



Hutní HK keramika

**13. ročník konference žárovzdorných
a tepelně izolačních materiálů**

SBORNÍK KONFERENCE

4. - 5. října 2022

Hotel Relax***, Rožnov pod Radhoštěm,
Česká republika, EU



VŠB TECHNICKÁ
UNIVERZITA
OSTRAVA

FAKULTA
MATERIÁLOVĚ
TECHNOLOGICKÁ

KATEDRA
TEPELNÉ
TECHNIKY

TANGER, spol. s r.o.
VŠB - Technická univerzita Ostrava
Katedra tepelné techniky

Spoločnosť RMS Košice s.r.o. bola založená v roku 1992 za účelom poskytovania servisných činností pri výrobe surového železa a pri spracovaní vysokopečnej trosky, ako aj vulkanizačných činností pre materskú spoločnosť VSŽ, a.s. Košice s pôvodným názvom VULKMONT, a.s. Košice.

HLAVNÉ ČINNOSTI:

Divízný závod Údržba metalurgických pecí

Dodávky, opravy a údržba žiaruvzdorných výmuroviek v hutníckom priemysle
Realizácie výmuroviek, investičných celkov
Servis v oblasti žiarotechniky a nepretržitá inšpekčná činnosť žiaruvzdorných výmuroviek
Termovízne merania
Vulkanizérske práce

Divízný závod Refrako

Výroba žiaruvzdorných materiálov pre ochranu tepelných agregátov v priemysle výroby železa a neželezných kovov, energetickom, stavebnom priemysle, v priemysle výroby mált a cementu.

Výrobný sortiment:

Magnéziovo uhlíkové stavivá
Magnéziové torkretovacie a ubíjacie hmoty
Komplety odpichových uzlov
Šamotové, vysokohlinité a korundové pálené stavivá
Pálené magnéziové stavivá
AMC, BSC a ASC stavivá
Obyčajné hutné, vysokohlinité, samotečúce a torkretačné žiarobe tóny, žiaruvzdorné malty a hmoty
Monolitické prefabrikáty
Upchávkové hmoty pre Vysoké Pece

Kontakt:

RMS Košice s.r.o.

Vstupný areál U.S.Steel
044 54 Košice
Tel: + 421-55-673 4357
Fax: + 421-55-673 3081
www.rms-kosice.sk

TANGER spol. s r.o.
VŠB - TU OSTRAVA, FMT

SBORNÍK PŘEDNÁŠEK

Hutní HK
keramika

**13. ročník konference žárovzdorných a tepelně
izolačních materiálů**

4. - 5. října 2022

Hotel Relax, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika

© 2022 TANGER spol. s r.o.

ISBN 978-80-88365-04-4

HUTNÍ KERAMIKA 2022

Sborník konference

Kolektiv autorů

4. - 5. 10. 2022 Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika

Vydal: TANGER, spol. s r.o., Keltičkova 62, 710 00 Ostrava, Česká republika

Vydání: první, 2022

Tisk: Moravapress s.r.o., Cihelní 3356/72, 702 00 Ostrava, Česká republika

Počet stran: 138

OBSAH

VÝVOJ VYSOCEHLINITÝCH ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ PRO LICÍ SYSTÉMY V OCELÁRNÁCH URČENÉ K VÝROBĚ OCELÍ S VYSOKOU MIKROČISTOTOU

Kateřina POLÁŠKOVÁ, Libor BRAVANSKÝ, Tadeáš FRANEK, Jerzy WITEK 5

VYSOKOTEPLTNÍ ISOLACE HUTNÍCH AGREGÁTŮ V MĚNÍCÍCH SE PODMÍNKÁCH SOUČASNÉHO PRŮMYSLU II

Michal PŘIBYL, Petr ŠÍMA, Petr TVARDEK, Ladislav VÁLEK, Dalibor JANČAR 10

VÝVOJ AMC STAVÍV PRE VÝMUROVKY LIACICH PANIEV S VYŠŠOU ODOLNOSŤOU VOČI KORÓZII A ERÓZII STIEN A DNA

Dáša CHUDÍKOVÁ, Radomír ŠIMKO, Rastislav HIRJAK, Viera MIŠÁNEKOVÁ, Tomáš KUCHAR, Alexander NOVOTA.... 17

PRAKTICKÉ ZKUŠENOSTI S METODOU SOL-GEL PŘI VÝROBĚ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ

Lucie KERŠNEROVÁ, Karel LANG, David ZEMÁNEK, Tomáš STROUHAL, Jiří BAŽANT, Eva BARTONÍČKOVÁ, František ŠOUKAL, Jiří ŠVEC..... 25

MĚŘENÍ RADIAČNÍCH VLASTNOSTÍ KERAMICKÝCH VRSTEV

René PYSZKO, Jozef VLČEK, Mário MACHŮ, Milan HENEK, Pavel BŘICHÁČEK, Nad'a PÁVKOVÁ 33

POUŽITÍ ŽÁROBETONOVÝCH TVAROVEK V CHLADIČI CEMENTÁŘSKÉ PECNÍ LINKY

Pavel BŘICHÁČEK, Oldřich DRÁPAL..... 40

ŽÁROBETONOVÉ TVAROVKY PRO KOTLE MENŠÍCH VÝKONŮ SPALUJÍCÍCH BIOMASU

Zbyněk MIŠKOVSKÝ 48

POROVNANIE CHEMICKÝCH KRITÉRIÍ TAVITEĽNOSTI BIOPOPOLOV S TAVITEĽNOSŤOU STANOVENEJ PODĽA STN ISO 540

Pavol VADÁSZ, Beatrice PLEŠINGEROVÁ, Dávid MEDVEĎ, Gabriel SUČIK, Radka BAKAJSOVÁ 52

CORROSIVE EFFECT OF ASH PRODUCED BY BIOMASS COMBUSTION ON REFRACTORY MATERIALS IN A BINARY A-S SYSTEM

Hana OVČÁČÍKOVÁ, Marek VELIČKA, Jozef VLČEK, Michaela TOPINKOVÁ, Miroslava KLÁROVÁ, Petra MAIEROVÁ.. 60

ÚPRAVA ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ PRO POUŽITÍ V ŽÁROVZDORNÝCH APLIKACÍCH

Eva BARTONÍČKOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, František ŠOUKAL, Jiří ŠVEC, Roman SNOPI 61

VPLYV HUTNOSTI HLINITÝCH ŽIAROBETÓNOV NA ICH ODOLNOSŤ VOČI KORÓZII POPOLMI ZO SPALOVANIA DENDROMASY

Radka BAKAJSOVÁ, Gabriel SUČIK, Beatrice PLEŠINGEROVÁ 62

KERAMICKÉ IZOTERMICKÉ ISOLAČNÉ ZÁSYPY HLADINY KOVU RADY IPC ISOTHERM A ICH UPLATNENIE PRI VÝROBE OCELE

Ivan PRIESOL, František KYSEL', Vadim Mikhailovich LYUDKOVSKY 69

CERAMIC ISOTHERMAL INSULATING BACKFILLS OF THE METAL SURFACE OF THE IPC ISOTHERM SERIES AND THEIR APPLICATION IN STEEL PRODUCTION

Ivan PRIESOL, František KYSEL', Vadim Mikhailovich LYUDKOVSKY 75

TERMOIZOLAČNÍ KOMPOZIT NA BÁZI GEOPOLYMERNÍHO POJIVA

Jan KOHOUT, Aleš SOUKUP, Petr KOUTNÍK, Pavlína HÁJKOVÁ, Eliška KOHOUTOVÁ 81

ŠPECIÁLNE IZOLAČNÉ NÁTERY NA BÁZE NANOTECHNOLÓGIÍ

Dávid ŠOLTÝS 87

TERMICKÁ ANALÝZA A DILATOMETRIE ZA VYSOKÝCH TEPLŮT

Jaroslav KOLEJKA 91

YOUNG'S MODULUS OF SILICON CARBIDE REFRACTORIES AND ITS TEMPERATURE DEPENDENCE AFTER UP TO 250 FIRING CYCLES DETERMINED VIA IMPULSE EXCITATION

Willi PABST, Eva GREGOROVÁ 92

MAGNÉZIOVOCHROMITÉ STAVIVÁ PRE ZARIADENIA NA VÁKUOVÉ ODPLYŇOVANIE OCELE

Oleksii LAPENKO 99

AKTUÁLNY STAV VO VÝVOJI A APLIKÁCII UPCHÁVKOVÝCH HMÔT VO FIRME PRŮMYSLOVÁ KERAMIKA

Peter LETO, Josef POLENA, Jozef VLČEK, Miroslava KLÁROVÁ 105

RECYKLÁTY ŽÁROMATERIÁLŮ JAKO ALTERNATIVA BĚŽNĚ POUŽÍVANÝCH SUROVIN

Barbora JANÍKOVÁ, Jan LASOTA, Česlav KANTOR 109

VÝVOJ OPRAV ŽÁROVZDORNÝCH VYZDÍVEK POMOCÍ MONOLITICKÝCH SMĚSÍ

Milan HENEK, Vojtěch KAVAN, David MIKULÁŠEK 113

PRVNÍ ZKUŠENOSTI S RECYKLOVANÝMI SUROVINAMI PRO VÝROBU PÁLENÝCH AKUMULAČNÍCH VÝPLNÍ

Pavel KOVÁŘ, Tomáš STROUHAL, Jozef NEMČOK 118

TERMICKÉ ZPRACOVÁNÍ HUTNÍCH ODPADŮ ZA ÚČELEM SNÍŽENÍ OBSAHU ZINKU V LABORATORNÍCH PODMÍNKÁCH

Vladislav KURKA, Petr JONŠTA, Ladislav KANDER, Ondřej KOTÁSEK, Ivana KLÁSKOVÁ 123

NÁVRH TEPELNÉ OCHRANY BEZKONTAKTNÍHO IDENTIFIKAČNÍHO SYSTÉMU RFID

Dalibor JANČAR, Petr TVARDEK, Marek VELIČKA, Mario MACHŮ, Jozef VLČEK, Nikol JANČAROVÁ 130

**VÝVOJ VYSOCEHLINITÝCH ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ PRO LICÍ SYSTÉMY
V OCELÁRNÁCH URČENÉ K VÝROBĚ OCELÍ S VYSOKOU MIKROČISTOTOU****DEVELOPMENT OF HIGH-ALUMINA REFRACTORY MATERIALS FOR CASTING SYSTEMS
IN STEELWORKS INTENDED FOR THE PRODUCTION OF HIGH-PURITY STEELS**¹Kateřina POLÁŠKOVÁ, ¹Libor BRAVANSKÝ, ¹Tadeáš FRANEK, ²Jerzy WITEK¹SEEIF Ceramic, a.s., Česká republika²ICIMB Gliwice, Polsko**Abstrakt**

Při výrobě oceli dochází k neustálé intenzifikaci technologických procesů, které se negativně odráží na životnosti a opotřebením žárovzdorných materiálů. V referátu je popsán vývoj vysocehlinitých materiálů na bázi bauxitu, mullitu a korundu pro licí systémy v ocelárnách určené k výrobě vysocelegovaných ocelí a ocelí s vysokou mikročistotou. Kromě hodnocení základních fyzikálně-chemických parametrů se příspěvek zabývá i hodnocením fázového složení, koroze a úhlu smáčení vyvíjených materiálů.

Abstract

In steel production, there is a constant intensification of technological processes that negatively affect the service life and wear of refractory materials. The paper describes the development of high-alumina holloware materials based on bauxite, mullite and corundum used in steelworks for production of high-alloy steel grades and high micropurity steel grades.

In addition to the evaluation of basic physico-chemical properties, the paper also covers the evaluation of corrosion, phase composition and wetting angle of developed materials.

1. ÚVOD

S rostoucími požadavky na kvalitu oceli rostou i požadavky na jakost žárovzdorných materiálů, které se používají při její výrobě. Ztrácejí na významu klasické šamotové materiály, které v minulosti tvořily hlavní podíl spotřeby žáromateriálů v ocelárnách a které jsou nahrazovány vysoce jakostní keramikou s lepšími užitnými vlastnostmi.

V příspěvku se zabýváme vývojem materiálů pro licí systémy ingotové oceli určené k výrobě vysocelegovaných ocelí a ocelí s vysokou mikročistotou. Porovnáváme vlastnosti materiálů, zejména jejich chemické, fyzikální a mineralogické složení, jejich odolnost proti korozivnímu působení roztaveného kovu a také úhly smáčení testovaných materiálů ve styku s ocelí.

Za dobu existence firmy SEEIF Ceramic, a.s. prošel výrobní sortiment licí keramiky kvalitativním vývojem od běžných šamotových výrobků s obsahem 35% Al_2O_3 , přes vysocehlinité výrobky na bázi bauxitu a syntetického mullitu až po korundové výrobky s obsahem 82% Al_2O_3 . V současné době jsou pro odlévání ocelí používány téměř výhradně žáruvzdorné materiály založené na kombinaci dvou hlavních žáruvzdorných oxidů, a to Al_2O_3 a SiO_2 .

Odolnost aluminosilikátových žáruvzdorných materiálů proti vlivům roztavené oceli při lití je dána jednak jejich chemickým a mineralogickým složením, fyzikálními vlastnostmi materiálů (hlavně pórovitostí), ale také technologickými parametry odlévání, ke kterým patří chemické složení oceli i strusky, teplota a doba lití.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Při zkouškách jsme porovnávali působení různých typů oceli na různé druhy žáruvzdorné keramiky, hlavně jsme však sledovali vliv speciální vysokolegované oceli na jakost testovaných materiálů. V **Tab. 1 a 2** uvádíme vlastnosti testovaných žáromateriálů a použitých ocelí.

Tab. 1 Druhy testovaných žáromateriálů a jejich vlastnosti

Materiál kelímku	Jakost	Obsah Al ₂ O ₃ (%)	OH (g/cm ³)	PTL (Mpa)	Zdánlivá pórovitost (%)	Ž (°C)
šamot	F36	≥ 36	≥ 2,05	≥ 40	≤ 25	≥ 1690
šamot	F40A	40	2,1	50	23	1710
bauxit	B61	62	2,3	40	23	1770
bauxit	B61A	62	2,4	50	21	1770
mullit sintr.	ML65	65	2,3	50	23	1770
mullit sintr.	ML65A	65	2,4	70	21	1770
mullit tav.	M70	70	2,4	50	23	1770
mullit tav.	M70A	70	2,5	70	21	1770
korund tav.	MK82	82	2,65	70	23	1770
korund tav.	MK82A	82	2,8	80	21	1770

Pozn.: Jakosti materiálů označené koncovkou A jsou vyrobeny drolenkovým způsobem, ostatní materiály jsou vyrobeny z plastických směsí.

Tab. 2 Druhy použitých ocelí

Ocel	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)
11523	0,22	0,67	0,4	0,009	0,003	0,09	0,11	0,14	0,03
Mn19	1,29	19,33	0,73	0,041	0,004	0,11	0,1	1,99	0,06

2.1 Mineralogické složení testovaných materiálů

Mineralogické složení testovaných materiálů bylo realizováno rentgenovou difrakční analýzou ve výzkumném ústavu ICIMB v Polsku. Výsledky mineralogie jsou uvedeny v **Tab. 3**.

Tab. 3 Mineralogické složení

Označení jakosti	Křemen, SiO ₂ (%)	Korund, Al ₂ O ₃ (%)	Cristobalit, SiO ₂ (%)	Mullit, Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (%)	Amorfní fáze (%)
F36	6,6	2,3	0,9	43,6	39,1
F40A	2,4	-	5,5	49,1	32,3
B61	0,5	24,3	0,1	34,5	38,6
B61A	1	25,2	1,1	34,6	35
ML65	0,5	17	0,2	46	34,3
ML65A	0,1	11,2	-	63,7	25
M70	1	26,2	0,3	45,3	27,2
M70A	0,3	15,8	-	56	27,9
MK82	0,1	59,1	-	24,4	16,1
MK82A	0,2	58,6	-	17,8	20,5

2.2 Korozní zkoušky

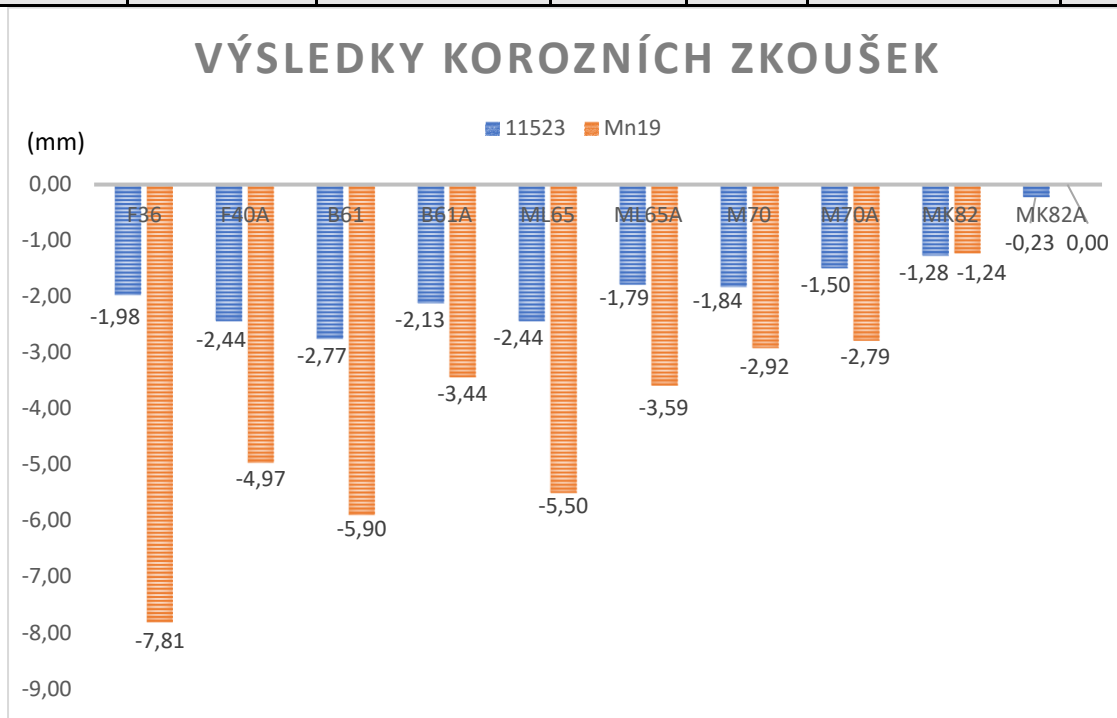
Zkoušky byly prováděny na sklopné indukční peci od firmy THERMEL.

Tavba oceli proběhla v keramických kelímcích zhotovených z materiálů pro lící cesty. Tavba trvala 30 minut od okamžiku roztavení oceli. V průběhu tavby se musela stahovat tvořící se struska na povrchu. Ponorným článkem byla měřena i teplota taveniny.

Po zchladnutí byly měřeny a vyhodnoceny korozní úbytky keramiky vlivem působení daného typu oceli (**Tab. 4**)

Tab. 4 Výsledky korozních zkoušek

Materiál kelímku	Zdánlivá pórovitost (%)	Doba působení taveniny (min)	Průměrná teplota taveniny °C		Průměrná hloubka koroze kelímku (mm) / oceli	
			11523	Mn19	11523	Mn19
F36	24,9	30	1596	1535	-1,98	-7,81
F40A	23,3	30	1585	1528	-2,44	-4,97
B61	22,2	30	1598	1519	-2,77	-5,9
B61A	20,5	30	1589	1528	-2,13	-3,44
ML65	21,5	30	1604	1518	-2,44	-5,5
ML65A	20,8	30	1592	1522	-1,79	-3,59
M70	22	30	1591	1539	-1,84	-2,92
M70A	20,7	30	1603	1540	-1,5	-2,79
MK82	22,9	30	1594	1529	-1,28	-1,24
MK82A	21,4	30	1596	1533	-0,23	0



Graf 1 Výsledky korozních zkoušek



Obr. 1 Působení běžné konstrukční oceli na materiál F36



Obr. 2 Působení manganové oceli na materiál F36

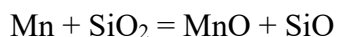


Obr. 3 Působení běžné konstrukční oceli na materiál MK82



Obr. 4 Působení manganové oceli na materiál MK82

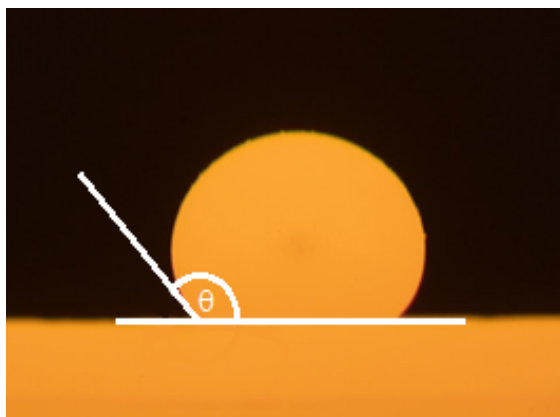
Dle výsledků vidíme, že k vyššímu opotřebení žáromateriálů došlo u ocelí s vyšším obsahem manganu. Dále z výsledků můžeme usuzovat, že existuje korelace mezi mírou opotřebení a množstvím SiO_2 v žáromateriálech. Je velmi pravděpodobné, že nárůst korozních účinků souvisí s chemickou reakcí redukce oxidu křemičitého manganem na oxid křemnatý:



Největší opotřebení bylo zaznamenáno u šamotových materiálů, naproti tomu bez známek opotřebení byly kelímky MK82 a MK82A připravené na bázi elektrotaveného korundu.

2.3 Úhel smáčení testovaných materiálů

V **Tab. 5** jsou uvedeny úhly smáčení ocelí u testovaných materiálů, naměřené v laboratoři VŠB-TU v Ostravě. Úhel smáčení je měřen na vzorku žárovzdorného materiálu v místě kontaktu s taveninou zkušební oceli. Úhel smáčení na rozhraní mezi fázemi je měřen tak, že úplnému smáčení, kdy se tavenina neomezeně roztéká na povrchu žáromateriálů, odpovídá úhel 0° . S rostoucím úhlem je vlivem povrchového napětí kontakt mezi materiálem a taveninou omezen, což je z hlediska odolnosti vůči korozi výhodné.



Obr. 5 Úhel smáčení Θ v reálném obraze kapky

Tab. 5 Výsledky stanovení úhlu smáčení

Materiál	F36	B61	ML65	M70	MK82
Úhel smáčení při $t=1550^{\circ}\text{C}$	103,32	103,76	109,12	117,54	127,26
Ocel 11523					
Úhel smáčení při $t=1550^{\circ}\text{C}$	10,04	90,55	92,62	108,06	113,06
Ocel Mn19					

Z tabulky je zřejmé, že rozdíly mezi úhly naměřenými při testech s použitím manganové oceli a oceli 11523 jsou výsledky v souladu s naměřeným korozním opotřebením.

3. ZÁVĚR

Na základě realizovaných zkoušek můžeme konstatovat, že u testovaných vzorků se s rostoucím obsahem Al_2O_3 zvyšuje i jejich odolnost vůči korozi roztavenou ocelí. Žáromateriály, které obsahují vyšší obsah taviv (šamot, bauxit, sintrovaný mullit), mají zvýšený obsah amorfni fáze a vykazují zhoršenou odolnost vůči korozi. Naproti tomu materiály s nízkým obsahem nečistot (tavený mullit, tavený korund) mají odolnost vůči korozi nejlepší.

Největší opotřebení koroze vykazovaly šamotové materiály, následovaly bauxitové materiály, pak výrobky ze sintrovaného mullitu a nejlepších výsledků bylo dosaženo u výrobků z taveného mullitu a taveného korundu. Materiály na bázi taveného korundu obsahovaly ve své struktuře nejvíce korundu a nejméně amorfni fáze a jejich koroze byla téměř bez známek opotřebení.

Na výsledky koroze žárovzdorných materiálů má velký vliv kvalita použité oceli. Ve srovnání s běžnou konstrukční ocelí způsobuje vysocelegovaná ocel manganem mnohem větší opotřebení žáromateriálů. Pro tuto agresivní ocel je naprosto nevhodné použití šamotových výrobků, které ve své struktuře obsahují vysoký obsah křemene a cristobalitu. To se potvrdilo i během korozních zkoušek, kdy při testování manganové oceli došlo k protavení šamotového kelímku.

Osvědčila se zkouška stanovení úhlu smáčení testovaných materiálů, výsledky které dokonale korespondovaly s výsledky korozních zkoušek. I zde se potvrdilo, že nejhorší odolnost vůči roztavené oceli mají šamotové výrobky, nejlepších výsledků bylo dosaženo u výrobků na bázi elektrotaveného korundu. Při použití manganové oceli klesal úhel smáčení jednotlivých žáromateriálů, který ukazoval na zvyšující se korozi výrobků. Největší odolnost vůči korozi oceli legované manganem vykazovaly opět materiály vyrobené z elektrotaveného korundu.

VYSOKOTEPLTNÍ IZOLACE HUTNÍCH AGREGÁTŮ V MĚNÍCÍCH SE PODMÍNKÁCH SOUČASNÉHO PRŮMYSLU II

¹Michal PŘIBYL, ¹Petr ŠÍMA, ²Petr TVARDEK, ²Ladislav VÁLEK, ³Dalibor JANČAR

¹*Promat, s.r.o., Praha, Česká republika*

²*Liberty Ostrava, a.s., Česká republika, EU*

³*VŠB - Technická Univerzita Ostrava, FMT, Česká republika, EU*

Abstrakt

V minulých letech jsme prezentovali celou řadu přednášek na téma zvyšování izolačního účinku žárovzdorných vyzdívek primárních hutních agregátů. V každé z nich byly vždy stručně referovány dosažené výsledky, obecně vyčísleny úspory energií, hodnoceny doprovodné přínosy nových vyzdívkových řešení apod. Nicméně, v kontextu udržitelnosti celého odvětví výroby a zpracování oceli v EU, roste nejen tlak na další úspory energií, ale i na kritické zhodnocení příslušných enviromentálních dopadů. Proto se v našem odborném světě postupně zabydlo hledisko zajištění trvale udržitelného rozvoje „sustainable growth“ a v posledních letech rovněž velmi skloňovaný koncept „green steel“. Z enviromentálních aspektů se doposud nejčastěji zmiňovala tzv. uhlíková stopa „carbon footprint“. Nicméně, v posledních měsících se z důvodu dramaticky rostoucích cen energií paralelně k tomuto důležitému enviromentálnímu hledisku připojila i neodkladná potřeba razantního snížení celkové energetické náročnosti výroby. Těžko si lze tedy představit naléhavější dobu pro zintenzivnění inovačního úsilí a uskutečnění potřebných investic, které mohou v tomto směru pomoci. Jak říká jeden klasický slogan: „Je nová doba!“ a dosažená úroveň energetických úspor a maximální snížení negativních dopadů na životní prostředí mohou v mnoha případech rozhodnout o budoucnosti metalurgických výrob v konkrétním regionu.

Přednáška nemá ambici sestavit univerzální recept, jak v „nové době“, ve světle prudce rostoucích cen energií, plynu, embargo na dovoz ruského černého uhlí apod, provozovat metalurgickou výrobu, ale chce spíše připomenout konkrétní možnosti energetických úspor použitím vysoce účinných izolací. A jak již bylo dříve uvedeno, chce v tomto smyslu rovněž cíleně referovat o významných doprovodných aspektech, na které má úroveň celkových tepelných ztrát bezprostřední vliv.

ÚVOD

Podobně jako předchozí přednášky, i tento příspěvek referuje o naší dlouhodobé snaze přispět hutními aplikacemi ke všeobecnému zvýšení efektivity a tím i udržitelnosti ocelářského a slévárenského průmyslu. V době rostoucího tlaku na snížení energetické náročnosti na všech výrobních stupních, kde se pracuje s tekutým kovem a vysokými teplotami, náleží tento obecný cíl mezi naše tradiční inovační vklady. Od úsporných inovačních řešení se nicméně očekávají další pozitivní „vedlejší efekty“, zejména enviromentální, které již byly zmíněny dříve.

Během let se postupně podařilo odzkoušet různé skladby vysokoteplotních izolačních materiálů s důrazem na nasazení těch nejúčinnějších tak, aby se změnou skladby vyzdívek hutních agregátů (zejména pojízdných mísičů, licích pánví, mezipánví a EOP) co nejvíce snížily energetické ztráty, přirozeně bez negativních dopadů na životnost vyzdívek. Avizovaná přidaná hodnota spočívá především ve zlepšení užitných enviromentálních parametrů, dnes zejména emisí CO₂. Neméně důležitá je následně i interpretace nových inovativních řešení tak, aby veřejnost a další zainteresované instituce nepohlížely na průmyslovou prvovýrobu jako na „škodlivou“ a tudíž dlouhodobě neudržitelnou. Je tedy nasnadě, že akcent na enviromentální hlediska je naprosto nezbytný. V tomto ohledu se sluší zmínit, že zhruba 9 % emisí skleníkových plynů, které tvoří zhruba čtvrtinu

veškerých průmyslových emisí, jde právě na vrub výroby železa a oceli)¹. Lze tedy očekávat, že požadavek dlouhodobé udržitelnosti bude klást důraz na vylepšení právě tohoto parametru.

1. NOVÉ TAVICÍ TECHNOLOGIE NA OBZORU

V souvislosti s neustálým růstem cen energií a zhoršováním jejich dostupnosti, tlakem na ochranu klimatu a ubýváním zdrojů základních surovin, se v posledních letech objevila řada nových primárních výrobních technologií, které na uvedené civilizační výzvy reagují.

Pravděpodobně nejznámější a rovněž nejpoblábnější představenou inovací je v tomto směru nahrazení práškového uhlí/koksu vodíkem při výrobě surového železa, např. tzv. HYBRIT technologie,¹). Vodík v pozici redukčního činidla uvedená fosilní paliva nahrazuje, což pochopitelně velmi významně snižuje emise skleníkových plynů, zejména CO₂. Tato technologie navíc eliminuje potřebu dalších doprovodných a životní prostředí zatěžujících agregátů, např. koksárenských baterií apod., což uvedený inovační efekt vodíkové technologie ještě více zatraktivňuje. Popsaný revoluční koncept „Fossil-fuel-free steel“ se již realizoval např. ve Švédsku, kde výroba vodíku pomocí elektrolýzy vody probíhá za použití čisté „zelené“ energie z hydroelektráren. Nezbytnou podmínkou budoucího širšího rozšíření této technologie by byl nicméně dostatek vodíku, což někteří odborníci s ohledem na prognózu stále rostoucí spotřeby oceli vidí do budoucna jako problém. Navíc je zřejmé, že s dostupností „čisté energie“ rovněž není možno počítat vždy a všude. Ve hře je tedy i další pilotní technologie, známá pod zkratkou MOE, „Molten Oxide Electrolysis“. Jedná se o přímou elektrolýzu roztavené železné rudy a dalších přísad, podobně jako při výrobě primárního hliníku. Uvedený pochod sice vyžaduje poměrně velké množství elektrické energie. Nicméně, ve srovnání se standardně provozovanou elektrolýzou primárního hliníku je její spotřeba nižší. Podle výzkumů firmy Boston Metal se spotřeba elektřiny pohybuje přibližně na úrovni 4 MWh/t surové oceli,¹). Autor článku navíc tvrdí, že obě citované technologie: MOE/HYBRIT jsou v tomto ohledu zcela srovnatelné. Podtrhuje rovněž vyšší flexibilitu technologie MOE, protože se jednotlivé elektrolýzéry dají libovolně řetězit, což výrobci umožňuje velmi pružně reagovat na aktuální poptávku po oceli. Tento fakt pochopitelně dále vylepšuje pozici a provozní výhodnost uvedené technologie. Elektrolýzér firmy BOSTON METAL pracuje při teplotě 1 600 °C. Výstupem je údajně velmi čistý kov, který může být dále zpracován standardními pochody sekundární metalurgie, navíc bez nutnosti dodatečného intenzivního ohřevu. Článek dále uvádí, že přestože byla možnost výroby oceli elektrolýtickou metodou známa již dříve, klasická technologie integrovaným postupem (redukce rudy s využitím C/CO) byla vždy s ohledem na nižší náklady preferována a průběžně se proto rozvíjela a zdokonaľovala až do dnešních dnů. S rostoucím důrazem na omezení emisí CO₂ se však karta začíná pomalu obracet ve prospěch popsané MOE technologie.

