



Special Issue on Raw Materials and Recycling

Valorização energética de resíduos sólidos urbanos: materiais para caldeiras de centrais de incineração

Energy recovery from municipal solid waste: materials for boilers of incineration plants

Dulcinea Santos*

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, UTCAE - Unidade de Tecnologias de Conversão e Armazenamento de Energia, Estrada do Paço do Lumiar, 1639-048 Lisboa, Portugal

Resumo

Uma estratégia de gestão sustentável de resíduos sólidos urbanos (RSU) inclui redução da quantidade de resíduos produzidos e reutilização de certos materiais, assim como utilização de processos de reciclagem e recuperação de energia, seguida pela eliminação ambientalmente segura de quaisquer resíduos restantes. Entre as muitas tecnologias disponíveis para recuperação de energia, a incineração por queima em massa está bem estabelecida, apesar da controvérsia em torno da mesma. A corrosão do metal que ocorre do lado da queima é a principal causa de degradação de tubos de caldeiras de centrais de produção de energia derivada dos resíduos (EDR). Atualmente a realidade política incentiva a indústria de EDR a desempenhar um papel essencial quer no fornecimento de energia sustentável quer na gestão ambientalmente racional dos resíduos, pondo ênfase no aumento da eficiência energética. Tais tendências exigem pressão de vapor e temperatura de funcionamento das centrais de EDR mais elevadas, o que conduz a aumentos drásticos nas taxas de corrosão dos materiais constituintes das caldeiras. Assim, o desenvolvimento de materiais com grande durabilidade e baixo custo, e o desenvolvimento de processos de aplicação, são questões essenciais dos pontos de vista de elevada eficiência energética e económico, apresentando-se neste trabalho uma revisão bibliográfica sobre estes desenvolvimentos realizados para centrais de EDR.

© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

Palavras chave: incineração; resíduos sólidos urbanos (RSU); produção de energia derivada dos resíduos (EDR); materiais resistentes à corrosão; revestimentos.

Abstract

A strategy for sustainable management of municipal solid waste (MSW) includes reducing the amount of waste produced and reuse of certain materials, as well as use of recycling processes and energy recovery, followed by environmentally safe disposal of any remaining waste. Among the many technologies available for energy recovery, incineration by burning mass is well established, despite the controversy about it. The metal corrosion that occurs on fireside is the main cause of degradation of tube boiler for waste-to-energy (WTE) plants. The difficulty of combating this corrosion is that it varies from plant to plant, and sometimes even from unit to unit of the same plant. The current political reality encourages WTE industry to play an essential role in both sustainable energy supply and environmentally sound management of waste, emphasizing the increase of energy efficiency. Such trends require higher steam pressure and higher temperature of operation of WTE plants, which lead to dramatic increases in the rate of corrosion of the materials which are part of the boiler. Thus, the development of materials with high durability and low cost, and the development of application processes, are key issues in view of both the energy efficient and the economy. This paper presents a literature review on major developments and use of corrosion resistant materials and coating technologies for WTE plants.

© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

Keywords: incineration; municipal solid waste (MSW); waste-to-energy (WTE) plants; corrosion-resistant materials; coatings.

1. Introdução

A quantidade de resíduos produzidos pela atividade do homem, nomeadamente os resíduos sólidos urbanos (URS), é hoje uma das mais graves ameaças à sua própria qualidade de vida. Tal tem determinado a tendência mundial para a minimização da criação dos mesmos, através da produção/venda de produtos dos quais restem o mínimo possível de resíduos, da reutilização de embalagens, da reciclagem e do aproveitamento energético dos resíduos não recicláveis.

A taxa de produção de resíduos sólidos urbanos está relacionada com os hábitos de consumo de cada cultura, verificando-se uma correlação estreita entre a produção dos mesmos e o poder económico de uma dada população.

Seguindo as deliberações impostas pela União Europeia relativamente à gestão de resíduos sólidos urbanos, em 1997 foi aprovado em Portugal o Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU I), no qual foram definidas as orientações que deveriam ser implementadas na área de gestão de resíduos sólidos urbanos para o período de 1997 a 2005 [1], tendo sido o mesmo revisto em 2006 (PERSU II) [2]. Na sequência da aprovação do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro relativo ao regime jurídico de gestão de resíduos [3], em 2011 surgiu o Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR 2011-2020) [4,5]. O PNGR é um documento estratégico de carácter macro, o que se reflete no seu âmbito, objetivos e disposições, visando orientar a gestão de resíduos em Portugal nos próximos anos e o desenvolvimento de planos setoriais específicos e necessariamente mais aprofundados, que concretizam o referido Plano em cada área específica de atividade produtora de resíduos.

Os métodos mais comuns usados na gestão de RSU são a deposição em aterro sanitário, a compostagem, a reciclagem, o tratamento mecânico-biológico e a produção de energia derivada dos resíduos (EDR).

Apesar da evolução significativa da gestão de RSU verificada em Portugal nos últimos quinze anos, novos desafios continuam a ser lançados, principalmente em função das obrigações estabelecidas pela Comunidade Europeia, o que

requere novos investimentos em infraestruturas, e em particular para a valorização de resíduos urbanos.

A incineração, embora não sendo atualmente o método preferido para valorização energética de resíduos, não deixa de ser um destino final responsável por grande parte dos resíduos valorizados.

A obtenção de resíduo estéril e inerte através da incineração permite não só a redução do volume de resíduos em cerca de 90% [6-9] como também a recuperação de energia. Este método de tratamento foi adotado na década de 1960 por países tecnologicamente desenvolvidos, devido ao aumento da produção de resíduos e à falta de infraestruturas capazes de os tratar e eliminar de forma eficaz. Atualmente, passados 50 anos, a percentagem de resíduos sólidos urbanos incinerados nesses países é ainda considerável.

A incineração de RSU é uma realidade em Portugal apenas desde 1999, estando atualmente em funcionamento duas instalações industriais de grande capacidade, Valorsul - Lisboa e Lispor - Porto, e uma de menor dimensão na Madeira, Valor Ambiente – Meia Serra [10].

O elevado custo de instalação e de operação de uma central incineradora e os riscos de poluição ambiental, são as principais desvantagens deste método de valorização de resíduos. Nas centrais incineradoras modernas, o custo do sistema de tratamento de gases representa mais de 30% do custo total da instalação, resultante do grau de sofisticação dos equipamentos que garantam emissões de poluentes abaixo dos limites estabelecidos.

Os sistemas de incineração integram equipamento de recuperação de calor, tal como superaquecedores e outros permutadores de calor. Desde o aparecimento das centrais de produção de EDR na década de 1960, a corrosão a altas temperaturas verificada nos sistemas de incineração de RSU tem sido um problema sério. Tem-se verificado a existência de condições altamente corrosivas em muitos processos industriais de gasificação e combustão, o que tem levado a exigências nos componentes metálicos empregues nos sistemas de incineração. Os produtos resultantes da incineração de RSU contêm quantidades elevadas de compostos com cloro e enxofre bem como metais pesados que têm um forte efeito corrosivo devido ao ataque pelas espécies gasosas e pelos sais metálicos fundidos.

* Corresponding author.

E-mail address: dulcinea.santos@lneg.pt (D. Santos)

A redução de emissões gasosas provenientes de centrais termoelétricas é uma parte chave do Protocolo de Quioto. Para tal, tem-se procurado aumentar a eficiência energética das centrais de produção de EDR, aumentando-se a temperatura e a pressão de vapor para valores de cerca de 500°C/9,8 MPa [11,12], o que por seu lado acelera a corrosão dos componentes da caldeira.

Assim, são indispensáveis materiais e revestimentos resistentes à corrosão de modo a aumentar a eficiência na produção de energia e reduzir a manutenção nas centrais de produção de EDR.

Neste artigo apresenta-se uma revisão da evolução da incineração de RSU, referindo-se as suas vantagens e inconvenientes, e do desenvolvimento de materiais e revestimentos para atmosferas com corrosividade severa a altas temperaturas, e discute-se o efeito dos elementos de liga nos componentes metálicos dos sistemas de incineração de RSU, e os mecanismos de corrosão.

2. Incineração

A incineração é já utilizada há algum tempo e é uma solução para tratamento de resíduos, que como qualquer outro método, tem as suas vantagens e inconvenientes. Mas é importante ver a incineração como uma solução integrada numa estrutura organizada de redução de resíduos [13], havendo mesmo situações em que não há uma alternativa. A incineração é uma forma de destruir resíduos, a qual tem a vantagem de reduzir o volume e peso dos resíduos e destruir microrganismos patogénicos, e pode ser uma importante fonte de energia. Atualmente as novas tecnologias permitem o controlo dos gases emitidos, eliminando assim riscos para a população.

Embora do processo de incineração possa resultar a recuperação de energia, este facto não deve ser encarado, por si só, como vantagem decisiva deste método relativamente às restantes opções de processamento dos RSU.

A gestão dos RSU é marcada pela complexidade, diversidade e composição dos mesmos. O seu tratamento e valorização tornam-se relevantes na implementação de um Sistema Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos pelos sistemas públicos municipais ou multimunicipais de tratamento de RSU.

O Sistema de Gestão Integrada de RSU atua em duas fases importantes: A Recolha e o Tratamento e Deposição final. Na última fase, um sistema integrado de RSU potencialmente ideal deve

contemplar as seguintes operações, interligadas entre si: triagem para valorização de resíduos recicláveis; tratamento e valorização orgânica; incineração de resíduos sólidos urbanos; tratamento e valorização de escórias; aterro sanitário.

2.1. Processo de incineração de RSU

A incineração de RSU pode ser efetuada por queima em massa ou por queima de combustíveis derivados de resíduos (CDR, em inglês conhecido pela sigla RDF – “Refuse Derived Fuel”).

A produção de CDR não é um processo recente. Esse método foi inicialmente desenvolvido como um meio de se evitar a queima imediata dos RSU e, em vez disso, transformá-los num combustível que pudesse ser transportado e armazenado. A produção de CDR possibilita a subsequente conversão térmica de pequenas porções de resíduos combustíveis.

No caso da queima em massa não há uma grande necessidade de classificação ou de processamento dos resíduos. Contudo, para a produção de CDR é aconselhável que os resíduos passem por uma série de estágios de processamento prévio. Para a produção de CDR são utilizadas as tecnologias de tratamento mecânico e biológico e processos de estabilização seca.

A fração enviada como CDR consiste essencialmente em materiais de natureza orgânica (têxteis, papel, cartão, plásticos, madeira, borracha, etc) que representam um precioso recurso dada a sua natureza combustível, e de um modo geral apresentam um elevado poder calorífico [14].

A incineração de resíduos transforma os resíduos basicamente em três produtos: cinzas, gases de combustão e calor.

Basicamente existem três tipos de fornos: de grelha, rotativo e de leito fluidizado. Os incineradores com forno de grelha são, de longe, os mais utilizados para a incineração em massa de resíduos sólidos urbanos. Podem ser usados em instalações de tamanhos variados e permitem a queima de uma extensa gama de materiais, até mesmo com grandes variações do teor de humidade, contribuindo assim grandemente para a capacidade de utilização dos RSU como combustível. Nestes fornos a temperatura do gás normalmente varia entre 150°C e 1000°C. Existem algumas variantes quanto ao funcionamento das grades, ao seu design e à forma de conduzir os resíduos no forno.

Nas centrais de incineração de RSU são usadas caldeiras de vapor de alta pressão, as quais utilizam o

ciclo de Rankine de vapor. Na Figura 1 mostra-se uma representação esquemática deste tipo de caldeira. A água usada na produção de vapor a elevadas temperaturas circula no interior de tubos situados nas paredes da fornalha, constituindo as chamadas “paredes de água”, as quais por sua vez, estão envolvidas pelos gases da combustão. Outros componentes importantes da caldeira são: o superaquecedor, o economizador e o préaquecedor.

Para superaquecer o vapor das caldeiras, usam-se os superaquecedores, destinados a elevar a temperatura do vapor saturado sem aumentar a sua pressão. O economizador tem por finalidade absorver o calor dos gases de combustão para aquecer a água de alimentação da caldeira. Consiste no aproveitamento de calor remanescente dos gases de combustão, resultando em maior economia do sistema. Outra parte do calor remanescente dos gases de combustão pode ser aproveitada para aquecer o ar necessário para a queima, através de um préaquecedor de ar.

Uma central incineradora deve estar equipada com sistemas sofisticados para o tratamento dos gases de combustão, e com uma central de cogeração, por exemplo, para produção de eletricidade a partir da energia térmica existente no vapor de água sobreaquecido produzido. Tal procedimento tem em vista o aproveitamento do calor proveniente do forno de incineração, através de caldeiras de recuperação de energia e de uma turbina para posterior produção de energia elétrica.

De acordo com a literatura [15], 10 a 15% da energia elétrica produzida numa central de incineração é suficiente para auto sustentar a própria central, sendo a restante (cerca de 80%) enviada para a rede elétrica nacional.

