



**CAHIER TECHNIQUE PROFESSIONNEL**  
**Pour l'Inspection en Service**  
**des Équipements Sous Pression**  
**en graphite imprégné**

*CAHIER N° 14*

*30 septembre 2013*

## CAHIER TECHNIQUE PROFESSIONNEL N°14

### Dispositions spécifiques applicables aux équipements sous pression en graphite imprégné

#### Sommaire :

1. Principaux sigles et acronymes
2. Domaine d'application
3. Objet du cahier technique professionnel
4. Argumentaire
5. Dispositions particulières de surveillance en exploitation
  - 5.1 Avant la première mise en service
  - 5.2 Surveillance pendant l'exploitation
  - 5.3 Remplacement de composants démontables
  - 5.4 Remplacement d'un composant assemblé de façon permanente

Annexe 1 : Illustration de différents types d'équipements en graphite imprégné

Annexe 2 : Principaux milieux utilisables

Annexe 3 : Modes de dégradation des équipements en graphite imprégné

Annexe 4 : Retour d'expérience des Industries de Procédé

Révision	Objet de la révision
00 du 30.09.2013	Création du document

## 1. Principaux sigles et acronymes

- **COCL** : Condition Opératoire Critique Limite, seuils fixés à un paramètre physique ou chimique qui, s'ils sont dépassés, peuvent avoir un impact notable sur le comportement, l'état ou l'endommagement de l'équipement, ou peuvent entraîner l'apparition d'un nouveau phénomène de dégradation
- **US** : Ultrasons
- **SIR** : Service Inspection Reconnu
- **DN** : Dimension Nominale
- **AM** : Arrêté Ministériel
- **DM** : Décret Ministériel
- **DESP** : Directive des Equipements Sous Pression
- **CTNIIC** : Comité Technique National de l'Inspection de l'Industrie Chimique
- **CTP** : Cahier Technique Professionnel
- **DT** : Document Technique
- **REX** : Retour d'Expérience
- **UIC** : Union des Industries Chimiques
- **UFIP** : Union Française des Industries Pétrolières

## 2. Domaine d'application

Le présent cahier technique professionnel est applicable pour la surveillance en exploitation des enceintes d'équipement sous pression en graphite imprégné assujetties, en raison de leurs caractéristiques de volume, de pression et du fluide contenu, aux dispositions de l'AM du 15 mars 2000 modifié.

Les équipements concernés comportent des enceintes en graphite imprégné avec ou sans renfort de fibres de carbone<sup>1</sup>, ou des enceintes métalliques munies de composants en graphite imprégné. Ce sont par exemple :

- les échangeurs de chaleur à canaux croisés (échangeurs à blocs). Les différents blocs constituent des composants démontables de l'équipement sous pression,
- les échangeurs tubulaires (tubes et plaques en graphite, calandre en acier ou en graphite)
- les colonnes
- les réacteurs

Des exemples d'équipement, comportant des enceintes en graphite imprégné, concernés par ce cahier technique professionnel, sont décrits en annexe 1. Comme il est possible de le constater sur les illustrations de cette annexe, ces équipements, quelle que soit leur famille, sont très souvent constitués de composants démontables assemblés entre eux à l'aide de tirants métalliques. La dilatation thermique différentielle entre les composants en graphite et les éléments métalliques est compensée par des systèmes à base de ressorts hélicoïdaux.

---

<sup>1</sup> **Principe des équipements renforcés par des fibres de carbone** : Ces équipements sont constitués de composants en graphite imprégné enveloppés par des fibres de carbone afin d'améliorer la tenue mécanique des composants.

### 3. Objet du cahier technique professionnel

Le présent cahier technique professionnel définit les dispositions spécifiques permettant de bénéficier des aménagements<sup>2</sup> aux contrôles réglementaires de surveillance en exploitation suivants :

- examen visuel sans démontage systématique des composants démontables exigé à l'occasion des Inspections Périodiques (article 11 § 1 de l'AM du 15 mars 2000 modifié) ainsi qu'à l'occasion des Requalifications Périodiques (article 24 § 1 de l'AM du 15 mars 2000 modifié)
- réalisation de l'épreuve hydraulique exigée à l'occasion des Requalifications Périodiques (article 25 §2 de l'AM du 15 mars 2000 modifié) des différentes enceintes à une pression égale à 110 % de leurs PS respectives

Les exigences du présent cahier technique professionnel se substituent à celles de la notice d'instruction qui traitent du même objet. Cependant, les autres éléments de la notice d'instruction rédigée par le fabricant restent applicables.