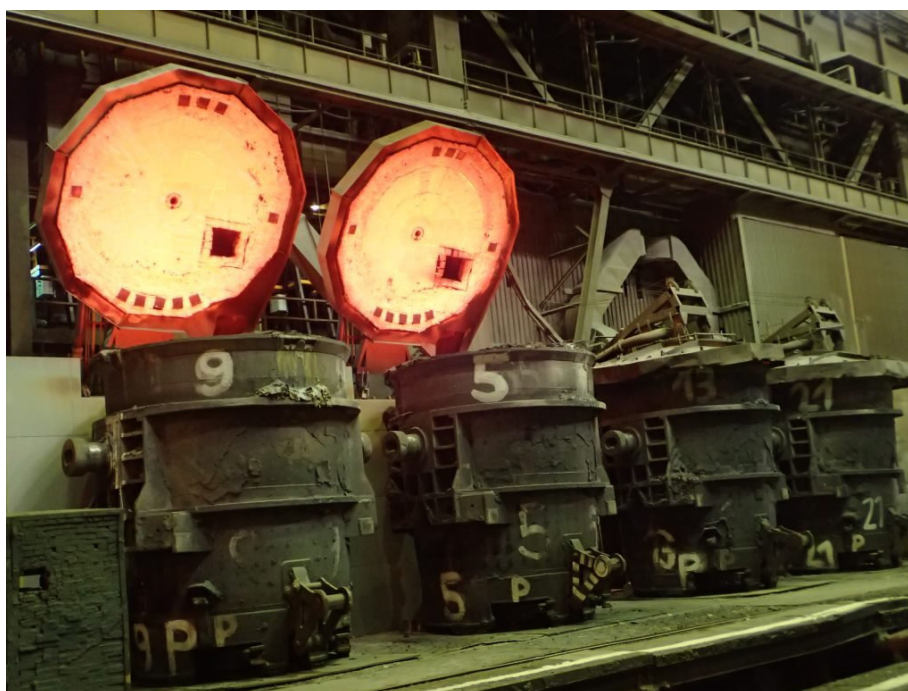


Obr. 1 Po století páry přichází století vodíku

Referovat v tomto článku o nových technologiích a nezmínit aktuální historickou a přelomovou investici v ocelárně Liberty Ostrava by bylo téměř trestuhodné. Není samozřejmě cílem zde citovat technické podrobnosti investice a obšírně komentovat o jak důležitý krok pro budoucnost ocelárny a celého regionu se jedná. Nicméně, je zřejmé, že budoucí výroba oceli ve 2 hybridních pecích (každá 200 t), je oproti výrobě oceli současnou technologií zásadně odlišná. Pokud odhlédneme od špičkových výrobních parametrů pecí, tak zde určitě stojí za zmínku zásadní snížení emisí skleníkových plynů, zejména CO₂. Koncept GREENSTEEL, jak tuto transformaci výrobní technologie skupina Liberty STEEL oficiálně nazývá, umožní, aby po roce 2027, kdy už budou obě pece schopné zpracovat až 100 % šrotu, produkované emise klesly až o 80 %,)². Dle paralelně podepsané deklarace s firmou ČEZ ESCO by měl navíc vysoký podíl dodávané energie pocházet z obnovitelných zdrojů. Podobný proces jako v Liberty Ostrava je plánován i pro sesterskou ocelárnu Liberty Galati v Rumunsku. Konečným environmentálním cílem uvedené transformace by mělo být dosažení uhlíkové neutrality v roce 2030,)².

2. PÁNOVÉ OHŘEVY - DŮLEŽITÁ ZAŘÍZENÍ S OHLEDEM NA EMISE CO₂

Licí pánve představují klíčový agregát, který je nepostradatelnou součástí klasické ocelářské technologie. Pánve primárně přepravují roztavený kov a probíhá v nich rovněž řada rafinačních pochodů. Vzhledem k rostoucím nárokům na kvalitu oceli se tyto pochody neustále zdokonalují, což vede ke stále rostoucí době setrvání oceli v pánvi. V současné době tedy není výjimečná doba pobytu oceli v pánvi v řádu hodin. Zatímco však dříve bylo primárním cílem aplikací izolací zabránit tepelným ztrátám a tím teplotnímu propadu kovu během pobytu v pánvi, ve světle současných nároků je kromě toho akcentováno celkové snížení objemu emisí, pocházejících především z pánvových ohřevů. Izolovaná vyzdívka totiž akumuluje v případě plynulého provozu pánví více tepla, čímž značně uspoří celkové množství zemního plynu a tím zároveň i spalin, vznikajících během přehřevu (**Obr. 2**).



Obr. 2 Vertikální pánvový přehřev

Příklad dosažených úspor zemního plynu je patrný z **Obr. 3**. Spotřeby zemního plynu v m³/h byly porovnány pro 3 typy izolačních vyzdívek: klasický koncept (izolace 1) a moderní se 2 typy mikroporézních desek (izolace 2 a 3). Z porovnání jednoznačně vyplynulo, že použitím mikroporézních izolací lze uspořit 14, resp. 18 %

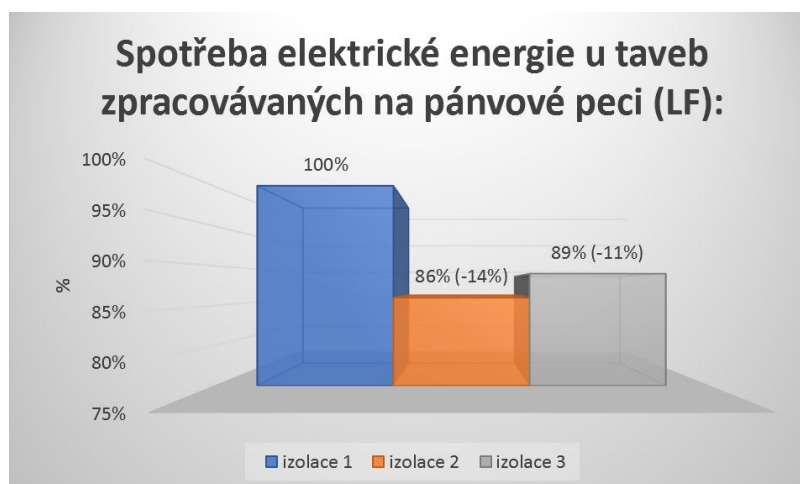
zemního plynu. Nutno rovněž poznamenat, že kromě vlastních úspor plynu na mezitavbovém předeřevu je příjemným doprovodným efektem rovněž snížení doby nutné pro vysušení a temperaci vyzdívek před první tavbou. Bonusovým aspektem je možnost dosažené úspory dále zvýšit optimálním vedením „pánvové logistiky“, při které budou minimalizovány provozní prodlevy, kdy pánev zůstává prázdná.



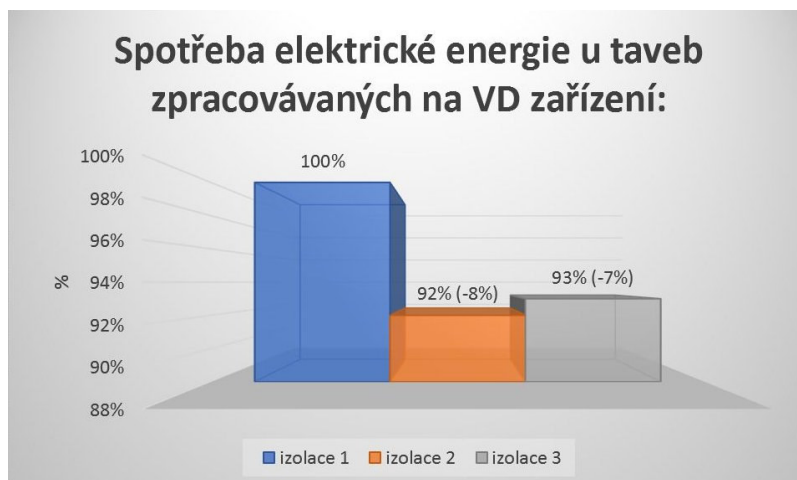
Obr. 3 Přehled dosažených úspor zemního plynu na pánvovém ohřevu

3. ZAŘÍZENÍ PÁNVOVÉ METALURGIE - DALŠÍ ZASTÁVKA KDE ÚČINNÉ IZOLACE SPOŘÍ

Jelikož ocelárna, kde probíhaly příslušné provozní zkoušky, provozuje i pánvovou pec (LF) a zařízení VD, byly paralelně se sledováním spotřeb zemního plynu na pánvových ohřevěch vyhodnoceny i spotřeby elektrické energie na uvedených rafinačních zařízeních. I zde byly dosaženy významné úspory. Na **Obr. 4** je uvedeno porovnání spotřeb elektrické energie u taveb zpracovaných pouze na pánvové peci (LF) a to opět pro 3 typy izolací: klasický koncept (izolace 1) a 2 moderní typy mikroporézních desek (izolace 2 a 3). Z porovnání jednoznačně vyplynulo, že použitím mikroporézních izolací lze uspořit 11, resp. 14 % elektrické energie. **Obr. 5** pak obdobně zachycuje výši úspor u taveb zpracovaných na VD zařízení. U těchto taveb bylo dosaženo úspor ve výši 7 a 8 %. Uvedené úspory byly vyhodnoceny standardním způsobem v kWh/t tekuté oceli. Nutno rovněž podotknout, že výše úspor elektrické energie u taveb zpracovaných na VD zařízení je procentuálně nižší, finančně se však jedná o vyšší úsporu, protože měrné spotřeby elektrické energie při VD pochodech jsou oproti spotřebám na LF téměř dvojnásobné.



Obr. 4 Měrná spotřeba elektrické energie u taveb bez VD (pouze LF)



Obr. 5 Měrná spotřeba elektrické energie u taveb zpracovávaných na VD.

4. ELEKTRICKÉ OBLOUKOVÉ PECE

V elektrických obloukových pecích (dále EOP, **Obr. 6**) se v celosvětovém měřítku vyrobí více než 25 % celkové produkce oceli. Vzhledem k tomu, že se v tomto typu tavicího agregátu vyrábí oceli především speciálních jakostí a zároveň je možno sázet až 100 % šrotu, je její perspektiva v celém regionu EU, samozřejmě včetně našeho, více než příznivá. V tomto ohledu má tedy nepochybně smysl se celkovou „ekologizací“ výroby oceli tímto postupem zabývat. Jednou z efektivních a investičně příznivých inovací je samozřejmě použití vysoce účinných izolací.



Obr. 6 EOP

Podobně jako u dříve zmiňovaných licích pánví je použití účinných izolací u EOP perspektivní i z hlediska všeobecného omezení emisí, pochopitelně včetně diskutovaných skleníkových plynů.

Je známo, že při výrobě oceli v EOP jsou ve srovnání s BOF (kyslíkové konvertory) emise CO_2 až 7x nižší,³. Tato skutečnost tedy jednoznačně nahrává dalšímu rozvoji této tavicí technologie. Jenom dodávám, že projekty izolování EOP zaujímají vedle izolování licích pánví v našich aktivitách přední pozici. Bez uvádění dalších podrobností lze dnes z provozních zkušeností s těmito projekty konstatovat, že nasazením účinných izolací lze snížit přímou spotřebu elektrické energie během tavení v rozsahu 3-8 kWh/t surové oceli. Tato

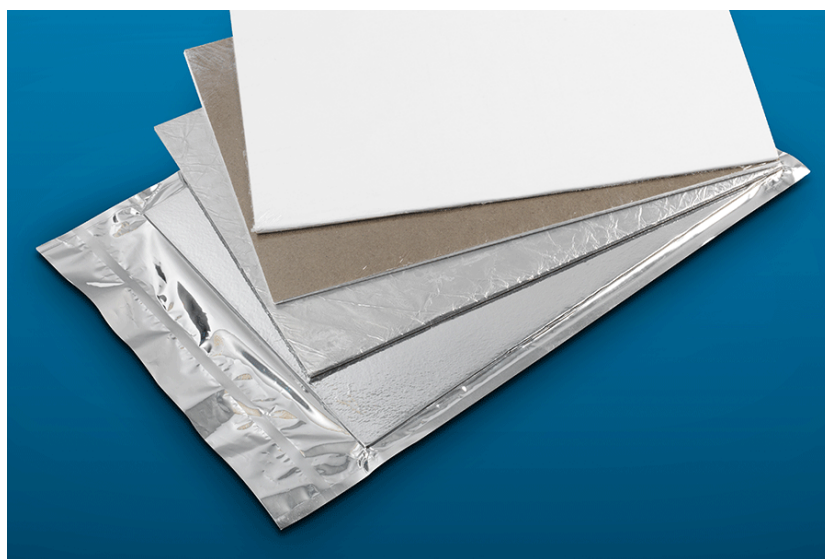
orientační hodnota pochopitelně závisí na tonáži, typu pece a dalších provozních parametrech. Závěrem je k této aplikaci nutno dodat, že ani v jedné z našich referencí nedošlo ke snížení životnosti pracovní vrstvy nebo jiným nežádoucím účinkům. Ekonomika investic do účinných izolací je navíc vzhledem k relativně dlouhému intervalu nutnému pro výměnu vyzdívky více než příznivá.

...a co dál II?

Jako specialisté na izolování vyzdívek v hutních aplikacích (především v nalévacích a licích pánvích, mezipánvích, EOP, pojízdných mísičích a žlabech na surové železo apod.) řešíme nejen nové projekty, ale zabýváme se i vylepšením stávajících izolačních konceptů. V tomto smyslu pracujeme především na aplikacích s novou generací mikroporézních desek STEELFLEX®- 1200 (**Obr. 7**), které z důvodu vyšší teplotní odolnosti umožňují další zeslabení izolační vrstvy, zlepšení izolačních parametrů, prodloužení životnosti apod.

V současné době máme první referenci z intenzifikované EOP, kde jsou uvedené desky v provozu již od roku 2018. Hlavním přínosem je skutečnost, že z důvodu vyšší teplotní odolnosti těchto mikroporézních desek, se ke konci výrobní kampaně podařilo omezit nárůst povrchových teplot na plášti. Nutno připojit, že podobného efektu lze dosáhnout i u licích pánví, kde lze „upgradem“ původního izolačního konceptu rovněž významným způsobem snížit nárůst povrchových teplot ke konci kampaně.

Zmiňované poklesy povrchových teplot pochopitelně indikují nižší toky tepla pláštěm, což významně omezuje standardní efekt růstu spotřeb elektrické energie v závěru výrobní kampaně, kdy jsou již pecní vyzdívky značně zeslabeny a prostup tepla tedy roste.



Obr. 7 Mikroporézní desky nejnovější řady STEELFLEX 1200

ZÁVĚR

Předložená přednáška pojednává, podobně jako i ty dřívější, o izolování hutních vyzdívek. Konstatuje, že kromě dosažených cílů stran úspor energií je potřeba portfolio pozitivních přínosů dále rozšířit směrem k environmentálním aspektům. Reagovat na současné klimatické cíle a akcentovat pojmy jako „zelená metalurgie“, „eko kovy“, „uhlíková stopa“, „nejlepší dostupná technologie“, apod je nezbytné, pokud má být zajištěna dlouhodobá udržitelnost celého odvětví výroby oceli a slévárenství v našem regionu. Naplňování těchto pojmů se může v závislosti na zaměření firem v našem oboru různit. Nicméně, kolektiv autorů této přednášky je přesvědčen, že inovační aktivity s důrazem na environmentální aspekty se musí stát prioritními bez ohledu na to, zda se jedná o firmy výrobní, výzkumné, servisní apod. Příslušné inovační projekty je třeba

navíc kvalitně propagovat především směrem k zainteresovaným institucím a laické veřejnosti, která v současné době mnohdy tíhne ke zkratkovitému názoru, že jisté druhy průmyslu, zejména těžkého, do dnešního evropského regionu nepatří. Na druhou stranu, pokud budeme v našem inovačním a investičním úsilí úspěšní, pak máme nepochybně šanci naše zájmové odvětví, ve kterém se všichni angažujeme a které máme rádi, uspět.

Přednáška prezentovala především ty hutní aplikace, kde lze paralelně s tradičními úsporami energií prezentovat i enviromentální přínosy. Izolováním licích pánví je možné vedle známých provozních přínosů dosáhnout i významného snížení spotřeb zemního plynu a tím i emisí na pánvových ohřevech. Neméně zajímavým efektem je i snížení spotřeb elektrické energie na zařízeních sekundární metalurgie. V závěru přednáška referuje i o izolačních konceptech pro EOP, jejichž rozvoj lze vzhledem k očekávané transformaci výroby oceli ve smyslu strategií „trvale udržitelného rozvoje“ nepochybně očekávat. Aktuálním příkladem uplatnění této rozvojové strategie je ohlášená investice ve firmě Liberty Ostrava.

V přednášce jsou rovněž v závěru stručně představeny nejnovější mikroporézní materiály, jejichž úspěšnými aplikacemi ve vyzdívkách primárních hutních agregátů se firma Promat snaží přispět k naplnění ambiciózních enviromentálních cílů. Poděkování patří v tomto směru i našim průmyslovým a výzkumným partnerům, bez kterých by nebylo možné očekávané výsledky ověřit a tím podpořit další nabídku a rozvoj inovačních projektů.

LITERATURA

- [1] Boston Metal Electrifies Steel Manufacturing Using Electrolysis (no hydrogen required to make CO₂ - free steel), Treehugger, Lloyd Adler 21st July 2022
Original source: Kim, Jinsoo, et al. "Decarbonizing the Iron and Steel Industry: A Systematic Review of Sociotechnical Systems, Technological Innovations, and Policy Options." Energy Research & Amp; Social Science, vol. 89, 2022, p. 102565., doi: 10.1016/j.erss.2022.102565
- [2] Liberty makes historic investment in Ostrava's GREENSTEEL transformation, Furnace International, Zahra Awan, 8th July 2022.
- [3] Befesa announces organizational changes to seize double-digit sustainable global growth opportunities in the next 5 years, Furnace International, Zahra Awan, 15th July 2022.

DEVELOPMENT OF THE STEEL LADLE AMC BRICKS WITH HIGHER CORROSION AND EROSION RESISTANCE FOR WALL AND BOTTOM**VÝVOJ AMC STAVÍV PRE VÝMUROVKY LIACICH PANIEV S VYŠŠOU ODOLNOSŤOU VOČI KORÓZII A ERÓZII STIEN A DNA**

¹Dáša CHUDÍKOVÁ, ¹Radomír ŠIMKO, ¹Rastislav HIRJAK, ¹Viera MIŠANEKOVÁ,
²Tomáš KUCHÁR, ²Alexander NOVOTA

¹RMS Košice, s.r.o., Košice, Slovenská republika

²Intocast Slovakia s.r.o., Košice, Slovenská republika

Abstrakt

Súčasný trend vo vývoji stavív pre liace panvy sa zameriava na materiály s vysokými úžitkovými vlastnosťami a relatívne nízkou cenou vo vzťahu k merným nákladom na tonu vyrobenej ocele. Na znižovaní merných nákladov sa podieľa najmä výroba ocele v dôsledku zavedenia nových druhov žiaruvzdorných materiálov vyšších akostí, so zlepšenými termo-mechanickými vlastnosťami i zvýšenou odolnosťou proti pôsobeniu oceliarskych trosiek. Za účelom vytvorenia optimálnej tekutej a reaktívnej trosky sa pridávajú troskotvorné prísady. V priebehu odpichu tavby sa do odlievacej panvy pridávajú dezoxidačné, legujúce a odsírovacie prísady. Pri odpichu ocele do liacej panvy sa používa syntetická troska, ktorá slúži ako odsírovacia a rafinačná zmes s tepelno-izolačnými vlastnosťami. Tieto faktory vplyvajú na životnosť výmurovky liacej panvy.

Abstract

Current tendency in development of refractory bricks for ladle bottoms focuses on materials with better properties and relatively low price in relation to the specific cost of 1 ton of produced steel. Reduction of the specific cost is achieved mainly through the production of steel with application of new kinds of refractory materials with higher properties, for example better thermo- mechanical properties and higher resistance to ladle steel slag. Slag-making agents are added in order to form optimal liquid and reactive slag. Deoxygenating, alloying, and desulphurating agents are added into ladle during tapping. Synthetic slag is used during tapping steel to ladle - it acts as desulphuring and refining substance thermo-insulating properties. These factors affect the performance of refractory lining on the bottom of ladle.

1. VLASTNOSTI Al_2O_3 -MgO-C STAVÍV

Žiaruvzdorné stavivá Al_2O_3 -MgO-C (AMC) z produkcie RMS Košice s.r.o. sú živitou viazané kompozitné materiály, ktorých hrubá frakcia pozostáva zo zŕn korundu, bauxitu a bezželezitej magnézie. Ďalšie frakcie obsahujú vločkový grafit, antioxidanty a prísady. Napriek vysokým výrobným nákladom si tento typ stavív vďaka svojim vynikajúcim vlastnostiam udržiava u odberateľov v oceliarskom priemysle stabilnú pozíciu. AMC stavivá si v redukčnom prostredí zachovávajú svoju vysokú mechanickú pevnosť aj pri vysokých teplotách, dobrú odolnosť voči teplotným šokom a voči korózii oceliarskou troskou. Vzhľadom na technológiu výroby sa fázové zloženie ako aj štruktúra AMC materiálov počas vysokoteplotnej expozície v prevádzke mení s pozitívnym vplyvom na ich úžitkové vlastnosti. Vo výrobnom portfóliu spoločnosti RMS Košice s.r.o. je niekoľko druhov AMC stavív určených pre aplikácie s rôznym technologickým zameraním. V **Tab. 1** sú uvedené technické parametre troch stavív, ktoré sa navzájom líšia svojou mikroštruktúrou.

Tab. 1 Parametre ALKO AMC stavív po temperovaní

Typ staviva		ALKO 80 AMC-S	ALKO 85 AMC-K	ALKO 80 AMC-D
Chemické zloženie [%]	Al ₂ O ₃	78	92	75
	MgO	6,5	6	12
	C	5	5	5
ZP [%]		6-8	5-7	5-7
PTL [MPa]		35	70	50
OH [kg. m ⁻³]		2980	3100	3150

1.1 Fyzikálne parametre AMC stavív po karbonizácii

Na správnu funkciu nepálených stavív v tepelnom agregáte vplyvajú okrem kvality a výberu vhodných surovín, dodatočné termochemické a termofyzikálne procesy, ku ktorým počas výroby nemohlo z technologických dôvodov dôjsť. Stavivá s obsahom grafitu sú najčastejšie spájané fenol-formaldehydovou živickou s prebytkom fenolu - novolakom, alebo rezolovou živickou, no používa sa aj syntetická vysokoteplotná smola. K polykondenzácii dochádza temperovaním na teploty 160-200 °C, kedy nadobúdajú stavivá svoju mechanickú pevnosť. Po inštalácii do tepelného agregátu dochádza pri jeho ohreve od teplôt 350 °C k dehydrogenácii, karbonizácii a čiastočnej oxidácii. Až do 900 °C je H₂O generovaná niekoľkými reakciami, s maximálnou rýchlosťou vývoja medzi 200 a 500 °C. Produktom týchto reakcií je amorfny uhlík náchylný k oxidácii. Táto štruktúra je len dočasná a má tendenciu eliminovať defekty pri teplotách nad 1000 °C. Vo väčšine materiálov sú tieto zmeny sprevádzané zvýšenou pórovitosťou v dôsledku vývoja prchavých látok a tvorbou trhlín. Objemové zmeny spojené s postupnou tvorbou fáz tiež menia vlastnosti materiálu. Zdanlivá pórovitosť po žíhaní na 1000 °C rastie, vplyvom úniku prchavých látok. No sú aj také materiály, v ktorých je po žíhaní na teplote 1000 °C zdanlivá pórovitosť nižšia. Tieto materiály je vhodné používať na najnamáhanejšie časti tepelných agregátov ako sú dopadové miesta a dno liacej panvy.

Prítomnosť grafitových vločiek poskytuje niektoré výhody, ako je zvýšenie flexibility, tepelná vodivosť, odolnosť proti tepelným nárazom a odolnosť voči korózii roztavenou troskou [3]. Avšak pri teplotách medzi 800 a 900 °C je grafit citlivý na oxidáciu, ktorá vytvára CO alebo CO₂ a modifikuje pórovitosť materiálu a vyššie uvedené vlastnosti [3]. V takýchto prípadoch je nutné grafit v stavive ochrániť prídavkom antioxidantu. Tvorba fázy v reakcii s antioxidantom je nestabilná. Deje prebiehajúce v týchto stavivách sú závislé na vstupných surovinách na ich pôvode, mineralogickej skladbe, zrnitosti a množstve. V **Tab. 2** sú uvedené hodnoty základných technických parametrov vzoriek po karbonizačnom výpale pri teplote 1482 °C po dobu 5 hodín v zásype koksu.

Tab. 2 Parametre hlinítych stavív ALKO AMC po redukčnom výpale na 1482 °C

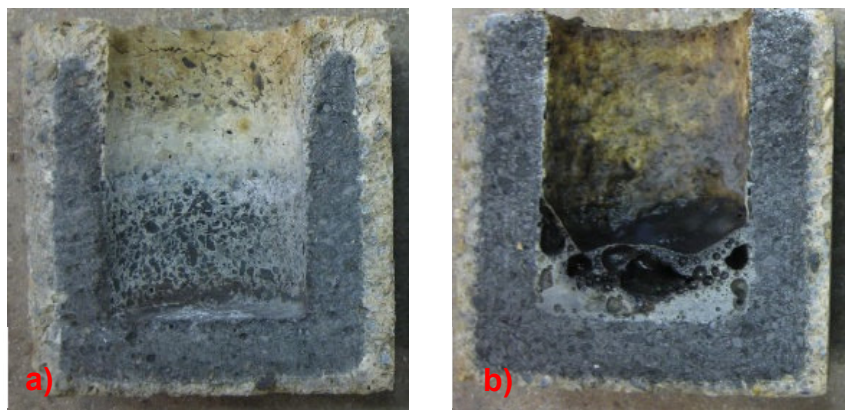
Typ staviva		ALKO 80 AMC-S	ALKO 85 AMC-K	ALKO 80 AMC-D
Chemické zloženie [%]	Al ₂ O ₃	78	92	75
	MgO	6,5	6	12
	C	10	5	5
ZP [%]		8-10	1	8-10
OH [kg. m ⁻³]		2950	3140	3100

Stavivo ALKO 80 AMC-S je určené pre stenu liacej panvy, ktorá je namáhaná hlavne chemicky. Stavivo je zároveň obmývané oceľou, ktorá dopadá pod určitým uhlom odpichu na stenu panvy a zároveň troskou pri kontinuálnom liatí. Obsah uhlíka 10 % zabezpečuje dokonalú ochranu voči korózii troskou pri zachovaní bazicity 2,5 - 3. Stavivo ALKO 80 AMC-D je určené pre dno liacej panvy alebo ako prechodová zóna medzi

oceľou a troskou, ktoré je namáhané ferostatickým tlakom ocele a jeho obsah uhlíka 5 % ho predurčuje, k tomu aby bolo pružné. Stavivo ALKO 85 AMC-K je novo-vyvinuté stavivo pre dno liacej panvy, kde sú náročné prevádzkové podmienky. Toto stavivo sa vyznačuje zníženou zdanlivou pórovitosťou po karbonizácii, ktorá zabezpečuje dokonalú odolnosť dna liacej panvy voči korózii.

1.2 Termochemické a termofyzikálne vlastnosti AMC stavív

Počas testovania odolnosti stavív voči korózii troskou a oceľou nebola pozorovaná penetrácia trosky a ocele do objemu staviva kvality ALKO 85 AMC-K. Svetlosivá povrchová vrstva je vrstva oxidovaná, kde uhlík vyhorel a v tmavosivej vnútorná vrstva obsahuje zostatkový uhlík. V **Obr. 1 a)** vypadla kvapka ocele ktorá absolútne neprenikla do staviva. V **Obr. 1 b)** je to podobné s tým rozdielom, že troska v objeme téglíka ostala, no nezreagovala s povrchom.



Obr. 1 Korózný test stavív ALKO 85 AMC-K a) oceľou pri teplote 1650 °C/5hodín, b) troskou pri teplote 1500 °C/5hodín

Pri korózných testoch boli použité ocele a trosky z produkcie U. S. Steel Košice s.r.o. a ich parametre sú

uvedené v **Tab. 3**. V metalurgii ocele rozhodujúcu úlohu zohrávajú zásadité procesy. Jednako v niektorých prípadoch sa používajú kyslé procesy. Sú známe trosky zásaditého aj kyslého charakteru, ktoré sa navzájom líšia nielen chemickými, ale i fyzikálnymi vlastnosťami. Prvotná troska nachádzajúca sa v bezprostrednom kontakte s výmurovkou tepelného agregátu, rozpúšťa jej zložky, čím sa približuje k stavu nasýtenia. Tento proces možno brzdiť vsadením troskotvorných prísad zásaditého charakteru (vápno, dolomit) u zásaditých procesov alebo kyslého (kremičitý piesok) v procesoch kyslých. Dôsledkom týchto procesov je tvorba trosky zásaditej alebo kyslej. Reaktivita trosky sa určuje koncentráciou oxidov neviazaných v zlúčeninách, ktoré sú schopné pôsobiť s komponentmi kovu. Oxidačná schopnosť trosky je určovaná koncentráciou voľného FeO, neviazaného v silikátoch alebo iných zlúčeninách. Tento voľný oxid železa charakterizuje intenzitu oxidačných pochodov, pretože môže udržiavať oxidačné pochody na rozhraní fáz troska-kov a odovzdávať kyslík kovu z pecnej atmosféry. Trosky majú schopnosť odovzdávať kyslík kovu, okysličovať prímеси kovového kúpeľa, udržať škodliviny mimo kovu a extrahovať kyslík z ocele. V liacej panve prebiehajú aj odsírovacie a dezoxidačné procesy, kedy sa pri odsírení ocele s obsahom kremíka do 0,5 % používa CaSi a pre ťažné, mikrolegované a vysokopevné ocele sa používa CaO. Pre úspešný priebeh 2. stupňa odsírenia je potrebné znížiť aktivitu kyslíka v tavenine na hodnoty nižšie ako 3 ppm homogenizáciou ocele injektážou hliníkového drôtu. Dezoxidácia hliníkový drôtom prebieha podľa rovnice (1):



pričom vzniknutý oxid hlinitý prechádza do trosky. Rozšírená bazicita vypočítaná podľa vzťahu (2) pôvodne zásaditej trosky s $B \in \langle 3; 4 \rangle$ klesá na $B \in \langle 1; 2 \rangle$. Troska sa stáva kyslejšou, pričom viditeľne reaguje so zložkami muriva za intenzívnej degradácie vplyvom tvorby nízkotaviteľných fáz.

$$B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} \quad (2)$$

Tab. 3 Chemická analýza oceliarskej trosky bez zoxidovaného Al.

