

MONOLITICKÉ VYZDÍVKY SPALOVEN PRŮMYSLOVÝCH ODPADŮ

Milan Henek

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

1. ÚVOD

Společnost *Průmyslová keramika* započala svoje působení v oblasti vyzdívek spaloven odpadů již brzy po svém založení, někdy v polovině minulého desetiletí. Bylo to období, kdy české i slovenské firmy uváděly na trh svoje první ztekucené žárobetony a s jejich užitím byly většinou pramalé zkušenosti. Tím není myšleno se způsobem jejich zabudování, ale především chyběly praktické poznatky, výsledky a vyhodnocení provozních aplikací. První léta byla v podstatě obdobím experimentů a dlužno podotknout, že mnohdy podobně postupovali i mnozí renomovaní zahraniční výrobci žáromateriálů.

Následující příspěvek se zabývá převážně vyzdívkami pecí ve spalovnách průmyslových odpadů. První část se věnuje laboratorním zkouškám při ověřování vhodných materiálů pro vyzdívkou. Ve druhé části jsou pak zmíněny některé praktické aplikace na konkrétních agregátech.

2. POŠKOZENÍ VYZDÍVEK SPALOVACÍCH PECÍ

Původcem poškozování vyzdívek v pecích na spalování odpadů je hlavně vlastní spalovaný odpad. Především však produkty jeho termického rozkladu. Životnost vyzdívkou dále ovlivňuje výše teploty v místě vyzdívkou a také provozní režim pece.

2.1. SPALOVANÝ ODPAD

U spaloven průmyslových odpadů se vždy jedná o spalovaný materiál různého původu, jehož složení velmi kolísá a nelze většinou nějak regulovat. Koróze vyzdívkou může nastat jednak od plynných složek nebo agresivních par, které se uvolňují při nahřívání. Dále na vyzdívkou působí reakce se struskami (popely), obzvláště, když při vyšších teplotách přechází v taveninu. Jak může kolísat složení spalovaných materiálů lze vidět z následující tab. 1, kde je uvedeno chemické složení strusek z různých spaloven odpadů a z různých údobí.

Tabulka 1 Chemická analýza strusek ze spaloven průmyslových odpadů

		Trmice 0 1995	Trmice I 2002	Trmice II 2003	Trmice III 2004	Kralupy 1996	Val. Meziříčí 2006
SiO ₂	%	47,9	38,8	51,9	45,4	36	41,2 40,2
Al ₂ O ₃	%	13,6	15,7	11,5	17,3	30	7,4 17,1
Fe ₂ O ₃	%	13,0	13,5	14,1	11,9	11	26,5 19,4
TiO ₂	%	1,1	1,8	1,3	3,0	2	6,8 5,4
CaO	%	13,9	15,7	11,3	10,8	16	6,8 6,9
MgO	%	2,6	3,0	1,8	3,7	1	0,8 0,3
BaO	%		2,9	2,0	0,7		0,1 0,1
MnO	%		0,6	0,3	0,1		0,1 0,1
Cr ₂ O ₃	%		0,2	0,5	0,1		
K ₂ O	%	0,5	0,8	0,7	0,9	0,8	1,4 1,8
Na ₂ O	%	4,4	1,4	3,8	2,4	2,5	6,4 5,4
SO ₃	%		0,0	0,1	0,1		
z.ž.	%	0,4	0,5				

2.2 KOROZE VYZDÍVEK PLYNNÝMI SLOŽKAMI

Při postupném ohřevu spalovaného odpadu a jeho hoření se uvolňuje do plynného stavu celá řada chemických látek. Může se jednat o látky, které se již při běžné teplotě vyskytují v plynné formě, ale i páry ve které přechází sloučeniny až při vyšších teplotách. Mnohé z nich mohou reagovat s vyzdívkami a tyto rozrušovat. Převážně se jedná o látky kyselé povahy, např. HCl, HF, SO₃, SO₄ apod. Látky mohou být ve formě par kyselin, při vyšších teplotách ve formě oxidů. Nebezpečné pro vyzdívku jsou spíše v chladnějších zónách (odtahy spalin, komíny apod.). Kromě běžných kyselinovzdorných pálených staviv lze použít i chemicky pojené kyselinovzdorné žárobetony, základní druhy jsou v následující tab.2. Jak zjistil F.Ševčík svými pracemi z devadesátých let [1], jsou dostatečně odolné kyselinám i nízkocementové žárobetony např. šamotového typu, podmínkou je jejich prvotní předpálení na min. 800°C.

