

RIZIKO POŽÁRU VE SLÉVÁRNĚ HLINÍKU

František Skácel a Viktor Tekáč

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, skacelf@vscht.cz

V práci je popsáno technologické řešení problému zahoření textilního filtru ve slévárně hliníku. Byly určeny příčiny vedoucí ke vzniku požáru a technologické nástroje vedoucí k zamezení tohoto rizika a identifikovány hlavní příčiny zahoření textilních filtrů a určeny situace vedoucí k těmto haváriím. Analýza stávající situace vedla k návrhu opatření pro předcházení těmto haváriím a byly provedeny úspěšné zkoušky navržených úprav technologie.

Klíčová slova: amorfni uhlík, black carbon, protipožární ochrana, slévárna hliníku, textilní filtr

Došlo 04. 02. 2022, přijato 08. 03. 2022

1. Úvod

Nové plynové pece pro tavení hliníku a jeho slitin jsou standardně vybaveny textilními filtry, jejichž aplikací lze dosáhnout snížení obsahu aerosolových částic ve spalínách vypouštěných pod 10 mg m^{-3} [1]. Teplota surových spalin přiváděných do těchto filtrů je limitována vlastnostmi použitého filtračního materiálu ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) a také nesmí obsahovat hořlavé složky. Uvedené požadavky lze snadno splnit v případě, kdy se v tavicích pecích zpracovávají pouze hliníkové ingoty bez přídavku vratného materiálu.

Vratný materiál v tlakové slévárně hliníku sestává především z třísek a dalšího materiálu, který vzniká při obrábění vylisků a jejich povrchové úpravě. Tento materiál je pokryt obráběcí emulzí a představuje velmi významný podíl celkové vsázky tavicích pecí. V mnoha slévárnách se vratný materiál zpracovává odděleně ve zvláště určených tavicích pecích. V případě plynových tavicích pecí tak vzniká odpadní plyn obsahující kromě spalin zemního plynu rovněž produkty spalování obráběcí emulze. Ve většině sléváren se používá obráběcích emulzí na bázi minerálních olejů, které zajišťují dokonalé obrábění hliníkových slitin. Vznikající vratný materiál je pak často mechanicky zbavován zbytků obráběcích emulzí samovolným usazováním emulze na dně skladovacích kontejnerů nebo se používá rychlejšího odstranění emulze v odstředivkách. Během těchto procesů se část vody z emulze odpařuje a dochází tak k zahušťování emulze ve smyslu zvýšení podílu organické složky. Bez ohledu na poměrně nízkou teplotu taveniny (běžně kolem $700 \text{ }^\circ\text{C}$) a ekonomické využívání plynových hořáků tavicí pece však může docházet k haváriím textilních filtrů, jimiž jsou pece opatřeny.

Příčinou havárií jsou zpravidla produkty nedokonalého spalování zbytků obráběcí emulze jak v prostoru tavicí pece, tak v případné dopalovací komoře, do níž jsou vedeny spaliny tavicí pece. Vznik těchto produktů je v praxi obvykle nahodilý a dochází k němu v některých fázích tavicího procesu bez možnosti predikce.

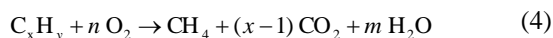
2. Teoretická část

Produktem nedokonalého spalování zbytků obráběcích emulzí na bázi minerálních olejů mohou být jemné částice amorfniho uhlíku (*black carbon*).



Definice často používaného termínu „*black carbon*“ (BC) není jednotná. Obecně označuje relativně nereaktivní uhlíkatý materiál vzniklý nedokonalým spalováním uhlíkatých paliv. Z chemického hlediska se BC často definuje jako materiál odolný laboratorní oxidaci. Jeho hlavní složkou je elementární uhlík. BC se také vymezuje jako uhlíkatá frakce vzniklá spalováním, jejíž molární poměr H/C je nižší nebo roven 0,2 a která nepodléhá oxidaci do teploty $340 \text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře čistého kyslíku. BC je nerozpustný ve vodě a běžných organických rozpouštědlech. Obecně mají částice BC trojrozměrnou strukturu tvořenou na sobě poskládanými aromatickými vrstvami [2]. Velikost částic závisí na výchozím materiálu, který je vystaven procesu termické degradace. BC vzniká v podobě malých sferulí o velikosti $0,001 \text{ } \mu\text{m}$ až $0,005 \text{ } \mu\text{m}$, které se shlukují a vytvářejí větší částice velikosti $0,1 \text{ } \mu\text{m}$ až $1 \text{ } \mu\text{m}$. Specifická plocha povrchu částic BC je velká a proměnná, a to v rozmezí od $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ až do asi $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

