

Mai 2002

Version définitive

**Stratégies de recherche sur les caractéristiques du
mazout domestique Étude documentaire** Environnement
Canada

Mai 2002

Vladimir V. Razbin,
Ingénieur de recherche

Centre de la technologie de l'énergie de CANMET
Techniques avancées de la combustion

et

Frank F. Friedrich
Spécialiste de l'énergie thermique

Travail effectué pour le compte de

Environnement Canada
Direction générale de la prévention de la pollution
Direction du pétrole, du gaz et de l'énergie

RESUME

Le 17 février 2001, le ministère fédéral de l'Environnement a publié un programme pour des véhicules, des moteurs et des carburants moins polluants, sous la forme d'un avis d'intention dans la partie I de la Gazette du Canada.

Les mesures visant à réduire la teneur en soufre du mazout léger et du mazout lourd employés dans les équipements fixes font partie du plan d'action prévu qui est exposé dans l'avis d'intention. Des études d'évaluation des avantages pour la santé des Canadiens et pour l'environnement ont été entreprises en 2001. Parmi ces études figure une étude documentaire de renseignements pertinents susceptibles de compléter les connaissances scientifiques acquises, utiles à la formulation d'une politique.

Le ministère des Ressources naturelles du Canada et le Centre de la technologie de l'énergie de CANMET (CTEC) participent activement à une stratégie fédérale intégrée d'assainissement de l'air. En tant qu'organisme de recherche fédéral, le CTEC participe à divers programmes portant sur l'utilisation propre et efficace des abondantes ressources en énergie du Canada, qui ne sont cependant pas illimitées.

La présente étude est une étude documentaire de l'information publiée sur les stratégies de recherche visant à examiner l'incidence de la teneur en soufre des combustibles à base de pétrole et de sa pertinence pour les caractéristiques du mazout, la combustion de mazout dans les équipements fixes et les émissions de gaz et de particules qui y sont associées. L'étude a été entreprise par le laboratoire des techniques avancées de combustion (TAC) du CTEC en vertu d'un contrat passé avec la Direction du pétrole, du gaz et de l'énergie de la Direction générale de la prévention de la pollution d'Environnement Canada.

La combustion de mazout lourd rejette dans l'environnement divers oxydes de soufre et d'azote à l'état gazeux et certains métaux présents dans le combustible. Des particules de carbone issues de la combustion incomplète et des particules contenant une variété de composés sulfatés sont aussi rejetées. Selon les conditions de chauffe, elles peuvent s'accompagner d'autres polluants comme des composés organiques volatils (COV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et, à l'occasion, de chlore sous la forme d'acide chlorhydrique (HCl). L'abaissement de la teneur en soufre du mazout lourd entraînera directement une réduction globale des émissions de dioxyde de soufre dans les gaz de combustion. L'abaissement de la teneur en soufre du mazout lourd aura aussi pour effet de réduire le risque de corrosion à température élevée dans la chambre de combustion.

Pour accroître l'efficacité des chaudières, il est souhaitable que la température des gaz de combustion qui quittent le circuit soit aussi près que possible de celle de l'air ambiant. Pour ce faire, on ajoute des surfaces de chauffe convectives dans la chaudière. Cependant, en abaissant la température des gaz d'émission, on peut refroidir certaines surfaces métalliques à la sortie de la chaudière au point de les porter au-dessous du point de rosée du circuit. Lorsqu'un

combustible sulfuré est brûlé, le trioxyde de soufre présent dans les gaz d'émission peut déclencher la formation d'un condensat qui contient de l'acide sulfurique. En l'absence de protection, les surfaces métalliques exposées se corrodent. Le phénomène de corrosion à basse température est complexe et régie par la teneur en trioxyde de soufre des gaz d'émission. L'une des façons dont le trioxyde de soufre est produit passe par l'oxydation hétérogène d'oxydes de soufre en présence de métaux comme le fer. Sans mesure spéciale, il suffit de petites quantités de soufre présent dans le mazout lourd pour produire du trioxyde de soufre dans le circuit de combustion. C'est ainsi qu'on peut atteindre le point de rosée acide dans la chaudière par suite du refroidissement des gaz de combustion. Il ne suffit donc pas d'abaisser la teneur en soufre du mazout pour accroître l'efficacité de la chaudière.

Si le point de rosée acide est atteint pendant la marche de la chaudière et que la corrosion à basse température n'est pas maîtrisée, le matériel peut subir des dommages catastrophiques. La présence de chlore peut aussi accélérer fortement la corrosion de la chaudière en fin de circuit. D'infimes quantités de chlore peuvent s'infiltrer dans le foyer avec l'air de combustion provenant du brûleur, si la chaudière est située près de l'océan ou de la mer. On peut diminuer le risque d'atteindre le point de rosée acide pour les surfaces en fin de circuit de la chaudière en réduisant la quantité d'air excédentaire arrivant au brûleur (comme c'est le cas dans certains brûleurs à faibles émissions de NOx) ou par l'injection de Ca ou de Mg (ou de leurs oxydes) à des plages de températures stratégiques dans l'enveloppe du foyer. Autrement, il faut protéger les surfaces de la chaudière en fin de circuit avec un revêtement spécial du genre téflon pouvant supporter les attaques acides.

Le mazout lourd contient généralement des cendres, parfois jusqu'à 0,25 % en masse. Dans le cas du mazout lourd, une bonne partie des cendres est constituée de composés de métaux comme le vanadium, le sodium, le nickel et autres. À température élevée, ces métaux, en particulier le vanadium, menacent de corroder la surface des tubes de surchauffeur et de resurchauffeur de chaudière. Les phénomènes de corrosion à température élevée sont nombreux et complexes. Le vanadium agit comme un catalyseur au cours de la formation de sulfates à température de fusion basse. À température élevée, ces sulfates ainsi que d'autres composés de sodium ou de chlore peuvent attaquer la surface des tubes en acier doux. C'est pourquoi, au cours de la conception des chaudières, on choisit généralement pour les surchauffeurs et les resurchauffeurs des tubes pour température élevée fabriqués en alliages de chrome et de molybdène coûteux.

Il faut préchauffer le mazout lourd pour obtenir une bonne pulvérisation au niveau du brûleur, soit des goulettes d'une dimension de 50 micromètres ou moins afin que la combustion soit efficace. La pulvérisation se fait mécaniquement par élévation de la pression du mazout au niveau du brûleur ou par l'utilisation d'une vapeur saturée mélangée au mazout au niveau du bec du brûleur. Si la pulvérisation dans le brûleur est médiocre, la combustion du mazout lourd peut produire des particules de carbone imbrûlé formant ce qu'on appelle de la suie. Ces particules sont généralement supérieures à 10 micromètres. Les grosses particules de suie qui quittent la cheminée sont susceptibles de contenir de l'acide sulfurique condensé, par suite d'une réaction

avec l'humidité de l'air. C'est ce qu'on appelle de la suie acide. La suie acide est inesthétique, corrosive pour l'environnement et les surfaces métalliques qui y sont exposées. Ces particules de suie acide sont trop lourdes pour être entraînées au loin dans le panache de fumée. Il est facile de les limiter si on choisit bien le brûleur et que le dispositif de régulation de la chaudière est bien réglé.

Il existe de nombreuses autres particules rejetées par la combustion de mazout lourd susceptibles de causer des problèmes plus sérieux que la suie acide. Il peut s'agir de très petites particules de carbone combinées à des composés de soufre et à diverses cendres métalliques que le mazout résiduaire contient généralement en infimes quantités. Les particules rejetées, en particulier celles d'une petite dimension, inférieures à 2,5 micromètres, contiennent la majeure partie du soufre lié chimiquement aux métaux lourds présents dans les cendres de mazout. Quand on brûle du mazout lourd, de 30 % à 50 % des particules sont susceptibles d'avoir moins de 1,8 micromètre.

D'importants travaux sur les émissions de la combustion de mazout lourd ont été effectués au Research Triangle Park, en Caroline du Nord, sous l'égide de l'Environmental Protection Agency (EPA) des États-Unis. L'EPA a aussi étudié une gamme de mazouts lourds présentant différentes teneurs en soufre, les émissions de particules et les polluants atmosphériques dangereux ainsi produits. Le résumé des résultats de l'EPA est présenté dans le tableau ci-dessous :

Émissions	Catégorie de mazout			
	N° 2 S = 0,41 %	N° 5 S = 1,42 %	N° 6 S = 0,49 %	N° 6 S = 1,66 %
Particules totales, g/m ³	0,0061	0,0529	0,0148	0,1074
Antimoine, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	4,96 (0)	17,6 (33)	15,5 (28)
Arsenic, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	8,48 (16)	2,84 (5)	3,61 (7)
Béryllium, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0,066 (0)
Cadmium, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	0 (0)	0,934 (20)	7,22 (51)
Chrome, lb/10 ⁶ Btu	3,80 (148)	6,61 (31)	9,57 (42)	22,6 (39)
Plomb, lb/10 ⁶ Btu	1,15 (56)	25,4 (45)	102 (48)	513 (45)
Manganèse, lb/10 ⁶ Btu	6,11 (1110)	9,33 (43)	11,0 (70)	39,4 (80)
Nickel, lb/10 ⁶ Btu	2,96 (115)	896 (57)	508 (61)	1570 (67)
Sélénium, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	3,46 (6)	0,687 (1)	2,68 (5)
Vanadium, lb/10 ⁶ Btu	2,72 (88)	5870 (82)	401 (108)	6020 (76)
Métaux totaux, lb/10 ⁶ Btu	16,7	6820	1050	8190

L'abaissement de la teneur en soufre du mazout lourd n° 6 a pour effet de réduire les rejets de particules. Quand on abaisse la teneur en soufre du mazout lourd, on réduit du même coup sa teneur en soufre et en composés de métaux lourds comme le montrent les mêmes travaux de

l'EPA:

Éléments	Catégorie de mazout			
	N° 2	N° 5	N° 6	N° 6
Cendres, masse (%)	0,01	0,05	0,06	0,23
Soufre, masse (%)	0,41	1,42	0,49	1,66
Chlore, masse (%)	0,03	0,02	0,03	0,05
Arsenic, ppm	<1	<1	<1	<1
Antimoine, ppm	<1	<1	<1	<1
Béryllium, ppm	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cadmium, ppm	0,01	0,08	0,09	0,26
Chrome, ppm	0,05	0,41	0,43	1,06
Plomb, ppm	0,04	1,04	4	21
Manganèse, ppm	0,01	0,40	0,30	0,91
Mercure, ppm	0,11	0,02	0,02	0,02
Nickel, ppm	0,05	29,0	15,7	43,0
Sélénium, ppm	<1	<1	<1	<1
Vanadium, ppm	0,06	132	7	146

L'émission de composés organiques semble aussi dépendre de la teneur en soufre du mazout. Des dosages poussés effectués par l'EPA de 195 composés organiques au cours de la combustion de mazout n° 6 à faible teneur en soufre et de mazout n° 6 à forte teneur en soufre font état d'une augmentation des HAP totaux dans le cas du mazout n° 6 à forte en soufre, comme le montre le tableau ci-dessous pour certains de ces composés. Cependant, dans le cas des produits pétroliers raffinés, les émissions de HAP augmentent en raison de leur teneur élevée en composés volatils.

Catégorie de mazout	N°	N° 5	N° 6	N° 6
Teneur en soufre	0,41	1,42	0,49	1,66
HAP				
	Débit d'émission, lb/ 10¹² Btu			
Acénaphthène	0,019	0	0	0,036
Acénaphthylène	0,018	0,078	0	0,062
Anthracène	0	0,043	0,031	0
Benzo(a)anthracène	0,348	0,037	0,095	0,044
Benzo(a)pyrène	0,695	0	0	0
Benzo(b)fluoranthène	0,859	0	0	0
Benzo(g,h,i)pérylène	0,042	0,0287	0,027	0,066
Benzo(k)fluoranthène	0,745	0	0	0

Chrysène	0	0	0	0,029
Dibenzo(a,h)anthracène	0,430	0,093	0,038	0
Fluoranthène	0,882	0	0,052	0,049
Fluorène	0,098	0,042	0,041	0,072
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,129	0,033	0,028	0
Naphtalène	0,042	0,640	0,218	2,36
Phénanthrène	1,10	0,056	0,118	0,132
Pyrène	0,148	0	0,022	0,052
HAP totaux	5,93	1,05	0,669	2,90

L'une des façons d'abaisser la teneur en cendres et en soufre du mazout lourd consiste à soumettre le pétrole brut à une hydrodésulfuration avant de le raffiner. La technique aurait aussi pour avantage de réduire des problèmes qu'on rencontre généralement dans les raffineries comme la corrosion du matériel, le colmatage et l'empoisonnement des catalyseurs. L'hydrodésulfuration n'est qu'une des voies possibles de traitement du pétrole brut avant de le raffiner pour obtenir en aval un mazout lourd à faible teneur en soufre.

Dans une étude de Halkos (1995), on compare des techniques de désulfuration du charbon et du mazout avant leur combustion, pendant leur combustion et après leur combustion. Pour le mazout, on présente deux types de désulfuration préalable à la combustion, soit directe et indirecte. Dans la méthode directe, on fait réagir le résidu de la distillation initiale avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur pour former du H₂S, qui sera éliminé par la suite et transformé en soufre élémentaire. On mélange ensuite le produit désulfuré à du mazout pour en poursuivre le traitement éventuellement. On élimine le soufre en traitant le pétrole brut ou une partie du pétrole enrichi en soufre du circuit de raffinage avec de l'hydrogène sous pression en présence d'un catalyseur. Le procédé est reconnu pour être sensible aux caractéristiques de la charge d'alimentation et peut nécessiter une démétallisation au préalable. Cependant, la technique existe, est d'un usage courant et nul doute qu'on peut en accroître l'efficacité et en abaisser le coût.

Il existe des méthodes qui permettent d'éliminer jusqu'à 90 % soufre à l'arrivée pour une perte d'environ 8 % de combustible. Dans la méthode indirecte, on soumet les hydrocarbures légers de la distillation atmosphérique du pétrole brut à une deuxième distillation sous vide, puis à un hydrotraitement pour en retirer le soufre, et on les mélange ensuite à du mazout lourd pour produire un mazout léger à faible teneur en soufre. On peut ainsi abaisser la teneur en soufre d'environ 40 % pour une perte de combustible d'environ 5 %.

Dans l'étude de Halkos (1995), on fait remarquer que le coût de la désulfuration peut varier considérablement selon la taille de la raffinerie, le degré de désulfuration, la nature du pétrole brut et son prix. On cite une étude dans laquelle on évalue le coût de la désulfuration comme suit, en dollars US de 1985 :

Teneur en soufre du mazout lourd ramenée de 2,15 % à 1,0 % : 333 \$/te de SO₂ éliminé

Teneur en soufre du mazout lourd ramenée de 1,0 % à 0,7 % : 722 \$/te de SO₂ éliminé

Les procédés d'élimination du soufre au cours de la combustion, comme la combustion sur lit fluidisé ou l'injection de calcaire, nécessitent des dispositifs d'élimination des particules à haut rendement, ce qui fait qu'on ne les utilise généralement pas pour les chaudières à mazout. On estime que la désulfuration post-combustion au moyen de laveurs de gaz de combustion augmente de 15 % à 20 % le coût d'une centrale et que les frais d'exploitation d'une centrale au mazout se situent dans une fourchette de 610 \$US à 720 \$US/te de soufre éliminé.

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME	3
LISTE DES TABLEAUX.....	11
LISTE DES FIGURES	13
INTRODUCTION.....	15
SO ₂ , SO ₃ ET POINT DE ROSEE	18
CORROSION.....	29
ÉMISSIONS	38
Émissions de SO ₂ et de SO ₃	38
Émission de NO _x	40
Particules	47
Oxyde de carbone	60
Émissions de composés organiques	66
VALORISATION DES COMBUSTIBLES	70
Procédés de raffinage de base.....	70
Élimination du soufre.....	70
Élimination de l'azote.....	83
RESUME ET CONCLUSIONS	84
REFERENCES	90
ANNEXES	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Émissions caractéristiques de SO ₂ par diverses catégories de mazout	39
Tableau 2	Réduction du SO ₂ par l'injection de calcaire.....	40
Tableau 3	Émissions caractéristiques de NO _x de chaudières canadiennes munies d'un brûleur classique.....	41
Tableau 4	Émissions caractéristiques de NO _x de chaudières canadiennes à brûleur à faibles NO _x	42
Tableau 5	Émissions de NO d'une gamme de mazouts alimentant une petite chaudière à tubes de fumée (débit de chauffe 2 x 10 ⁶ Btu/h).....	43
Tableau 6	Données sur les émissions de NO _x de la base des Forces canadiennes de Halifax	46
Tableau 7	Contaminants présents dans les mazouts analysés par Miller et al (1996)	50
Tableau 8	Particules totales et métaux rejetés par les combustibles analysés par Miller et al (1996). (Les valeurs entre parenthèses sont des pourcentages par rapport à l'apport initial.)	50
Tableau 9	Conditions de combustion et émissions de particules par les mazouts lourds analysés par Miller et al (1998)	52
Tableau 10	Spectre granulométrique et teneurs en plomb des particules issues de la combustion d'huile usée analysée par Gulyurtlu et al (1996).....	60
Tableau 11	Émissions de CO caractéristiques des appareils au mazout	64
Tableau 12	Débits d'émission d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par quatre catégories de mazout, résultats publiés par Miller et al. (1996).....	66
Tableau 13	Données de CONCAWE sur le soufre présent dans le pétrole brut et les produits pétroliers pour l'Europe de l'Ouest en 1992 (De Vecchi et al., 1996).....	73
Tableau 14	Débits d'alimentation pour la désulfuration du pétrole (Voorhies et al., 1963A).....	74
Tableau 15	Cinq schémas de raffinage du pétrole et quantités traitées selon chaque	

	procédé (Koslov et al., 1993)	78
Tableau 16	Production à partir de cinq schémas de raffinage du pétrole, en pourcentage de l'apport en résidus de la distillation atmosphérique à teneur moyenne en soufre (Koslov et al., 1993)	78
Tableau 17	Quantités produites selon cinq schémas de raffinage du pétrole et coûts relatifs (Koslov et al., 1993)	79
Tableau 18	Résultats de la démétallisation d'un pétrole brut vénézuélien (Voorhies et al., 1963B).....	81
Tableau 19	Résultats de la démétallisation de diverses charges d'alimentation de pétrole (Voorhies et al., 1963B)	82
Tableau 20	Options et coûts de la réduction des émissions de soufre (Halkos, 1995)	88

LISTE DES FIGURES

Fig. 1	– Variation du point de rosée de gaz contenant du H ₂ SO ₄ ayant différentes teneurs en vapeur d'eau.....	20
Fig. 2	– Comparaison des données sur la relation entre le point de rosée et la concentration de H ₂ SO ₄ dans les gaz d'émission.....	23
Fig. 3	– Relation entre le point de rosée acide et la concentration de H ₂ SO ₄ dans les gaz d'émission.....	24
Fig. 4	– Relation entre la concentration de SO ₃ et la teneur en oxygène des gaz d'émission du charbon Four Star	26
Fig. 5	– Relation entre le point de rosée acide et la teneur en oxygène des gaz d'émission du charbon Four Star	27
Fig. 6	– Relation entre le point de rosée acide et la teneur en SO ₃ des gaz d'émission.....	28
Fig. 7	– Effet d'un excès d'air à basse température sur la corrosion de l'acier au carbone	31
Fig. 8	– Profils de SO ₃ en présence de revêtements de MgO	36
Fig. 9	– Incidence du soufre sur les émissions de NO d'origine thermique et de NO du combustible pour une gamme de rapports stœchiométriques dans la zone primaire.....	49
Fig. 10	– Spectre volumétrique des particules mesuré par mobilité électrique et diffusion de la lumière pour la combustion du mazout n° 5.....	54
Fig. 11	– Spectre volumétrique des particules mesuré par mobilité électrique et diffusion de la lumière pour la combustion du mazout n° 6.....	55
Fig. 12	– Effet du rapport air-mazout sur le spectre granulométrique pour le brûleur Y-2.....	57
Fig. 13	– Effet de la teneur en soufre du mazout sur le spectre granulométrique pour le brûleur B-1 pour différents écarts entre l'injecteur et le disque de stabilisation.....	58
Fig. 14	– Comparaison des émissions de particules fines par un brûleur de mazout et par des voitures diesel et à essence.....	59

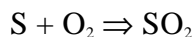
Fig. 15	– Corrélation entre les émissions de CO et les débits de vapeur, de mazout et d'air dans la chaudière n° 3.....	62
Fig. 16	– Débits d'émission de composés organiques volatils et semi-volatils hormis les composés carbonyles des quatre mazouts analysés.....	68
Fig. 17	– Débits d'émission mesurés des composés carbonyles (aldéhydes et cétones) des quatre mazouts analysés	69
Fig. 18	– Schéma théorique d'une raffinerie comprenant des unités de distillation atmosphérique, de viscoréduction, de distillation sous vide et d'hydrodésulfuration catalytique.....	72
Fig. 19	– Augmentation du coût de production de mazouts résiduaire à faible teneur en soufre.....	76
Fig. 20	– Dangers pour la santé de la pollution par le dioxyde de soufre	87

INTRODUCTION

Les combustibles à base de pétrole sont d'un usage courant depuis environ un siècle et, depuis, nous sommes devenus de plus en plus dépendants à leur égard. Sur le plan du coût et de la disponibilité, ils sont restés concurrentiels par rapport aux autres combustibles; sur le plan de la souplesse d'utilisation, de la densité d'énergie et de la polyvalence de distribution, ils offrent de nets avantages; comme carburants de transport pour les véhicules automobiles, les avions, les locomotives et les navires, ils ont peu de concurrents. Cependant, ils comportent aussi des inconvénients, en raison principalement des polluants qu'ils rejettent qui non seulement nuisent à la santé, mais contribuent aussi aux pluies acides et souvent à la corrosion des appareils de combustion comme les chaudières à vapeur.

Les émissions les plus préoccupantes sont les oxydes de soufre (SO_2 et SO_3), les oxydes d'azote, généralement désignés par le symbole NO_x , et les particules constituées de carbone, la suie et les petites quantités de contaminants du mazout comme le vanadium et le nickel. Viennent ensuite les émissions d'oxyde de carbone (CO), de composés organiques volatils (COV) et d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP). Il n'est pas question dans le présent document des rejets les plus importants au cours de la combustion d'hydrocarbures, soit la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone (CO_2), qu'on jugeait inoffensifs naguère, mais qui sont désormais considérés comme des facteurs de changement climatique, parce que les techniques dont on dispose actuellement n'offrent pas le moyen de les maîtriser.

L'émission de dioxyde de soufre (SO_2) est probable et prévisible par suite de la combustion de combustibles sulfurés. Le principal mécanisme de formation est très simple :



D'autres mécanismes peuvent toutefois entrer en jeu. Son rôle comme précurseur des pluies acides est désormais bien compris et nous en savons beaucoup sur les nombreux mécanismes par lesquels cette substance peut participer à l'attaque des surfaces métalliques des chaudières à vapeur soumises à des températures élevées ($>500\text{ }^\circ\text{C}$). L'oxyde de soufre supérieur, SO_3 , qui se forme aussi au cours des procédés de combustion, a une incidence directe moindre sur l'environnement du fait surtout que son débit d'émission ne représente que 1 % environ de celui du SO_2 . Cependant, le SO_3 réagit facilement avec l'eau pour former H_2SO_4 , et est donc une cause importante de corrosion à température relativement basse ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) dans les chaudières et les chauffe-eau.

Au début du XX^e siècle, Johnstone (1929) a remarqué que l'acide sulfurique présent dans les gaz d'émission avait pour effet d'élever le point de rosée et par conséquent la température à laquelle la condensation est susceptible de se produire et d'entraîner la corrosion. Cependant, en raison de l'inefficacité des appareils de combustion d'alors, la température des gaz rejetés étant élevée, la corrosion de l'extrémité froide des appareils causait peu d'ennui. Par la suite, au milieu du XX^e siècle, on a accru l'efficacité des chaudières des centrales grâce à des réchauffeurs d'air, à des économiseurs et à d'autres dispositifs de récupération de chaleur. Les

dispositifs efficaces de production de chaleur et d'énergie qui employaient de l'eau chaude se sont répandus et la corrosion à basse température est devenue tout à coup un problème généralisé qui a stimulé intensément la recherche.

Après deux décennies, nous en avons appris beaucoup sur la façon de limiter la formation de SO_3 et d'atténuer la corrosion à basse température, soit à l'extrémité froide des appareils. La compréhension des mécanismes de corrosion à température élevée en présence de soufre avait aussi fait des progrès, même si ces mécanismes étaient multiples et complexes. En combinaison avec le chlore, un élément courant à l'état de traces dans le charbon et les déchets municipaux, les composés sulfurés provoquent une corrosion à température élevée qui continue de poser des défis à la science de la métallurgie.

Cependant, pendant que les problèmes de corrosion étaient aplanis, l'inquiétude à propos des émissions atmosphériques grandissait, le SO_2 étant un composé particulièrement préoccupant. Dans ce cas, deux solutions s'offrent : l'une consiste à éliminer, au moyen de laveurs, le SO_2 des gaz d'émission avant qu'il ne quitte la cheminée, l'autre consiste à éliminer le soufre du combustible. Les deux ont été pratiqués dans la mesure où l'aspect économique l'autorisait; le lavage des gaz devient non rentable pour les grands équipements; la désulfuration du combustible à la source est onéreuse aussi, mais peut bénéficier d'économies d'échelle, d'avancées de la recherche et, peut-être, d'une analyse des coûts-avantages sur un large front.

En tant que précurseurs des pluies acides, les émissions d'oxyde nitrique et de dioxyde d'azote (collectivement, les NO_x), se comparent au SO_2 . Ces composés se forment au cours de la combustion, à partir de l'azote atmosphérique et des composés d'azote organique présents dans le mazout. On dispose de différents moyens pour en abaisser la teneur, avec un succès moindre dans le mazout lourd, où la teneur en composés d'azote organique est assez élevée.

Pour ce qui est des particules, la recherche au cours de la deuxième moitié du XX^e siècle a démontré les effets potentiellement nocifs pour la santé des particules micrométriques ou submicrométriques. De toute évidence, certaines substances sont plus toxiques que d'autres mais aucune est sans effet. Les travaux de recherche menés en parallèle ont montré que la combustion de produits pétroliers dégagent d'importantes quantités de particules respirables. Ces particules sont surtout constituées de carbone dans le cas des produits raffinés comme l'essence, le carburant diesel et le mazout léger. Cependant, une bonne partie d'un baril de pétrole, allant de la moitié aux deux tiers, est transformée en produits raffinés, le reste, qui contient la plupart des contaminants, servant à produire du mazout lourd. Quand on le brûle, le mazout lourd dégage des particules de carbone combinées à ces contaminants qui, en quantités diverses, font partie de la teneur en cendres du pétrole brut.