Tabulka 2 Kyselinovzdorné žárobetony [2]

		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 REFRAX SK 3-1,37	kg/100kg	18-23	56-60
Obj. hmotnost 110°C	kg/m ³	2000	1070
800°C	kg/m ³	1960	1040
KT°C	kg/m ³	2010	980
Pevnost v tlaku 110°C	MPa	25	6
800°C	MPa	20	2,5
KT°C	MPa	35	2
Zd. pórovitost 800°C	%	23	52
KT°C	%	18	48
Trvalé dél.zm. 800°C	%	+0,9	±0,3
KT°C	%	-0,5	+2,0

2.3. KOROZE ROZTAVENÝMI NESPALITELNÝMI ZBYTKY (STRUSKAMI)

Z hodnot chemických analýz jednotlivých sledovaných strusek v tabulce 1 vyplývá, že se nemusí vždy jednat o výrazně nízkotavitelné směsi. Vlivem kolísavého složení odvislého od momentálně spalovaného odpadu se logicky mění i teplota počátků tvorby taveniny. Při rozkolísání teploty v peci vlivem proměnné výhřevnosti spalovaného odpadu tak může docházet i k tvorbě taveniny na kontaktu s vyzdívkou a následně i ke korozi žárovzdorného materiálu.

Pro optimální výběr vhodného žárobetonu jsme od počátků naší činnosti ve spalovnách prováděli celé série korozních zkoušek. Oproti často publikovaným kelímkovým testům (např. DIN 51069) jsme pro veškeré korozní zkoušky užívali metodou tzv. „prstového testu“, při němž je tyčinka ze zkoušeného žárovzdorného materiálu jedním koncem ponořena do kelímku s roztavenou struskou.

V počátcích jsme si korozní testy zadávali do dnes již zaniklého VÚSU Teplice. Zde prováděné zkoušky byly tzv. statické, kdy jak těleso, tak tavenina nejsou během testu v pohybu.

a) Korozní zkoušky se struskou Trmice I

Zkoušené žárovzdorné materiály:

1a	NOVOBET 1400-SIC-25	LCC - šamot, SiC
2a	NOVOBET 1500	LCC - hutný šamot
3a	NOVOBET 1500-RAL	LCC - šamot, zirkon
4a	FLOBET FSZ-5	SFC(LCC) - vysocehlinitý šamot, zirkon
5a	ULTRABET 1700-ZM	ULCC - zirkonmullit