Exemples :

1. Précautions à prendre lors des opérations de manutention,
2. Procédure de serrage,
3. Couple de serrage,
4. ...

### 4. Argumentaire

Le graphite imprégné, employé pour la construction des équipements est un matériau présentant une excellente inertie chimique et une bonne conductibilité thermique. Il est choisi notamment pour ses capacités de résistance à la corrosion. Son utilisation est souvent réservée à des milieux et conditions sévères. (cf. annexe 2 : principaux milieux utilisables)

Le graphite imprégné présente, par contre, des caractéristiques mécaniques peu élevées (dureté, résilience et résistance à la traction faibles) ce qui le rend sensible à la fissuration. C'est un matériau ayant un comportement relativement fragile et sensible aux chocs thermiques, aux chocs et marquages mécaniques et aux effets induits par les dilatations différentielles. (cf. annexe 3 : Modes de dégradation des équipements en graphite imprégné)

Afin de garantir l'intégrité dans le temps du graphite imprégné, il est nécessaire de maîtriser au mieux les aspects suivants :

- le choix du type de graphite imprégné et de sa mise en œuvre (notamment l'imprégnation),
- la surveillance en service des conditions d'exploitation, en particulier dans toutes les situations normales et transitoires,

---

<sup>2</sup> Les parties métalliques servant au maintien en place des composants en graphite imprégné ne seront pas démontées.

- les opérations de maintenance, en particulier les nettoyages pouvant générer des contraintes excessives, les manutentions ne respectant pas les précautions du fabricant, l'absence de maintien en bon état :
  - ❖ des systèmes de compensation de dilatation différentielle entre les composants en graphite imprégné et les parties métalliques,
  - ❖ du supportage des tuyauteries de raccordement et des systèmes limitant les efforts excessifs sur les piquages.

Les aménagements réglementaires décrits dans ce cahier technique ont pour objectif de minimiser les risques de détérioration des équipements et composants en graphite imprégné :

- à l'occasion des démontages inhérents aux opérations d'inspection périodique et d'inspection de requalification périodique telles que prévues par l'AM du 15 mars 2000 modifié,
- lors du sur-serrage qu'il est nécessaire d'effectuer pour assurer l'étanchéité lors de l'épreuve hydraulique de la requalification périodique ou du contrôle après intervention notable. Les contraintes excessives mises en œuvre à cette occasion peuvent être à l'origine de micro-défauts ou de la détérioration des portées de joints.

Ces différents aménagements ont pour but de limiter autant que faire se peut les démontages des composants en graphite imprégné qui sont, de part leur nature, très fragiles mécaniquement comme le rappelle systématiquement les notices d'instruction des fabricants. Le démontage de ces composants, voire la dépose des équipements complets, nécessitent des opérations de manutention délicates, souvent difficiles à mettre en œuvre dans les structures des unités et qui de ce fait peuvent porter préjudice à l'intégrité mécanique des équipements eux-mêmes.

## 5. Dispositions particulières de surveillance en exploitation

### 5.1 Avant la première mise en service

#### 5.1.1 Repérage des composants avant la première mise en service

Une traçabilité unitaire de tous les composants démontables en graphite imprégné sera effectuée. Tous ces éléments seront repérés unitairement par le fabricant au moyen d'un marquage indélébile et inamovible<sup>3</sup>. Pour les tubes d'échangeur, le repérage se fera par lot. Lorsque la conception de l'équipement le permet, l'identification unitaire de chaque composant devra être visible extérieurement sans avoir à démonter le composant (Si l'identification unitaire de chaque composant ne peut pas être visible extérieurement sans démontage, un schéma de l'équipement avec le positionnement des composants sera joint au dossier de suivi de l'équipement et tenu à jour par la suite à l'issue de chaque mouvement de composant)

**Nota bene** : repérage des composants des équipements déjà en service à la date d'approbation de ce CTP

Pour les équipements déjà en service à la date d'approbation de ce CTP, tous les composants remplacés après la date de parution de ce CTP seront repérés.

---

<sup>3</sup> Cette règle est applicable aux composants démontables en graphite imprégné de dimensions équivalentes supérieures ou égales à un DN 80.

### 5.1.2 Eléments à intégrer au dossier descriptif de l'équipement

Un document faisant partie du dossier descriptif de l'équipement reprendra les différentes identifications de chaque composant.