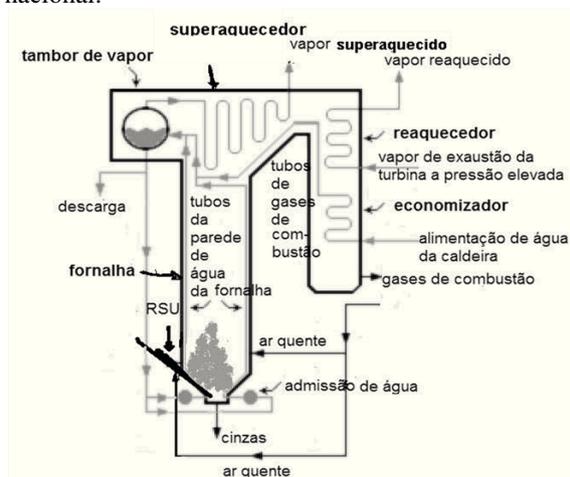


Fig. 1. Esquema de caldeira típica usada em centrais de EDR.

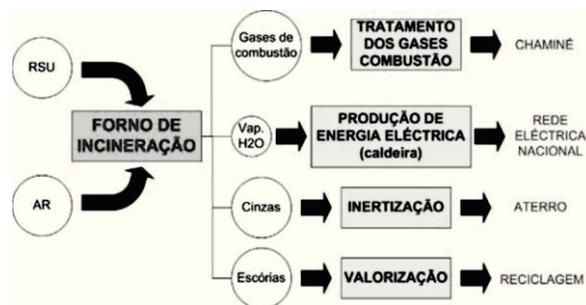


Fig. 2. Diagrama do processo de incineração com valorização energética [15].

Na Figura 2 apresenta-se um esquema típico do processo de incineração com valorização energética.

Basicamente, a incineração corresponde ao processo de combustão, onde o carbono, o hidrogénio, o azoto e o enxofre (se este último existir na composição dos RSU) são oxidados para formar monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), vapor de água (H₂O), dióxido de enxofre (SO₂), gases ácidos (HF, HCl), óxidos de azoto (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COV's), dioxinas e furanos. Alguns destes produtos resultam da combustão incompleta dos RSU, conforme a composição elementar dos mesmos, nomeadamente em termos da presença de halogéneos, como cloro e flúor, enxofre e metais pesados como Cu, Cr, Cd, Be, Mn, Hg e As.

Os resíduos sólidos resultantes do processo de incineração são de volume muito reduzido, sendo fáceis de compactar e de armazenar. Efetua-se a maturação das escórias, através da sua estabilização e inertização, e posteriormente a sua separação em inertes (utilizados na construção civil), e materiais ferrosos e não ferrosos (indústria recicladora).

Os resíduos não valorizáveis são inertizados e depositados em aterro sanitário.

3. Corrosão em incineradores

Nas centrais de produção de EDR modernas tem-se verificado melhoramentos significativos, sendo estas de longe superiores aos antigos incineradores poluentes. No entanto, a diversidade do poder calorífico dos RSU e o seu relativamente alto teor de cloro e de vários metais pesados contribuem para a criação de uma atmosfera com corrosividade elevada, a qual reduz a vida dos tubos dos permutadores de calor, usados nas secções de passagem da água, onde a água é evaporada, facto que se verifica principalmente nas secções dos superaquecedores,

onde a temperatura do tubo atinge o seu valor máximo.

Dado que os gases quentes provenientes da combustão circulam junto às paredes dos permutadores de calor, tais como tubos de água da fornalha, tubos do superaquecedor, tubos do evaporador, e tubos do economizador, é transferido calor dos gases para o vapor de água dentro desses tubos. De seguida o vapor superaquecido é utilizado no funcionamento do gerador de turbina a vapor.

A corrosão a altas temperaturas dos tubos metálicos dos incineradores de RSU pode levar a períodos de paragem e ser responsável por uma fracção significativa dos custos totais do funcionamento das centrais de EDR.

3.1. Fatores que influenciam a corrosão nas caldeiras de EDR

A corrosão a altas temperaturas dos tubos metálicos dos incineradores de RSU é influenciada por vários fatores tais como: condições de combustão (temperatura, design do incinerador) e composição do resíduo.

Para reduzir a corrosão é importante recorrer-se a medidas que melhorem as características da combustão, nomeadamente fornecimento de ar para queima em quantidade suficiente e com boa distribuição, e favorecimento de forte turbulência na caldeira.

O RSU é variável e imprevisível na sua composição e propriedades. Assim, o controlo e a estabilização das condições de combustão é mais difícil nos incineradores de RSU do que nas instalações com combustíveis fósseis.

a) Temperatura

A eficiência das centrais de EDR aumenta com o aumento de temperatura e de pressão do vapor. Contudo, com o aumento da temperatura do vapor, as superfícies dos permutadores de calor podem estar sujeitas a corrosão a altas temperaturas severa, causada quer pelos cloretos existentes nas partículas de cinzas depositadas nas superfícies dos tubos metálicos, quer pelas altas concentrações de HCl, quer devido ao processo. Assim, a corrosão depende quer da temperatura do metal, quer da temperatura do gás, quer do gradiente entre a temperatura do gás e a temperatura do metal [16].

A temperatura do metal é um fator básico na aceleração da fusão dos depósitos e na ativação da

corrosão. A temperatura do gás determina a velocidade de formação dos depósitos e a composição dos mesmos, afetando assim fortemente a velocidade de corrosão. Quanto maior for o gradiente entre a temperatura do gás e a temperatura do metal, maior será a condensação dos componentes vaporizados, tais como cloretos, nas superfícies arrefecidas.

Na incineração de RSU ocorre a formação de depósitos de baixo ponto de fusão com elevado teor de cloretos. Pós contendo elevada concentração de metais alcalinos, metais pesados, cloretos e sulfatos aderem e depositam-se nas superfícies de materiais expostas ao gás de combustão, e os depósitos de cinzas com pontos de fusão entre 300 e 550°C causam corrosão severa dos componentes a alta temperatura tais como superaquecedores. Além disso, na superfície dos tubos por onde passa a água, onde a temperatura do gás é muito alta (850°C ou mais), é favorecida a aderência de alta concentração de cloretos na superfície, sendo a degradação por corrosão devida principalmente a reações de cloração, ou seja a reações com o cloro das quais resultam compostos de cloro agressivos. Os cloretos dos depósitos podem dar origem a HCl e Cl₂ os quais vão causar corrosão ativa da superfície metálica. Estes mecanismos são apresentados em 3.2.

Os metais degradam-se por corrosão generalizada e ainda por corrosão intergranular e corrosão localizada, em que as cinzas volantes fundidas aderidas causam a destruição das camadas de óxidos protetoras e mesmo o ataque de ligas com grande resistência à corrosão [12].

Quer a aderência dos constituintes dos pós, tais como cloretos e sulfatos fortemente corrosivos, quer a flutuação de temperatura podem ser reduzidas diminuindo a temperatura do gás de combustão introduzido nos superaquecedores para valores abaixo de 650°C. A redução da temperatura do gás permite a estabilização das camadas de óxidos protetores nas superfícies metálicas. Na maior parte das centrais de produção de EDR, adotam-se as condições de vapor de 300–450°C/2,9–5,8 MPa para evitar a degradação por corrosão dos tubos da caldeira e assegurar um funcionamento estável [12].

b) Design

Como em qualquer outra central de produção de energia, as centrais de EDR são concebidas de acordo com as características específicas do combustível [17]. O design de uma caldeira depende principalmente da qualidade do vapor (pressão na caldeira e temperatura

no superaquecedor), requisitos de circulação de água e características do gás de combustão (possibilidade de corrosão, erosão e incrustações). Alterações não planejadas das características do combustível podem afetar significativamente o desempenho da central [18].

Ao selecionar-se os parâmetros do vapor para caldeiras com queima de resíduos deve ter-se em conta um compromisso entre a quantidade de energia produzida e o tempo de vida do superaquecedor. Os superaquecedores de vapor são especialmente suscetíveis a degradação, dado que funcionam às temperaturas mais elevadas do circuito de vapor, estando por isso localizados no lado de alta temperatura da caldeira, e também porque a sua refrigeração interna é de baixo grau.

Na década de 1960 as caldeiras eram concebidas de acordo com as práticas convencionais, sendo compactas e com alta velocidade de transferência de calor mantida por velocidades lineares dos gases relativamente altas [19]. Muitas destas caldeiras fracassaram devido a incrustações ou mesmo obstrução dos tubos e corrosão rápida. Contudo, na década de 1970, as caldeiras foram concebidas de modo mais prático com vista a ultrapassar os problemas de funcionamento referidos. As superfícies de convecção são colocadas só após 1, 2 ou mesmo 3 zonas vazias, de modo a que a temperatura do gás seja de 600°C ou no máximo de 650°C, para que as cinzas volantes não estejam no estado líquido viscoso. A separação entre os tubos do superaquecedor é grande e a velocidade de acesso é baixa, limitando a deposição de cinzas volantes por inércia. As cinzas volantes depositadas são periodicamente removidas por meio de jatos de vapor ou queda de pesos nos tubos.

c) Composição do resíduo

Os RSU diferem do carvão ou da biomassa pura, tal como madeira ou palha, devido à sua heterogeneidade quer em composição quer em tamanho de partículas. Outras dissimilaridades típicas são o elevado teor em cinzas e a alta quantidade de cloretos ($\approx 1\%$) comparativamente a outros combustíveis [20].

Quando se começaram a verificar problemas de corrosão nas centrais de EDR pioneiras, os mesmos foram atribuídos à ação dos sulfatos, piro-sulfatos e trisulfatos alcalinos de ferro fundidos, espécies corrosivas responsáveis pela corrosão em atmosferas resultantes da combustão do carvão com temperatura elevada. Embora, atualmente se reconheça ainda que

os compostos de enxofre têm um papel importante, sabe-se que a corrosão nos incineradores de RSU é sobretudo devida aos cloretos. As principais espécies agressivas responsáveis pela corrosão são os cloretos de metais alcalinos (Na, K) e metais pesados (Zn, Pb, Sn). Os depósitos de cinzas ricos em cloretos têm tendência a ter pontos de fusão muito mais baixos do que os depósitos de sulfatos, o que leva a condições de vapor mais agressivas nas centrais de EDR do que nas centrais elétricas com queima de carvão.

A corrosão devida aos cloretos nos incineradores de RSU é originada por ataque via fase gasosa e ocorre principalmente sob os depósitos contendo compostos com cloretos sólidos e/ou fundidos.

Na atmosfera da combustão, os compostos com cloretos dos RSU são convertidos em cloreto de hidrogénio. A quantidade de HCl no fluxo de gases dos incineradores de resíduos varia entre cerca de 400 e 1500 ppm [21]. Contudo, verificou-se que a corrosão é insignificante para as baixas concentrações de HCl (inferiores a 10%) [21]. O HCl pode até atuar como um inibidor de corrosão em algumas misturas de gases redutoras com enxofre. Este efeito inibidor é atribuído ao facto do cloro na camada de corrosão contendo enxofre atuar de modo a baixar a difusão do ferro para o exterior, para formar compostos com enxofre e ferro.

A formação e libertação de partículas é um problema comum da queima de combustíveis sólidos. Estas partículas são constituídas principalmente por cinzas, onde os metais tendem a estar concentrados, adicionadas a partículas de fuligem e de combustíveis não queimados.

As partículas existentes no fluxo de gás são criadas por dois mecanismos: arrastamento de partículas grandes pelo fluxo de gás, e vaporização de vestígios de elementos voláteis. O primeiro geralmente contribui para a existência de partículas superiores a 1 μm (cinzas volantes), e o segundo para a fração com dimensões inferiores. A superfície das cinzas volantes pode ser subsequentemente enriquecida por depósitos de materiais voláteis. Por seu lado, os elementos que são parcialmente ou totalmente vaporizados durante a combustão sofrem transformação e separação à medida que o gás arrefece durante a recuperação de calor e a limpeza do gás.

Na zona inferior da fornalha, onde são comuns condições redutoras locais, os depósitos são tipicamente ricos em cloretos. Em zonas mais elevadas e na secção de convecção, os depósitos contêm progressivamente maiores quantidades de sulfatos, os quais em condições oxidantes são mais

estáveis que os cloretos. Consequentemente, uma fração bastante grande de produtos de corrosão com cloretos é convertida em sulfatos. A coesão dos depósitos aumenta com a fusão ou sinterização de sulfatos, cloretos, fosfatos e carbonatos de metais alcalinos, metais alcalino terrosos, e metais pesados fundidos ou semi-sólidos.

Segundo N. Otsuka [22], a correlação entre os elementos corrosivos presentes nos RSU, tais como Na, K, Ca, Mg, Pb, Zn, S e Cl, e os seus sais corrosivos nos depósitos dos tubos sujeitos à queima de RSU pode ser representada esquematicamente como se indica na Figura 3. Durante a combustão dos RSU, os metais pesados tais como Zn e Pb reagem com o S e o Cl formando-se cloretos e sulfatos, cujos vapores podem condensar-se na superfície dos tubos de água a temperatura inferior a 400°C. A fusão destes sais causa corrosão severa dos tubos de água do lado da queima. O enxofre restante reage com o Na e com o K formando-se sulfatos de sódio/potássio, cujos vapores podem também condensar-se nas paredes dos tubos de água. Dado que nos resíduos as quantidades de Na e K são superiores à quantidade de enxofre, o Na e o K restantes reagem com o cloro para formar cloretos gasosos, cujos vapores condensam não só nas paredes dos tubos de água mas também nas paredes dos superaquecedores, baixando o ponto de fusão dos depósitos nos tubos dos superaquecedores.