La présente étude porte sur un échantillon représentatif de la documentation pertinente produite depuis 50 ans. Il y est question des quantités de contaminants et de rejets précités, de leurs mécanismes de formation, des principaux mécanismes de corrosion et des techniques antipollution existantes. Finalement, on passe en revue les techniques existantes pour éliminer les

contaminants au stade du raffinage, ce qui se présente comme la voie susceptible d'être la plus fructueuse pour faire des avancées.

SO₂, SO₃ ET POINT DE ROSEE

La reconnaissance précoce de l'incidence du H₂SO₄ sur le point de rosée des gaz d'émission a déjà été mentionnée (Johnstone, 1929). Parmi les premiers travaux de recherche sur les mécanismes en jeu, il faut citer ceux de la British Coal Utilization Research Association. Ainsi, en 1949, Whittingham (1949), citant des travaux antérieurs (Taylor, 1942; Dooley & Whittingham, 1946; Whittingham, 1948), a présenté la relation reproduite ci-dessous à la figure 1 du point de rosée par rapport au H₂SO₄ dans des gaz d'émission exempts de poussière contenant diverses quantités d'eau. On a déterminé le point de rosée au moyen d'un appareil de mesure constitué d'un gobelet en verre refroidi à l'air contenant deux électrodes, l'une d'elles agissant aussi comme un thermocouple qui mesurait la température à la surface du gobelet. On créait un potentiel électrique continu de faible tension entre les électrodes et, au fur et à mesure que le courant d'air refroidissait le gobelet, la condensation formait un pont électrique. La température du gobelet à laquelle le flux électrique était détecté correspondait au point de rosée. On fit un essai chimique par voie humide pour doser le SO₂ et le H₂SO₄. Les concentrations de SO₃ et de H₂SO₄ peuvent être considérées comme égales, même en présence d'une légère quantité d'eau; la figure 1 montre donc que de 50 à 100 ppm de SO₃ peuvent élever le point de rosée de 50 à 80 °C.

Whittingham poursuivit ses travaux pour démontrer que l'oxydation de SO₂ par l'oxygène atomique



est un important mécanisme de formation de SO₃. L'ajout d'espèces comme H₂, Pb(C₂H₅)₄ et Fe(CO)₅, plus susceptibles de réagir avec l'oxygène atomique que SO₂, ont effectivement réduit la formation de SO₃ et abaissé le point de rosée.

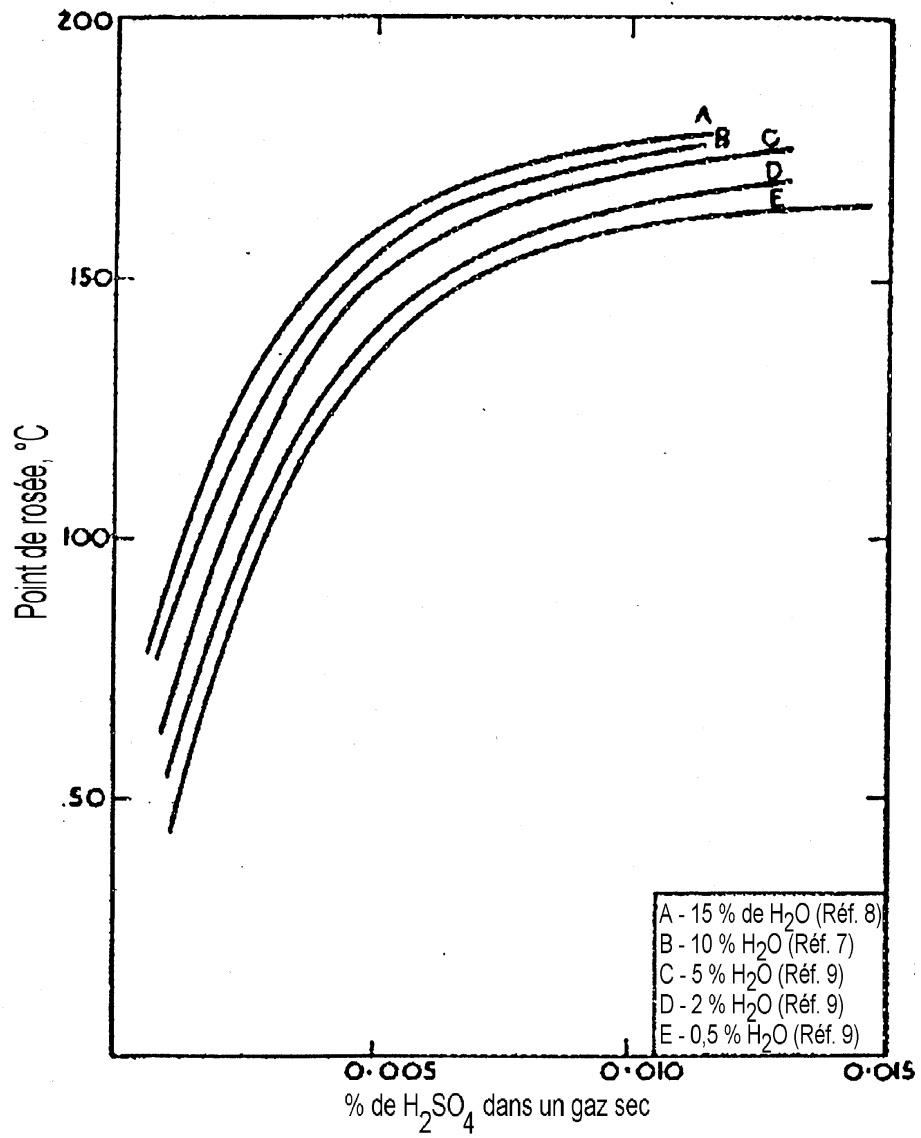
Depuis que, dans la fabrication de H₂SO₄, on a utilisé l'oxyde ferrique (Fe₂O₃) pour catalyser le SO₂ en SO₃, il a été établi que l'importante surface de métal oxydé dans une chaudière peut produire du SO₃ de la même façon. Le fait a été démontré par Tolley (1948) sur de l'acier doux porté à 600 °C. Cependant, Crossley (1946) a déterminé que la corrosion mettant en jeu le soufre n'était pas un problème dans les chaudières à vapeur haute pression britanniques alimentées en charbon à forte teneur en soufre, et Barkley et al. (1947) ont montré que plus il y avait de cendres volantes, moins il y avait de SO₃, ce qui indique que ce dernier est absorbé par les cendres.

Hedley (1962) entreprit l'étude de la formation du SO₃ en se servant d'un petit four conçu pour produire une flamme dont on pouvait régler le mélange. Le combustible employé était du kérosène auquel on avait ajouté du bisulfure de carbone pour élever la teneur en soufre d'environ 2 %. Voici ses conclusions :

- dans des conditions sous-stoichiométriques, il ne se formait pas de SO₃;
- en présence d'excès d'air, la formation de SO₃ dans la flamme atteignait 70 ppm, même

si on avait pu s'attendre que la température élevée de la flamme, qui pouvait atteindre 1500 °C, aurait pu favoriser la décomposition du SO_3 en SO_2 ;

Fig. 1 – Variation du point de rosée de gaz contenant du H_2SO_4 ayant différentes teneurs en vapeur d'eau



- sauf en présence d'excès d'air, la concentration de SO_3 augmentait fortement à partir du point d'inflammation, pour culminer à un point en aval équivalant à une durée de vie de 0,03 s, pour ensuite baisser progressivement.

Hedley en conclut que la quantité de SO_3 formée dépend davantage de la quantité d'oxygène atomique présente que de la concentration de soufre et que la formation de SO_3 dans la flamme est nettement plus importante que la formation qui s'ensuit par catalyse.

D'autres travaux de divers chercheurs sur le point de rosée acide, bien résumés par Lisle et Sensenbaugh (1965), contestèrent la fiabilité des points de rosée déterminés par l'appareil de mesure du point de rosée. P. Müeller (1959) avait eu recours à des relations thermodynamiques pour calculer les points de rosée de gaz d'émission contenant de très faibles concentrations d'acide sulfurique, et ces résultats firent ressortir une relation différente de celle obtenue par l'appareil de mesure du point de rosée (voir fig. 2 ci-dessous). Lisle et Sensenbaugh entreprirent de doser le SO_3 et le SO_2 au moyen d'un appareil mis au point par Goksøyr et Ross (1962), dans un gaz d'émission de synthèse constitué d'azote, d'oxygène, de dioxyde de carbone et de dioxyde de soufre. On fit varier la concentration de SO_3 en injectant dans le flux gazeux des quantités connues de H_2SO_4 dilué dans un évaporateur. Puis, en faisant varier la température du condenseur de SO_3 et en dosant le SO_3 retenu par rapport au SO_3 qui sortait du condenseur, on put déterminer la température à laquelle une concentration donnée de SO_3 saturait le gaz d'émission, température qui correspondait au point de rosée acide. Les résultats de ces travaux, présentés à la fig. 3, confirment l'exactitude des calculs de Müeller fondés sur l'équilibre thermodynamique.

Des travaux effectués au Battelle Memorial Institute par Levy et Merryman (1965) sur la combustion de H_2S dans une flamme unidimensionnelle montrèrent que H_2S est d'abord oxydé en SO ($\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}$) puis en SO_2 ($\text{SO} + 1/2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_2$). Puis l'oxydation en SO_3 peut se produire en présence d'oxygène atomique ($\text{SO}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{SO}_3$) ou d'oxygène moléculaire ($\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_3$). La formation de SO_3 augmentait considérablement en présence de platine comme catalyseur, en particulier à des températures supérieures à 600 K. Le V_2O_5 et les oxydes de cuivre étaient moins efficaces comme catalyseurs, mais produisaient quand même 500 ppm de SO_3 , ce qui est nettement supérieur aux quantités normalement présentes dans une flamme ordinaire.

Dans une étude de la réduction du SO_3 par un faible excès d'air et un additif au magnésium dans une chaudière de 185 MWe alimentée au mazout lourd, Reese et al (1965) découvrirent que la formation de SO_3 dépendait tout autant de la charge de la chaudière que de la quantité d'air en excès. Ainsi, quand on faisait marcher la chaudière avec 2 % d'excès d'oxygène sans additif, la concentration de SO_3 à l'entrée du réchauffeur d'air était de 56 ppm pour une production de 185 MWe, de 39 ppm pour une production de 110 MWe et de 12 ppm pour une production de 44 MWe. Dans tous les cas, la concentration de SO_3 baissait quand on portait l'excès d'oxygène au-dessous de 2 %. L'augmentation de SO_3 en fonction de la charge peut

s'expliquer par la présence accrue d'oxygène atomique à laquelle on peut s'attendre à des températures élevées dans le foyer, qui existe à charge élevée, mais les auteurs établirent ultérieurement que la concentration de SO_3 était très faible – c.-à-d. 3 ppm – à la sortie du foyer mais qu'elle avait décuplé à l'entrée du réchauffeur d'air. Ce résultat suppose la formation de SO_3 par catalyse mettant en jeu les surfaces de convection.

Fig. 2 – Comparaison des données sur la relation entre le point de rosée et la concentration de H_2SO_4 dans les gaz d'émission

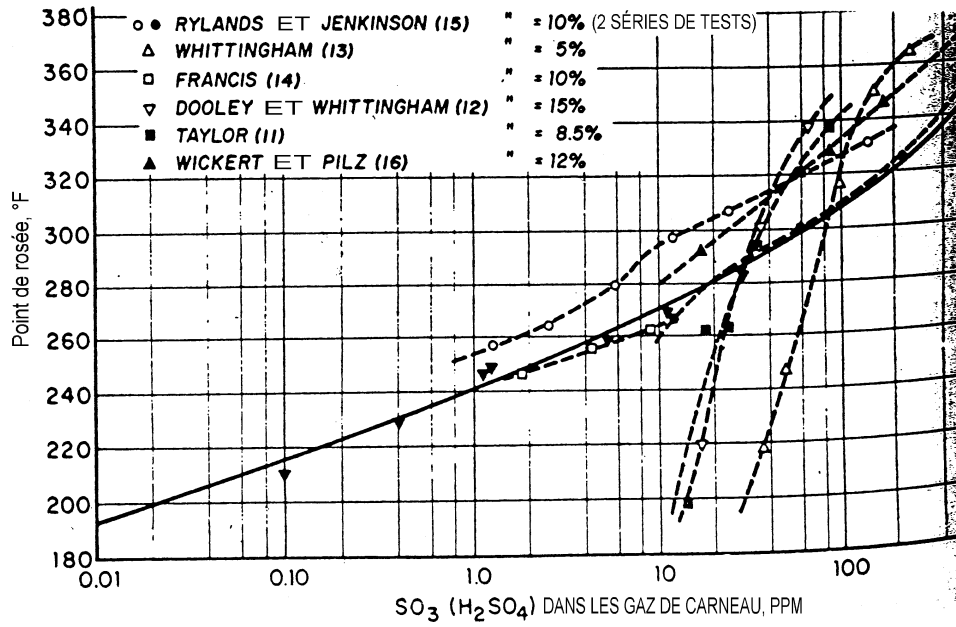
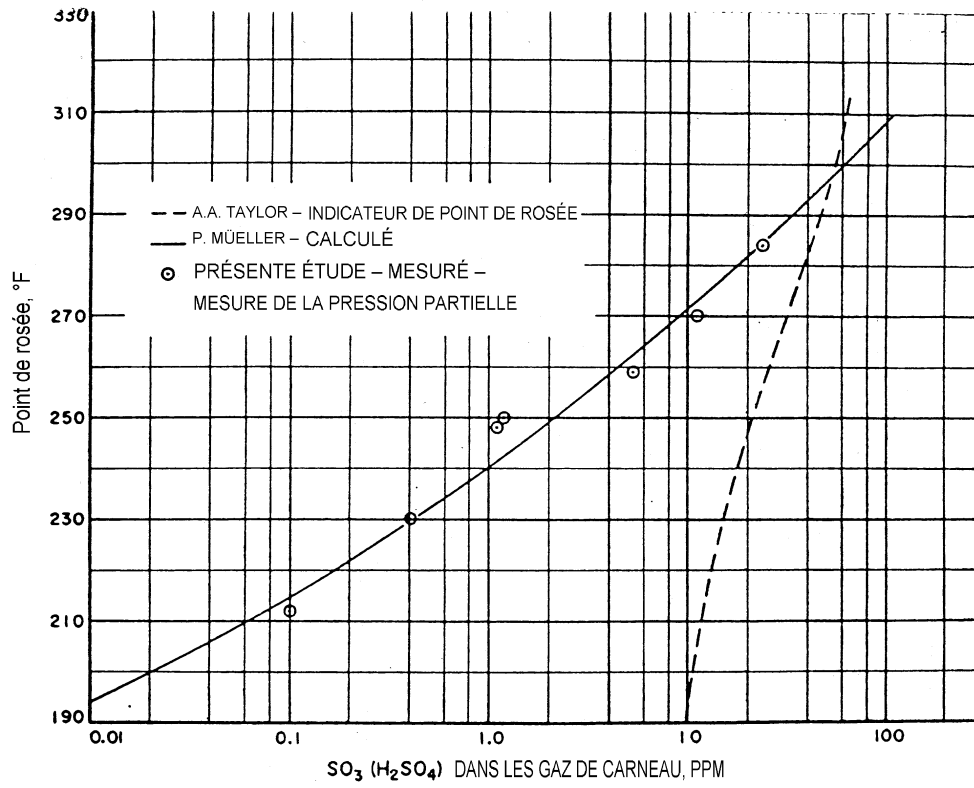


Fig. 3 – Relation entre le point de rosée acide et la concentration de H₂SO₄ dans les gaz d'émission



Au même moment, d'importants travaux de recherche étaient conduits chez CANMET, dans une chaudière expérimentale bien instrumentée. Au cours d'un programme d'essais (G.K. Lee et al., 1967) on alimenta la chaudière en charbon pulvérisé, soit deux charbons de l'Est du Canada à forte teneur en soufre (6,3 et 7,3 % S, base sèche) et un charbon de lignite de l'Ouest du Canada contenant 0,7 % S, base sèche, pour une quantité d'oxygène près de la quantité stœchiométrique, à 8 % dans les gaz d'émission. Les fig. 4 et 5 montrent respectivement la concentration de SO_3 et le point de rosée acide par rapport aux données théoriques de Müller. G.K. Lee et al. (1967) en conclurent que lorsqu'on brûle du charbon à forte teneur en soufre, la relation entre la teneur en soufre, la quantité de SO_3 , le point de rosée acide et le risque de corrosion devient imprévisible. Ce résultat peut s'expliquer par l'effet des cendres, dont la teneur dans les essais variait entre 10 % et 17 %. Cependant, la concentration de SO_3 et le point de rosée acide baissaient toujours quand la concentration d'oxygène en excès était inférieure à 1 % dans les gaz d'émission.

Par la suite, la même équipe de CANMET utilisa la chaudière expérimentale pour étudier la formation de SO_3 dans la combustion de mazout n° 6 (G.K. Lee et al., 1969). Les teneurs en SO_3 des gaz d'émission se révélèrent anormalement basses et il fut établi que la suie en était la cause. Dans le foyer alimenté en charbon, la suie qui se formait avait tendance à se déposer sur les parois et, comme elle était adhésive et poreuse, elle favorisait la condensation de H_2SO_4 , qui se formait lorsque l'effet refroidissant des parois faisait baisser la température de SO_3 au-dessous du point de rosée acide.

L'acide peut se condenser dans la suie avant qu'elle se dépose sur les parois du foyer, mais dans un cas comme dans l'autre, le métal des parois du foyer est alors attaqué. Comme prévu, la chauffe avec un faible excès d'air fit baisser le point de rosée acide. Il faut surtout retenir que l'ajout de MgO au mazout dans la proportion de 1/1000 eut pour effet de neutraliser l'acide présent dans l'excès d'air.

Ces travaux de recherche novateurs chez CANMET ont généralisé l'emploi de la technique d'injection de MgO dans le mazout lourd alimentant les grandes centrales. Les centrales d'utilité publique peuvent ainsi fonctionner en toute sécurité et de façon fiable, tout en abaissant sensiblement leurs frais d'exploitation et d'entretien en consommant du mazout lourd à forte teneur en soufre.

Fig. 4 – Relation entre la concentration de SO₃ et la teneur en oxygène des gaz d'émission du charbon Four Star

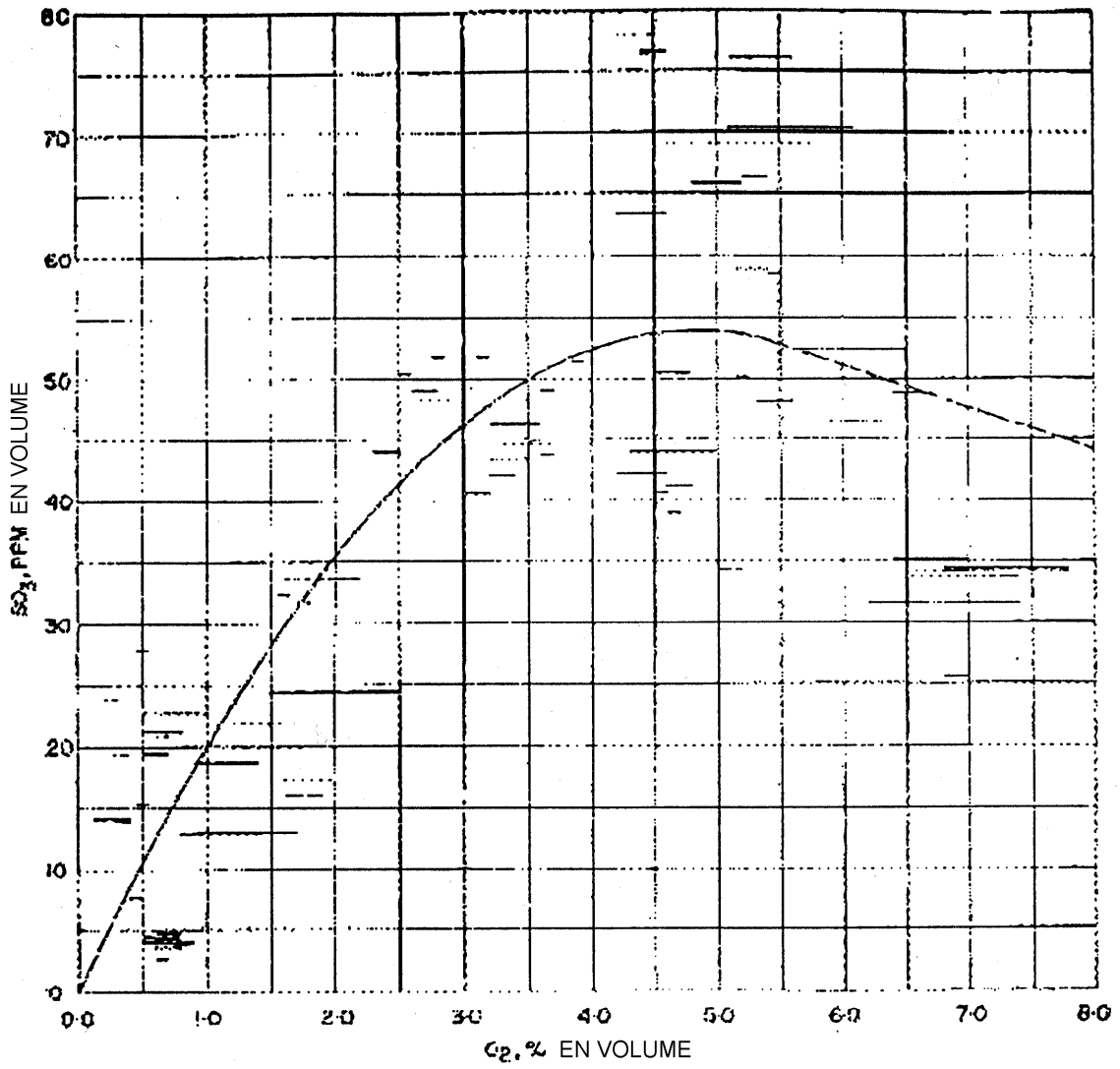


Fig. 5 – Relation entre le point de rosée acide et la teneur en oxygène des gaz d'émission du charbon Four Star

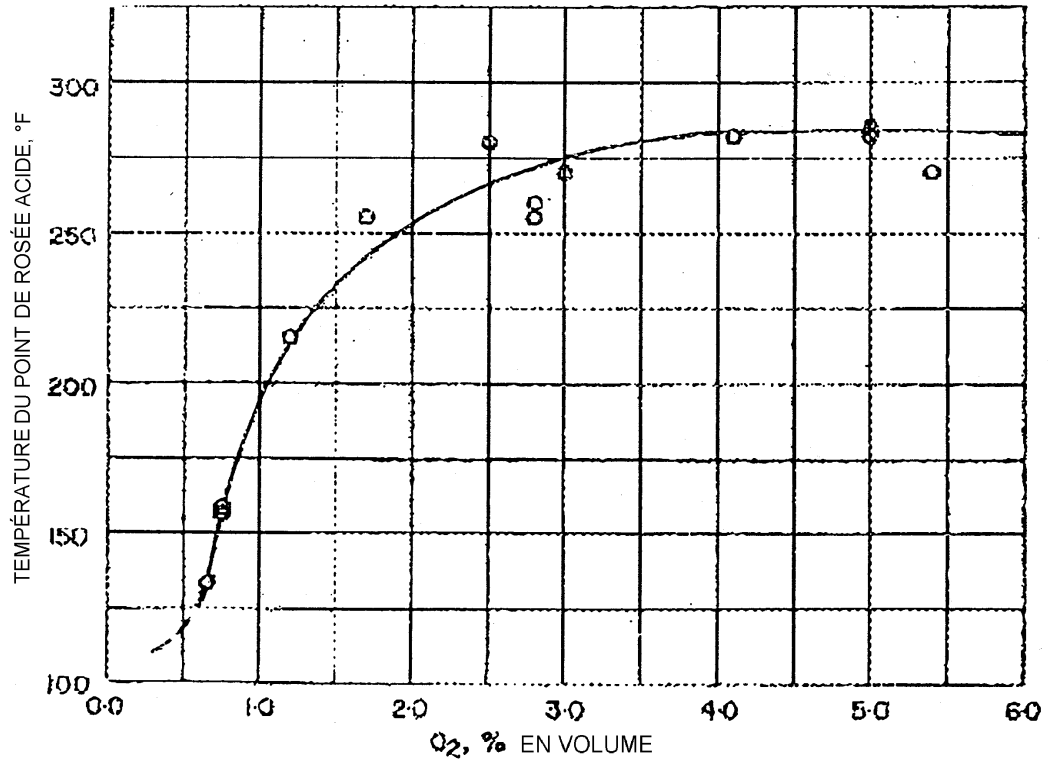
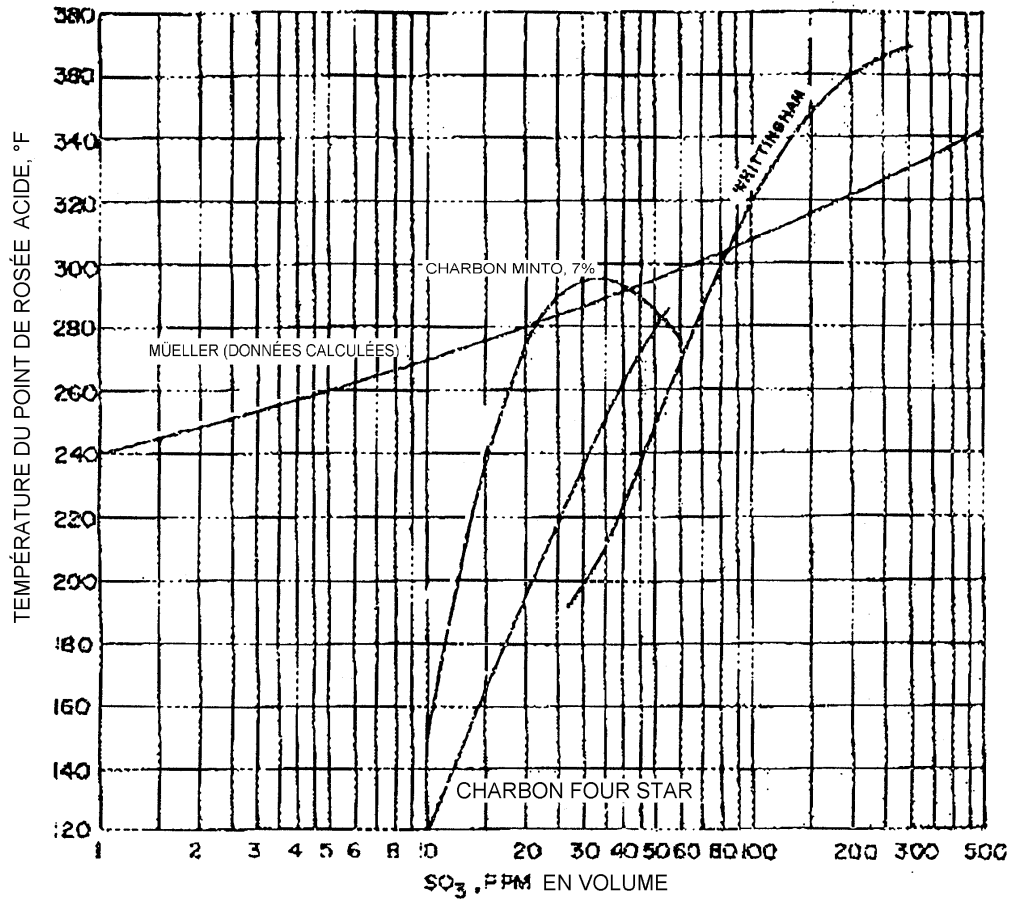


Fig. 6 – Relation entre le point de rosée acide et la teneur en SO₃ des gaz d'émission



CORROSION

Nous avons déjà dit que le rôle du soufre présent dans le mazout, dans la détérioration des chaudières à vapeur, avait été reconnu et avait fait l'objet d'importants travaux de recherche au cours de la deuxième moitié du XX^e siècle. Syrett (1994) a affirmé que dans les chaudières à vapeur de centrales alimentées en combustible fossile, la corrosion cause 50 % des interruptions forcées et ajoute 10 % au coût de l'électricité. Bien entendu, le soufre n'est pas le seul en cause; des composés d'oxygène, d'azote, de calcium, de chlore, de sodium, de potassium et de vanadium jouent aussi un rôle, parfois dans des relations très complexes. C'est particulièrement vrai de la corrosion à température élevée, c.-à-d. lorsque les tubes de la chaudière à vapeur fonctionnent à des températures de 400 à 650 °C en présence de cendres fondues et d'oxydes. Dans ces conditions, même les aciers fortement alliés peuvent subir une corrosion catastrophique. Dans la corrosion de l'extrémité froide des appareils ou à basse température, c.-à-d. lorsque la température est inférieure au point de rosée acide, le H₂SO₄ formé à partir du soufre présent dans le combustible est le principal agent bien que, dans certaines circonstances, le HCl et le H₂CO₃ peuvent aussi y contribuer. Le vanadium peut aussi jouer un rôle important dans la corrosion à température élevée. Il offre un intérêt particulier dans le cadre de la présente étude du fait que c'est un important constituant des cendres du mazout lourd. Le chlore, un autre élément susceptible de provoquer une corrosion catastrophique à température élevée, est particulièrement préoccupant pour les appareils brûlant les déchets municipaux du fait du chlore introduit par le chlorure de polyvinyle. Cependant, comme le chlore n'est pas un contaminant courant du mazout, il n'en sera question que de façon limitée.

