

ŽÁROBETONOVÉ VÝZDÍVKY TEPELNÝCH ZAŘÍZENÍ PRO SPALOVÁNÍ BIOMASY

Milan Henek

Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec-Jestřebí

1. ÚVOD

Hledání nových obnovitelných zdrojů energetických surovin vede k rozšíření využívání celé skupiny látek, souhrnně nazývaných biomasa. energii z těchto látek lze získávat několika způsoby, ale převažující metodou je přímé spalování, popřípadě zplyňování a následné spalování bioplynu. Používaná spalovací zařízení jsou ve většině případů osazena vyzdívkou ze žárovzdorných materiálů, která je vystavena specifickým podmínkám provozu.

2. POJEM BIOMASA

Obsah pojmu biomasa označuje veškerou organickou hmotu vzniklou prostřednictvím fotosyntézy, nebo hmotu živočišného původu.

Kromě samotného dřeva rozeznáváme především zbytkovou (odpadní) biomasu, což jsou např.:

- * dřevní odpady z lesního hospodářství
- * dřevní a jiné odpady z celulózovo-papírenského, dřevařského a nábytkářského průmyslu
- * rostlinné zbytky ze zemědělské prvovýroby (sláma, plevy, podestýlka hosp. zvířat)
- * rostlinné zbytky z údržby krajiny (štěpka)
- * komunální bioodpad
- * odpady z potravinářského průmyslu (pecky z ovoce) aj.

Dále se jedná o záměrně pěstovanou biomasu, kam lze zařadit:

- * energetické byliny (např. štovík)
- * rychlerostoucí dřeviny (např. vrba)
- * zrní (kukuřice, pšenice apod.)

3. VÝROBA ENERGIE Z BIOMASY

Nejčastěji přicházejí v úvahu přímé spalovací procesy vlastní primární biomasy, nebo spalování produktů mokrých či suchých procesů (bioplyn, dřevoplyn). Může se jednat o širokou škálu konkrétních zařízení, jako jsou např.

- * kotle na přímé spalování biomasy (v jakékoliv formě) na výrobu teplé nebo horké vody
- * kotle na výrobu páry v eventuelní kombinaci s parní turbínou
- * zplyňovací zařízení v kombinaci s kotlem nebo kogenerační jednotkou (spalovací motor nebo turbína)
- * kogenerační jednotka (spalovací motor nebo turbína) na využití bioplynu
- * různé kombinace systémů.

Z uvedeného je patrné, že jde o širokou a velmi různorodou řadu tepelných zařízení, lišících se systémem spalovacího procesu, výkonem a velikostí agregátu, jakož i používaným palivem aj. Přitom dochází v posledních letech k velkému rozmachu ve výrobě a prodeji těchto tepelných zařízení, jak po stránce kvantitativní (objem prodeje), tak i kvalitativní (vývoj nových agregátů). Těmito změnami jsou samozřejmě ovlivňovány i používané žárovzdorné vyzdívky, protože jsou vystavovány neustále se měnícím provozním podmínkám.

4. ŽÁROVZDORNÉ VYZDÍVKY ZAŘÍZENÍ PRO SPALOVÁNÍ BIOMASY

Pro zhotovování vyzdívek těchto zařízení se používá celá škála žáromateriálů, od klasických pálených, přes netvarové, až po různé druhy izolací. S přihlédnutím k výrobnímu zaměření společnosti *Průmyslová keramika* je tento příspěvek zaměřen na netvarové žárovzdorniny, především žárobetony.

Vzhledem k rozmanitosti zařízení nelze zobecnit nějaké standarty vyzdívek. Pouze orientačně lze najít některé podobnosti ve vyzdívkách, když se pokusíme rozčlenit spalovací zařízení podle výkonu do tří základních skupin:

* *Malá (výkon do 200 kW)* Převážně se jedná o teplovodní kotle pro ohřev rodinných domů a menších bytových a hospodářských budov. Konstrukčně jsou řešena jak pro přímé spalování biomasy, tak pro prvotní zplyňování a následné spalování dřevoplynu. Po stránce vyzdívek se jedná především o tvarový materiál. Vzhledem ke komplikovaným tvarům převládají tvarovky žárobetonové, především u zplyňovacích kotlů.