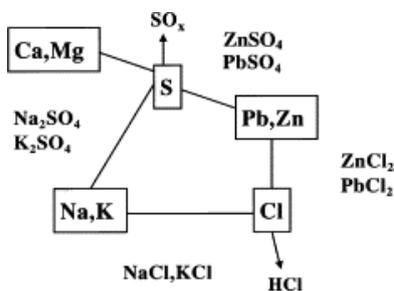


Fig. 3. Relação simplificada entre Na, K, Ca, Pb, Zn, S e Cl nos resíduos e compostos corrosivos nos depósitos dos tubos [22].

Na combustão de resíduo com elevado teor de S, os compostos resultantes da condensação de vapor mudam de sais de cloretos para sais de sulfatos. O enxofre reage preferencialmente com o sódio e o potássio, e a reação prossegue até que todo o sódio e o potássio estejam estabilizados como sulfatos. Neste caso, não havendo sódio e o potássio livres para reagir com o cloro, diminui a condensação de cloretos na superfície dos tubos.

Os componentes expostos nas atmosferas corrosivas das centrais de EDR são ainda sujeitos à ação simultânea de abrasão e erosão, que sinergicamente acelera a degradação do metal.

3.2. Mecanismos de corrosão

É difícil estabelecer um processo uniforme de corrosão, dado que os parâmetros físicos, químicos, operacionais, metalúrgicos e cristalográficos interatuam e as origens precisas da corrosão variam de caso para caso, sendo múltiplas e difíceis de identificar.

O papel chave da formação de uma fase fundida, relacionado com a composição da cinza e a temperatura do gás de combustão bem como com a morfologia do depósito, está ligado ao modelo de fluxo do gás de combustão, aos mecanismos e velocidades de corrosão.

Num incinerador de resíduos tem sido detetada corrosão principalmente nas seguintes zonas: na metade inferior dos tubos da caldeira à volta da câmara de combustão; nos superaquecedores; sob os sais fundidos; sob depósitos devida a períodos de paragem; na extremidade da parte de trás da caldeira devida ao ponto de orvalho.

Na parte inferior da caldeira a corrosão ocorre devido à alternância de condições oxidantes e redutoras, as quais não permitem a formação de películas de óxidos protetoras e consistentes. Atualmente, esta parte da caldeira é revestida com material refratário.

A corrosão a altas temperaturas dos superaquecedores ocorre nos incineradores com temperaturas de gás de combustão acima de 700°C e a temperaturas das paredes de condutas acima de 400°C.

O gás de combustão contém compostos alcalinos, originando sais de baixo ponto de fusão e eutéticos, os quais são muitos reativos e causam corrosão severa ou reagem ainda com o revestimento refratário destruindo-o mecanicamente.

A paragem da instalação pode conduzir a problemas de corrosão. Os depósitos de CaCl_2 são higroscópicos, podendo ainda alguns cloretos de metais pesados sofrer hidrólise, libertando HCl.

Os gases ácidos que sofrem condensação na extremidade fria da parte de trás da caldeira podem causar corrosão.

Nos incineradores de RSU a corrosão a altas temperaturas é causada pelo cloro quer na forma de HCl, Cl_2 ou combinado com Na, K, Zn, Pb, Sn e outros elementos. O HCl com ou sem uma atmosfera

reduzida, e os cloretos fundidos existentes nos depósitos são os fatores mais importantes.

Os compostos com enxofre, os quais em certas circunstâncias são por si mesmos compostos corrosivos, podem aumentar ou diminuir a corrosão pelo cloro.

Assim, podem ser salientados os seguintes mecanismos:

- Corrosão por HCl/Cl₂ ou SO₂/SO₃ contidos no gás em condições oxidantes ou oxidantes/reduzidas.
- Corrosão pelos depósitos sólidos ou fundidos de cloretos e sulfatos de metais.

Estes mecanismos têm sido descritos por vários autores, apresentando-se na Figura 4 um esquema, retirado da bibliografia [21,23-25], o qual ilustra os vários passos.

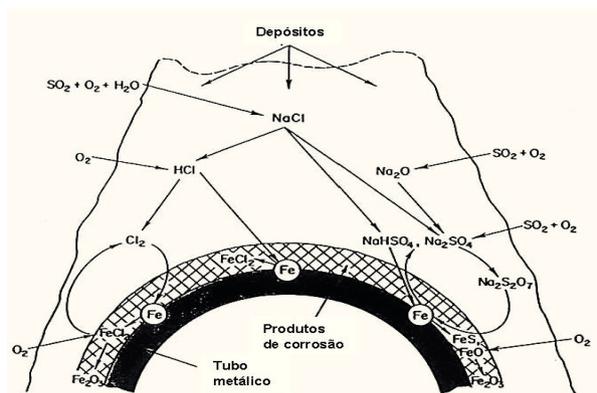


Fig. 4. Possíveis reações químicas que explicam a corrosão nos tubos de caldeira de incinerador [21,23-25].

a) Corrosão pelo gás contendo cloro. Oxidação ativa

Este mecanismo verifica-se a temperaturas acima de 450°C e é designado por “oxidação ativa”.

Podem estar presentes cloretos alcalinos, em particular NaCl, KCl e CaCl₂, ou os cloretos podem ser formados por combustão e subsequente reação de óxidos alcalinos.

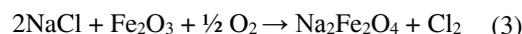


Na presença de suficiente SO₂ e O₂ e em condições ideais, os cloretos alcalinos podem ser sulfatados de acordo com a reação seguinte:

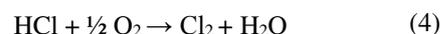


Assim, ocorre a formação de sulfatos e de HCl volátil. A temperaturas relativamente baixas das paredes da maior parte dos incineradores de resíduos, os sulfatos não são muito perigosos e o HCl formado será removido pelo sistema de limpeza do gás. No entanto, se o gás atingir as paredes dos tubos do refrigerador antes que a reação esteja completa, os metais alcalinos terão tendência a condensarem-se nas paredes metálicas do refrigerador. Neste caso, pode ocorrer formação de sulfato sobre o metal e libertação de HCl levando a altas pressões parciais de cloro e aumento da corrosão.

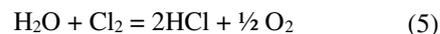
Na ausência de SO₂, a 500°C, o NaCl e os óxidos podem dar origem a Cl₂ de acordo com a seguinte reação:



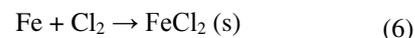
Cálculos da constante de dissociação do HCl em função da temperatura indicaram que em condições oxidantes, até à temperatura do gás de 600°C, o cloro está presente como Cl₂ [24],



enquanto que acima de 600°C, e na presença de vapor de água, aumenta a formação de HCl de acordo com a seguinte reação [24]:

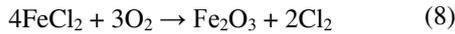
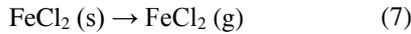


A cerca de 500°C [23] o Cl₂ pode penetrar através dos poros e fissuras da camada de óxido metálico até à interface óxido/metal e reagir com o ferro ou outro componente metálico do tubo para formar cloretos metálicos. Às baixas pressões parciais do oxigénio, como as existentes perto da interface metal/camada de óxido, os cloretos metálicos correspondem à fase mais estável [26].

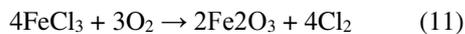
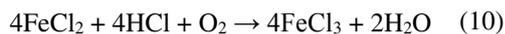


A pressão de vapor dos cloretos metálicos depende da temperatura e do teor em HCl no gás. O tipo de óxido e de liga pode ainda influenciar consideravelmente a pressão de vapor [24]. A pressão de vapor do FeCl₂ é relativamente alta mesmo a temperaturas baixas, podendo assim a formação de FeCl₂ causar diminuição da aderência da camada de óxido ou mesmo o desprendimento da mesma [24].

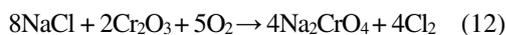
O FeCl_2 devido à sua volatilidade dá origem a vapor de FeCl_2 , o qual sofre difusão através da camada de produtos de corrosão, e reage com o oxigénio contido no gás que está dentro do tubo para formar óxidos e cloro [24,26].



Estes novos óxidos não originam uma película uniforme, não oferecendo assim proteção. Relativamente ao cloro libertado, o mesmo difunde-se no gás. Contudo, parte do cloro libertado pode migrar para trás para a interface óxido/metálico e reagir com o metal e formar outra vez cloretos metálicos voláteis [24,26-28]. O cloro tem um efeito catalítico na oxidação do metal, favorecendo a corrosão. A cinética da oxidação ativa é determinada principalmente pela evaporação e sequente difusão do FeCl_2 . Via FeCl_3 podem ocorrer ciclos de corrosão e de regeneração pelo cloro semelhantes, e é possível que o ferro ferroso seja oxidado ao estado férrico, o qual quando oxidado liberta também cloro [21,24].



Para ligas e aços inoxidáveis, a libertação de cloro na superfície metálica pode ocorrer de um modo semelhante, sendo o óxido de cromo convertido em cromato alcalino [21].



b) Corrosão devida a depósitos de cloretos e sulfatos metálicos

Nos incineradores de RSU a formação de depósitos é uma das principais causas da corrosão das superfícies metálicas situadas a temperaturas mais baixas. A deposição de cloretos e sulfatos é devida quer à condensação da fase gasosa quer à junção de pequenas partículas mais ou menos viscosas.

As camadas exteriores dos depósitos contêm principalmente sulfatos tais como CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , ZnSO_4 e PbSO_4 . As camadas mais internas próximas da superfície metálica possuem quantidades consideráveis de cloretos tais como CaCl_2 , KCl , ZnCl_2 e PbCl_2 [24]. Estes sais parecem formar-se a

partir do HCl e de metais ou de óxidos de metais durante a queima de resíduos. Na presença do HCl , e pelo menos a temperaturas mais altas e baixas pressões do oxigénio, os cloretos podem ser mais estáveis do que os óxidos.

A sulfatação insuficiente dos cloretos no fluxo de gás, devido ao teor relativamente baixo de SO_2/SO_3 , resulta na deposição de cloretos.

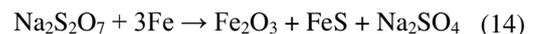
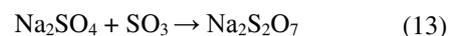
Os cloretos contidos nos depósitos contribuem para a corrosão por mecanismo semelhante ao da “oxidação ativa” em fase gasosa já descrito.

A presença de cloretos nos depósitos pode também originar a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, os quais podem dissolver a camada de óxido que protege a superfície metálica, resultando em oxido-cloretos de metal complexos.

O ataque por misturas de cinzas-sais fundidos nos incineradores de RSU é essencialmente uma forma de corrosão a altas temperaturas, em que os compostos de cloro, preferencialmente aos compostos de enxofre, são as principais espécies agressivas. De um modo geral, a formação de misturas de sais é a principal causa da corrosão na gama de temperatura de 250 a 400°C [24]. Na Tabela 1 apresenta-se uma lista de possíveis misturas de sais fundidos existentes nos depósitos dos incineradores de RSU [21, 23, 24].

As interações químicas entre metais, produtos de corrosão, depósitos e atmosferas de combustão, não são restritas aos compostos de cloro, envolvendo outras espécies químicas contidas nos RSU. De entre estas, os compostos de enxofre são os que têm maior influência, embora eles próprios não sejam os principais agentes corrosivos.

Para temperaturas do metal elevadas, podem ser induzidas outras reações de corrosão pelos compostos de enxofre. Para além de Na_2O e K_2O pode-se formar SO_2 e SO_3 no gás de combustão oxidante. Se os depósitos contêm compostos como óxidos de ferro que podem catalisar a reação de SO_2 em SO_3 , a pressão parcial de SO_3 pode ser suficientemente alta para produzir piro-sulfato a temperaturas entre 320 e 480°C de acordo com a seguinte reação.



A cerca de 500°C os sulfatos e os piro-sulfatos tornam-se instáveis e reagem com o óxido protetor [24, 26].



A temperaturas de 550°C ou superiores, os trissulfatos podem atacar o metal [24,26].



Tabela 1. Possíveis misturas de sais fundidos nos depósitos de incineradores de RSU [21,23,24]

Composição / % em peso	Ponto de fusão / °C
27NaCl-73FeCl ₃	156
66ZnCl ₂ -34 FeCl ₃	200
15ZnCl ₂ -85SnCl ₂	204
68ZnCl ₂ -32KCl	230
56ZnCl ₂ -30NaCl-14PbCl ₂	238
51ZnCl ₂ -43KCl-6PbCl ₂	238
43ZnCl ₂ -49KCl-8PbCl ₂	250
48ZnCl ₂ -52KCl	250
82ZnCl ₂ -18KCl	262
84ZnCl ₂ -16KCl	262
39ZnCl ₂ -50KCl-11PbCl ₂	275
KCl+ZnCl ₂ +K ₂ SO ₄ +ZnSO ₄	292
73ZnCl ₂ -27PbCl ₂	300
58ZnCl ₂ -27KCl-15PbCl ₂	320
35ZnCl ₂ -48NaCl-17PbCl ₂	350
47KCl-53FeCl ₂	355
37NaCl-63FeCl ₂	370
17ZnCl ₂ -59KCl-34PbCl ₂	375
36NaCl-39KCl-25 FeCl ₂	380
K ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ + ZnSO ₄	384
36NaCl-47PbCl ₂ -17CaCl ₂	391
16NaCl-40KCl-44PbCl ₂	400
31NaCl-69PbCl ₂	410
21KCl-79PbCl ₂	411
17NaCl-83PbCl ₂	415
15FeCl ₂ -85PbCl ₂	421
31ZnCl ₂ -69KCl	430
9CaCl ₂ -91PbCl ₂	475

e de seguida:



O SO₃ libertado fica outra vez disponível para reagir com o Na₂SO₄ resultando em reações cíclicas de corrosão, as quais são incrementadas na presença de cloretos. Estas reações de corrosão por sulfatos ocorrem a temperaturas elevadas, sendo geralmente as temperaturas de metal dos superaquecedores de incineradores de resíduos limitadas a cerca de 450°C [24].

