

# VÝVOJ ŽÁROBETONŮ PRO ZAŘÍZENÍ SPALUJÍCÍCH BIOMASU *DEVELOPMENT OF CASTABLES FOR BIOMAS BURNING EQUIPMENTS*

**Ing. Milan Henek, CSc.**

**Ing. Nad'a Pávková**

Průmyslová keramika, Rájec-Jestřebí, Česká republika

## **Abstrakt**

Tepelná zařízení ve kterých se spalují různé druhy biomasy zaznamenávají v posledních letech výrazné inovace. S těmito změnami musí držet krok i používané žárovzdorné vyzdívky. Na jejich životnost působí v těchto agregátech specifické podmínky a vlivy, jako je např. alkalické odprýskávání (alkalibursting), koroze nízkotavitelnými popely, často extrémní teplotní šoky, někdy požadavky na subtilní a komplikované tvary vyzdívky a mnohé další. Příspěvek shrnuje současný vývoj žárobetonů (monolitů i tvarovek), cesty k řešení dané problematiky a zkušenosti z početných provozních aplikací realizovaných společností Průmyslová keramika.

## **Abstrakt**

Heat equipments in which burns a different sort of a biomass records expressive innovations over the past years. Used refractory linings have to keep up with these changes. Specific conditions and influence work on their working life inside of these aggregate, e.g. alkali bursting, low-fusing ashes corrosion, extreme thermal shocks, sometimes requirements on subtle and complicated shapes lining and other. Report sums up contemporary development of castables (monoliths and adapting pieces), approach to the problem solutions and experiences from the numerous operating applications realized by company Průmyslová keramika.

## **1. Úvod**

Spalování biomasy představuje jeden z možných způsobů získávání energie z trvale obnovitelných zdrojů. Navíc emise z jejich spalování nezvyšují koncentrace tzv. skleníkových plynů, protože se jedná o „rychle-obrátková paliva“, která uvolněný CO<sub>2</sub> během poměrně krátké doby stáhnou procesem fotosyntézy z atmosféry. Prudký rozvoj nových spalovacích zařízení na biomasu vyvolává nové požadavky na jejich žárovzdorné vyzdívky. I když se spalování organických látek zahrnutých pod pojem biomasa [1] může zdát ve vztahu k vyzdívkám jako bezproblémové, skutečnost je mnohdy značně odlišná. Následující příspěvek se bude věnovat především poruchám vyzdívek uvedených agregátů, faktory působícími na jejich životnost, způsoby řešení problémů, jak po stránce konstrukční, provozní a především v oblasti vývoje vhodných žáromateriálů. V našem případě ztekceným žárobetonům a tvarovkám z nich předvyrobených.

## **2. Energetická zařízení pro spalování biomasy**

Pojem biomasa zahrnuje veškerou organickou hmotu vzniklou procesem fotosyntézy, nebo hmotu živočišného původu. Kromě nejrozšířenějšího dřeva rozeznáváme:

Zbytkovou (odpadní biomasu):

- dřevní odpady z lesního hospodářství
- dřevní a jiné odpady z celulózo-papírenského, dřevařského a nábytkářského průmyslu
- rostlinné zbytky ze zemědělské prvovýroby (sláma, plevy, podestýlka hospodářských zvířat aj)
- rostlinné zbytky z údržby krajiny
- komunální bioodpad
- odpady z potravinářského průmyslu.

Záměrně pěstovanou biomasu:

- energetické byliny (šťovík)
- energetické dřeviny (vrba)
- zrní (kukuřice a ostatní obiloviny)

Pro získání energie z biomasy se používá přímé spalování, popřípadě spalování produktů mokrých i suchých biochemických procesů, jako jsou bioplyn, dřevoplyn aj. Existuje celá škála tepelných zařízení, lišících se technologií spalování, ale také svým výkonem, který může sahát od jednotek kW až po stovky MW. Stručně lze tato zařízení rozdělit na:

- kotle na přímé spalování biomasy pro výrobu horké vody;
- kotle na výrobu páry pro přímé vytápění v eventuální kombinaci s parní turbínou;
- zplyňovací zařízení v kombinaci s kotlem nebo kogenerační jednotkou (spalovací motor nebo turbína);
- kogenerační jednotka na využití bioplynu;
- různé kombinace těchto systémů.