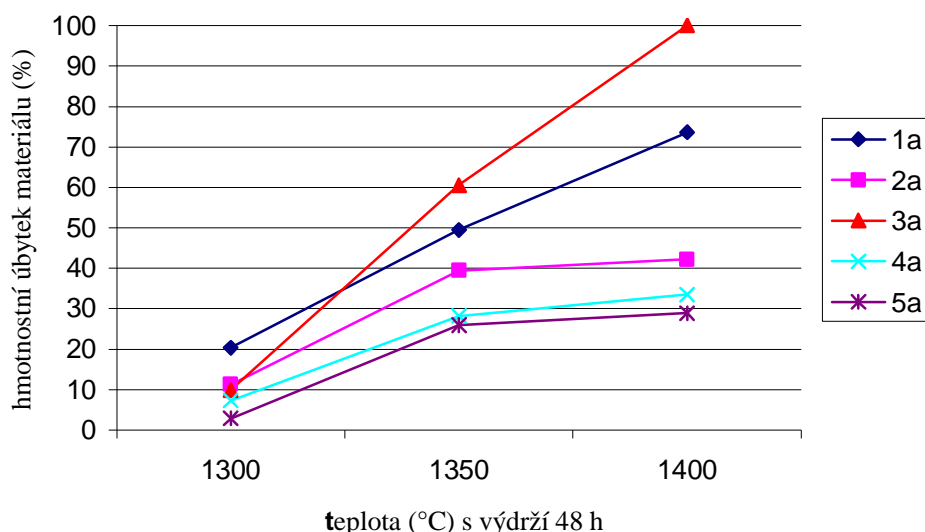
Zkoušky byly prováděny při různých teplotách 1300, 1350, 1400°C, doba zkoušky 48 hod. Rozměry zkušebních tělísek 120x20x20 mm. Všechna tělíska ze žárobetonů byla předem předpálena na teplotu 800°C/5 hod. Korozní úbytky byly měřeny lineárně a stanovovány v procentech k základu původní šířky tělíska. Výsledky této série jsou uvedeny v následující tabulce 3 a grafu na obr.1,2,3,4.

Tabulka 3 Korozní úbytky zkoušených materiálů u hladiny se struskou Trmice I

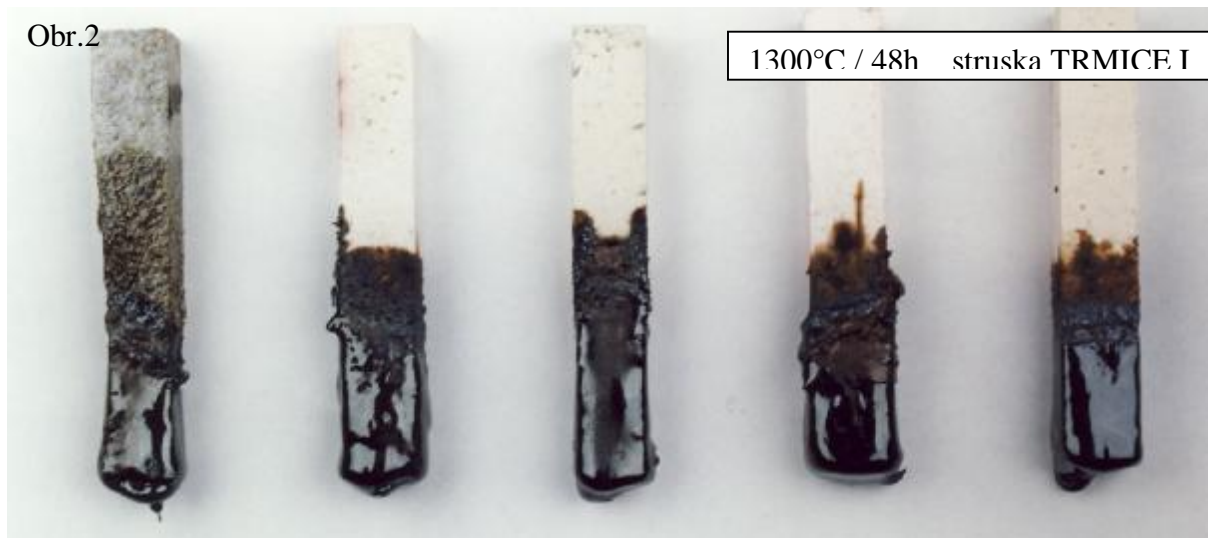
Teplota zkoušky	Číslo materiálu	Název materiálu	Korozní úbytek u hladiny (%)	Pořadí korozní odolnosti materiálů
1300°C/48 hod	1a	NOVOBET 1400-SIC-25	20,4	5.
	2a	NOVOBET 1500	11,3	4.
	3a	NOVOBET 1500-RAL	10,0	3.
	4a	FLOBET FSZ-5	7,4	2.
	5a	ULTRABET 1700-ZM	2,9	1.
1350°C/48 hod	1a	NOVOBET 1400-SIC-25	49,5	4.
	2a	NOVOBET 1500	39,4	3.
	3a	NOVOBET 1500-RAL	60,6	5.
	4a	FLOBET FSZ-5	28,2	2.
	5a	ULTRABET 1700-ZM	26,0	1.
1400°C/48 hod	1a	NOVOBET 1400-SIC-25	73,6	4.
	2a	NOVOBET 1500	42,2	3.
	3a	NOVOBET 1500-RAL	-	5.
	4a	FLOBET FSZ-5	33,5	2.
	5a	ULTRABET 1700-ZM	28,9	1.