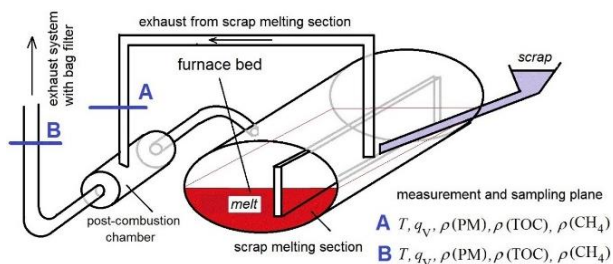
Kromě vzniku aerosolových částic tvořených amorfniím uhlíkem je dalším rizikovým faktorem methanizace zbytků minerálního oleje v prostoru nad taveninou:



Kromě methanu a ethanu vznikají při daných podmínkách také vyšší uhlovodíky, které mohou být sorbovány v jemných částicích amorfniho uhlíku s relativně velkým specifickým povrchem. Vznikající útvary mohou za určitých podmínek představovat významné riziko zahoření textilních filtrů odlučovače aerosolových částic.

3. Experimentální část

Sledovaným technologickým zařízením byla plynová šachtová pec, jejíž schéma je uvedeno na obrázku 1. Tavicí pec je opatřena systémem plynových hořáků, které ohřívají taveninu v nístěji pece, v níž je udržována konstantní teplota asi $710 \text{ }^\circ\text{C}$. Prostor pro tavbu vratného materiálu je oddělen od nístěje svislou přepážkou a vratný materiál se v něm taví působením samostatného plynového hořáku.



Obr. 1 Schéma plynové tavicí pece

Fig. 1 Design of gas fired melting furnace

Tepelný příkon tohoto plynového hořáku je řízen společně s připojeným kouřovým ventilátorem v závislosti na přívodu vratného materiálu. Hořák i ventilátor jsou v provozu pouze v případě, kdy se do tavicího prostoru přivádí šnekovým dopravníkem vratný materiál.

Spaliny vycházející z tavicí pece jsou společně se spaliny z prostor pro tavbu vratného materiálu vedeny do dopalovací komory (na obr. 1 post-combustion chamber). V této komoře nejsou umístěny plynové hořáky, k likvidaci nespálených uhlovodíků a částic BC má docházet pouze působením rozžhavené vyzdívky komory.

Pro zjištění výskytu rizikových složek odpadního plynu vznikajícího při tavbě vratného materiálu v plynových tavicích pecích bylo využito *on-line* analýzy plyných složek odpadních plynů (CO , CO_2 , O_2 , NO_x , CH_4 a těkavých organických látek vyjádřených jako TOC) a *off-line* analýzy aerosolových částic. Kromě stanovení celkové hmotnostní koncentrace aerosolových částic byla provedena i morfologická analýza zachycených částic skenovací elektronovou mikroskopií s mikrosondou pro stanovení jejich složení metodou EDXRF a stanovení specifického povrchu těchto částic a jejich pórovitosti. Zachycené aerosolové částice byly rovněž podrobeny analýze pyroforických vlastností.

Souběžně se stanovením jednotlivých analytů byl sledován rovněž průtok odpadního plynu. Pro analýzu odpadního plynu a pro měření průtoku odpadního plynu bylo použito obou vzorkovacích a měřících průřezů vyznačených na obrázku 1.