* *Střední (výkon 200kW až 2MW)* Zařízení určena převážně pro vytápění velkých obytných budov, částí vesnic, průmyslových objektů apod. Jsou řešena především pro přímý ohřev, ale v této výkonové skupině se začínají objevovat i zplyňovací zařízení ve spojení s kogenerační jednotkou. Vyzdívky opět převládají z tvarovek, pro jednoduché tvary převládá pálená keramika, komplikované a velkorozměrové formáty jsou řešeny ze žárobetonových tvarovek.

* *Velká (výkon nad 2 MW)* V této skupině již převažují klasické teplotenské a elektrárenské kotle, určené pro výrobu páry na vytápění anebo pro pohon parní turbíny. Konstrukce vyzdívek vychází z typu a velikosti zařízení, zde již nabývají na významu monolitické žárobetonové vyzdívky instalované přímo na místě.

4.1 Hlavní vlivy působící na vyzdívkou

V agregátech spalujících biomasu ovlivňuje žárovzdornou vyzdívkou několik hlavních faktorů:

- * chemické reakce (koroze) za vysokých teplot:
 - rozrušení reakcí vyzdívkou s alkalickými sloučeninami
 - koroze taveninou popela
 - koroze kyselými parami a kondenzáty

- * prudké změny teploty vyzdívkou

Původcem chemických ataků vyzdívek jsou nespalitelné (anorganické) zbytky biomasy, což značí látky které zůstávají obsaženy v popelu, popřípadě v různých nálepcích apod.

V následující tab.1 je uvedeno chemické složení popelů z některých rostlinných paliv, se kterými jsme se doposud setkali. Chemický rozbor je přepočten na vyžíhaný stav, protože získané popele obsahují samozřejmě ještě určitý podíl nespálených organických látek

Tab. 1: Chemické složení popelů (hm. %)

Popel	Obilné zbytky	Pšenice	Tritikale	Odkorky	Řepková sláma	Kaštan + odkorky
SiO ₂	17,1	7,0	32,1	32,9	1,5	35,8
TiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,8
Al ₂ O ₃	1,3	0,8	2,0	9,3	0,6	8,7
Fe ₂ O ₃	4,3	0,7	1,0	3,0	0,3	3,6
CaO	8,2	4,8	33,5	42,7	24,6	39,5
MgO	12,2	15,9	4,0	3,2	2,8	5,2
K ₂ O	38,3	34,9	13,0	2,1	44,1	2,6
Na ₂ O	0,6	0,3	0,4	0,5	0,5	0,8
Σ	82,1	64,5	86,1	94,3	74,5	97,0

Údaje z chemických analýz popelů ukazují vysoké podíly látek snižujících jeho teplotu tavení, především draslíku a vápníku. Dle chemického složení se mnohé popele podobají nízkotavitelným sklům. Orientační zkouška tavitelnosti popelů potvrzuje vznik sklovitého nálepu na žárovzdorné podložce již od teplot cca 1000 °C

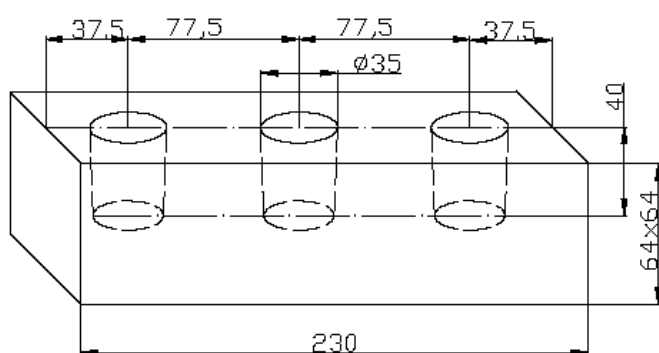
4.2 Poškození vyzdívek reakcí s alkalickými sloučeninami