4. Métodos de proteção anticorrosiva de incineradores

Na produção de EDR tem-se desenvolvido métodos gerais de redução da corrosão dos incineradores, os quais podem ser classificados como medidas primárias e secundárias. As medidas primárias têm por objetivo eliminar a corrosão atuando-se nas condições do processo na caldeira. Estas medidas incluem, como já referido, melhoria do controlo do processo e modificações no design.

Aplicam-se métodos secundários de proteção com vista a aumentar o tempo de vida útil dos tubos das caldeiras. Assim, nas últimas duas décadas tem-se estudado o comportamento de diversos materiais quando usados em incineradores de resíduos. Têm sido usadas em caldeira de produção de EDR, ligas de níquel com elevados teores de Cr e Mo e ligas de ferro e níquel com elevados teores de Cr e Si [26, 29]. Além disso, tem-se desenvolvido revestimentos protetores, tais como revestimentos por pulverização térmica a chama oxigénio - combustível de alta velocidade (HVOF) e revestimentos soldados. Tem também sido estudado o uso de barras sacrificiais na proteção das ligas constituintes do incinerador. Uma outra medida consiste na tecnologia de injeção em alto-forno dirigida (TIFI) a qual por meio da injeção de compostos químicos, tais como Ca(OH)₂ ou Mg(OH)₂, diretamente na câmara de combustão, permite diminuir a concentração de HCl no gás, e tornar mais quebradiças as cinzas depositadas, facilitando a sua remoção e diminuição da sua capacidade de corrosão [26].

5. Materiais resistentes à corrosão

5.1. Efeito dos elementos de liga

Como já descrito anteriormente, em atmosferas oxidantes contendo cloro a corrosão dos metais e suas ligas ocorre por “oxidação ativa”. Este mecanismo compreende formação de cloro a partir do HCl ou de cloretos dentro ou sobre a camada formada por

oxidação da superfície metálica, penetração do cloro no interior da camada de óxido, formação de cloretos na interface óxido/metal, evaporação dos cloretos e conversão dos cloretos em óxidos cristalinos ou porosos, e ocorre a maior ou menor distância da superfície dependendo da pressão do oxigénio. O cloro pode voltar a entrar na camada de óxido, sendo assim a oxidação ativa um circuito catalisado pelo cloro, que origina uma camada de óxido não protetora. Este mecanismo não conduz pois a uma camada protetora densa (camada de passivação), mas a sim a camadas de óxidos soltos frágeis.

Aços-carbono e aços pouco ligados não apresentam resistência adequada ao ataque pelo cloro a temperaturas elevadas. O papel, bem conhecido, do níquel para proporcionar resistência à corrosão significativa em atmosferas redutoras com cloro, aplica-se igualmente a atmosferas oxidantes com cloro. Tem sido estudado o comportamento de outros elementos de liga, tais como Cr, Mo, Mn, Si e Al, relativamente à corrosão em atmosferas com cloro [21,28,30-32].

Grabke *et al* [28] verificaram que a reacção do Cl_2 com os elementos de liga é tanto mais rápida quanto mais negativa for a energia livre do cloreto que se forma. Assim, de acordo com a Figura 5, Cr, Fe e Mn são fortemente atacados, enquanto Ni e Mo reagem lentamente e comportam-se mais como inertes [28].

O molibdénio parece ter efeito benéfico significativo no aumento da resistência à corrosão em atmosferas resultantes da incineração de RSU. A principal evidência deste facto é o comportamento relevante do revestimento por soldadura constituído pela liga 625 (com 9% Mo) aplicado nas paredes de tubos de água de caldeiras de resíduos [21]. Contudo, alguns autores [21] verificaram que teores elevados de Mo (acima de 15%) podem ser contraproducentes em atmosferas oxidantes com cloro, especialmente a temperaturas elevadas. Tal facto é devido à formação de cloretos ou oxi-cloretos de molibdénio e conseqüente risco de formação de produtos de corrosão fundidos. Foi também verificado [21], durante o desenvolvimento da liga HR11N, que ligas em estudo com teores de 3% de Mo ou mais sofriam corrosão sob tensão, enquanto ligas com concentração muito pequena ou sem Mo sofriam ataque intergranular. As ligas HR11N e HR30M foram otimizadas para um teor de 1% de Mo, sendo o ataque intergranular suprimido nestas ligas com adições de 0,15% de azoto [21].

O crómio desempenha um papel importante na formação de óxidos protetores de ligas de ferro ou de níquel, sendo para tal requerido um mínimo de cerca

de 20% de Cr [21]. Contudo, teores mais elevados podem melhorar a resistência à corrosão, mas a partir de determinado valor pode-se verificar diminuição da ductibilidade e da capacidade de soldadura. Em atmosferas com corrosividade severa, pode diminuir o poder protetor da camada do óxido Cr_2O_3 devido à sua dissolução na camada de sais fundidos na forma de CrO_4^{2-} e à evaporação de CrCl_3 [30].

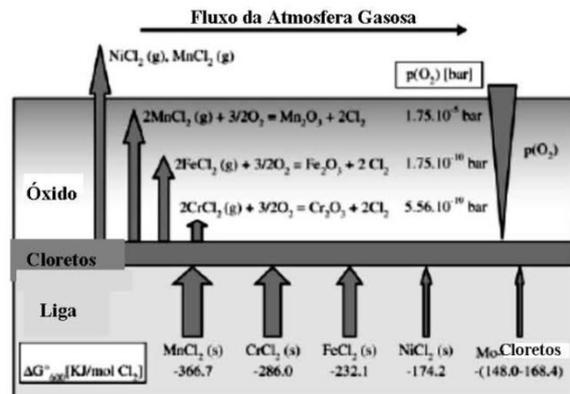


Fig. 5. Esquema da termodinâmica e das reacções de corrosão dos elementos de liga Mn, Cr, Fe, Ni e Mo numa atmosfera de fluxo oxidante e com cloro [28].

O uso de Si e Al, como elementos de liga, pode retardar o processo de corrosão [31]. Contudo, o efeito do Si parece ser variável, consoante a atmosfera é oxidante ou redutora [21]. Em atmosferas oxidantes, as adições de Si aumentam a protecção anticorrosiva das camadas de óxidos e diminuem a formação de cloretos voláteis, sendo as ligas Fe-Cr-Si recomendadas para revestimentos protetores em atmosferas oxidantes com cloretos [21,28]. No entanto, o silício parece ser prejudicial em atmosferas redutoras [21].

A adição de Al é benéfica quer em atmosferas oxidantes quer em atmosferas redutoras com cloro [21]. O Al_2O_3 é relativamente inerte com os cloretos alcalinos.

Os depósitos fundidos corrosivos e os componentes gasosos podem penetrar na camada protetora de óxidos através dos defeitos desta camada. A extensão da penetração varia de acordo com os óxidos que constituem a camada protetora, parecendo poder ser estabelecida a seguinte ordem: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ [32].

A presença de Co é também benéfica, mas com efeito inferior ao da presença de Ni. No entanto, acima de cerca de 740°C , a presença de Co pode ser

prejudicial, dado que a esta temperatura ocorre a fusão do CoCl_2 .

Grabke *et al* [28] estudaram, além do efeito dos elementos de liga, as reações dos carbonetos numa atmosfera oxidante com cloro. Os carbonetos foram criados nos materiais em estudos por adição de 0,3% de carbono e por um tratamento térmico adequado. Verificaram [28] que os carbonetos de crómio M_7C_3 e M_{23}C_6 eram componentes fracos relativamente à resistência à corrosão apresentada pelas ligas em condições oxidantes com cloro. Ocorreu corrosão nas fronteiras de grão das ligas, tais como fronteiras de grão dos carbonetos, a partir da superfície [28]. A precipitação de carbonatos de crómio vai originar a formação de uma zona empobrecida em crómio ao longo dos contornos de grão das ligas, ocorrendo corrosão intergranular. Átomos de crómio desta região, que se encontravam em solução sólida nas ligas, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos, diminuindo a resistência à corrosão. Uma vez formados CrCl_2 e CO gasosos, ficam orifícios na matriz metálica, dado que os grãos vão sendo destacados, resultando oxidação interna. Assim, concluíram [28] que deve ser evitada a presença ou a formação de carbonetos de crómio em ligas usadas em atmosferas oxidantes com cloro. Diversos meios podem causar corrosão intergranular, nomeadamente o ácido clorídrico e os cloretos.

Ainda segundo os mesmos autores [28] outros carbonetos, tais como Mo_6C , TiC e NbC apresentaram melhor resistência à corrosão do que a matriz da liga, mantendo-se praticamente inalterados mesmo após a matriz circundante estar corroída. A adição de elementos como o nióbio e o titânio, que fixam o carbono, não o deixando livre para formar precipitados com o crómio, pode ser útil na prevenção da corrosão intergranular. Outro método poderá ser a diminuição do teor em carbono.

5.2. Seleção de materiais

Os teores de cloro relativamente elevados dos RSU influenciam significativamente a seleção de materiais para caldeiras de incineradores de resíduos.

Têm sido desenvolvidos novos materiais e revestimentos resistentes à corrosão e métodos de aplicação dos revestimentos, tendo em conta quer o aumento da eficiência térmica quer aspectos económicos das centrais de EDR, sendo assim utilizados nos incineradores de resíduos aços inoxidáveis austeníticos com elevado teor de níquel e ligas de níquel.

As paredes dos tubos de água da fornalha são geralmente atacadas pelos cloretos fundidos, e os tubos dos superaquecedores parecem ser atacados quer por um conjunto de cloretos/sulfatos fundidos quer por compostos gasosos com cloro, principalmente HCl . De acordo com L. Paul *et al* [33] apresenta-se na Figura 6 um esquema da variação da velocidade de corrosão do aço-carbono em função da temperatura para vários mecanismos de corrosão.

A corrosão devida a atmosferas com cloretos gasosos aumenta progressivamente com o aumento de temperatura. A corrosão provocada pelos cloretos fundidos aumenta rapidamente até que se atinja o ponto de fusão desses sais, continuando a velocidade de corrosão a aumentar até que os cloretos vaporizem, diminuindo de seguida. O mesmo se verifica para os sulfatos fundidos, mas com início da corrosão a temperaturas mais elevadas e com aumento acentuado das velocidades de corrosão e vaporização [33].

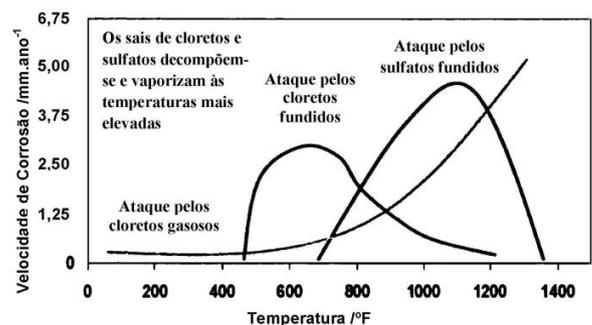


Fig. 6. Esquema da influência da temperatura nos vários mecanismos de corrosão [33].

Os vários mecanismos de corrosão levam a requisitos dos materiais estruturais um tanto diferentes, dependendo da temperatura do metal na caldeira alimentada com resíduos.

A Liga 625 (UNS N06625) tem sido o material mais usado na indústria de produção de energia a partir da queima de resíduos, principalmente como revestimento dos tubos da fornalha onde passa a água. É uma liga de níquel-crómio-molibdénio com uma adição de nióbio: $\geq 58\% \text{Ni} - (20-23)\% \text{Cr} - (8-10)\% \text{Mo} - (3,15-4,15)\% \text{Nb} + \text{Ta} - \leq 5\% \text{Fe}$. A adição de molibdénio atua com o nióbio para endurecer a matriz de liga, proporcionando melhoria das propriedades mecânicas sem um tratamento térmico. Resiste a uma vasta gama de ambientes corrosivos e tem uma boa resistência à corrosão localizada (por picadas e intersticial).

O revestimento automático por Soldadura por Arco Elétrico com Gás de Proteção (GMAW) usando a liga 625 tem sido uma solução “standard” para a resolução de problemas de corrosão dos tubos da fornalha onde passa a água [26].

De um modo geral, a liga 625 tem sido uma boa solução não só para proteção dos tubos da fornalha onde passa a água como também para tubos do superaquecedor. O revestimento em espiral de tubos com liga 625 por GMAW/GTAW (Soldadura por Arco com Eléctrodo de Tungsténio e com Gás de Proteção) mostrou ser uma solução na resolução de problemas de corrosão e erosão/corrosão severos em tubos de cortina (tubos de água na parede da fornalha), tubos de superaquecedor e tubos do banco gerador [34]. Contudo, nalgumas situações de grande agressividade, o revestimento de tubos com a liga 625 mostrou ter desempenho inferior ao adequado. Tal pode ser devido à queima de maior quantidade de materiais de plástico (maior teor em cloro), conjuntamente com temperaturas mais elevadas, velocidades do gás superiores e erosão devida a sopragem de depósitos, entre outros fatores [34].