3.1. On-line analýza

Kontinuální analýza anorganických plyných složek odpadního plynu byla provedena multikomponentním analyzátozem PG250 (výrobce Horiba, Japonsko). Pro stanovení CO a CO_2 bylo použito principu nedisperzní infračervené spektrometrie (NDIR) [3], ke kontinuální analýze kyslíku sloužil paramagnetický analyzátor [4] a ke kontinuální analýze NO a NO_2 vyjádřených sumárně jako oxid dusičitý (NO_x) sloužil chemiluminiscenční analyzátor stejného přístroje [5]. Pro stanovení těkavých organických látek vyjádřených sumárně jako TOC [6] bylo použito plamenového ionizačního analyzátoru MicroFID 100 (výrobce Hartmann & Braun) a pro stanovení methanu [7] bylo použito plamenového ionizačního analyzátoru Graphite 730 (výrobce Cosma Environment).

3.2. Off-line analýza

Techniky diskontinuální analýzy byly použity pro stanovení hmotnostní koncentrace aerosolových částic. Základní metodou analýzy odpadních plynů je manuální gravimetrická metoda, které se používá jako metody referenční. Pro odběr reprezentativního vzorku aerosolových částic v potrubí, při němž nedochází k ovlivnění distribuce velikostí částic v proudícím aerosolu, bylo použito izokinetické vzorkování referenční metodou [8]. Zachycené částice byly dále podrobeny analýze metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM) se zvětšením 2 000 až 2 500:1 [9]. Pro určení složení zachycených částic byla použita energiově disperzní rentgenová analýza (EDXA) [10]. Mikroskopická analýza zachycených částic byla provedena zkušební laboratoří Foster Bohemia s.r.o. Praha akreditovanou ČIA o.p.s. jako ZL 1150.

Povrchovými vlastnostmi aerosolových částic významných z hlediska možné havárie (zahoření) textilního filtru odlučovače aerosolových částic plynové tavicí pece jsou především specifický povrch částic a jejich pórovitost včetně distribuce velikosti těchto pórů. Pro měření vnitřního povrchu částic byl použit přístroj Autosorb iQ. Testované aerosolové částice byly odplyněny při teplotách $50\text{ }^\circ\text{C}$ (30 min), $100\text{ }^\circ\text{C}$ (30 min) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (4 hod). Po odplynění byla měřicí cela se vzorkem umístěna do měřicího portu a jako měřicí plyn (adsorptiv) byl použit dusík. Měřicí cela byla během měření ponořena do nádoby s kapalným dusíkem, čímž byla zajištěna konstantní teplota měření 77 K . Desorpční izoterma byla měřena odsáváním plynu z měřicí cely a po ustálení rovnovážného stavu byl změřen rovnovážný tlak plynu v měřicí cele. K výpočtu vnitřních povrchů testovaných aerosolových částic byla použita metoda BET za použití měřicího a vyhodnocovacího programu přístroje Autosorb iQ.

K určení pyroforických vlastností zachycených aerosolových částic bylo použito postupu stanoveného technickou normou EN 50281-2-1 [11]. Byla tak stanovena minimální teplota vznícení vrstvy prachu ve vrstvě 5 mm a teplota vznícení rozvířeného prachu.

4. Výsledky a diskuse

4.1. Výsledky on-line analýzy

Výsledky měření kontinuálními měřicími systémy jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2. Z výsledků daných měření vyplývá, že značná část obráběcí emulze se v části pece, do níž jsou vsazovány třísky, uvolňuje do prostoru nad taveninou a přechází potrubím do dopalovací komory ve formě pevných aerosolových částic a v podobě plyných produktů nedokonalého spalování. Hmotnostní koncentrace aerosolových částic ve spalínách proudících profilem B do dopalovací komory je velmi vysoká (850 mg/m^3). Plyné produkty z nedokonalého spalování v prostoru pro dávkování vratného materiálu jsou tvořeny těkavými organickými látkami (hmotnostní koncentrace TOC asi 210 mg/m^3) a methanem (hmotnostní koncentrace TOC asi 50 mg/m^3).