Při provozu spalovacích zařízení jsou pozorována poškození vyzdívek, kdy dochází k odlupování povrchových vrstev, rozpraskávání, prohýbání jednotlivých dílů vyzdívky, k vyboulení celých stěn a jejich sesutí. Příčinou jsou reakce alkalických sloučenin s některými složkami žárovzdorné vyzdívky. Tato poškození se obvykle nevyskytují v celém objemu zabudované vyzdívky, ale jen v některých zónách, obvykle v místech s teplotou asi 800-1100 °C. Příčinou jsou reakce alkalických sloučenin (především draslíku) s některými složkami (minerály) žárovzdorné vyzdívky. Při těchto reakcích vznikají nové sloučeniny (např. živce, β -korund aj.), které mají větší objem než původní sloučeniny. Nárůst je ovlivňován mnoha činiteli a dle publikovaných údajů se pohybuje v rozmezí 7 až 30 % [1]. Tím vzniká ve vrstvě vyzdívky napětí, které vede k popsaným poruchám. Alkálie mnohdy na místo poškození migrují ve formě par, což značí, že poškozená část vyzdívky někdy ani nemusí být v přímém kontaktu s popelem.

Uvedené poruchy nejsou známy jen v zařízeních spalujících biomasu, ale jsou velkým problémem např. v cementářských pecích (zvláště s rostoucím podílem tzv. alternativních paliv), dále jsou pozorovány ve spalovnách odpadů, nebo i v kremačních pecích.

Řešením toho problému je volba a především vývoj žárovzdorných materiálů, v našem případě žárobetonů, které vykazují dobrou rezistenci vůči reakcemi s alkáliemi a především netvořící sloučeniny, jejichž vznik je doprovázen nárůstem objemu.

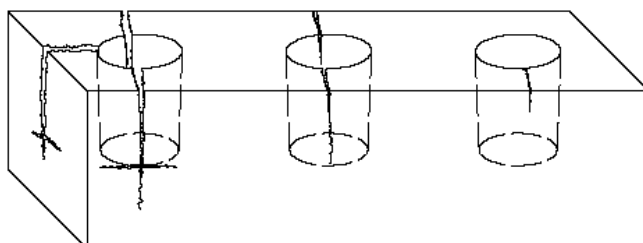
Pro účely posuzování odolnosti žárobetonů používá naše společnost již několik let následující postup. Ze zkoušené žárobetonové směsi je vyrobeno zkušební těleso (trámec) se 3 kuželovými otvory dle obr.1. Těleso je před zkouškou předpáleno, obvykle volíme teplotu 800 °C.



Obr.1 Tvar zkušebního žárobetonového tělesa pro zkoušky odolnosti vůči alkáliím

Do otvorů v tělese pak vsypáváme různé reakční látky, tj. popele v kombinaci s různými alkalickými solemi. Otvory se zakryjí šamotovým plátkem a těleso se za stále shodných podmínek podrobí výpalu. Obvykle volíme výšku výpalu v rozmezí cca 1000-1150°C, s výdrží 2 hod. Po výpalu se provede posouzení tělesa, kdy se hodnotí:

- * celistvost tělesa – trhliny (i malé), viz obr.2
- * sundá se šamotový plátek a zjistí se, zda nad otvory nedošlo k reakcím
- * posoudí se stav náplně otvorů a stěn nad náplní
- * zkušební těleso se po délce rozřeže diamantovým kotoučem na dvě poloviny
- * zjistí se stav tělesa, především zda došlo, či nedošlo na stěnách otvorů k vzájemné reakci a míra poškození (koroze) žárobetonového tělesa.



Obr.2 Typické trhliny v tělesech po expozici

Uvedená metoda je velmi citlivá, již po krátké expozici trvající několik hodin dochází u málo rezistentních směsí k poměrně značnému rozpraskání zkušebních těles. Následným dlouhodobým pozorováním žárobetonů při provozním nasazení se potvrdilo, že v praxi vykazují dlouhodobou bezporuchovou životnost pouze ty materiály, u kterých při zde popsaném laboratorním testu nedochází ke vzniku žádných, tj. ani vlasových trhlin.