De plus, compte tenu de l'importance du choix du type de graphite imprégné retenu pour garantir la résistance chimique de l'équipement, le dossier descriptif de l'équipement, en complément des éléments réglementairement exigibles pour tout équipement soumis à surveillance en service dans le cadre de l'arrêté du 15 mars 2000 modifié, contiendra les informations suivantes :

- les éléments techniques ayant amené à retenir le graphite imprégné (exemple : justification du type d'imprégnation retenue compte tenu de la composition du milieu procédé)
- les documents de contrôle de tous les composants en graphite imprégné (documents fournis par le fabricant : certificat de réception 3.1 suivant la norme EN 10204)

## 5.2 Surveillance pendant l'exploitation

### 5.2.1 Organisation et missions :

#### 5.2.1.1 Inspecteur

L'inspecteur est chargé de l'élaboration et de la mise en œuvre du plan de contrôle. Il est :

- soit un inspecteur habilité d'un SIR ;
- soit un inspecteur d'un service d'inspection ou un technicien d'une société extérieure pouvant justifier :
  - de 2 ans d'expérience minimum dans le domaine des équipements sous pression (maintenance, inspection, contrôle) ;
  - de connaissances adaptées aux missions confiées :
    - réglementation, codes, normes, CTP et guides techniques,
    - matériaux et métallurgie,
    - connaissance des équipements en graphite imprégné et de leurs modes de dégradation,
    - d'une habilitation nominative par l'employeur.

#### 5.2.1.2 Rôle de la production et de la maintenance

Le rôle du personnel d'exploitation (production et maintenance) est essentiel pour la maîtrise de l'état des équipements en graphite et notamment pour constater d'éventuels dommages, changements d'état...

Ce personnel assure une présence régulière sur le terrain, il est en mesure de détecter précocement des anomalies. Bien qu'il ne soit pas spécialiste des équipements sous pression ni des équipements en graphite, il est apte à détecter lors des rondes, des manœuvres ou des travaux sur les unités, les anomalies telles que :

- fuites dues à la corrosion ou à des assemblages amovibles (joints de brides...),
- écoulements d'eau ou de produit sur les équipements,

- importante corrosion localisée ou non (exemple : corrosion des parties métalliques des équipements en graphite imprégné),
- vibrations, coups de bélier,
- calorifuge en mauvais état, présence de mousse, suintements,
- peinture ou revêtement extérieur de protection dégradé localement
- supportages défectueux,
- absence de compensateur sur tubulures,
- ...

Il faut noter que cet examen visuel assuré par le personnel de production et de maintenance est un élément important contribuant au maintien de l'intégrité de ces équipements.

#### a) Rôle des opérateurs de production

Les opérateurs sont particulièrement sensibilisés aux risques dus aux fuites de produit. Leur vigilance est fondamentale pour détecter précocement des anomalies qui dans la majorité des cas peuvent être traitées avant leur aggravation.

#### b) Rôle des intervenants de maintenance

Comme pour les opérateurs, les techniciens et intervenants de maintenance, du fait de leur présence régulière sur le terrain et de leurs interventions sont à même de détecter toute anomalie pouvant se traduire par une dégradation réelle ou potentielle des équipements en graphite imprégné.

Par ailleurs, la maintenance se doit d'informer les inspecteurs des opportunités d'examen ou d'inspection liées aux mises à disposition des équipements.

### 5.2.2 Etablissement et mise en œuvre du plan de contrôle :

#### 5.2.2.1 Choix du matériau

En préalable à l'établissement du plan de contrôle et avant la mise en service de l'équipement, une analyse doit être réalisée afin de sélectionner le matériau le mieux adapté. Elle prend en compte la nature du fluide et les conditions de service de l'équipement. Le choix du matériau se fait alors :

1. En se reportant à l'annexe 2,
2. Eu égard aux tables de compatibilité ou de corrosion des fabricants d'équipement,
3. En validant éventuellement le choix avec le fabricant d'équipement en graphite imprégné.

Pour les équipements déjà en service, cette analyse est néanmoins réalisée afin de valider l'adéquation du matériau retenu.

#### 5.2.2.2 Détection des fuites internes : cas des échangeurs

Dans le cas des échangeurs, l'exploitant doit instrumenter, lorsque cela est techniquement pertinent, le circuit utilité ou le circuit process. La mise en place de cette instrumentation a pour objectif de permettre une détection efficace du passage du fluide process dans le circuit utilité ou inversement (mesure de pH, mesure de conductivité) en cas de dégradation de l'équipement.

### 5.2.2.3 Elaboration du plan de contrôle

Le plan de contrôle est alors élaboré et tenu à jour par l'inspecteur (voir mission de l'inspecteur au paragraphe 5.2.1.1). Lorsque l'inspecteur n'appartient pas à un SIR, le plan de contrôle devra être approuvé par un organisme habilité.