Tab. 1 Spaliny tavicí pece TP8 v profilu A**Tab. 1** Flue gas of furnace TP8 at plane A

Analyt	Hmotnostní koncentrace ^{a)}	
	[mg/m ³]	Hmotnostní tok [g/h]
NO _x b)	31	9
CO	628	184
TOC c)	214	64
CH ₄ d)	52	16
PM e)	849	253

a) Hmotnostní koncentrace NO_x a CO jsou vztaženy na suchý plyn za normálních podmínek (101,325 kPa a 0 °C). Hmotnostní koncentrace TOC, CH₄ a aerosolových částic jsou vztaženy na vlhký plyn za normálních podmínek. Průměrný objemový zlomek O₂ činil 18,0 % a průměrný objemový zlomek CO₂ činil 2,0 %.

b) NO a NO₂ vyjádřeny sumárně jako NO₂.

c) Celkový organický uhlík obsažený v těkavých organických sloučeninách.

d) Methan vyjádřený jako celkový organický uhlík.

e) Aerosolové částice

Tab. 2 Spaliny tavicí pece TP8 v profilu B**Tab. 2** Flue gas of furnace TP8 at plane B

Analyt	Hmotnostní koncentrace ^{a)}	
	[mg/m ³]	Hmotnostní tok [g/h]
NO _x	19	143
CO	12,2	92
TOC	9,2	72
CH ₄	0,5	4
PM	110	856

a) Hmotnostní koncentrace NO_x a CO jsou vztaženy na suchý plyn za normálních podmínek (101,325 kPa a 0 °C). Hmotnostní koncentrace TOC, CH₄ a aerosolových částic jsou vztaženy na vlhký plyn za normálních podmínek. Průměrný objemový zlomek O₂ činil 18,3 % a průměrný objemový zlomek CO₂ činil 1,5 %.

Spaliny hořáku umístěného nad hladinou taveniny v prostoru, do něhož je přiváděn vratný materiál, nezajišťují úplné spálení par organických látek a aerosolových částic z obráběcí emulze.

V dopalovací komoře se větší část plyných látek spálí, ale značná část aerosolových částic touto komorou prochází společně s malým podílem těkavých organických látek. Hmotnostní tok aerosolových částic proudících potrubím v měřicím profilu B je při nižší hmotnostní koncentraci téměř trojnásobný (ve srovnání s profilem A). Je to způsobeno výrazně vyšším celkovým průtokem spalin v profilu B ve srovnání průtokem dílčího proudu spalin v profilu A.

Rychlost proudění spalin dopalovací komorou tavicí pece je velmi vysoká. Z výpočtu doby setrvání v této komoře vyplývá, že při konzervativním odhadu teploty v dopalovací komoře 730 °C činí tato doba asi 0,06 s. Tato doba je zcela nedostačující a měla by být za uvažovaných podmínek řádově vyšší.

4.2. Výsledky off-line analýzy

Uvažovanou možnou příčinou zahoření textilního filtru je tvorba shluků uhlíkových částic (amorfní uhlík, kompozitní materiál tvořený částicemi kovu, anorganickými solemi a aktivním uhlíkem, pyrolytický uhlík atd.), které se pohybují přívodním potrubím k textilnímu filtru, kde může dojít za příhodných podmínek k jejich vzplanutí.

Ke vzplanutí těchto shluků částic může dojít z několika důvodů, např. průnikem plamene do přívodního potrubí, vzplanutí pyroforického materiálu, k němuž může dojít i při relativně nízkých teplotách, vzplanutí methanu přítomného (adsorbovaného) v částicích uhlíkových materiálů v odtahu směšovacího prostoru třísek na hladině taveniny v přívodním potrubí aj. Pro určení možné příčiny spontánního vzplanutí aerosolových částic je nutná jejich podrobná analýza zaměřená na složení, morfologii, povrchové vlastnosti (specifický povrch) a případnou porovitost těchto částic.

Pro strukturní a chemickou analýzu částic zachycených na textilním filtru odlučovače a na vzorkovacích filtrech při analýze spalin v profilech A a B byla použita metoda skenovací elektronové mikroskopie ve spojení s energiově disperzní rentgenovou analýzou pro určení složení částic. Výsledky měření zkušební laboratoře Foster Bohemia s.r.o. Praha jsou uvedeny v tabulce 3.