Postupným vývojem a dlouhodobými vyhodnocováním provozních aplikací společnost *Průmyslová keramika* připravila základní řadu žárobetonových směsí, které jsou deklarovány jako odolné alkáliím.

Tab.2: Žárobetony rezistentní alkáliím

		NOVOBET 1350-RA	NOVOBET 1450-RA	NOVOBET 1400-SiC-25- RA	FLOBET 1450-RA	
Surovinová báze		šamot	nízkoželezitý šamot	šamot SiC	nízkoželezitý šamot	
Obsah Al ₂ O ₃	%	36	40	32	39	
Obsah SiO ₂	%	49	50	37	51	
Obsah CaO	%	1,8	1,8	2	1,8	
Obsah SiC	%			25		
Klasifikační teplota	°C	1350	1450	1400	1450	
Rozdělovací voda	l/100kg	5,8-6,4	6,0-6,6	6,0-6,5	6,5-7,0	
Obj. hmotnost	110°C	kg/m ³	2250	2240	2240	2260
	800°C	kg/m ³	2220	2220	2210	2220
	KT°C	kg/m ³	2230	2220	2220	2280
Pevnost v tlaku	110°C	MPa	75	70	65	55
	800°C	MPa	70	80	75	65
	KT°C	MPa	70	100	60	100
Zd. pórovitost	800°C	%	13	13	14	14
	KT°C	%	12	11	15	12
Trvalé dél.zm.	800°C	%	-0,2	-0,2	-0,2	-0,3
	KT°C	%	±0,3	-1,1	+0,5	-1,0

4.3. Poškození vyzdívek korozi taveninou popela

Z údajů chemického složení popelů v tab.1 vyplývá, že převážná část nespalitelných zbytků z uvedené škály paliv jsou nízkotavitelné látky s vysokými podíly sloučenin alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Pokud se vyskytují v tepelném zařízení ve formě taveniny, reagují velmi agresivně s keramickou žárovzdornou vyzdívkou, kterou v poměrně krátkém čase degradují. V následující tab.3 je uvedeno chemické složení nálepků na poškozených vyzdívkách, popřípadě povrchové zkorodované vrstvy.

Tab. 3: Chemické složení nálepků a korodované vrstvy vyzdívek (hm. %)

Popel	Kotel na slámu-nálepek na vyzdívice	Zplyňovací kotel na dřevonálepek na vyzdívice	Kotel na dřevní odpad-nálepek na vyzdívice	Kotel na dřevonekorodov. vyzdívká	Kotel na dřevokorodovaná vyzdívká	Kotel na dřevonálepek na vyzdívice
SiO ₂	6,1	7,0	36,2	47,8	39,8	19,4
TiO ₂	0,2	0,1	4,6	1,0	0,8	0,4
Al ₂ O ₃	5,0	0,8	27,1	46,5	39,9	22,4
Fe ₂ O ₃	0,5	0,7	1,8	1,3	0,8	1,5
CaO	47,3	4,8	14,2	1,5	3,0	30,2
MgO	4,3	15,9	3,9	0,2	0,2	2,0
K ₂ O	24,6	34,9	10,6	1,1	8,6	14,8
Na ₂ O	0,6	0,3	0,4	0,2	0,1	0,2
Σ	88,1	64,5	98,8	99,6	93,2	90,9

Výrobci těchto zařízení volí pro prodloužení životnosti vyzdívký v zásadě dvě základní opatření. Jako hlavní se dle našeho názoru ukazuje udržet teplotu ve spalovacím prostoru pod teplotou tavení popela, nebo alespoň ve výši, kdy popel tvoří pouze velmi viskózní hmotu. Vychází se ze známých faktů, že s růstem teploty a snižováním viskozity taveniny roste rychlost koroze žárovzdorného materiálu [2]. V mnohých případech to ale není možné například z konstrukčních důvodů, kdy nelze vždy v topeništi eliminovat všechna místa s vyšší teplotou. Někdy nastává kolísání teplot díky časté změně kvality a výhřevnosti převážně odpadních paliv. Také se vyskytují případy, že provozovatel kotle udržuje záměrně vyšší teplotu v topeništi ve snaze o dosažení vysokého výkonu agregátu.