Segundo S. Virchota e T. Peterson [35] estudos efetuados numa central de EDR com queima de CDR mostraram que a vida dos tubos em aço-carbono, onde passa a água na parede da fornalha, pode ser grandemente aumentada com a aplicação da liga 625 na parte inferior da caldeira e a utilização de barras de ferro sacrificiais na interface da liga 625. No entanto, não justificaram [35] o sucesso da utilização de barras de ferro sacrificiais na proteção dos tubos da parede da fornalha da caldeira da central em questão.

O desgaste das paredes de água da fornalha era um dos contribuintes principais para os custos de manutenção da caldeira. O revestimento com liga 625 foi aplicado na parte inferior da caldeira verificando-se assim, com o tempo de uso uma progressão da diminuição da espessura da parede acima da transição da liga 625 para o aço-carbono. A velocidade de corrosão era superior junto à interface. Um mecanismo possível para o aumento da corrosão nesta zona é a existência de uma reação tipo galvânica entre os materiais diferentes que estão presentes.

Uma vez colocadas barras de ferro na interface liga 625/aço-carbono verificou-se que a corrosão era reduzida a jusante e em torno das barras.

O princípio básico da proteção catódica é tornar o tubo metálico a ser protegido num cátodo de uma célula de corrosão, o que pressupõe a presença de um

ânodo de sacrifício e de um eletrólito, que neste caso consiste nos depósitos fundidos.

Dado que o ferro é facilmente oxidado, teoricamente se o gás da fornalha entrar em contacto com o ferro sacrificial antes de entrar em contacto com a interface aço/revestimento de liga 625, a corrosão ocorrerá preferencialmente no ferro sacrificial, e não nos tubos.

O aço disponível sacrificial é preferencialmente oxidado pelo cloro existente no gás ficando menos cloro disponível para reagir com a parede de aço-carbono. Contudo, este não é o método principal da proteção, uma vez que ainda há uma grande quantidade de cloro disponível. A pequena quantidade de cloro que reagiu com barras sacrificiais pode não afetar a concentração geral de cloro, mas exerce ação sobre a corrosão nas zonas localizadas junto às barras.

5.2.1. Tubos da parede da fornalha onde circula água/vapor

As temperaturas do metal dos tubos da fornalha onde passa a água são relativamente baixas, de cerca de 230-330°C, dependendo da pressão de vapor (2,9-9,8 MPa) [12]. Basicamente, usa-se aço-carbono para estes tubos de evaporação para evitar a corrosão da superfície interior provocada pela água de alimentação da caldeira. As superfícies exteriores dos tubos de evaporação são protegidas com revestimentos, de maior ou menor espessura, aplicados sobre o aço-carbono, tais como revestimentos por pulverização, revestimentos soldados, compósitos e materiais refratários.

a) Revestimentos por pulverização

Os revestimentos por pulverização podem ser aplicados no local de um modo relativamente rápido e a baixo custo, e possuem uma espessura de cerca de 150 a 500 µm. A atual aplicação da liga Al/80Ni20Cr por pulverização térmica teve início em 1985 [12]. Tem-se verificado excelente durabilidade deste revestimento. A camada exterior de alumínio atua de modo sacrificial protegendo catódicamente a liga da camada de ligação durante os períodos de paragem do equipamento.

Foi também desenvolvida a liga NiCrSiB aplicada pelo processo Pulverização Oxigénio - Combustível a Alta Velocidade (HVOF), com elevada durabilidade [12, 26]. O processo HVOF é dos métodos de pulverização térmica, o mais usado. A pulverização HVOF tem vindo a impor-se como alternativa à

técnica de pulverização plasma no vácuo (VPS), a qual é muito dispendiosa. Os revestimentos obtidos por HVOF apresentam porosidade muito baixa, dureza elevada, resistência à abrasão elevada, boa resistência ao desgaste e grande capacidade de resistirem à corrosão a altas temperaturas [26, 36, 37]. A resistência à corrosão a altas temperaturas dos revestimentos de NiCrSiB pode ser atribuída à formação de óxidos de silício, cromo, níquel e de espinelas de níquel e cromo nos sais fundidos [38].

b) Revestimentos soldados

Os revestimentos soldados consistem em camadas densas de revestimento quimicamente ligado ao metal base, com espessura de vários milímetros, e de um modo geral com durabilidade superior à dos revestimentos por pulverização térmica. A sua aplicação teve início por volta de 1990 [12], principalmente no local sem remoção do equipamento, tendo-se verificado uma durabilidade destes revestimentos de 10 anos ou mais [39]. Em muitos casos adotou-se, para aplicações quer em estaleiro quer no local, soldadura automática e soldadura a arco elétrico com eletrodo revestido, usando um gás inerte ao metal (MIG). Têm sido usadas com sucesso ligas com altos teores de níquel e molibdênio e moderadores teores de cromo, tais como a Liga 625 (63Ni-22Cr-9Mo-1Fe-3,4Nb) e a Liga 50 (53Ni-19,5Cr-11Mo-14Fe-0,25Al-0,25Nb-1,5W) [12, 33]. A liga 50 parece apresentar menor tendência à formação de microfissuras durante a soldadura, uma microestrutura mais uniforme e menor segregação na soldadura do que a liga 625 [33].

c) Compósitos

Têm sido usadas, principalmente na Europa, tubagens de compósitos com revestimento de materiais resistentes à corrosão (exterior do tubo) sobre aço-carbono (interior do tubo) para tubos de água das paredes da fornalha e para tubos de superaquecedores [12]. Referem-se as ligas com elevado teor de Cr - elevado teor de Mo – Ni incluindo a liga 625 (Sanicro 63) [12].

Segundo G. Sorel [21] tubagens para água das paredes da fornalha de compósitos co-extrudidos Tipo aço inoxidável 304/aço-carbono têm apresentado um bom desempenho em várias centrais de EDR sucas, contudo estas funcionam com condições de vapor bastante moderadas não representativas das unidades modernas com

temperaturas mais elevadas. Nos EUA, a aplicação comercial em grande escala de tubagem para água de compósito de liga co-extrudida numa central com queima de CDR, não forneceu tempo de vida útil adequado [21]. O desempenho superior da Liga 625 levou a várias tentativas para produzir tubagem de compósitos da liga 625/aço-carbono co-extrudidos a uma escala comercial, mas esse esforço não obteve sucesso devido à grande diferença das resistências mecânicas dos materiais em questão [21].

Dificuldades no fabrico da tubagem de compósito de liga 625 por co-extrusão promoveram o desenvolvimento de novas técnicas para a produção de compósitos de ligas Ni-Cr-Mo que oferecem alternativas à deposição convencional de revestimentos por Soldadura por Arco Elétrico com Gás de Proteção (GMAW). Os desenvolvimentos que visam em grande parte o setor de EDR incluem deposição de metal líquido atomizado da liga 65: (38,0-46,0)%Ni+Co-(19,5-23,5)%Cr-(2,50-3,50)Mo- \geq 22,0%Fe- \leq 1,0%Mn-(1,5-3,0)%Cu, deposição por soldadura por Plasma com Adição de Pó Metálico (PPW) de ligas C-276: (35-60)%Ni-(14,5-16,5)%Cr-(15-17)%Mo-(4,0-7,0)%Fe- \leq 1,0%Mn- \leq 0,50%Cu-(3,0-4,5)%W- \leq 2,5%Co- \leq 0,35%V e de liga 625M, e laminagem helicoidal de liga C-22: (35-60)%Ni-(20,0-22,5)%Cr-(12,5-14,5)%Mo-(2-6)%Fe-(2,5-3,5)%W- \leq 2,5%Co- \leq 0,35%V [21]. A liga 625M é uma modificação da liga 625 com solidificação rápida, desenvolvida especialmente para a tecnologia de metalurgia a pó. Otimizaram-se os elementos (Al, Cb, e Ti) que afetam as reações de precipitação de modo a obterem-se tensões de cedência acima de 827 MPa [40].

d) Refratários

Têm sido desenvolvidos e usados ladrilhos refratários com vida útil superior à dos betões refratários convencionais. Têm pois sido usados ladrilhos refratários de SiC e por vezes de Al₂O₃ [12,41]. Estes ladrilhos são suspensos ou fixados na superfície exterior dos tubos de passagem da água, e a superfície destes ladrilhos atinge temperaturas de cerca de 900°C ou inferiores.

5.2.2. Superaquecedores

A escolha de materiais para tubos sem soldadura para os superaquecedores deve ter em conta quer a resistência à corrosão quer as características de resistência ao calor. Além disso para as operações de

fabrico requerem-se excelente soldadura e maleabilidade.

Os problemas de corrosão a altas temperaturas podem ser severos devido às temperaturas mais elevadas dos tubos de metal. Tal facto verifica-se sobretudo no superaquecedor final, onde a temperatura dos tubos de metal é mais elevada que noutras zonas. Os tubos principais do feixe podem também sofrer o pior ataque devido ao facto de estes tubos, situados nas linhas da frente, terem recebido as cinzas / depósitos de sais mais corrosivos à medida que a corrente de gases resultantes da combustão passa através dos tubos do feixe. A velocidade do gás da combustão é significativamente alta, podendo adicionalmente acelerar a degradação via ataque corrosão/erosão.

Tubos do superaquecedor de aço-carbono ou aço com Cr-Mo, não protegidos são suscetíveis a degradação rápida. À temperatura de 400°C ou superior, em que são requeridos materiais com elevada resistência à corrosão, têm sido usados aços inoxidáveis austeníticos com base em Fe e em Ni. A adição de elementos de liga tais como Mo, Nb, Si às ligas Ni-Cr-Fe pode aumentar a resistência à corrosão.

a) Ligas com alto teor em Cr-alto teor em Ni-Fe

Para caldeiras a 400°C/3,9 MPa têm sido usados aços inoxidáveis austeníticos, tais como 309S e 310S com 25%Cr-(14-20)%Ni ou 310HCbN e NF709, os quais são versões modificadas do 310S, devido ao seu custo mais baixo [12].

Na Europa, nos Estados Unidos e no Sudoeste Asiático, nas centrais com alta eficiência térmica, têm sido por vezes usadas Liga 825, Sanicro 28 (tubos de compósito) com (20-30)%Cr-(30-40)%Ni [12].

b) Ligas com alto teor em Cr-alto teor em Mo-Ni

Para temperaturas de vapor de 450°C ou mais elevadas, têm sido usadas Liga 625 e Sanicro 63. As ligas HC-22 e JHN24, com teores em Mo superiores ao da liga 625, possuem excelente resistência à corrosão [12,42]. O Mo tem-se mostrado um elemento efetivo no decréscimo da corrosão de ligas com alto teor em Cr-Ni.

c) Ligas com alto teor em Si-alto teor em Cr-alto teor em Ni

Relativamente às ligas com alto teor em Cr-alto teor em Ni e Si referem-se a Nicrofer 45TM usada industrialmente, as QSX3 e QSX5 as quais são versões modificadas da 310S pela adição de

aproximadamente 3% de Si, e as MAC-F e MAC-N com 4% de Si [12].

As ligas com alto teor de Si apresentam altas dificuldades relativamente ao fabrico de tubos, soldadura e estabilidade microestrutural; no entanto verificou-se bom desempenho das ligas MAC-F e MAC-N quando usadas em caldeiras para produção de EDR, através da otimização dos elementos de liga [12].

P. Viklund *et al* apresentaram em publicação recente [43] os resultados do estudo da exposição numa caldeira com queima de resíduos, de materiais vulgarmente usados em superaquecedores, como se mostra na Figura 7. Estudaram [43] o comportamento do aço ferrítico 13CrMo44, do aço ferrítico-martensítico HCM12A, dos aços austeníticos Super 304, 317L e Sanicro 28, e das ligas de níquel Hastelloy C-200 e Inconel 625. Verificou-se uma distinção clara entre os três materiais com menos elementos de liga (13CrMo44, HCM12A e Super 304) e os quatro materiais com mais elementos de liga (317L, Sanicro 28, Hastelloy C-200 e Inconel 625). As camadas de produtos formadas na superfície dos quatro últimos materiais parecem ter apresentado melhores propriedades protetoras. Parece que a formação de cloreto de metal é refreada pelo Ni e pelo Mo, bem como por um teor em Cr suficiente para formar uma camada de óxido rica em Cr. No entanto, verificaram que estas ligas sofriam algum ataque localizado, devido à dissolução do óxido nos sais fundidos presentes no depósito [43].

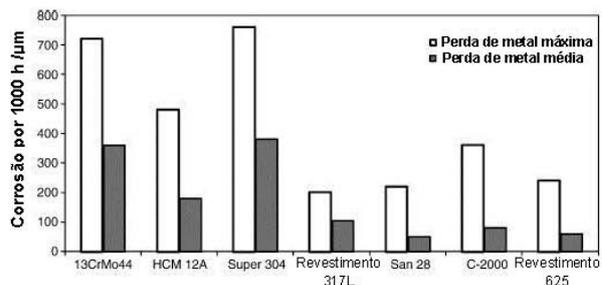


Fig. 7. Perdas de massa média e máxima após 500 h de exposição a 440°C segundo P. Viklund et al. [43].

d) Revestimentos

Segundo G. Y. Lai [33] estudos efetuados no WSI - Welding Services Inc. de Indiana, EUA, mostraram que os revestimentos com as ligas 622 (Ni-21Cr-14Mo-3W), C27 (Ni-16Cr-16Mo-4W), 52 (Ni-30Cr-10Fe) e 72 (Ni-44Cr) tinham comportamento inferior ao revestimento efetuado com a liga 625, o que

pareceu indicar que ligas Ni-Cr-Mo contendo mais Mo, ou elevado teor em Cr não proporcionavam proteção superior à da liga 625.