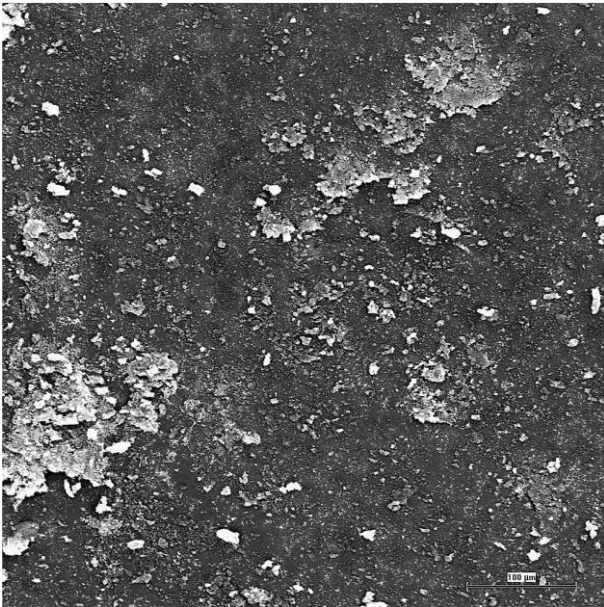
Tab. 3 Složení aerosolových částic zachycených v různých částech systému tavicí pece**Tab. 3** Flue gas of furnace TP8

Vzorkovací profil	Složení zachycených částic [hm. zlomek]
A	C 0,64; Al 0,12
B	C 0,42; Al 0,33
odprašky textilního filtru	C 0,37; Al 0,04; Ca 0,12

Složení aerosolových částic dokládají snímky skenovacího elektronového mikroskopu. Obrázek 2 zachycuje struktury obsažené v depozitu filtru exponovaného v profilu A před vstupem do dopalovací komory pece. Z obrázku je patrná převaha částic tvořených amorfním uhlíkem a nepatrný podíl částic tvořených kovovým hliníkem.

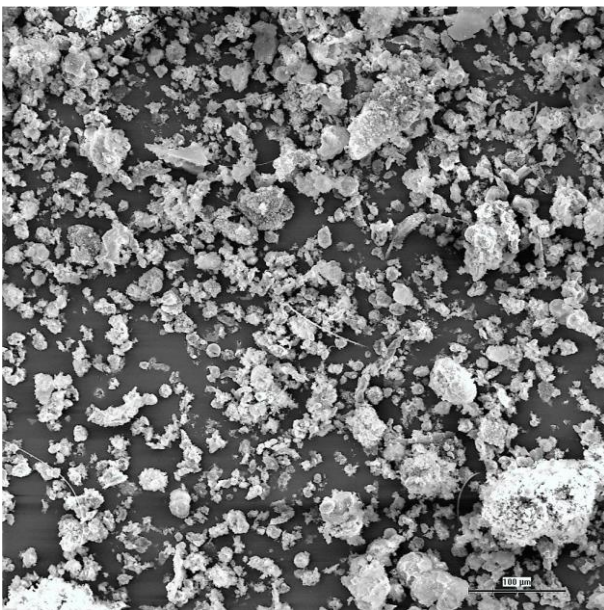
Na obrázku 3 jsou zachyceny struktury obsažené v depozitu filtru exponovaného na výstupu z dopalovací komory v profilu B. Ostře ohraničené světlé struktury jsou tvořeny částicemi hliníku, černá plocha pak amorfními částicemi uhlíku.

Na obrázku 4 jsou zachyceny struktury obsažené ve vzorku odprašků na výstupu z textilního filtru odlučovače aerosolových částic tavicí pece. Z obrázku je patrná převaha částic vápence s menším podílem částic hliníku a velký podíl amorfního uhlíku. Analýzou těchto odprašků byl prokázán nevýznamný obsah částic tvořených kovovým hliníkem.



Obr. 2 Mikrofotografie vzorku částic zachycených v profilu A.