Obr.1

Závislost % úbytku materiálů na teplotě



Obr.2



1300°C / 48h struska TRMICE I

NOVOBET
1400-SIC-25

NOVOBET
1500

NOVOBET
1500 RAL

NOVOBET
FSZ-5

ULTRABET
1700-ZM

Obr.3



1350°C / 48h struska TRMICE I

NOVOBET
1400-SIC-25

NOVOBET
1500

NOVOBET
1500 RAL

NOVOBET
FSZ-5

ULTRABET
1700-ZM

Obr.4



1400°C / 48h struska TRMICE I

b) *Korozní zkoušky se struskou Trmice II*

Zkoušené žárovzdorné materiály:

1b	FLOBET 1600-MZ	SFC(LCC) - vysocehlinitý šamot, zirkon
2b	ULTRABET UKK-3	ULCC - korund
3b	ULTRABET UKB-3	ULCC - bauxit, korund
4b	FLOBET FSZ-12	SFC(LCC) - bauxit, zirkon
5b	NOVOBET 1500	LCC - hutný šamot

V této sérii byly prováděny zkoušky shodnou metodikou jako v předešlé, ale pouze při nejvyšší teplotě 1400°C/48 hod. Získané hodnoty jsou uvedeny v další tabulce 4.

Tabulka 4 Korozní úbytky zkoušených materiálů u hladiny se struskou Trmice II

Teplota zkoušky	Číslo materiálu	Název materiálu	Korozní úbytek u hladiny (%)	Pořadí korozní odolnosti materiálů
1400°C/48 hod	1b	FLOBET 1600-MZ	23,9	1.
	2b	ULTRABET UKK-3	100	5.
	3b	ULTRABET UKB-3	37,9	4.
	4b	FLOBET FSZ-12	32,2	3.
	5b	NOVOBET 1500	28,2	2.

c) *Korozní zkoušky se struskou Trmice III*

Zkoušené žárovzdorné materiály:

1c	COR 85 Z CR 5	pálený kámen - korund, Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂
2c	COR 85 CR	pálený kámen - korund, Cr ₂ O ₃
3c	NOVOBET 1500	LCC - hutný šamot

V této sérii byla testována dodávka pálených kamenů italského výrobce, jako vodítko pro porovnání s předešlými zkouškami byl přiložen žárobeton NOVOBET 1500.

I této sérii byly prováděny zkoušky shodnou metodikou jako v první, ale zase pouze při nejvyšší teplotě 1400°C/48 hod. Získané výsledky jsou uvedeny v další tabulce 5.

Tabulka 5 Korozní úbytky zkoušených materiálů u hladiny se struskou Trmice III

Teplota zkoušky	Číslo materiálu	Název materiálu	Korozní úbytek u hladiny (%)	Pořadí korozní odolnosti materiálů
1400°C/48 hod	1c	COR 85 Z CR 5	6,3	1.
	2c	COR 85 CR	14,2	2.
	3c	NOVOBET 1500	20,9	3.

d) *Korozní zkoušky se struskou Val. Mizirčičí*

O mnoho let později jsme se dostali díky problémům s vyzdívkou spalovny k provedení široké řady korozních zkoušek s další struskou. Mezitím zkušební laboratoř VÚSU Teplice zanikla, takže jsme se dovybavili vlastním zkušebním zařízením. Zůstali jsme u metody "prstového testu", který jsme vylepšili rotací kelímku s taveninou.