Corrosion par le soufre

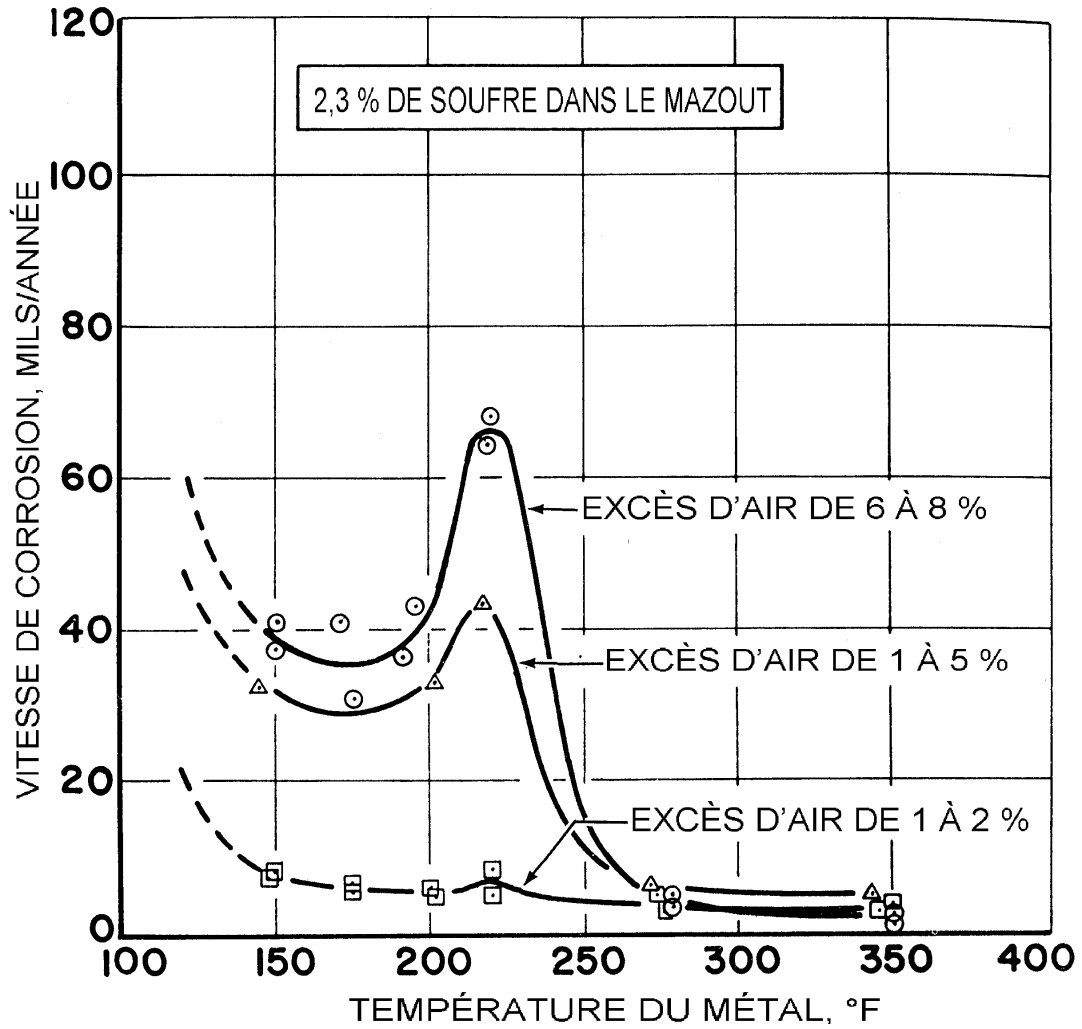
Le soufre, contaminant courant de la plupart des catégories de charbon et de mazout, est la cause élémentaire la plus répandue de la corrosion des surfaces exposées aux flammes. Plusieurs mécanismes semblent entrer en jeu pour attaquer le métal des tubes, selon la composition des cendres du combustible, la composition des gaz d'émission, l'alliage dont les tubes sont fabriqués et la température, et la présence d'autres éléments comme le chlore et le vanadium. Des analyses à la microsonde électronique des tubes attaqués révèlent généralement la présence de sulfures sur le front de corrosion ainsi que dans les couches supérieures des dépôts (Kirsch and Reuchel, 1977; Brandel and Moussel, 1973; Kautz and Kirsch, 1973; Kung and Eckhart, 1993).

Après qu'on eut établi que l'oxygène atomique était un important précurseur de SO₃ et donc de H₂SO₄, il semblait logique de combattre la corrosion à basse température en utilisant des appareils de combustion avec le moins d'excès d'air possible pour limiter la formation d'oxygène atomique. La justesse de cette approche fut révélée la première fois par Glaubit (1963A; 1963B) et devint rapidement le mode opératoire courant lorsque la corrosion de l'extrémité froide posait un problème. Reese et al. (1965), dans d'importants travaux sur une chaudière à vapeur de centrale de 185 MWe alimentée en mazout lourd, montrèrent que, dans les gaz d'émission, H₂SO₄ passait de 52 à 20 ppm lorsque O₂ dans ces mêmes gaz passait de

1,5 % à 0,5 %. Stelliga et Burnett (1970) publièrent les données présentées à la fig. 7, faisant état d'une forte réduction quand on diminuait l'excès d'air dans une chaudière à mazout.

La pose d'un revêtement protecteur sur les régions touchées a été une autre façon de combattre la corrosion à basse température. Johnson et al. (1994) décrivent l'utilisation de tubes enduits de téflon dans les échangeurs de chaleur à condensation, ainsi que l'utilisation d'un laveur intégré et d'un échangeur de chaleur à condensation pour éliminer en bonne partie le SO_2 , le SO_3 , les particules et les contaminants des gaz d'émission.

Fig. 7 – Effet d'un excès d'air à basse température sur la corrosion de l'acier au carbone



Pour prévenir les dommages causés aux revêtements protecteurs par la chaleur, la température d'admission des gaz est limitée à 260 °C. Sans doute faut-il soumettre l'effluent du condensat à un traitement neutralisant. Les chaudières à condensation alimentées au mazout ont aussi été protégées contre la corrosion à basse température au moyen de revêtements de résine phénolique appliqués sur les tubes de l'extrémité froide, comme le signalent Faller et al (2001).

La marche à faible excès d'air s'est révélée avantageuse pour une autre raison : elle réduit les émissions d'oxydes d'azote (NO_x), un autre précurseur des pluies acides. C'est ce qui explique que même les appareils au gaz naturel, combustible qui ne contient que d'infimes traces de soufre, fonctionnent avec un minimum d'excès d'air. Cependant, il y a des inconvénients. Le mélange imparfait combustible-air peut donner lieu à des conditions sous-stœchiométriques localement qui, à leur tour, peuvent accroître les émissions de CO et de suie et favoriser la corrosion. C'est ainsi que Schneider et al. (2000), en tentant de réduire la forte corrosion de l'extrémité froide du réchauffeur d'air d'une chaudière à mazout en faisant varier divers paramètres de la pulvérisation du combustible, découvrirent qu'il suffisait de réduire l'excès d'air pour diminuer la teneur en SO_3 , ce qui, malheureusement, augmentait les émissions de CO et la formation de suie.

Les voies par lesquelles le soufre atteint le métal des tubes sont multiples. Baumann (1975) a remarqué qu'en milieu réducteur, p. ex. 6,5 % de CO, comme cela se produit parfois dans des chaudières à cendres fondues, d'importantes quantités de soufre provenant du combustible peuvent se transformer en H_2S plutôt qu'en SO_2 , d'où un milieu très corrosif, ce qui est bien connu dans les procédés de gazéification. Le mécanisme consiste en une attaque en phase gazeuse qui forme des sulfures métalliques à partir du métal des tubes.

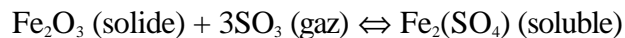
Baumann, (1975) dans l'interprétation des résultats sur l'encrassement, observa que le charbon solide ne brûle qu'en se transformant en CO et qu'ainsi chaque particule de combustible est enveloppée de CO à l'état gazeux. Ce milieu réducteur extrêmement localisé favorise la libération de soufre sous la forme H_2S , mais aussi la réaction avec des composés minéraux formant des sulfures comme CaS , Na_2S et FeS . Comme ces composés présentent généralement des points de fusion inférieurs à leurs oxydes correspondants, ils peuvent former des dépôts collants sur les tubes et se transformer progressivement, en milieu propice à l'oxydation, en oxydes durs ou en sulfates. Le point à retenir est que le dépôt qu'on trouve sur un tube ne rend pas nécessairement compte de ce qui s'est produit; il peut avoir une histoire qui serait très riche d'enseignements si on la comprenait.

Dans une étude récente de l'évolution d'espèces gazeuses de soufre et de chlore au cours d'une pyrolyse et d'une combustion à température contrôlée, on a employé un analyseur de gaz quadripolaire et un analyseur gravimétrique par procédé thermique jumelés à un spectromètre infrarouge par transformation de Fourier (Illinois State Geological Survey, 1992). On a découvert que dans une combustion en milieu réducteur, il se formait, à l'état gazeux, du COS et du H_2S en même temps que du SO_2 .

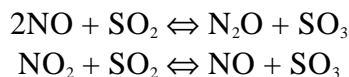
Pour obtenir des données plus représentatives de la marche des chaudières, Kung et Eckhard (1993) ont exposé des échantillons d'acier ferritique et austénitique à des gaz d'émission simulés contenant de 0,05 à 0,5 % de H₂S. Ils ont obtenu des produits de corrosion qui formaient des écailles en plusieurs couches, la couche supérieure étant constituée de sulfure de fer, sous laquelle se trouvaient des couches d'oxyde de fer et de sulfure de fer dans le cas des alliages ferritiques, d'oxyde de chrome dans le cas des alliages austénitiques. La vitesse de corrosion dépendait de la composition de l'alliage, de la température et de la teneur en H₂S, généralement dans cet ordre d'importance.

Des travaux quelque peu analogues avaient été effectués plus tôt par Levy et Merryman (1966). Ils avaient enduit des rondelles d'acier à faible teneur en carbone (Vycor) d'oxyde ferrique (Fe₂O₃), de magnétite (Fe₃O₄) et de mélanges de ces oxydes avec de l'hydroxyde de sodium. Ces rondelles avaient été exposées à divers mélanges de gaz contenant du SO₂, SO₃ et H₂S ainsi que de l'azote et de l'oxygène. La température des gaz était de 600 °C. Ils ont conclu que le Fe₃O₄ réagit directement avec les oxydes de soufre pour produire des sulfates, tandis que Fe₂O₃ réagit moins dans ce cas. Le SO₃ produisit plus de sulfates que le SO₂; sur les rondelles d'acier doux, l'ajout de O₂ au gaz ou de NaOH au revêtement augmenta la formation de sulfates. La formation de sulfure ferreux (FeS) fut maximale sur les rondelles de métal en l'absence de O₂, qui se déposa sur le métal d'origine. Le SO₂ et le SO₃ se révélèrent capables de réagir avec le métal, qu'il fut revêtu de FeO, de Fe₂O₃ ou de Fe₃O₄.

Bien que le SO₂ soit une forme très répandue de soufre qui entre en contact avec les tubes de chaudière, on ne le considère pas aussi corrosif que le SO₃. L'oxyde supérieur attaque beaucoup plus le métal et on estime qu'il joue un rôle important dans la facilité à former des sulfures ou des sulfates métalliques, même s'il représente une fraction des formes de soufre total, en particulier dans des conditions de marche où l'excès d'air est faible. Brandel et Mousset (1973) ont conclu que le SO₃ réagit avec le métal des tubes pour former Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ et FeS. Cutler et al (1974) ont établi que le SO₃ peut sulfater Fe₂O₃ de la façon suivante :



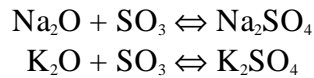
Ils ont remarqué que la solubilité des oxydes métalliques dans les dépôts de sulfate fondu doit être relativement faible dans les pressions partielles d'équilibre typiques du SO₃ dans les appareils de combustion. Cependant, ils précisent aussi que les composés de vanadium dans les dépôts qui se forment sur les tubes des surchauffeurs des chaudières à mazout peuvent agir comme catalyseurs dans la conversion de SO₂ en SO₃, ce qui fait monter la pression partielle du SO₃ adjacent aux tubes. En outre, Wahnschaffe, (1971) affirme que les oxydes d'azote et le SO₂ présents dans les gaz d'émission peuvent réagir pour former SO₃ de la façon suivante :



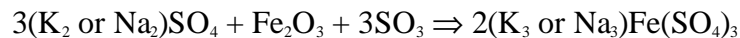
Le mécanisme de corrosion probablement le plus répandu dans les surchauffeurs et

resurchauffeurs met en cause des trisulfates alcalins (Dooley and McNaughton, 1994; Singer, 1981; Baumann, 1975; Kirsch and Reichel, 1977; Kautz and Kirsch, 1973). Le phénomène se produit à température élevée. Baumann (1975) affirme qu'à des températures supérieures à 550 °C il peut entraîner une forte corrosion. Comme la température des parois des tubes du foyer est généralement moindre, Dooley et McNaughton (1994) considèrent que ce mécanisme est une cause moins fréquente de corrosion des écrans d'eau de chaudières que les atmosphères réductrices. Cependant, toute situation qui permet à des scories fondues qui contiennent du soufre d'entrer en contact avec le métal des tubes peut entraîner une corrosion rapide, même des superalliages.

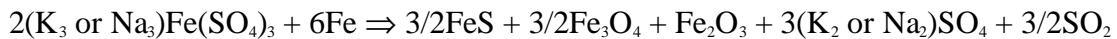
Singer, (1981), dans le chapitre 3, présente le mécanisme suivant de formation de pyrosulfates alcalins : au cours de la combustion, la pyrite et le soufre organique présents dans le combustible sont oxydés pour former Fe_2O_3 , SO_2 et SO_3 . Parallèlement, les alcalins présents dans l'argile et le schiste s'oxydent pour former Na_2O et K_2O . Ces composés réagissent ensuite avec SO_3 dans le flux gazeux ou après s'être déposés pour former les sulfates correspondants.



La réaction qui suit avec l'oxyde de fer et SO_3 produit alors le sulfate complexe :



Le rapport molaire des alcalins détermine la plage des températures auxquelles le sulfate complexe fond; un rapport de 1 à 1 correspond à une plage de fusion comprise entre 550 et 700 °C environ. La phase fondue attaque facilement le métal des tubes de la façon suivante :



Bien que les produits de la réaction ralentissent la corrosion, l'effritement des dépôts permet à l'attaque de reprendre. Le chrome et le nickel sont attaqués par les mêmes mécanismes ou des mécanismes analogues, mais à un rythme plus lent.

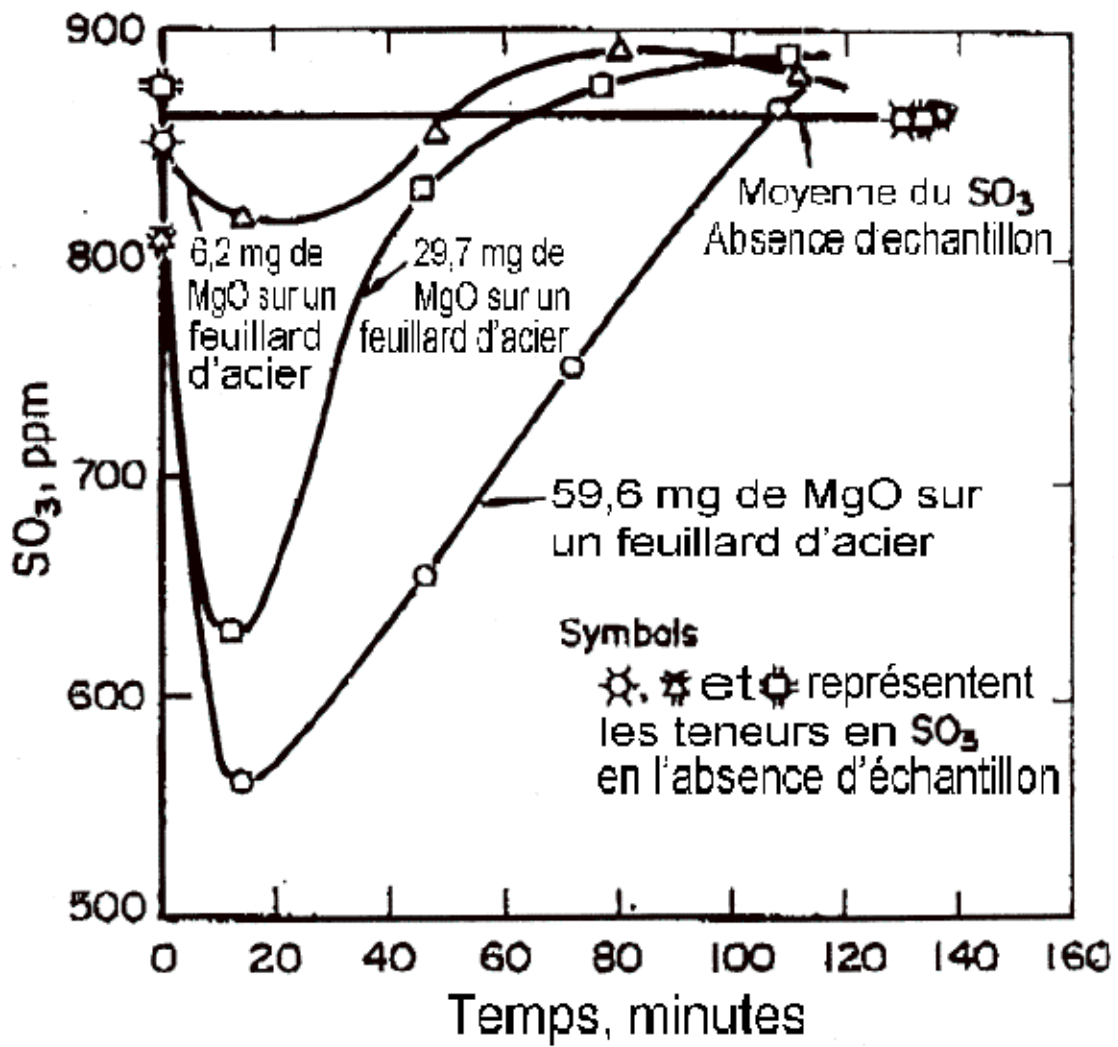
Il est possible que les alcalins forment des sulfures dans la flamme pour ensuite s'oxyder et former des sulfates après dépôt, comme avance Baumann (1975). Le résultat final serait le même.

Le mode précis de transport du soufre et du fer à l'interface métal-oxyde d'un tube n'est pas bien compris. Kautz et Kirsch (1973) font remarquer que comme les ions O^{2-} et les ions S^{2-} ont des diamètres de 2,6 et 3,5 Å respectivement; on peut supposer qu'ils ont plus de difficulté à diffuser vers l'intérieur, à travers la couche d'oxyde, que les ions Fe^{2+} (d'un diamètre de 1,7 Å) à diffuser vers l'extérieur.

Reese et al. (1965) ont été parmi les premiers à tenter d'atténuer la corrosion par l'ajout d'additifs à la flamme ou au flux gazeux. Ils ont ajouté de petites quantités de magnésium métallique en poudre de 20 à 50 mesh, en diverses concentrations dans le foyer d'une chaudière de 185 MWe à chauffe tangentielle alimentée en mazout lourd. Il s'est formé une fine couche de MgO sur les surfaces exposées du foyer et de convection qui a eu pour effet de réduire sensiblement la formation de SO₃, probablement en bloquant l'effet catalytique de ces surfaces. Les auteurs ont supposé que la couche de MgO avait aussi un effet bénéfique contre la corrosion à température élevée. Leur hypothèse s'est avérée; les travaux de nombreux chercheurs comprenant Lee et al (1966) ont abouti à l'usage généralisé de MgO comme additif de combustion pour ralentir la corrosion à température élevée. Levy et Merryman (1966) ont aussi exposé des rondelles d'acier doux revêtues de MgO à de fortes concentrations de SO₃ provenant de la combustion de H₂S. Ils ont découvert que la concentration initiale de SO₃ baissait fortement, pour remonter progressivement et dépasser la concentration initiale, comme on le voit à la fig. 8. De ces résultats, ils ont conclu que l'effet protecteur de MgO tient principalement à sa capacité d'extraire SO₃ du flux gazeux et dans une moindre mesure seulement à sa capacité de former une barrière physique à la surface du fer.

La complexité des interactions entre le soufre et le chlore dans les procédés de combustion peut être démontrée par voie de référence à deux communications. Krause et al. (1975), dans le cadre d'une vaste étude de la corrosion d'incinérateurs municipaux, ont découvert que l'ajout de soufre aux déchets municipaux réduisait considérablement la corrosion à température élevée de l'acier au carbone et de l'acier inoxydable. Le mécanisme semble mettre en jeu des chlorures métalliques qui réagissent avec SO₂ dans le flux gazeux pour produire des sulfates métalliques et HCl. Les sulfates, qui se déposent sur les tubes, attaquent moins le métal que les chlorures, et HCl, si la température reste supérieure au point de rosée, s'échappe par la cheminée. Dans une étude récente, Lin et Hsieh (1995) ont étudié les effets de l'air chargé de chlorure de sodium – p. ex. un milieu marin – sur la combustion de mazout n° 2. Plusieurs effets défavorables ont été observés : la température de la flamme a quelque peu baissé, les concentrations de CO et de SO₂ ont augmenté et le rendement de combustion a diminué. Du côté des points favorables peut-être, il y a le fait que la formation d'oxydes d'azote a baissé. Tous ces effets sont conformes aux propriétés connues du chlore comme inhibiteur de combustion.

Fig. 8 – Profils de SO_3 en présence de revêtements de MgO



Corrosion par le vanadium

La corrosion mettant en cause les composés de vanadium se produit généralement dans les surchauffeurs et les resurchauffeurs des chaudières au mazout lourd, les cendres du mazout étant la source de vanadium. Les premiers travaux dans ce domaine ont montré que le vanadylvanadate de sodium est le principal agent de corrosion, peut-être en présence de sulfate de sodium et de SO_3 qui en facilitent la fusion partielle (Cutler et al., 1974; Balajka, 1973; Coats, 1969; Pollman, 1965). Cependant, Brandel et Mousset (1973), au moyen de microsondes électroniques pour examiner les spécimens de corrosion à température élevée de chaudières au charbon et au mazout, n'ont trouvé que des oxydes et des sulfures sur le front de la corrosion. Les premiers composés de vanadium sont apparus quelques centaines de micromètres après. Ils ont établi que les sulfates complexes ayant une température de fusion basse, ou SO_3 , pourraient causer la détérioration du métal, par un mécanisme où les ions sulfatés (SO_4^-) ou SO_3 réagissent avec le métal des tubes pour former Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 , et FeS . Les composés de vanadium pourraient servir à catalyser l'oxydation du SO_2 en SO_3 .

Kautz et Kirsch (1973) ont procédé à une expérience au cours de laquelle une sonde de « matière 10 Cr Mo 910 » (comparable à l'alliage T22) a été exposée quatre mois durant à la sortie du surchauffeur à plateau d'une chaudière à mazout. La température du métal des tubes dépassait $600\text{ }^\circ\text{C}$. Les études à la microsonde électronique des dépôts ont révélé l'existence d'une couche d'oxyde de fer et de sulfure qui recouvrait l'acier, sans trace de vanadium. Par-dessus se trouvait une couche plus mince contenant du soufre qui devait avoir été constituée principalement du composé fer-vanadium. Puis venait une couche sans soufre et par conséquent sans sulfate de sodium de vanadylvanadate, à environ 80 nm de l'interface avec l'acier. Ces conclusions corroboraient parfaitement celles de Brandel et Mousset (1975).