OC Troska	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	FeO [%]	Fe _{celk.} [%]	MgO [%]	MnO [%]	P ₂ O ₅ [%]	SiO ₂ [%]	S [%]	Al [%]	Bazicita
Č.1	1,71	37,85	11,35	16,87	12,90	5,60	1,23	15,33	0,026	-	2,98
Č.2	0,37	37,70	11,21	13,18	9,11	4,87	0,47	10,33	0,019	12,41	4,37
Č.3	2,42	35,71	3,31	4,47	10,29	7,63	0,10	9,37	0,019	16,12	3,90

Korozívne a erozívne procesy negatívne pôsobia hlavne v oblasti výtokového otvoru, kde sa lokálne prehrieva výmurovka až na cca 2000 °C vplyvom používania procesu fúkania kyslíka pri čistení. Vzniknuté fázy ako sú hercynit ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_t = 1740^\circ\text{C}$), gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_t = 1388^\circ\text{C}$) a wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $T_t = 1540^\circ\text{C}$), sa výrazne taví a dochádza k degradácii výtokového otvoru.

1.3 Fázové premeny v AMC staviva

Tvorba MA-spinelu ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) pri vysokých teplotách vedie k expanzii staviva, ktorá pomáha pôsobiť proti opotrebovaniu škár výmurovky medzi stavivami. Vznik spinelu podľa jednotlivých spôsobov vzniku tiež vedie k tvorbe mikrotrhlín kvôli rozdielu koeficientov tepelnej rozťažnosti medzi produktom a činidlami, čo by tiež mohlo viesť k penetrácii trosky. Z tohto dôvodu je potrebné optimalizovať obsah MgO. MA-spinel sa zvyčajne tvorí od 1000 °C v závislosti od atmosféry, veľkosti zrna a čistoty magnézie.

Charakteristiky vytvorenej fázy spinelu (morfológia, veľkosť zŕn, pórovitosť atď.) závisia od toho, ktorý mechanizmus sa vyskytuje [5,6]. K týmto fázovým premenám dochádza vo výmurovke liacej panvy pri mimopecnom spracovaní ocele. Pred uvedením oceliarskej panvy do prevádzky sa predhreje na minimálne 2/3 prevádzkovej teploty, čo je pri odpichovej teplote 1670 °C cca 900 - 1200 °C, doba temperovania je cca 8 hodín. Pri tejto teplote sa začína v povrchovej vrstve staviva tvoriť MA-spinel.

1.4 Životnosť AMC stavív - post mortem analýza

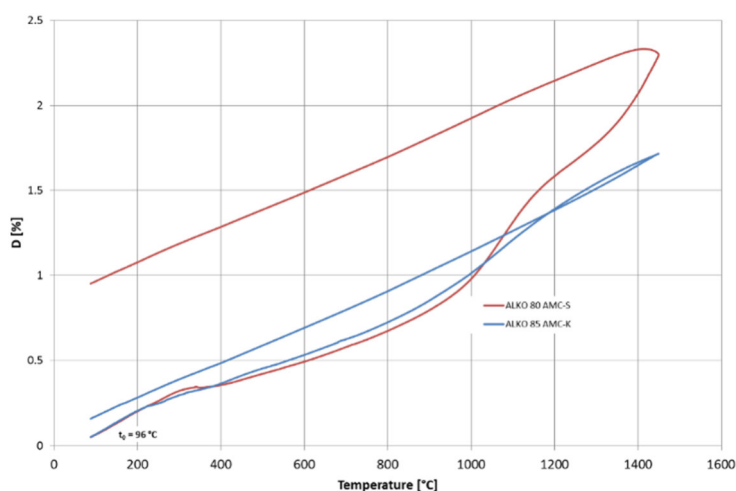
Zmeny v mineralogickom zložení sa analyzovali RTG práškovou difrakciou a zistené rozdiely medzi materiálmi súviseli so zmenami vo fázovom, resp. mineralogickom zložení. S týmto cieľom bola vykonaná komplexná charakterizácia prijatých materiálov pomocou niekoľkých analytických techník. Steny a dno liacich paniev, kde sa bazicita trosiek po odsírení pohybuje okolo 1,5 - 2 sú zväčša vymurované stavivami AMC. Pri odsírení sa používa kovový hliník, čo znižuje bazicitu trosiek z pôvodných 3 na min. 1,5. Stavivo ALKO 85 AMC - K sa používa ako pracovná výmurovka dna liacej panvy, má excelentné vlastnosti po temperovaní a po karbonizácii. V skúšobnej panve bola jeho životnosť 86 liatí. Pôvodný rozmer hrúbky tvarovky (250 mm) sa zmenšil rovnomerne po celej dĺžke o 15 mm, to je v priemere na jednu tavbu 0.175 mm. Zostatkové hrúbky boli dvojnásobné voči konkurenčným stavivám. Na **Obr. 2** je zostatok staviva ALKO 85 AMC-K, na ktorom nie je v povrchovej vrstve pozorovať infiltráciu ocele do objemu staviva.



Obr. 2 Stavivo ALKO 85 AMC-K odobraté po ukončení kampane z dna liacej panvy

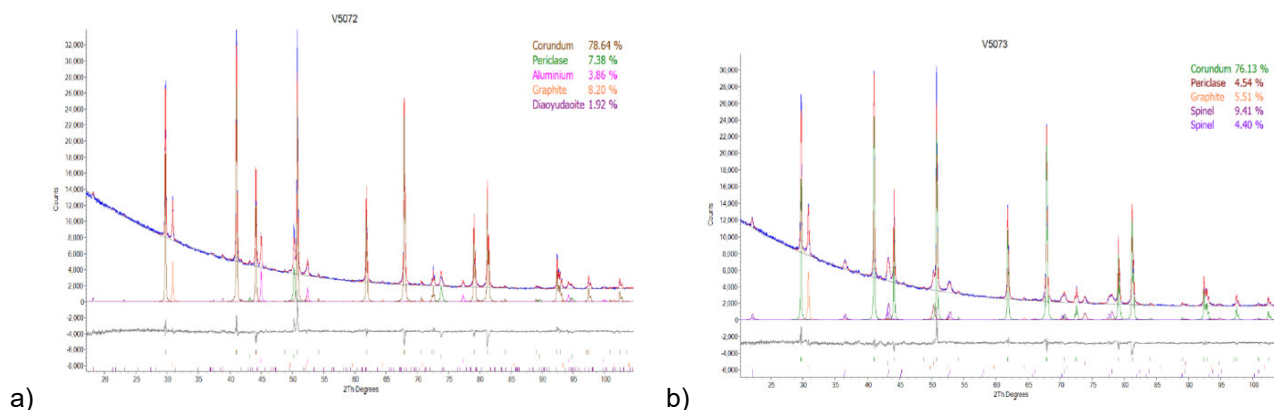
Vo vrstve cca 40 mm od povrchu dna došlo k prieniku ocele a vytvoril sa zliatok, ktorý zatiekol aj do špáry medzi stavivami. Nakoľko nie sú známe teplotné pomery v panve, dá sa odhadovať, že k zatečeniu a deštrukcii došlo pri znížení teploty.

Stavivá ALKO 85 AMC-K a ALKO 80 AMC-S boli podrobené testu teplotnej rozťažnosti. Dilatačná krivka (Graf 1) je daná povahou použitej vstupnej suroviny. Stavivo ALKO 85 AMC-K vykazuje pri teplote 1450 °C nižšie hodnoty pomerného predĺženia cca 1,7 % bez výraznejšej nevratnej zmeny rozmerov. Stavivo ALKO 80 AMC-S má do teploty 1000 °C lineárny nárast asi 1 %, no v intervale 1000 - 1450 °C je to nárast až 1,3 %. Toto stavivo vykazuje trvalý objemový nárast po výpale asi 0.7 %. V stavive po výpale pri teplote 1450 °C prebehnú nevratné objemové zmeny, ktoré nie sú pozorovateľné na stavive ALKO 85 AMC-K.



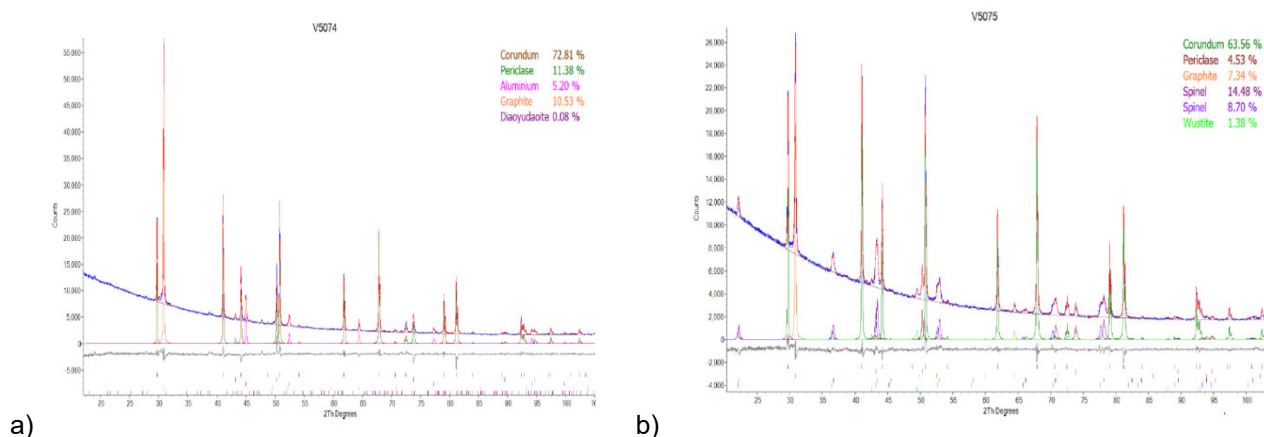
Graf 1 Vplyv teploty na pomerné predĺženie živcou viazaných AMC stavív pred karbonizáciou.

Pre pochopenie priebehu nevratných zmien bola vykonaná fázová a chemická analýza oboch stavív po temperovaní a po redukčnom výpale pri teplote 1482 °C. Tieto stavivá boli nepoužitú, neovplyvnené troskou ani oceľou. V stavive ALKO 85 AMC-K po temperovaní boli identifikované fázy ako je korund (Al_2O_3), periklas (MgO), diaoyudaoit ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), uhlík (C) a voľný hliník (Al). Po redukčnom výpale na 1482 °C sa fázové zloženie staviva mení. Od teploty 1000 °C sa tvorí spinel ako uvádza **Obr. 3**. V tomto grafe nebola identifikovaná žiadna prechodová fáza ochrany uhlíka voči oxidácii, v oboch prípadoch sa uhlík nachádza v nezmenenej forme. Po karbonizácii pri teplote 1482 °C vznikol v pozorovaných vzorkách MA spinel, ktorý bol identifikovaný s dvoma vlnovými dĺžkami, je preto možné predpokladať, že sa časť vytvorila reakciou antioxidantu a periklasu a časť reakciou korundu a periklasu.



Obr. 3 Fázová analýza staviva ALKO 85 AMC-K po a) temperovaní na 200°C a b) karbonizácii 1482°C

Stavivo ALKO 80 AMC-S vykazuje pri zvýšení teploty do 1482°C nevratné fázové premeny spôsobujúce objemové zmeny (Graf 1). Tieto objemové zmeny súvisia s premenou a vznikom spinelu, ako to dokazuje **Obr. 4**. Aj v prípade fázových premien v stavive AMC-S sa nachádzajú dve identifikované fázy MA spinelu v dvoch mriežkových parametroch.



Obr. 4 Fázová analýza staviva ALKO 80 AMC-S po a) temperovaní pri 200°C a b) karbonizácii pri 1482°C

Tá istá vzorka po ukončení kampane bola podrobená fyzikálnej a chemickej analýze, v **Tab. 4** sú uvedené fyzikálne parametre staviva. Stavivo ALKO 85 AMC-K je jedinečné tým, že jeho pórovitosť po karbonizácii sa znižuje a znižuje sa aj jeho objemová hmotnosť. Tento dej je zrejme spôsobený vznikom amorfného uhlíka, ktorý sa nepodarilo dokázať. V „post mortem“ stavive z dna liacej panvy sa po 86 tavbách zvýšila jeho pevnosť v tlaku a ďalším redukčným výpalom sa zvýšila o ďalších 20 MPa. Chemicky sa povaha staviva nezmenila, nastala mierna difúzia oxidu vápenatého (CaO) a oxidu železitého (Fe₂O₃), čo potvrdzuje zníženie zdanlivej pórovitosti, teda uzavretie pórov.

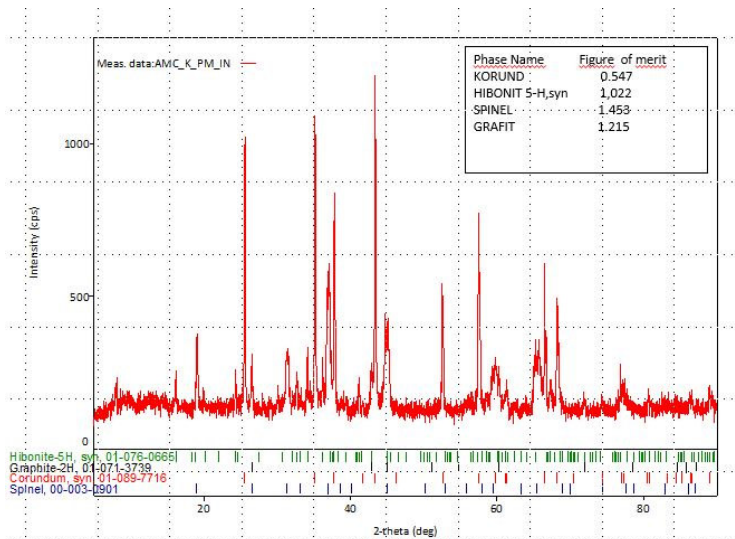
Tab. 4 Fyzikálne parametre staviva ALKO 85 AMC-K po 86 tavbách

Technické parametre staviva „post mortem“ v dodanom stave					
Stavivo	Objemová hmotnosť (kg.m-3)	Zdanlivá pórovitosť (%)	Pevnosť v tlaku za studena (MPa)	Obsah chemického zloženia (%)	
ALKO 85 AMC-K	3143	5,47	105	Al ₂ O ₃	82,27
Technické parametre staviva „post mortem“ po karbonizácii.				CaO	0,17
ALKO 85 AMC-K	3098	2,69	127	SiO ₂	0,33
				MgO	7,66
				Fe ₂ O ₃	0,33
				C	6,69

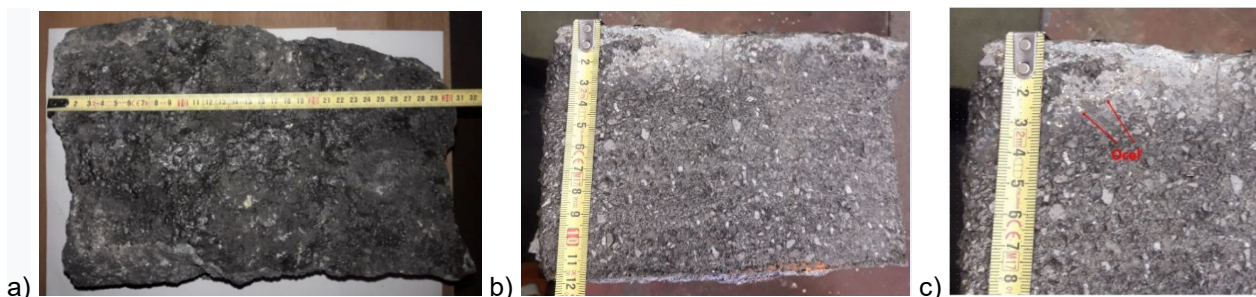
Výsledky fázovej analýzy staviva ALKO 85 AMC-K (**Obr. 5**) po 86 tavbách potvrdilo výskyt pôvodných fáz korundu (Al₂O₃), Grafitu (C) so zmeneným mriežkovým parametrom. Vzorka pre stanovenie fázovej analýzy bola odobratá z miesta pod pretečením kovu v stavive. V objeme staviva bola identifikovaná fáza hibonit (CaO.6Al₂O₃, Tt = 2100 °C), ktorá mohla vzniknúť z povrchovej reakcie medzi korundom (Al₂O₃) a CaO, ktoré mohlo pochádzať z pridanej syntetickej trosky. Je možné povedať, že fázové pomery v stavive ALKO 85 AMC-K sa nelíšia a nie sú negatívne ovplyvnené spracovaním ocele.

Pre porovnanie vlastností bola odobratá vzorka staviva ALKO 80 AMC-S (**Obr. 6**) po ukončení kampane a jeho fyzikálne parametre sú uvedené v **Tab. 5**. Získané hodnoty dokazujú, že sa zvyšuje zdanlivá pórovitosť staviva v priebehu prevádzkovania liacej panvy. Tento dej korešponduje s overenými parametrami po karbonizačnom

výpale. Úbytok na hrúbke výmurovky je 60 mm, otvorené póry pri vysokej teplote dávajú možnosť tavenine preniknúť do objemu staviva, kde pri opätovnom schladení a náhreve tuhnú a spôsobujú olupovania výmurovky po vrstvách.



Obr. 5 XRD fázová analýza staviva AMC-K po 86 ukončení kampane



Obr. 6 Stavivo ALKO 80 AMC-S po ukončení kampane a) blok 3 kusov stavív v stene vedľa seba, b) zostatková hrúbka steny bloku , c) rez penetrovanou časťou staviva .

Chemické zloženie staviva naznačuje difúziu CaO na povrchu, ktoré pochádza zo syntetickej trosky, Fe_2O_3 pochádza z penetrovanej ocele. Ostatné oxidy sa nachádzajú v objeme staviva a pochádzajú zo vstupných surovín. V stavive ALKO 80 AMC-S sa zdanlivá pórovitosť po karbonizačnom výpale zvyšuje a objemová hmotnosť sa znižuje.

Tab. 5 Fyzikálne parametre staviva ALKO 80 AMC-S po ukončení kampane

Technické parametre staviva „post mortem“ v dodanom stave						
Stavivo	Objemová hmotnosť (kg.m-3)	Zdanlivá pórovitosť (%)	Pevnosť v tlaku za studena (MPa)	Obsah chemického zloženia (%)		
				Pôvodná vrstva		Nálep hrúbky do 30mm
ALKO 80 AMC-S	2947	7,5	17,65	Al2O3	74,56	69,56
				CaO	0,37	6,73
				SiO2	2,98	2,92
				MgO	7,75	7,99
				Fe2O3	2,86	4,66
Technické parametre staviva „post mortem“ po karbonizácii.				C	8,26	5,13
ALKO 80 AMC-S	2,878	10,3	27,37			

Ako je spomenuté vyššie na jednu tavbu je to 0,218 mm, čo je údaj získaný výpočtom zo zostatkovej hrúbky po ukončení kampane. Zatiaľ čo zdanlivá pórovitosť staviva ALKO 85 AMC-K po karbonizačnom výpale klesá,

póry sa uzatvárajú a opotrebenie na jednu tavbu je 0,175 mm. Možno teda predpokladať, že stavivo ALKO 85 AMC-K bude mať za rovnakých podmienok 1,5-krát vyššiu životnosť.

2. ZÁVER

Stavivá $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ (AMC) sú vhodnou výmurovkou liacich paniev pre oceliarne, kde bazicita trosiek dosahuje hodnoty 2,5-3, kde obsah MgO s troske sa pohybuje na úrovni min. 8,5%. Za týchto podmienok AMC materiály vykazujú bezkonkurenčné úžitkové vlastnosti v porovnaní s inými druhmi stavív, či žiarobetónov. Aj napriek tomu je potrebné pracovať na vylepšovaní ich parametrov s cieľom zlepšenia životností liacich paniev ako celku. Výsledkom nášho vývoja je dosiahnutie stavu, že dopadové miesto liacej panvy s využitím novej rady AMC stavív nie je limitujúcim prvkom životnosti.

LITERATÚRA

- [1] RAND, B., MCENANEY, B. Carbon binders from polymeric resins and pitch. Part I-Pyrolisis behaviour and structure of the carbons. *British Ceramics Transactions Journal*. 1985, vol. 84, p. 175.
- [2] GARDZIELLA, A., SUREN, J., BELSUE, M. Carbon form phenolic resins: carbon yield and volatile components-Recent studies, *Interceram*. 1992, vol. 41, p. 461.
- [3] Cooper, C.F. The role of graphite in the thermal shock resistance of refractories. *British Ceramics Transactions Journal*. 1985, vol. 84, p.57.
- [4] TAFFIN, C., POIRIER, J. The behaviour of metal additives in MgO-C and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories. *Interceram*. 1984, vol. 43, p. 354 and p. 458.
- [5] BAUDÍN, C., ALVAREZ, C., MOORE, R. Influence of chemical reactions in MgO-graphite refractories: I, Effect on texture and hightemperature mechanical properties. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, vol. 82, p. 3529.
- [6] BAUDÍN, C. High temperature mechanical behaviour of magnesia graphite refractories, *Fundamentals of Refractory Technology (Ceramic Transactions Vol. 125)* J. Bennett and J.D. Smith, Editors. The American Ceramic Society, Westerville, 2001, p.73.
- [7] BAKER, B.H. BREZNY, B. 1991. *Dense zone formation in magnesia-graphite refractories*. Aachen, Alemania, 1991, p. 168.
- [8] YAMAGUCHI, A. Application of thermochemistry to refractories. *Fundamentals of Refractory Technology (Ceramic Transactions Vol. 125)* J. Bennett and J.D. Smith, Editors. The American Ceramic Society, Westerville, 2001, p. 157.
- [9] KAMIIDE, M., YAMAMOTO, S., YAMAMOTO, K., NAKAHARA, K., KIDO, N. Damage of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ brick for ladle furnace. *Journal of the Technical Association of Refractories-Japan* 21, 2001, p. 252.
- [10] RIGAUD, M., PALCO, S., WANG, N. Spinel formation in the MgO- Al_2O_3 system relevant to basic refractory proceedings of the UNITECR '95 Kyoto, Japan, 1995, p. 387.
- [11] BAVAND-VANDCHALI, M., GOLESTANI-FARD, F., SARPOOLAKY, H., REZAI, H.R., ANEZIRIS, C.G. The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories. *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2008, p. 563.
- [12] ASAKURA, H., 2003. X-Ray Fluorescence Spectrometry for Refractories, *Journal of the Technical Association of refractories* 23, p.86. DIN EN 993-1 (DIN 51056) 1995. Method of test for dense shaped refractory products. Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity.

PRAKTICKÉ ZKUŠENOSTI S METODOU SOL-GEL PŘI VÝROBĚ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ

Lucie KERŠNEROVÁ, Karel LANG, David ZEMÁNEK, Tomáš STROUHAL, Jiří BAŽANT,
Eva BARTONÍČKOVÁ, František ŠOUKAL, Jiří ŠVEC

P-D Refractories CZ a.s., Velké Opatovice, Česká republika, lucie.kersnerova@pd-group.com

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno, Česká republika

Abstrakt

V posledních letech je trendem využití metody sol gel pro vazbu bezcementových žárobetonů. Klíčovou vlastností takových betonů je možnost rychlejšího vysoušení, což je v aktuální světové situaci více než žádoucí z důvodu úspory energií. Ačkoliv laboratorní práce mnohdy přináší dobré výsledky a práce s hmotami v laboratorním měřítku se zdá být zvládnutá, při přechodu do provozních podmínek narazíme na překážky technologického i technického charakteru. Transfer výrobní technologie z laboratorních do provozních podmínek se tak stává klíčovou součástí každého vývojového projektu.

V tomto článku jsou popsány zkušenosti s výrobou hutných a lehčených prefabrikovaných tvarovek, při jejichž výrobě byla využita technologie sol-gel se zaměřením právě na přenos zkušeností z laboratorního do provozního měřítka.

Klíčová slova: Žárobetony, sol-gel technologie, koloidní roztok, stabilizovaný sol

1. ÚVOD

Sol gel vazba se používá v bezcementových žárobetonech z důvodu zlepšení žárových parametrů (žárovzdornost, únosnost v žáru) a především z důvodu rychlejšího vysoušení. Vznikající gel vytváří vysoce porézní prostorovou síť a výrobek má vyšší permeabilitu. Z tohoto důvodu může voda vázaná uvnitř materiálů snáze unikat v podobě vodní páry při vysoušení. Preskočení fáze sušení u prefabrikátů a urychlení sušení u agregátů znamená značnou časovou a zejména finanční úsporu. V době neustále se zvyšujících cen energií může být tento fakt rozhodující při výběru, jaký materiál zákazník použije.

Nicméně vzhledem k tomu, že pracujeme s koloidními systémy, míra rizika vzniku chyb je vyšší než u běžných hydraulických betonů. Impulem pro shlukování koloidních částic je změna pH, změna teploty, koloidní roztoky stárnou v čase. V kontrolovaném laboratorním prostředí je snazší odstínit většinu negativních vlivů, vyrábíme normová zkušební tělesa, nebo tělesa menších velikostí.

V provozních podmínkách u výroby prefabrikátů je možné alespoň lépe kontrolovat teplotu prostředí. Nicméně už zde se setkáváme s technickými i technologickými překážkami. Při výrobě prefabrikátů je nutné optimalizovat míchací dávku ve vztahu k minimálnímu času zpracovatelnosti směsi.

V případě instalace in-situ je významným parametrem teplota a vlhkost prostředí. Opravy agregátů se často provádí v zimě nebo v noci, proto je nutné přizpůsobit složení směsi (vyšší dávky gelačních činidel).

Pro účely tohoto článku jsou vybrány receptury, hutná a lehčená, u kterých bylo po rozsáhlých laboratorních pracích přistoupeno k provoznímu zkoušení. Článek popisuje proces přípravy žárobetonů s vazbou sol gel v provozních podmínkách.

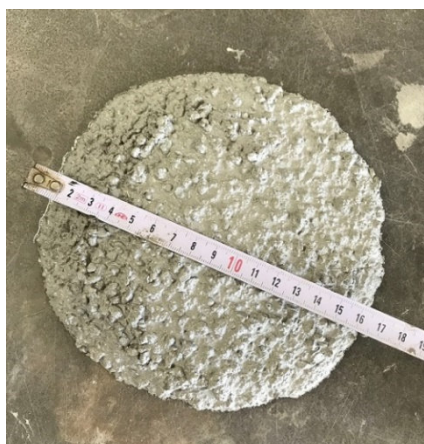
2. LABORATORNÍ PRÁCE

Vybrané receptury pro provozní zkoušení vycházejí z laboratorních prací, kdy bylo cílem stanovit optimální

množství a druh křemičitého solu, plastifikátoru a množství gelačního činidla tak, aby byla směs zpracovatelná po dobu alespoň 20 minut a zároveň vzorky dosahovaly odpovídajících fyzikálně-mechanických parametrů.

Směsi byly připravovány na planetovém mísiči, nejprve byly míchány na stupeň 2 po dobu 30 s, poté během maximálně 30 s byly očištěny stěny a míchadlo o odprášený materiál a následovala homogenizace po dobu 4 minut na rychlostní stupeň 3. Následovalo přesunutí směsi do rozlivového kužele a/nebo forem. Posuzována byla konzistence rozlitím (ASTM C230) a doba tuhnutí. Fyzikálně mechanické parametry byly testovány na normových trámečkách o rozměrech 160×40×40 mm nebo na kostkách o délce hrany 100 mm.

Pro hutné receptury byla určena vhodná dávka křemičitého koloidního roztoku typu 1530 v dávce 4-6 % hmotnostních na celkovou sušinu keramické směsi. Celková voda v systému s touto maticí a vybraným ostřivem a křemičitým solem se pak pohybuje mezi 5-9 % hmotnosti sušiny. Optimální dávka gelačního činidla na bázi MgO byla stanovena na 0,2-0,3 %.



Obr. 1 Zkouška rozlití kužele dle ASTM C230 (vlevo); zkušební trámečky 40x40x160 mm (vpravo)

V případě lehčené tvarovky bylo nutné stanovit množství pěnícího činidla ve vztahu k výše uvedeným proměnným. U pěněných materiálů je klíčovým parametrem množství pěnidla ve vztahu k objemové hmotnosti, pevnosti a také je důležitá stabilita pěny. Postup při přípravě laboratorních lehčených směsí byl stejný jako v případě hutných vzorků.

Při míchání lehčených směsí v laboratorní míchačce docházelo ke špatné homogenizaci hmoty. Větší zrna ostřiva měla tendenci vypadávat z nádoby a docházelo k jejich segregaci, protože napěněním se zvýšil objem hmoty. Došlo tedy k úpravě granulometrie, což mělo za následek kromě lepší homogenizace zvýšení pevností v tlaku po výpalu. Pro provozní zkoušky vybrány směsi s menší velikostí ostřiva na základě pozitivních zkušeností z laboratorního míchání.

Na základě rozsáhlého zkoušení bylo stanoveno optimální množství pěnidla 0,2 % na hmotnost suché navážky. Množství křemičitého solu závisí na nasákavosti ostřiva a jeho granulometrickém rozložení, dávka se pohybuje v rozmezí 10-20 %, u některých jemnozrnných směsí bylo nutné přidat navíc i vodu pro získání konzistence vhodné pro lití. U lehčených materiálů je možné pouze hutnění třesením formy, aby nedocházelo k borcení pěny a sedimentaci těžších zrn. Pro lehčené směsi byla určena dávka gelačního činidla na bázi MgO 0,05 %.

V laboratorním měřítku bylo možné dosáhnout objemové hmotnosti 500 kg.m⁻³, vzorky však byly křehké s neměřitelnými pevnostmi. Zvýšením objemové hmotnosti se zvýšila také pevnost v tlaku, maximálně však bylo dosaženo do 5 MPa. V následující fázi byla upravena granulometrie hmoty, kdy byly využity pouze malé frakce lehčeného ostřiva, nebo receptury neobsahovaly ostřivo žádné. Toto vedlo ke zvýšení pevností v tlaku, proto byla i v provozních podmínkách zkoušena receptura jemnozrnná viz text níže.