Zkoušené žárovzdorné materiály:

1d	K 85 CR	pálený kámen – korund, Cr ₂ O ₃
2d	AN-61	pálený kámen - andalusit
3d	NOVOBET 1500	LCC - hutný šamot
4d	U-16-21	ULCC - korund, zirkon, Cr ₂ O ₃

Tabulka 6 Korozní úbytky zkoušených materiálů u hladiny se struskou Val. Meziříčí

Teplota zkoušky	Číslo materiálu	Název materiálu	Korozní úbytek u hladiny (%)	Pořadí koroz. odolnosti materiálů	Korozní úbytek u hladiny (%)	Pořadí koroz. odolnosti materiálů
			<i>lineární výpočet</i>		<i>plošný výpočet</i>	
1450°C/ 24 hod	1d	K 85 CR	6,1	1.	22	2.
	2d	AN 61	14,6	4.	30	4.
	3d	NOVOBET 1500	11,8	3.	25	3.
	4d	U-16-21	7,1	2.	16	1.

Při zkouškách byla volena teplota roztavené strusky 1450°C a výdrž zkoušky 24 hod. Rozměr tělísek 250x20x20 mm. Úbytek tělíška byl vyhodnocován jednak dle předchozích zkoušek, tj. lineárně. Dále též plošně, kdy byl pod lupou pomocí 0,5 mm sítě spočten úbytek žárovzdorného materiálu na řezu v úrovni hladiny. Oproti statické metodě totiž při rotaci dochází k výraznějšímu omílání hran, což lineární vyhodnocování nezachytí. Hodnoty naměřené oběma způsoby jsou uvedeny v tabulce 6.

Při všech popsanych korozních zkouškách byl jako srovnávací materiál vždy použit nízkocementový žárobeton NOVOBET 1500. V tabulce 7 jsou shrnuty pro tento žárobeton výsledky ze všech zde uvedených korozních testů, navíc je doplněno ještě jedno měření se struskou Trmice.

Tabulka 7 Korozní úbytky žárobetonu NOVOBET 1500 v různých struskách

Teplota zkoušky	Číslo materiálu	Struska	Korozní úbytek u hladiny (%)	Pozn.
1400°C/48 hod	1a	Trmice I	42,2	
	5b	Trmice II	28,2	
	1e	Trmice II	20,6	
	3c	Trmice III	20,9	
1450°C/24 hod	3d	Val. Meziříčí	11,8	rotující lázeň

3. VYZDÍVKY RŮZNÝCH TYPŮ SPALOVACÍCH PECÍ

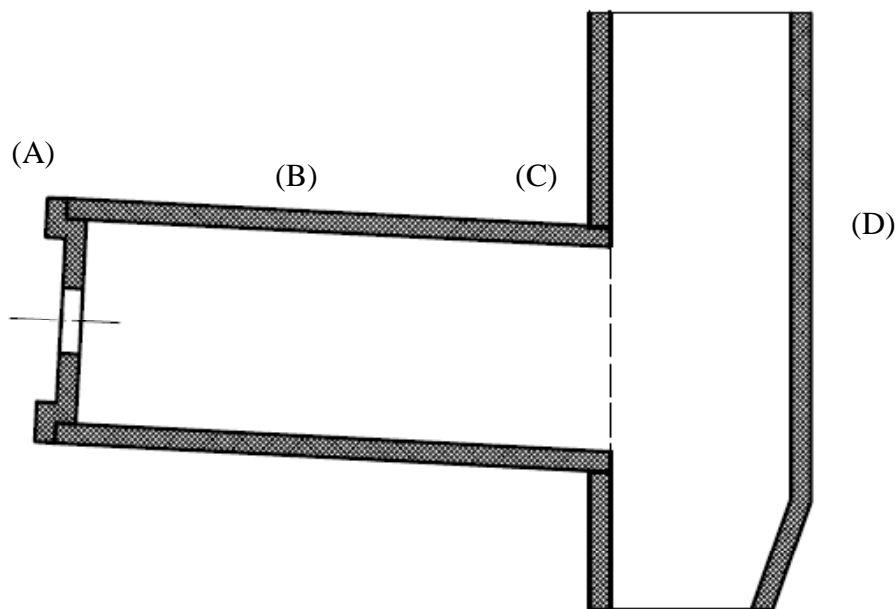
V této kapitole jsou uvedeny zkušenosti s realizovanými vyzdívkami některých pecí, které pracují ve spalovnách odpadů a zmiňovány jsou pouze monolitické vyzdívky. V průběhu let společnost *Průmyslová keramika* dodala žárovzdorné materiály, především žárobetony, do různých typů spalovacích pecí průmyslového odpadu, které se dají orientačně rozdělit na:

- rotační pece
- komorové pece
- k nim příslušející dopalovací komory
- termické incinerátory v chemickém průmyslu
- další podobné systémy.

a) vyzdívky rotačních pecí

Obvyklá kombinace rotační pece a dopalovací komory dle schématu na obr.5. Vlastní rotační pec se dá dle namáhání vyzdívky rozdělit na tři části.

ROTAČNÍ PEC



Obr. 5 Schéma rotační spalovací pece

Úsek na počátku (A), při vstupu odpadu do pece tvoří chladnější zónu, kde vyzdívka trpí především mechanicky otěrem a také údery od dopadajících těžších kusů odpadu (kameny, kovové předměty apod.). Pro monolitické vyzdívky lze doporučit šamotové LCC žárobetony s vysokou hutností a pevností. Pokud je v tomto místě extrémní opotřebení pak bauxitové LCC žárobetony s garantovanou obrusností pod 5 cm^3 (dle ČSN EN 993-20). Pro zlepšení houževnatosti žárobetonového střeptu a omezení praskání je účelný přídavek žáropevných ocelových vláken, třeba až do 4% hmot.

V prostřední části (B), vlastně min. 2/3 délky pece, probíhají pochody, které jsme sledovali na předcházejících korozních testech. Opotřebení „suchým“ otěrem je již zde menší, protože odpad se hořením rozpadá a nachází se často již v měkčím (pyroplastickém) stavu. Pro rychlost koroze vyzdívky je kromě vlastního složení vznikající strusky důležitá výše teploty, ale hlavně v jakém skupenství se nachází nespalitelné zbytky odpadu. Pokud začne vznikat tavenina a výrazně se sníží její viskozita, tak rychlost koroze extrémně narůstá. Vypovídají o tom i korozní testy viz. graf na obr.1 a následné obr.2-4. Některé rotační pece navíc nemají stejný průměr po celé délce, ale na výstupu se zužují, čímž umožňují za přítomnosti taveniny vznik trvalého tzv. „lávového pole“. Za pomoci odvalujících se neroztavených kusů odpadu dochází k dalšímu navýšení rychlosti koroze. Volba vyzdívkového materiálu odvisí kromě uvedených faktorů ještě od dalších technologických omezení, např. odolné chromkorundové materiály mají vysokou objemovou hmotnost, která zvyšuje hmotnost celé vyzdívky. Dále se vyznačují vyšší tepelnou vodivostí, což může činit problémy při dodržení povrchové teploty na plášti. Důležitý je i ekonomický faktor, poměr cena : životnost.

Námi nejčastěji aplikovaný žárobeton pro vyzdívku rotačních spalovacích pecí, mnohdy pro všechny zóny pece, je v testech zmiňovaný LCC materiál NOVOBET 1500. Žárobeton představuje právě zmiňovaný ekonomický kompromis.

Jak vyplývá z předchozích korozních testů, jsou k dispozici i korozně odolnější žáromonolity i pálené kameny. Jejich širší uplatnění však mnohdy také naráží na jejich

více než dvojnásobnou cenu. Pokud se v rotační peci ve významné míře netvoří tavenina, jsou dobré zkušenosti i běžnými šamotovými LCC žárobetonu, např. NOVOBET 1300 [2].