### 3. Poruchy vyzdívek, jejich příčiny a způsoby řešení

Z předchozího stručného přehledu vyplývá, že spalovací agregáty na biomasu představují širokou a různorodou škálu zařízení a systémů. Jsou provozovány při různých technologických systémech, výkonech, režimech provozu a spalují rozličná paliva. Přesto se vyskytují převažující poruchy a poškození žárovzdorných vyzdívek, které můžeme shrnout do tří základních skupin:

- 1) Reakce vyzdívkových materiálů s alkalickými sloučeninami
- 2) Koroze taveninami popelů
- 3) Rozrušení vyzdívky prudkými a častými změnami teplot

#### 3.1. Reakce vyzdívkových materiálů s alkalickými sloučeninami

Při provozu spalovacích zařízení pozorujeme často defekty vyzdívek, které se projevují odlupováním povrchových vrstev, rozpraskáváním zdiva, prohýbáním se jednotlivých dílů, vyboulením se celých dilatačních polí. Přičemž ono prohnutí a vyboulení se děje směrem k teplé, pracovní straně vyzdívky. Příčinou je reakce alkalických sloučenin (převážně draselných) přítomných v pecním prostředí s některými mineralogickými složkami žárovzdorné vyzdívky. Při těchto reakcích vznikají nové sloučeniny (především živce, ale i  $\beta$ -modifikace  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aj.), které vykazují větší objem (nižší hustotu), než původní minerály. Uvádí se možný nárůst objemu podle vznikající sloučeniny až o 7 až 30 % [2]. Uvedený jev se nazývá *alkalibursting* – *alkalické pukání, praskání* a bývá hlavní příčinou popsaných poruch. Ve vyzdívice vzniká napětí, což vede k odlupování vrstev, vzniku trhlin a někdy i k prohýbání dílů.

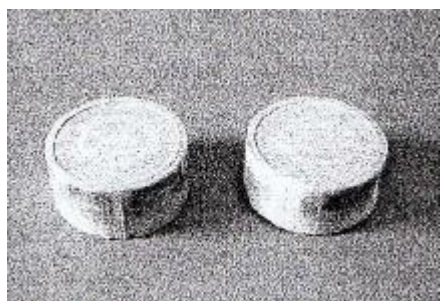
Zdrojem alkálií je samotné palivo, konkrétně jeho nespalitelné anorganické podíly. V tabulce 1 jsou uvedeny chemické analýzy popelů některých běžných paliv řazených pod pojem biomasa. Z uvedených hodnot jsou patrné mnohdy vysoké obsahy draslíku, ale i vápníku ve zbytkových popelech. Tedy látek, které jsou běžně označovány jako taviva. Ve výsledku se jedná o nízkotavitelné sloučeniny, které se za provozních teplot snadno odpařují a v plynné formě jsou transportovány po celém pecním prostoru. Mohou tak vyvolávat poruchy v částech vyzdívek, které nemusejí být vůbec v přímém kontaktu s palivem. Poškození bývají pozorována nejčastěji v teplotních oblastech 800-1000°C.

Tabulka 1 Analýzy popelů (hmot.%)

Popel	Dřevo a odkorky	Odkorky	Obilní a řepková sláma	Pelety ze sena	Pelety z obiln. zbytků	Obilní zbytky a siláž	Pšenice	Tritikale
SiO <sub>2</sub>	35,8	32,9	53,4	28,4	31,8	44,7	7,0	32,1
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,6	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7	9,3	3,0	0,9	2,4	3,0	0,8	2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	3,0	0,9	0,5	1,1	1,4	0,7	1,0
CaO	39,5	42,7	14,5	7,0	12,8	11,5	4,8	33,5
MgO	5,2	3,2	4,0	6,6	6,1	6,0	15,9	4,0
K <sub>2</sub> O	2,6	2,1	17,5	27,3	18,2	15,1	34,9	13,0
Na <sub>2</sub> O	0,8	0,5	1,0	0,2	0,4	0,5	0,3	0,4
Σ	97,0	94,3	94,4	71,0	73,0	82,4	64,5	86,1