3. PROVOZNÍ ZKOUŠKY - POUŽITÉ SUROVINY, METODIKA PRÁCE

Na základě laboratorních zkoušek byly sestaveny dvě receptury, které jsou uvedeny v **Tab. 1**. Jemnozrnná matrice se skládala z jemného andalusitu, tabulárního korundu se zrnitostí 325 mesh, 3 reaktivních oxidů hlinitých a mikrosiliky. Jako ostřívo byl použit andalusit nebo mullitické ostřívo. Vyšší nasákavost kameniva znamená vyšší přísádek záměsových tekutin, nicméně na druhou stranu postupně se uvolňující voda může přispět k lepší distribuci vody při tuhnutí gelu a tím je zabráněno příliš rychlému vysychání povrchu a dochází tak k zamezení vzniku trhlin.

Receptury byla sestavena podle Andreassenovy křivky zrnitosti s koeficientem $q=0,25$, přičemž maximální zrno je 5 mm. Pro ztekucení byl použit práškový polykarboxylát od firmy BASF.

Tab. 1 Složení hutných tvarovek na bázi andalusitu a mullitického ostříva

Surovina	REC 1	REC 2
Andalusit 0 - 5 mm	60 %	
Mullitické ostřívo		60 %
Kerphalit	10 %	10 %
Tabulární korund 325 mesh	8 %	8 %
Reaktivní Al_2O_3	18 %	18 %
Mikrosilika	4 %	4 %
Plastifikátor	0,1 %	0,1 %
Gelační činidlo	0,267 %	0,3 %
Křemičitý sol 1530	6 %	6 %
Voda	1 %	4,1 %

V případě lehčené tvarovky bylo již ve fázi laboratorních prací zjištěno, že původně zamýšlenou „univerzální“ matrici nelze použít. Matrice je pro pění příliš těžká, a i po dodání lehčených ostřív se nedařilo dosáhnout objemové hmotnosti 1000 kg.m^{-3} . Byly proto sestaveny receptury na bázi izolačního šamotového zlomu (výměty z vlastní výroby) a na bázi kuličkového korundu s novou matricí přizpůsobenou technologii pění. Receptury jsou zaznamenány v **Tab. 2**.

Tab. 2 Receptury pro lehčené tvarovky

Surovina	REC 3	REC 4
Pálený zlom lehčený (0-6 mm)	66,3 %	
Kuličkový korund (0-1mm)		31,8 %
Cenosféry	8,4 %	25,8 %
Reaktivní Al_2O_3	11,6 %	19,4 %
Mikrosilika	10,5 %	17,7 %
Hydratovatelný Al_2O_3	3,2 %	5,3 %
Pěnicí činidlo	0,2 %	0,2 %
Gelační činidlo	0,05 %	0,05 %
Křemičitý sol 1530	10,5 %	21,2 %
Voda	13,3 %	4,4 %

Při poloprovozním zkoušení byly připraveny navážky 60-80 kg podle objemu surovin. Hmoty byly připravovány v rychlomísči Eirich, kdy byly nejprve za sucha homogenizovány po dobu cca 2 minut. Poté byly přidány tekutiny (voda + sol, případně s pěnidlem) a směsi byly míchány další 2-4 minuty do dosažení požadované konzistence potřebné k lití do forem.

Pro lití byly využity dřevěné formy pro tvarovky o rozměrech cca 600x400x150 mm nebo 400x400x150 mm a zkušební kostky o délce hrany 150 mm. Při lití byly směsi „zhutněny“ pouze kývavým pohybem forem bez použití vibračního stolu. Po odlití byla sledována rychlost tuhnutí povrchu, případně vznik trhlin. Po 24 hodinách byla odformována menší zkušební tělesa, dle stupně zatuhlosti ve spodních částech formy byly větší bloky odformovány po 48 nebo 72 hodinách.



Obr. 2 Ukázka technologie výroby prefabrikovaných tvarovek

Po odformování byly tvarovky ponechány volně v prostoru výrobní haly a dle technologických možností byly vypáleny v tunelové peci při teplotě 1510 °C, kdy posun tunelového vozu byl 90 minut. Celkový čas v peci byl cca 3,5 dne.

Po výpalu byl posouzen vzhled těles, vznik prasklin a tělesa byla rozřezána na menší kusy pro testování v laboratoři. Základní zkoušky zahrnovaly fyzikálně-mechanické parametry, trvalé délkové změny.

4. PROVOZNÍ VÝROBA

HUTNÉ TVAROVKY

Při míchání receptury 1 po prvotním smísení se záměsovémi tekutinami došlo během asi 2 minut k postupnému tuhnutí hmoty a nebylo možné odlít zkušební vzorek. Byly odebrány alespoň větší hrudky hmoty pro výpal a následné stanovení vlastností.

U druhé receptury bylo preventivně sníženo množství gelačního činidla na poloviční dávku 0,15 % a k tuhnutí při mísení již nedošlo. K povrchovému tuhnutí začalo docházet již během první hodiny po odlití, v následujících 24 hodinách ztuhly tvarovky v celém objemu, ale povrch byl měkký. Proto byly odklopeny boční desky formy a tvarovky byly takto ponechány v prostředí haly další 2 dny. Během tuhnutí nedošlo ke vzniku trhlin, po 72 hodinách bylo možné s nimi manipulovat standardním způsobem pomocí manipulačních kleští.

Ve srovnání s laboratorními pracemi je tedy nutné použít asi poloviční množství gelačního činidla, což se posléze i potvrdilo při dalších provozních zkouškách.



Obr. 3 Po 2 minutách mísení směs 1 začala tvrdnout již v míchačce (vlevo); směs 2 při míchání (vpravo)

V souvislosti s předčasným tuhnutím směsi v mísiči byl pro další zkoušky uvažován rychlotest pro určení času tuhnutí solu. Určené množství solu (20 g) je na místě smíseno v malé uzavírací nádobě s předepsaným množstvím gelačního činidla. Čas gelace je určen tak, že při otočení nádoby dnem vzhůru nedochází k stékání gelu. V případě, že čas gelace je výrazně nižší, než je uvedeno v **Tab. 3**, je nutné na místě množství gelačního činidla snížit. V opačném případě je nutné přidavek gelačního činidla zvýšit. Při praktické zkoušce ovšem tento test nesplnil očekávání a nadále tedy nebyl využíván.

Tab. 3 Časy gelace pro jednotlivé značky křemičitých solí

Sol	Množství	Činidlo	Množství	Čas
1530 Kostrosol	20 g	2,0 M NaCl	4 ml	25 minut
1530 Lithosol	20 g	2,0 M NaCl	4 ml	40 minut
1530 Kostrosol	20 g	0,5 M NH ₄ Cl	6 ml	15 minut
1530 Lithosol	20 g	0,5 M NH ₄ Cl	6 ml	22 minut



Obr. 4 Vzhled tvarovek ze směsi 2 po zatuhnutí

Tab. 4 Vlastnosti hutných tvarovek po vysušení a výpalu

Surovina	REC 1	REC 1*	REC 1 lab	REC 2	REC 2 lab
Smrštění výpalem (%)		1,16		-0,45	
OH (kg.m ⁻³)	2771	2608	2560	2289	2380
NV (%)	3,98	6,45		9,63	
PZ (%)	11,04	16,75		22,05	
ZH (kg.m ⁻³)	3115	3133		2937	
PTL (MPa)		88,3	95,2	95,7	87,8
TDZ 1550/5 (%)		0,49		-0,02	
ÚT _{0,5} (°C)		1684		1589	

Dle předpokladů je andalusitová směs hutnější než směs s mullitickým ostřivem, ale na malém úlomku nebylo možné stanovit všechny parametry. Proto jsou v tabulce uvedeny hodnoty z jiné zkoušky na této receptuře, aby byly výsledky srovnatelné. Kus odebraný z mísiče nemusí reflektovat skutečné parametry tvarovky, protože hmota nemusela být zcela zhomogenizována.

Při srovnání výsledků laboratorních a provozních nejsou podstatné rozdíly mezi laboratorně připravenými tělesy a tělesy vyřezanými z velkých testovacích bloků.

LEHČENÁ TVAROVKA



Obr. 5 Poškození tvarovky během odformování u směsi 3 (vlevo); prasklina na u tvarovky ze směsi 4 (vpravo)

Receptura 3 s lehčeným zlomem byla dobře zhomogenizovaná, pěna byla při míchání stabilní a směs byla nadýchaná, sama netekla. Do formy byla spíše „nakydána“, ale při zatřesení směs dobře vyplňuje formu a zatéká bez problémů do rohů. Receptura 4 byla na rozdíl od receptury 3 více tekutá a jevila se méně našlehaná. Do formy tekla snáze a zhuštění probíhalo pouze lehkým třesením formy.

Po nalití bylo pozorováno tuhnutí na povrchu. Obě receptury začaly zavadat již po asi 30 minutách od nalití a během několika hodin se vytvořila pevnější vrstva na povrchu. Všechny tvarovky byly přikryty folií z důvodu snížení rizika vzniku trhlin. Po 24 hodinách byl povrch kostek i velkých kvádrů ještě tzv. kožený, proto došlo k odformování všech těles až za další 3 dny.

Odformování kostek proběhlo bez problému, při tuhnutí nedošlo k destrukci pěny, na povrchu nebyly pozorovatelné žádné deformace ani trhliny. Velké bloky byly po odklopení bočnic formy zcela zatuhlé. Při

následné manipulaci kleštěmi však došlo k utržení spodní části bloku č. 3 (pod uchycením kleští). Blok č. 4 se podařilo kleštěmi přenést bez problému, ale po uložení na rošt popraskal v místě uchycení kleští a uložení bloku na příčná železa roštu. Sušením se trhliny již dále nerozšířily.

Po výpalu v tunelové peci nebyly objeveny žádné defekty na receptuře č. 3. U receptury č. 4 došlo mimo rozšíření manipulačních trhlin k popraskání podél hran tvarovky (viz **Obr. 6**). Receptura navržená laboratorně pro zvýšení pevnosti v tlaku je pro provozní podmínky nevhodná kvůli příliš vysokému podílu jemných částic a absenci zrna ostřiva nad 1 mm.



Obr. 6 Vzhled tvarovek po výpalu (vlevo); detail trhliny podél hrany tvarovky rec. 4 (vpravo)

Tab. 5 Parametry lehčených tvarovek po výpalu

Surovina	REC 3	REC 3 lab	REC 4	REC 4 lab
OH po odformování (kg.m ⁻³)	1068		1026	
Smrštění výpalem (%)	-2,0		-1,3	
OH (kg.m ⁻³)	1113	780	997	640
NV (%)	49,23		59,04	
PZ (%)	54,80		60,06	
ZH (kg.m ⁻³)	2462		2547	
PTL (MPa)	16,2	x	15,5	4,46
TDZ 1500/12 (%)	-2,99		-1,25	

Při míchání ve větším objemu vychází u tvarovek vyšší objemová hmotnost než při míchání stejných receptur v laboratorním měřítku. S tímto také souvisí vyšší pevnost po výpalu ve srovnání s laboratorními hodnotami. Je také možné snáze homogenizovat směsi s větším zrnem ostřiva. Zásadním bodem v technologii výroby lehčených bloků není ani tak samotné napěnění, nebo tuhnutí, ale manipulace s bloky. U receptur se sol gel vazbou jsou nižší pevnosti za syrova ve srovnání s cementovými bloky. Tvarovky jsou měkčí a je nutné upravit způsob manipulace s nimi, např. zvětšení příložek manipulačních kleští, nebo pokládat tvarovky na celistvou podložku.

5. ZÁVĚR

Při vývoji nových materiálů je klíčovým okamžikem přenos laboratorních poznatků do provozního měřítká a mnohdy na něm stojí úspěch celého vývojového projektu. Laboratorní práce se totiž zaměřují na samotný materiál, jeho vlastnosti mechanické i žárové, ale nemohou napodobit celý technologický proces. V případě prefabrikovaných žárobetonových tvarovek je nutné se zaměřit na proces míchání a lití tvarovky, kdy je kladen důraz na dosažení optimální konzistence a doby zpracovatelnosti s ohledem na rychlost nalití do formy, zhutnění směsi a uložení na místo tuhnutí. U bezcementových směsí s vazbou sol-gel

Rychlost a průběh tuhnutí pak ovlivňuje čas, kdy je možné tvarovky odformovat. Při výrobě prefabrikátů pracujeme s menším počtem forem, proto je nutné optimalizovat obrátkovost forem ve vztahu k provozu (jednosměnný, dvousměnný nebo třísměnný) a také zohledňujeme termín dodání výrobku.

Po odformování je nutné zajistit bezpečnou manipulovatelnost bez poškození tvarovek, která musí být zajištěna i pro následující sušení, resp. výpal. V běžném provozním měřítku jsou tvarovky převáženy pomocí vysokozdvíhových vozíků, při cestě dochází k otřesům, s tvarovkami manipulují různí lidé s různou mírou zkušeností s těmito materiály.

U hutných tvarovek je obecně menší rozdíl mezi parametry vzorků připravených v laboratorním nebo provozním prostředí. Větší objem provozních mísičů umožňuje lepší homogenizaci ve srovnání s laboratorními míchačkami. Hutné tvarovky jsou méně náchylné ke vzniku poškození při manipulaci.

U lehčených (a obzvláště navíc pěněných) tvarovek je nutné přizpůsobit čas odformování a následnou manipulaci, aby nedošlo k poškození tvarovek.

PODĚKOVÁNÍ

***Tento příspěvek vznikl v rámci řešení projektu Technologické agentury České republiky FW01010077
Žáromateriály vyráběné technologií sol gel.***

LITERATURA

- [1] LUZ, A.P., BRAULIO, M., PANDOLFELLI, V.C. Refractory Castable Engineering. Goller Verlag GmbH. 2015. ISBN 978-3-87264-004-8 734 s.
- [2] KERŠNEROVÁ, L., LANG, K., KOVÁŘ, P., NEVŘIVOVÁ, L. Improving the Properties of Refractory Materials by Sol-gel Method. In *Sborník z konference REFRA 2019*. Praha Silikátová společnost, 2019
- [3] KERŠNEROVÁ, L., KERŠNER, Š., ZEMÁNEK, D., BARTONÍČKOVÁ, E., ŠVEC, J., HRUBÝ, P., ŠOUKAL, F. Lightweight insulating castables made by sol-gel technology In *Sborník z konference REFRA 2022*, Praha Silikátová společnost, 2022

MĚŘENÍ RADIAČNÍCH VLASTNOSTÍ KERAMICKÝCH VRSTEV

¹René PYSZKO, ¹Jozef VLČEK, ¹Mário MACHŮ, ²Milan HENEK, ²Pavel BŘICHÁČEK,
²Naďa PÁVKOVÁ

¹VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Ostrava Poruba, Česká republika
rene.pyszko@vsb.cz, jozef.vlcek@vsb.cz, mario.machu@vsb.cz

²Průmyslová keramika spol. s r.o., Rájec 627, 679 02 Rájec-Jestřebí, Česká republika
henek@prumker.cz, pavkova@prumker.cz, brichacek@prumker.cz

Abstrakt

Keramické materiály jsou široce využívány zejména ve vysokoteplotních průmyslových aplikacích. V některých případech je výhodné upravit radiační vlastnosti povrchu keramické stěny pomocí nánosu tenké keramické vrstvy, přičemž nosná stěna si dále zachovává své původní mechanické, tepelné, chemické a jiné vlastnosti. Požadavkem na nános keramické vrstvy může být v konkrétním případě buď snížení, nebo zvýšení pohltivosti, resp. emisivity povrchu, a to v závislosti na typu agregátu, v něm probíhajícím procesu a převažujícím způsobu transportu tepla. Náplní příspěvku je popis vyvinuté metody pro měření radiačních vlastností a představení prvních výsledků měření několika variant nánosů na bázi korundu a zirkonu. Vyvinuté materiály nánosů jsou posuzovány a porovnávány prostřednictvím integrální hemisférické emisivity, resp. pohltivosti. Pro měření byla vyvinuta nepřímá stacionární metoda. Nános je v přiblížení považován za šedý povrch. Základní nosná deska vzorku je vyrobena z nízkocementového žárobetonu o známém součiniteli tepelné vodivosti, je opatřena nánosem a osazena dvojicí termočlánků. Vzorek je vložen do otvoru ve stěně pece. Měření probíhá při ustálených teplotách pece 1150, 1000, 850 a 700 °C. Pro dva materiály nánosů a nosný žárobeton byla vyhodnocena poměrná pohltivost v závislosti na teplotě. Poměrná pohltivost a emisivita nánosů na bázi korundu vychází výrazně nižší než u nánosů na bázi zirkonu, a to v celém rozsahu měřených teplot.

Klíčová slova: Keramika, emisivita, pohltivost, měření

1. ÚVOD

Vyzdívký z keramických materiálů jsou široce používány v průmyslových zařízeních z důvodů jejich specifických vlastností, mezi něž kromě mechanických parametrů, chemické odolnosti nebo ekonomických ukazatelů patří zejména tepelné vlastnosti včetně odolnosti vůči vysokým teplotám. Ve vysokoteplotních aplikacích lze nalézt případy, kdy jsou využívány jejich tepelně-izolační, tepelně-akumulační a tepelně-radiační vlastnosti. Mnohé keramické materiály nemají ideální všechny uvedené vlastnosti, proto jsou používány kombinace materiálů ve formě sendvičové konstrukce nebo nánosů materiálu na nosné stěně. Tímto způsobem může být také dosaženo vhodnějších radiačních vlastností pomocí speciální povrchové keramické vrstvy.

Radiační vlastnosti povrchů zahrnují pohltivost, odrazivost, průteplivost a emisivitu. Tyto bezrozměrové parametry nabývají hodnot v intervalu $<0, 1>$. Výzkum, který je předmětem příspěvku, se soustřeďuje na neprůteplivé materiály, u nichž součet poměrné pohltivosti $P(1)$ a odrazivosti $R(1)$ je roven jedné. Poměrná pohltivost udává poměr toku energie záření, která je pohlcena povrchem, k toku energie dopadajícího záření, přičemž zbývající část dopadajícího záření je povrchem odražena. Emisivita charakterizuje poměr intenzity vyzařování povrchu k intenzitě vyzařování absolutně černého povrchu o stejné teplotě.

Odraz dopadajícího záření je v limitních případech difúzní nebo zrcadlový (spekulární). V prvním případě se dopadající záření odráží do všech směrů poloprostoru podle Lambertova zákona. Ve druhém případě se odraz

řídí zákony geometrické optiky. Analogické zákonitosti platí pro vlastní vyzařování povrchů. U reálných povrchů je závislost intenzity na směru jak odraženého, tak i vlastního záření, komplikovaná a specifická pro daný materiál, závisí i na úpravě povrchu, polarizaci apod. Hovoříme pak o normálové a směrové odrazivosti, resp. pohltivosti či emisivitě. Pro většinu keramických povrchů v provozních aplikacích vyhovuje s dostatečnou přesností difúzní model. Pro stanovení tepelných bilancí průmyslových agregátů je potřebná hodnota pohltivosti a emisivity pro záření z, resp. do celého poloprostoru, nazývaná celková (hemisférická) pohltivost, resp. emisivita [1,2].

Odrazivost, pohltivost i emisivita jsou u reálných materiálů také funkcí teploty a vlnové délky záření. Rozlišujeme tedy spektrální (monochromatické) hodnoty a integrální (totální) hodnoty, tj. integrované hodnoty pro celý rozsah vlnových délek, které jsou pouze funkcí teploty. Ve výpočtech jsou používány zjednodušené modely povrchů, a to tzv. absolutně černý povrch (černé těleso), který má v celém rozsahu vlnových délek hodnotu spektrální pohltivosti a emisivity rovny jedné, a tzv. šedé povrchy, u kterých je hodnota spektrální pohltivosti a emisivity při dané teplotě nezávislá na vlnové délce a rovná se integrální pohltivosti, resp. emisivitě. Z Kirchhoffova zákona plyne, že integrální emisivita se rovná integrální pohltivosti v případě, že těleso je v tepelné rovnováze s okolím. V případě šedých povrchů, u kterých je emisivita konstantní pro všechny vlnové délky i teploty, tato rovnost platí i v případě tepelné nerovnováhy.

Požadavkem na nánosy keramických vrstev může být v konkrétním případě buď snížení, nebo zvýšení pohltivosti, resp. emisivity povrchu, a to v závislosti na typu agregátu, v něm probíhajícím procesu a převažujícím způsobu transportu tepla. Například v případě spalínové ohřívací pece se stěna pece ohřívá zářením ze spalín, které probíhá pouze na úzkých intervalech vlnových délek, a konvekcí od proudu spalín. Materiál je pak ohříván, kromě sálání a konvekce ze spalín, především širokospektrálním zářením stěn pece. V této aplikaci je proto výhodou vyšší hodnota integrální emisivity stěny pece. Účelem nánosu v tomto případě není snížení tepelné ztráty přes stěnu pece, které lze jednoduše omezit tepelnou izolací stěny, ale intenzifikace sálání na materiál.

Naopak v případě přímotopné elektrické odporové pece, kde konvekce pecní atmosféry je zanedbatelná, je materiál ohříván převážně zářením velkoplošných odporových topných elementů. Přitom je výhodné, aby stěny pece měly vyšší odrazivost, tedy nižší pohltivost a emisivitu. Podobně v případě spalínového traktu může být přínosné snížení pohltivosti stěn, a tedy i emisivity, což umožní snížení ztrát citelného tepla spalín. Opačný případ je u akumulčních elektrických pecí, kde se vsázka ohřívá zářením vyzdívky. V tomto případě je naopak výhodná vyšší hodnota emisivity stěny.

2. METODY MĚŘENÍ EMISIVITY

Přestože teorie elektromagnetického vlnění umožňuje předpovědět radiační vlastnosti, jako je emisivita, pohltivost nebo odrazivost, v praxi se téměř nepoužívá, protože závisí na mnoha parametrech, které je potřeba změřit. Navíc je vhodná spíše pro čisté kovy než pro jejich slitiny nebo oxidy kovů [3]. Obecně metody pro měření pohltivosti a emisivity lze rozdělit na metody stacionární a nestacionární. Podle měřené vlastnosti se rozlišují metody pro měření spektrální vs. integrální emisivity a metody pro měření normálové nebo směrové emisivity vs. celkové (hemisférické) emisivity.

Pro měření emisivity a pohltivosti byla vyvinuta řada metod a přístrojů. Měření je náročné, může být ovlivněno řadou dějů a parametrů, z nichž mnohé je obtížné stanovit. Bilanční metoda umožňuje vyhodnotit radiační přenos bez vlivu odrazů záření z okolí nebo závislosti na vlnové délce. Spočívá ve vyhodnocení energetické bilance radiačních ztrát studovaného vzorku. Jedná se o přímou a absolutní metodu, to znamená, že nevyžaduje referenční standardní emisivitu k získání emisivity vzorku. Aby se vyloučily přenosy vedením a konvekcí, musí být vzorek umístěn v částečném vakuu. Vzorek v pouzdře se zahřívá elektricky a udržuje na teplotě, pro niž se hledá integrální emisivita. Z příkonu potřebného k udržení vzorku na žádané teplotě se počítá emisivita vzorku.

Radiometrická metoda spočívá v současném měření záření ze vzorku a černého tělesa o stejné teplotě a vzájemným porovnáním tepelných toků se získá hodnota emisivity vzorku [5].

Uznávaná a přesná metoda měření normálové integrální emisivity je tzv. SP metoda. Měří se intenzita vyzařování v normálovém směru použitím spektrálně nezávislého širokopásmového infračerveného detektoru. Detekční systém měří záření alternativně ze vzorku a z fyzikálního modelu absolutně černého tělesa. Emisivita se počítá jednoduše jako poměr výstupů detektoru pro vzorek a černé těleso [6].

V práci [7] je popsáno stanovení normálové emisivity v závislosti na teplotě a vlnové délce současným použitím komerčního pyrometru a infračervené kamery v rozsahu teplot 500 až 1000 °C. Nevýhodou metody je omezený rozsah vlnových délek snímaného zářivého toku.

V práci [8] je popsána adaptace Laser-Flash přístroje (LFA) pro měření spektrální emisivity tuhých látek pro teploty nad 1000 °C. Spektrální emisivita se určí z tepelné bilance vzorku, kdy získané teplo z laserového pulzu odpovídá změně tepelného obsahu vzorku.

Metodou použitelnou pro získání teplotní závislosti integrální emisivity i za vyšších teplot je metoda VTT. Zkušební vzorek malých rozměrů o pokojové teplotě se vloží do horké pece. Vzorek se zahřívá v důsledku přenosu tepla převážně zářením a zaznamenává se jeho teplota jako funkce času. Emisivitu materiálu lze odvodit z průběhu teploty v čase za předpokladu, že jsou splněny určité podmínky. Tato nestacionární metoda je poměrně jednoduchá a nevyžaduje speciální vybavení. Teplota vzorku se měří kontaktní metodou [6]. Nevýhodou je vyšší nejistota měření v důsledku časových konstant vlastního vzorku a snímače teploty a ovlivnění přípravkem pro uchycení vzorku. Další metody jsou popsány např. v [10,11].

3. VÝVOJ MĚŘICÍ METODY

Vzhledem k použití keramických nánosů v průmyslových agregátech, u kterých se sledují zejména energetické bilance, jsou vyvíjené materiály pro nánosy posuzovány a porovnávány prostřednictvím integrální hemisférické pohltivosti, resp. integrální hemisférické emisivity, tedy nezávisle na vlnové délce. Nános je v přiblížení považován za šedý povrch, u něhož se předpokládá rovnost pohltivosti a emisivity, další text se proto z důvodu stručnosti odkazuje pouze na měření hemisférické integrální pohltivosti.

Snahou bylo vyvinout takovou měřicí metodu, která co nejvěrněji simuluje reálné podmínky. Jelikož je uvažováno použití nánosů především v ohřívacích pecích, probíhá měření na vzorku, který simuluje stěnu pece. Metoda nevyžaduje náročné přístrojové vybavení. Měření je prováděno s využitím laboratorní pece a teplotních snímačů, konkrétně plášťových termočlánků. Jedná se o nepřímou měřicí metodu, kdy jsou měřeny teploty vzorku a teplota pece, z nichž je počítána hustota tepelného toku a následně pohltivost.

Nevýhodou stanovení pohltivosti nepřímými metodami je nutnost znát některé termofyzikální parametry vzorku, konkrétně u stacionární metody součinitel tepelné vodivosti, u nestacionární metody i měrnou tepelnou kapacitu a objemovou hmotnost, a to buď jen nosné stěny, nebo i povrchové vrstvy, pokud její tepelný odpor a tepelnou kapacitu nelze zanedbat vůči stejnému parametru nosné stěny vzorku.

Bylo odzkoušeno několik variant měřících metod. Primárně bylo nutno rozhodnout mezi metodou stacionární a nestacionární. Stacionární metoda má menší požadavky na znalost termofyzikálních parametrů vzorku, měření probíhá za stabilních podmínek, je proto k dispozici větší objem dat, který umožňuje kvalitnější odfiltrování rušení v měřených signálech a vlivů nestability okolí. Další výhodou je, že do výpočtu nevstupují časové konstanty měřicí aparatury a vyhodnocení pohltivosti je jednodušší po stránce výpočtové. Nevýhodou stacionární metody je dlouhá doba potřebná pro ustálení systému po změně teploty pece.

Dalším krokem byl výběr vhodného tvaru vzorku. V případě nestacionární metody může mít vzorek tvar libovolného tělesa (válec, koule, krychle apod.), v jehož středu je umístěn teplotní snímač. Měření může probíhat během ohřevu nebo ochlazování vzorku. V režimu ohřevu je vzorek vložen do prostoru pece, v režimu

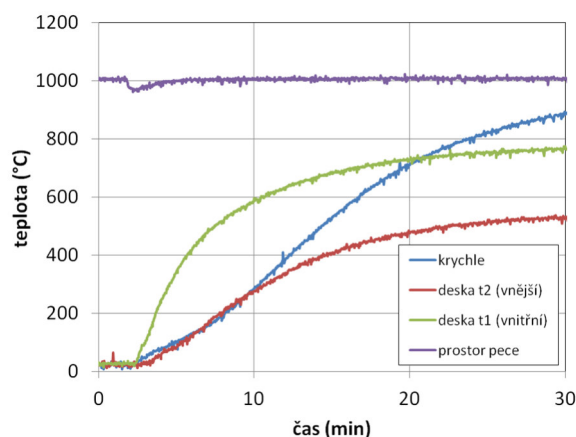
ochlazování je ohřátý vzorek vyjmut z pece a je ochlazován do okolí o definované teplotě, geometrii a pohltivosti.

Stacionární metoda využívá ohřev vzorku ze strany pecního prostoru a současný odvod tepla do okolí přes protější plochu, vzorek má tvar desky, která je umístěna v otvoru ve stěně laboratorní pece. Nosná deska vzorku je zhotovena z žárobetonu, nanesená keramická vrstva může být na straně pecního prostoru nebo na straně okolí podle konkrétní aplikace. Byla zvolena varianta s nánosem na straně pecního prostoru.

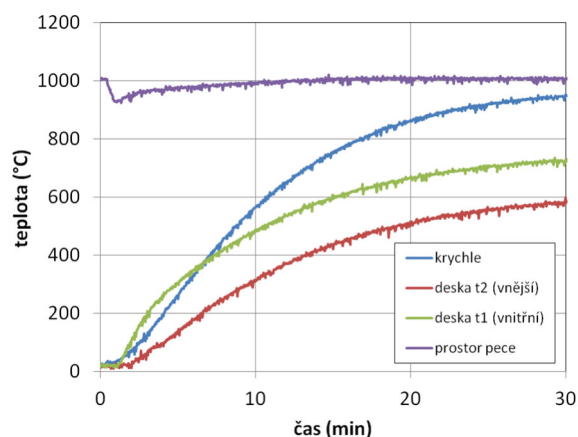
Během vývoje metody byly vyzkoušeny vzorky ve tvaru krychle a desky zhotovené ze dvou různých materiálů. Vzorky byly posouzeny z hlediska rychlosti ohřevu a časové náročnosti měření. První zkušební měření bylo provedeno pro dva vzorky ve tvaru krychle, jeden o straně 65 mm zhotovený ze zde blíže nespecifikované hutné keramiky, druhý o straně 75 mm z lehčené keramiky. Do středu vzorků byly umístěny termočlánky. Vzorky o pokojové teplotě byly vloženy do laboratorní pece předehřáté na teplotu 1000 °C.

Další zkušební měření bylo provedeno pro dva vzorky ve tvaru desky tloušťky 30 mm, v nichž byly dva termočlánky v pozicích o rozteči 14 mm a ve vzdálenosti 8 mm od povrchu. Vzorky byly opět zhotoveny z hutné a lehčené keramiky. Vzorky o pokojové teplotě byly vloženy do otvoru ve stěně laboratorní pece předehřáté na teplotu 1000 °C.