Kautz et Kirsch (1973) ont ensuite entrepris une recherche en laboratoire pour étudier les réactions du vanadylvanadate de sodium ($\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$) avec SO_2 , $\text{SO}_3 + \text{O}_2$ et SO_3 à des températures comprises entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ils ont conclu en bref qu'au-dessous de la température de la paroi extérieure des tubes d'environ $600\text{ }^\circ\text{C}$, des dépôts contenant du vanadium pouvaient jouer un rôle protecteur en absorbant le SO_3 dans la structure maillée. Cependant, au-dessus de $600\text{ }^\circ\text{C}$, le vanadylvanadate de sodium qui se forme peut contribuer à la corrosion en catalysant la formation d'une quantité supplémentaire de SO_3 très près de la surface métallique des tubes. On en a conclu que le principal mécanisme de corrosion consiste en de l'oxygène et du soufre provenant d'oxydes de soufre à l'état de gaz qui réagissent avec le métal des tubes pour former des oxydes métalliques et des sulfures.

La masse documentaire qui traite des phénomènes de corrosion à température élevée est tellement considérable que son examen complet prendrait une vie. Cependant, l'examen de 106 communications par Al-Taie et Friedrich (1995) et le résumé qui précède devraient constituer une base suffisante pour les besoins de la présente étude.

ÉMISSIONS

La combustion de mazout peut entraîner de nombreux rejets dans l'atmosphère, dont la nature et la qualité dépendent des caractéristiques du combustible, des conditions de combustion et, dans une certaine mesure, des interactions entre ces rejets. Quantitativement, la principale substance rejetée est le dioxyde de carbone qui, avec la vapeur d'eau, sont source d'inquiétude en raison du risque de réchauffement mondial, mais ce sujet sort du cadre de la présente étude. Parmi les autres substances, celles qui préoccupent généralement le plus sont les oxydes de soufre, les oxydes d'azote et les particules. Parmi les autres émissions courantes figurent celles d'oxyde de carbone, de composés organiques volatils (COV), d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et, à l'occasion, de composés chlorés comme HCl. L'examen de certaines communications récentes servira à éclaircir les relations entre ces émissions, le type de combustible et les conditions de combustion.

Émissions de SO₂ et de SO₃

Dans les appareils au mazout, on peut s'attendre à ce que la majeure partie mais pas la totalité du soufre présent dans le combustible se retrouve dans les gaz de combustion sous la forme SO₂. Comme il a été dit dans la section sur la corrosion, dans les conditions de chauffe qui existent dans l'industrie, de 1 % à 3 % du soufre dans le mazout peut être oxydé en SO₃. Une petite partie peut réagir avec le métal de la chaudière, les dépôts qui se sont formés dans le foyer et l'échangeur de chaleur et les constituants des cendres du combustible. Les émissions de SO₂ caractéristiques de mazouts de différentes catégories et teneurs en soufre sont présentées dans le tableau 1; ces chiffres montrent que pour les mazouts d'usage courant, dont la teneur en soufre peut atteindre 2 % en masse, les émissions de SO₂ vont d'environ 100 à 1 000 ppm en volume sur une base sèche pour les gaz d'émission, normalisées à 3 % de O₂ dans les gaz d'émission. Dans le cas d'émulsions bitume-eau, la teneur en soufre est présentée sur une base sèche. Lorsque les concentrations de SO₂ présentent des variations trop fortes, p. ex. les données de Razbin et al (1991) et Friedrich et al (1992), c'est parce que les dosages de SO₂ ont été faits sur plusieurs jours de chauffe, alors que la teneur en soufre du mazout n'a été déterminée qu'à partir de quelques échantillons. Par conséquent, le soufre présent dans le mazout peut avoir varié au cours des essais.

Les émissions de SO₃ par la cheminée sont généralement de deux ordres de grandeur inférieure à celles de SO₂, mais suscitent parfois une inquiétude locale considérable. Elles ont tendance à se présenter sous la forme de H₂SO₄ condensé sur les particules de suie, ce qui produit de la suie acide, c'est-à-dire des particules grasseuses, corrosives et inesthétiques rejetées dans l'atmosphère (Razbin et al., 1991).

Dans des essais de laboratoire avec un brûleur de mazout domestique à flamme bleue (Mohr et al., 2000) alimenté en deux catégories de mazout d'une teneur en soufre de 0,164 et de 0,042 % en masse, il a été établi que les émissions de particules étaient nettement inférieures avec le mazout à faible teneur en soufre.

L'élimination de plus de 90 % des émissions de SO₂ par la combustion sur lit fluidisé avec l'injection de calcaire est désormais une technique bien établie qu'on applique au charbon à forte teneur en soufre. On ne l'applique pas souvent au mazout parce que la dépense supplémentaire pour recueillir les particules rend l'emploi de laveurs de SO₂ plus intéressant. Cependant, dans certains cas où il faut réduire (de 10 % à 40 %) les émissions de SO₂ pour respecter la réglementation de l'environnement, on a recours à l'injection de calcaire dans les flammes en suspension dans l'air. Dans un essai pilote avec du mazout n° 6 et des émulsions de bitume et d'eau, Whaley et al (1995) ont aussi fait des essais d'injection de calcaire, dont les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 1 Émissions caractéristiques de SO₂ par diverses catégories de mazout

Catégorie de mazout	Teneur en soufre % massique, combustible à l'état sec	SO₂ dans les gaz d'émission ppm/v à 3 % O₂, gaz à l'état sec
Lee, 1997		
N° 2 à teneur très faible en S, hausse graduelle de S avec du bisulfure de butyle di-tertiaire	0,0099	31
	0,1925	110
	0,4900	293
	0,6767	400
	1,1333	624
Miller et al 1996		
N° 2	0,41	184
N° 5	1,42	793
N° 6 (faible en soufre)	0,49	226
N° 6 (fort en soufre)	1,66	740
Razbin et al., 1991		
N° 4	1,60	560-1000
Friedrich et al., 1992		
N° 4	1,41-1,46	812-893
N° 6	1,95-1,97	1170-1200
Gulyurtlu et al., 2001		

Huile usée	0,94	394-427
Whaley et al., 1995		
N° 6	1,36	779
Émulsion bitume-eau	5,12	2785
	5,00	2570
	5,27	3466

Tableau 2 Réduction du SO₂ par l'injection de calcaire

Mazout	Rapport Ca/S	Réduction de SO₂, %
Mazout n° 6 S = 2,26 %	0,89	8,4
	1,26	10,2
	1,89	13,4
Émulsion bitume-eau S = 5,13 % (base sèche)	1,4	16,2
	2,8	26,4
	4,2	33,2

Émission de NO_x

L'expression NO_x englobe les gaz suivants : l'oxyde nitrique (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Des deux, le NO est l'espèce dominante formée au cours des procédés de combustion, mais après avoir été rejeté dans l'atmosphère, il s'oxyde pour se transformer en NO₂. La formation de NO_x dans la flamme et les moyens de les atténuer sont étudiés depuis quelques décennies et une bonne panoplie de techniques de réduction existent sur le marché. L'étude de l'évaluation de la technologie CANMET (Programme fédéral des chaudières industrielles de 1994) constitue un résumé convenable des mécanismes de formation de NO_x. La même publication présente des données sur les émissions caractéristiques de NO_x des chaudières alimentées au gaz naturel et en diverses catégories de mazout; on y trouve aussi une revue des stratégies et des techniques exclusives de réductions des émissions de NO_x.

Pour les besoins de la présente étude, le résumé ci-après des mécanismes de formation de NO_x devrait suffire.

NO_x d'origine thermique Aux températures élevées qu'atteignent les flammes, certaines molécules d'oxygène et d'azote de l'atmosphère se dissocient en des formes atomiques très réactives qui peuvent se recombinaison pour former NO. Cette réaction se produit dans une certaine mesure quand un combustible brûle et elle est la principale réaction qui a lieu quand on

brûle des combustibles comme le gaz naturel qui ne renferment pas d'azote organique. On peut réduire les NO_x produits par la chaleur en abaissant la température de la flamme et en limitant le plus possible l'excès d'air au cours de la combustion.

NO_x du combustible Ils résultent de l'oxydation d'azote organique présent dans le combustible qui provient de composés aromatiques comme les amines et la pyridine. Les mécanismes sont nombreux et complexes mais des radicaux comme HCN et NH sont d'importants précurseurs. Les conditions d'une chauffe riche en combustible favorisent les mécanismes qui s'opposent à la formation de NO et peuvent décomposer celui qui s'est formé. Cependant, il s'est révélé difficile de limiter les émissions de NO_x des combustibles ayant une forte teneur en azote organique, comme c'est souvent le cas dans le mazout lourd.

NO_x spontanés On les appelle ainsi parce qu'ils se forment au début du procédé de combustion, qu'ils résultent de la réaction de l'azote atmosphérique avec des radicaux d'hydrocarbures formés au cours du craquage du combustible, les quantités produites étant plutôt faibles mais difficiles à réduire.

Le tableau 3 présente des données caractéristiques des émissions de NO_x tirées du Programme fédéral des chaudières industrielles (1994) pour des chaudières canadiennes munies d'un brûleur classique. Le tableau 4 présente des données analogues pour des chaudières munies d'un brûleur à faibles NO_x qui ont recours à la recirculation des gaz d'émission. Ces données montrent clairement l'effet des NO_x du combustible, l'azote lié au combustible passant d'une teneur nulle pour le gaz naturel à environ 0,3 % à 0,5 % dans le mazout n° 6.

Des données supplémentaires sur les émissions de NO_x, dans ce cas de la combustion de mazout n° 2 à très faible teneur en soufre, se trouvent chez Lee (1997). Dans de nombreux essais, avec du mazout enrichi en diverses teneurs en soufre dans un appareil pilote d'un débit de chauffe de 7,00 L/h, les teneurs en NO_x se sont maintenues entre 70 et 75 ppm/v, corrigées à 3 % d'O₂ dans les gaz d'émission. Les données inférieures correspondaient aux fortes concentrations de soufre dans le combustible, phénomène dont il sera question ultérieurement.

Tableau 3 Émissions caractéristiques de NO_x de chaudières canadiennes munies d'un brûleur classique

Type de chaudière	N ^{bre} de chaudières	Émissions de NO _x , ppm/v à 3 % O ₂	
		Fourchette	Moyenne
<u>Gaz naturel</u>			
Chaudière à tubes de fumée	9	34-126	88
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	5	35-104	55

Chaudière à tubes d'eau montée sur place	39	5-171	79
Mazout n° 2			
Chaudière sectionnelle en fonte	2	66-90	78
Chaudière à tubes de fumée	10	57-156	111
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	3	81-148	122
Chaudière à tubes d'eau montée sur place	13	31-129	73
Mazout n° 4			
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	5	143-356	221
Chaudière à tubes d'eau montée sur place	1	139-188	168
Mazout n° 6			
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	7	162-389	296
Chaudière à tubes d'eau montée sur place	12	154-382	266

Tableau 4 Émissions caractéristiques de NO_x de chaudières canadiennes à brûleur à faibles NO_x

Type de chaudière	N ^{bre} de chaudières	Émissions de NO _x , ppm/v à 3 % O ₂	
		Fourchette	Moyenne
Gaz naturel			
Chaudière à tubes de fumée	1	15-23	18
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	4	16-37	30
Chaudière à tubes d'eau montée sur place	1	24-41	30
Mazout n° 2			

Chaudière à tubes de fumée	1	50-76	64
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	4	43-73	63
Chaudière à tubes d'eau montée sur place	1	63-90	78
<u>Mazout n° 4</u>			
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	1	181-244	212
<u>Mazout n° 6</u>			
Chaudière à tubes d'eau préfabriquée	1	249-304	268

Note :

- La chaudière à tubes de fumée désigne un modèle de chaudière où les gaz chauds issus de la combustion passent à l'intérieur des tubes, l'eau chaude étant à l'extérieur.
- La chaudière à tubes d'eau désigne un modèle de chaudière où l'eau se trouve à l'intérieur des tubes et où les gaz de combustion chauds sont à l'extérieur.
- Les chaudières préfabriquées sont de petits appareils fabriqués et assemblés en atelier.
- Les chaudières érigées sur place sont de grande dimension; leurs différents éléments sont assemblés sur place.

Miller et al. (1996) ont mesuré les émissions de NO, figurant au tableau 5, d'une gamme de mazouts alimentant une petite chaudière à tubes de fumée préfabriquée, munie d'un brûleur de mazout à pulvérisation par air. Deux mazouts n° 6 d'une teneur en soufre sensiblement différente ont été brûlés. Du mazout n° 5 à forte teneur en soufre a été brûlé dans quatre conditions différentes : condition de référence, faible excès d'air, basse température du mazout et faible pression de pulvérisation. Avec un faible excès d'air, on a réduit les NO_x d'environ 15 %, ce qui était conforme à l'expérience générale. Les conditions de basse température du mazout et de faible pression de pulvérisation, qui auraient pu nuire à la pulvérisation, ont aussi permis d'abaisser les NO_x, mais légèrement.

Tableau 5 Émissions de NO d'une gamme de mazouts alimentant une petite chaudière à tubes de fumée (débit de chauffe 2 x 10⁶ Btu/h)

Catégorie de mazout	Teneur en S % massique	NO, ppm/v à 3 % O ₂	Rapport stoichiométrique
N° 2	0,41	124	1,2
N° 5 (référence)	1,42	242	1,2

N° 5 (faible excès d'air)	1,42	207	1,05
N° 5 (basse temp. du mazout)	1,42	233	1,2
N° 5 (faible pression de pulvér.)	1,42	225	1,2
N° 6	0,42	254	1,2
N° 6	1,66	271	1,2

Herger et al (1996) ont procédé à des mesures d'émissions en Autriche de 299 petites chaudières alimentées en mazout léger. La capacité des chaudières allait de 50 à 3 000 kW mais plus de 50 % des chaudières avaient une capacité comprise entre 150 et 500 kW. Toutes étaient des modèles à tubes à fumée avec un foyer refroidi à l'eau, munis d'un brûleur à flamme blanche. La moyenne mathématique des émissions de NO_x à pleine charge s'est élevée à 116 mg/MJ pour les chaudières d'une capacité d'au plus 350 kW, à 112 mg/MJ pour les chaudières plus grosses. L'écart type était d'environ 12 mg/MJ. Les différences attribuables au modèle de chaudière étaient modestes, les chaudières à trois passages ayant enregistré des émissions quelque peu inférieures aux modèles à flamme inversée.

Une étude visant à améliorer le rendement de combustion de mazout lourd mexicain contenant de 15 % à 22 % d'asphaltènes et de 3 % à 4 % de soufre (Gallegos et al., 2001) a montré que le modèle à turbulence pouvait fortement influencer sur les émissions de NO_x. La configuration du brûleur d'une chaudière de centrale a été modélisée mathématiquement pour déterminer l'effet de la géométrie du déflecteur à turbulence. On a déterminé que le déflecteur à lames courbes offrait de gros avantages par rapport à un corps non profilé ou à un déflecteur à lames droites. Au cours d'essais ultérieurs dans une chaudière à vapeur haute pression de 300 MW, on a obtenu des teneurs en NO_x de 370 ppm/v avec le déflecteur à lames droites contre 250 ppm/v avec le déflecteur à lames courbes. Dans les deux cas, les résultats ont été obtenus avec 1 % de O₂ dans les gaz d'émission, à pleine charge.

La combustion d'huile usée comme l'huile moteur usée retient quelque peu l'intérêt, en partie parce que c'est un combustible bon marché, en partie par ce que c'est une façon de l'éliminer. Le principal motif d'inquiétude concerne l'incidence de la forte teneur en métaux sur les émissions. Dans une étude des particules, Gulyurtlu et al., (2001) ont également mesuré les teneurs en NO_x. L'huile usée analysée contenait 0,37 % d'azote en masse, sans doute d'origine organique, et les émissions de NO_x se sont échelonnées entre 122 et 131 ppm/v à 3 % d'oxygène dans les gaz d'émission. Ce sont des valeurs faibles par rapport à la forte teneur en azote du combustible. La raison probable est que le foyer employé pour l'essai était petit, soit 0,5 mètre carré, et refroidi à l'eau. Le refroidissement des flammes qui s'en est suivi aurait supprimé la formation de NO_x par la chaleur, laissant les NO_x du combustible comme mécanisme dominant.

Pour accroître l'économie d'énergie, l'industrie de l'acier opte pour des fours de réchauffage qui emploient de l'air de combustion réchauffé à température très élevée, jusqu'à 1 300 °C, au

moyen d'échangeurs de chaleur régénérative. On pourrait donc s'attendre à des débits élevés de NO_x produits par la chaleur, mais il semble possible de les limiter par une forme de combustion étagée du mazout. Dans des travaux à échelle réduite à l'International Flame Research Station (IFRF), Weber et al., (2001) ont effectué des expériences dans un tunnel réfractaire de 2 mètres carrés avec un brûleur comprenant deux injecteurs distants de 280 mm de part et d'autre. L'air de combustion, à une température d'environ 1 300 °C, provenait d'un réchauffeur d'air par combustion alimenté en gaz naturel, et de l'oxygène était ajouté à la sortie du réchauffeur pour en ramener la teneur à 21 %. L'air de combustion, donc préchauffé, entrait dans le four à une teneur en NO_x d'environ 70 ppm/v. Les injecteurs de mazout pulvérisaient l'azote.

Dans des essais sur un mazout léger contenant moins de 0,05 % d'azote, les gaz d'échappement du four à 1 130 °C et 1,1 % de O_2 ne contenaient que 95 ppm/v de NO_x . Il n'y avait pas de contour visible de la flamme, le four étant entièrement rempli de gaz incandescent. Alors que le mazout lourd contenait 0,37 % en masse d'azote, les NO_x à la sortie du four s'élevaient à 215 ppm/v, à la température de 1 240 °C et avec une teneur en oxygène de 1,1 %. Avec le mazout lourd, le contour de la flamme était clairement visible.

Il semble probable que du fait que les injecteurs étaient éloignés du courant d'air, les jets d'air et de carburant ont entraîné d'importantes quantités de gaz d'émission avant de se mélanger. La majeure partie de la combustion s'est donc faite dans des conditions fortement sous-stœchiométriques, ce qui a permis un « rebrûlage », c.-à-d. une réaction au cours de laquelle NO s'est décomposé en azote moléculaire. Avec le mazout léger, il semble qu'on détruise ainsi une bonne partie des NO_x provenant du réchauffeur d'air et que la formation de NO_x d'origine thermique par la suite n'entraîne qu'une modeste augmentation par rapport à la quantité à l'admission. Avec le mazout lourd, la même réaction de décomposition de NO a lieu mais est nettement déclassée par l'apport de NO_x du combustible.

Les observations avec le réchauffage d'air à température élevée chez IFRF rappellent quelque peu les expériences de CANMET conduites sur l'installation de chauffage de la base des Forces canadiennes de Halifax (Friedrich et al., 1992). À l'époque, l'installation était alimentée en mazout n° 6 sans contrôle de sa teneur en azote. La nouvelle chaudière, un modèle à tubes d'eau préfabriqué de 55 000 lb/h installé en 1986, avait été améliorée par l'ajout d'un brûleur à faibles NO_x à titre démonstratif. Il s'agissait d'un brûleur à double registre à pulvérisation par vapeur; le dispositif de réduction des NO_x consistait à doser l'air de façon étagée au moyen d'injecteurs d'air secondaire qui projetaient l'air environ 20 cm en avant de l'injecteur de mazout, et d'un circuit de recirculation des gaz d'émission.

Ces dispositifs n'ont guère réussi à abaisser les NO_x d'un mazout n° 6 d'une teneur en azote de 0,45 % et d'un mazout n° 4 d'une teneur en azote de 0,33 %, comme on peut le constater dans le tableau 6. L'étroitesse et les parois froides typiques d'un foyer de chaudière préfabriquée semblent avoir été la principale contrainte. Avec l'important contour de la flamme produite par la recirculation des gaz d'émission, en vue de réduire les NO_x d'origine thermique par un

abaissement de la température de pointe de la flamme, il a fallu maintenir le niveau d'air plus élevé qu'on le souhaitait pour éviter la projection de flammes, des émissions élevées de CO et l'accumulation de coke sur les parois du foyer.

Les mêmes mazouts ont ensuite été brûlés dans une chaudière moins récente de la même installation. C'était une chaudière montée sur place en 1942 de 30 000 lb/h. À l'origine, elle était équipée d'un foyer au charbon et a par la suite été transformée pour brûler du mazout avec un brûleur à double registre à pulvérisation par vapeur. Le foyer était d'une grande dimension, c.-à-d. que la chaleur se dissipait lentement du foyer et que celui-ci était très réfractaire. On a pu ainsi obtenir une chauffe uniforme avec un excès d'O₂ d'environ 2 %, avec un foyer envahi par les flammes, sans contour discernable, comme on avait observé dans les essais de l'IFRF avec du mazout n° 2. Les émissions de NO_x ont été nettement inférieures à ce qu'on avait obtenu avec le brûleur à faibles NO_x dans la chaudière préfabriquée.

Tableau 6 Données sur les émissions de NO_x de la base des Forces canadiennes de Halifax

Charge, % d'allure continue de combustion maximale	Mazout	O₂ dans les gaz d'émission %	NO_x dans les gaz d'émission ppm/v à 3 % O₂
Chaudière A : modèle à tubes d'eau préfabriqué, installé en 1986, allure continue de combustion maximale = 55 000 lb/h, brûleur à faibles NO _x à double registre à pulvérisation par vapeur, injection d'air étagée et recirculation des gaz d'émission			
97,8	N° 6 ¹	3,23	258
98,1	N° 4 ²	3,83	244
Chaudière B : modèle à tubes d'eau monté sur place, installé en 1942, allure continue de combustion maximale = 30 000 lb/h, brûleur à double registre à pulvérisation par vapeur			
90,3	N° 6 ¹	1,90	190
91,2	N° 4 ²	2,53	188

1 : teneur en azote du mazout = 0,45

2 : teneur en azote du mazout = 0,33

Il convient de noter que les conditions qui ont produit les faibles émissions de NO_x à partir de la petite chaudière n'auraient pas pu être maintenues en toute sécurité par un contrôle automatique à moins d'une amélioration du système de contrôle pour assurer le maintien d'un excès d'air approprié au cours de changements rapides de la charge.

Dans la documentation limitée dont on dispose sur la façon dont les interactions soufre-azote influent sur la formation de NO_x dans les flammes, on trouve une importante étude conduite par Nimmo et al., (1998). Dans des études à échelle réduite au cours desquelles on a employé un four tunnel réfractaire de 0,8 m de diamètre, on a brûlé un mazout léger avec un brûleur à pulvérisation sous pression qui était alimenté en air de combustion primaire et secondaire, et dans certains essais, d'air tertiaire, on a pu ainsi assurer la stœchiométrie de la zone de combustion primaire par étapes. On dopa le mazout à la quinoline pour amener sa teneur en azote à 0,45 % en masse et on fit varier sa teneur en soufre selon quatre niveaux compris entre 0,2 et 0,45 % en masse en y ajoutant du tétrahydrothiophène ou du SO_2 .

La variation de la teneur en soufre du mazout et la stœchiométrie de la zone primaire ont eu des effets importants et complexes sur la formation des NO_x d'origine thermique est des NO_x du combustible, comme on le voit à la fig. 8. L'élévation de la teneur en soufre a réduit les NO_x d'origine thermique dans le cas d'une zone primaire pour un combustible mais a eu peu d'effet lorsque la zone primaire était riche en combustible. Par ailleurs, les NO_x du combustible ont légèrement augmenté avec l'élévation de la teneur en soufre mais ont baissé fortement lorsque la zone primaire s'est progressivement enrichie en combustible. Lorsque le soufre provenait du SO_2 plutôt que du tétrahydrothiophène, les tendances étaient les mêmes mais les effets moindres. Les auteurs ont aussi dosé les teneurs en ammoniac et en cyanure dans la flamme, et par modélisation cinétique, ils ont été en mesure de déterminer comment le soufre influe sur la formation de ces deux importants précurseurs de NO, pour atteindre les résultats observés.

Particules

La forme la plus évidente – et souvent la plus controversée – d'émission de particules par les chaudières au mazout est la suie : de gros flocons noirs et gras le plus souvent rejetés par les centrales au mazout lourd au cours des opérations quotidiennes de soufflage de suie ou d'alternance de la charge. Étant donné les teneurs en soufre qu'on trouve dans le mazout lourd, les émissions de suie sont susceptibles de contenir de l'acide sulfurique condensé tout en étant inesthétiques. Heureusement, ce genre d'émission, parfois appelée suie acide, est trop lourde pour parcourir de grandes distances et on peut généralement la réduire considérablement en réglant ou en modernisant les brûleurs et les commandes, comme on le fit au Nova Scotia Hospital (Razbin et al., 1991).

Il existe cependant de nombreuses autres particules rejetées par la combustion de mazout qui peuvent causer des problèmes de santé plus graves que la suie acide. Il peut s'agir de très petites particules combinées à des composés de carbone, de soufre et à divers métaux qui sont généralement présents en infimes quantités dans le mazout.

D'importants travaux sur les émissions de particules par la combustion de mazout lourd ont été effectués au Research Triangle Park, en Caroline du Nord, sous l'égide de l'Environmental Protection Agency (EPA) des États-Unis. On a utilisé une petite chaudière à tubes de fumée préfabriquée pour brûler différents mazouts et étudié les émissions de polluants dangereux dans

l'atmosphère. L'interprétation des résultats pour les NO_x et les SO_x figure dans les sections précédentes. Dans un programme d'essai (Miller et al., 1996), on a brûlé quatre catégories de mazout au débit de 2×10^6 Btu/h au moyen d'un brûleur à pulvérisation par air. Les teneurs en soufre, en chlore et en métaux à l'état de traces de ces combustibles sont présentées au tableau 7, tandis que les émissions de particules totales et de certains métaux figurent au tableau 8. Les pourcentages de métaux d'apport récupérés dans les particules sont aussi précisés; le résultat anormal pour le manganèse du mazout n° 2 seraient attribuable à un dosage anormalement bas, peut-être erroné, du manganèse présent dans le mazout.