Alkalické korozi se dá těžko zamezit konstrukčním uspořádáním agregátu, řešení je především ve volbě vhodného žáromateriálu, v našem případě žárobetonu. Musí být aplikován materiál, který s alkáliemi vůbec nereaguje, popřípadě vytváří sloučeniny, které nejsou doprovázeny objemovými změnami. Děje se tak jednak výběrem vhodného kameniva (ostřiva), ale především optimální skladbou matrixu. Při vývoji jsou námi používány dvě základní metody:

- prvotně se provádí sledování objemových změn po výpalu na lisovaných tabletách, které jsou vytvářeny ze směsí jemných žárovzdorných složek a různých alkalických solí [3], [4]. Zkušební tělíška (tablety) jsou znázorněny na obr.1.
- reakcemi za horka alkalických sloučenin a popelů přímo v otvorech v žárobetonových trámčích, kdy se vyhodnocuje struktura trámce po exposici, případná tvorba trhlin, penetrace alkálií do žárobetonového střepe ap. Zkušební trámce jsou opět vidět na obr.2.



Obr.1 Tablety



Obr.2 Trámce

### 3.2.Koroze vyzdívky taveninou popela

Z uvedených analýz popelů s ohledem na vysoký obsah alkalických solí, především draslíku, vyplývá, že zbytkové popely budou přecházet v taveninu za poměrně nízkých teplot. Při běžně dosahovaných provozních teplotách v pecních agregátech se tak budou vyskytovat v polotuhém až kapalném stavu a při kontaktu se žárovzdornou vyzdívkou ji budou poměrně rychle korodovat.

Řešení daného stavu má dvě roviny. První by měla vůbec předcházet přítomnosti taveniny v pecním prostoru a tudíž se hlavně týká konstruktérů pecních agregátů, ale i jejich provozovatelů. Zařízení by neměla být navrhována a provozována při zbytečně vysokých teplotách. Rychlost koroze žárovzdorného materiálu taveninou popelů urychluje kromě jiných především teplota. S jejím růstem se stává případná tavenina méně viskózní a reaktivnější.

Udává se, že rychlost koroze taveninou se zdvojnásobuje při zvýšení teploty o 30-50°C [5]

S ohledem na chemické složení popelů mnohdy nezamezí vzniku taveniny ani provoz za poměrně nízkých teplot. Pak zbývá aplikace žáromateriálů odolávajících tavné korozi. Protože se chemické složení popelů blíží alkalickým sklovinám, uplatňují se pro kontakt s nimi materiály obvyklé u sklářských tavicích pecí. Pro testování korozní odolnosti využíváme jak kelímkovou, tak prstovou metodu, přičemž upřednostňujeme metodu prstovou. Při této zkoušce je tyčinka z ověřovaného žárovzdorného materiálu ponořena do kelímku s roztaveným popelem, přičemž kelímek po dobu celé zkoušky rotuje. Velkou výhodou celé zkoušky je intenzivnější koroze, protože tato metoda vykazuje větší poměr mezi hmotností koroziva (popela) a žárovzdorného materiálu, než statická kelímková metoda. Musí se zde ale zdůraznit, že v celém spektru vyzdívek pecních agregátů na spalování biomasy, existuje míst vystavených tavné korozi zatím poměrně málo. S narůstajícím objemem spalování slámy a z ní vyráběných pelet však bude četnost těchto problematických míst narůstat.

### 3.3. Poškození vyzdívek prudkými změnami teploty

I když to tak mnohdy nevypadá a poruchy vyzdívek se svádí na mnohé jiné faktory, má velká většina prasklin, rozdrobenin, ulomenin původ v častých změnách teploty ve vyzdívece. Souvisí to s provozováním uvedených agregátů, protože málo které pracují po dlouhou dobu kontinuálně. Provoz bez vychládání je obvyklý především u velkých topenišť, řádově s výkony v desítkách MW. Čím menší zařízení, tím častější přerušování provozu, což je doprovázeno rychlým ochlazováním a následně ohřevem vyzdívky.

