
- <sup>27</sup> Rikard Norling, Anna Nafari, anders Nylund. "Erosion Corrosion of Fe- and Ni- based tubes and coatings in fluidized bed test rig during exposure to HCl- and SO<sub>2</sub>- containing atmospheres". *Wear* 258 (2005) 1379-1383.
- <sup>28</sup> M.A. Uusitalo et al. "Elevated temperature erosion-corrosion of thermal sprayed coatings in chlorine containing environments". *Wear* 252 (2002) 586-594.
- <sup>29</sup> H.P. Nielsen,K. Dam-Johansen,L.L. Baxter. "The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers". Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000) 283.
- <sup>30</sup> H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel. "The effects of chorices, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits". Corrosion Science 37 (1995) 1023.
- <sup>31</sup> N.Hirmatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka, M.Kinugasa."Effect of alloying elements on NaCl-induced hot corrosion of stainless steel". Materials & Science technology A 120 (1989) 319-328.

- <sup>32</sup> H.J.Grabke, E.Reese, M.Spiegel. "The role of chlorides in hot corrosion". Molten Salt Forum 5-6 (1998) 405-412.
- <sup>33</sup> M.J. McNallan, W.W.Liang, S.H. Kim, C.T. Kang. "High temperature corrosion" R.A. Rapp. NACE (1983) p 316.
- <sup>34</sup> Y.Y.Lee, M.J. McNallan. "Ignition of nickel in environments containing oxygen and chlorine" Metallurgy transactions 18A (1987) 1099.
- <sup>35</sup> Y.S.Li, M.Spiegel. "Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by ZnCl<sub>2</sub>-KCl". *Corrosion Science* (2004).
- <sup>36</sup> Y.S. Li, Y. Niu, T. Wu. "Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe-based alloys induced by ZnCl<sub>2</sub>-KCl at 450 °C in oxidizing environment". *Materials Science and Engineering A* 345 (2003) 64-71.
- <sup>37</sup> "Materials Science and Engineering: An Introduction" William D. Callister, Jr., Univ. of Utah ISBN: 978-0-471-13576-0 (2003) 6<sup>th</sup> Ed. 848
- <sup>38</sup> George R. St. Pierre "Advanced materials and coatings for energy conversion systems". *Energy Conversion Management* 38 10-13 (1997) 1035-1041.
- <sup>39</sup> Sims, Chester T.; Stolloff, Norman S., Hagel, William C. "Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power". John Wiley & Sons. (1987).
- <sup>40</sup> B.Wang, S.W. Lee, "Erosion-corrosion behaviour of HVOF NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermetallic ceramic coating". *Wear* 239 (2000) 83-90.
- <sup>41</sup> S. Zhao et al. "the oxidation behaviour of the new Nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt deposit" *Surface and Coatings Technology* 185 (2005) 178-183.
- <sup>42</sup> R.A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash "A study on hot corrosion behaviour of Ni-5Al coatings on Ni and Fe-based superalloys in an aggressive environment at 900°C". *Journal of alloys and compounds*. In press (2007).