

Vliv olejů po termické depolymerizaci na kovové konstrukční materiály

Ing. Libor Baraňák Ph. D., doc. Miroslav Bačiak Ph.D., ENRESS s.r.o., Praha
baranak@enress.eu

Náš příspěvek na konferenci řeší problematiku výběru vhodných materiálů na výrobu exponovaných dílů pro konstrukci jednotky termického rozkladu. Tyto exponované části konstrukce jsou dlouhodobě namáhány, jednak extrémními fyzikálními procesy, hlavně v oblasti termodynamiky, a taktéž jsou podrobeny chemickým procesům, hlavně v oblasti pH prostředí, které je v extrémních případech od 1,5 do 12,5 pH. Výsledky vyřešení této problematiky nám určí konstrukční vlastnosti jednotky a stanovení bezporuchového provozu.

Klíčová slova: kovy, olej, termická depolymerizace

Our contribution to the conference will be about the choice of materials suitable for the production of exposed parts for the construction of a thermal decomposition unit. These exposed parts are under long-term stress, not only by extreme physical processes, but especially in the field of thermodynamics. They are also subjected to chemical effect, with respect to the processed material with pH values ranging from 1.5 to 12.5. Choosing the right materials will ideally ensure the design features of the unit and enable trouble-free operation.

Výzkumný úkol na rok 2018 a jeho řešení

Navrhnout vhodný materiál na konstrukci reakční nádoby /retorty/ a zařízení pro odloučení kapalné frakce/ chladicího zařízení/, který by splňoval tyto parametry:

1. Tepelná odolnost 1.200 °C
2. Chemická odolnost pH 1,5-12,5
3. Odolnost vůči korozi
4. Dostatečně konstrukčně pevný
5. Zařízení reakční nádoby a zařízení pro odloučení kapalné frakce musí být zkonstruováno ze stejného materiálu, aby nedocházelo ke galvanické korozi.

Výzkumný úkol byl stanoven z důvodu ověření si stanovení záruční doby na jednotlivé sekce zařízení pro termický rozklad pro zákazníka. Vzhledem k tomu, že ekonomická návratnost daného zařízení se pohybuje od 3,5 do 5 let, tak výrobce zařízení musí garantovat, že zařízení bude po tuto dobu spolehlivě pracovat.

Vedoucím tohoto výzkumného úkolu byl stanoven doc. Miloslav Bačiak.

Zahájení úkolu bylo 1. 7. 2018, ukončení 7. 1. 2019

Použité laboratorní přístroje:

- Laboratorní váhy PA64C
- Laboratorní mikroskop
- Elektrická sušící pec
- Rentgenový spektrometr Niton XL3T
- 13 reakčních skleněných nádob

Použité materiály a vzorky:

- Technický benzín
- Toluén
- Pyrolýzní olej z rozkladu kalů z ČOV
- 13 vybraných vzorků kovů

Pracovní postup:

1. Vybrané vzorky kovů byly pečlivě očištěny jak od mechanických nečistot, tak i organických nečistot a zkontrolovány pod mikroskopem.
2. Všechny vzorky byly zváženy na laboratorních vahách a výsledky byly zapsány do tabulek.
3. Všechny vzorky byly změřeny na spektrometru a jejich složení bylo poznačeno do tabulek.
4. Vzorky byly vloženy do skleněných reakčních nádob, do kterých byl následně nalit pyrolýzní olej z čistírenských kalů.
5. Reakční nádoby byly vloženy do elektrické sušící pece, kde byla nastavena teplota 90 °C.
6. Byla provedena analýza pyrolýzního oleje použitého v reakčních nádobách.

Praktická část:

Na základě předběžných návrhů bylo vybráno 5 vzorků materiálů, které by připadaly v úvahu na konstrukci a výrobu extrémně namáhaných částí technologie termického rozkladu, zejména retorty a zařízení pro oddělení olejové frakce z pyrolýzního aerosolu, který je odváděn z reakčního zařízení. Tyto sekce jsou dlouhodobě vystavovány teplotě až 1.200 °C a chemickým reakcím od 1,5-13 pH.

Tyto vzorky pak byly doplněny o dalších 8 vzorků vybraných kovů pro porovnání reakce vlivu pyrolýzního oleje.