De acordo com C. E. Thornton e C. Cooper [44] ensaios a nível industrial, em que tubos do superaquecedor de uma caldeira de EDR os quais foram revestidos por soldadura com várias ligas de alto teor em Ni-Cr-Mo-Nb/W e com a liga 625 (Ni-21Cr-9Mo-3,5Nb), mostraram que o melhor comportamento anticorrosivo tinha sido apresentado pelo tubo com revestimento por soldadura com fio de liga INCO-WELD 686CPT (Ni-21Cr-16Mo-4W). Atribuíram [44] este facto aos altos teores de molibdénio e tungsténio na liga 686 os quais conduziram à formação de camadas que protegeram a liga do ataque pelo cloro/cloreto.

Têm sido estudados revestimentos por pulverização térmica de Al/liga 80Ni20Cr e HVOF da liga NiCrBSi para aplicação quer em tubos da fornalha onde passa a água quer em tubos de superaquecedores [12].

S. Paul e D. Harvey [45] estudaram o comportamento anticorrosivo, a 725°C em atmosfera com cloro, dos seguintes revestimentos com base em níquel: NiCrBSiFe, liga 718 (53,4Ni-18,5Cr-3,0Mo-0,5Al-1,0Ti-5,0Nb) liga 625 e liga C-276, aplicados por pulverização HVOF sobre aço P91 (9Cr-Mo-V). De entre estes materiais de revestimento, a liga 625 foi a que apresentou o melhor desempenho, seguida dos restantes pela seguinte ordem Liga 625 > NiCrBSiFe > liga 718 >> liga C-276 [45].

J. Adamiec [46] efetuou estudos em tubos de permutadores de calor com revestimentos de ligas de níquel Inconel 625 e Inconel 686 aplicados por soldadura em camadas de almofadas, expostos numa atmosfera com $N_2 + 9\% O_2 + 0,08\% SO_2 + 0,15\% HCl$. Verificou que a resistência à corrosão a alta temperatura destes revestimentos era bastante superior à do substrato metálico não revestido. A formação de um filme de óxido Cr_2O_3 nos revestimentos atua como camada de passivação, reduzindo a velocidade de corrosão. Verificou [46] que a presença de ferro na superfície das camadas de almofadas de revestimento obtidas por soldadura levava à formação de Fe_3O_4 , o qual piora a resistência à corrosão e à erosão dos revestimentos.

Para superaquecedores funcionando a altas temperaturas, tem-se aplicado revestimentos de alta durabilidade usando materiais de cermet e cerâmicos. O revestimento por HVOF de cermet $TiO_2-Al_2O_3/625$ tem apresentado durabilidade a longo prazo [12]. O

sistema de dupla camada $ZrO_2/625$ aplicado por plasma mostrou também bom desempenho em superaquecedores de alta temperatura a 500°C. Os revestimentos com materiais cerâmicos por pulverização térmica parecem apresentar boa durabilidade [12].

K. Yamada *et al* [47] estudaram a resistência à corrosão a altas temperaturas do revestimento de liga 50Ni-50Cr aplicado por pulverização com detonação. Esta liga aplicada por detonação apresentou desempenho superior ao obtido quando aplicada por outros métodos.

A indústria de produção de EDR procura alternativas de menor custo, assim como novas soluções práticas que aumentem a vida dos superaquecedores a altas temperaturas mais exigentes. G. Epelbaum *et al* [48] apresentaram os resultados de exposição natural do revestimento constituído pela liga AmStar 888 aplicada por pulverização térmica. Esta liga foi desenvolvida especialmente para atmosferas nas quais se pode prever erosão, corrosão, ou uma combinação dos dois mecanismos de degradação. Consiste numa liga Ni-Cr com adições de carbonetos e boretos. O revestimento é aplicado no local ou em armazém, utilizando um sistema de pulverização de alta velocidade (HVCC) e não necessita de tratamento posterior. O revestimento AmStar 888 foi submetido a ensaios de campo em diferentes centrais de produção de EDR. Apresentou resultados muito encorajadores, com pequena degradação ou sem degradação em tubos da fornalha onde passa a água (mesmo quando aplicado sobre revestimentos soldados velhos e deteriorados) e em certas aplicações em superaquecedores a temperatura mais baixa [48]. Concluíram [48] que o material de revestimento AmStar 888 é adequado para atmosferas de EDR típicas, incluindo zonas em que se usa soprador (vapor a alta pressão) para remover os depósitos de cinzas que causam diminuição da capacidade de transferência de calor dos tubos, quando a temperatura de metal não excede um valor estimado de aproximadamente 425°C.

R. Dooley e E. Wiertel [49] apresentaram os resultados da avaliação laboratorial e em campo da resistência ao desgaste total (corrosão + erosão) de vários materiais usados na proteção de tubos de caldeiras de centrais de EDR. Estes estudos incluíram uma central dos EUA com queima de RSU a qual estava a usar placas de aço inoxidável para proteger os tubos da erosão, as quais eram substituídas todos os 6 meses. Vários materiais têm sido tentados ao longo dos anos para proteger os tubos incluindo

Tabela 2. Ligas Ni-Cr-Fe-(Mo) estudadas e usadas para tubos de caldeiras de centrais de EDR

Liga	Composição Química/% em massa	Utilização	Referência
NSSER-4	13,1Ni-17,3Cr-2,5Mo-bal.Fe-2,5Si-0,8Mn-0,04C	Ensaiado	58
803	35Ni-26Cr-38Fe-0,4Al-0,4Ti-0,0Si-0,8Mn-0,08C	Ensaiado	57
890	41Ni-25Cr-1,5Mo-29Fe-0,3Al-0,3Ti-1,5Si-0,8Mn-0,4Nb-0,25Ta-0,08C	Ensaiado	57
825*	(38,0-46,0)Ni-(19,5-23,5)Cr-(2,5-3,5)Mo-≤22,0Fe-≤0,2Al-(0,6-1,0)Ti-(1,5-3,0)Cu-≤0,05Si-≤1Mn-≤0,05C	SA Ensaiado	12,21,28,33,41 47,52,55,56,57
HR11N	(38,0-42,0)Ni-(27,0-30,0)Cr-(0,5-1,5)Mo-29Fe-≤0,06Si-≤2,0Mn-≤(0,1-0,2)N-≤0,03C	Ensaiado	12, 21, 27
MAC-F	(36,0-40,0)Ni-(21,0-25,0)Cr-bal.Fe-≤0,10Al-≤0,10Ti-(3,40-4,20)Si-≤0,50Mn-(0,20-0,40)Nb+Ta-(0,05-0,09)N-(0,010-0,020)C	SA	12
Sanicro 38	38Ni-(19,5-20)Cr-2,5Mo-bal.Fe-≤1,0Ti-1,7Cu-≤0,05Si-0,8Mn-≤0,025C	Ensaiado	12, 52
NF707	(33,0-37,0)Ni-(22,0-27,0)Cr-(1,02,0)Mo-bal.Fe-≤0,2A-(0,02-0,20)Ti-1,00Si-≤1,5Mn-(0,10-0,40)Nb+Ta-(0,05-0,35)N-(0,002-0,008)B-≤0,025C	Ensaiado	12
AC 66*	(31,0-43,0)Ni-(26,0-28,0)Cr-bal.Fe-≤0,25Al-≤0,3Si-≤1,0Mn-(0,6-1,0)Nb+Ta-(0,05-0,10)Ce-≤0,035C	SA	12, 21, 41
28*	(29,0-32,0)Ni-(26,0-28,0)Cr-3,5Mo-bal.Fe-(0,6-1,4)Cu-≤0,7Si-≤2,0Mn-≤0,02C	SA	12, 41, 43
33*	31Ni-33Cr-1,6Mo-32Fe-Cu		41
HR 30M	(28,0-32,0)Ni-(27,0-30,0)Cr-(0,80-1,20)Mo-40Fe-≤0,05Si-≤1,00Mn-(0,10-0,30)N-≤0,02C	Ensaiado	12, 21
NF 709	(23,0-27,0)Ni-(19,0-23,0)Cr-(1,0-2,0)Mo-bal.Fe-(0,02-0,20)Ti-≤0,75Si-≤1,5Mn-(0,10-0,40)Nb+Ta-(1,10-0,20)N-(0,002-0,008)B-≤0,1C	SA	12
QSX3	(22,0-25,0)Ni-(24,0-26,0)Cr-bal.Fe-(2,50-3,50)Si-≤1,00Mn-(0,10-0,30)Nb+Ta-0,049N-≤0,03C	SA	12
QSX5	(22,0-25,0)Ni-(24,0-26,0)Cr-(1,00-2,00)Mo-bal.Fe-(2,50-3,50)Si-≤1,00Mn-(0,10-0,30)Nb+Ta-0,042N-≤0,03C	SA	12
304H	9,18Ni-18,5Cr-bal.Fe-0,37Si-1,62Mn-0,001S-0,019P-0,08C	Ensaiado	32
304/304L	(8,0-13,0)Ni-(18,0-20,0)Cr-bal.Fe-≤0,75Si-≤2,0Mn-≤0,035C	Ensaiado	43, 52
309J1	12,98Ni-24,2Cr-bal.Fe-0,83Si-1,26Mn-0,005S-0,029P-0,02C	Ensaiado	32
310	21,1Ni-25,4Cr-0,1Mo-0,1Cu-0,4Si-1,7Mn-0,02C	Ensaiado	52
310S	(19,0-22,0)Ni-(24,0-26,0)Cr-bal.Fe-0,83Si-1,26Mn-≤0,08C	SA	12
TP310H	20Ni-(24-26)Cr-bal.Fe-(0,75Si-2,0)Mn-≤1,10Nb-(0,04-0,08)C	Ensaiado	55
TP347	(8,00-11,00)Ni-(18,00-20,00)Cr-≤0,75Si-≤2,00Mn-≤0,03S-≤0,04P-(0,04-0,10)C	Ensaiado	53
HR3C	(17,0-23,0)Ni-(23,0-27,0)Cr-bal.Fe-≤1,50Si-≤2,00Mn-(0,20-0,60)Nb+Ta0,15-0,35N-≤0,10C	SA	12, 21, 27
MN25R	(13,0-16,0)Ni-(23,0-26,0)Cr-(0,25-0,40)Mo-bal.Fe-≤0,70Si-(2,50-3,50)Mn-(0,5-0,40)N-≤0,025C	SA	12
R2M	(12,50-15,50)Ni-(21,0-23,0)Cr-(1,00-2,00)Mo-bal.Fe-≤1,00Si-≤2,00Mn-0,25N-≤0,04C	SA	12
800 / IN-800	30,3Ni-20,3Cr-Fe / 30,6Ni-20,4Cr--bal.Fe-0,28Al-0,33Ti-0,38Si-0,70Mn-0,04Co-0,02S-0,01P-0,068C	Ensaiado	28, 54, 56
556	20Ni-22Cr-3Mo-31Fe-0,2Al-0,4Si-1Mn-18Co-2,5W-0,6Ta-0,20N-0,10C	SA	51

SA – Superaquecedor; APF – Tubos de Água das Paredes da Fornalha

*Sanicro, Nicrofer, Inconel, etc.