Prodloužení životnosti vyzdívek je v tomto případě částečně v rukou konstruktéra tepelného zařízení, ale hlavně ji také ovlivňuje použitý žárovzdorný materiál. Konstruktér musí do periodicky pracujících agregátů navrhovat především menší dilatační celky, optimální kotvení zdiva a odpovídající šířku i rozložení dilatačních spár.

Pro vývoj žáromonolitu a tvarovek odolných změnám teploty vede několik cest.

- *Navýšení tahových pevností žárobetonů*, kde se velmi osvědčil přídavek jehliček ze žáropevné oceli, tzv. rozptýlená výztuž. Jejich použití je však limitováno teplotou, při které jsou ocelová vlákna ještě funkční.

- *Zvýšení tepelné vodivosti keramického střepu*, kdy dochází v průřezu vyzdívky k rychlejšímu vyrovnání teplot a tím k poklesu napětí, které je původcem destrukcí. Tepelná vodivost se nejčastěji v popisované oblasti zvyšuje přídavkem siliciumkarbidu. Jedná se o častá řešení, existuje ale omezení siliciukarbidových materiálů při provozních teplotách nad 1100°C, kdy počíná oxidace. Dále SiC materiály hůře odolávají korozi taveninami popelů.

- *Použití kameniva (ostriva) s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti*. Běžně nejznámější jsou křemenné sklo a cordierit. Jejich rozšíření omezuje částečně provozní teplota (především u křemenného skla – rekrytalizace), nižší korozní odolnost a také vyšší cena.

- *Úprava struktury matrixu*. V našem případě se jedná v poslední době o nový rozvojový směr, který nevykazuje omezení předchozích metod [6]. Principem je záměrné vytváření nehomogenit, nejlépe mikrotrhlinek ve struktuře matrixu, čímž dochází k výraznému omezení šíření trhlin. Uvedená metoda je vhodná pro většinu materiálových složení žárobetonů, výhodně se uplatňuje u ztekucených směsí se sníženým obsahem cementu. Takto upravené žárobetony prakticky nemají oproti výše popsaným metodám horní teplotní omezení. V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky zkoušek odolnosti proti změnám teploty prováděné modifikovanou metodou DIN 51068, kdy místo předepsaných válečků byly jako zkušební tělesa použity trámečky. Žárobetony s upraveným matrixem jsou označeny popisem HT.

Tabulka 2 Žárobetony pro vyzdívky zařízení spalujících biomasu

Žárobeton			1450	1450-RA	1500-SiC-10-RA	1450-SiC-ZR-RA	U-1700-ZM	1450-RA-HT	1450-SiC-15-RA-HT	1450-SiC-ZR-RA-HT
Typ žárobetonu			LCC	LCC	LCC	LCC	ULCC	LCC	LCC	LCC
Materiálová báze			AS	AS	AS, SiC	AS, SiC, ZrO <sub>2</sub>	zirkonnullit	AS	AS, SiC	AS, SiC, ZrO <sub>2</sub>
Klasifikační teplota		°C	1450	1450	1500	1450	1700	1450	1450	1450
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%	46	40	43	33	63	39	36	34
SiO <sub>2</sub>		%	47	50	41	42	24	49	42	40
CaO		%	1	1,8	1,8	2	0,7	1,8	2	2
SiC		%			10	9			15	9
ZrO <sub>2</sub>		%				9	9,5			10
Atest evidič.			377/09	46/09	49/10	NSZ-10	M-40-ko	404/09	104/09	NSZ-5
Rozdělovací voda		l/100kg	5,8	5,6	5,6	5,5	4,2	5,8	6	5,8
Objemová hmotnost	110°C	kgm-3	2250	2240	2310	2410	2650	2250	2300	2410
	800°C	kgm-3	2230	2220	2290	2400	2630	2320	2290	2380
	KT°C	kgm-3	2270	2260	2270	2450	2670	2240	2270	2470
Pevnost v tlaku	110°C	MPa	68,9	101,3	55,7	80	56,7	96,1	92,8	84,1
	800°C	MPa	93,2	118,2	54,1	78,2	75,1	103,2	132,5	100,8
	KT°C	MPa	107,2	95	68,8	74,7	136,3	69,1	111,1	93,9
Zdánlivá pórovitost	800°C	%		12,3	17,4	13,2	10,3	15,2	13,3	12,2
	KT°C	%		9,4	15,2	11	11,9	13,7	14,5	14,1
Trvalé délkové změny	800°C	%	-0,2	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1	-0,2	-0,2	-0,3
	KT°C	%	-0,8	-0,8	-0,1	-0,7	-0,4	-0,1	-0,5	-1,1
Odolnost proti alkalickému odlupování			-	++	++	++	-	++	++	++
Odolnost korozi taveninou popela			+	+	+	++	+++	+	-	++
Odolnost změněm teplot (trámečky 150x25x25 mm)	1200°C	cykly	8	13	21	20	28	>100	>100	83
			44(2%FS) 73(4%FS)							