Při skladbě vyzdívký se pak musí volit žárovzdorné materiály s vyšší odolností proti korozi taveninám obdobným jak jsou uvedeny v tab.3. Pro laboratorní testování odolnosti žáromateriálů vůči tzv. tavné korozi se nejčastěji užívají dvě metody.

a) Jednoduchý normovaný kelímkový test (dle DIN 51069). Aplikovatelnost jeho výsledků v praxi však silně omezují následující nedostatky [3]:

- nebezpečí nasycení korozního média složkami korodovaného žáromateriálu, protože při této zkoušce je poměrně malý poměr mezi množstvím korozního média a povrchem zkušebního vzorku.

- při zkoušce chybí pohyb korozní lázně.

b) Praxi bližší údaje o odolnosti žárovzdorných materiálů vůči působení taveniny lze získat pomocí tzv. „prstového testu“. I přes vyšší náklady zkoušky však převažují její přednosti:

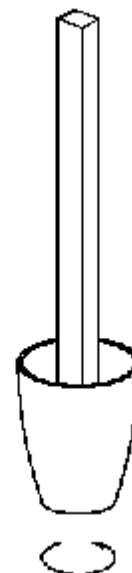
- vyšší poměr mezi množstvím korozního media a povrchem zkušebního vzorku

- odsun uvolněných látek z reakční zóny

- dobrá možnost hodnocení z hlediska techniky měření.

Této metodě také dáváme přednost při sledování účinků tavné koroze na žárovzdorný materiál. V podstatě se jedná o zkoušku rotujícího žárovzdorného tělesa částečně ponořeného do taveniny, jejichž schéma je znázorněno na obr.3.

Obr.3 Schéma tavné korozní zkoušky



V našem případě máme zkušební zařízení uspořádáno tak, že tyčinka ze žárovzdorného materiálu (odlitá nebo vyřezaná) je pevně zavěšena a rotuje kelímek s taveninou. Pro porovnání odolnosti jednotlivých žáromateriálů jsou při všech testech zachovávány stejné podmínky - množství korozního média, rozměry zkušebního tělesa, doba a teplota zkoušky, otáčky apod. Vyhodnocení se provádí změřením úbytku plochy řezu žárovzdorného tělesa. Úbytek hodnotíme jednak v místě hladiny (hladinová koroze) a také v místě pod hladinou. Kromě vlastního proměření se vizuálně hodnotí i vzhled kontaktní vrstvy žáromateriál – tavenina, případná penetrace taveniny do zkušebního tělesa apod.

Vývoj v této oblasti z naší strany stále probíhá, po laboratorním vyhodnocení nastupují dlouhodobé zkoušky v provozních zařízeních. Při výběru vhodného žárobetonu se musí zvažovat i ekonomické hledisko, protože korozi odolnější vyzdívkovy jsou na bázi výrazně dražších surovin. Korozi roztavenými popely jsou nejvíce odolné žárobetonové směsi převážně typu ULCC, vysocehlinité, s podíly zirkonia, případně oxidu chromitého. Některé odolné žárobetonové směsi jsou uvedeny v tab 4.

Tab.4: Žárobetonové odolné proti korozi roztavenými popely

		ULTRABET 1700-ZM	MASSE X-6	FLOBET 1600-MZ	
Materiálová báze		zirkonmullit, mullit	zirkonmullit	vysocehlinitý šamot,zirkon	
Obsah Al ₂ O ₃	%	63	53	62	
Obsah SiO ₂	%	24	15	21	
Obsah CaO	%	0,7	0,7	1,5	
Obsah ZrO ₂	%	9,5	29	11	
Klasifikační teplota	°C	1700	1700	1600	
Rozdělovací voda	l/100kg	4,0-4,6	5,0-5,5	5,0-5,5	
Obj. hmotnost	110°C	kg/m ³	2640	2940	2780
	800°C	kg/m ³	2610	2900	2740
	1500°C	kg/m ³	2610	2900	2620
Pevnost v tlaku	110°C	MPa	50	30	80
	800°C	MPa	70	40	90
	1500°C	MPa	120	100	110
Zd. pórovitost	800°C	%	11	16	14
	1500°C	%	14	17	16
Trvalé dél.zm.	800°C	%	-0,1	-0,2	-0,3
	1500°C	%	-0,3	±0,2	+0,9