Z průběhů teplot měřených termočlánky (**Obr. 1 a 2**) byly odhadnuty časové konstanty a doby potřebné pro ustálení teplotního pole vzorků. Časové konstanty v jednotlivých měřicích místech vycházejí u vzorků z obou materiálů v intervalu 10 až 35 minut, mezi lehčeným a hutným materiálem nejsou řádové rozdíly, neboť nižší součinitel tepelné vodivosti u lehčené keramiky je kompenzován její nižší měrnou tepelnou kapacitou a objemovou hmotností. Potřebná doba pro dosažení přibližně ustáleného teplotního pole byla cca 1 hodina. Příklad ohřevu plochého vzorku byl navíc numericky modelován, přičemž výsledky odpovídaly měření.



Obr. 1 Zkušební ohřev, lehčená keramika



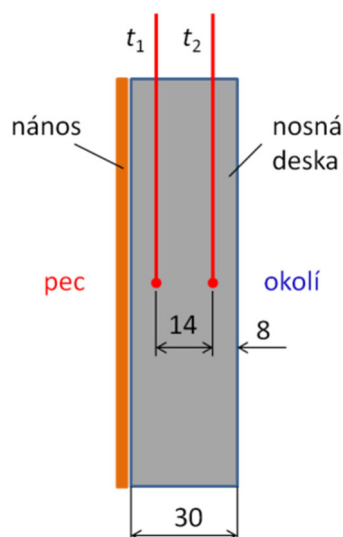
Obr. 2 Zkušební ohřev, hutná keramika

4. POPIS ZVOLENÉ MĚŘICÍ METODY

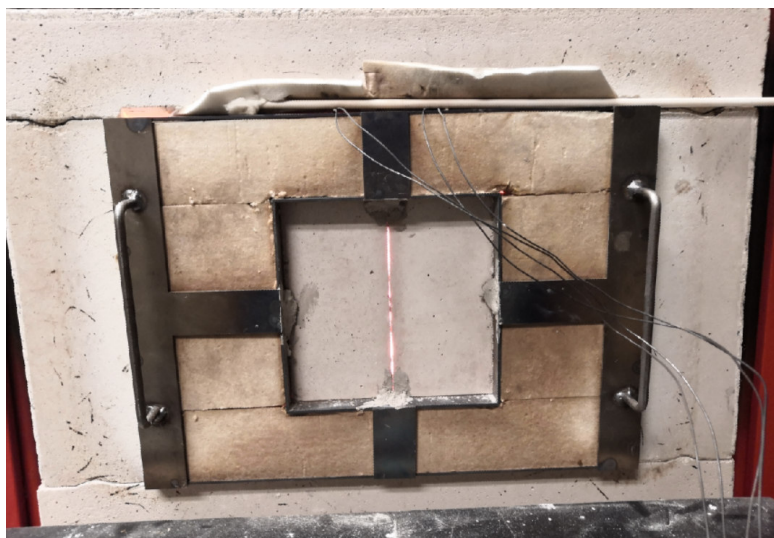
Finálně byla zvolena stacionární metoda a plochý vzorek umístěný ve stěně elektrické odporové pece. Schéma vzorku je na **obr. 3**. Tloušťka vzorku 30 mm byla zachována, je vyhovujícím kompromisem. Větší tloušťka nosné desky by umožnila zvětšit rozteč dvojice termočlánků, čímž by se zvětšila difference teplot a snížila nejistota měření, zároveň by však klesla hustota tepelného toku, a tím i teplotní difference. Nanesená zkoumaná vrstva je na straně pecního prostoru.

Vývoj materiálů a výroba vzorků probíhá ve firmě Průmyslová keramika, spol. s r.o. Základní nosná deska je vyrobena z nízkocementového žárobetonu NOVOBET 1450, u něhož byl měřením stanoven součinitel tepelné vodivosti v závislosti na teplotě. Vzorky jsou odlévány ve speciální formě, ve které jsou napnuty dvě paralelní

silonové struny, vzdálené od sebe 14 mm. Po vypálení vzorku namísto strun vzniknou dva otvory pro termočlánky rovnoběžné s povrchem vzorku. Dosud měřené vzorky byly opatřeny příslušným nánosem a vypáleny při teplotě 1000 °C po dobu 1 hodiny.



Obr. 3 Schéma vzorku



Obr. 4 Umístění dvojice vzorků ve stěně pece

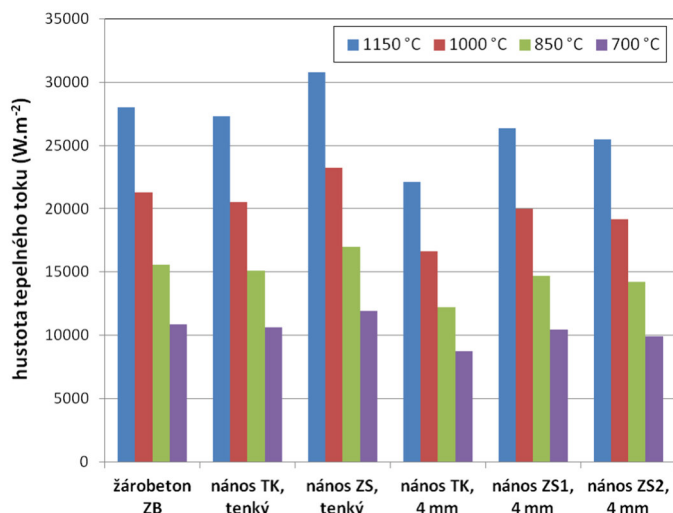
Během měření pohltivosti na Katedře tepelné techniky, VŠB-TUO, jsou vzorky umístěny v rámečku z nerezové oceli, který je ze strany pecního prostoru chráněn izolací z minerální vaty. Pohled na vzorky ve stěně pece je na **Obr. 4**. Plášťové termočlánky typu K o průměru 0,5 mm jsou zasunuty do otvorů ve vzorcích ve směru izotermie a vyvedeny drážkou v izolaci. Najednou lze měřit dva vzorky, které jsou umístěny v rámečku vedle sebe. Rámeček se vzorky je vložen do otvoru pece, předehřáté na teplotu 1150 °C. Po dosažení ustáleného stavu a výdrži je teplota snížena na 1000 °C, poté vždy po ustálení postupně na 850 °C a 700 °C.

Záznam dat probíhá po celou dobu měření. Signály z termočlánků jsou linearizovány převodníky OMEGA TX-402 a převedeny na proudové signály 4 – 20 mA, které jsou měřeny modulem Tedia UDAQ-1416DS s 14-bitovým převodníkem s periodou vzorkování 0,5 s a zaznamenány v počítači.

5. PROVEDENÁ MĚŘENÍ A JEJICH VYHODNOCENÍ

Dosud byly měřeny jak vzorky, u kterých vrstva nánosu měla tloušťku přibližně 4 mm, tak vzorky s tenkým nánosem, jehož tepelný odpor lze zanedbat oproti tepelnému odporu nosné desky. Tloušťka tenkého nánosu musí být co nejmenší, dolní mezí je zrnitost materiálu a podmínka kompaktnosti nánosu. Pro vyhodnocení pohltivosti v případě tenkého nánosu není nutno znát součinitel tepelné vodivosti nánosu. V případě nánosů o tloušťce 4 mm dosud tento parametr nebyl změřen, tyto vzorky lze proto zatím porovnat pouze relativně na základě hustoty tepelného toku, přičemž nelze od sebe oddělit složky tepelného odporu vedením a radiací. Pro srovnání byl také měřen vzorek z žárobetonu bez nánosu.

Vyhodnocení dat je provedeno následovně. Z difference teplot měřených v nosné desce a známého součinitele tepelné vodivosti žárobetonu je vypočtena hustota tepelného toku, poté je dopočítána teplota povrchu vzorku na straně pece, která přibližně odpovídá i teplotě tenkého nánosu. Na základě literárního kritériálního modelu je vypočten součinitel přestupu tepla konvekcí na straně pece a hustota tepelného toku konvekcí. Jejím odečtením od celkové hustoty tepelného toku se získá hustota tepelného toku radiací. Za předpokladu, že uzavřený pecní prostor lze přibližně považovat za černé těleso, je vypočtena poměrná pohltivost povrchu vzorku.

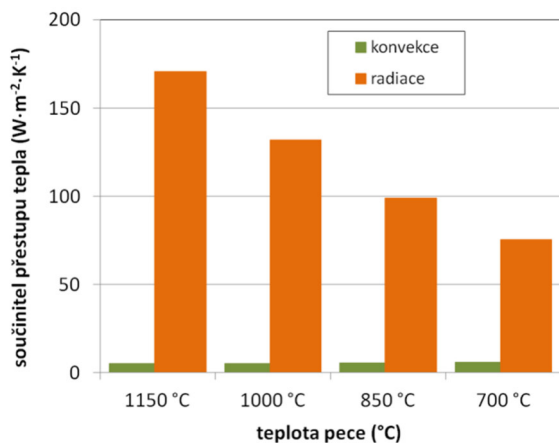


Obr. 5 Hustoty tepelného toku ve vzorcích

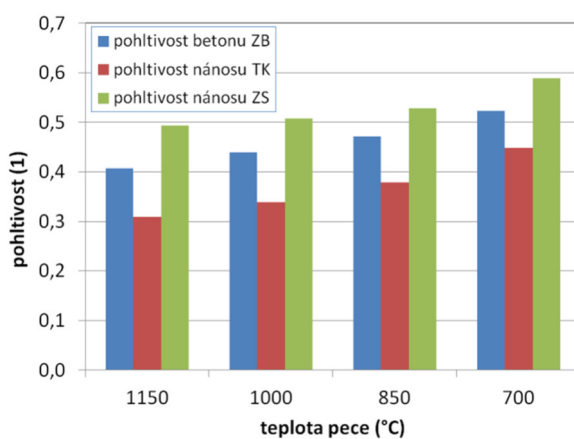
tedy zřejmě vyšší pohltivost než ZB. Tenký nános TK naopak snižuje hustotu tepelného toku, TK má tedy pravděpodobně nižší pohltivost než ZB i ZS.

Vzorky s nánosy tl. 4 mm mají nižší hustotu tepelného toku z důvodu tepelného odporu kondukci v nánosu. Ze srovnání tepelných toků vzorků s nánosy o tloušťce 4 mm plyne, že vrstva TK má vyšší celkový tepelný odpor, složený z odporů kondukce, konvekce a radiace, než vrstva ZS. Zároveň nános ZS2 má mírně vyšší tepelný odpor než ZS1. Vyšší tepelný odpor může znamenat nižší pohltivost povrchu, což bude prokázáno po změření součinitelů tepelné vodivosti nánosů TK, ZS1 a ZS2.

Na **obr. 6** je výsledek vyhodnocení součinitele přestupu tepla konvekci a radiací na straně pecního prostoru pro tenký nános TK. Je vidět, že součinitel přestupu tepla konvekci na povrchu vzorku v elektrické laboratorní peci je zanedbatelný oproti součiniteli přestupu tepla radiací, lze tedy tolerovat případnou nejistotu výpočtu hustoty tepelného toku konvekci z kritériálních vztahů.



Obr. 6 Součinitel přestupu tepla konvekci a radiací na povrchu vzorku TK



Obr. 7 Pohltivosti žárobetonu (ZB) a nánosů na bázi korundu (TK) a zirkonu (ZS)

Pro žárobeton bez nánosů ZB a oba tenké nánosy TK a ZS byla vyhodnocena poměrná pohltivost v závislosti na teplotě při zanedbání tepelného odporu vedením tepla v nánosu a náhradě pecního prostoru černým tělesem, viz **Obr. 7**. Poměrná pohltivost, a tedy i emisivita, nánosů TK je nižší než u žárobetonu ZB, pohltivost

nánosu ZS je vyšší než u žárobetonu i nánosu TK. Měření bude pokračovat pro další vyvíjené materiály nánosů.

6. ZÁVĚR

V provozních aplikacích keramických konstrukčních prvků bývá výhodné upravit radiační vlastnosti stěny pomocí nánosu tenké keramické vrstvy na pracovním povrchu a zároveň zachovat původní mechanické, tepelné, chemické a jiné vlastnosti nosné stěny. Požadavkem na nános keramické vrstvy může být v konkrétním případě buď snížení, nebo zvýšení pohltivosti, resp. emisivity povrchu, v závislosti na typu agregátu a v něm probíhajících dějích. V rámci výzkumného projektu probíhá vývoj materiálů pro keramické nánosy. Náplní příspěvku je popis vyvinuté metody pro měření radiačních vlastností keramických vrstev a prezentace výsledků měření několika variant nánosů na bázi korundu a zirkonu. Byla zvolena stacionární metoda měření, vzorek ve tvaru desky, osazený dvojicí termočlánků, je umístěn do otvoru ve stěně pece. Z vyhodnocené hustoty tepelného toku je vypočtena integrální hemisférická pohltivost, resp. emisivita. Pro teploty pece od 700 do 1150 °C bylo změřeno a porovnáno několik vzorků s nánosem tloušťky 4 mm a s tenkými nánosy o zanedbatelném kondukčním tepelném odporu. Pohltivost byla vyhodnocena pouze pro žárobeton a tenké nánosy. Materiál na bázi korundu má nižší pohltivost než žárobeton, nános na bázi zirkonu má vyšší pohltivost než žárobeton, a to v celém intervalu měřených teplot.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za podpory projektu MPO „Netvarové žárovzdorné hmoty“ (č. EG20_321/0024396) a projektů VŠB-TUO „Nízkoenergetické procesy a materiály v průmyslu“ (č. SP2022/13) a „Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“ (č. SP2022/68).

LITERATURA

- [1] PŘÍHODA, Miroslav a Miroslav RÉDR. Základy tepelné techniky. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-03-00366-0.
- [2] KOPAL, Ivan a Pavol KOŠTIAL. Základy infračervenej termografie: experimentálne metódy materiálového inžinierstva. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, katedra materiálového inženýrství, 2011. ISBN 978-80-248-2519-9.
- [3] MODEST, Michael. F. Radiative heat transfer. 3rd ed. New York: Academic Press, 2013. ISBN 978-0-12-386944-9.
- [4] HAMEURY, Jacques et al. Measurement of Total Hemispherical Emissivity Using a Calorimetric Technique. International Journal of Thermophysics. 2007, 28, 1607–1620, <https://doi.org/10.1007/s10765-007-0213-z>
- [5] MAZIKOWSKI, Adam and Krzysztof CHRZANOWSKI. Non-contact multiband method for emissivity measurement. Infrared Physics and Technology. 2003, 44(2), 91-99.
- [6] PALOPOSKI, Tuomas a Leif Liedquist. Steel emissivity at high temperatures. Vuorimiehentie: VTT Technical Research Centre of Finland, 2005. ISBN 951.38.6718.8
- [7] BALLESTRÍN, Jesus et al. Pyrometric method for measuring emittances at high temperatures. AIP Conference Proceedings 1734, 130003 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4949213>
- [8] HAY, Bruno et al. High temperature thermophysical properties of advanced materials for nuclear design. In: 2nd IMEKO TC11 International Symposium Metrological Infrastructure, 15-17 June 2011, Cavtat, Dubrovnik Riviera, Croatia.
- [9] KRENEK, S. et al. A Dynamic Method to Measure Emissivity at High Temperatures. International Journal of Thermophysics, 2015, 36(8), 1713-1725.
- [10] NASA. Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids. Conference proceedings of Symposium on Measurement of Thermal Radiation Properties of Solid. Dayton, 1963.
- [11] KAUDER, Lonny. Spacecraft Thermal Control Coatings References. NASA, 2005.

POUŽITÍ ŽÁROBETONOVÝCH TVAROVEK V CHLADIČI CEMENTÁŘSKÉ PECNÍ LINKY

¹Pavel BŘICHÁČEK, ²Oldřich DRÁPAL

¹ Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec-Jestřebí, Česká republika, brichacek@prumker.cz

² Českomoravský cement, a.s., závod Mokrá 359, Mokrá-Horákov, Česká republika,
oldrich.drapal@cmcem.cz

Abstrakt

Vyzdívky cementářských chladičů jsou během provozu vystaveny extrémním podmínkám. Prudké změny teplot, abraze a mechanické namáhání, společně s velmi omezenou možností vysoušení a temperace, značně limitují použití klasických technologií vyzdívek. Zajímavou alternativou k zavedeným postupům může být použití žárobetonových tvarovek, které naše společnost rozvíjí v posledních letech. Základní koncepce tohoto řešení a první praktické zkušenosti z provozu jsou obsahem předkládaného článku.

Klíčová slova: Roštový chladič, žárobetonové tvarovky, lávky, zavěšený strop, bull nose

1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY VÝROBY A CHLAZENÍ SLÍNKU

Základní a hlavní složkou všech cementů pro všeobecné použití je jemně mletý portlandský (křemičitanový) slínek. Po přidavku regulátoru tuhnutí vznikne portlandský cement CEM I (další třídy cementů obsahují ještě jiné příměsi). Portlandský slínek má podobu tvrdých spečených (slinutých) hrudek o rozměru cca 10-60 mm. V poslední době, současně s doplňováním cementářských linek o kalcinátor, se ve slínku nachází také nezanedbatelná část prachového podílu.

Portlandský slínek vzniká výpalem surovinové směsi vápence a jílu nebo hlín, případně korigujících přísad, v přesně předepsaném a průběžně kontrolovaném složení tak, aby byla kontinuálně zajištěna stejná kvalita páleného slínku. Pálí se nejčastěji v rotačních pecích na teplotu 1450 °C. Během výpalu se v surovinové směsi rozpadají původní minerály a postupně vznikají nové, tzv. slínkové minerály, zkráceně označené jako C₃S - alit, C₂S - belit, C₃A - trikalciumaluminát a C₄AF - celit. [1]

Minerál alit je v portlandském slínku hlavním nositelem pevnosti a dalších pozitivních vlastností. Ze všech slínkových minerálů vzniká jako poslední, až při maximální teplotě výpalu 1450 °C. Alit je pod 1250 °C termodynamicky nestabilní a při pomalém chlazení má tendenci rozkládat se zpět na belit a volné CaO. Tomu se snažíme zabránit co možná nejrychlejším chlazením slínku v chladiči, který technologicky navazuje na pec. [1]

Historicky byly pecní linky osazovány různými typy chladičů, například planetovými či rotačními, v současnosti jsou ale nejvíce rozšířené chladiče roštové, které mají několik nesporných výhod. Jsou konstrukčně vcelku jednoduché, mají vysokou účinnost chlazení, a protože nerotují, lze v nich poměrně jednoduchým způsobem zachycovat unikající ohřátý vzduch, který se využívá jako sekundární vzduch pro výpal v peci, případně pro předehřev suroviny.

2. ROŠTOVÝ CHLADIČ

2.1 Princip funkce roštového chladiče

Roštový chladič je podlouhlá uzavřená komora obdélníkového průřezu, jejíž podlahu tvoří perforovaný rošt. Horký slínek o teplotě 1450 °C padá z rotační pece přímo na jeden konec roštu. Po roštu se poté pohybuje v podélném směru v souvislé vrstvě tloušťky cca 0,5 m (u moderních systémů až 1 m) na druhý konec chladiče, kde již vychlazený slínek o teplotě cca 100 °C vypadává do drtiče.

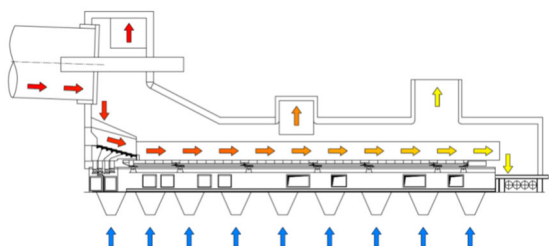
Chlazení slínku zajišťuje velký objem studeného vzduchu, který je vháněn soustavou ventilátorů z prostoru pod roštem, a prochází vrstvou slínku, které odebere část tepla. Ohřátý vzduch pak opouští chladič v jeho horní části. Část vzduchu stoupá přirozeně přímo k hlavnímu hořáku pece, další část míří do kanálu terciálního vzduchovodu, zbylý nejméně ohřátý vzduch pak odchází odtahovým kanálem na konci chladiče. Komora chladiče funguje v přetlakovém režimu.

Princip funkce roštového chladiče je patrný ze schématu na **Obr. 1**.

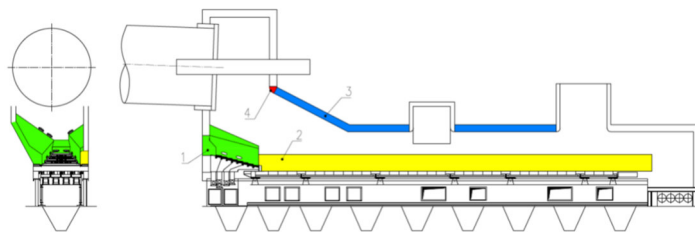
2.2 Princip funkce roštového chladiče

Z uvedeného funkčního schématu je patrné, že žárovzdorné vyzdívky v roštovém chladiči, zejména v blízkosti výpadu z pece, jsou vystaveny extrémním podmínkám. Na jedné straně přímo z výšky padající (a někdy i značně rozměrné) kusy slínku namáhají vyzdívky mechanicky, dále pohybující se slínková vrstva působí na boční stěny abrazně, zespodu působící velké množství studeného vzduchu pak ve vyzdívkách vytváří teplotní gradient, potažmo teplotní šoky. Vyzdívky v chladiči je navíc velmi obtížné pozvolna vysoušet. Hlavní hořák směřuje na druhou stranu do rotační pece, pro tento účel jej tedy použít nelze, vnitřní objem komory chladiče je pak natolik velký, že není technicky možné jej vytemperovat žádným externím mobilním zdrojem tepla. První ohřev nově instalovaných vyzdívek tedy přichází až během provozu společně s postupujícím slínkem. Uvedené faktory do určité míry omezují použití jak klasických pálených staviv, tak i monolitických žárobetonů.

Na **Obr. 2** jsou barevně zvýrazněny kritické části vyzdívky roštového chladiče. Pod obrázkem následuje stručný popis jednotlivých částí a jejich specifik. Čísla podkapitol zde odpovídají číslům pozic na obrázku.



Obr. 1 Funkční schéma roštového chladiče



Obr. 2 Schéma částí vyzdívky roštového chladiče

2.2.1. Vstup do chladiče (pozice 1)

Vstup do chladiče je tvořen šikmým, pevným roštem, na který z výšky několika metrů volně dopadá slínek z pece. Kusy slínku mohou v krajním případě mít hmotnost i několika tun. Slínek by se měl ze šikmého roštu působením gravitace a přiváděného vzduchu volně sesouvat na navazující rovný rošt, po kterém je dopravován dále po chladiči. Reálně se ale stává, že zejména větší kusy slínku na šikmém roštu uvíznou a nejsou schopny samostatného pohybu. Proto bývá v těchto partiích osazena soustava několika vzduchových děl, která jsou schopna vysláním rázu stlačeného vzduchu dostat slínek opět do pohybu.

Protože se šikmý rošt půdorysně rozšiřuje od čelní stěny směrem k rovnému roštu, má vyzdívka těchto partií velmi specifický tvar asymetrického, čtyřbokého komolého jehlanu. Pro tvarovou podobnost se této části vyzdívky říká „podkova“ nebo také „lávky“. Jedná se o nejvíce namáhanou část vyzdívky v celém chladiči, a to jak mechanicky a teplotně, tak i změnami teplot a „výstřely“ vzduchových děl. Materiálově zde i kvůli geometrické složitosti vyzdívky hrají prim zejména monolitické žárobetony. Jejich hlavní slabinou je nemožnost kvalitního vysušení (jakkoliv ji v posledních letech zmírňuje používání betonů s chemickou vazbou) a potřeba komplikovaného bednění. Ačkoliv se vnitřní objem lávek částečně dozdvíá pálenými staviv, i tak je monolitická vyzdívka v některých místech velmi masivní. To jednak zvětšuje vliv objemových změn (a tedy i tendenci k tvorbě trhlin) při tuhnutí a tvrdnutí betonu, značně to pak také komplikuje demontáž zbytků vyzdívky při generální opravě. Ta se obvykle provádí podle opotřebení vyzdívek každé 2-3 roky. [2]

2.2.2. Spodní část bočních stěn (pozice 2)

Boční stěny navazují na vyzdívku lávek a pokračují po celé délce chladiče podél rovného roštu až po výpad k drtiči. Působící podmínky se po délce chladiče průběžně mění, společně s klesající teplotou slínku. Hlavním faktorem v celé délce vyzdívky je abraze pohybujícím se slínkem.

Vyzdívky zde jsou historicky obvykle z kusových staviv, která působící abrazí rychleji ubývají. Mnozí provozovatelé proto začali přecházet na odolnější monolitické (i torkretační) žárobetony. Ty však opět nelze zcela korektně vysušit, navíc ve vzdálenějších partiích chladiče, kde už teplota slínku klesá pod 800 °C, betony za celou dobu životnosti neprojdou teplotou, nutnou k vytvoření keramické vazby, a tedy nikdy nezískají finální garantované vlastnosti. Obvyklá životnost vyzdívek v těchto partiích činí 3-4 roky.

2.2.3. Zavěšený strop chladiče (pozice 3)

Strop chladiče není přímo dotčen pod ním se pohybujícím slínkem, hlavním na něj kladeným požadavkem je maximální možná těsnost, nutná pro zachování přetlaku vzduchu uvnitř komory chladiče.

Strop je obvykle skládaný z pálených tvarovek, které mají v horní části oboustranné vybrání. Tímto vybráním se jedna po druhé navlékají za sebe do ocelových I nosníků, předem připravených v potřebné rozteči. K poruše těchto tvarovek zpravidla dochází právě v místě oslabeného průřezu ve vybrání. Tvarovka se obvykle rozlomí, vrchní část zůstane zasunuta v ocelové konstrukci, spodní část vypadne do chladiče. Pro výměnu poškozených tvarovek je nutné rozebrat větší část stropu, od kraje až k postiženému místu. Obvyklý interval výměny alespoň části stropních tvarovek jsou 2 roky.

2.2.4. Bull nose (pozice 4)

Jedná se o tenký pás vyzdívky v místě přechodu stropu chladiče na stěnu žárové hlavy. Vyzdívka je zde namáhána jednak teplotně sáláním od leťícího slínku, ale také působením vzduchu, stoupajícího z chladiče. Proud vzduchu, který s sebou unáší jemné částičky slínku, se zde kolem vyzdívky ohýbá, působí na ni velmi abrazivně, a částečně i teplotními šoky. Vyzdívka bull nosu může být též vystavena dilatačním pohybům vyzdívky zavěšeného stropu.

Na bull nose se běžně používají speciální klínovité pálené tvarovky, u nichž však může být problematická otázka kotvení, a zejména odolnosti proti bočním tlakům od stropní konstrukce, proto se v poslední době již rozšiřují různé systémy žárobetonových tvarovek s integrovanou ocelovou konstrukcí pro snadnější a pevnější zavěšení. Tvarovky se obvykle mění po dvou letech. [2]

2.2.5. Ostatní části vyzdívky (bez pozice)

Ostatní části vyzdívky nejsou na obrázku barevně zvýrazněny. Jedná se zejména o vrchní části bočních stěn, stěny kolem výpadu do drtiče, zaústění odtahového kanálu a kanálu do terciálního vzduchovodu. Tyto partie nejsou tvarově komplikované, vyzdívka zde není v pravidelném kontaktu se slínkem, ani se studeným vzduchem, není tedy nijak mimořádně namáhána. Proto zde obvykle dostačuje použití pálených staviv běžných jakostí a klasických (torkretačních) žárobetonů. Životnost vyzdívek je v řádu pěti i více let.

3. ŘEŠENÍ VYZDÍVEK ŽÁROBETONOVÝMI TVAROVKAMI

V předcházející kapitole byly určeny kritické oblasti vyzdívky roštového chladiče, obvykle používaná řešení a jejich typická slabá místa. Nyní si představíme možnosti řešení vyzdívek těchto problematických partií předsušenými žárobetonovými tvarovkami, včetně zkušeností z konkrétních aplikací.

3.1 Vyzdívka vstupu do chladiče - lávky

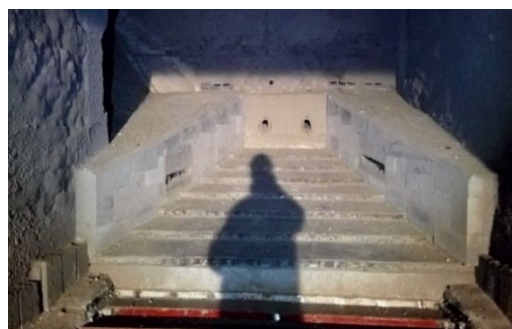
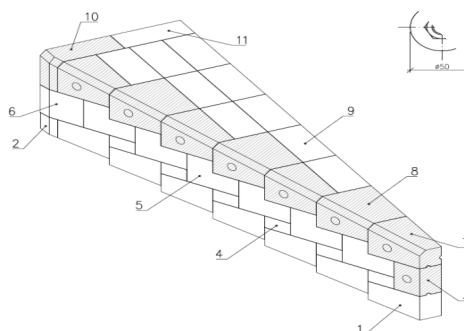
Vyzdívka kolem šikmého roštu chladiče (lávky) v cementárně Mokrá byla prvním místem, kde bylo v roce 2017 testováno použití žárobetonových tvarovek. Pro výrobu byl zvolen NOVOBET 1600-AZR-SIC, hydraulický LCC

materiál na bázi andalusitu s přídavkem SiC a zirkonu. Přestože byl na podobné aplikace předtím úspěšně používán, zde očekávání nenaplnil, viz **Obr. 3**.

Výsledky byly překvapením i proto, že chemicky vázaná obdoba výše uvedeného materiálu se sol-gelovou vazbou (CHEMOBET 1550-AZS-sol), použitá na část dobetonávek v okolí lávek, byla po roce provozu prakticky nedotčená. Při garanční opravě lávek v zimní odstavce 2018 byly tedy instalovány náhradní tvarovky právě z tohoto materiálu. Navíc byla přepracována koncepce kotvení, která umožnila výpal tvarovek na vyšší teplotu (**Obr. 4**). S jednou drobnější opravou torkretováním takto lávky zůstaly v provozu po tři sezony až do modernizace chladiče v únoru 2021. Testovaná sestava z tvarovek dosáhla životnosti dříve používaných monolitů.