Použití zkratky a symboly: KT klasifikační teplota, AS aluminosilikát, FS jehličky ze žárovevné oceli

- neodolný, + málo odolný, ++ odolný, +++ velmi odolný

Pozn.: U žárobetonů s obsahem SiC prováděny výpaly na KT v redukčním prostředí

#### **4. Doporučené žárobetonové směsi pro topeniště na biomasu**

V předešlé tabulce 2 jsou shrnuty základní typy žárobetonových směsí, které jsou aplikovány do různých partií vyzdívek tepelných zařízení spalujících paliva řazená do skupiny biomasa. V tabulce je kromě základních fyzikálně chemických, mechanických a technologických údajů také vyspecifikována jejich vhodnost pro jednotlivé oblasti provozního zatížení, jak byly popsány v předešlých odstavcích. Obecně platí, že nelze pro danou oblast navrhnout jeden univerzální vyzdívkový materiál. S ohledem na provozní podmínky, zatížení vyzdívky, spalované palivo a také ekonomii provozu je zapotřebí volit pro různé agregáty a různá místa v nich odlišný žárovzdorný materiál.

#### **5. Závěr**

Příspěvek popisuje pouze nejčastější poškození vyzdívek a směry vývoje žárobetonů odolných těmto poruchám. Existují samozřejmě i mnohá další působení na vyzdívky, která zde nejsou popisována. Dále nejsou zmiňovány z oboru žáromonolitů různé žárovzdorné hmoty, které se například uplatňují pro ochranu teplo-směnných ploch membrán v kotlích, torkretovací hmoty a mnohé jiné. Pro vyzdívky popisovaných zařízení se samozřejmě aplikují i pálená staviva. Vzhledem k výrobnímu zaměření společnosti, odkud pochází tento příspěvek, byla problematika zaměřena na hydraulicky vázané ztekucené žárobetony, které se instalují do daných zařízení buď jako monolity, nebo předem vyrobené tvarovky.

#### **6. Literatura**

- [1] Henek, M.: Žárobetonové vyzdívky tepelných zařízení pro spalování biomasy, Sborník konference Žárovzdorné materiály 2006, Silikátová společnost ČR, Praha 2006, 102-109
- [2] Baatz, E.O.: Refractory concept for alkali stressed kilns, ZKG int. 57, 204, č.12, s. 64-70
- [3] Henek, M.; Tomková, V.; Ševčík, F.; Hoffmann, O.: The Influence of Alkalis on Specific Parts of the Refractory Concrete Matrix, Proceedings of XV. Conference on Refractory castables, Prag 2050, 19-27
- [4] Anezeris, C.G.; Fischer, U.; Schlegel, E.: Die Verwendung von Sekundärbrennstoffen (Abfällen) und die Korrosionsprobleme feuerfester Werkstoffe, Keram.Z. 60 (2008), 347-351
- [5] Kutzendörfer, J.: Koroze žárovzdorných materiálů, Silikátová společnost ČR, Praha 1998
- [6] Pávková, N.: Zvyšování odolnosti proti změnám teplot u nízkocementových žárobetonů, Sborník konference Žárovzdorné materiály 2009, Silikátová společnost ČR, Praha 2009, 64-70