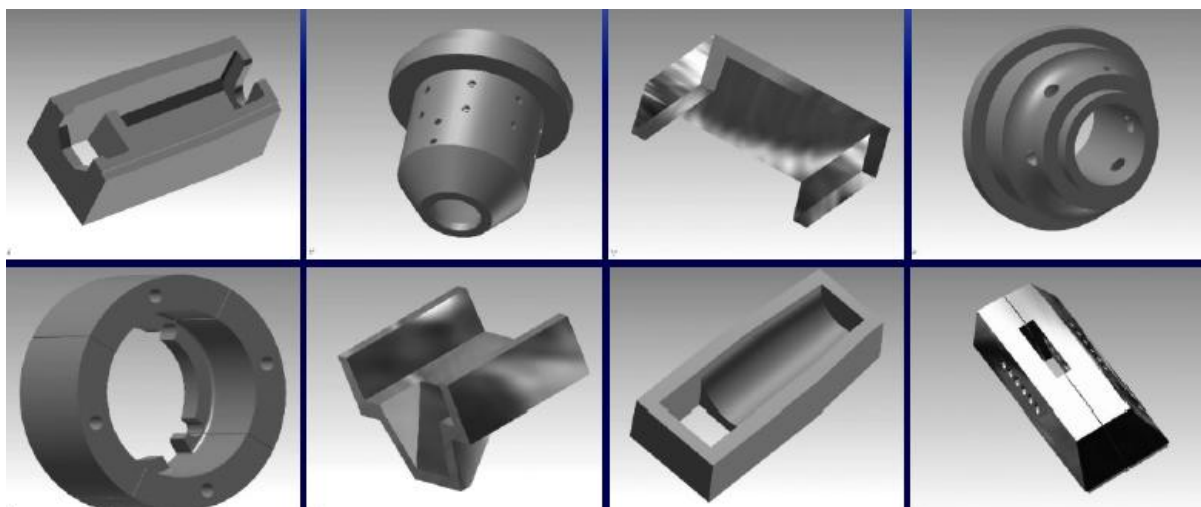
4.4. Poškození vyzdívek prudkými změnami teplot

Mechanická napětí ve vyzdívkě vlivem teplotního gradientu vedou ke vzniku a rozšiřování trhlin a následné destrukci vyzdívkovy. U vyzdívek zařízení spalujících biomasu

tento problém není tak výrazný u výkonově velkých agregátů, protože jako součásti velkých kotlen pracují většinou nepřetržitě. Kolísání jejich výkonu a tím i teploty vyzdívky je pozvolné. Mimo to velká hmotnost vyzdívky akumuluje značné množství tepla, takže při případné odstávce dochází k pomalému chladnutí a pozvolnému uvolňování napětí ve vyzdívce.

Daleko náročnější podmínky však panují u malých topenišť, především u zplyňovacích kotlů malých výkonů. Provoz kotle je s ohledem na nastavenou maximální teplotu rozváděné horké vody regulován zapínáním a vypínáním přívodu primárního vzduchu. Spalování dřevoplynu je velmi často přerušováno, což vede k trvalému kolísání teplot v okolí trysky a ve spalovací komoře v řádu několika stovek °C během krátkého časového úseku. Navíc mohou být tyto kotle během dne i na několik hodin odstavovány, čímž dojde u vyzdívky k výraznému vychladnutí. Dále výrobci kotlů s ohledem na účinnost kotle a splnění vyžadovaných emisních limitů navrhnou velmi komplikované a mnohdy subtilní žárovzdorné tvarovky (obr.4). Tyto tvarovky jsou vyrobitelné převážně jen odléváním ze žárobetonových směsí.