Fig. 9 – Incidence du soufre sur les émissions de NO d'origine thermique et de NO du combustible pour une gamme de rapports stœchiométriques dans la zone primaire

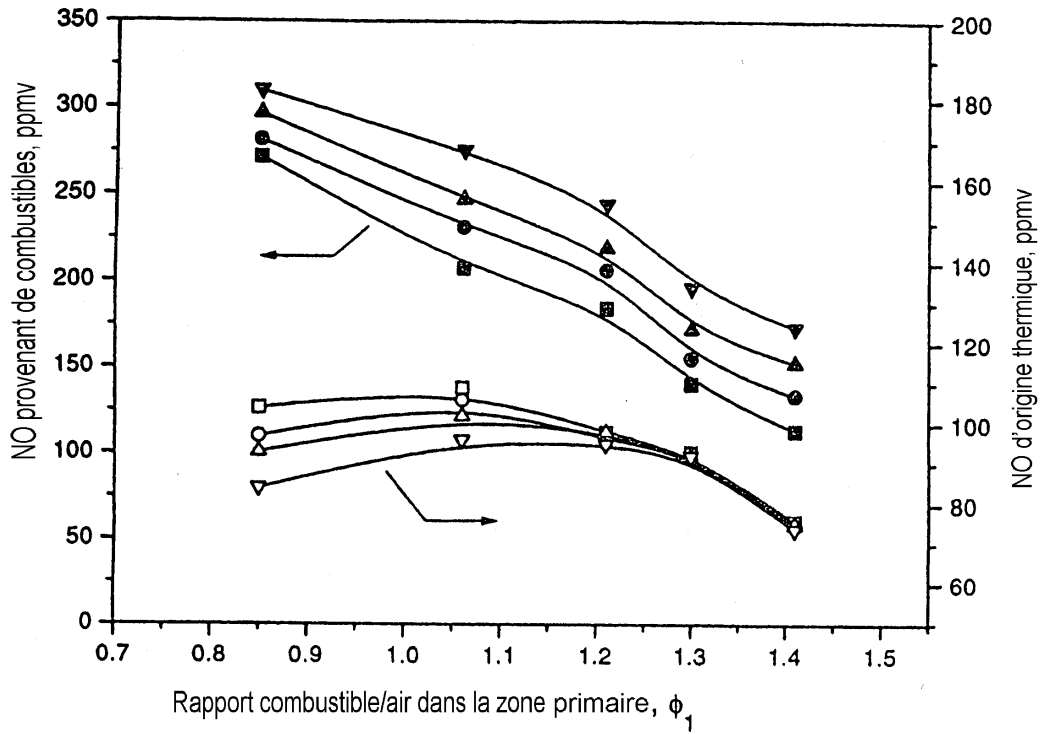


Tableau 7 Contaminants présents dans les mazouts analysés par Miller et al (1996)

Élément	Catégorie de mazout			
	N° 2	N° 5	N° 6	N° 6
Cendres, % massique	0,01	0,05	0,06	0,23
Soufre, % massique	0,41	1,42	0,49	1,66
Chlore, % massique	0,03	0,02	0,03	0,05
Arsenic, ppm/m	<1	<1	<1	<1
Antimoine, ppm/m	<1	<1	<1	<1
Béryllium, ppm/m	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cadmium, ppm/m	0,01	0,08	0,09	0,26
Chrome, ppm/m	0,05	0,41	0,43	1,06
Plomb, ppm/m	0,04	1,04	4	21
Manganèse, ppm/m	0,01	0,40	0,30	0,91
Mercure, ppm/m	0,11	0,02	0,02	0,02
Nickel, ppm/m	0,05	29,0	15,7	43,0
Sélénium, ppm/m	<1	<1	<1	<1
Vanadium, ppm/m	0,06	132	7	146

Tableau 8 Particules totales et métaux rejetés par les combustibles analysés par Miller et al (1996). (Les valeurs entre parenthèses sont des pourcentages par rapport à l'apport initial.)

Émissions	Catégorie de mazout			
	N° 2 S = 0,41 %	N° 5 S = 1,42 %	N° 6 S = 0,49 %	N° 6 S = 1,66 %
Particules totales, g/m ³	0,0061	0,0529	0,0148	0,1074
Antimoine, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	4,96 (0)	17,6 (33)	15,5 (28)
Arsenic, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	8,48 (16)	2,84 (5)	3,61 (7)
Béryllium, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0,066 (0)
Cadmium, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	0 (0)	0,934 (20)	7,22 (51)
Chrome, lb/10 ⁶ Btu	3,80 (148)	6,61 (31)	9,57 (42)	22,6 (39)
Plomb, lb/10 ⁶ Btu	1,15 (56)	25,4 (45)	102 (48)	513 (45)
Manganèse, lb/10 ⁶ Btu	6,11 (1110)	9,33 (43)	11,0 (70)	39,4 (80)
Nickel, lb/10 ⁶ Btu	2,96 (115)	896 (57)	508 (61)	1570 (67)
Sélénium, lb/10 ⁶ Btu	0 (0)	3,46 (6)	0,687 (1)	2,68 (5)
Vanadium, lb/10 ⁶ Btu	2,72 (88)	5870 (82)	401 (108)	6020 (76)
Métaux totaux, lb/10 ⁶ Btu	16,7	6820	1050	8190

Les données qui précèdent donnent essentiellement un instantané des contaminants qu'on peut trouver dans le mazout ainsi que leur concentration dans le mazout et ses émissions. Il serait bon de noter qu'alors que le mazout n° 5 et le mazout n° 6 à faible teneur en soufre ont une teneur en cendres à peu près équivalente, les teneurs en vanadium et en soufre du mazout n° 5 se comparent à celles du mazout n° 6 à forte teneur en soufre, dont la teneur en cendres est plus élevée. Les émissions de métaux totaux sont nettement mieux corrélées par les teneurs initiales en soufre et en vanadium que par la teneur en cendres.

Dans un programme ultérieur, au cours duquel ils ont employé le même matériel mais des mazouts différents, Miller et al (1998) ont étudié la dimension des particules au moyen d'un impacteur à cascade dans la cheminée, un granulomètre à balayage de mesure par mobilité et un dispositif de diffusion de la lumière sur place selon la méthode n° 5 de l'EPA pour obtenir les particules totales et selon la méthode 60 de l'EPA pour le dosage des métaux. Trois mazouts n° 6 d'une teneur en soufre différente ont été brûlés ainsi qu'un mazout n° 5 à forte teneur en soufre dans trois conditions : conditions de référence, basse température du mazout, basse température du mazout avec faible excès d'air. Les deux dernières conditions visaient à déterminer l'effet d'une pulvérisation médiocre sur la teneur en carbone des particules. Certaines données sur ces essais sont présentées au tableau 9.

Pour le mazout n° 5, les auteurs ont étudié l'effet de la température du mazout sur la dimension des gouttelettes pulvérisées, au moyen de techniques optiques de diffusion de la lumière. À 120 °C, le diamètre modal, c'est-à-dire la granulométrie la plus fréquente des gouttelettes, était d'environ 50 µm, tandis qu'à 65 °C elle était supérieure à 100 µm. L'effet noté sur les émissions est étonnamment modeste. La perte par calcination du matériel recueilli, qui tient dans une large mesure à la teneur en carbone, fait état d'une teneur constamment plus élevée dans les grosses particules recueillies par le cyclone d'un échantillonneur à grande dilution, par rapport aux petites particules recueillies par son filtre en aval. Il est intéressant aussi de noter que le mazout n° 6, dont les teneurs en cendres et en soufre sont les plus élevées (0,10 et 2,33 % en masse, respectivement) ont produit les émissions les plus faibles. Les auteurs attribuent ce fait à la teneur élevée en vanadium, 220 µg/g, et au pouvoir connu du vanadium de catalyser l'oxydation du carbone.

Tableau 9 Conditions de combustion et émissions de particules par les mazouts lourds analysés par Miller et al (1998)

Catégorie de mazout	N° 5			N° 6		
Teneur en soufre, %	1,73			0,53	0,93	2,33
Condition de brûlage	Référence	Basse temp. du mazout	Basse temp. et O ₂ réduit	Référence		
Charge de la chaudière, kW	590	598	596	606	622	619
O ₂ dans la cheminée, % à l'état sec	3,40	3,56	2,46	3,60	3,45	3,45
Température du mazout, °C	120	77	77	120	120	120
Particules						
mg/m ³	197,7	221,0	221,0	219,5	243,5	183,6
lb/10 ⁶ Btu	0,145	0,151	0,143	0,142	0,161	0,123
Perte par calcination						
Filtre, % massique	64,1	78,5	75,3	65,8	79,0	86,6
Cyclone, % massique	88,3	87,7	93,5	90,3	95,8	96,9

Le spectre granulométrique des particules, de 0,01µm à 100 µm de diamètre, a été déterminé à partir de trois méthodes précitées, et les résultats ont fait l'objet d'une analyse très poussée. Qu'il suffise de dire que de 30 % à 50 % des émissions massiques de particules sont sous la forme de particules d'un diamètre inférieur à 1,8 µm. Les données sur les trois conditions de chauffe des mazouts n° 5 et n° 6, présentées à la fig. 10, font état d'une répartition bimodale, la première comprenant des particules de 0,07µm à 0,08 µm de diamètre, et une plus importante, de grosses particules allant de 10 µm à 100 µm et au-delà. Des données analogues sont reproduites à la fig. 11 pour le mazout n° 6.

Les métaux à l'état de traces présents dans les mazouts ont été dosés dans les échantillons recueillis dans le cyclone et le filtre par l'échantillonneur à grande dilution. Les concentrations évoluent de la même façon que celles qui figurent dans les tableaux 7 et 8. Le cyclone enregistre des taux de collecte d'une efficacité de 50 % à 1,8 µm de diamètre et de 95 % à 2,5 µm de diamètre. À quelques rares exceptions près, les métaux à l'état de traces affichaient des concentrations plus élevées dans les particules fines recueillies sur le filtre que dans les grosses particules piégées par le cyclone.

Les échantillons du cyclone et du filtre prélevés au moyen d'un échantillonneur à grande dilution, qui comprennent des particules essentiellement >2,5 µm et <2,5 µm respectivement, ont fait l'objet d'une analyse par microscopie électronique à balayage, spectroscopie de rayons X, diffraction de rayons X et résonance magnétique nucléaire (Huffman et al., 2000). Voilà qui

nous en apprend beaucoup sur la structure moléculaire du carbone et des métaux, sur la composition et la morphologie des particules, et sur les phases cristallines présentes. Une partie de la fraction des particules $<2,5 \mu\text{m}$ consistait en particules de carbone céosphériques et vésiculaires ayant jusqu'à $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Leur faible densité explique sans doute qu'elles n'ont pas été captées par le cyclone. La plupart des métaux étaient combinés à du soufre sous une forme ou une autre, les sulfates étant prédominants, soit de 26 % à 84 % du soufre total, et plus concentrés dans les particules $<2,5 \mu\text{m}$ que dans les grosses particules, par un facteur d'environ 3 à 6.

Dans les travaux sur le réchauffage de l'air à très haute température de l'International Flame Research Foundation, décrits antérieurement dans la section sur les NO_x , Weber et al. (2001) ont aussi examiné les concentrations de particules et de suie. Dans le foyer, leurs concentrations étaient élevées, soit dans la fourchette de 500 à 2 000 mg/m^3 , et culminaient près de l'axe des injecteurs de mazout situés à 280 mm de part et d'autre de l'axe du foyer. La défaillance d'une sonde a empêché de mesurer les particules à la sortie du foyer, mais les auteurs estiment leur concentration élevée du fait que le mazout est injecté dans une zone à faible teneur en oxygène, ce qui permet la formation de céosphères, lentes à brûler dans l'atmosphère pauvre en oxygène de ces essais. Le mazout lourd donne de moins bons résultats que le mazout léger car il ne se pulvérise pas aussi bien et contient de fortes proportions d'asphaltènes relativement non réactifs.

Fig. 10 – Spectre volumétrique des particules mesuré par mobilité électrique et diffusion de la lumière pour la combustion du mazout n° 5

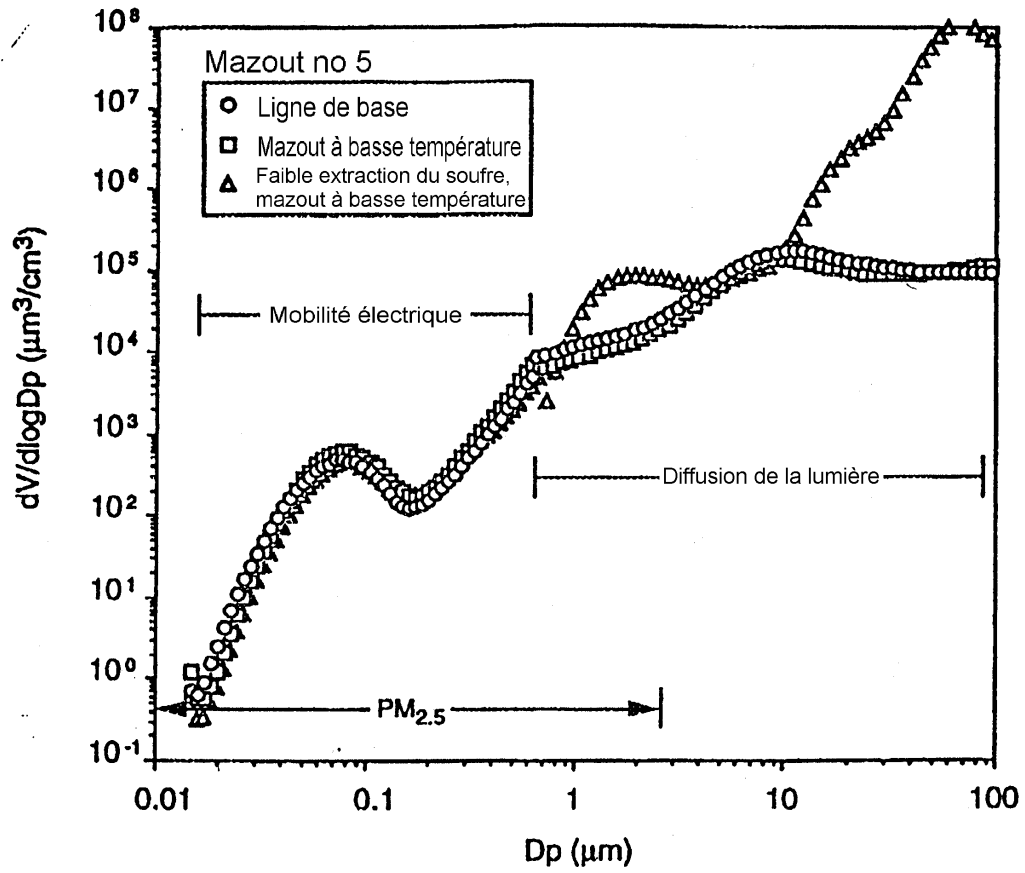
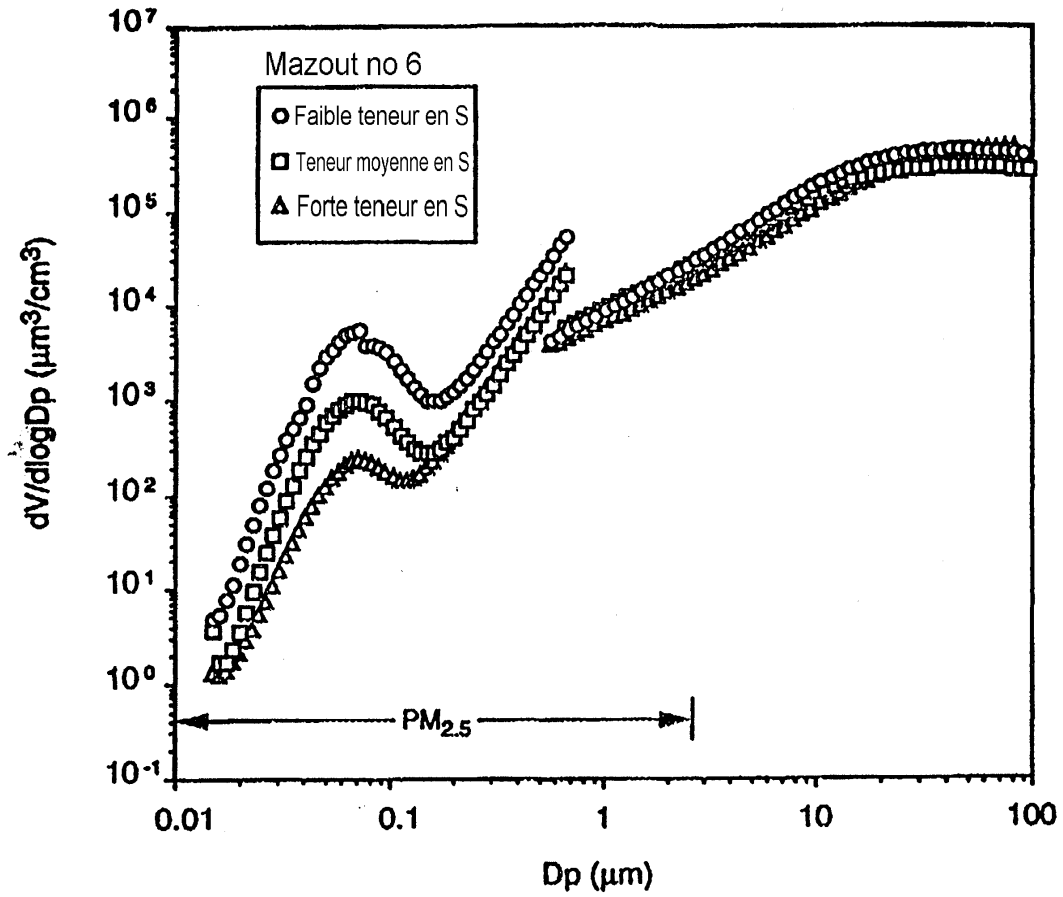


Fig. 11 – Spectre volumétrique des particules mesuré par mobilité électrique et diffusion de la lumière pour la combustion du mazout n° 6



Mohr et al. (2000) ont publié une excellente étude sur les émissions de particules fines de petits brûleurs de mazout. Cinq brûleurs de mazout domestique d'un rendement thermique maximal compris entre 24 et 43 kW ont été mis à l'essai dans un montage en laboratoire équipé pour déterminer le spectre granulométrique des particules au moyen d'un granulomètre à balayage de mesure par mobilité. Deux brûleurs étaient du type à flamme blanche, trois du type à flamme bleue. Tous ont brûlé un mazout léger contenant 0,164 % de soufre, deux un mazout très similaire ne contenant que 0,042 % de soufre. Parmi les autres variables figuraient le rapport air-mazout et l'écart entre l'injecteur et le disque de stabilisation.

La fig. 12 présente les données sur un brûleur à flamme blanche pour un mazout ordinaire dans plusieurs conditions d'excès d'air. Quand l'excès d'air se situait entre 1,5% et 5,77 %, le mode de répartition était de 10 à 15 nm, avec des teneurs en particules d'environ 10⁶/cm³. Un excès d'air inférieur ou supérieur produisait des quantités inacceptables de CO, faisait passer le mode à environ 50 nm et multipliait par dix ou plus la teneur en particules. La fig. 13 montre l'effet de la teneur en soufre sur le spectre granulométrique des particules. Dans un brûleur à flamme bleue produisant un niveau acceptable de CO, la teneur en particules avec un mazout peu sulfuré était environ la même que dans le mazout à fortement sulfuré brûlé dans un brûleur à flamme blanche, mais le mode de répartition était quelque peu réduit, peut-être à 9 nm. Le mode de répartition restait à peu près le même mais les teneurs augmentaient fortement lorsqu'on brûlait du mazout à fortement sulfuré dans le brûleur à flamme bleue.

Il est intéressant de comparer le diamètre modal type de 10 nm établi par Mohr et al. (2000) dans leur étude avec le diamètre modal type de 70 à 80 nm observé par Miller et al. (1998). Il est probable que les mazouts lourds brûlés par Miller et al. n'ont pas été pulvérisés en gouttelettes aussi petites que celles des mazouts légers brûlés par Mohr et al. En effet, avec les brûleurs à flamme bleue, les particules seraient constituées de carbone par suite du craquage du mazout pulvérisé et seraient normalement très petites. Intéressante aussi est la comparaison faite par Mohr et al. des particules issues des essais sur les brûleurs de mazout avec celles de moteurs brûlant de l'essence ou du carburant diesel. Comme le montre la fig. 14, les brûleurs de mazout produisent des particules plus petites, d'un ordre de grandeur environ, que les moteurs, mais à des concentrations qui se situent quelque part entre l'essence et le carburant diesel.

Gulyurtlu et al. (1996), dans leur étude de la combustion d'huile usée, ont observé de fortes teneurs en particules comme il fallait s'y attendre d'un combustible ayant une teneur en cendres d'environ 1 %. Les émissions de particules à 3 % de O₂ dans les gaz d'émission s'échelonnaient entre 460 et 660 mg/m³. Environ 15 % de ces particules étaient des métaux, principalement du plomb. Le spectre granulométrique en fonction de la masse et les concentrations de plomb figurent dans le tableau 10. Les auteurs ont observé qu'environ 80 % du plomb dans le mazout était rejeté dans l'atmosphère et que 70 % de ces rejets étaient sous la forme de particules d'une dimension inférieure à un micromètre, probablement formées par vaporisation et condensation ultérieure du métal.

Fig. 12 – Effet du rapport air-mazout sur le spectre granulométrique pour le brûleur Y-2

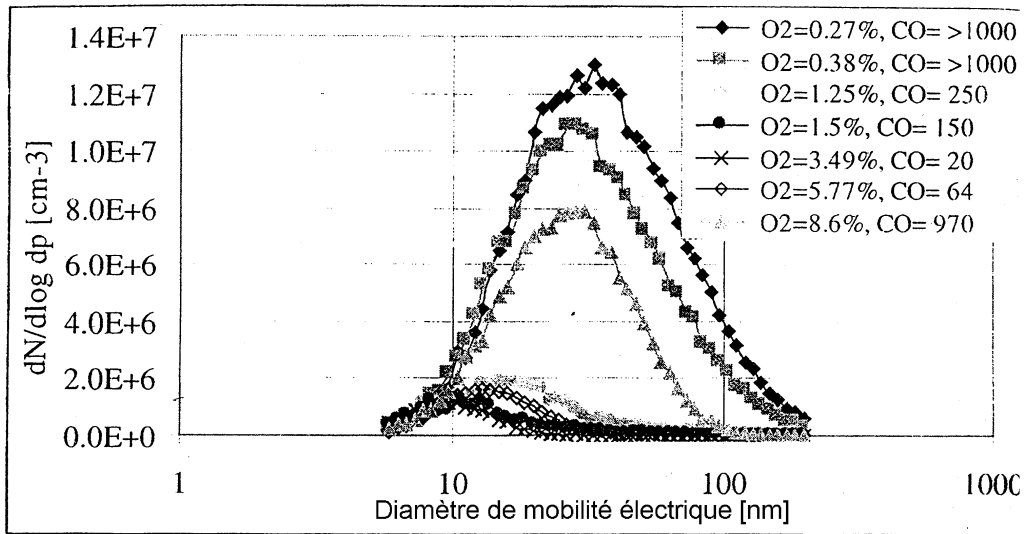


Fig. 13 – Effet de la teneur en soufre du mazout sur le spectre granulométrique pour le brûleur B-1 pour différents écarts entre l'injecteur et le disque de stabilisation

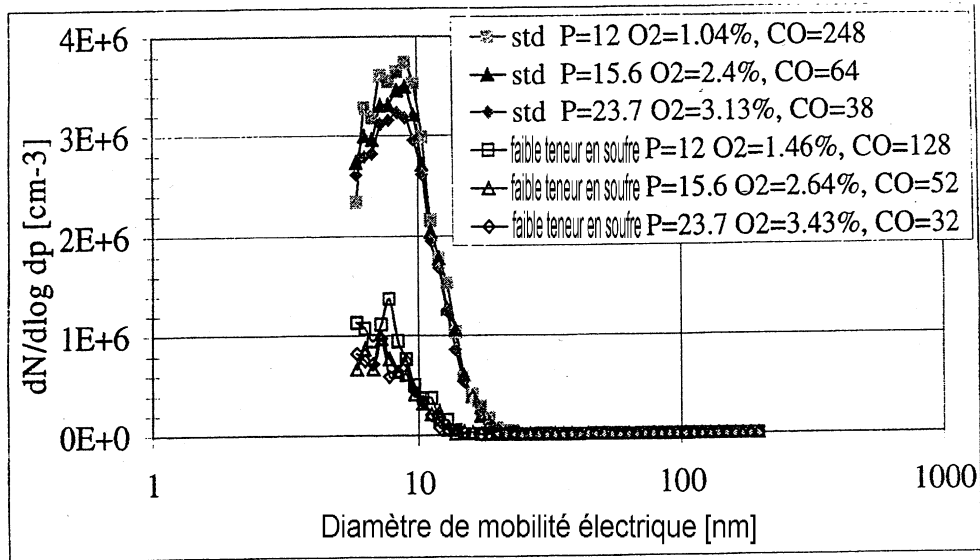


Fig. 14 – Comparaison des émissions de particules fines par un brûleur de mazout et par des voitures diesel et à essence

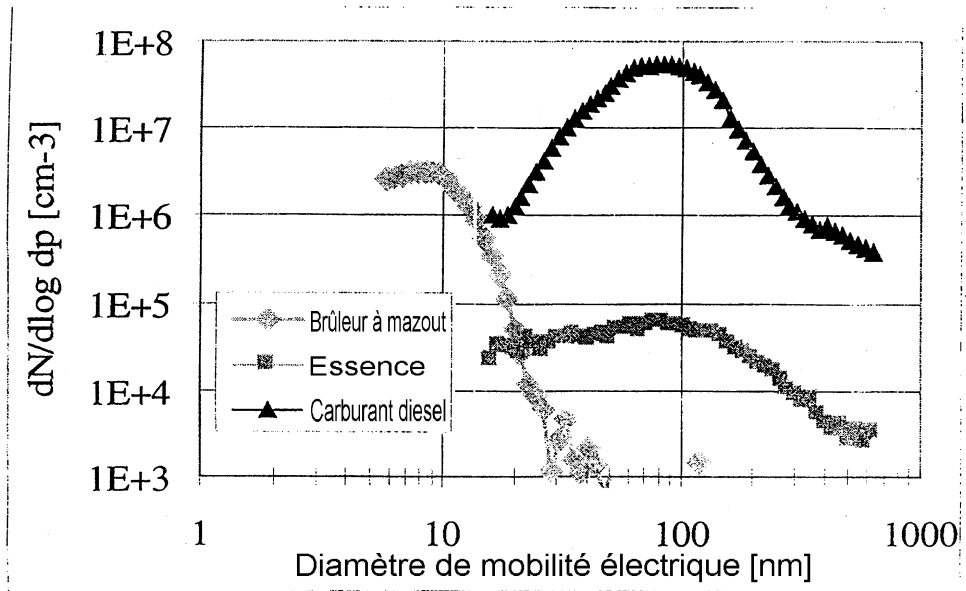


Tableau 10 Spectre granulométrique et teneurs en plomb des particules issues de la combustion d'huile usée analysée par Gulyurtlu et al (1996)

Granulométrie, µm	% massique	Pb, % massique
>15,14	15,72	<1,0
9,33-15,14	2,25	<6,0
6,31-9,33	5,24	<2,5
4,37-6,31	6,70	2,2
2,75-4,37	8,09	3,4
1,38-2,75	7,49	12,2
0,87-1,38	8,42	25,2
0,59-0,87	13,59	30,2
<0,59	32,49	30,2

Oxyde de carbone

Les émissions d'oxyde de carbone préoccupent peu dans les appareils de combustion en bon état de marche. Les normes acceptées par le Conseil canadien des ministres de l'Environnement permettent 125 ng/J de CO provenant de chaudières à combustible fossile dans le spectre des dimensions industrielles. Pour les appareils au mazout, 125 ng/J équivaut à environ 370 ppm/v à 3 % de O₂ dans les gaz d'émission. Les données de différentes sources colligées dans le tableau 11 montrent que les émissions de CO sont généralement dans la partie inférieure de la plage à deux chiffres.