Le plan de contrôle spécifique :

- les contrôles à réaliser, lors des inspections et requalifications périodiques, pour détecter les dégradations et en évaluer l'évolution (se référer par exemple au guide UIC/UFIP DT 75), Ces contrôles comporteront a minima ceux définis au § 5.2.2.4,
- la fréquence des contrôles déterminée en fonction de l'évaluation des conséquences de défaillance et de l'évolution attendue des dégradations. La détermination de ces fréquences se fera, pour les établissements ne disposant pas d'un SIR, dans le respect des exigences de l'arrêté ministériel du 15 mars 2000 modifié,
- l'identification des modes de dégradation et de leur localisation (se référer aux annexes 3 et 4 du CTP),
- le choix des zones de contrôle
- la définition des conditions particulières d'intervention (ex : accessibilité, décalorifugeage, nettoyage, dépose des tuyauteries de liaison, précautions particulières de sécurité)
- Les actions spécifiques de contrôles comme notamment :
  1. La vérification de l'existence de l'analyse réalisée pour sélectionner le matériau ou pour vérifier son adéquation vis-à-vis des fluides (voir § 5.2.2.1)
  2. La vérification du suivi des mesures de détection de fuite interne dans le cas des échangeurs (voir § 5.2.2.2)

Pour l'élaboration du plan de contrôle, il est tenu compte :

- des recommandations du fabricant notamment de celles figurant dans la notice d'instruction,
- des informations relatives aux conditions de fonctionnement de l'équipement,
- des observations faites lors des actions de surveillance et de contrôle,
- du retour d'expérience.

Le plan de contrôle est tenu à la disposition des inspecteurs en charge des contrôles réglementaires.

Pour les équipements surveillés par un SIR, le plan d'inspection de l'équipement reprend les exigences du présent cahier technique professionnel et se substitue au plan de contrôle décrit ci-avant.

#### **Nota bene :**

Pendant les différentes phases d'exploitation de l'équipement, en complément du plan de contrôle, il est mis en œuvre une surveillance des différents paramètres d'exploitation suivants sous la responsabilité de l'exploitant :

- Pression et température des fluides
- Absence de coup de bélier et de choc thermique
- Mesure de conductivité ou du pH du fluide du circuit utilité dans le cas des échangeurs pour lesquels ces paramètres sont techniquement pertinents.

Toute apparition de situation anormale et jugée préjudiciable (exemple : dérive de la mesure de conductivité ou du pH du fluide du circuit utilité) devra faire l'objet des investigations nécessaires à la vérification du bon état des composants concernés.

#### 5.2.2.4 Mise en œuvre du plan de contrôle

Les contrôles sont mis en œuvre dans le cadre du plan de contrôle défini au § 5.2.2.3.

Les vérifications relatives à l'équipement, prévues lors des Inspections Périodiques ou des Inspections de requalifications périodiques, se limiteront aux parties accessibles après démontage des éléments externes et retrait des éventuels isolants thermiques. Elles comprendront :

- La vérification de l'identification de l'équipement et de ses différents composants,
- L'examen visuel interne des parties accessibles après dépose des tubulures et ouverture des piquages<sup>4</sup> (pour le cas spécifique des équipements constitués de composants démontables en graphite imprégné, ceux-ci ne seront pas démontés afin d'éviter tout risque de rupture ou de fissuration),
- L'examen visuel externe des parois non métalliques et assemblages accessibles sans démontage,
- L'examen visuel externe et la mise en œuvre de contrôles non destructifs adaptés aux modes de dégradation identifiés des parois métalliques<sup>5</sup> (voir plan de contrôle défini ci avant),
- La mise en œuvre des autres contrôles non destructifs éventuellement prévus dans le plan de contrôle défini ci-avant

Les épreuves hydrauliques exigées lors des requalifications périodiques (article 23 §2 de l'AM du 15 mars 2000 modifié) des différentes enceintes de l'équipement seront réalisées à une pression égale à 110 % de leurs PS respectives.

### 5.3 Remplacement de composants démontables

En cas de remplacement de composants démontables assemblés de façon non permanente, l'intervention sera exécutée conformément à l'article 31 de l'AM du 15 mars 2000 modifié :

- Tout composant neuf sera construit en respectant les exigences essentielles de sécurité de la DESP (annexe 1 au DM du 13 décembre 1999 et notamment suivant les dispositions précisées aux paragraphes 4.1 et 4.3). Le composant devra disposer d'un marquage permettant une traçabilité unitaire ou par lot,
- Tout composant neuf devra avoir été réceptionné par un organisme notifié. Lors de cette réception, le composant devra avoir subi un essai de résistance réalisé par le fabricant en présence de l'organisme notifié à une pression suffisante afin de garantir l'intégrité du composant. Si l'essai de résistance a été reconnu satisfaisant, le fabricant établira une attestation de l'essai qui portera au minimum les indications suivantes : le nom du fabricant, le marquage permettant l'identification du composant, la date de l'essai, le fluide d'essai, la température de l'essai, la pression d'essai, les caractéristiques de conception du composant et le nom et la signature du fabricant et de celui de l'organisme

<sup>4</sup> Exemple : une attaque superficielle de la paroi interne d'un piquage en graphite imprégné d'un échangeur peut être révélatrice d'un endommagement des blocs de ce même échangeur.