Odlíšné podmínky panují ve výpadové části rotační pece (C). Zde je již struska zbavena velké části vyhořivacích látek, takže má snahu se slepovat. Mnohdy tomu pomáhá přísávání chladného vzduchu. Vyskytuje se často tvorba rostoucích nálepků, které zužují světlý průměr pece. Nálepky se odstraňují odtavením při krátkodobém zvýšení teploty v peci, nebo pokud je to možné i mechanicky. Vyzdívkový materiál je zde nálepkem chráněn, takže jeho ubývání je pozvolnější. Obvykle se volí shodný žárobeton jako pro ostatní část pece. Snížení tvorby nálepků aplikací LCC žárobetonu s podílem SiC se zatím neprokázalo.

b) vyzdívky komorových spalovacích pecí

Běžné systémy skládající se obvykle z primární spalovací pece a dopalovací komory. V těchto pecích většinou nedochází k tvorbě taveniny. Vyzdívka je spíše namáhána mechanicky např. při čištění pece od nálepků a někdy i změnami teplot během častých odstávek. Jako monolitický vyzdívkový materiál se dlouhodobě osvědčily šamotové LCC žárobetonu s hutným kamenivem, např. NOVOBET 1450 [2].

c) vyzdívky dopalovacích komor (D)

Koroze vyzdívek dopalovacích komor je oproti spalovacím pecím výrazně nižší. Úměrně mnohem delší jsou pak životnosti vyzdívek. Mnohdy se na povrchu zdíva vytvoří ochranná glazura, která částečně zabraňuje vnikání korodujících látek do žárovzdorného materiálu. S ohledem na teploty v dopalovacích komorách (kolem 1100°C) se pro žáromonolity osvědčují šamotové LCC žárobetonu.

d) vyzdívky termických incinerátorů (dopalovacích zařízení v petrochemii)

Zařízení slouží ke spálení zbytkových sloučenin v petrochemii. Především se jedná o látky obsahující síru, např. sirovodík. Od toho se musí odvíjet volby materiálů vyzdívky. Kromě pálených staviv byly z netvarovaných aplikovány do kontaktních vrstev především kyselinovzdorné žárobetonu (hutné i izolační) a dále nízkocementové směsi i tvarovky.

e) vyzdívky spalovacích pecí při zvýšeném podílu biomasy

Mnohdy se do skladby spalovaného odpadu může dostat vyšší podíl kontaminované biomasy, např. dřevní odpad, sláma, stěpka apod. Při provozu spalovacích zařízení pak mohou být 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 %. 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.

Řešením toho problému je vývoj a zavedení žárovzdorných materiálů, v našem případě žárobetonů, které vykazují dobrou rezistenci vůči reakcemi s alkáliemi a především netvořící sloučeniny, jejichž vznik je doprovázen nárůstem objemu. Blíže je o této problematice pojednáno v odkazu [3].

4. ZÁVĚR

Mnohaleté praktické zkušenosti s vyzdívkami spalovacích pecí pro likvidaci průmyslových odpadů potvrzují možnosti, řešit skladbu vyzdívky v kontaktních vrstvách pomocí monolitických materiálů, především žárobetonů. Ve velké většině případů se však musí jednat o žárobetony ztekucené s výrazně nízkým obsahem hlinitanového cementu. Dále se musí optimalizovat jejich složení jak po stránce základní suroviny (kameniva), tak také v oblasti skladby matrixu, aby co nejlépe odolávaly především koroznímu prostředí v daných agregátech.

5. LITERATURA

- [1] Ševčík, F.: Zkoušky odolnosti žárobetonů kyselinám, Výzkumná zpráva pro společnost Průmyslová keramika Rájec-Jestřebí, 1996
- [2] Katalog výrobků, Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec-Jestřebí (www.prumker.cz)
- [3] Henek, M.: Žárovzdorné vyzdívky tepelných agregátů pro spalování biomasy, konference Žárovzdorné materiály, Silikátová spol. ČR, Praha 2006