Il n'y a pas de corrélation évidente entre le soufre dans le mazout et les émissions de CO. De toute évidence, il faut s'attendre à ce que de faibles excès d'air fassent augmenter les émissions de CO, mais les données du tableau 11 montrent que, dans certains cas, les émissions de CO peuvent aussi augmenter lors d'un fort excès d'air, sans doute par suite d'une perte des caractéristiques aérodynamiques du brûleur. On utilise un faible excès d'air pour réduire la formation à la fois de SO₃ et de NO_x; dans ce dernier cas, le CO peut jouer un rôle dans les mécanismes qui bloquent la formation de NO.

Les concentrations de CO dans les gaz d'émission constituent un outil diagnostique très utile pour évaluer le rendement de l'appareil de combustion. Au seuil d'un piètre rendement à la suite, par exemple, d'un faible excès d'air, d'un mélange pauvre mazout-air ou d'une mauvaise pulvérisation, la teneur en CO augmente fortement en passant de 30 ppm à peu près à quelques centaines ou même à quelques milliers de ppm. On peut ainsi déceler des défauts de réglage du brûleur ou de la réponse de commande. Un exemple est donné à la fig. 15, tiré de Razbin et al.

(1991). Pour déterminer la cause des problèmes d'émission de suie, on a contrôlé la teneur en CO pendant que la chaudière répondait à la suite d'un contrôle automatique à la demande de vapeur. On a établi que lorsque la demande augmentait fortement, la soupape de mazout répondait plus rapidement que le clapet d'air, d'où de brèves périodes d'insuffisance d'air, correspondant aux pics de CO.

Fig. 15 – Corrélation entre les émissions de CO et les débits de vapeur, de mazout et d'air dans la chaudière n° 3

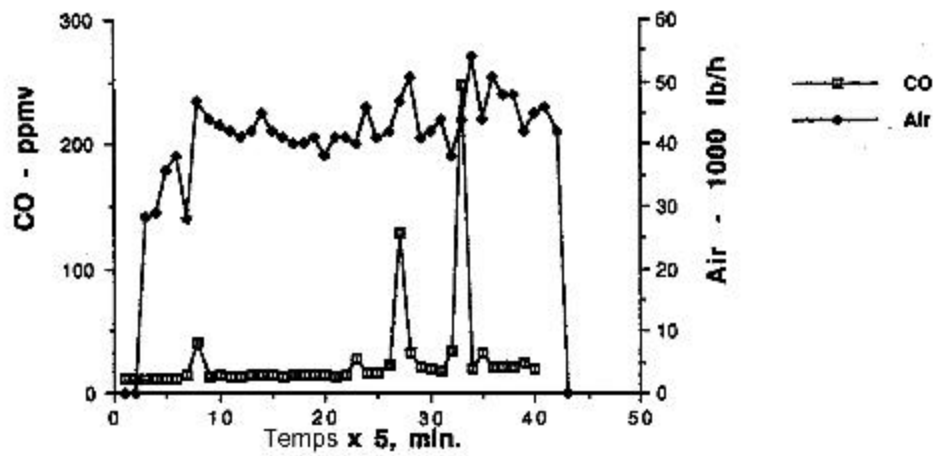
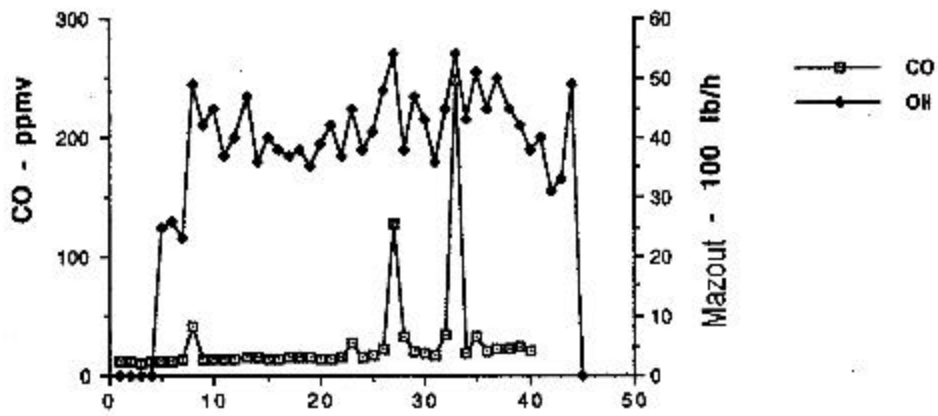
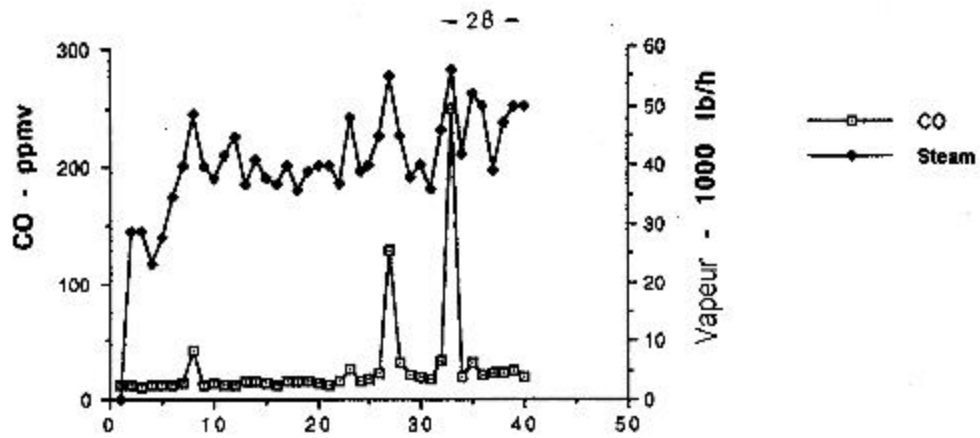


Tableau 11 Émissions de CO caractéristiques des appareils au mazout

Catégorie de mazout	Teneur en soufre, % massique	O₂ dans les gaz d'émission, %	CO dans les gaz d'émission
<u>Herger et al 1996</u> Petites chaudières industrielles en Autriche alimentées par un brûleur à flamme blanche			
Mazout léger	Non disponible	Non disponible	~8 mg/MJ
<u>Miller et al. 1996</u> Petites chaudières préfabriquées, brûleur à pulvérisation par air, 2 x 10 ⁶ Btu/h à la sortie			
Mazout n° 2	0,41	~4	1,24 ppm/v à 3 % O ₂
Mazout n° 5	1,42	~4	3,55 ppm/v à 3 % O ₂
Mazout n° 6	0,49	~4	1,30 ppm/v à 3 % O ₂
Mazout n° 6	1,66	~4	5,34 ppm/v à 3 % O ₂
<u>Mohr et al. 2000</u> Brûleurs domestiques à flamme blanche dans un montage de laboratoire			
Mazout n° 2	0,146	0,27	>1000 ppm/v
		0,38	>1000 ppm/v
		1,25	250 ppm/v
		1,50	150 ppm/v
		3,49	20 ppm/v
		5,77	64 ppm/v
		8,60	970 ppm/v
Brûleurs domestiques à flamme bleue dans un montage de laboratoire			
Mazout n° 2	0,146	1,04	248 ppm/v
		2,40	64 ppm/v
		3,13	38 ppm/v
Mazout n° 2	0,042	1,46	128 ppm/v
		2,64	52 ppm/v
		3,43	32 ppm/v
<u>Gulyurtlu et al. 2001</u> Brûleur à pulvérisation par pression de 240 kW dans un four de laboratoire refroidi à l'eau			
Huile usée	0,94	6,8	21 ppm/v à 3 % O ₂
		6,3	17 ppm/v à 3 % O ₂
		6,2	25 ppm/v à 3 % O ₂
		5,2	11 ppm/v à 3 % O ₂
		4,8	12 ppm/v à 3 % O ₂
<u>Whaley et al. 1995</u> Brûleur à pulvérisation par air de configuration spéciale alimenté en mazout n° 6 et en émulsions mazout-eau dans un four expérimental à une allure de chauffe de ~ 1600 MJ/h			
Mazout n° 6	1,36	3,2	47 ppm/v

Catégorie de mazout	Teneur en soufre, % massique	O ₂ dans les gaz d'émission, %	CO dans les gaz d'émission
Émulsion de mazout n° 2	5,12	2,9	69 ppm/v
Émulsion de mazout n° 3	5,00	3,2	28 ppm/v
Émulsion de mazout n° 5	5,72	3,0	135 ppm/v
<u>Lee, 1997</u> Brûleur domestique à pulvérisation par pression, modèle à tubes de fumée à flux inversé de 100 kW monté en laboratoire, mazout n° 2 à très faible teneur en soufre dopé à divers niveaux de soufre. CO mesuré dans des conditions de démarrage à froid (df) et de chauffe uniforme (cu).			
Mazout n° 2	0,0099	5,3	93 ppm/v (df)
			19,2 ppm/v (cu)
	0,0487	5,3	105 ppm/v (df)
			21 ppm/v (cu)
	0,1925	5,4	88 ppm/v (df)
			12 ppm/v (cu)
	0,49	5,3	111 ppm/v (df)
			24 ppm/v (cu)
	0,6767	5,5	111 ppm/v (df)
			22 ppm/v (cu)
	1,1333	5,7	85 ppm/v (df)
			23 ppm/v (cu)
<u>Friedrich et al. 1992</u> Chaudière à tubes d'eau préfabriquée de 50 000 lb/h munie d'un brûleur à pulvérisation par vapeur à faible dégagement de NO _x Charges de 40 % à 100 % de l'allure continue de combustion maximale			
Mazout n° 6	1,95	2,2-3,5	30-400 ppm/v à 3 % O ₂
Charges de 50 % à 100 % de l'allure continue de combustion maximale			
Mazout n° 4	1,45	1,8-5,3	60-135 ppm/v à 3 % O ₂
Chaudière à tubes d'eau montée sur place de 30 000 lb/h à brûleur à pulvérisation par vapeur Charges de 41 % à 90 % de l'allure continue de combustion maximale			
Mazout n° 6	1,95	1,9-8,4	42-216 ppm/v à 3 % O ₂
Charges de 37 % à 91 % de l'allure continue de combustion maximale			
Mazout n° 4	1,45	2,5-3,4	49-74 ppm/v à 3 % O ₂
<u>Razbin et al. 1991</u> Chaudières préfabriquées de 30 000 lb/h munies d'un brûleur à pulvérisation par vapeur Charges de 25 % à 88 % de l'allure continue de combustion maximale			
Mazout n° 4	1,60	2,0-6,6	25-50 ppm/v à 3 % O ₂

Catégorie de mazout	Teneur en soufre, % massique	O ₂ dans les gaz d'émission, %	CO dans les gaz d'émission
Chaudières préfabriquées de 55 000 lb/h munies d'un brûleur à pulvérisation par vapeur			
Charges de 23 % à 100 % de l'allure continue de combustion maximale			
Mazout n° 4	1,60	1,65-6,53	18-48 ppm/v à 3 % O ₂

Émissions de composés organiques

La documentation est limitée sur les émissions de composés organiques provenant de la combustion de mazout, sans aucun doute en raison du coût des travaux d'échantillonnage et d'analyse. Heureusement, Miller et al. (1996) ont procédé à d'importants travaux de dosage de 195 composés organiques, pour établir les débits d'émission du mazout n° 2, du mazout n° 5, du mazout n° 6 à faible teneur en soufre et du mazout n° 6 à forte teneur en soufre de 187, 272, 326 et 250 lb/10¹² Btu, respectivement. Du total de ces émissions, les carbonyles comptaient pour 69 % à 87 %, suivis par ordre de grandeur des composés organiques volatils, des composés organiques semi-volatils et des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les fig. 15 et 16 et le tableau 12 présentent le détail des résultats.

Tableau 12 Débits d'émission d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par quatre catégories de mazout, résultats publiés par Miller et al. (1996)

Catégorie de mazout	N° 2	N° 5	N° 6	N° 6
Teneur en soufre	0,41	1,42	0,49	1,66
HAP				
	Débit d'émission, lb/ 10¹² Btu			
Acénaphène	0,019	0	0	0,036
Acénaphylène	0,018	0,078	0	0,062
Anthracène	0	0,043	0,031	0
Benzo(a)anthracène	0,348	0,037	0,095	0,044
Benzo(a)pyrène	0,695	0	0	0
Benzo(b)fluoranthène	0,859	0	0	0
Benzo(g,h,i)pérylène	0,042	0,0287	0,027	0,066
Benzo(k)fluoranthène	0,745	0	0	0
Chrysène	0	0	0	0,029
Dibenzo(a,h)anthracène	0,430	0,093	0,038	0
Fluoranthène	0,882	0	0,052	0,049
Fluorène	0,098	0,042	0,041	0,072
(1,2,3-cd)-indénopyrène	0,129	0,033	0,028	0
Naphtalène	0,042	0,640	0,218	2,36

Phénanthrène	1,10	0,056	0,118	0,132
Pyrène	0,148	0	0,022	0,052
HAP totaux	5,93	1,05	0,669	2,90

Ces résultats se comparent aux émissions mesurées de HAP citées dans une étude exhaustive par l'EPA des données sur les émissions de HAP provenant de la combustion de mazout et de charbon par Brooks (1989). Bien que les données citées dans l'étude de Brooks soient tirées d'un rapport qui date de 30 ans, elles viennent appuyer les conclusions de Miller et al. (1996) selon lesquelles les émissions de HAP de mazout n° 2 peuvent être plus élevées que celles de la combustion de mazout lourd, comme le signalent Hanksbrack et al. (1964). Les émissions de HAP dépendent en partie de la conception du dispositif d'allumage du brûleur et des températures dans la zone de la flamme. La disposition des surfaces d'adsorption de la chaleur rayonnante et la durée de séjour des gaz d'émission dans la zone à température élevée, qui dépendent du modèle de chaudière et de sa conception, peuvent aussi influencer sur le niveau des émissions de HAP.

Fig. 16 – Débits d'émission de composés organiques volatils et semi-volatils hormis les composés carbonyles des quatre mazouts analysés

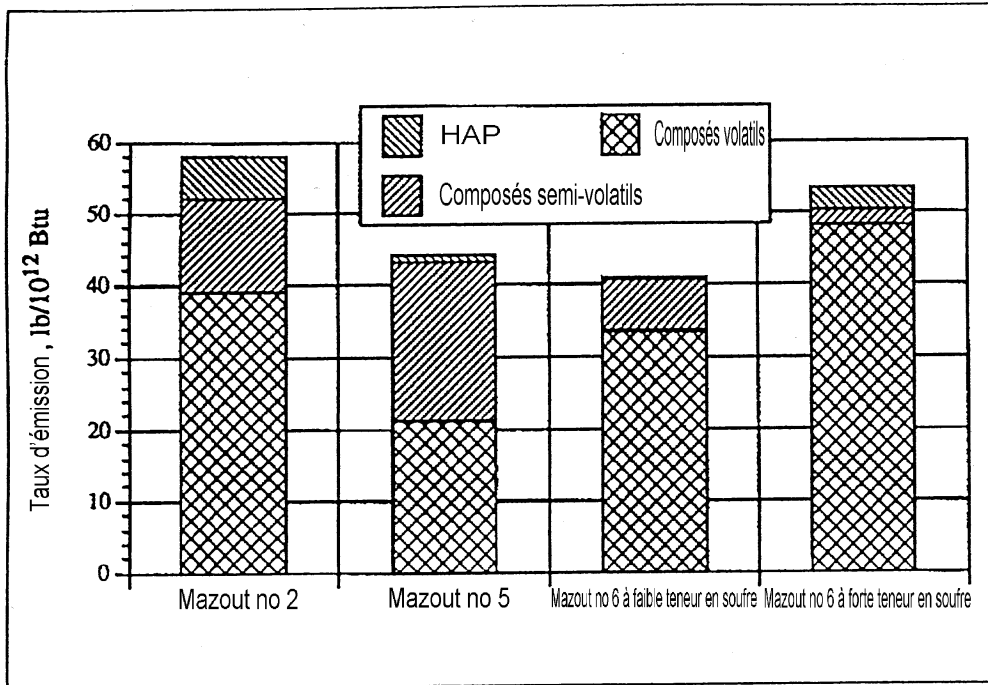
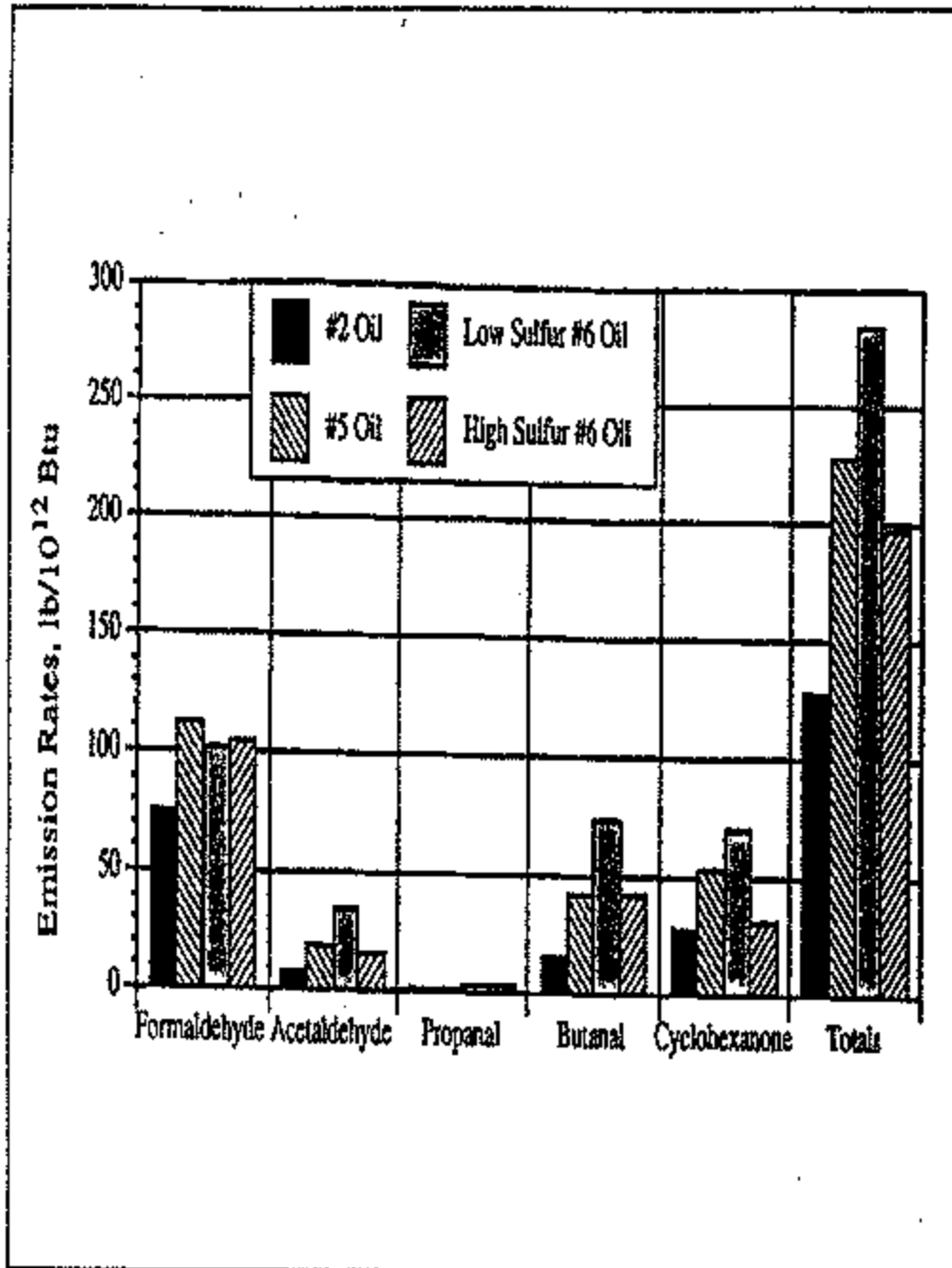


Fig. 17 – Débits d'émission mesurés des composés carbonyles (aldéhydes et cétones) des quatre mazouts analysés



VALORISATION DES COMBUSTIBLES

Procédés de raffinage de base

Les procédés de raffinage par lesquels le pétrole brut est transformé en essence, en carburant diesel, en mazout léger et lourd et en une foule d'autres produits sont nombreux et complexes. La charge d'alimentation – le pétrole brut ou, comme c'est courant au Canada, le bitume – peut présenter des proportions variables de carbone et d'hydrogène, qui sont les composants du combustible, tout comme celles des concentrations de contaminants comme le soufre, les métaux et l'azote organique. La nature même des hydrocarbures peut varier selon la provenance du pétrole : hydrocarbures à chaîne droite par rapport à des hydrocarbures polyaromatiques et polycycliques, composés de faible masse moléculaire et de volatilité élevée par rapport à des asphaltènes semi-solides lourds.

Au cours du siècle passé, les raffineurs ont mis au point un éventail de techniques pour obtenir les produits désirés peu importe la matière première dont ils disposaient. Le schéma de fonctionnement théorique d'une raffinerie à la fig. 18, présenté par Stacey (1971), indique certaines des voies que le raffineur peut emprunter. Comme première étape, le pétrole brut est distillé à la pression atmosphérique et les fractions les plus volatiles comme l'essence et le mazout léger sont séparés selon la plage de leur point d'ébullition. La fraction restante de la tour atmosphérique peut être soumise à une « viscoréduction », qui décompose une bonne partie des composés à masse moléculaire élevée en molécules plus petites pour accroître la production de fractions légères à haute valeur. On peut faire suivre l'opération d'une distillation sous vide pour continuer la séparation des produits légers. Pour terminer, les résidus peuvent être soumis à une hydrogénation, c'est-à-dire que de l'hydrogène est ajouté dans des conditions de température et de pression élevées, en présence de catalyseurs, pour transformer des composés lourds dont le rapport carbone-hydrogène est élevé en composés plus légers, à plus forte teneur en hydrogène, qui ont plus de valeur. Au cours du procédé, on peut éliminer, du moins en partie, des contaminants comme le soufre, l'azote, les halogènes et les métaux. Comme on limite l'hydrogénation en fonction de son avantage économique, il reste généralement des résidus pouvant atteindre 50 % de la charge d'alimentation si le procédé de raffinage est assez simple. Dans ce cas, on obtient un mazout comparable à du goudron qu'on peut pomper après l'avoir chauffé. Un raffinage plus poussé peut réduire le résidu à un coke de pétrole. Dans tous les cas, le résidu contiendra la majeure partie mais pas la totalité des contaminants.

Élimination du soufre

Un rapport publié par CONCAWE (de Vecchi et al., 1996) donne un tableau utile des quantités de soufre produites par les raffineries de pétrole en Europe de l'Ouest et de leur répartition dans les produits obtenus. Le tableau 13 présente une partie de ces données. La teneur moyenne en soufre du pétrole brut, à 1,05 %, équivaut à la moitié de ce qu'elle pourrait être ailleurs dans le monde, étant donné la place qu'occupe le pétrole à faible teneur en soufre de la mer du Nord. Des 6×10^6 te/a de soufre contenu dans la matière première, environ 31 %

sont éliminés par les raffineries, principalement pour se conformer aux limites que la loi fixe pour la teneur en soufre de l'essence et du mazout. Le soufre ainsi retiré est généralement ramené à sa forme élémentaire pour être vendu dans le commerce à des fins industrielles, notamment pour fabriquer de l'acide sulfurique. D'autre part, les raffineries comblent généralement leurs besoins en énergie en consommant les produits énergétiques qu'ils produisent qui se vendent le moins bien et se trouvent ainsi à rejeter d'importantes quantités de SO₂ dans l'atmosphère, soit environ 9 % du soufre présent dans le pétrole brut.

Fig. 18 – Schéma théorique d'une raffinerie comprenant des unités de distillation atmosphérique, de viscoréduction, de distillation sous vide et d'hydrodésulfuration catalytique

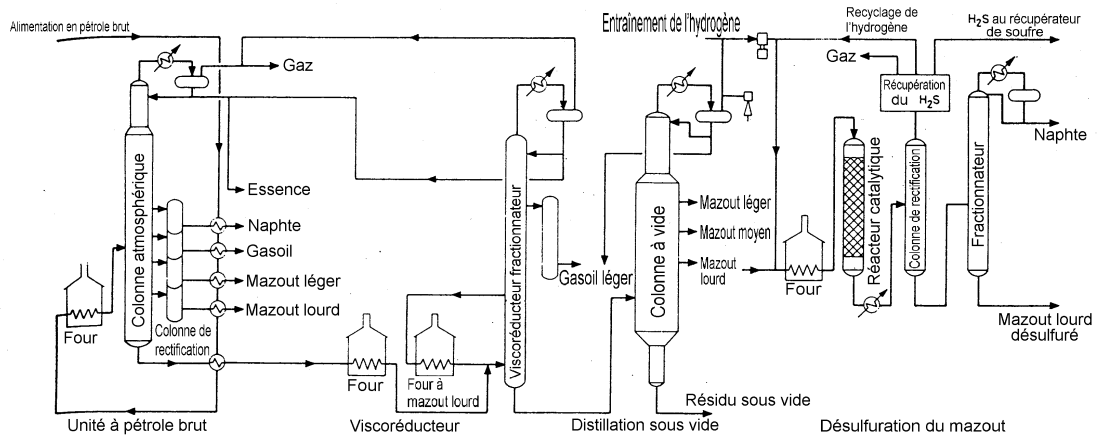


Tableau 13 Données de CONCAWE sur le soufre présent dans le pétrole brut et les produits pétroliers pour l'Europe de l'Ouest en 1992 (De Vecchi et al., 1996)

Production de pétrole brut, 10 ⁶ te/a	582
Teneur moyenne en soufre, % massique	1,05
Soufre contenu dans le pétrole brut, 10 ³ te/a	6 122
Soufre récupéré par les raffineries, 10 ³ te/a	1 889
Soufre extrait de la charge d'alimentation, %	30,9
Soufre dans le SO ₂ rejeté par les raffineries, % de la charge d'alimentation	9,06
Soufre dans les produits pétroliers, 10 ³ te/a	3 565
Soufre dans les produits pétroliers, % de la charge d'alimentation	58,2
Soufre dans les GPL et le naphtha, moyenne pondérée, %	0,02
Soufre dans les intermédiaires et les produits de base, moyenne pondérée, %	1,26
Soufre dans l'essence, moyenne pondérée, %	0,035
Soufre dans le carburéacteur et le kérosène, moyenne pondérée, %	0,09
Soufre dans le carburant diesel, moyenne pondérée, %	0,21
Soufre dans le mazout domestique, moyenne pondérée, %	0,21
Soufre dans le combustible de soute, moyenne pondérée, %	3,1
Soufre dans le mazout lourd, moyenne pondérée, %	2,2

Au bout du compte, environ 58 % du soufre de la charge d'alimentation se retrouve dans les produits commercialisables, dans des concentrations massiques allant de 0,035 % dans l'essence à 2 % ou 3 % dans les mazouts résiduels.