Obr. 3 První test použití vyzdívky lávek z prefabrikátů (NOVOBET 1600-AZR-SIC) - na horním snímku je nově instalovaná vyzdívka v únoru 2017, na dolním snímku stejná část vyzdívky po 6 měsících provozu v říjnu 2017



Obr. 4 Druhý test použití vyzdívky lávek z prefabrikátů (CHEMOBET 1550-AZS-sol) - na horním snímku je model sestavy tvarovek pro garanční opravu, na dolním snímku lávky po opravě v únoru 2018

V rámci modernizace chladiče byla výrazně změněna geometrie lávek. Lávky celkově zhmotněly, došlo k jejich zvýšení a ke zkosení jejich horní plochy pro usnadnění pohybu slínku dále do chladiče. To si vyžádalo kompletní přepracování sestavy prefabrikátů i koncepce kotvení. Sestava byla navržena z tvarovek o hmotnosti cca 20-60 kg, které umožňují ruční instalaci. Tvarovky se skládají na sucho kolem výplňového jádra, vyzdřeného ze šamotu běžné kvality. Výplňové jádro tvoří trvalou vyzdívku, do které není nutné zasahovat při výměně pracovní vrstvy ze žarobetonových tvarovek. Tvarovky jsou vzájemně zámkovány, při provozu jsou tedy spáry schopny přenášet působící zatížení, a celá sestava tudíž působí jako tuhý celek. Zároveň je tvarovkám umožněn dilatační pohyb ve spárách, díky němuž lépe odolávají teplotním šokům. Tento systém rovněž dovoluje případnou výměnu poškozených kusů bez nutnosti kompletní demontáže vyzdívky. Princip skladby patrný z **Obr. 5**.

Protože se v těchto partiích dříve potvrdila zvýšená životnost chemicky vázaných betonů oproti jejich hydraulickým variantám, byl pro výrobu tvarovek opět použit materiál na bázi andalusitu se sol-gelovou vazbou, tentokrát s vyšším obsahem SiC (CHEMOBET 1500-A-SIC25-sol). Stav vyzdívky po prvním roce provozu je na **Obr. 6**.

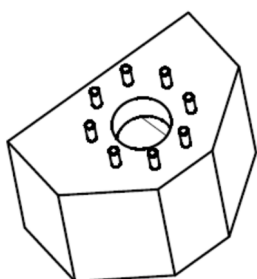
Do vyzdívky lávek jsou obvykle integrovány trysky vzduchových děl. Ty bývají nejčastěji ocelové (po montáži do vynechaného prostoru v sestavě tvarovek je třeba je obetonovat), nicméně někteří provozovatelé používají žárobetonové tvarovky, které lze snadněji zabudovat do vyzdívky. Na **Obr. 7** jsou zobrazeny tyto tvarovky, které byly v únoru 2021 instalovány v chladiči cementárny Prachovice.



Obr. 5 Instalace přepracovaného systému vyzdívky lávek z prefabrikátů (CHEMOBET 1500-A-SIC25-sol) při modernizaci chladiče v únoru 2021



Obr. 6 Stav vyzdívky lávek po jednom roce provozu v únoru 2022 (vlevo) a po provedené garanční opravě (vpravo)



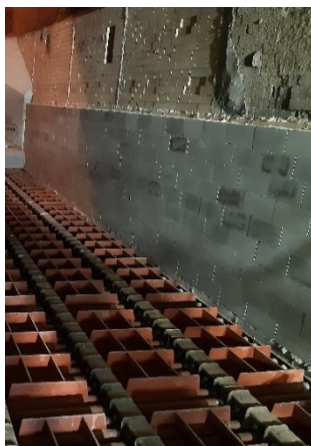
Obr. 7 Tvarovky trysek vzduchových děl - na levém snímku je model tvarovky, na pravém snímku pak zabudované tvarovky po roce provozu v únoru 2022

3.2 Vyzdívka spodní části bočních stěn

Tvarovky podél rovného roštu byly instalovány v únoru 2021 v rámci modernizace chladiče v cementárně Mokrá. Koncept se jedná o jednoduché pravoúhlé bloky, které jsou založeny v úrovni roštu na stávající cihelnou či betonovou vyzdívku a jsou vyzděny do takové výšky, aby byla jejich horní úroveň bezpečně nad plánovanou úrovní vrstvy slínku (obvykle cca 1,0 - 1,2 m). Tvarovky jsou oboustranně zámkové, vyzdívat je tedy lze opět na sucho. To šetří čas při montáži i demontáži, tvarovkám je navíc umožněno ve spárách volně dilatovat. Přesto se doporučuje po délce chladiče provést ve zdivu několik průběžných dilatačních spár,

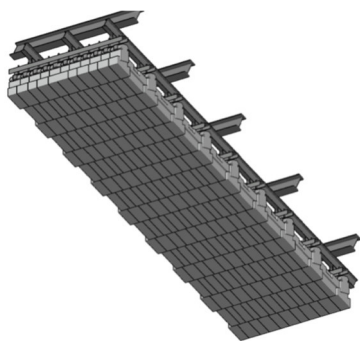
vyplněných keramickým vláknem. Kotvení tvarovek je standardními litinovými kladívky. Pro výrobu tvarovek byl opět použit chemicky vázaný materiál, tentokrát s nižším podílem SiC (CHEMOBET 1500-AS-SiC10-sol).

Na **Obr. 8** je zobrazená skladba tvarovek, hotová sestava, a také stav vyzdívky po roce provozu. Je patrné, že tvarovky jsou lokálně povrchově rozpraskané. Toto poškození vzniklo s největší pravděpodobností hned po uvedení do provozu při prvním průchodu slínku, nicméně během ročního provozu nebylo pozorováno výrazné zhoršování, poškození abrazí pohybujícím se slínkem není znatelné.

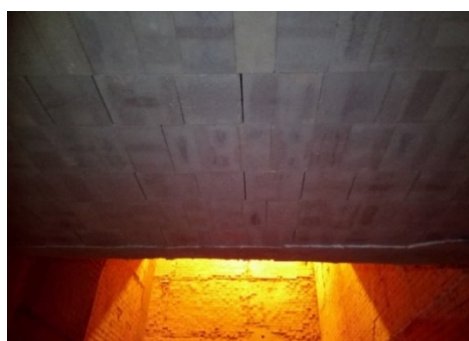


Obr. 8 Tvarovky bočních stěn - na snímku vlevo je skladba tvarovek, na snímku uprostřed hotová sestava stěny, na snímku vpravo detail opotřebení stěny po roce provozu v únoru 2022

3.3 Závěsný strop



Obr. 9 Tvarovky zavěšeného stropu chladiče - na horním snímku návrhová skladba, na dolním snímku instalace tvarovek v únoru 2019



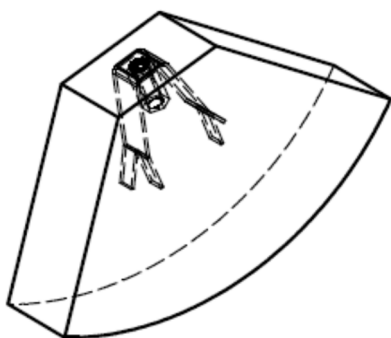
Obr. 10 Zavěšený strop ze žárobetonových tvarovek - na horním snímku část stropu po instalaci v únoru 2019, na dolním snímku stejná část po třech letech provozu v únoru 2022

Téma žárobetonových tvarovek zavěšeného stropu řešíme od podzimu 2018. Základním požadavkem byla přístupnost tvarovek shora z venku chladiče a možnost snadné výměny případných poškozených kusů. Navržený systém (viz **Obr. 9**) vychází z principu keramického skládaného stropu Miako. Skládá se ze čtyř základních tvarů, které se ukládají na sucho do řad, přičemž se střídají řady zavěšené na ocelové závěsy a řady nesené, které jsou shora volně uloženy na zavěšené tvarovky. Jednotlivé tvary mají hmotnost cca 20 kg, aby bylo možné s nimi bez problémů manipulovat i pro jednoho pracovníka

První realizace tohoto systému byla na rovnou část stropu v cementárně Mokrá. Tvarovky byly opět vyrobeny z chemicky vázaného materiálu CHEMOBET 1500-AS-SIC10-sol. Instalace proběhla v únoru 2019 a systém je stále provozován, bez jakýchkoliv zásahů. Na **Obr. 10** je patrný stav stropu po třech sezónách plného provozu, tedy po uplynutí obvyklého intervalu výměny dříve používaného systému z pálených tvarovek. Je vidět, že míra opotřebení tvarovek je zcela minimální, a tedy lze předpokládat funkčnost systému ještě po několika dalších sezón. Aktuálně je v přípravě pokračování realizace tohoto systému na další část stropu chladiče, tentokrát na šikmý strop mezi žárovou hlavou a již realizovaným úsekem rovného stropu

3.4 Vyzdívka spodní části bočních stěn

Jak bylo uvedeno dříve, žárobetonové tvarovky pro vyzdívku bull nosu se již začínají rozšiřovat a někteří výrobci žáromateriálů je běžně nabízejí. Zde naše řešení není zcela nové, spíše následujeme trend. Na **Obr. 11** je naše realizace tvarovek bull nosu v cementárně Prachovice v únoru 2022. Jedná se o předsušené tvarovky s integrovaným ocelovým závěsným systémem, které se jen našroubují na připravenou nosnou konstrukci. Protože se jedná o čerstvou realizaci, nemáme zde zatím k dispozici žádné poznatky z provozu.



Obr. 11 Zavěšené tvarovky bull nosu, realizace únor 2022

4. ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ

Navrhováním a výrobou systémů žárobetonových tvarovek do různých částí cementářských roštových chladičů se aktivně zabýváme již bezmála pět let. Přestože cesta byla mnohdy trnitá, vidíme v tomto způsobu řešení vyzdívek značný potenciál. Podle našich dosavadních zkušeností má oproti tradičnímu řešení vyzdívek z pálených staviv či monolitických žárobetonů následující výhody:

- **Rychlá montáž:** Odpadá montáž bednění, veškeré mokré procesy a s nimi související technologické přestávky.
- **Bez nutnosti vysoušení:** Tvarovky jsou po osazení ihned připravené k provozu, což jednak umožňuje zkrátit odstávku, zároveň snižuje riziko poškození vyzdívky prvním ohřevem.
- **Snadná oprava:** Tvarovky se skládají nasucho, pro výměnu poškozených kusů tedy obvykle není nutné demontovat celou vyzdívku. Když už je demontáž nezbytná, provádí se snadno, zpravidla ručně, bez nutnosti nasazení těžké techniky.

- Optimalizace návrhu: Při dobré znalosti chování vyzdívky lze s výhodou navrhnout kombinaci několika materiálů, přičemž v kritických místech budou osazeny dražší a velmi odolné tvarovky, naopak v méně namáhaných partiích je možné použít levných materiálů.
- Dlouhá životnost: Tvarovky mohou volně dilatovat ve spárách, jednotlivé dilatační celky jsou tedy podstatně menší než v případě monolitů či zdiva z pálených staviv. Tím se zvyšuje odolnost střídání teplot. Když vezmeme v úvahu i zvýšenou odolnost abrazi ve srovnání s pálenými staviv, možnost kombinace různých materiálů a snadnější provádění drobných oprav, vzniká předpoklad dlouhé životnosti systému.
- Řešení vyzdívek z tvarovek samozřejmě má i svá úskalí. Dosud se nám podařilo odhalit následující:
- Specifické požadavky na pracovníky: Přestože samotná montáž je vlastně jednodušší než klasické způsoby, vyžadující zhotovení bednění a technologickou kázeň při zpracování hmot, je nutné pamatovat na jistá specifika. Zejména je nutná vysoká přesnost práce při zakládání, a také alespoň základní orientace pracovníků v technických výkresech.
- Vyšší pořizovací náklady: Jedná se zejména o prvotní investici do výrobních forem. I samotné tvarovky jsou nákladnější, předpokládá se ale rychlá návratnost plynoucí z delší životnosti systému.
- Delší dodací termíny: Opět jde především o první montáž, kde je třeba zohlednit i výrazně větší objem projekčních a inženýrských prací. Proto je nutné nové realizace plánovat s větším časovým předstihem.
- Závěrem je třeba zdůraznit, že práce na zdokonalování systémů tvarovek pro cementářské chladiče rozhodně není hotová. Stále sledujeme dlouhodobou životnost vyzdívek, pracujeme na lokalizaci kritických míst i testování nových materiálů a řešení. Čas dále ukáže, jak úspěšné je naše snažení.

LITERATURA

- [1] TATIČ, Miroslav, Gabriel SUČIK a Ladislav LUKÁČ. *Priemyselné pece a sušiarne vo výrobe keramiky a stavebných hmôt, výmurovky a technológie*. 2018. Košice: Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach. ISBN 978-80-553-2936-9.
- [2] HORVÁTH, Zoltán, Anton ADAMOVIČ, Milan HENEK a Vlastimil KOČMAN. *Monolitické vyzdívky cementářských pecí v podmínkách spalování alternativních paliv*. Čejkovice: seminář NETVAROVÉ ŽÁROVZDORNÉ HMOTY, 2012.
- [3] Foto: archiv Oldřich Drápal, archiv PK.

ŽÁROBETONOVÉ TVAROVKY PRO KOTLE MENŠÍCH VÝKONŮ SPALUJÍCÍCH BIOMASU

Zbyněk MIŠKOVSKÝ

Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec 627, 679 02 Rájec-Jestřebí, CZ

Abstrakt

Přednáška se věnuje problematice žárobetonových tvarovek v kotlích na spalování biomasy, se zdůrazněním, jaké funkce a vlastnosti se od těchto tvarovek v uvedených zařízeních očekávají. Poukazuje i na historický vývoj konstrukcí kotlů, který zároveň silně ovlivňoval i vývoj nových typů žárovzdorných betonů.

Klíčová slova: Kotel na biomasu, pyrolitické spalování, spalovací komora, žárobetonové tvarovky

1. ÚVOD

Výrobci kotlů na spalování biomasy tvoří významnou veličinu zákazníků Průmyslové keramiky, a to již od samých počátků firmy. Počet zákazníků stále vzrůstal a nyní tvoří tvarovky do kotlů cca 50 % objemu výroby tvarovek. Tvarovky mohou být vyrobeny z nejrůznějších materiálů, vše ale spojuje to, že jsou vždy vypálené. Výpal v kotli nikdy nepřichází v úvahu, protože nelze zajistit řízený nárůst teplot ve spalovacím prostoru.

2. DŘEVO JAKO ZDROJ ENERGIE

Dřevo jako zdroj energie provází člověka již od pravěku. Nejen k ohřevu obydlí a přípravě stravy, ale postupně s vývojem lidského druhu i k činnostem technologickým, jako je tavení skla a kovů. Zásadní význam dřeva jako zdroje energie poklesl v období páry, kdy bylo potřeba pro pohon parních strojů zajistit jiný zdroj energie, který by dřevo nahradil. Tím se stalo uhlí, které tuto roli převzalo na další dvě století.

Dřevo se i nadále používalo jako palivo, ale jen jako dodatečný zdroj k uhlí. V období před druhou světovou válkou a hlavně během ní se dřevo používalo i jako zdroj tzv. „generátorového plynu“ pro pohon stacionárních motorů i motorů vozidel a lodí. V generátorech se vyvíjel dřevní plyn, což je směs oxidu uhelnatého, vodíku, metanu, oxidu uhličitého a dalších látek. Energetická krize v 70. letech dvacátého století a také sílící povědomí o ekologických aspektech vedly k vzniku řady firem, které se začaly zabývat vývojem kotlů na spalování dřeva, resp. biomasy. Zemí, která zanedlouho začala udávat směr v konstrukci a pojetí takovýchto kotlů, se stalo Rakousko. To mělo i své geografické důvody. Vzhledem k hornatosti krajiny nebyla možná masivní plynofikace. Rakousko nevlastní žádné doly na uhlí, má však dostatek lesů a dřeva.

3. PRINCIP PYROLITICKÉHO SPALOVÁNÍ

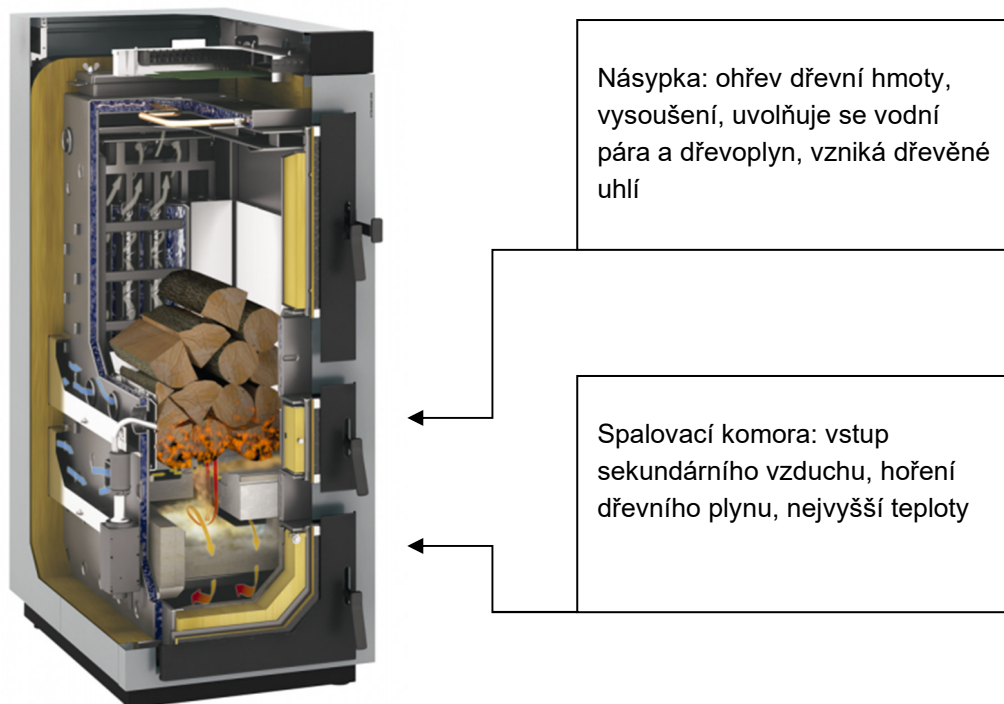
Během pyrolitického spalování dochází k několika různým jevům, které probíhají v různých částech kotle.

V násypce, nad roštem, se nachází tzv. žároviště. Jedná se o místo, kde dochází k ohřevu dřevní hmoty, vysoušení, uvolňuje se vodní pára a dřevoplyn, vzniká dřevěné uhlí. Toto se děje v redukční atmosféře, tedy množství primárního vzduchu nesmí být příliš velké.

Celý proces probíhá ve vrstvách. V části nejvzdálenější od roštu dochází k uvolňování páry, níže se vyvíjejí dřevní plyny, a v části přímo na roštu, za nejvyšších teplot, dochází ke slučování uhlíku z dřevěného uhlí s kyslíkem na oxid uhelnatý.

Dřevní plyn dále vstupuje do spalovací komory, kam je přiváděn sekundární vzduch pomocí různých šterbin či otvorů. Snahou konstrukce je dosáhnout co nejlepší promíchání obou těchto složek, a zároveň je ochránit před prudkým ochlazením o stěnu kotle, aby došlo k co nejlepšímu spálení. Dřevní plyn se skládá z mnoha složek (vodík, oxid uhelnatý, metan), které potřebují různou dobu na dokonalé sloučení s kyslíkem. To ovlivňuje tvar spalovací komory a tvar dohořívacího prostoru kotle.

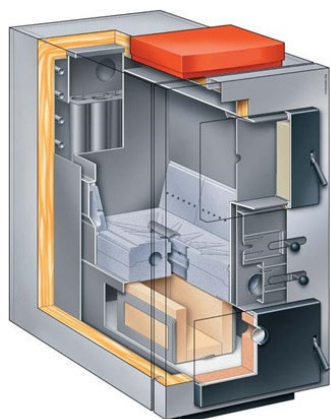
Množství primárního a sekundárního vzduchu a jejich vzájemný poměr určuje výkon a emise, tím tedy účinnost kotle. Množství primárního vzduchu ovlivňuje výkon, množství vzduchu sekundárního pak kvalitu spalování. Před příchodem motoricky ovládaných klapek vzduchu bylo nutné regulovat chod kotle podle vzhledu a barvy plamene a podle teploty spalin. Vzhledem k velmi rozdílné kvalitě spalovaného materiálu je jasné, že toto byl náročný proces vyžadující neustálé zásahy.



Obr. 1 Princip pyrolytického spalování

4. KONSTRUKCE KOTLE

Konstruktéři kotlů se vždy snaží vyvinout takový kotel, který by spálil dřevo s co největší účinností. Samotná konstrukce kotle není příliš složitá. Těleso kotle s vodním pláštěm je tvořeno násypkou, ve které dochází nad roštem nebo nad tryskou za přívodu primárního vzduchu ke vzniku dřevoplynu, dále spalovací komorou, kde se do dřevoplynu přimíchává sekundární vzduch, a výměníkem. V průběhu času vznikly dvě základní konstrukční provedení, která přetrvávají dodnes. Spaliny z násypky směřují tryskou (štěrbinou) směrem dolů, tyto kotle se nazývají také někdy jako „turbo“ kotle (**Obr. 2**), nebo spaliny proudí do strany (**Obr. 3**).



Obr. 2 Příklad kotle se směrem toku spalin



Obr. 3 Příklad kotle se směrem toku spalin do strany



Obr. 4 Sada tvarovek dna násypky s otvory pro přívod sekundárního vzduchu do trysky



Obr. 5 Sestava spalovací komory, otvory pro přívod sekundárního vzduchu ve spodní části komory

5. MATERIÁLY PRO TVAROVKY

Jako základní materiál je použit vždy tzv. LCC (Low cement castable) beton. Vyznačuje se velmi malým obsahem cementu. Vývoj těchto materiálů si vyžádal právě přechod na spalování biomasy, která obsahuje poměrně velké množství alkálií. Nezbytnou součástí tvarovek jsou drátky ze žárupevné oceli. Během provozu zařízení jsou tvarovky vystaveny náročným podmínkám, které ovlivňují jejich životnost.

Na tvarovkách se mohou projevit následující závady:

5.1. Alkalická koroze tvarovek

Alkálie mají tu nepříjemnou vlastnost, že se ochotně slučují s jinými materiály a vytvářejí sloučeniny, které však mají jiný měrný objem. Jedná se například o živce nebo modifikace Al_2O_3 . Vzniká tzv. alkalibursting - alkalické praskání. Dochází k praskání tvarovek, k jejich ohýbání. V případě vyzdívek stěn kotlů může dojít k vyboulení celé stěny směrem ke zdroji tepla, tedy vždy dovnitř kotle, což může vést až k destrukci stěny.

Bohužel alkálie nelze ze dřeva nijak odstranit. Jsou součástí jeho stavební hmoty. Význam alkálií se zvyšuje i používáním tzv. alternativních paliv, což mohou být různé rychle rostoucí dřeviny či traviny, slupky, pecky, obiloviny, atd.

Snahou je vyvíjet žárovzdorný materiál, který reaguje s alkáliemi v co nejmenší míře.

Zde uvedená tabulka ukazuje významné rozdíly v množství alkálií u jednotlivých druhů biomasy, používané pro spalování v kotlích.

Tab. 1 Analýzy popelů (hmot. %) [1]

Popel	Dřevo a odkorky	Odkorky	Obilní a řepková sláma	Pelety ze sena	Pšenice
SiO ₂	35,8	32,9	53,4	28,4	7,0
Al ₂ O ₃	8,7	9,3	3,0	0,9	0,8
Fe ₂ O ₃	3,6	3,0	0,9	0,5	0,7
CaO	39,5	42,7	14,5	7,0	4,8
MgO	5,2	3,2	4,0	6,6	15,9
K ₂ O	2,6	2,1	17,5	27,3	34,9
Na ₂ O	0,8	0,5	1,0	0,2	0,3

5.2. Praskání tvarovek z důvodu častých teplotních změn

Další důvod vzniku poškození tvarovek či vyzdívky agregátů spalujících dřevo či biomasu jsou časté změny teplot ve spalovacím prostoru. Tomu se nedá během provozu kotle nijak vyhnout, to platí především u malých kotlů pro domácnosti.

Tvarovky je nutné navrhovat tak, aby nedocházelo k velkým napětím ve tvarovce. Doporučuje se tvarovky dělit na menší kusy. Velmi se osvědčuje použití drátků ze žárovevné oceli, které v materiálu slouží jako armování a výrazně pozitivně eliminují tahová napětí, vzniklá během provozu kotle. Drátky lze aplikovat do kterékoli směsi. Obvyklé množství jsou 2 % hmotnostní, u speciálních aplikací to mohou být i 4% i více.

Tepelnou vodivostí materiálu tvarovky lze ovlivnit průběh teplot ve tvarovce. Jednou z možností, jak toho dosáhnout, je přídavek siliciumkarbidu (SiC). Jedná se o velmi vodivý materiál, jeho možnosti jsou však limitovány teplotou použití a typem atmosféry, ve které je tento materiál provozován. Obecně při nadbytku vzduchu a teplotách nad 1 100 °C může dojít k jeho oxidaci (natavení).

5.3. Koroze taveninami popelů

Alkálie obecně se například ve sklářství používají ke snížení teploty tavení skla. Obdobně působí alkálie i na popel, který se nachází v kotli. Popel se natavuje a vytváří na tvarovce skelný povlak či velký nálepek. Při vychládání kotle dochází následně k praskání nálepku a jeho odlupování od tvarovky. Toto se děje i při mechanickém odstraňování nálepku z kotle.

Řešením je provozovat kotel za nižších teplot, toto jde však proti snaze o co nejnižší emise CO. Další možnost je použití materiálů na tvarovky, které jsou vůči této korozi více odolné.

6. ZÁVĚR

Platí, že tvarovky pro kotle na spalování dřeva či biomasy nelze vyrábět z jednoho univerzálního materiálu. Vždy je potřeba vycházet z konkrétní situace, konstrukce a typu provozu kotle. Použité materiály jsou často i jiných druhů v jedné spalovací komoře. Při navrhování materiálů je nutné vždy brát v úvahu ekonomické hledisko, předpokládanou životnost, náročnost na výměnu atd.

LITERATURA

- [1] HENEK, M, PÁVKOVÁ, N. Vývoj žárobetonů pro zařízení spalujících biomasu. In: Sborník z konference *Žáromateriály, pece a tepelné izolace*: Nový Smokovec: Tanger 2010.

POROVNANIE CHEMICKÝCH KRITÉRIÍ TAVITEĽNOSTI BIOPOPOLOV S TAVITEĽNOSŤOU STANOVENEJ PODĽA STN ISO 540

Pavol VADÁSZ, Beatrice PLEŠINGEROVÁ, Dávid MEDVEĎ, Gabriel SUČIK, Radka BAKAJSOVÁ

*Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Ústav metalurgie, Letná 9,
Košice, Slovenská republika*

Abstrakt

Natavovanie popola pri spaľovaní a následné nalepovanie a ukladanie lietavých častíc na teplo-výmenné povrchy energetických agregátov predstavuje významný problémom pri spaľovaní tuhých palív - uhlia, biomasy, resp. priemyselných a komunálnych odpadov.

Chemická analýza popolov predstavuje základ pre indexy a predikcie teplotného správania sa popolov, ktoré boli odvodené na základe empirických pozorovaní pri spaľovaní uhlia. Chemické kritériá/indexy sú zamerané hlavne na hodnotenie bazicity, natavovania (slagging), slinovania-nalepovania (fouling), prípadne aj viskozity trosky. Bežne sa tieto kritéria využívajú k hodnoteniu popolov zo spaľovania uhlia. Aj keď pri aplikácii týchto kritérií na biopopoly nie sú v odborných prácach výsledky uspokojivé a jednoznačné, je snaha ich používať aj pre posudzovanie popolov z biomasy.

V predloženom príspevku sa pomocou chemických kritérií sledovali teplotné charakteristiky popolov zo spaľovania drevnej štiepky na rošte v parnom kotly a vplyv prídavku $MgCO_3$ a $CaCO_3$ na zmenu ich dispozícií k troskovaniu a nalepovaniu. Získané indexy sú porovnané s výsledkami meraní tavitel'nosti popolov podľa STN ISO 540.

Kritériá tradične používané pri uhoľných popoloch, na predpovedanie inklinácie k natavovaniu, slinovaniu a zanášaniam-nalepovaniu vykazujú v prípade popolov z biomasy rozporuplné výsledky, nekorelujú s výsledkami meraní tavitel'nosti popolov podľa STN ISO 540. Ukazuje sa, že chemické kritériá posudzujúce teplotné vlastností popolov/trosiek zo spaľovania uhlia nie sú v súčasnej podobe vhodné pre hodnotenie biopopulov.

Návrh nových kritérií by mal vychádzať opäť zo skúseností zo spaľovania alternatívnych palív v reálnych prevádzkach, zohľadňujúcich nielen vplyv technológie a podmienok spaľovania, ale aj kvalitu a heterogenitu palív. V súčasnej dobe sa ako najvýhodnejšie javí sledovanie tavitel'nosti popolov/trosiek podľa STN ISO 540 v oxidačnej, resp. redukčnej atmosfére.

Kľúčové slová: Dendromasa, popol, teplotné kritériá popolov, chemické zloženie, tavitel'nosť

1. ÚVOD

Príspevok poukazuje nato, že k dnešnému dňu nie sú k dispozícii indexy (kritériá, vzťahy), ktoré by na základe chemického zloženia mohli jednoznačne predpovedať tendenciu biopopulov k troskovaniu (slagging) a nalepovaniu (fouling) v pecnom priestore, tak ako je to u populov z fosílnych palív - hnedého a čierneho uhlia. Kritériá boli dlhodobo odvodzované pre uhoľné ložiská na základe experimentálnych výsledkov z laboratórií a priemyselnej praxe. Tieto indexy nevykazujú jednoznačné výsledky, keď sa aplikujú na palivá z biomasy a odpadov.

Aplikáciou týchto kritérií na popoly z biomasy sa venuje viacero prác [1-9]. Spaľovanie biomasy, konkrétne drevnej štiepky sa vyznačuje relatívne vysokým stupňom nedopalu. Jednou z možností zvýšenia účinnosti je intenzifikácia procesu spaľovania obohacovaním spaľovacieho vzduchu kyslíkom. Táto intenzifikácia vplyva na rast teploty v spaľovacej komore, ako aj celom teplo-výmennom systéme. Zvýšenie teploty vplyva na intenzitu

fyzikálno-chemických reakcií a interakcií častíc popola, dynamiku pohybu spalín, na koróziu žiaruvzdornej vymurovky a kovových armatúr kotlov. Jednou z možností na zvýšenie tavitel'nosti týchto popolov je použitie prísad, ktoré sa pridávajú do paliva a majú za úlohu zvýšiť teplotu tavenia popola.

Pre hodnotenie pravdepodobnosti troskovania a nalepovania popolov z biomasy sme použili indexy - kritériá, ktoré boli zavedené pri empirickom hodnotení teplotných vlastností popolov zo spaľovania čierneho a hnedého uhlia uvedených v prácach [1,3,4,8-16].

Štúdium a vyhodnocovanie termo-chemických, fyzikálno-chemických aj termo-mechanických vlastností popolov je veľmi potrebné pre zachovanie plynulej prevádzky energetických zariadení.