Vybrané vzorky byly upraveny tak, aby jejich hmotnost nebyla větší než 40 gramů vzhledem k rozsahu a přesnosti použitých laboratorních vah.

Takto upravené vzorky byly vloženy do nádoby s technickým benzínem a vyprány.

Po vyprání byly osušeny teplým tlakovým vzduchem a následně vloženy do nádoby s toluénem a taktéž vyprané a osušené teplým tlakovým vzduchem. Od případných mechanických nečistot byly ořeny čistým flanelem.

Po očištění vzorků tyto byly zváženy a hodnoty byly zapsány do připravené tabulky. Poté byly vzorky podrobeny měření na rentgenovém spektrometru a bylo stanoveno přesné složení jednotlivých vzorků.

Jednotlivé hmotnosti vzorků a složení byly tyto:

Tabulka 1 Složení a hmotnosti vstupních vzorků

Čísl.	Vzorek	Hmotnost	Složení
1.	Vzorek č. 1	32,7557 g	99,9 % Cu
2.	Vzorek č. 2	31,2199 g	95 % Ni
3.	Vzorek č. 3	33,4976 g	99,9 % Pb
4.	Vzorek č. 4	23,3305 g	65 % Cr, 30 % Ni
5.	Vzorek č. 5	35,7013 g	54,4% Fe, 12,57%Cr, 8,03% Mg,6,8% S, 6,29%Ni
6.	Vzorek č. 6	23,7447 g	61,5 % Fe, 16,85 % Cr, 5,81 % Mg, 3 % Va
7.	Vzorek č. 7	5,2461 g	62,20 %Fe, 12,8 % Cr, 6,5 % Ni, 4,5 % Mg
8.	Vzorek č. 8	4,9791 g	46,5 % Fe, 9,5 % C, 6,5 % Mg, 11 % Cr
9.	Vzorek č. 9	6,3207 g	53 % Fe, 13,5 % Cr, 2,6 % Mg, 10 %C, 6,5 % Ni

10.	Vzorek č. 10	9,9844 g	69,5 % Fe, 20,5 % Ni, 2,8 % Mg, 2,5 % C
11.	Vzorek č. 11	29,6221 g	97,2 % Al
12.	Vzorek č. 12	6,5069 g	68 % Cu, 20 % Ni, 3,5 % Mg
13.	Vzorek č. 13	3,0971 g	99,9 % Pb



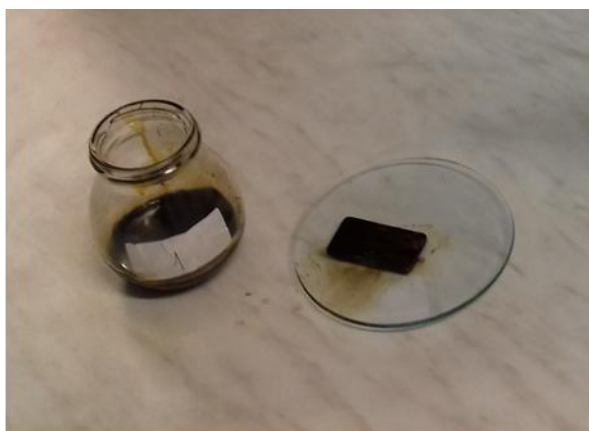
Obrázek 1 Měření vzorků v laboratoři

Rozbor pyrolýzního oleje z rozkladu kalů z ČOV použitého pro účely výzkumu:

- Obsah vody 9,5 %
- Hustota při 20 °C 982 kg/m³
- Spalné teplo 28 MJ/kg
- Teplota bodu hoření 62 °C

Tento pyrolýzní olej svojí skladbou patří mezi nejagresivnější pyrolýzní oleje.

Jednotlivé vzorky byly každých 14 dní vyjmuty z pyrolýzního oleje, pečlivě vyčištěny, zváženy a opět vloženy do oleje. Údaje o úbytku hmotnosti jednotlivých materiálů byly zaznamenány do příslušné tabulky.



Obrázek 2 Měřící pracoviště v laboratoři se vzorky

Výsledky měření

Průběh úbytku hmotností jednotlivých vzorků v průběhu testu.