<sup>5</sup> La réalisation de mesures d'épaisseur par US de la calandre métallique d'un équipement graphite peut permettre de mettre en évidence un passage du fluide corrosif dans le circuit utilité.

notifié. Ce procès verbal sera joint à la documentation technique accompagnant le composant,

- Tout composant neuf devra disposer de caractéristiques de conception supérieures ou égales à celles requises par l'équipement réparé (PS, TS),
- A l'occasion du montage du (des) composant(s), l'équipement complet fera l'objet d'une inspection (notamment un examen unitaire de chaque composant démonté à cette occasion ainsi que de toutes les parties de l'équipement rendues accessibles à cette occasion)<sup>6</sup>. A l'issue du remontage, les différentes enceintes assujetties de l'équipement subiront un essai hydraulique<sup>7</sup> à une pression au moins égale à 110 % de leurs PS respectives. Le document du dossier qui précise les identifications des différents composants sera mis à jour par la suite.

#### **5.4 Remplacement d'un composant assemblé de façon permanente ou mise en place d'un composant ne répondant pas aux exigences du § 5.3**

En cas de remplacement d'un composant assemblé de façon permanente ou si le composant mis en place ne répond pas aux exigences des trois premiers alinéas du § 5.3, l'intervention sera exécutée conformément à l'article 30 de l'AM du 15 mars 2000 modifié

---

<sup>6</sup> Quand cela est techniquement réalisable, lors de l'examen unitaire de chaque composant, un test d'étanchéité sera réalisé sur chaque composant afin de déceler d'éventuels endommagements occasionnés lors des opérations de transport ou de manutention

<sup>7</sup> Cet essai hydraulique d'étanchéité est réalisé sous la responsabilité de l'exploitant.

## Annexe 1 : Illustration de différents types d'équipements en graphite imprégné:

En 2012, un recensement, réalisé parmi les industriels regroupés au sein du CTNIIC, a permis de mettre en évidence que chez ces industriels il y avait environ 250 équipements en graphite imprégné en service. Sur ces 250 équipements recensés, on peut noter :

- que 65% environ étaient soumis au suivi en service dans le cadre de l'arrêté du 15 mars 2000,
- que 80% environ de ces 250 équipements étaient des échangeurs à blocs

Les illustrations jointes ci-dessous permettent de visualiser les principales familles d'équipements en graphite imprégné. Il apparaît que pour toutes ces familles d'équipement, le principe de base est le même, à savoir des composants en graphite démontables assemblés à l'aide de système de tirants.

Echangeur tubulaire : tubes et plaque en graphite et calandre en acier



Echangeur de chaleur à canaux croisés (échangeur à blocs) :

Blocs cylindriques :



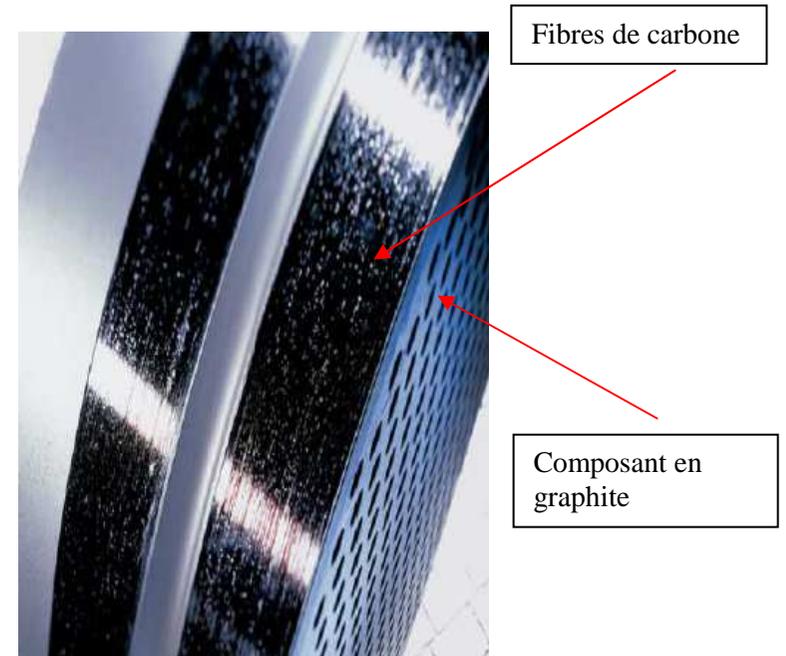
Blocs cubiques :