Tabela 3. Ligas com base em Ni estudadas e usadas para tubos de caldeiras de centrais de EDR

Liga	Composição Química/% em massa	Utilização	Referência
FM72	56Ni-43Cr-0,3Fe -0,1Al-0,6Ti-0,01C	Ensaiado	57
59	59Ni-(22,0-24,0)Cr-(15-16,5)Mo- \leq 1,5Fe0,1-0,4Al- \leq 0,01C	SA	50
622*	57Ni-(20-22,5)Cr-(12,5-14,5)Mo-(2-6Fe)- \leq 2,5Co-(2,5-3,5)W	Ensaiado	41, 57
625*	61Ni-(20,0-30,0)Cr-(8,0-10,0)Mo- \leq 5Fe- \leq 0,5Si- \leq 0,5Mn- \leq 1,0Co-(3,15-4,15)Nb+Ta- \leq 0,1C	SA, Ensaiado	12, 28, 31, 32, 41 42, 47, 51, 56, 57
690	61,5Ni-29Cr-9Fe-0,1Al-0,2Ti-0,03C	Ensaiado	57
600	74Ni-15,5Cr-8Fe-0,2Ti-0,04C	Ensaiado	57
63*	bal.Ni-21Cr-8,5Mo-3Fe- \leq 0,5Si- \leq 0,5Mn-3,4Nb+Ta- \leq 0,025C	APF, SA	12, 41
65*	bal.Ni-21Cr-8,5Mo-8Fe- \leq 0,5Si- \leq 0,5Mn- \leq 0,5Nb+Ta- \leq 0,025C	APF, SA	12, 21, 41, 52
Hastelloy/Alloy C -22	56Ni-(20,0-22,5)Cr-(12,5-14,5)Mo-(2,0-6,0)Fe- \leq 0,08Si- \leq 0,5Mn)- \leq 2,5Co-(2,5-3,5W)- \leq 0,015C	Ensaiado	12, 42, 53, 57
C-276	57Ni-15,5Cr-16Mo-5,5Fe-0,1Al-0,2Ti-3,8W	Ensaiado	57
HC-276M	bal.Ni-(15,5-21,0Cr)-(12,0-16,0)Mo- \leq 5,25Fe- \leq 1,5Si- \leq 0,01Mn- \leq 2,5Co- \leq 5,25W- \leq 0,12C	Ensaiado	12,
Inconel 686 Alloy 686/68CPT	58.Ni-(19,0-23,0)Cr-(15,0-17,0)Mo- \leq 5Fe-(0,02-0,025)Ti- \leq 0,08Si- \leq 0,75Mn-(3,0-4,4)W- \leq 0,01C	Ensaiado	12, 57
JHN 24	59Ni-(19,0-21,0)Cr-(17,0-19,0)Mo-(0,5-6,0)Fe- \leq 0,08Si- \leq 0,5Mn- \leq 2,5Co-(0,5-1,2)Nb+Ta- \leq 0,015C	Ensaiado	12, 21, 42
HR 160 ^T	37,17Ni-(26,0-30,0)Cr)- \leq 1,0Mo- \leq 3,5Fe-(0,20-0,80)Ti-(2,4-3,0)Si-0,5Mn-(27,0-33,0)Co- \leq 1,0W- \leq 1,0Nb+Ta- \leq 0,15C	SA	12, 21
45-TM*	\geq 45,0.Ni-(26,0-29,0)Cr-(21,0-25,0)Fe-(2,5-3,0)Si- \leq 1,0Mn-(0,05-0,12)C	SA	12, 21, 33, 41
MAC-N	bal.Ni-(24,0-28,0)Cr-(9,0-13,0)Fe- \leq 0,30Ti-(3,20-3,80)Si-(0,20-0,60)Mn-(0,20-0,40)Nb+Ta-(0,010-0,025)C	SA	12
Hastelloy/Alloy C-200	59.Ni-23Cr-16Mo-1,6Cu- \leq 0,08Si- \leq 0,01C	Ensaiado	43, 57

SA – Superaquecedor; APF – Tubos de Água das Paredes da Fornalha
*Sanicro, Nicrofer, Inconel, etc.

Tabela 4. Ligas estudadas e usadas para revestimento de tubos de caldeiras de centrais de EDR

Liga	Processo de Revestimento	Composição Química/% em massa	Utilização	Referência
625	Soldadura - MIG	Com base em Ni-21Cr-9Mo-3,5Nb-Al,Ti	APF, SA	12,21,33,44,49
C-276M, 625M	Soldadura - PPW	Com base em Ni-18Cr-14Mo-4W	SA	12
HC-200	Soldadura - MIG	Com base em Ni- 23Cr-16Mo-1,6Cu	APF, SA	12
625	Soldadura - PAW		SA	12
625	Soldadura - MIG/TIG		SA	34, 39
625, HC-22, NiCr 309L, 686	Soldadura - Laser		APF	12
50	Soldadura - MIG	53Ni-19,5Cr-11Mo-14Fe-0,25Al-1,5W-0,25Nb	APF	33
59	Soldadura	59Ni-23Cr-16Mo-1Fe	APF	33
625M	Soldadura	62,5Ni-21Cr-9Mo		27, 29
C-726M	Soldadura	57Ni-20Cr-13Mo,Fe,Co,W		27
Inconel 625	Soldadura - MIG camadas de almofada	Ni-(21,0-23,0)Cr-(8,0-10,0)Mo-3,0Fe-0,4Ti-0,40Si--0,40Mn-(3,2-3,8)Nb		46
Inconel 686 (Incoweld 686CPT)	Soldadura - MIG camadas de almofada	Ni-(19,0-23,0)Cr-(15,0-17,0)Mo-1,0Fe-(0,02-0,25)Ti-0,08Si-0,75Mn-(3,0-4,4)W		46
Incoweld 686 CPT	Soldadura - MIG	58,52Ni-20,41Cr-16,26Mo-0,36Fe-0,02Si-3,94W		44
Inconel 625	Soldadura em espiral	≥ 58 Ni-(21,0-23,0)Cr-(8,0-10,0)Mo- $\leq 5,0$ Fe-0,40Al- $\leq 0,40$ Ti-0,50Si-0,50Mn- $\leq 1,0$ Co-(3,15-4,15)Nb-0,015P-0,10C	SA	55
Al/80Ni20Cr	Pulverização-Chama	Al/80Ni-20Cr	APF	12, 21
	Pulverização-Chama	Com base em Ni-10Cr-Si,B	SA	12
	Pulverização-Plasma	Com base em 75Ni-15Cr-Si,B,Fe	APF	12
625 (arame e pó)	Pulverização-HVOF	Com base em Ni-21,2Cr-5Fe-8,3Mo-0,5Al-0,01Ti-1,2Nb		36, 45
Diamalloy	Pulverização-HVOF	Com base em Ni-18Cr-6Mo-5Fe-5Nb	SA	12
	Pulverização-HVOF	Com base em Ni-17Cr-4Fe-4Si-3,5B	APF, SA	12
Cermet 50TiO ₂ -50Alloy 625	Pulverização-HVOF	50TiO ₂ -50Alloy 625	SA	12
NiCrBSiFe	Pulverização-HVOF			45
718	Pulverização-HVOF	53,4Ni-18,5Cr-3,0Mo-18,5Fe-0,5Al-1,0Ti-5,0Nb		45
C-276	Pulverização-HVOF			45
Cr ₃ C ₂ -NiCr	Pulverização-HVOF			59
Colomonoy 88	Pulverização-HVOF	Níquel com carboneto de crômio		49
AmStar 888	Pulverização-HV syst	Liga Níquel Crômio com adição de carboneto e boreto	APF, SA	48, 49
Amperit 740.0 Amperit 740.1	Pulverização -Plasma	Revestimentos de Alumina (aplicados sobre aço 304L)		60
ZrO ₂ /Alloy 625, NiCrSiB	Pulverização - Plasma Modificado	ZrO ₂ /Alloy 625 Alloy NiCrSiB	SA	12
50Ni50Cr	Pulveriz. por Detonação (D-Gun)	50Ni-50Cr		47, 59
65	Depos. de metal líquido atomizado			21
C-22	Laminagem helicoidal			21

SA – Superaquecedor; APF – Tubos de Água das Paredes da Caldeira

proteção de tubos de aço inoxidável 310, refratários, Inconel 800H, Inconel 625 (revestimento por soldadura), Colmonoy 88 (níquel com carboneto de cromo, aplicado por HVOF), Amstar 888 (carboneto de tungstênio em matriz Ni-Cr-B, aplicado por HVCC) e Conforma Clad (carboneto de tungstênio em matriz Ni-Cr-B, preenchimento por brasagem). Verificaram [49] que todos os revestimentos com exceção do Amstar 888 e do Conforma Clad duraram menos de 18 meses. As amostras de tubos revestidos com Amstar 888 e Conforma Clad em serviço há mais de 2 anos apresentavam desgaste mínimo. Estes dois revestimentos são de carboneto de tungstênio com uma matriz de níquel-cromo. Concluíram [49] que para uma proteção eficaz contra o desgaste dos tubos da caldeira, os revestimentos devem possuir as seguintes características: carga densa de partículas duras, uma matriz resistente à corrosão, uma forte ligação ao substrato (> 138 MPa) e boa condutividade térmica.

Bucholz e Harley [50] estudaram a resistência à erosão de revestimentos de carboneto de tungstênio aplicados por brasagem. Verificaram que quando a erosão por partículas sólidas e a corrosão são os principais mecanismos de degradação, estes revestimentos aplicados por impregnação apresentam proteção à erosão superior, com pequena quantidade de carboneto de tungstênio adicionada. A resistência à erosão está diretamente correlacionada com a proporção de partículas de reforço adicionadas, uniformidade da distribuição e forma das mesmas.

Refere-se ainda os estudos de A. Phonghiphat *et al.* [51] efetuados nos superaquecedores de uma central de EDR com queima em massa de RSU. Estes estudos tiveram por objetivo avaliar a resistência à corrosão de três superligas para alta temperatura, o comportamento de revestimentos de aluminetos e de barras sacrificiais, e recomendar as técnicas mais adequadas para minimizar a corrosão no superaquecedor. Para os materiais e revestimentos ensaiados obtiveram [51] a seguinte ordem de resistência à corrosão: liga 59 de níquel revestida com alumineto > aço inoxidável revestido com alumineto > liga 625 de níquel > liga 59 de níquel > liga 556 de ferro > aço inoxidável 316. Assim, o uso de um revestimento de alumineto, o qual é relativamente barato e simples de aplicar, poderá atuar como uma técnica de controlo contra a corrosão, promissora para materiais de superaquecedores. Além disso, verificaram [51] que barras sacrificiais forneceram

espaço adicional para acumulação de depósitos, o que deu origem a corrosão induzida por depósitos fundidos.

De acordo com a literatura, apresenta-se um resumo das ligas usadas e/ou estudadas para tubos de caldeiras (Tabelas 2 e 3) e para revestimento de tubos de caldeiras (Tabelas 4) de centrais de EDR.

6. Sumário e conclusões

O avanço alcançado em Portugal, nos últimos anos, na gestão de resíduos sólidos urbanos, deve-se em grande parte às determinações impostas pela União Europeia.

A hierarquia de metodologias para tratamento de resíduos sólidos urbanos consiste na reciclagem e compostagem, na combustão com recuperação de energia (vulgarmente designada por energia derivada de resíduos - EDR) e em aterros sanitários.

Apesar da controvérsia em torno da incineração, em Portugal este processo de tratamento de resíduos tem um papel importante na gestão dos vários tipos de resíduos incluindo os resíduos sólidos urbanos (RSU). O processo de incineração como forma de tratar os RSU tem essencialmente três vantagens relativamente a outros métodos: conduz a uma considerável redução de massa e volume, permite o aproveitamento energético dos resíduos e destrói os agentes patogénicos presentes nos resíduos. Atualmente, as novas tecnologias permitem o controlo dos gases emitidos na incineração de resíduos e desse modo eliminar os riscos de poluição ambiental (principal desvantagem da incineração).

Nos últimos anos, as centrais de EDR têm sido obrigadas a satisfazer muitos requisitos adicionais, tais como a supressão de poluentes, a melhoria da eficiência energética, a reciclagem de materiais, etc. Têm sido adotados diversos métodos de combustão e designs de centrais, e a corrosão a altas temperaturas das centrais tem-se tornado mais complicada e diversificada.

A dificuldade em combater a corrosão nas centrais de EDR deve-se ao facto de haver muitos fatores contribuindo para tal e à sobreposição dos seus efeitos. A natureza destes efeitos varia bastante de central para central, dada a natureza heterogénea dos RSU e as diferenças existentes entre as caldeiras das centrais de EDR.

A queima de RSU conduz à formação de gases com elevada corrosividade (HCl, SO₂, NaCl, KCl e

cloretos de metais pesados) e de cinzas contendo cloretos e sulfatos alcalinos. A corrosão nos incineradores de RSU é sobretudo devida à presença de cloretos, cujos teores variam devido à natureza heterogênea dos resíduos. A corrosão ocorre por ataque da fase gasosa e, sobretudo, sob os depósitos contendo compostos com cloro sólidos e/ou fundidos. A corrosão é determinada pela competição entre reações de oxidação e cloração, a qual por sua vez depende estreitamente do tipo de metal e da atmosfera envolvente (teor em cloretos, temperatura e pressão, e presença de oxidantes).

Os tubos das paredes da fornalha onde passa a água geralmente são atacados pelos cloretos fundidos, e os tubos do superaquecedor parecem ser atacados quer por uma mistura de cloretos e sulfatos fundidos assim como pelos cloretos gasosos, sendo a seleção de materiais para o superaquecedor mais complicada.

Ao efeito da corrosão no desgaste dos incineradores de RSU há ainda que adicionar o efeito da erosão devida às elevadas velocidades do gás de combustão, de cinzas volantes e outras partículas sólidas.

O desenvolvimento e a aplicação de tecnologias de prevenção de corrosão das caldeiras de centrais de EDR apontam fortemente para o material certo no lugar certo e com um custo de aplicação razoável. O tipo de mecanismo e a velocidade de corrosão dependem de muitos fatores, tais como tipo de resíduos a ser queimado, liga utilizada, e os parâmetros operacionais (temperatura da parede do tubo, temperatura e caudal do gás). Assim, o uso de materiais de construção adequados é de vital importância para um funcionamento fidedigno e seguro destes sistemas. A melhoria do desempenho e do tempo de vida útil das centrais de EDR tem sido suportada pelo desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e de tecnologias de aplicação de revestimentos resistentes à corrosão.

Tem sido efetuado, a nível mundial, um grande número de estudos de resistência à corrosão de materiais, tais como ligas de Ni-Cr-Fe, Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Fe-Si, das mais diversas proveniências, e de revestimentos metálicos aplicados por diferentes métodos, pretendendo-se com este trabalho apresentar uma revisão dos estudos e aplicações mais recentes.

Referências

[1] P. Trotta, A Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos em Portugal, VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão (ISSN 1984-9354), Rio de Janeiro, Brasil, 12 e 13 de agosto 2011.

www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/.../T11_0350_2173.pdf. Acesso em 16.02.2012.