V prvopočátcích výroby zplyňovacích kotlů byla životnost těchto tvarovek velmi problematickou záležitostí. Postupným vývojem a získáním zkušeností se ukázalo, že kromě optimální materiálové volby žárobetonové směsi je nutné používat do směsí tzv. rozptýlenou výztuž. Tím je myšlen přídavek jehliček z vhodného druhu žáropevné oceli.



Obr. 4 Komplikované tvarovky vyzdívek zplyňovacích kotlů

4.5. Poškození vyzdívek kyselými spalinami

Jedná se mnohdy o okrajový problém a vyskytující se spíše u velkých agregátů. Vzhledem ke spalování různých organických odpadů se mohou ve spalinách vyskytovat kyselé plyny a páry (sloučeniny síry, chloru apod.) Nebezpečné pro vyzdívku jsou spíše v chladnějších zónách (odtahy spalin, komíny apod.). Kromě běžných kyselinovzdorných pálených staviv lze použít i kyselinovzdorné žárobetony, základní druhy jsou v následující tab.5. Jak zjistil F.Ševčík svými pracemi z devadesátých let [4], jsou dostatečně odolné kyselinám i nízkocementové žárobetony šamotového typu, podmínkou je jejich prvotní předpálení na min. 800°C.

Tab.5: Kyselinovzdorné žárobetony

		CHEMOBET K	CHEMOBET QS-K
Surovinová báze		šamot	křemičité sur.
Obsah Al ₂ O ₃	%	36	3
Obsah SiO ₂	%	57	90
Kyselinovzdornost dle ČSN EN 933-16	%	2	12
Klasifikační teplota	°C	1100	1100
Rozdělávací kapalina REFRAFIX SK 3-1,37	kg/100kg	18-23	56-60
Obj. hmotnost	110°C	kg/m ³	2000
	800°C	kg/m ³	1960
	KT°C	kg/m ³	2010
Pevnost v tlaku	110°C	MPa	25
	800°C	MPa	20
	KT°C	MPa	35
Zd. pórovitost	800°C	%	23
	KT°C	%	18
Trvalé dél.zm.	800°C	%	+0,9
	KT°C	%	-0,5

5. ZÁVĚR

Příspěvek popisuje základní problematiku vyzdívek tepelných zařízení spalujících širokou škálu paliv souhrnně označovaných pod pojmem biomasa. Je zaměřen především na pracovní části vyzdívek, tj. ta místa, která jsou v přímém kontaktu s pecním prostředím, palivem a jeho zbytky (popely). Dále z důvodů dříve popsanych se věnuje hlavně žárobetonovým vyzdívkám, i když stejné problémy se vyskytují i u běžných pálených staviv.

V článku nejsou řešeny záležitosti spojené s celkovou skladbou vyzdívky, jako je navrhování případných izolačních vrstev, kotvení a dilatací jednotlivých částí vyzdívky atd. Přičemž i tyto záležitosti výrazně ovlivňují funkčnost a životnost celého žárovzdorného vyložení. Vzhledem k rozmanitosti těchto zařízení se však musí tato oblast řešit případ od případu a nelze ji obsáhnout v jediném příspěvku.

S přihlédnutím k pokračujícímu vývoji nových spalovacích zařízení lze logicky očekávat vznik dalších technických problémů v oblasti jejich vyzdívek, takže vývojové práce v dané oblasti zdaleka nekončí. Příkladem je v poslední době záležitost zamezení tvorby nálepků a jejich jednoduchého odstraňování na keramických tryskách kotlů spalujících odpadní zrna obilí.

6.LITERATURA

- [1] Baatz, E.O.: Refractory concept for alkali stressend kilns, ZKG Int.57, 2004, č.12, s. 64-70
- [2] Kutzendörfer,J.: Koroze žárovzdorných materiálů, Silikátová společnost Praha, 1998
- [3] Elstner,I.; Grimm,D.; Kinne,H.; Mulch,S.: Korrosionsvorgänge an feuerfesten Werkstoffen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen, cfi/DKG 72, 1995, č.11/12, str. 717-723
- [4] Ševčík,F.: Zkoušky odolnosti žárobetonů kyselinám, Výzkumná zpráva pro společnost Průmyslová keramika Rájec-Jestřebí, 1996