Colonne en graphite imprégné :



Composant en graphite imprégné renforcé fibre de carbone :



Annexe 2 (informative) : Principaux milieux utilisables (liste à vocation non exhaustive donnée à titre indicatif)

Produits minéraux	Acide arsénique Acide borique Acide bromhydrique aqueux et gaz Acide chlorydrique aqueux et gaz Acide fluosilicique Acide phosphorique Acide sulfureux aqueux et gaz
-------------------	--

Divers	acide sulfhydrique anhydride sulfureux chlorure de thionyle oxychlorure de phosphore phosgène solutions ammoniacales sulfure de carbone thiosulfate de sodium acides aminés acide sulfonique anhydrides carboxyliques
--------	---

Produits organiques	hydrocarbures aliphatiques hydrocarbures aromatiques hydrocarbures halogénés alcools mercaptans phénols esters amines nitriles nitrés aldéhydes cétones acides carboxyliques éthers
---------------------	--

Sels en solutions aqueuses	acétates chlorures fluorures nitrates nitrites sulfates sulfites
----------------------------	--

Les tables de corrosion des fournisseurs de graphite imprégné sont très fiables. Elles listent les espèces chimiques qui peuvent poser problème. Il est donc indispensable de s'y reporter.

### **Annexe 3 : Modes de dégradation des équipements en graphite imprégné**

Pour comprendre les modes de dégradation, il est nécessaire de comprendre comment est constitué le matériau. Les éléments en graphite sont issus de blocs de coke, mélangés à du brai de houille. Ils subissent une extrusion pâteuse puis une cuisson vers 3000°C qui va conduire à la graphitisation c'est-à-dire à une forme cristalline du carbone, lui conférant ses propriétés (conduction thermique, électrique). Cette opération rend le graphite très poreux. Sa principale application est la fabrication des électrodes de fours d'aciéries électriques.

Pour utiliser le graphite dans les équipements de génie chimique, il est nécessaire de boucher tous les pores, ce qui est réalisé par une imprégnation de résine à cœur des éléments en graphite. L'essentiel des équipements sont imprégnés par de la résine phénolique. Il existe cependant, des éléments en graphite imprégnés de PTFE. Ce dernier est inattaquable chimiquement. Cependant, l'imprégnation PTFE est techniquement plus difficile que l'imprégnation en résine phénolique. On réserve l'imprégnation PTFE aux cas d'application pour lesquels la résine phénolique ne convient pas.

Enfin, il est important de noter que la résine ne recouvre pas le graphite. Il ne s'agit pas d'une couche anti-corrosion, elle ne sert qu'à boucher les pores. Les deux matériaux (graphite et résine) sont donc exposés aux milieux chimiques.

Compte tenu de la nature même du matériau, il n'existe que trois modes de dégradation du graphite :

- attaque du graphite lui-même
- attaque de la résine d'imprégnation (si phénolique)
- rupture d'origine mécanique. C'est de loin le cas le plus répandu. Il recouvre de nombreux aspects

#### **1 - Corrosion**

Pour ce qui concerne les deux types d'attaque chimique, la lecture des tables de corrosion fournies par les principaux constructeurs sont très riches d'enseignement. Elles permettent de voir les milieux dans lesquels le graphite est attaqué et les milieux dans lesquels la résine est attaquée, ce qui permet d'anticiper les espèces agressives éventuelles à surveiller dans le fonctionnement des unités. Cependant, le REX des industries chimiques montre que les cas de corrosion sont très rares comparés aux cas de ruptures mécaniques.

Il est difficile de donner la liste des produits auxquels peuvent résister les équipements en graphite imprégné. Il est nettement plus efficace, pour la maîtrise des risques industriels, de donner les principaux produits chimiques pouvant conduire à une corrosion rapide des équipements.

### 1.1- Corrosion du graphite

Le graphite reste du carbone qui « s'oxyde » facilement. Les milieux conduisant à la corrosion du graphite sont donc les milieux très oxydants. Dans ces situations, il n'est pas possible d'utiliser les équipements en graphite. Citons :

- Le chlore, le brome, le fluor, l'iode humides
- L'eau de Javel (par extension tous les hypochlorites, hypobromites ...) de sodium, calcium, potassium
- L'acide chromique ainsi que ses sels comme les chromates
- L'acide nitrique ainsi que les mélange sulfonitriques et l'eau régale (Mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés)

Signalons également une attaque importante par les deux produits ci-dessous :

- oléum sulfurique (en fait  $SO_3$  libre dans l'acide sulfurique)
- chlorures de soufre.