2. EXPERIMENTÁNA ČASŤ

Pre experimentálny program sme použili reálne popoly/trosky získané zo spaľovania drevnej štiepky na rošte v parnom kotly (16 MW), ktoré sa používali pri korózných skúškach. Pre dosiahnutie zmeny tavitel'nosti popolov/trosiek sme k popolu pridávali $MgCO_3$ (magnezitový kal, SMZ Jelšava) a $CaCO_3$ (prírodný vápenec). Pre jednotlivé popoly zo spaľovania biomasy, modifikované popoly $MgCO_3$ a $CaCO_3$, ako aj pre post-mortem trosky (taveniny popola obohatené o zložky žiaruvzdorných materiálov rozpustených v priebehu korózie) sa vypočítali na vybrané chemické kritériá. Chemické analýzy sa robili na AAS Perkin Elmer 3000 a ICP-AES/iCAP 6000, získané výsledky boli prepočítané na oxidy. Získané indexy sú porovnané s výsledkami meraní tavitel'nosti popolov podľa STN ISO 540 [17].

Chemické indexy používané na charakterizáciu popolov

Pre posúdenie vzoriek a ich tendencie k troskovaniu, ukladaniu, nalepovaniu a tavitel'nosti sa použili parametre, indexy a definície vybrané z prác [1,3,4,15]. Prezentované kritériá vychádzajúce z chemického zloženia umožňujú prejedukovať správanie sa popolov/trosiek vznikajúcich v procese spaľovania biomasy/dendromasy. Sledovali sa vybrané indexy troskovania, zanášania a tavitel'nosti (Tab.1).

Tab. 1 Indexy troskovania, nalepovania, teploty mäknutia a tavitel'nosť [1,17]

Index	Vzťah	Interval a pravdepodobnosť troskovania a nalepovania [1]			
		nízka	stredná	vysoká	extrémne vysoká
Bazicitá	$B/A = \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)}$	< 0,5	0,5 - 1,0	1,0 - 1,75	> 1,75
Troskovanie	$R_s = (B/A) \times Fe_2O_3$	< 0,6	0,6 - 2,0	2,0 - 2,6	-
Nalepovanie	$F_u = (B/A) \times (Na_2O + K_2O)$	< 0,6	0,6 - 40	> 40	-
Viskozita	$S_R = \frac{SiO_2}{(SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO)} \times 100$	> 72	65 - 72	< 65	-
Tavitel'nosť [°C]	$T_{AFI} = (4DT + HT)/5$	> 1342	1232 - 1342	1052 - 1232	< 1052
Mäknutie [°C]	DT	> 1100	900 - 1100	< 900	

Stanovenie tavitel'nosti podľa STN ISO 540

Tavitel'nosť vzoriek popola/trosky a post mortem korózných tavenín sa testovala podľa STN ISO 540 na vysokoteplotnom mikroskope Leitz-Wetzlar s maximálnou teplotou 1500 °C v statickej vzdušnej atmosfére. Vzorky boli mleté a následne homogenizované v porcelánovej trecej miske na zrnitosť pod 0,01 mm. Podložka bola z korundu, atmosféra vzduch a rýchlosť ohrevu bola 10°C/min.

Podľa STN ISO 540 sa vizuálnym pozorovaním definujú teploty: *DT* - *počiatok deformácie* = *teplota mäknutia*; *ST* - *teplota guľovitého tvaru* = *teplota začiatku tavenia*; *HT* - *teplota pologuľovitého tvaru* = *teplota tavenia*; *FT* - *teplota tečenia* [17]. Vzhľadom na individuálny vizuálny spôsob vyhodnocovania tavitelnosti popolov podľa STN ISO 540 je nutné počítať s toleranciou $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Zo stanovených teplôt *DT* a *HT* sa vypočítal index (teplota) tavitelnosti popola $T_{AFI} = (4DT+HT)/5$ [4,15], ktoré sú ukazovateľmi teplôt počiatku troskovania a nalepovania popolčeka.

3. EXPERIMENTÁNE VÝSLEDKY

Zloženie testovaných popolov, modifikovaných popolov MgCO_3 a CaCO_3 a post mortem trosiek (*) sú uvedené v **Tab. 2**. Výsledky merania tavitelnosť (STN ISO 540) sú v **Tab. 3**.

Tab 2 Chemické zloženie popolov/trosiek a *post-mortem trosiek

Vzorky	Chemická analýza [hm %]								
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	Na_2O	K_2O	s.ž.
A	11,2	65,6	12,3	1,6	4,8	-	1,0	3,5	-
B	13,2	63,8	12,6	2,3	5,3	-	0,8	2,0	-
C	7,8	59,2	26,0	1,2	3,2	0,1	0,7	1,7	11,0
D	5,5	25,0	48,8	3,6	3,45	1,3	0,4	3,3	9,0
E	4,7	18,5	35,8	17,2	4,0	1,0	1,0	2,3	15,9
F*	37,9	17,3	16,2	14,1	3,3	1,5	-	2,3	7,4
G	3,2	17,2	47,6	3,5	2,8	0,8	0,3	3,7	21,1
H	3,8	16,9	49,8	2,5	2,46	0,9	0,4	2,2	21,3
I*	46,6	16,7	20,1	2,7	3,0	0,6	-	3,3	7,3
J	4,4	15,0	28,8	24,5	4,25	0,8	1,4	1,8	19,5
K*	26,8	14,6	24,1	20,3	3,67	1,1	-	2,4	7,03
L	9,5	14,1	56,8	8,5	5,1	0,7	0,1	5,1	21,0
M*	60,7	13,6	10,9	1,6	2,2	0,8	-	2,7	7,8
N	3,2	12,8	34,3	17,8	3,55	0,6	1,0	2,6	24,4
O	2,3	11,7	49,0	2,4	2,0	0,5	0,3	2,5	29,1
P	4,0	11,3	21,5	32,1	4,5	0,6	1,6	1,3	23,3
Q*	48,3	5,9	22,8	4,3	3,9	1,2	-	1,9	12,1
R	6,9	5,7	36,0	32,9	3,8	2,9	-	3,2	8,6
S	1,8	3,3	36,0	18,4	2,4	0,8	1,0	10,2	26,0
T	1,2	3,2	50,3	4,1	1,7	1,2	0,3	15,1	23,1

s.ž. - strata žíhaním

4. DISKUSIA VÝSLEDKOV

Na základe chemických analýz popolov/trosiek sa vypočítali indexy troskovania a nalepovania ako aj index tavitelnosti, resp. teplota mäknutia (**Tab.4**). Vplyv jednotlivých indexov a teplôt na pravdepodobnosť troskovania a nalepovania sa posudzoval na základe intervalov prezentovaných v práci Horák a kol. [12] a Garcia-Maraves [1]. Kde (+) - nízka pravdepodobnosť, (++) - stredná pravdepodobnosť, (+++) - vysoká pravdepodobnosť a (++++) - extrémne vysoká pravdepodobnosť.

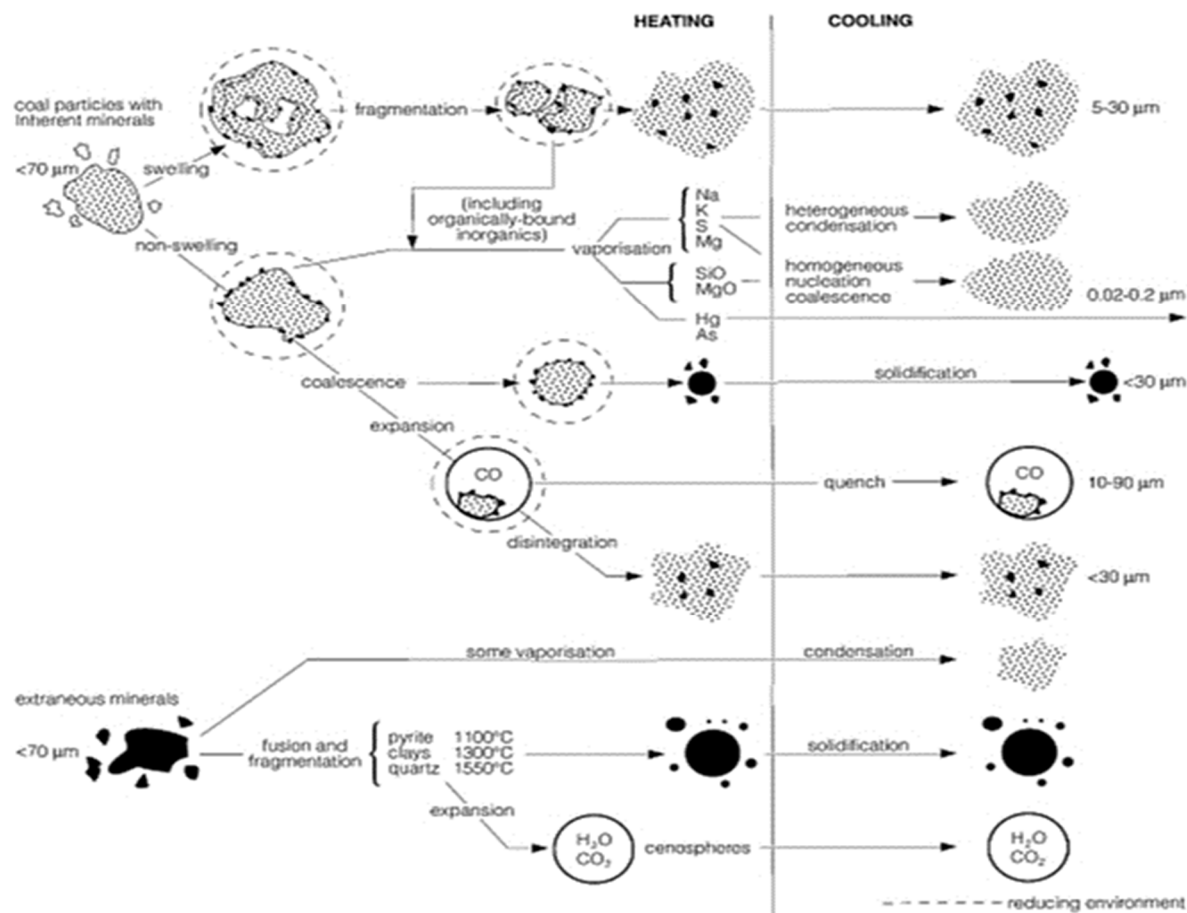
Tab. 3 Tavitelnost' popolov/trosiek podľa STN ISO 540 [17]

Vzorky	Stanovenie tavitelnosti podľa STN ISO 540				
	$DT [^{\circ}C]$	$ST [^{\circ}C]$	$HT [^{\circ}C]$	$FT [^{\circ}C]$	$T_{AFI} [^{\circ}C]$
A	1170	1190	1240	1350	1184
B	1160	1175	1215	1345	1171
C	1185	1200	1230	1340	1194
D	1230	1235	1238	1242	1232
E	1300	1305	1310	1320	1302
F*	1280	1380	1450	>1500	1314
G	1305	1320	1345	1395	1313
H	1395	1440	1460	1490	1408
I*	1335	1360	1380	>1500	1344
J	1335	1340	1350	1370	1338
K*	1380	1390	1500	>1500	1404
L	1380	1410	1425	1455	1389
M*	1325	1370	1470	>1500	1354
N	1400	1440	1450	>1500	1410
O	>1500	-	-	-	>1500
P	1350	1370	1395	1450	1359
Q*	1460	1500	>1500	-	1468
R	1400	1460	1480	>1500	1416
S	1445	1495	>1500	>1500	1466
T	1405	1430	1432	1440	1410

Tolerance teplot $\pm 5^{\circ}C$.

Tab. 4 Vyhodnotenie indexov troskovania, nalepovania a tavitelnosti popolov/trosiek

Vzorky	Indexy troskovania, nalepovania a tavitelnosti					
	B/A	R_s	F_u	S_R	$DT [^{\circ}C]$	$T_{AFI} [^{\circ}C]$
A	0,3/ +	1,45/ ++	1,3/ ++	77,8/ +	1170/ +	1184/ +++
B	0,3/ +	1,58/ ++	0,8/ ++	78,4/ +	1160/ +	1171/ +++
C	0,49/ +	1,57/ ++	1,2/ ++	66,1/ ++	1185/ +	1194/ +++
D	2,0/ ++++	6,9/ ++++	7,3/ ++	30,9/ +++	1230/ +	1232/ +++
E	2,64/ ++++	10,57/ ++++	8,7/ ++	24,5/ +++	1300/ +	1302/ ++
F*	0,68/ ++	2,23/ +++	1,5/ ++	34,0/ +++	1280/ +	1314/ ++
G	2,83/ ++++	7,9/ ++++	11,3/ ++	24,2/ ++++	1305/ +	1313/ ++
H	2,77/ ++++	6,82/ ++++	7,2/ ++	23,6/ ++++	1395/ +	1408/ +
I*	0,46/ +	1,38/ ++	1,6/ ++	39,3/ ++++	1335/ +	1344/ +
J	3,13/ ++++	13,3/ ++++	10,0/ ++	20,7/ ++++	1335/ +	1338/ ++
K*	1,22/ +++	4,48/ ++++	2,9/ ++	23,3/ ++++	1380/ +	1404/ +
L	0,31/ +	1,57/ ++	1,6/ ++	16,7/ ++++	1380/ +	1389/ +
M*	0,23/ +	0,52/ +	0,6/ +	48,0/ +++	1325/ +	1354/ +
N	3,7/ ++++	13,13/ ++++	13,3/ ++	18,7/ ++++	1400/ +	1410/ +
O	4,01/ ++++	8,03/ ++++	6,8/ ++	18,0/ ++++	>1500/ +	>1500/ +
P	3,99/ ++++	17,94/ ++++	11,5/ ++	16,3/ ++++	1350/ +	1359/ +
Q*	0,61/ ++	2,37/ +++	1,1/ ++	16,0/ ++++	1460/ +	1468/ +
R	6,02/ ++++	22,9/ ++++	19,3/ ++	7,3/ ++++	1400/ +	1416/ +
S	13,33/ ++++	32,0/ ++++	149,3/ +++	5,5/ ++++	1445/ +	1466/ +
T	16,25/ ++++	27,6/ ++++	250,2/ +++	5,4/ ++++	1405/ +	1410/ +



Obr. 1 Mechanizmus tvorby popolčeka z tuhého paliva [12]

Z uvedeného mechanizmu je zrejmé, že pri spaľovaní tuhého paliva musíme počítať s dvoma teplotnými zónami, zóna horenia a zóna ochladzovania. Procesy prebiehajúce v zóne horenia sú to hlavne oxidácia, fragmentácia, odparovanie a tavenie. V zóne ochladzovania je to potom aglomerácia, kondenzácia a tuhnutie. Chemické indexy používané na odhad pravdepodobnosti troskovania a nalepovania nemôžu postihnúť správanie sa popolov/trosiek v jednotlivých zónach. V zóne horenia pri spaľovaní dendromasy je nutné počítať s teplotami 1000 - 1100°C, ale v zóne ochladzovania klesá teplota pod 900°C.

Pre posúdenie výpovednej hodnoty jednotlivých chemických indexov troskovania a nalepovania sme ich porovnali s teplotou mäknutia (DT) a teplotou tavitelnosti (T_{AFI}), získané výsledky sú v **Tab. 5**.

Chemické indexy troskovania a nalepovania sú v rozhodujúcej miere závislé od bazicity popola/trosky, ktorý prezentuje index B/A . Pre posúdenie tendencie k nalepovaniu (fouling) sme ako kritérium použili teplotu mäknutia DT . Stanovené teploty mäknutia DT všetkých testovaných vzoriek poukazujú na nízku pravdepodobnosť ich nalepovania, pričom index F_U vypočítaný z chemického zloženia ich radí do kategórie strednej úrovne nalepovania, s výnimkou vzoriek S a T, ktoré radí až do kategórie s vysokou pravdepodobnosťou k nalepovaniu (**Tab. 4, 5**). Podľa indexu B/A (bazicity) by práve vzorky s prídavkom MgCO_3 a CaCO_3 mali mať zvýšenú tendenciu k nalepovaniu. To je ale v rozpore s hodnotami indexu tavitelnosti T_{AFI} , ktoré sú u popolov so zvýšeným obsahom CaO a MgO vyššie cca o 100 °C.

Dobrá zhoda medzi parametrami DT , T_{AFI} a indexmi troskovania a nalepovania (B/A , R_S , F_U a S_R) bola u vzoriek korózných tavenín post mortem, ktoré boli už obohatené o Al_2O_3 , pôvodom z vymurovky - korundového žiaruvzdorného staviva.

Tab. 5 Výsledné indexy a posúdenie pravdepodobnosti k troskovaniu, nalepovaniu a taviteľnosti vzoriek popolov/trosiek

Vzorky	Vyhodnotenie indexov troskovania, nalepovania a taviteľnosti popolov/trosiek			
	nízka úroveň (+)	stredná úroveň (++)	vysoká úroveň (+++)	extrémne vysoká úroveň (++++)
A	B/A, S_R , DT	R_S , F_U	T_{AFI}	
B	B/A, S_R , DT	R_S , F_U	T_{AFI}	
C	B/A, DT	R_S , F_U , S_R	T_{AFI}	
D	DT	F_U	S_R , T_{AFI}	B/A, R_S
E	DT	F_U , T_{AFI}	S_R	B/A, R_S
F*	DT	B/A, F_U , T_{AFI}	R_S , S_R	
G	DT	F_U , T_{AFI}		B/A, R_S , S_R
H	DT, T_{AFI}	F_U		B/A, R_S , S_R
I*	B/A, DT	R_S , F_U , T_{AFI}		S_R
J	DT	F_U , T_{AFI}		B/A, R_S , S_R
K*	DT, T_{AFI}	F_U	B/A	R_S , S_R
L	B/A, DT, T_{AFI}	R_S , F_U		S_R
M*	B/A, R_S , F_U , DT, T_{AFI}		S_R	
N	DT, T_{AFI}	F_U		B/A, R_S , S_R
O	DT, T_{AFI}	F_U		B/A, R_S , S_R
P	DT, T_{AFI}	F_U		B/A, R_S , S_R
Q*	DT, T_{AFI}	B/A, F_U	R_S	S_R
R	DT, T_{AFI}	F_U		B/A, R_S , S_R
S	DT, T_{AFI}		F_U	B/A, R_S , S_R
T	DT, T_{AFI}		F_U	B/A, R_S , S_R

Pri zoradení vzoriek v **Tab. 4** podľa zastúpenia SiO_2 , $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ a $(\text{CaO}+\text{MgO})$ (**Tab. 2**) jednoznačne vyplýva, že zvyšovanie obsahu $(\text{CaO}+\text{MgO})$ v celku pozitívne pôsobí na zvýšenie indexu taviteľnosti T_{AFI} , pričom zvyšovanie obsahu SiO_2 pôsobí opačne, znižuje teplotu taviteľnosti biopopulov. Zamerajúc sa na obsah oxidu kremičitého v testovaných popoloch a troskách možno pri určitom zjednodušení povedať, že súlad medzi chemickými indexmi troskovania a nalepovania je rozhodujúcej miere závislý od obsahu SiO_2 . Pri obsahu SiO_2 nad 60 % je dobrá zhoda teploty mäknutia (DT) s indexmi bazicity (B/A) a viskozity (S_R). V prípade populov/trosiek kde obsah SiO_2 bol pod cca 15 % je zhoda medzi teplotou mäknutia (DT) a taviteľnosťou (T_{AFI}) a indexmi A/B, R_S a S_R minimálna. Čiastočne je možné použiť index nalepovania (F_U).

V intervale obsahu SiO_2 od cca 15 do 60 % je použitie indexov troskovania obmedzené, teplota mäknutia nekoreluje s parametrami získanými z chemického zloženia, ale je tu zrejmá súvislosť teploty taviteľnosti (T_{AFI}) a indexom nalepovania. Z výsledkov uvedených v **Tab. 5** je zrejmé, že používanie chemických indexov populov/trosiek pre popis ich chovania sa v spaľovacom priestore je nepresné a získané indexy neodpovedajú reálnym hodnotám zisteným podľa STN ISO 540.

5. ZÁVER

V predloženom príspevku sme sa snažili porovnať chemické indexy používané na hodnotenie troskovania, taviteľnosti, viskozity a nalepovania populov a trosiek s experimentálnymi výsledkami stanovenia taviteľnosti

popolov podľa STN ISO 540 v procese spaľovania dendromasy. Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že používanie vybraných indexov (B/A , R_S , F_U , S_R) nepopisuje správanie sa popolov/trosiek v procese spaľovania dendromasy spoľahlivo. Zistili sa významné odchýlky od parametrov získaných pri meraní teploty mäknutia (DT) a tavitelnosti (T_{AFI}) podľa STN ISO 540.

K podobným výsledkom došli aj iní autori [napr. 12,14]. Rozdielnosť chemického zloženia biopaliva, zvýšený obsah alkálií (Na, K), prítomnosť chlóru a síry, premenlivosť zastúpenia CaO (12-50 %) a SiO₂ (10-65 %) v popoloch z biomasy pri nízkom zastúpení Al₂O₃, vedie k vzniku nízko tavitelných fáz a eutektík. Prítomnosť týchto nízko tavitelných fáz zvyšuje koróziu žiaruvzdorných vymuroviek a kovových armatúr kotlov. Používané chemické indexy nezohľadňujú fázové zloženie popolov/trosiek vznikajúcich pri rôznych teplotách v zónach kotlov, vplyv pecnej atmosféry a teploty čo významne vplýva na troskovanie, aglomeráciu a nalepovania popolov/trosiek. Z uvedených dôvodov je vhodné pre správne fungovanie spaľovacích zariadení spaľujúcich biomasy a odpady, zamerať sa na priame sledovanie tavitelnosti popolov/trosiek podľa STN ISO 540 vo vzdušnej, prípadne redukčnej atmosfére.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou SR (VEGA - MŠVVaŠ SR) v rámci projektu VEGA 1/0060/22 a Agentúrou pre podporu vedy a výskumu MŠVVaŠ SR v rámci projektu APVV 17-0483.

LITERATÚRA

- [1] GARCIA-MARAVER A., J. MATA-SANCHEZ, M. CARPI, J.A. PEREZ-JIMENEZ: Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition Tendency. Journal of the Energy Institute 90 (2017) 214e228, <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2016.02.002>
- [2] TORTOSA MASIÁ A.A., B.J.P. BUHRE, R.P. GUPTA, T.F. WALL: Characterising ash of biomass and waste. Fuel Processing Technology 88 (2007) 1071-1081. <https://doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.011>
- [3] YU, L.Y., L.W. WANG and P.S. Li: Study on prediction models of biomass ash softening temperature based on ash composition. Journal of the Energy Institute 87 (2014) 215-219.
- [4] PINTANA P. and N. TIPPAYAWONG: Predicting Ash Deposit Tendency in Thermal Utilization of Biomass. Engineering Journal, 20/ 5 (2016) <https://DOI:10.4186/ej.2016.20.5.15>
- [5] HORÁK J., L. KUBOŇOVÁ, M. DEJ, V. LACIOK, Š. TOMŠEJOVÁ, F. HOPAN, K. KRPEC, J. KOLIČNÝ: Effect of type biomass and ashing temperature on the properties of solid fuel ashes. Polish Journal of Chemical Technology, 21/2 (2019) 43-51, <https://doi:10.2478/pjct-2019-0019>
- [6] VADÁSZ, P., D. MEDVEĎ, B. PLEŠINGEROVÁ and J. LABAJ: Evaluation of Corrosion of Refractory Materials Using Electron Microscopy. Microscopy and Microanalysis. (2021) 1-10, <https://doi:10.1017/S1431927621012344>
- [7] OVČAČIKOVÁ H., M. VELIČKA, J. VLČEK, M. TOPINKOVÁ, M. KLÁROVÁ and J. BURDA: Corrosive Effect of Wood Ash Produced by Biomass Combustion on Refractory Materials in a Binary Al-Si System. Materials 15 (2022) 5796. <https://doi.org/10.3390/ma15165796>
- [8] SONG WENJIA, LIHUA TANG, XUEDONGZHUAND others : Fusibility and flow properties of coal and slag. Fuel 88 (2009) 297-304.
- [9] VAMVUKA D., M. DELI, A. STRATAKIS: Effect of Mineral Additives on Fusion Behavior of Agricultural Residue Ashes during Combustion or Co-combustion with Lignite. Journal of Energy and Power Technology, 3,/4 (2021) doi:10.21926/jept.2104047
- [10] RUSSELL, N.V, WIGLEY F. and WILLIAMSON J.: The role of lime and iron oxide on the formation of ash and deposits in PF combustion. Fuel 81 (2002) 673-681.
- [11] AGRANIOTIS M., GRAMMELIS P., PAPAPAVLOU CH. and KAKARAS E.: Experimental investigation on the combustion behaviour of pre-dried Greek lignite. Fuel Processing Technology 90(2009) 1071-1079.

- [12] COUCH GORDON: Understanding slagging and fouling in pf combustion. IEACR/72, august 1994, IEA Coal Research, London. ISBN 92-9029-240-7
- [13] SKORUPSKA N M (1993) *Coal clpecifications -impact on power station performance*. IEACR/52, London, UK, IEA Coal Research, 120 pp (Jan 1993).
- [14] BARROSO J., J. BALLESTER, A. PINA: Study of coal ash deposition in an entrained flow reactor: Assessment of traditional and alternative slagging indices. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 865-876.
- [15] PINTANA P., N. TIPPAYAWONG, A. NUNTAPHUN and P. THONGCHIEW: Charakterization of slag from combustion of pulverized lignite with high calcium content in utility boiler. *Energy exploratition*, Volume 32, 3 (2014) 471-482.
- [16] DUNNU G., J. MAIER, G. SCHFFKNECHT: Ash fusibility and compositional data of solid recovered fuels. *Fuel* 89 (2010) 1534-1540. <https://doi:10.1016/j.fuel.2009.09.008>
- [17] STN ISO 540 Uhlíe a koks, Stanovenie tavitel'nosti popola. Jún 2010

CORROSIVE EFFECT OF ASH PRODUCED BY BIOMASS COMBUSTION ON REFRACTORY MATERIALS IN A BINARY A-S SYSTEM

OVČAČÍKOVÁ Hana, VELIČKA Marek, VLČEK Jozef, TOPINKOVÁ Michaela,
KLÁROVÁ Miroslava, MAIEROVÁ Petra

VŠB - TU Ostrava, Ostrava-Poruba, Česká republika, EU

Abstrakt

In terms of chemical composition, biomass is a very complex type of fuel. Its combustion leads to the formation of materials like alkaline ash and gases, and there is evidence of the corroding effect this process has on refractory linings, thus shortening the service life of the combustion unit. This frequently encountered process is known as alkali oxide bursting. Corrosion is very complex, which has not been completely described yet. Alkaline corrosion is the most common cause of furnace lining degradation in aggregates burning biomass. This article deals with an experiment investigating corrosion resistance of 2 types of refractory materials in the Al_2O_3 - SiO_2 binary system, for the following composition: I. (53 wt.% SiO_2 /42 wt.% Al_2O_3) and II. (28 wt.% SiO_2 /46 wt.% Al_2O_3 /12 wt.% SiC). These were exposed to 7 types of ashes obtained from one biomass combustion company in the Czech Republic. Chemical composition of the ash is a good indicator of the problematic nature of the biomass. The ashes were analyzed by X-ray diffraction and X-ray fluorescence. Analysis confirmed that ash composition is varied. The experiment also included calculation of the so-called slagging/fouling index (I/C, TA, Sr, B/A, Fu etc.), which can be used to estimate the probability of slag formation in combustion units. Corroding effect on refractory materials was evaluated according to the norm ČSN P CEN/TS 15418 and the static corrosion test was used for investigating sample corrosion.

Klíčová slova: Corrosion, refractory, biomass, thermal processing, wood ash

LITERATURA

- [1] OVČAČÍKOVÁ H, VELIČKA M, VLČEK J, TOPINKOVÁ M, KLÁROVÁ M, BURDA J. Corrosive Effect of Wood Ash Produced by Biomass Combustion on Refractory Materials in a Binary Al-Si System. *Materials*. 2022; vol. 15, no. 16, 5796. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma15165796>.

ÚPRAVA ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ PRO POUŽITÍ V ŽÁROVZDORNÝCH APLIKACÍCH

BARTONÍČKOVÁ Eva, NOVOTNÝ Radoslav, ŠOUKAL František, ŠVEC Jiří, SNOB Roman

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Česká republika

ČEZ Energetické produkty s.r.o., Hostivice, Česká republika

Abstrakt

Popílek vznikající při spalování uhlého prachu je díky svému složení potenciální surovinou pro žáruvzdorné aplikace. Nicméně skutečné průmyslové využití je silně omezeno z důvodu vysoké koncentrace železa. Železo se v popílku vyskytuje ve formě aglomerovaných částic, které je možné oddělit působením magnetického pole. Oddělená část má úzkou distribuci velikosti částic s typickým kulovým tvarem. Ve zbytku zpracovaného popílku je koncentrace železa výrazně nižší. Díky sníženému obsahu železa by se mohlo rozšířit potenciální využití množství popílku v žáruvzdorných materiálech.

Klíčová slova: Žáruvzdorné materiály, popílek, oxidy železa

VPLYV HUTNOSTI HLINITÝCH ŽIAROBETÓNŮV NA ICH ODOLNOST VOČI KORÓZII POPOLMI ZO SPAĽOVANIA DENDROMASY

Radka BAKAJSOVÁ, Gabriel SUČIK, Beatrice PLEŠINGEROVÁ

*Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Ústav metalurgie, Košice,
Slovenská republika*

Abstrakt

Orientácia energetických zariadení na využívanie alternatívnych palív prináša so sebou problémy súvisiace s procesom spaľovania, zmenou chemického zloženia a množstva popola/škvary. Konštrukčné materiály prichádzajúce počas prevádzky zariadenia do styku s nespáleným zvyškom - popolom/škvarou, musia byť odolné voči vysokoteplotnej korózii taveninami s vyšším obsahom alkalických zlúčenín a SiO_2 . Práca je zameraná na štúdium vplyvu hutnosti, chemického a mineralogického zloženia žiarobetónov a typu spojivového systému na ich odolnosť voči tejto korózii taveninami systému $\text{Me}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ metódou statických téglíkových testov. Testované boli hlinité žiarobetóny na báze bauxitu, andaluzitu a lupku s prímiesou 10 % a 20 % SiC viazané hydraulickou cementovou väzbou (AK SC 10 a AK SC 20) a bezcementový žiarobetón s koagulačnou väzbou, bez obsahu SiC a s obsahom 10 % SiC (A60 SC 0 a A60 SC 10). Fázové zloženie vypálených vzoriek (1450°C) bolo stanovené metódou RTG práškovej difrakčnej analýzy. Identifikovali sa pôvodné fázy Al_2O_3 - korund, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - andaluzit a SiC - moissanit a in-situ vzniknutá fáza $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ - mullit. Na vypálených vzorkách boli stanovené kritériá hutnosti.