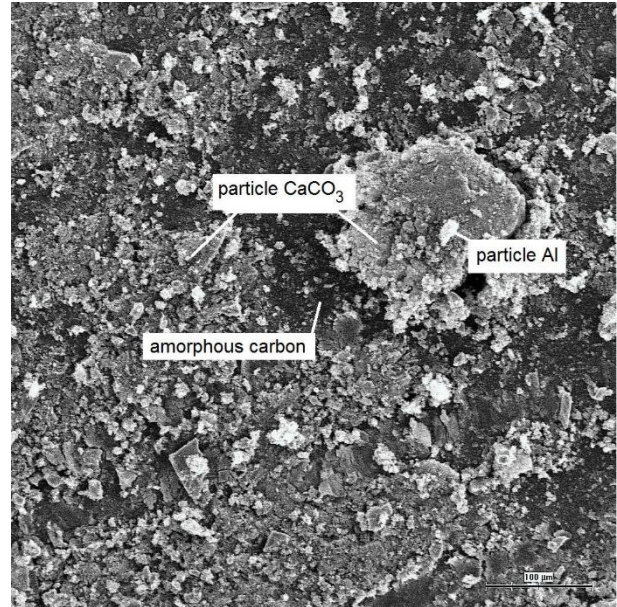
Fig. 2 Microphoto of sampled particles at plane A



Obr. 3 Mikrofotografie vzorku částic zachycených v profilu B.

Fig. 3 Microphoto of sampled particles at plane B

Povrchovými vlastnostmi aerosolových částic, které jsou významné z hlediska možné havárie textilního filtru odlučovače aerosolových částic tavicí pece, jsou především specifický povrch částic a jejich pórovitost včetně distribuce velikosti těchto pórů. Výsledky protokolů z měření specifického povrchu odprašků textilního filtru odlučovače aerosolových částic s využitím BET izotermy jsou uvedeny v následující tabulce 4.



Obr. 4 Mikrofotografie částic vzorku odprašků textilního filtru odlučovače aerosolových částic tavicí pece.

Fig. 4 Microphoto of sampled particles collected on textile filter

Tab. 4 Výsledky BET analýzy odprašků textilního filtru odlučovače aerosolových částic

Tab. 4 BET analysis of collected dust on textile filter

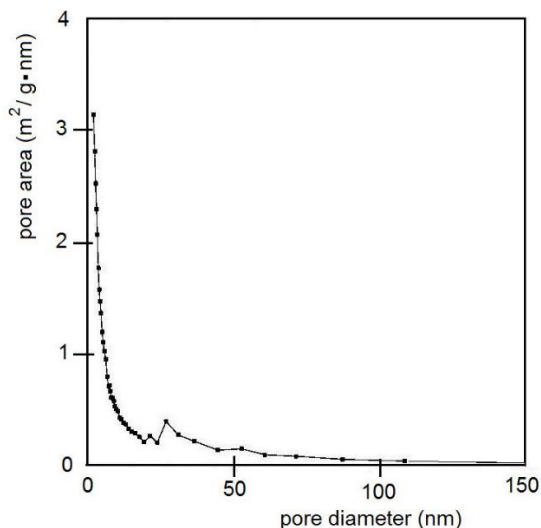
Veličina	Výsledek analýzy
specifický povrch (m ² /g)	36,846
podíl objemu pórů (ml/g)	0,1594

Graf znázorňující distribuci velikosti pórů tohoto materiálu je uveden na následujícím obrázku 5. Z průběhu desorpčních křivek je patrný jasně převažující podíl mikropórů velikosti jednotek nm. Uvedené vlastnosti významně přispívají k reaktivitě zachycených aerosolových částic a potvrzují domněnku o nedostatečné termicko-oxidační likvidaci aerosolových částic organického původu v systému pece. Při určení pyroforických vlastností aerosolových částic zachycených textilním filtrem bylo zjištěno, že minimální teplota vznícení vrstvy prachu ve vrstvě 5 mm činila 550 °C a teplota vznícení rozvířeného prachu byla 400 °C.

5. Závěr

Při různých režimech provozu tavicí pece vzniká nepravidelně v závislosti na aktuálním stavu (především při vsazování vratného materiálu) velké množství aerosolových částic tvořených převážně amorfním uhlíkem doprovázené vývojem značných množství těkavých organických látek a methanu.

Vzniklá směs organických látek není v dopalovací komoře tavicí pece kvantitativně zlikvidována. Hmotnostní tok těkavých organických látek zůstává téměř nezměněn a snižuje se pouze hmotnostní tok methanu.



Obr. 5 Desorpční křivka vzorku odprašků textilního filtru odlučovače aerosolových částic tavicí pece.