L'idée de désulfurer le brut ou le mazout n'est pas nouvelle. En 1963, Voorhies et al. (1963A) conscients de la demande de mazout à faible teneur en soufre, entreprirent des recherches dans une installation pilote pour en évaluer la faisabilité. À partir de trois charges d'alimentation, un pétrole brut arabe à 1,75 % S, un pétrole brut koweïtien à 2,65 % S et un résidu à 3,75 % S de la distillation atmosphérique du pétrole brut koweïtien, ils utilisèrent un procédé peu poussé pour obtenir du mazout d'une teneur en soufre de 2,5 % et 1,0 %. Comme le mazout obtenu représentait une fraction dans laquelle était concentrée la majeure partie du soufre présent dans le pétrole brut, il a fallu le désulfurer quelque peu en deçà des objectifs de 2,5 et 1,0 %. Les résultats des essais sont présentés dans le tableau 14, exprimés par rapport au débit d'alimentation qui, dans des conditions identiques de température, de pression et d'âge du

catalyseur pour produire un mazout à 1,0 % de soufre, équivalait, dans le cas du pétrole brut arabe, à 1,4 fois celui du pétrole brut koweïtien à forte teneur en soufre.

Tableau 14 Débits d'alimentation pour la désulfuration du pétrole (Voorhies et al., 1963A)

Teneur en soufre du mazout, %	2,5	1,0
Charge d'alimentation	Débit d'alimentation relatif	
Pétrole brut koweïtien, 2,65 % S	3,4	1,0
Pétrole brut arabe, 1,75 % S	-	1,4
Résidu atmosphérique du brut koweïtien, 3,76 % S	2,0	0,6

Les auteurs font remarquer que pour une teneur en soufre donnée du mazout, on peut traiter le pétrole brut koweïtien à un débit qui est à près le double du résidu de sa distillation atmosphérique. Par conséquent, il ne faut qu'un réacteur 33 % plus gros pour fabriquer la même quantité de mazout à faible teneur en soufre quand on raffine tout le brut qui circule que lorsqu'on raffine uniquement le résidu. La teneur en soufre des fractions légères distillées à partir du pétrole brut désulfuré a aussi diminué fortement.

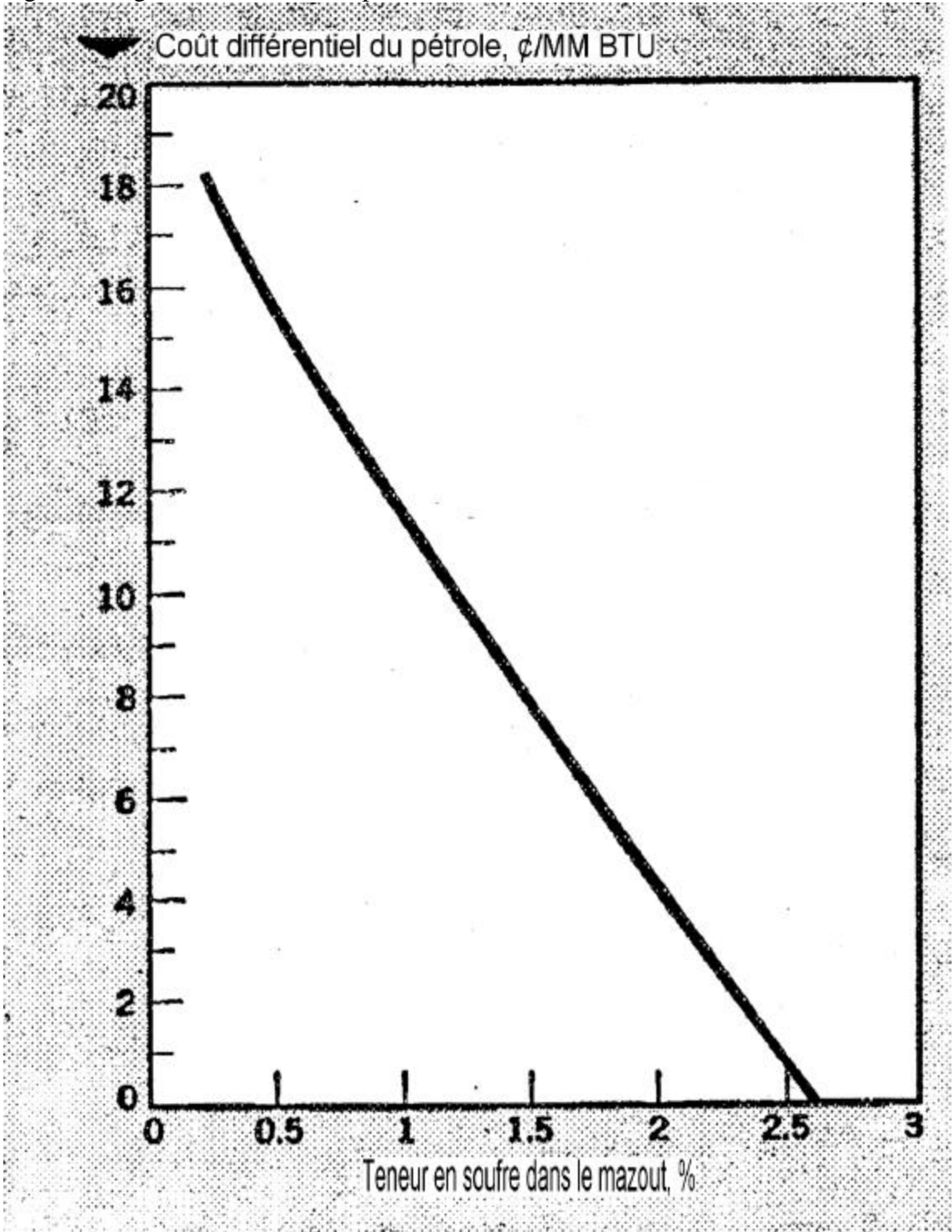
Le coût de la désulfuration, pour une raffinerie qui traite 60 000 b/j de brut koweïtien est évalué à 27,7 ¢ le baril de brut pour du mazout à 2,5 % de soufre, à 37,4 ¢ le baril de brut pour du mazout à 1,0 % de soufre, en dollars américains s'entend. Finalement, les auteurs estiment possible de pousser la désulfuration sur le plan technique mais que son coût augmente beaucoup.

Le travail précité de Voorhies et al. a été réalisé dans les laboratoires du Service de la Recherche Esso à Baton Rouge, en Louisiane. Au même moment à peu près, Bechtel Corp. a évalué le coût de la désulfuration pour le compte de l'American Petroleum Institute. En prenant pour point de départ une raffinerie des Caraïbes d'un débit de 300 000 barils par jour de fonctionnement effectif et produisant 57,4 % de mazout n° 6 en volume (172 000 barils par jour de fonctionnement effectif) contenant 2,6 % de soufre, on a évalué le coût en capital et le coût d'exploitation de la désulfuration. L'augmentation des coûts entraînée par la réduction de la teneur en soufre du mazout n° 6, portée à des concentrations aussi faibles que 0,2 %, est présentée à la fig. 19. Les estimations sont fondées sur une période de récupération des investissements de quatre ans. Fait à noter, la relation entre l'augmentation de coût et la réduction de la teneur en soufre est assez linéaire, du moins jusqu'à 0,5 % de soufre dans le mazout n° 6. L'augmentation de coût de 12 ¢/10⁶ Btu pour ramener la teneur en soufre du mazout n° 6 de 2,6 % à 1,0 % semble assez modeste, mais il faut se rappeler que l'étude a été conduite vers 1964.

Dans une étude plus récente de Halkos (1995), on compare des techniques de désulfuration du

charbon et du mazout avant leur combustion, pendant leur combustion et après leur combustion. Pour le mazout, on présente deux types de désulfuration préalable à la combustion, soit directe et indirecte. Dans la méthode directe, on fait réagir le résidu de la distillation initiale avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur pour former du H_2S , qui sera éliminé par la suite et transformé en soufre élémentaire. On mélange ensuite le produit désulfuré à du mazout pour en poursuivre le traitement éventuellement.

Fig. 19 – Augmentation du coût de production de mazouts résiduares à faible teneur en soufre



Par cette méthode, on peut éliminer jusqu'à 90 % du soufre présent initialement pour une perte de combustible d'environ 8 %. Dans la méthode indirecte, les mazouts légers tirés de la distillation atmosphérique du pétrole brut sont redistillés sous vide, hydrotraités pour en éliminer le soufre, puis mélangés à du mazout lourd pour produire un mazout plus léger qui contient moins de soufre. Par cette méthode, on peut réduire la teneur en soufre d'environ 40 % pour une perte de combustible d'environ 5 %.

Halkos fait remarquer que le coût de la désulfuration peut varier beaucoup, selon la taille de la raffinerie, le degré de désulfuration, la nature du pétrole brut et son prix. Il cite une étude qui fait les estimations suivantes en dollar américain de 1985 :

Teneur en soufre du mazout lourd passant de 2,15 % à 1,0 % : 333 \$/te de SO₂ éliminé.

Teneur en soufre du mazout lourd passant de 1,0 % à 0,7 % : 722 \$/te de SO₂ éliminé.

Le procédé de désulfuration au cours de la combustion, comme la combustion sur lit fluidisé ou l'injection de calcaire, exige des dispositifs d'élimination des particules à haut rendement, ce qui explique qu'on ne les utilise généralement pas pour des chaudières à mazout. On estime que la désulfuration postcombustion par des laveurs des gaz d'émission fait augmenter de 15 % à 20 % le coût d'une centrale, et que les frais d'exploitation d'une centrale à mazout se situent dans la fourchette de 610 \$US à 720 \$US/te de soufre éliminé (Halkos, 1995).

Les procédés classiques de raffinage du milieu du XX^e siècle transformaient peut-être de 40 % à 60 % du pétrole en produits raffinés : le reste était vendu comme mazout lourd qui contenait la plupart des contaminants de la charge d'alimentation. Par exemple, dans l'étude de Bechtel précitée, 57,4 % de la charge volumique d'alimentation en brut se retrouvait sous la forme de mazout n° 6. L'évolution qui a suivi s'est traduite par une augmentation de la demande de carburant automobile et par un abaissement de la teneur en soufre de tous les combustibles.

La meilleure façon d'obtenir ces résultats en Russie a été étudiée par Koslov et al. (1993). On a examiné cinq schémas différents de production de 10⁶ te/a de mazout de chaudière à 0,3 % S à partir d'un pétrole ouest-sibérien à teneur moyenne en soufre. Les procédés employés pour chaque schéma figurent dans le tableau 15, les lignes pointillées indiquant les étapes éliminées du schéma.

Le tableau 15 présente les quantités traitées par an pour chaque étape dans chaque schéma. Le tableau 16 présente les quantités de chaque produit en pourcentage de la charge d'alimentation et le tableau 17 présente les quantités annuelles de charge d'alimentation et de produits exprimées en masse, ainsi que certains coûts, exprimés en pourcentage des coûts du schéma 3, qui est le plus simple. Le coût du pétrole brut a été évalué à 20 000 roubles la tonne.

Les schémas 1, 2 et 3, les résidus de la distillation atmosphérique directe sont séparés par distillation sous vide en gazole sous vide (à des températures comprises entre 350 °C et

500 °C) et en résidus sous vide (à des températures supérieures à 500 °C). Le gazole sous vide, seul dans le schéma 3, ou mélangé à un gazole lourd d'une unité de cokéfaction dans les schémas 1 et 2, est hydrotraité pour produire du carburant diesel et du mazout de chaudière à faible teneur en soufre (0,3 %).

Tableau 15 Cinq schémas de raffinage du pétrole et quantités traitées selon chaque procédé (Koslov et al., 1993)

Schéma	1	2	3	4	5
Procédé	Charge d'alimentation traitée, 10 ³ te/a				
Dist. sous vide de résidus atmosph.	1817	1817	1955	-	-
Hydrotraitement de la coupe 350-500 °C	1245	1518	1112	-	-
Cokéfaction différée des résidus sous vide	783	783	-	-	-
Hydrodésulfuration des résidus atmosph.	-	-	-	1253	-
Traitement catalytique par adsorption des résidus atmosph.	-	-	-	-	2167
Hydrotraitement des fractions distillant au-dessus de 180 °C provenant du traitement catalytique par adsorption	-	-	-	-	1760
Production de bitume	-	-	843	-	-
Reformage catalytique	110	114	-	28	136
Production d'hydrogène	10	15	10	15	18
Production de soufre	19	26	18	25	28

Tableau 16 Production à partir de cinq schémas de raffinage du pétrole, en pourcentage de l'apport en résidus de la distillation atmosphérique à teneur moyenne en soufre (Koslov et al., 1993)

Schéma	1	2	3	4	5
Charge d'alimentation	% massique				
Résidus atmosph. à teneur moyenne en soufre	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hydrogène	0,6	0,9	0,5	1,2	0,8
Produits					
Essence automobile AI-92	5,3	5,5	0,7	1,95	5,4

Carburant diesel d'été L-0.2	5,8	19,2	4,2	13,0	31,0
Mazout léger n° 2, 1,0 % S	15,1	-	-	-	-
Mazout de chaudière faible en S (0,3 % S)	55,0	56,0	51,2	79,8	45,7
Bitume	-	-	41,2	-	-
Coke	11,1	11,1	-	-	-
Soufre	1,0	1,3	0,8	1,8	1,2
Gaz et mazout consommés par la raffinerie	6,0	6,3	0,7	3,3	8,4
Perte	0,9	1,0	1,7	1,2	1,1
Total	100,6	100,9	100,5	101,2	100,8

Tableau 17 Quantités produites selon cinq schémas de raffinage du pétrole et coûts relatifs (Koslov et al., 1993)

Schéma	1	2	3	4	5
	Quantités 10 ³ te/a				
Résidus atmosph. traités	1817	1817	1955	1253	2187
Produits					
Essence sans plomb AI-92	97	100	13	24	119
Carburant diesel L-0.2	106	350	82	163	678
Mazout	273	-	-	-	-
Mazout de chaudière faible en soufre	1000	1017	1000	1000	1000
Coke	202	202	-	-	-
Bitume	-	-	806	-	-
Soufre	18	24	17	23	26
Total*	1695 (93)	1692 (93)	1918 (98)	1210 (97)	1822 (83)
Ventilation des coûts	En pourcentage du schéma 3				
Investissements avec amortissement des installations générales de la raffinerie					
Achats de la technologie	138	160	100	209	183
	139	164	100	220	192

Coût des produits commerciaux	95	96	100	70	112
Valeur de la charge d'alimentation	93	93	100	64	112
Coût de raffinage	118	135	100	148	110
Période de récupération des investissements, an	3,0	3,4	2,0	6,0	3,4

Les valeurs entre parenthèses sont des pourcentages par rapport à la charge d'alimentation.

Dans les schémas 1 et 2, on a soumis les résidus sous vide à une cokéfaction différée pour obtenir des fractions de gazole et du coke commercial. Dans le schéma 3, les résidus sous vide sont utilisés pour produire du bitume. Dans le schéma 4, les résidus de la distillation atmosphérique directe sont hydrotraités à pression élevée pour en éliminer le soufre. Dans le schéma 5, ces résidus font l'objet d'un traitement catalytique par adsorption suivi d'un hydrotraitement et d'une séparation de la coupe carburant-diesel et du résidu +350 °C. Les schémas 1,2 et 3 peuvent être considérés comme correspondant à des procédés indirects, les schémas 4 et 5 à des procédés de désulfuration directs.

Les auteurs concluent que, pour une production de 10⁶ te/a de mazout de chaudière à faible teneur en soufre, le schéma 4 offre le coût de fabrication le plus bas, par suite de la charge d'alimentation nettement plus faible, qui compense amplement le coût élevé des investissements. Cependant, la demande d'une différente gamme de produits peut rendre d'autres schémas plus intéressants. Dans tous les schémas, il est possible d'accroître de 40 % à 70 % la production de carburant automobile de haute qualité, par un traitement catalytique et hydrogénant du gazole sous vide.

La récente publication de Speight (2000) offre une vue complète et détaillée des techniques actuelles de désulfuration des mazouts lourds et des résidus, comprenant des procédés de distillation, de viscoréduction et de cokéfaction en raffinerie. Elle englobe les procédés et les schémas de traitement faisant appel aux notions modernes de raffinage des distillats et des résidus, comprenant la chimie des espèces sulfureuses dans les distillats et les coupes pétrolières. Le craquage thermique et catalytique, la formation de coke et les réactions d'hydrotraitement des composés sulfurés figurent dans le chapitre sur la chimie de la désulfuration. Diverses utilisations des catalyseurs courants de l'industrie les plus récents comme les sulfures Ni/Mo et Co/Mo sont présentées ainsi que les problèmes de fonctionnement pratique, comme le colmatage des réacteurs d'hydrogénation à garnissage et la formation de dépôts de coke et de sulfure de vanadium dans la structure poreuse des catalyseurs. La variabilité des propriétés de la charge d'alimentation et la façon dont elle peut influencer sur les procédés de raffinage et le rendement des catalyseurs est traitée de façon approfondie. Les divers procédés mis en jeu dans la production de l'hydrogène, qui constitue une partie essentielle du procédé d'hydrodésulfuration, sont aussi traités. Les méthodes de production d'hydrogène comprennent des techniques d'oxydation partielle, de gazéification et de reformage

à la vapeur.

Speight (2000) décrit pour les procédés d'hydrodésulfuration les diverses options courantes dont la rentabilité a été éprouvée dans des raffineries modernes. Les procédés d'hydrotraitement ont deux rôles précis : 1) la désulfuration pour produire des mazouts à faible teneur en soufre et 2) le traitement préalable des résidus de la charge d'alimentation en vue du craquage catalytique des liquides résiduaux. L'objectif principal est d'éliminer le soufre, les métaux et les asphaltènes du résidu et des autres charges d'alimentation lourdes. Speight (2000) donne un aperçu, avec suffisamment de détails techniques, de vingt différents procédés d'hydroconversion des charges d'alimentation lourdes qui ont vu le jour au cours des trois dernières décennies. En voici la liste : procédé de craquage des asphaltènes de fond de tour, aquaconversion, procédé d'hydrocraquage CANMET, procédé RDS Isomax et VRDS de Chevron, procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures désasphaltés de Chevron, procédé Resid Hydrodesulphurization de Gulf, procédé d'hydrotraitement H-Oil, procédé HYCAR, procédé Hyvahl F, procédé d'hydrocraquage IFR, procédé d'isocraquage, procédé LC-Fining, procédé Microcat-RC, procédé MRH, procédé RCD Unibon, procédé Residfining, procédé RHC, procédé de désulfuration des hydrocarbures résiduaux de Shell, procédé d'hydrodésulfuration Unicracking et procédé Veba Combi-Cracking (VCC).

Élimination des métaux

Le pétrole brut contient généralement des métaux à l'état de traces, le vanadium et le nickel étant les plus courants. En général, ils sont oléosolubles et ne peuvent s'éliminer par des lavages à l'eau ou par filtration et, dans les procédés de raffinage classiques, ils se concentrent dans les coupes de mazout résiduaire, comme on le voit dans le tableau 17. La concentration de vanadium dans le pétrole brut peut atteindre 400 ppm/v et, à température élevée, ce métal cause souvent de graves problèmes de corrosion des surfaces métalliques dans les chaudières à vapeur. Ces métaux ont aussi tendance à se retrouver dans les émissions de particules d'une dimension inférieure au micromètre, comme il en a été fait mention sous la rubrique « Émissions ».

La démétallisation est possible, comme l'ont démontré Voorhies et al. (1963B) dans des travaux expérimentaux. Un pétrole brut vénézuélien, à forte teneur en métaux, a été soumis à des traitements de diverse intensité, les résultats figurant dans le tableau 18. Même un traitement peu intense a permis de réduire la teneur en vanadium de 75 %, tandis qu'un traitement très énergétique a éliminé 95 % du vanadium et 60 % du nickel.

Tableau 18 Résultats de la démétallisation d'un pétrole brut vénézuélien (Voorhies et al., 1963B)

Intensité du traitement	Aucun	Faible	Moyenn e	Élevée
% d'élimination	100	99,5+	99,5+	99,5+
Vanadium, ppm/m	400	100	42	18
Nickel, ppm/m	57	35	30	22
Densité, °API	15,2	14,8	14,5	15,2
Viscosité, SSF à 122 °F	159	187	180	350
Insolubles dans le naphta, % massique	9,0	9,0	8,5	9,0
Soufre, % massique	2,4	2,4	2,4	2,4
Azote, % massique	0,4	0,4	0,4	0,4

La perte de production d'hydrocarbures et la consommation d'agents d'épuration ont été inférieures aux limites de ce qu'on peut mesurer avec précision. La viscosité du pétrole a augmenté, les teneurs en soufre et en azote sont restées telles quelles.

Le même procédé de démétallisation a ensuite été appliqué à d'autres charges d'alimentation, à teneur élevée et faible en métaux, avec des résultats tout aussi bons, comme on le voit au tableau 19. Pour une production de 30 000 b/j débarrassée de 90 % des métaux, le coût a été évalué à environ 15 ¢ le baril, en dollars américains de 1963.

Tout en réduisant la corrosion et la pollution de l'air, la démétallisation des charges d'alimentation de pétrole peut être avantageuse aussi pour les procédés de raffinage, car les métaux à l'état de traces peuvent entraver l'action des catalyseurs. Koslov et al. (1993) incluent un stade préliminaire de démétallisation de la charge d'alimentation dans le schéma 4, sans doute pour prévenir l'empoisonnement du catalyseur nécessaire à l'hydrodésulfuration.

Tableau 19 Résultats de la démétallisation de diverses charges d'alimentation de pétrole (Voorhies et al., 1963B)

Intensité du traitement	Aucun	Faible	Élevée
Bachaquero (Venezuela) viscoréduction de la houille			
% d'élimination	100	99,5+	-
Vanadium, ppm/m	585	143	-
Nickel, ppm/m	79	59	-
Densité, °API	8,8	8,2	-

Résidu sous vide de West Texas			
% d'élimination	100	99,5+	99,5+
Vanadium, ppm/m	47	6,7	0,6
Nickel, ppm/m	27	13	4,0
Densité, °API	9,4	9,0	8,7
Résidu sous vide koweï tien			
% d'élimination	100	-	99,5+
Vanadium, ppm/m	76	-	3
Nickel, ppm/m	26	-	17
Densité, °API	7,3	-	6,1
Résidu sous vide désasphalté de West Texas			
% d'élimination	100	99,5+	-
Vanadium, ppm/m	3,0	0,0	-
Nickel, ppm/m	3,0	0,2	-
Densité, °API	18,1	18,9	-

Élimination de l'azote

Les NO_x produits par le mazout par suite de l'azote lié dans le combustible sont difficiles à réduire au cours de la combustion, comme il a été dit sous la rubrique « Émissions ». Malheureusement, le présent examen de la documentation existante n'a rien révélé sur l'enlèvement des composés d'azote organique des produits pétroliers au cours de l'opération de raffinage.

RESUME ET CONCLUSIONS

Les principaux contaminants du mazout sont le soufre, l'azote organique et les métaux. Au cours des procédés de raffinage et de combustion, ces contaminants peuvent causer des problèmes comme l'empoisonnement du catalyseur et la corrosion. Rejetés dans l'atmosphère sous la forme de SO_2 , de NO_x et de particules, et sans doute de COV, de HAP et de particules de carbone, ils contribuent aux pluies acides, au smog et ont de nombreux effets nuisibles sur la santé. Étant donné ce qui vient d'être dit, il est instructif de comparer les combustibles à base de pétrole au combustible propre de prédilection, le gaz naturel, tout en se rappelant qu'ils ne sont pas toujours parfaitement interchangeables, notamment comme carburants de transport.

Le gaz naturel ne contient à peu près pas de soufre et, par conséquent, sa combustion ne dégage ni SO_2 ni SO_3 , et il n'entraîne pas de corrosion à température élevée imputable au soufre, et comme il ne pose pas de problème lié au point de rosée acide, il permet une récupération très élevée de chaleur par condensation. Seul un mazout dont la désulfuration a été très poussée offre ces avantages. Les données de Lee (1997) sur la combustion de mazout léger n° 2 de diverses teneurs en soufre dans un échangeur de chaleur dont la température des surfaces était inférieure au point de rosée, font état d'une augmentation linéaire multipliée par quarante des dépôts de fer solubles, soit un produit de la corrosion avec une teneur en soufre provenant du mazout qui est passée de 99 à 12 000 ppm/m. En raison de la corrosion qui se produit à basse température, on n'a généralement pas recours à l'échange de chaleur par condensation dans les appareils de chauffage au mazout à moins de pouvoir disposer d'échangeurs de chaleur résistants aux acides. De plus, le soufre est un important facteur de détérioration des métaux des chaudières de vapeur fonctionnant à température élevée.

Le gaz naturel ne contient pas d'azote organique, mais au cours de sa combustion il s'en forme par suite de la production de NO_x d'origine thermique. Cependant, avec un bon réglage des appareils de combustion, on peut limiter les NO_x d'origine thermique à peut-être 30 ppm/m, comme il est dit dans le tableau 4. Par conséquent, il a été possible d'abaisser les limites d'émission de NO_x des appareils au gaz naturel par rapport à ce qu'on peut espérer des produits pétroliers. Le mazout contient de l'azote organique dans des concentrations massiques de 0,1 % à 0,5 %, les plus élevées se trouvant dans le mazout lourd résiduaire. L'azote organique forme des NO_x par des mécanismes qui sont difficiles à contrer; par conséquent, les émissions de NO_x par les mazouts légers sont généralement deux fois, et celles des mazouts lourds, de huit à dix fois celles du gaz naturel.