Graphite d'apparence extrêmement friable

### 1.2- Corrosion de la résine phénolique

Les résines phénoliques d'imprégnation vont être essentiellement attaquées par :

- soude, potasse (concentration supérieure à 20%)
- acide fluorhydrique (concentration supérieure à 60%)

- amines aliphatiques (attaque modérée)
- solvants chlorés (attaque modérée)
- Mono ou diéthanolamine (attaque modérée)

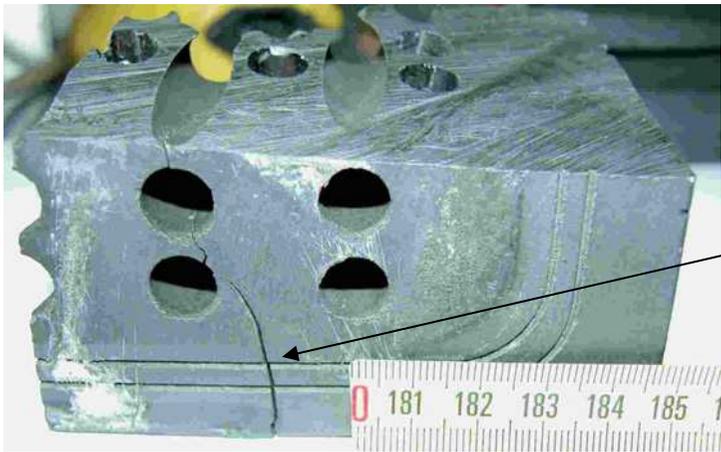
Lorsqu'on est face à un problème d'attaque de la résine phénolique, l'utilisation de graphite imprégné PTFE permet de solutionner le problème. Si c'est le graphite qui se corrode, il n'y a pas de solution avec un équipement en graphite.

On voit donc qu'il existe un nombre limité de milieux pour lesquels le graphite imprégné peut être attaqué. Les milieux donnés plus haut en §1.1 et 1.2 sont tous issus des tables de corrosion des fournisseurs et correspondent très bien à l'expérience industrielle. Les molécules chimiques désignées en 1.1 et 1.2 sont celles à rechercher ou à suivre dans un process chimique pour vérifier l'absence de risque de corrosion. Bien entendu, leur concentration influe sur le risque de corrosion mais cette liste constitue une excellente approche de risque.

## 2 - Ruptures d'origine mécanique

Le graphite est un matériau intrinsèquement fragile. Comme tous les matériaux fragiles, sa résistance à la compression est nettement supérieure à sa résistance à la traction ou au cisaillement. Le matériau est fragile mais cependant reste très peu dur, il s'usine très facilement (La meilleure image est celle de la mine de crayon). Les ruptures d'origine mécanique peuvent avoir de nombreuses origines et revêtir différentes formes :

- ruptures par choc direct lors de la manutention des éléments d'équipements. Un choc, ne conduisant pas à une rupture immédiate, peut, en revanche, conduire à une rupture brutale en service lors de l'application de la contrainte de service sur l'entaille préétablie,
- rupture lors du remontage et du serrage des tiges filetées d'assemblage. La notice de montage doit être scrupuleusement respectée (ordres de serrage, nombre de tours à chaque serrage ...)
- ruptures par coup de bélier dans les réseaux d'eau de refroidissement
- ruptures par des coups de bélier liés à un mauvais positionnement de purgeurs lorsque la vapeur est utilisée sur des échangeurs graphite. Un résidu d'eau liquide à la remise en vapeur conduit à un coup de bélier
- ruptures liées à des à-coups de pression sur un process dont le réglage de la régulation n'est pas satisfaisant
- ruptures liées à des chocs thermiques
- abrasion par des fluides accidentellement chargés. Attention, visuellement, on peut confondre l'abrasion avec une attaque chimique du graphite. Il faut donc bien poser le diagnostic.



Fissure

#### **Annexe 4 (informative) : Retour d'expérience des industries de procédé**

L'objectif de l'annexe 4 est d'établir une synthèse du retour d'expérience des modes de dégradation rencontrés sur les équipements en graphite dans les industries de procédés.