Fig. 5 Desorption analysis of sampled particles collected on textile filter

Hmotnostní tok aerosolových částic se po průchodu dopalovací komorou naopak zvyšuje, přičemž značný podíl na tomto zvýšení mají částice kovového hliníku.

Aerosolové částice zachycené na textilním filtru tavicí pece jsou tak tvořeny částicemi amorfního uhlíku a částicemi anorganického původu (kovový hliník a vápennec). Struktura a povrchové vlastnosti uhlíkových částic představují významné riziko vzniku havárie textilního filtru.

Ze získaných výsledků měření vyplývá, že stávající rizikový stav zařízení má následující řešení:

- a) změna stávající technologie, například:
 - změna konstrukce části tavicí pece, do níž je přiváděn vratný materiál,
 - změna tepelného příkonu a režimu plynového hořáku a ventilátoru v této části pece;
 - výrazné snížením průtoku spalin v měřicím profilu A a v dopalovací komoře,
 - změna obráběcí emulze;
- b) instalace přídatného plynového hořáku v nově instalované dopalovací komoře, kam by byly odváděny spaliny z části tavicí pece, do níž je přiváděn vratný materiál, ve stávajícím režimu vsazování vratného materiálu.

Literatura

1. BREF SF Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry, European IPPC Bureau, Seville (2005).
2. Koelmans AA, Jonker MTO, Cornelissen G, Bucheli TD, Van Noort PCM, Gustafsson Ö: Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 2006, 365-377.
3. EN 15058 Stationary source emissions – Determination of mass concentration of carbon monoxide (CO) - Reference Method: Non-dispersive infrared spectrometry, CEN Brussels 2006.
4. EN 14789 Stationary source emissions – Determination of volume concentration of oxygen (O₂) - Reference Method: Paramagnetism, CEN Brussels 2005.
5. EN 14792 Stationary source emissions – Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) - Reference Method: Chemiluminescence, CEN Brussels 2005.
6. EN 12619 Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon – Continuous flame ionisation detector method, CEN Brussels 2013.
7. EN ISO 25140 Stationary source emissions – Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID), CEN Brussels 2010.
8. EN 13 284-1 Stationary source emissions - Determination of low mass concentration of dust – Part 1: Manual gravimetric method, CEN Brussels 2001.
9. VDI 3492 Indoor air measurement - Ambient air measurement - Measurement of inorganic fibrous particles - Scanning electron microscopy method, VDI Duesseldorf 2004.
10. VDI 3886-5 Determination of asbestos in technical products – scanning electron microscopy method, VDI Duesseldorf 2017.
11. EN 50281-2-1 Electrical apparatus for use in the presence of combustible dust – Part 2-1: Test methods – Methods for determining the minimum ignition temperatures of dust, CEN Brussels 1998.

Summary

Fire risk problem of aluminum foundry

F. Skácel, V. Tekáč

During various modes of operation of the melting furnace, a large amount of aerosol particles consisting mainly of amorphous carbon is generated irregularly depending on the current state (especially during the loading of the return material), accompanied by the development of significant amounts of volatile organic compounds and methane. The resulting mixture of organic substances is not quantitatively eliminated in the afterburner chamber of the melting furnace. The VOC mass flow remains almost unchanged and only the methane mass flow decreases. The mass flux of aerosol particles, on the other hand, increases after passing through the afterburner chamber, with particles of aluminium metal contributing significantly to this increase. The aerosol particles trapped on the textile filter of the melting furnace are thus composed of particles of amorphous carbon and particles of inorganic origin (metallic aluminium and limestone). The structure and surface properties of the carbon particles pose a significant risk of textile filter ignition.

From the measurement results obtained, the following solution to the hazardous condition of the plant can be found:

(a) a change in the existing technology, for example: changing the design of the part of the melting furnace into which the return material is fed; changing the heat input and the mode of the gas burner and fan in this part of the furnace; a significant reduction of the flue gas flow in the

A-gauge and afterburner chamber or change of machining emulsion;

(b) the installation of an additional gas burner in the newly installed afterburner chamber, to which the flue gases from the part of the melting furnace into which the return material is fed would be discharged in the existing return material inlet mode.