En ce qui concerne les particules, comme le gaz naturel ne contient pas de cendres et est un hydrocarbure très simple, il ne dégage des particules de carbone que dans des conditions de combustion très particulières. Le mazout lourd contient des cendres, vraisemblablement 0,25 %, dont une bonne part est constituée de composés de métaux comme le vanadium et le nickel. Au cours de la combustion, ils sont rejetés sous forme de particules micrométriques ou submicrométriques. De plus, on pulvérise généralement le mazout pour le brûler, ce qui a pour effet de le décomposer en gouttelettes d'un diamètre modal d'environ 50 nm. Une piètre

pulvérisation ou un mélange pauvre carburant-air peut éliminer les composés volatils de certaines gouttelettes, laissant le carbone rejeté sous forme de particules, ici encore d'une granulométrie micrométrique ou submicrométrique. Il n'est pas rare que les particules dégagées par la combustion d'hydrocarbures comprennent de 80 % à 90 % de carbone, comme on le voit dans le tableau 9. Quand on brûle du mazout lourd, de 30 % à 50 % des particules sont susceptibles d'avoir moins de 1,8 nm de diamètre, et cette fraction contient la plupart des métaux, généralement en combinaison avec du soufre. Les hydrocarbures raffinés, brûlés convenablement, dégagent de faibles concentrations de particules, presque entièrement du carbone, mais qui peuvent cependant être petites, c'est-à-dire d'un diamètre modal de 10 nm à 15 nm. Des métaux comme le vanadium et comme ceux des combinaisons complexes avec le soufre posent de graves problèmes de corrosion dans les chaudières à vapeur de centrales.

La fig. 20, tirée de Squires (1969), fait le lien entre d'importants effets sur la santé et la concentration de SO_2 et la durée d'exposition. Les données recueillies depuis 1967 ont sans aucun doute eu pour effet de déplacer le seuil limite des effets importants sur la santé vers le bas et la gauche. Vraisemblablement, plus on en apprend sur les particules, plus il semble y avoir de danger imputable aux petites particules, peu importe leur composition. Par conséquent, si l'on tient compte 1) de la santé humaine, 2) de la réduction des SO_x et des NO_x , précurseurs des pluies acides, 3) de la baisse des frais d'entretien du matériel attribuables à la corrosion, et 4) de l'efficacité accrue des procédés par un élargissement de la plage des températures aux deux extrémités, il semble y avoir beaucoup d'avantages à éliminer le soufre et les autres contaminants éventuels des produits pétroliers utilisés comme combustibles.

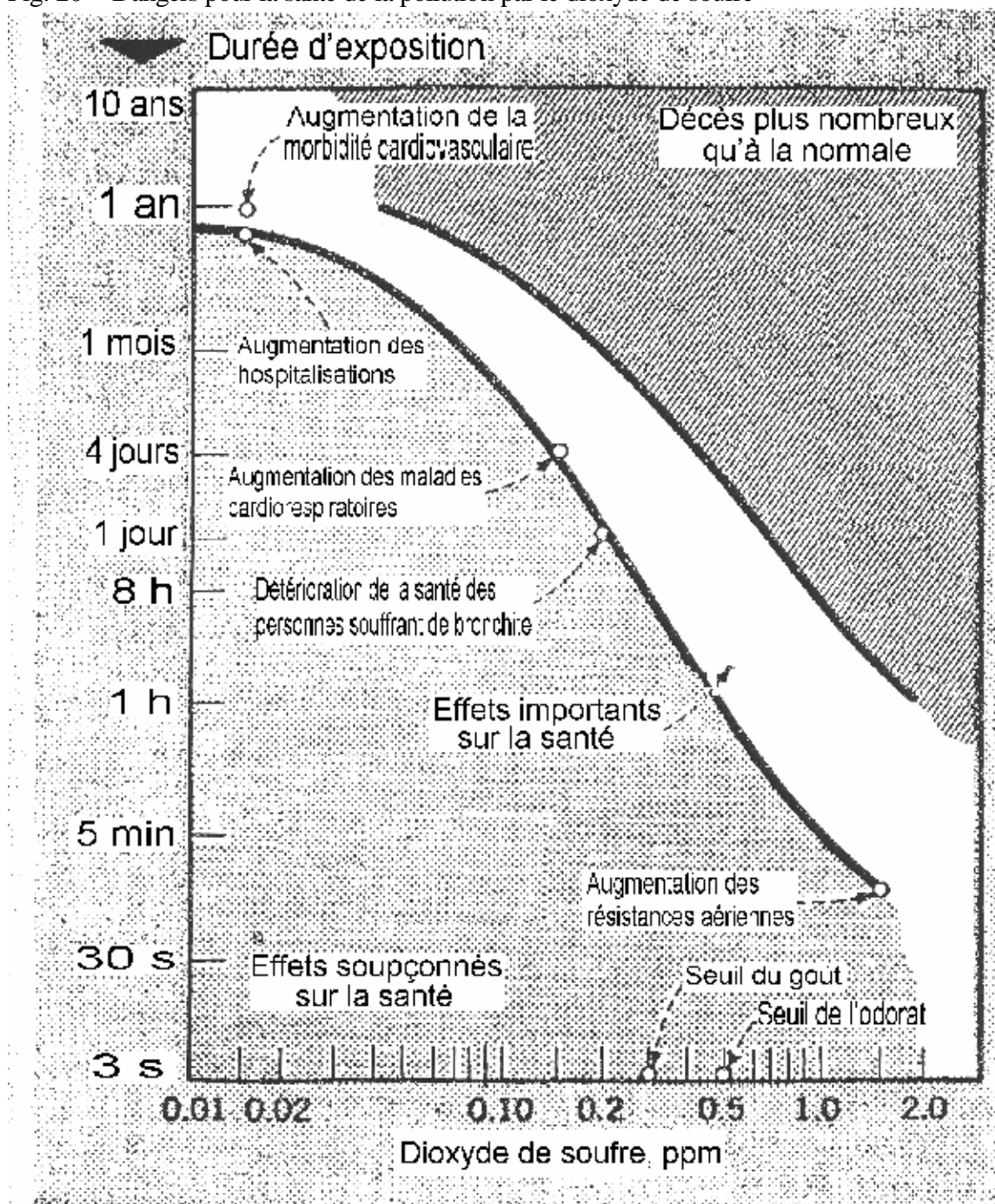
Il y a près de quarante ans, Voorhies et al. (1963B) ont démontré qu'il était possible d'éliminer les métaux du pétrole brut et conclu qu'on pouvait en éliminer 90 % au coût d'environ 15 ¢ le baril, en dollars américains de 1963.

À peu près au même moment, la même équipe de recherche ou presque (Voorhies et al., 1963A) a conclu qu'on pouvait désulfurer un pétrole brut contenant 2,65 % S au coût de 27,7 ¢ le baril pour produire un mazout résiduaire à 2,5 % S, ou à un coût de 37,4 ¢ le baril pour produire un mazout résiduaire à 1,0 % S. Vraisemblablement, ces coûts sont aussi en dollars américains de 1963. Tiré de l'étude de Bechtel Corp. de 1964, le graphique reproduit à la fig. 14 indique qu'on peut désulfurer à 90 % le mazout au coût d'environ 18 ¢/10⁶ Btu (en dollars américains de 1964 environ aussi). Dans l'étude récente de Koslov et al. (1994), on recense les différentes façons de traiter un pétrole pour obtenir la gamme des produits désirés, presque tous avec une teneur en soufre inférieure à 0,3 %.

Dans tous les cas précités, on élimine le soufre en traitant à l'hydrogène sous pression, en présence d'un catalyseur, le pétrole brut ou une partie de la production de la raffinerie enrichie en soufre. Le procédé est reconnu pour être sensible aux caractéristiques de la charge d'alimentation et peut nécessiter une démétallisation préalable, qui est en soit souhaitable. La technique existe donc et son usage est largement répandu et peut sans aucun doute être améliorée par la recherche pour en accroître l'efficacité et en diminuer le coût.

Les estimations du coût de la réduction des émissions ont tendance à souffrir d'un cadre de référence trop étroit. Les données du tableau 20, de Halkos (1995), servent à illustrer ce propos. Pour une centrale au charbon de 500 MW, le coût de la désulfuration est présenté en dollars par tonne de soufre éliminé, et s'accompagne de renseignements sur l'applicabilité et l'efficacité de la désulfuration. La désulfuration du mazout est présentée comme l'option la plus chère, mais la désulfuration des gaz d'émission, supposément plus avantageuse sur le plan des coûts, ne tient pas compte de la détérioration des chaudières et du temps d'improduction par suite de leur corrosion. Or la corrosion ajouterait plus de 10 % au coût de l'électricité produite par les centrales et on lui attribuerait 50 % des mises hors service forcées (Syrett, 1994)

Fig. 20 – Dangers pour la santé de la pollution par le dioxyde de soufre



On peut penser que le législateur imposera une limite stricte à la teneur en soufre des carburants automobiles et que les raffineurs, pour se conformer à la loi, transféreront le soufre dans le mazout domestique qui, comme les carburants automobiles, entraîne des émissions près du niveau du sol.

Tableau 20 Options et coûts de la réduction des émissions de soufre (Halkos, 1995)

Méthode de réduction	Applicabilité	% de désulfuration	Coût en capital 10 ⁶ \$US	Frais d'exploitation et d'entretien 10 ⁶ \$US (1985)		Rapport coût-efficacité \$/tonne de S éliminé
				fixes	variables	
Substitution de combustible (p. ex. charbon par le gaz)	Tous les utilisateurs	<99	-	-	-	*
Nettoyage physique du charbon	Tous les utilisateurs	25	-	-	-	635-1625
Désulfuration du mazout lourd	Tous les utilisateurs	80	7,775	6,32	12,28	2100-2930
Injection de sorbant		50	0,344	0,22	2,59	485-750
Combustion sur lit fluidisé à la pression atmosphérique	Nouvelles centrales et chaudières industrielles	80	3,259	0,16	2,71	238-446
Combustion sur lit fluidisé circulant	Nouvelles centrales uniquement	85	7,061	0,35	4,77	529-835
Désulfuration des gaz d'émission	Centrales, chaudières industrielles et émissions des procédés	90	29,462	1,67	4,02	650-1200
Désulfuration du gazole	Tous les utilisateurs	90	1,918	1,93	2,2	2900-3740

Coûts fondés sur une nouvelle centrale de 500 MW utilisant un charbon dur d'une teneur en soufre de 2 %, facteur de charge de 70 % et facteur de rétention de 5 %.
Les tirets indiquent qu'il n'y a pas de coût correspondant.

* Selon le prix du combustible et sa teneur en soufre.

Dans le cas des combustibles pétroliers, si on conduisait une étude précise des coûts en fonction des avantages sur une grande échelle, qui engloberait les effets sur la santé, sur l'environnement, le rendement et l'entretien du matériel, ainsi que les coûts de réduction d'émissions d'un genre ou l'autre, la conclusion pourrait bien être que la prise de mesures très énergiques pour éliminer les contaminants du pétrole brut à la raffinerie constitue l'approche la plus efficace sur le plan des coûts. Le soutien du gouvernement pour faire les travaux de recherche et les investissements nécessaires pourrait se justifier, et le mazout, constitué alors essentiellement d'hydrocarbures purs, pourrait offrir les mêmes avantages sur le plan de la propreté que ceux dont jouit actuellement le gaz naturel.

REFERENCES

- Al-Taie and Friedrich, 1995 I. M Al-Taie and F. D. Friedrich. "Materials for Low-NO_x Boilers" CANMET review for the Canadian Electrical Association. November 1995
- Balajka, 1973 J. Balajka, "Verhütung Rauchgasseitiger Korrosionen bei der Verbrennung von Rückstandsölen." VGB Kraftwerkstechnik Vol. 53. No. 10, October 1973
- Barkley, et al, 1947 J. F. Barkley, L. R. Burdick and A. A. Berk. Modern Power and Engineering, 41, 68, 1947.
- Baumann, 1975 K. Baumann. "Korrosionen und Korrosionenschutz auf der Rauchgasseitige von Dampferzeugern." VGB Kraftwerkstechnik Vol. 55, No. 3, March 1975.
- Brandel and Mousset, 1973 A. Brandel and P. Mousset. "Bemerkungen über die Hochtemperaturkorrosionen der mit Schweröl-Gefeuerten Dampferzeuger." VGB Kraftwerkstechnik Vol. 53, No. 4, April 1973.
- Brooks, 1989 G. Brooks "Estimating air toxic emissions from coal and oil combustion sources" EPA-450/2-89-001 (NTIS PB 89-194229), U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, N.C., April 1989.
- Coats, 1969 A. W. Coats. "The Chemistry of Deposits in Oil-fired Boilers: The Na₂SO₄-V₂O₅-SO₃ System." J. Inst. Fuel, Vol. 42, pp 72-85, 1969.
- Crossley, 1946 H. F. Crossley. "Fuel and Future" Conference, Boiler Availability Session, Paper 4, London, Oct. 1946.
- Cutler, et al, 1974 A. J. B. Cutler, A. B. Hart, J. W. Laxton and C.G. Stevens. "Die Derzeitige Probleme durch Rauchgasseitige Korrosionen bei der CEGB und Neuere Forschungen zu deren Lösung." VGB Kraftwerkstechnik Vol. 54, No. 9, September 1974.
- De Vecchi, et al, 1996 G. De Vecchi, M. Joutsimo, R. Lecok, G. F. Munters and J. McKay. "Sulphur Dioxide Emissions from Oil Refineries and Combustion of Oil Products in Western Europe (1992)." CONCAWE Report (ISSN 0253-8644) N.6/94, April 1996.

REFERENCES (suite)

Dooley and Whittingham, 1946 A. Dooley and G. Whittingham. Trans. Faraday Society, 42, 354, 1946.

Dooley and McNaughton, 1994 R. B. Dooley and W. P. McNaughton. "The Analysis and Mitigation of Boiler Tube Failures: Theory and Practice." Vol. 2; Water-touched Tubes Draft Report, December 1994.

Faller, et al, 2001 M. Faller, M. Schicker and P. Richner. "Corrosion Protection of Condensing Boilers with Organic Coatings." 2000 EU Conference on Industrial Furnace And Boilers, pp 447 – 456, August 2000.

Federal Industrial Boiler Program, 1994 "Low NO_x Technology Assessment and Cost/Benefit Analysis." Prepared by Federal Industrial Boiler Program, CANMET, Natural Resources Canada, 1994.

Friedrich, et al, 1992 F. D. Friedrich, V. V. Razbin and F. L. Wigglesworth. NO_x and SO₂ Emissions with No. 6 and No. 4 Fuel Oils at Canadian Forces Base Halifax." Energy Research Laboratories Division Report ERL-92-27, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, March 1992.

Gallegos, et al, 2001 M. A. Gallegos, C. A. Romo, H. M. Espino, E. J. Garza and A. M. Gonzalez. "Influence of Burner Design on Formation of Pollutant Emissions in Oil Combustion." Technologies and Combustion for a Clean Environment, Vol. II 20.3, pp, 653 – 658, 2001

Glaubitx, 1963A F. Glaubitx. "The Economic Combustion of Sulphur-containing Heating Oil, Part I." Combustion, Vol 34, No. 7, pp 31-35, January 1963.

Glaubitx, 1963B F. Glaubitx. "The Economic Combustion of Sulphur-containing Heating Oil, Part II." Combustion Vol. 34, No. 9, pp 25-27, March 1963.

Goksøyr and Rosss, 1963 H. Goksøyr and K. Ross. "The Relationship Between Acid Dewpoint and Sulphur Trioxide Content of Flue Gases." Thornton Research Center, Shell Research Ltd., 1962.

Gulyurtlu, et al, 1996 I. Gulyurtlu, H. Lopes and I. Carbita. "The Determination of Emissions of Pollutants from Burning Waste Oils" Fuel 1996 Vol.75 No. 8 pp 940-944

Halkos, 1995 G. Halkos. "Evaluation of the Direct Cost of Sulphur Abatement

Under the Main Desulphurization Technologies.” *Energy Sources*, Vol. 17, pp 391-412, 1995.

REFERENCES (suite)

- Hangebrauck, et al, 1964 R. P. Hangbrauck, D. J. Von Lehmden, J. E. Meeker. "Emissions of polynuclear hydrocarbons and other pollutants from heat-generation and incineration processes" J. Air Pollution Control Assoc. 1964, 14, 267 - 278
- Hedley, 1962 A. B. Hedley. "Sulphur Trioxide in Combustion Gases." Fuel Society Journal, 43, pp 45-54, 1962.
- Herger, et al, 1996 M. Herger, C. Hubner, F. Hegler, P. Zobl and A. Hackl. "Emissionen aus Ölheizungen in Stationären Betriebszustand." Erdol, Erdgas Kohle, 112 Jahrgang, Hieft 10, October 1996
- Huffman, et al, 2000 G. P. Huffman, F. E. Huggins, N. Shah, C. A. Miller, W. P. Linak, et al. "Characterization of Fine Particulate Matter Produced by Combustion of Residual Oil." JA&WMA, Vol. 50, pp 1106 – 1114, July 2000,
- Illinois State Geological Survey, 1992 "Behavior of Sulphur and Chlorine During Combustion and Boiler Corrosion." The Center for Research on Sulphur in Coal, Quarterly Report for the Period Ending 2/29/92, Illinois State Geological Survey.
- Johnstone, 1929 H. F. Johnstone. "An Electrical Method for the Determination of the Dew Point of Flue Gases." Univ. Ill. Engineering Experimentation Station Circular 20, 1929
- Johnson, et al, 1994 D. W. Johnson, K. H. Schulze and J. F. Carrigan. "Integrated Flue Gas Treatment and Heat Recovery Using a Condensing Heat Exchanger." Babcock and Wilcox RDTPA 94-54, presented at the Institute of Clean Air Companies Forum '94, Arlington, Virginia, November 1-2, 1994.
- Kautz and Kirsch, 1973 K. Kautz and H. Kirsch. "Zur Einfluß des Vanadiums auf die Hochtemperaturkorrosionen in Ölgefeuerten Kesseln." VGB Kraftwerkstechnik Vol. 53, No. 9, September 1973.
- Kirsch and Reichel, 1977 H. Kirsch and H. Reichel. "Role of Oxide Layers in Gas-side High Temperature Corrosion." VGB Kraftwerkstechnik (English edition) Vol. 57, No. 8, August 1977.
- Koslov, et al, 1993 I. T. Koslov, S. G. Ashitko, M. B. Kostyukovskaya and N. M. Karpova. "Comparative Evaluation of Prospective Technologies for the Production of Low-sulphur Boiler Fuel." Chemistry and Technology of Fuels and Oils. Vol. 29, Nos. 11-12, 1993.

REFERENCES (suite)

- Krause, et al, 1975 H. H. Krause, D. A. Vaughan and W. K. Boyd. "Corrosion and Deposits from Combustion of Solid Wastes. Part III – Effects of Sulfur on Boiler Tube Metals." Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Power, 97(3) Series A, pp 448-452, July 1975.
- Kung and Eckhart, 1993 S. C. Kung and C. F. Eckhart. "Corrosion of Iron-base Alloys in Reducing Combustion Gases." Paper No. 242, NACE Corrosion/93 Conference.
- Lee, et al, 1966 G. K. Lee, E. R. Mitchell, R. G. Grimsby and D. H. Benn. "Formation of Oil Ash Deposits on Boiler Surfaces and Control by an Additive." Proceedings of the American Power Conference, Vol 28, pp 613- 631, 1966.
- Lee, et al, 1967 G. K. Lee, Friedrich, F. D. and E. R. Mitchell. "Effect of fuel characteristics and excess combustion air on sulphuric acid formation in a pulverized-coal-fired boiler. J. Inst. Fuel, 1967 (Sept.), 40, pp 397 - 405
- Lee, et al, 1969 G. K. Lee, G.K. Lee, F.D. Friedrich and E.R. Mitchell. "Control of SO₃ in Low Pressure Heating Boilers by and Additive" J. Inst. Fuel, Vol. 67, February 1969
- Lee, 1997 W. Lee. "The Performance of Oil-fired Boilers: The Influence of Fuel Sulphur on Emissions and Appliance Integrity." ASHRAE Transactions Vol 103, part 1, 1997.
- Levy and Merryman, 1965 A Levy and E. L Merryman. "SO₃ Formation in H₂S Flames." Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Power, 87 Series A, pp 116-123, January 1965.
- Levy and Merryman, 1966 A Levy and E. L Merryman. "Interactions in Sulphur Oxide-Iron Oxide Systems." ASME Paper No. 66-WA/CD-3. Journal of Engineering for Power, pp 297-303, April 1967.
- Lin and Hsieh, 1995 Cheung- Yuan Lin and Ming-Ju Hsieh. "Emissions of Oil-fired Furnaces Burning with Sodium Chloride-contained Air." J. Environ. Sci. Health, A30(7), pp 1473-1487, 1995.
- Lisle and Sensenbaugh, 1965 E. S. Lisle and J. D. Sensenbaugh. "The Determination of Sulphur Trioxide and Acid Dewpoint in Flue Gases." Combustion, 36, 7, pp12-16, January 1965.

REFERENCES (suite)

- Miller, et al, 1996 C. A. Miller, J. V. Ryan and T. Lombardo. "Characterization of Air Toxics from an Oil-fired Firetube Boiler." JA&WMA, Vol. 46, pp 742 – 748, August 1996
- Miller, et al, 1998 C. A. Miller, W. P. Linak, C. King and J. O. L. Wendt. "Fine Particle Emissions from Heavy Fuel Oil Combustion in a Firetube Package Boiler." Combustion Science and Technology, Vol. 134, pp 477-502, 1998.
- Mohr, et al, 2000 M. Mohr, V. Schmatloch and H. P. Zaugg. "Investigation of Fine Emissions of Small Oil-fired Boilers." Second European Conference on Small Burner and Heating Technology, Vol. I, pp 179 – 186, 2000
- Nimmo, et al, 1998 W. Nimmo, E. Hampartsoumian, K. J. Hughes and A. S. Tomlin. "Experimental and Kinetic Studies on the Effect of Sulphur-Nitrogen Interaction on NO Formation in Flames." Twenty-Seventh International Symposium on Combustion, pp 1419 – 1426, 1998.
- Pollman, 1965 S. Pollman. "Mineralogisch-kristallographische Untersuchungen an Schlacken und Rohrbelägen aus dem Hochtemperaturbereich Ölgefeuerter Großkessel." Mitteilungen der VGB, Vol. 94, 1965.
- Razbin, et al, 1991 V. V. Razbin, F. D. Friedrich and S. W. Lee. "Heating Plant Performance and Emissions, Nova Scotia Hospital, Dartmouth, N. S." Energy Research Laboratories Division Report ERL-91-86. CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, 1991.
- Reese, et al, 1965 J. T. Reese, J. Jonakin and V. Z. Caracristi. "Prevention of Residual Oil Combustion Problems by Use of Low Excess Air and Magnesium Additive." Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Power, pp 229-236, April 1965.
- Schneider, et al, 2000 D. R. Schnieder, N. Duic and Z. Bogdan. "SO₃ Reduction in the 210 MWe Oil-fired Power Plant Sisak." 2000 EU Conference on Industrial Furnace And Boilers, pp 301 – 309, August 2000.
- Singer, 1981 J. G. Singer, editor. "Combustion – Fossil Power Systems." Third Edition, 1981. Combustion Engineering Inc.
- Squires, 1967 A. M. Squires. "Air Pollution: The Control of SO₂ from Power Stacks – Part I-The Removal of Sulphur from Fuels." Chemical Engineering, pp 260 – 268, November 6, 1967.

REFERENCES (suite)

- Speight, 2000 J. G. Speight “The Desulphurization of Heavy Oils and Residua”, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York; 2000, ISBN 0-8247-8921
- Stacey, 1971 M. J. Stacey. “Oil Refineries Prepare for Anti-Pollution Controls.” Chemical and Process Engineering, pp 63 – 70, March 1971.
- Stelliga and Burnett, 1970 D. J. Stelliga and D. J. Burnett. “The Design and Development of Low Excess Air Burners for Oil and Gas.” Babcock and Wilcox Canada Ltd. Bulletin 70-4, 1970.
- Syrett, 1994 B. C. Syrett. “Impact of Corrosion in Electric Power Plants.” Materials and Components in Fossil Energy Applications, No 110, June 1994.
- Taylor, 1942 A. Alan Taylor. J Inst. Fuel, 16, 25, 1942.
- Tolley, 1948 G. Tolley. J. Soc. Chem. Ind., 67, pp 369,401, 1948.
- Voorhies, et al, 1963A A. Voorhies, W. J. Metrailer, C. N. Kinberlin, Jr. and C. E. Jahnig. “Improvement of Fuel Oil Quality Part II – Desulphurization of Residual Fuels.” Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Proceedings of the International Conference held at Marchwood Engineering Laboratories, Marchwood, Hampshire, May 20 – 24, 1963
- Voorhies, et al, 1963B A. Voorhies, C. E. Adams, C. N. Kinberlin, Jr. and C. E. Jahnig. “Improvement of Fuel Oil Quality Part I – Demetallization of Residual Fuels.” Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Proceedings of the International Conference held at Marchwood Engineering Laboratories, Marchwood, Hampshire, May 20 – 24, 1963
- Wahnschaffe, 1971 E. Wahnschaffe. “Ein Beitrag zur Umwandlung von SO₂ zu SO₃.” Mitteilungen der VGB Vol. 51, No. 5, October 1971.
- Whaley, et al, 1995 H. Whaley, J. Wong, G. Banks and W. Lee. “The Composition and Handling Properties of Several Heavy Bitumen Emulsions.” ASME International Joint Power Conference, Minneapolis MN, 1995.
- Whaley, et al, 1996 H. Whaley, J. Wong, S. Win Lee and G. Banks. “Combustion, Heat Transfer and Handling Characterization of a Biomass-Derived Fast Pyrolysis Liquid Fuel Product” Finnish-Swidish Flame Days 1996, September 3 – 4, 1996

REFERENCES (suite)

Weber, et al, 2001 R. Weber, S. Orsino, A L. Verlaan and N. Lallemand.
“Combustion of Light and Heavy Fuel Oils in High-temperature Air.” Journal of the Institute of Energy, Vol. 74, pp 38-47, June 2001.

Whittingham, 1948 G. Whittingham. Trans. Faraday Society, 44, 141, 1948.

Whittingham, 1949 G. Whittingham. “The Oxidation of Sulphur Dioxide in Combustion Processes.” Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, University of Wisconsin, 1949, pp 453-459.