Les points importants suivants doivent être mentionnés :

- les tables de corrosion des fournisseurs de graphite imprégné sont très fiables. Elles listent bien les espèces chimiques qui peuvent poser problème. Tous les REX de corrosion du graphite, que nous avons, ont permis de montrer, après investigations, qu'ils étaient conformes à ces données de corrosion disponibles,
- du fait de la grande polyvalence du graphite imprégné, nous observons une très bonne tolérance à de nombreuses fluctuations de conditions de fonctionnement. Ceci explique que les attaques chimiques sont rares comparées aux cas de ruptures d'origine mécanique. Nous citerons plus loin les principaux REX d'attaque chimique.
- L'essentiel des REX de défaillance d'équipements en graphite imprégné, pour ne pas dire la totalité, est rencontré sur les échangeurs de chaleur. Nous n'avons pas de REX de défaillance sur des colonnes à distiller. Ceci peut s'expliquer par le fait que les épaisseurs de viroles en graphite sont très épaisses au regard des contraintes de service, de manière à diminuer fortement les contraintes sur le matériau. A l'inverse, les échangeurs de chaleur doivent nécessairement avoir des épaisseurs limitées de graphite à certains endroits pour assurer un échange thermique correct. La calandre des échangeurs joue le rôle d'enceinte de détection.

#### **REX DE CORROSION D'EQUIPEMENTS EN GRAPHITE**

##### Colonne d'absorption HCl

Une colonne d'absorption adiabatique d'HCl en acier vitrifié est équipée d'un condenseur de tête en graphite. En tête de colonne, le flux à condenser est essentiellement de l'eau avec des traces d'HCl. Le graphite convient parfaitement. Dans le process en question, l'HCl contenait 1% de chlore. La condensation d'une eau chlorée a conduit à la ruine de l'échangeur en moins de 12 mois après démarrage de l'unité. Il s'agissait d'une erreur de choix de matériau. La présence de chlore n'a pas été prise en compte. Le chlore humide est bien connu comme très corrosif pour le graphite. La détection a eu lieu par acidification de l'eau de refroidissement.

##### Echangeur sur acide sulfurique

Un échangeur en graphite, refroidissant un flux process essentiellement constitué d'acide sulfurique à 85%, a fonctionné correctement pendant des années (conforme aux données de corrosion). Il s'est détruit rapidement ainsi qu'un nouvel échangeur, signalant une évolution importante de la corrosivité. Les investigations ont montré que l'introduction d'eau oxygénée dans le process a conduit à la formation de NOx en amont, d'où la

présence d'acide nitrique dans l'acide sulfurique. Les données de corrosion disponibles montrent clairement que le graphite ne résiste pas dans ces conditions. La détection a eu lieu par dilution de l'acide process (pression plus forte dans l'eau de refroidissement)

#### Echangeur sur acide sulfurique concentré

Un procédé utilise de l'oléum sulfurique pour capter l'eau produite par la réaction chimique. Les régulations du procédé sont conçues pour avoir en permanence un titre de 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Une dérive dans la régulation a conduit à injecter plus d'oléum que nécessaire. Il s'en est suivi une forte attaque du graphite, conformément aux données de corrosion disponibles. La détection a eu lieu par dilution de l'acide, paramètre très suivi du procédé.

### REX DE RUPTURES MECANIQUES D'EQUIPEMENTS EN GRAPHITE

Il existe de nombreux REX de ruptures liées aux manutentions des équipements ou au remontage. Nous donnons ci-dessous quelques REX plus singuliers :

#### Fissuration d'un bouilleur de colonne en graphite

Une colonne à distiller fonctionne avec un produit froid à l'entrée (-10°C). Le bouilleur en graphite est alimenté en vapeur. La vanne de régulation du niveau liquide du pied de la colonne est une vanne de type « chasse d'eau ». Il s'en suit une forte variation du niveau liquide du pied de colonne qui conduit, dans certaines circonstances à vider le pied de la colonne. Dans ces conditions, le flux d'alimentation continu froid passe instantanément dans le bouilleur thermosiphon très chaud (160°C), ce qui crée un choc thermique et une fissuration du bouilleur. Détection par acidification des condensats

#### Fissuration par gel d'un échangeur graphite tubulaire

Lors d'une période d'arrêt hivernale d'une unité, un gros échangeur tubulaire en graphite a été retrouvé entièrement cassé. La durée de l'arrêt a conduit l'usine à arrêter la vapeur dans la calandre, malgré les températures négatives. Ces échangeurs ont une technologie qui tient compte du très faible coefficient de dilatation thermique du graphite des tubes, comparé à celui de l'acier de la calandre. La calandre est donc fixe par rapport à l'une des plaques tubulaires et glissante par rapport à l'autre, avec un système d'étanchéité de type presse étoupe qui avait été resserré pendant l'arrêt. Les températures négatives ont conduit à une contraction de la calandre par rapport aux tubes. Le récent serrage n'a pas permis le glissement de la calandre sur la plaque tubulaire entraînant l'ensemble des tubes en compression. Il s'en est suivi une rupture franche des deux plaques tubulaires en quatre secteurs ainsi que la rupture de la totalité des tubes