[2] Diário da República, 1ª série - Nº 30 - 12 de fevereiro 2007, Portaria nº 186/2007.

[3] Diário da República, 1ª série – Nº 171 - 05 de setembro 2006, Decreto-Lei n.º 178/2006.

[4] Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020, Lisboa, 26 de maio de 2011.

www.apambiente.pt/_cms/view/page_doc.php?id=10. Acesso em 01.03.2012.

[5] Plano Nacional de Gestão de Resíduos traça objetivos estratégicos nacionais para 2020, Câmaras Verdes, *jornal do ambiente e energia*, 06 de setembro (2011). www.camarasverdes.pt/tema-especial.html. Acesso em 01.03.2012.

[6] L. Teixeira de Lemos, Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos: qual a melhor opção de aproveitamento energético?, *Rev. Millenium*, RE - Número 07 - julho (1997). http://www.ipv.pt/millenium/ect7_ltl1.htm. Acesso em 27.07.2012.

[7] M.J. Quina, J.C.M. Bordado, R.M. Quinta-Ferreira, A incineração de resíduos sólidos urbanos e a produção de resíduos perigosos, Prevenção e controlo da poluição.

www.deb.uminho.pt/engquimica/Num07/EQ07_Quina.pdf. Acesso em 29.02.2012.

[8] Overview of Municipal Waste Incineration, The Standard Incinerator.

<http://CitizensWasteInfo.org/A559CA/ccwm.nsf/Issues/incineration>. Acesso em 01.03.2012.

[9] T.C. Morgado, O.M. Ferreira, Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos, Aproveitamento na Co-geração de Energia. Estudo para a Região Metropolitana de Goiânia.

www.funverde.org.br/.../incineracao-de-residuos-solidos-urbanos.pdf. Acesso em 06.03.2012.

[10] S. Xará, *Debater a Europa* 1, 71 (2009). ISSN 1647-6336.

[http://www.europe-direct-aveiro.aeva.eu/debaterueropa/](http://www.europe-direct-aveiro.aeva.eu/debaterueuropa/). Acesso em 29.02.2012.

[11] N. Orita, Y. Kawahara, K. Takahashi, Y. Nakagawa, Development of High-Efficiency Waste-to-Energy Plant, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, *Technical Review*, Vol. 37, Nº 1, Feb. (2000).

<http://202.228.55.2/en/technology/review/pdf/e371/e371001.pdf>. Acesso em 05.06.2012.

[12] Y. Kawahara, *J. Therm. Spray Technol.* 16, 2, 202 (2007).

[13] T. Sabbas, A. Polettinib, R. Pomib, T. Astrup, O. Hjelmar, P. Mostbauer, G. Cappai, G. Magel, S. Salhofer, C. Speiser, S. Heuss-Assbichler, R. Klein, P. Lechner, *Waste Manag.* 23, 61 (2003).

[14] Y.H. Chang, W.C. Chen, N.B. Chang, *J. Hazard. Mat.* 58, 33 (1998).

- [15] J.F.B. Puna, B.S. Baptista, *Quim. Nova* **31**, 3, 645 (2008).
- [16] D.O. Albina, K. Millrath, N.J. Themelis, Effects of Feed Composition on Boiler Corrosion in Waste-to-Energy Plants. 12th North American Waste to Energy Conference, Savannah, Georgia, USA, May 17-19, 2004. NAWTEC12-2215. [albina-millrath-themelis_nawtec12_2004.pdf](#). Acesso em 05.03.2012.
- [17] B.A. Torres, A.R. Martínez, M.L.D. Patiño, *Chem. Eng. Trans.* **21**, 1471 (2010).
- [18] W. Yang, H. Nam, S. Choi, *Waste Manag.* **27**, 604 (2007).
- [19] A. Buekens, K. Cen, PVC and waste incineration - modern technologies solve old problems. [www.pvcinfo.be/.../A002%20PVC%20and%20waste%20incineration%20%20prof%20Buekens.pdf](#). Acesso em 05.03.2012.
- [20] A. Phonghiphat, C. Ryu, K. N. Finney, V. N. Sharifi, J. Swithenbank, *J. Hazard. Mat.* **186**, 216 (2011).
- [21] G. Sorell, *Mat. High Temp.* **14**, 137 (1997).
- [22] N. Otsuka, *Corros. Sci.* **50**, 1627 (2008).
- [23] I. Hall, K. Han, Z.R. Shui, State of the Art of Thermal Spray Technology in the International Waste to Energy Industry. 12th North American Waste to Energy Conference. Savannah, Georgia, USA, May 17-19, 2004. NAWTEC12-2219. [http://dx.doi.org/10.1115/NAWTEC12-2219](#). Acesso em 25.05.2012.
- [24] P. Rademakers, W. Hesselting, J. van de Wetering, Review on Corrosion in Waste Incinerators, and Possible Effect of Bromine. TNO report, 1 October 2002. [tno-akzo-corrosion-study2002-final.pdf](#). Acesso em 08.03.2012.
- [25] H.P. Nielsena, F.J. Frandsena, K. Dam-Johansena, L.L. Baxterb, *Prog Energy Combust. Sci.* **26**, 283 (2000).
- [26] S.H. Lee, N.J. Themelis, M.J. Castaldi, *J. Therm. Spray Technol.* **16**(1), March, 1 (2007).
- [27] D.O. Albina, Thesis: Theory and Experience on Corrosion of Waterwall and Superheater Tubes of Waste-To-Energy Facilities. Columbia University, August 2005. [www.seas.columbia.edu/earth/.../Albina_thesis.pdf](#). Acesso em 28.06.2012.
- [28] H.J. Grabke, M. Spiegel, A. Zahs, *Mat. Res.* **7**, 1, 89 (2004).
- [29] F.J. Frandsen, Next Generation of High-Efficient Waste Incinerators, final Report, FORSKEL-10487, Technical University of Denmark, November 2010. [orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit.../file.../content](#). Acesso em 23.05.2012.
- [30] F. J. Pérez, M. P. Hierro, J. Nieto, *Mat. and Corros.* **59**, 7, 566 (2008).
- [31] M. Sánchez Pastén, M. Spiegel, *Mat. Corros.* **57**, 2, 192 (2006).
- [32] Y. Kawahara, *Corros. Sci.* **44**, 223 (2002).
- [33] L. Paul, G. Clark, M. Eckhardt, B. Hoberg, Experience with Weld Overlay and Solid Alloy Tubing Materials in Waste to Energy Plants. 12th North American Waste to Energy Conference, Savannah, Georgia, USA, May 17-19, 2004. NAWTEC12-2216. [www.seas.columbia.edu/.../nawtec12/nawtec12-2216.pdf](#). Acesso em 24.05.2012.
- [34] G.Y. Lai, Corrosion Mechanism and Alloy Performance in Waste-To-Energy Boiler Combustion Environments. 12th North American Waste to Energy Conference, Savannah, Georgia, USA, May 17-19, 2004. NAWTEC12-2214. [www.seas.columbia.edu/.../nawtec12/nawtec12-2214.pdf](#). Acesso em 02.07.2012.
- [35] S. Virchota, T. Peterson, Updated Case Study of Fireside Corrosion Management in an RDF Fired Energy-From-Waste Boiler. 18th Annual North American Waste-to-Energy Conference, Orlando, Florida, USA, May 11-13, 2010. NAWTEC18-3512. [www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/nawtec18/nawtec18-3512.pdf](#). Acesso em 25.05.2012.
- [36] J.M. Guilemany, M. Torrell, J. R. Miguel, *J. Therm. Spray Technol.* **17**, 2, 254 (2008).
- [37] T. S. Sidlu, R. D. Agrawal, S. Prakash, *Surf. Coat. Technol.* **198**, 441 (2005).
- [38] H. Singh, S.S. Chatha, H.S. Sidhu, K. Sharma, *Int. J. Adv. Mechatron. and Robotics* **3**, 2, 85 (2011).
- [39] P. Amador, G. Lai, Application of Unifuse Overlay Tubes in the Convection Section of Waste-To-Energy Boilers. 11th North American Waste to Energy Conference, Tampa, Florida, April 30, 2003. NAWTEC11-1673. [www.seas.columbia.edu/.../nawtec/nawtec11/nawte11-1673.pdf](#). Acesso em 15.06.2012.
- [40] Crucible Compaction Metals P/M 625M Corrosion Resistant Alloy. Information provided by Crucible Compaction Metals. [http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=0a3515b26de041f78ade90e87baad585](#). Acesso em 17.05.2012.
- [41] W.F.M. Hesselting, P.L.F. Rademakers, Efficiency Increase of Waste-to-Energy Plants. Evaluation of Experience with Boiler Corrosion and Corrosion Reduction. TNO report, March, 2003. [www.ieabioenergytask36.org/Publications/2001-2003/Publications/Efficiency_Increase_of_Waste-to-Energy_Plants_Evaluation_of_Experience_with_Boiler_Corrosion_and_Corrosion_Reduction.pdf](#). Acesso em 17.05.2012.
- [42] Superheater Tubings in a High Efficiency Waste-to-Energy Plant. CORROSION 2000, Orlando, FL, March 26 – 31, 2000.

- <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=NACE-00265>. Acesso em 28.06.2012.
- [43] P. Viklund, A. Hjornhede, P. Henderson, A. Stalenheim, R. Pettersson, *Fuel Process. Technol.* **105**, 1, 106 (2013).
- [44] C. E. Thornton, C. Cooper, Welding Corrosion Performance of INCO-WELD 686CPT Filler Metal in Waste-To-Energy Power Plants, 4th i-cipec, 2006. www.pccenergygroup.com/PDFs/SMW/686WasteToEnergy.pdf. Acesso em 17.05.2012.
- [45] S. Paul, D. Harvey, Corrosion Testing on Ni-based HVOF Coatings in High Temperature Environments for Biomass Applications, International Thermal Spray 2012 Conference and Exposition, Houston, Texas USA, May 21-24, 2012. <https://asm.confex.com/asm/itsc12/webprogram/Paper3116.html>. Acesso em 31.05.2012.
- [46] J. Adamiec, *Mat. Charact.* **60**, 1093 (2009).
- [47] K. Yamada, Y. Tomoto, J. Morimoto, Y. Sasaki, A. Ohmori, *Vacuum* **65**, 533 (2002).
- [48] G. Epelbaum, E. Hanson, M. Seitz, New Generation of Tube Surface Treatments Help Improve EFW Boiler Reability. 18th Annual North American Waste-to-Energy Conference, Orlando, Florida, USA, May 11-13, 2010. NAWTEC18-3580. www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/nawtec18/nawtec18-3580.pdf. Acesso em 28.06.2012.
- [49] R. Dooley, E. Wiertel, A Survey of Erosion and Corrosion Resistant Materials Being Used on Boiler Tubes in Waste to Energy Boilers. 17th Annual North American Waste-to-Energy Conference, Chantilly, Virgínia, USA, May 18-20, 2009. NAWTEC17-2334. link.aip.org/link/abstract/ASMECP/v2009/.../s1. Acesso em 02.07.2012.
- [50] D.W. Bucholz, C. Harley, Erosion Resistance of Tungsten Carbide Braze Cladding in Coal-Fired Power Plants, EPRI Paper, 2002. <http://www.conformaclad.com/BlazedTungsten.html>. Acesso em 22.03.2013.
- [51] A. Phongphiphat, C. Ryu, Y.B. Yang, K.N. Finney, A. Leyland, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, *Corros. Sci.* **52**, 3861 (2010).
- [52] P. Andersson, M. Norell, *Mat. Corros.* **56**, 7, 449 (2005).
- [53] W.W. Luo, Z.D. Liu, Y.T. Wang, R.J. Yang, IUMRS-ICA 2011, *Procedia Eng.* **36**, 212 (2012).
- [54] E. Otero, A. Pardo M.C. Merino, M.V. Utrilla, D.M. López and J.L. del Peso, *Oxid. Met.* **51**, 516, 507 (1999).
- [55] E. Hanson, M. Turner, 2nd Year Comparison of Superheater Metal Wastage Rates Utilizing Various Boiler Tube Alloys in a Waste-to- Energy Facility, 11th North American Waste to Energy Conference, Tampa, Florida, April 30, 2003. NAWTEC11-1670. www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/nawtec11/nawtec11-1670.pdf. Acesso em 26.07.2012.
- [56] G.D. Smith, D.J. Tillack, S. Patel, Alloy 625 – Impressive Past//Significant Presence/A Wesome Future, in: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivates, edited by E. A. Loria, TMS - The Mineral Metals & Materials Society, 2001, pp. 35-44. iweb.tms.org/SUP/01-5107-35.pdf. Acesso em 31.05.2012.
- [57] B.A. Baker, G.D. Smith, L.E. Shoemaker, Performance of Commercial Alloys in Simulated Waste Incineration Environments. CORROSION 2001, Houston, Tx, USA, March 11-16, 2001. <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=NACE-01183>. Acesso em 06.06.2012.
- [58] S.H. Lee, M.J. Castaldi, High Temperature Corrosion Resistance of Different Commercial Alloys Under Various Corrosive Environments. 15th North American Waste to Energy Conference, Miami, Florida, USA, May 21-23, 2007. NAWTEC15-3220. www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/nawtec15/nawtec15-3220.pdf. Acesso em 02.07.2012.
- [59] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, *Mat. Sci.* **41**, 6, 805 (2005).
- [60] F. Goutier, S. Vallete, A. Vardelle, P. Lefort, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 4425 (2011).