Tabulka 2 Výsledky měření

Číslo vzorku	Počáteční hmotnost	Datum měření														
		2.7.2018	16.07.2018	30.07.2018	13.08.2018	27.08.2002	10.09.2018	24.09.2018	08.10.2018	22.10.2018	05.11.2018	19.11.2018	26.11.2018	03.12.2018	11.12.2018	18.12.2018
		Kumulovaný úbytek váhy [%]														
1	32,7557	0,04%	0,05%	0,07%	0,08%	0,09%	0,12%	0,12%	0,14%	0,15%	0,16%	0,17%	0,17%	0,18%	0,19%	0,20%
2	31,2199	0,09%	0,10%	0,11%	0,12%	0,12%	0,13%	0,13%	0,15%	0,17%	0,18%	0,19%	0,19%	0,20%	0,21%	0,22%
3	33,4976	0,26%	0,29%	0,31%	0,32%	0,32%	0,35%	0,37%	0,39%	0,40%	0,43%	0,50%	0,51%	0,52%	0,52%	0,53%
4	23,3305	0,01%	0,02%	0,03%	0,03%	0,04%	0,05%	0,05%	0,06%	0,07%	0,07%	0,07%	0,08%	0,08%	0,08%	0,08%
5	35,7013	0,01%	0,02%	0,03%	0,04%	0,04%	0,05%	0,05%	0,06%	0,06%	0,07%	0,07%	0,07%	0,07%	0,08%	0,08%
6	23,7447	0,02%	0,03%	0,05%	0,06%	0,07%	0,07%	0,08%	0,08%	0,09%	0,09%	0,08%	0,08%	0,09%	0,09%	0,09%
7	5,2461	0,01%	0,02%	0,04%	0,04%	0,05%	0,05%	0,06%	0,07%	0,08%	0,08%	0,08%	0,08%	0,09%	0,09%	0,09%
8	4,9791	0,08%	0,09%	0,10%	0,12%	0,13%	0,13%	0,14%	0,14%	0,15%	0,16%	0,16%	0,17%	0,17%	0,18%	0,18%
9	6,3207	0,02%	0,03%	0,04%	0,05%	0,06%	0,06%	0,07%	0,07%	0,08%	0,09%	0,09%	0,09%	0,10%	0,10%	0,10%
10	9,9844	0,09%	0,10%	0,12%	0,14%	0,14%	0,15%	0,15%	0,16%	0,16%	0,17%	0,18%	0,18%	0,19%	0,19%	0,19%
11	29,6221	0,05%	0,07%	0,09%	0,10%	0,11%	0,12%	0,13%	0,14%	0,14%	0,15%	0,16%	0,16%	0,17%	0,17%	0,18%
12	6,5069	0,06%	0,07%	0,08%	0,09%	0,09%	0,10%	0,10%	0,12%	0,13%	0,13%	0,13%	0,12%	0,13%	0,14%	0,14%
13	3,0971	0,04%	0,05%	0,09%	0,09%	0,09%	0,09%	0,10%	0,12%	0,13%	0,14%	0,14%	0,14%	0,15%	0,15%	0,15%

Kumulovaný úbytek váhy byl propočítán na 2 cm², neboť použité vzorky materiálů nebyly kalibrovány a jejich reakční plocha byla rozdílná.

Závěr

Provedené testy prokázaly, že prostředí, ve kterém probíhají jak primární, tak i sekundární chemické reakce při termickém rozkladu materiálů, je velmi agresivní. Procesní teplota zde působí navíc jako silný katalyzátor těchto chemických reakcí. Výběr vhodného materiálu pro výrobu konstrukčních dílů extrémně namáhaných části technologie termického rozkladu patří z hlediska životnosti, ale zejména bezpečnosti technologie mezi nejdůležitější kritéria.

Dále bylo zjištěno, že se v průběhu testu na některých materiálech vytvořila tzv. pasivační vrstva, která zpomalila, nebo i zastavila jinak destrukční působení chemických reakcí na daný materiál.



Obrázek 3 Vzorek s pasivační vrstvou

Výsledky testů prokazují, že nevhodnějším konstrukčním materiálem je nerezová žáruvzdorná ocel legovaná titanem.