Pre statický korózný téglíkový test žiarobetónov sa použil popol z odlučovačov kotla spaľujúcich dendromasy. Vzorky s návačkami 11 g popola boli v elektrickej odporovej peci vo vzdušnej atmosfére pálené pri teplote 1450°C po dobu 10 hodín. Na vertikálnych rezoch testovaných vzoriek sa sledoval korózný profil: posun fázového rozhrania a penetrácia/miera korózie. Zároveň sa sledovala korelácia s pórovitosťou, resp. s hutnosťou vzoriek. Zmena chemického zloženia tavenín po korózných testoch sa sledovala chemickou prvkovou analýzou ICP. Podľa očakávania, výsledky analýz potvrdili, že hutnosť významne ovplyvňuje odolnosť žiaruvzdorných materiálov voči korózii alkalickými taveninami. V tom zmysle sú bezcementové žiarobetóny s pórovitosťami vyššími, ako nízkocementové žiarobetóny viac náchylné k masívnej penetrácii tavenín a následnej interakcii so žiarobetónom. Pozitívnu úlohu zohrávajú prímiesi zvyšujúce povrchové napätie matrixu a znižujúce jeho zmáčavosť (grafit, SiC a pod.). Vplyv typu spojivového systému v prípade alkalického korózneho média sa javí ako menej významný, čo však nemožno povedať o jeho chemickej povahe. Možno očakávať, že hlinitokremičité žiarobetóny budú menej odolné ako žiarobetóny na báze MA-spinelu, respektíve bázické žiarobetóny na báze magnézie. V tomto prípade prichádzajú do úvahy spojivové systémy bez vápnika a kremika, napr. sál - gél systém $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

1. ÚVOD

Celosvetovo sa čoraz viac využívajú alternatívne zdroje energie, s cieľom obmedziť využívanie fosílnych palív a zastaviť rast objemu skleníkových plynov. Biomasa zohráva zásadnú úlohu pri podpore obnoviteľnej energie a znižovaní vplyvu spaľovania fosílnych palív na životné prostredie. Spaľovanie biomasy v spojení s procesmi zachytávania, resp. sekvestrácie CO_2 vylepšuje jeho bilanciu v zmysle nižšieho obsahu v spalínach [1]

Použitie alternatívnych zdrojov palív v priemyselnom meradle prináša rôzne technologické problémy spojené so zmenou zloženia popola a spalín. Popol je nespálený podiel paliva, obsahujúci väčšinu minerálnych zložiek vrátane nespáleného uhlíka [2] Hlavný rozdiel medzi popolom z uhlia a z biomasy je, že popol z uhlia obsahuje oproti popolu z biomasy vyššie množstvá SiO_2 a Al_2O_3 , ale nižšie množstvá K_2O a Na_2O [3]. V dôsledku tohto rozdielu dochádza k zmene teploty tavenia a povrchových vlastností taveninovej fázy vo vznikajúcej zmesovej

škvere. Preto žiaruvzdorné materiály, vyvinuté pre kotle určené na spaľovanie uhlia, nie sú vo všeobecnosti dostatočne odolné voči alkáliám pochádzajúcim z drevnej biomasy.

Popol z biomasy je prirodzene zásaditý. Alkalické zložky pôsobia na konštrukčné materiály spaľovacích komôr a spalínových kanálov veľmi agresívne. Soli alkalických kovov sa vyparujú pri relatívne nízkych teplotách (600 - 1100°C), ľahko prenikajú do pórov a trhlin vymurovky, prednostne kondenzujú na chladnejších, povrchoch s malým polomerom zakrivenia (hranách) a reagujú za vzniku korózných tavenín. Nasycovaním taveniny materiálom vymurovky sa zvyšuje jej teplota tavenia, dochádza k stuhnutiu a k nárastu objemu sprevádzaného rozrušením vymurovky. Alkalický popol biomasy s nezanedbateľným obsahom SiO₂ tvorí širokú plejádu eutektických taveninových systémov korózne pôsobiacich na žiaruvzdornú vymurovku tepelného agregátu [3-5].

Žiaruvzdorné materiály sú materiály s heterogénnou mikroštruktúrou pozostávajúcou z hrubozrnných agregátov, jemnozrnnnej matrice, ako aj otvorených a uzavretých pórov [6]. Odolnosť matrice žiaruvzdorného betónu voči korózii a penetrácii závisí od jej zloženia a pórovitosti. Zvyšovanie obsahu zámesovej vody a výskyt hydrátov vedie k nárastu pórovitosti po sušení a výpale, čo má negatívny vplyv na rezistenciu žiaruvzdorného materiálu voči korózii a penetrácii tavenín a plynov [7]. Dôležitým parametrom s ohľadom na koróznou odolnosť je makroštruktúra materiálu, predovšetkým priemerná veľkosť, spojitosť a rozdelenie pórov [8].

Cieľom práce je zistiť vplyv hutnosti, mineralogického zloženia a vplyv spojivového systému, na koróziu 4 typov pripravených žiarobetónov určených pre spaľovanie biomasy. 2 typy žiarobetónov boli s hydraulickou väzbou a 2 typy boli s koagulačnou sól - gél väzbou. Žiarobetóny boli podrobené téglíkovým koróznym skúškam s koróznym médiom - popol z dendromasy.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Testované boli Al₂O₃ - žiarobetóny na báze bauxitu, andaluzitu a páleného lupku s prímесou 10 % a 20 % SiC viazané hydraulickou cementovou väzbou (AK SC 10 a AK SC 20) a bezcementový žiarobetón s koagulačnou väzbou na báze Al₂O₃/SiO₂, bez obsahu SiC (A60 SC 0) a s obsahom 10 % SiC (A60 SC 10). K zmesi kameniva (zrinitosť: 1 - 8 mm) a matrixu (0-1 mm) zmiešané v pomere ≈ 75 : 25 sa pridával SiC frakcie 0 - 1 mm.

Z pripravených zmesí žiarobetónov sa odliali téglíky (kvádre 50 x 50 x 50 mm, s otvorom φ 25 mm, hĺbka 31 mm). Po odformovaní a vysušení pri teplote 110 °C/ 24 hod. sa vzorky vypálili pri teplote 1450 °C. Cyklus výpalu bez chladenia trval 15 hod. Chemická analýza žiarobetónov po výpale je uvedená v **Tab. 1**, výsledky fázovej analýzy sú v **Tab. 2**.

Tab. 1 Chemická analýza vypálených vzoriek žiarobetónov

Typ staviva	AK SC 20	AK SC 10	A60 SC 10	A60 SC 0
Chemické zloženie - zastúpenie dominantných oxidov [%]				
Al ₂ O ₃	53.5	60.5	53.7	61.5
SiO ₂	42.8	34.6	44.5	35.9
CaO	2.9	3.7	1.0	1.0
MgO	0.2	0.5	0.2	0.4
FeO	0.5	0.6	0.6	1.1
MnO	0	0	0	0
K ₂ O	< 0.2	< 0.2	< 0.3	< 0.4

Fázová analýza bola stanovená na RTG práškovom difraktometri SEIFERT XRD 3003/PTS, s $\text{CoK}\alpha$, v rozsahu $10 - 130^\circ$ 2θ s čiarovým detektorom Meteor ID. Analyty vzoriek boli pripravené tavením s peroxidom sodíka a následným rozpustením taveniny v HCl (1:1). Koncentrácie Al, Si, Ca, Mg, Fe, Mn, K prvkov v roztoku boli stanovené metódou ICP-AES prístrojom ThermoFischer iCAP 6000 Duo,

Na vypálených vzorkách žiarobetónov bola stanovená objemová hmotnosť pomocou Amslerovho ortuťometra, zdánlivá a skutočná pórovitosť sa stanovila metódou dvojitého váženía a hustota sa stanovila meraním práškovej vzorky v pyknometri [9].

Zdánlivá pórovitosť sa vypočítala:
$$\pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad [\%], \quad (1)$$

m_1 - hmotnosť vysušeného telesa na vzduchu, m_2 - hmotnosť telesa nasýtené vodou, vážené vo vode, m_3 - teleso nasýtené vodou vážené na vzduchu.

Hustota sa vypočítala:
$$\rho_t = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \cdot \rho_{liq} \quad [\text{g/cm}^3], \quad (2)$$

m_1 - hmotnosť práškovej vzorky v pyknometri, m_2 - hmotnosť pyknometra so vzorkou a kvapalinou, m_3 - hmotnosť pyknometra naplneného kvapalinou, ρ_{liq} = hustota kvapaliny .

Objemová hmotnosť sa vypočítala:
$$\rho_b = \frac{m}{V_b} \quad [\text{g/cm}^3], \quad (3)$$

m - hmotnosť telesa, V_b - objem stanovený ortuťovým volumetrom.

Skutočná pórovitosť sa vypočítala:
$$\pi_t = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} \quad [\%], \quad (4)$$

ρ_t - hustota telesa (rov. 2) a ρ_b - objemová hmotnosť (rov. 3)

Výsledky stanovenia hutnosti pripravených žiarobetónov pre korózne testy sú uvedené v **Tab. 3**. Hodnoty v tabuľke sú priemer minimálne z 3 paralelných meraní.

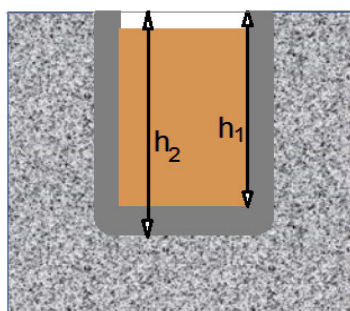
Statický korózný téglíkový test sa realizoval za nasledovných podmienok:

- 1) použité korózne médiu - popol zo spaľovania drevnej biomasy s teplotou tavenia $1250 \pm 10^\circ\text{C}$, zloženia: Al_2O_3 - 5,8 hm.%, SiO_2 - 26,18 %, CaO - 40 %, MgO - 3,7 %, FeO - 2,6%, MnO - 2,2 %, K_2O - 7,9 %, Na_2O - 0,4 %, strata žiarom 10.4 %,
 - 2) téglíky zo žiarobetónu boli naplnené 11 g popola, vždy 2 mm pod horný okraj,
 - 3) výpal v elektrickej peci, režim výpalu: doba ohrevu na teplotu $1450^\circ\text{C}/10$ h, výdrž na max. teplote $1450^\circ\text{C}/10$ h, voľné chladnutie na teplotu $50^\circ\text{C}/\approx 35$ h.

Teplota tavenia popola bola stanovená vysokoteplotným mikroskopom (Leitz-Wetzlar 1500).

Po koróznom teste boli vzorky priečne rozrezané diamantovou pílou a charakterizované zmeny profilu korodovaného rozhrania tavenina - žiarobetón, stanovená miera penetrácie (rov. 5) a stanovené chemické zloženie post mortem taveniny (**Tab. 4**).

Hĺbka penetrácie (h_p) taveniny popola bola vypočítaná podľa:
$$h_p = 100 \% - \left(\frac{h_1}{h_2} \cdot 100 \% \right) [\%] \quad (\text{Obr.1}). \quad (5)$$



Obr. 1 Zobrazenie hodnotenia penetrácie; h_1 - hĺbka otvoru téglíka pred koróznym testom, h_2 - hĺbka otvoru po koróznom teste

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rozsah fázových premien minerálov východiskových surovín zmesí žiarobetónov dosiahnutý počas výpalu (1450 °C) je zrejmý z údajov uvedených v **Tab. 2**. Fázová analýza vzoriek testovaných žiarobetónov typu AK a A60 potvrdzuje rozklad lupku a anadaluzitu na mullit a cristobalit. Vyšší obsah mullitu detegovaného vo vzorkách typu A60 korešponduje s vyšším zastúpením andaluzitu vo východiskových zmesiach týchto žiarobetónov oproti zmesiam typu AK. Zmesi žiarobetónov typu AK obsahovali okrem andaluzitu aj vyšší podiel bauxitov. S tým súvisí vyšší podiel korundu detegovaný vo vypálených vzorkách. Rozdiel v prídavku SiC je RTG difrakčnou analýzou postrehnuteľný, ale hodnoty sú menšie, ako by sa dalo očakávať vzhľadom k prídavku SiC do zmesí. Zmeny mineralogického zloženia po výpale, a to predovšetkým v matrixe ovplyvňujú jeho fyzikálne a chemické vlastnosti.

Tab. 2 Fázová analýza nekorodovaných žiarobetónov po výpale na teplotu 1450 °C

Chemický vzorec	Mineralogický názov	AK SC 20	AK SC 10	A60 SC 10	A60 SC 0
Al ₂ O ₃	Corundum	33	35	9	10
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Mullite	53	54	74	82.
SiC	Moissanite	12	≈ 4	6	-
SiO ₂	Cristobalite	≈ 2	≈ 3	7	≈ 4
SiO ₂	Silicon Oxide	-	≈ 5	-	-
Al ₂ SiO ₅	Andalusite	≈ 1	≈ 1	≈ 4	≈ 4

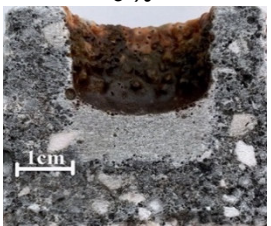
Porovnanie pórovitostí/ hutnosti vzoriek vypálených žiarobetónov pripravených pre korózný test je v **Tab. 3**. Skutočná pórovitosť (otvorené a uzavreté póry) vzoriek žiarobetónov typu A60 viazaných sól - gél väzbou je výrazne vyššia (16 - 18 %) ako pórovitosť vzoriek typu AK (11 - 14 %), pričom okrem vzorky žiarobetónu A60 SC 0 je zdanlivá pórovitosť porovnateľná (7 - 8 %). Zhoda hodnoty zdanlivej a skutočnej pórovitosti u tejto vzorky A60 SC 0 je prekvapivá. Vyššie hodnoty pórovitosti vzoriek so spojivovým systémom na báze sól - gél naznačujú, že tento typ spojivového systému vedie k nárastu pórovitosti žiaruvzdorného materiálu.

Tab. 3 Kritéria hutnosti vypálených vzoriek žiarobetónov (1450 °C/10 h).

Typ staviva	AK SC 20	AK SC 10	A60 SC 10	A60 SC 0
Zloženie žiarobetónov	na báze bauxitu, andaluzitu a prísad, LCC, CA väzba	na báze lupku a prísad, LCC, CA väzba	na báze andaluzitu, NCC, sól - gél	
Merané veličiny				
Objemová hmotnosť ρ_b [g/cm ³]	2,676	2,220	2,464	2,487
Hustota ρ_t [g/cm ³]	3,030	2,567	2,980	2,982
Zdanlivá pórovitosť π_a [%]	7,50	8,00	8,18	16,66
Skutočná pórovitosť π_t [%]	11,70	13,50	17,32	16,66
Uzavreté póry $= \pi_t - \pi_a$ [%]	4,20	5,50	9,14	0

Rozsah korózie žiarobetonu taveninou popola je vidieť na snímkach priečného rezu téglikom po koróznom teste (10 h na max. teplote 1450 °C) v **Tab. 4**. Až na vzorku AK SC 20, vnútorný povrch téglíkov až po vrch pokrýva vrstva hnedej taveniny. Povrch vzorky AK SC 20 bol najmenej zmáčaný, ale na fázovom rozhraní s-l-g sa tu vytvoril profil indukujúci intenzívnejšiu koróziu pri hladine. Najviac zmáčaná a s najväčším prienikom taveniny do pórov na fázovom rozhraní s-l-g a na dne téglíka sa javí vzorka žiarobetonu A60 SC 0 bez prídavku SiC so sól-gél väzbou, ktorá vykazuje anomáliu v zdanlivej pórovitosti. Hodnoty intenzity penetrácie taveniny sú uvedené v **Tab. 4**.

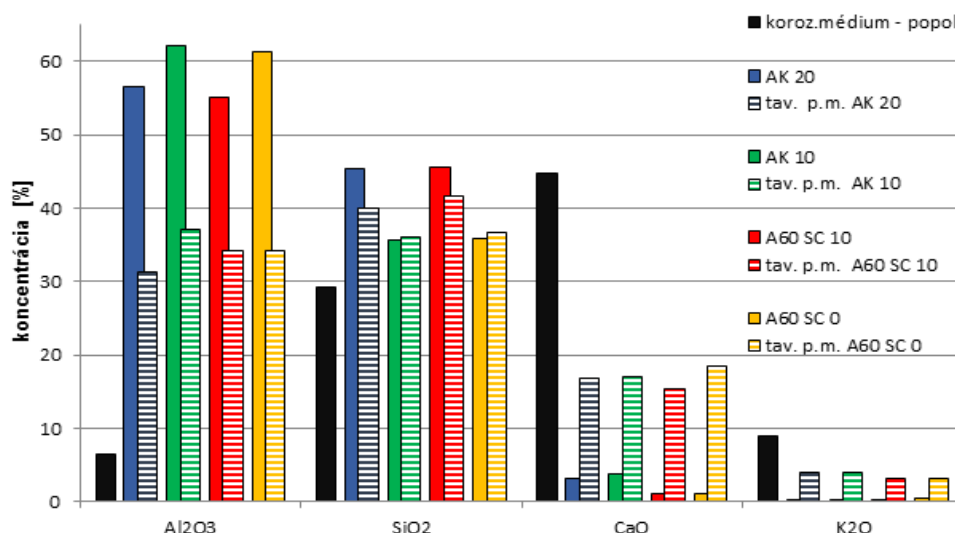
Tab. 4 Vertikálne rezy testovaných vzoriek žiarobetonov

Typ staviva	AK SC 20	AK SC 10	A60 SC 10	A60 SC 0
hĺbka penetrácie h_p	6 % 	8 % 	10 % 	11 % 

Zo sady testovaných žiarobetonov sa vzorky typu AK s cementovou hydraulickou väzbou vyznačujú nižšou pórovitosťou a zároveň aj nižšou hodnotou penetrácie taveniny. U vzorky AK SC 20 s obsahom 20 % SiC (**Tab. 4**) je viditeľné ostré fázové rozhranie. Vzorka je najmenej napadnutá koróziou. To potvrdzuje pozitívny účinok prídavku SiC, ktorý zvyšuje rezistenciu voči korózii. Možno konštatovať, že aj napriek relatívne nízkej nameranej hodnote objemovej hmotnosti vzorky AK SC 10, k zhoršeniu korózne odolnosti voči tavenine nedošlo.

Pri vzorke A60 SC 0 bez obsahu SiC, so spojivovým systémom na báze sól - gél bola stanovená najvyššia miera penetrácie (11 %). Tento typ žiarobetonu má aj najväčšiu otvorenú pórovitosť. Tavenina tak ľahšie preniká pórmi v žiarobetóne. Takže absencia SiC nezabraňuje zmáčaniu a prenikaniu taveniny do staviva.

Zmeny medzi chemickým zložením korózneho média - popola pred a po koróznom téglíkovom teste žiarobetonov sú zobrazené na **Obr. 2**.



Obr. 2 Porovnanie zastúpenia majoritných zložiek žiarobetonov, korózneho média - popola so zastúpenia v post-mortem taveninách

Evidentný a porovnateľný je výrazný nárast obsahu Al_2O_3 v post mortem korózných taveninách, ako aj mierny nárast SiO_2 a výrazný pokles CaO a K_2O . To súvisí s rozpúšťaním majoritných hlinito-kremičitých fáz žiarobetónov, ktorých zastúpenie v testovaných žiarobetónoch je Al_2O_3 (53 - 62%) a SiO_2 (35-45 %). Počas 10 h trvania korózneho testu zloženie post mortem taveniny konverguje k nasýteniu taveniny zložkami Al_2O_3 a CaO .

U testovaných typov žiarobetónov miera degradácie korodovaných vzoriek ukázala, že hutnosť a hlavne otvorená pórovitosť má vplyv na koróziu, hĺbku penetrácie.

4. ZÁVER

Testovali sa dva typy žiarobetónov porovnateľného chemického zloženia s cementovou hydraulickou väzbou a koagulačnou väzbou na báze $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pripravené v rôznych vstupných surovín (bauxit, andaluzit, lupok), bez a s prídavkom SiC. Žiarobetóny typu AK boli na zmesnej báze bauxit, andaluzit a pálený lupok, žiarobetóny A60 boli na báze andaluzitu.

Aj keď chemické zloženie žiarobetónov je porovnateľné, fázové zloženie je rozdielne. Po výpale ($1450^\circ\text{C}/10\text{ h}$) v žiarobetónoch typu AK dominuje fáza korund ($\approx 34\%$) a mullit ($\approx 54\%$) a v žiarobetónoch A60 dominuje mullit ($74 - 82\%$).

Výsledky skutočnej pórovitosti vypálených vzoriek žiarobetónov ukázali, že žiarobetóny AK viazané cementovou - hydraulickou väzbou vykazovali nižšiu hodnotu skutočnej pórovitosti ($11,7 - 13,5\%$) oproti bezcementovým žiarobetónom A60 s koagulačnou sól - gél väzbou ($16,6 - 17,3\%$).

Výsledky korózných téglíkových testov ($1450^\circ\text{C}/10\text{ h}$) ukázali ako nárast pórovitosti znižuje rezistenciu žiarobetónov voči taveninám popola. Korózna tavenina preniká do žiarobetónu typu AK v miere 6 - 8 % a do pórovitejších žiarobetónov typu A60 v miere 10 - 11 %. Prídavok SiC v množstve 10 až 20 % zlepšuje odolnosť žiarobetónov voči korózii, nakoľko potláča zmäčavosť povrchu oxidickou taveninou.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou SR (VEGA - MŠVVaŠ SR) v rámci projektu VEGA 1/0060/22 a Agentúrou pre podporu vedy a výskumu MŠVVaŠ SR v rámci projektu APVV 17-0483.

LITERATÚRA

- [1] ZHANG, J., RAHMAN ur Zia., et.al. Hot corrosion behaviors of TP347H and HR3C stainless steel with KCl deposit in oxy - biomass combustion. *Journal of Environmental Management*. 2020, vol. 263, 110411.
- [2] KHANN, A. A., et.al., Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, in: *Fuel processing Technology*. 2009, vol. 90, no.1, pp. 21 - 50.
- [3] PLEŠINGEROVÁ, B., et.al. Analysis of deposits from combustion chamber of boiler for dendromass, in: *Fuel*. 2020, vol. 266, 117069.
- [4] CAILLAT, S., VAKKILAINEN, E. L., 9 - Large - scale biomass combustion plants: an overview, In: *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*. 2013, pp. 189-224. ISBN 978-0-85709-131-4.
- [5] YANQING, N., HOUZGANG, T. - SHI'EN, H. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. In: *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016, vol. 52, pp. 1 - 61.
- [6] QI, J., YAN, W., et.al. Preparation and characterization of microporous mullite - corundum refractory aggregates with high strength and closed porosity. *Ceramics International*. 2020, vol. 46, pp. 8274 - 8280.

- [7] YAN, W., LI, N., et.al. Influence of Microsilica Content on the Slag Resistance of Castables Containing Porous Corundum - Spinel Aggregates. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2008, vol. 5, pp. 633 - 640.
- [8] FIALA, J., PEŠEK, J., RYBÁK, L. Žárovbetóny se zvýšenou odolností vůči alkáliím, Castables with increased alkali resistance, Žárohmoty spol. s.r.o. [online 6.9.2022] Dostupné z: <https://docplayer.cz/26115431-Zarobetony-se-zvysenou-odolnosti-vuci-alkaliim-castables-with-increased-alkali-resistance.html>
- [9] ŠAŠEK, L. et al. Laboratorní metody v obore silikátů, SNTL - Alfa Praha 1981, p.329. ISBN 04 - 824 - 81.

KERAMICKÉ IZOTERMICKÉ IZOLAČNÉ ZÁSYPY HLADINY KOVU RADY IPC ISOTHERM A ICH UPLATNENIE PRI VÝROBE OCELE

¹Ivan PRIESOL, ¹František KYSEL', ²Vadim Mikhailovich LYUDKOVSKY

¹*I.P.C. Refractories a.s., Košice, Slovenská republika*

²*Metakast o.o.o., Zaporizžia, Ukrajina*

ÚVOD

Súčasná doba prináša mnohé výzvy. Zásadným naratívom pre celú oblasť priemyslu sa stáva úspora energií pri priemyselnej výrobe. Tento naratív, ktorý bol definovaný novými energetickými politikami Európskej Únie v rámci „Green dealu“, bol v tomto období ešte výrazne akcelerovaný dvoma radikálnymi faktormi:

- 1) Zrýchľujúcimi sa klimatickými zmenami
- 2) Prudkým nárastom cien energetických médií.

Oba tieto faktory nútia priemysel, najmä tie jeho časti, ktoré sú vysoko energeticky náročné, do výrazných opatrení, zaisťujúcich energetické úspory, aj za pomoci nových, v minulosti prehliadaných, prístupov. Táto nová situácia ale súčasne predstavuje aj novú príležitosť pre uplatnenie nových, súčasných technológií a nových, pokročilých materiálov.

Do tejto oblasti môžeme zaradiť aj keramické izotermické a rafinačné zmesi pre zásypy hladiny kovu (najčastejšie surového železa a ocele) v panvach a medzipanvach, používaných v procese výroby kovu. Tieto materiály využívajú výnimočné termoizolačné vlastnosti niektorých vysokohlinitých surovín, ktoré ich predurčujú na uplatnenie v tepelne izolačných zmesiach. K takýmto surovinám môžeme zaradiť šamot, mullit alebo niektoré druhy bauxitov.

Ochrana kovu v panve alebo medzipanve pred tepelnými stratami je primárnym cieľom týchto zmesí. Súčasne ich funkcia je oveľa komplexnejšia. Slúžia aj na zamedzenie priameho kontaktu so vzduchom, a tak k možnej reoxidácii kovu (ocle) vo vyššie popísaných technologických zariadeniach. Ďalšou ich pridanou hodnotou je ich rafinačná schopnosť, teda schopnosť pohlcovať nekovové vtrúseniny z objemu tekutého kovu.

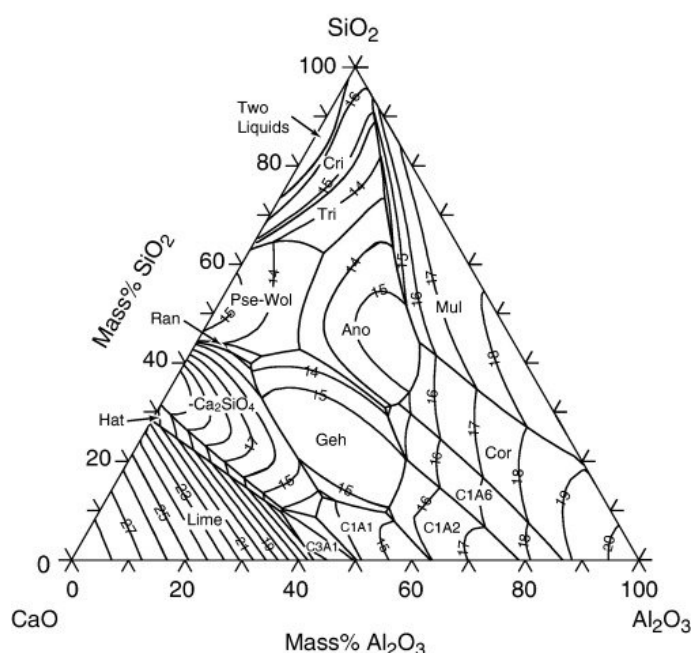
Ciele, ktoré sme si stanovili pri vývoji týchto materiálov, okrem vyššie popísaných požiadaviek na tepelnú izoláciu, zamedzenie kontaktu s atmosférickým vzduchom a rafinačnú schopnosť keramického systému, sme rozšírili aj o požiadavku chemickej inercie voči bázickým materiálom, ktoré sú najčastejšie používané na tvorbu vymuroviek týchto zariadení.

Na základe uvedeného bolo jasné, že sa budeme pohybovať v oblasti syntetických trosiek, využívajúcich niektoré žiaruvzdorné suroviny, vrátane možného uplatnenia recyklátov, alebo odpadných surovín, ktoré svojou povahou budú zodpovedať požiadavkám na tvorbu troskových systémov. Tieto systémy musia zabezpečiť dostatočnú tvorbu ako tekutej, tak aj plastickej a pevnej fázy, ktorými zaisťujú jednotlivé svoje funkcie - v tekutej fáze najmä zamedzenie kontaktu so vzduchom a rafinačné procesy, v plastickej fáze niektoré difúzne chemické deje a spolu s pevnou fázou termoizolačné vlastnosti zmesi. Súčasne ich kompozícia je stanovená tak, aby zabráňovala tvorbe nárastov a nálepor na vymurovke zariadenia (prípadne ďalších častí zariadení ako sú napríklad tieniace trubice), ktoré by mohli byť potenciálne nebezpečné pre výrobu a spracovanie kovu.

Vyvinuté zmesi boli navrhnuté s prihliadnutím na rôznorodosť spracovanie kovu, najmä v procese plynulého odlievania. Tieto zmesi sú designované pre odlievanie od krátkych sekvencií v počte 1 - 2 tavieb až pre extrémne dlhé sekvencie presahujúce dobu odlievania 24 hodín.

TEORETICKÉ VÝCHODISKÁ

Pri vývoji zmesi sme vychádzali s troskových systémov Al_2O_3 - CaO - SiO_2 . Táto sústava najlepšie zodpovedá požadovaným vlastnostiam termoizolačných zmesí. Pri tvorbe zmesi, s prihliadnutím na lokálne dostupné zdroje surovín, nám tento ternárny systém umožňuje pružne reagovať na zloženie zmesi tak, aby vytvoril dostatočné množstvo tekutej fázy pri pracovnej teplote vyššej ako 1.400°C a súčasne, aby táto fáza pri svojej tvorbe odoberala minimálne množstvo tepla z roztaveného kovu, a súčasne, aby vykazovala istý stupeň nedostatočného nasýtenia oxidmi, ktoré predpokladáme u nekovových vtrúsenín, predovšetkým Al_2O_3 . Ternárny fázový diagram takejto sústavy je zobrazený na **Obr. 1**.⁽¹⁾



Obr. 1 Fázový diagram sústavy Al_2O_3 - CaO - SiO_2

Požiadavky na takúto sústavu najlepšie splnili zmesi, ktoré sú blízke eutektickému zloženiu s teplotou tavenia oscilujúcou práve okolo teploty 1.400°C .

Základnou požiadavkou na vlastnosti zmesi je ich schopnosť tepelnej izolácie. Meraním tepelnej vodivosti v ternárnych systémoch Al_2O_3 - CaO - SiO_2 sa v svojej práci zaoberali napríklad Y.Kang a K. Morita. Experimentálne namerané hodnoty tepelnej vodivosti λ pri rôznom percentuálnom zložení zmesí sú uvedené v **Tab. 1**. Tieto hodnoty veľmi dobre ilustrujú, že eutektiku blízke zloženie zmesi súčasne vykazuje najnižšie hodnoty tepelnej vodivosti λ a potvrdzuje tak výnimočné tepelne izolačné vlastnosti zmesi.⁽²⁾

Tab. 1 Porovnanie tepelnej vodivosti v závislosti na zložení zmesi

Charge composition (mass%)			CaO SiO2	$\lambda(\text{W/mK})$	B (kJ)	Measurement Temperature (K)
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂				
26.0	8.0	66.0	0.39	7.6×10^{-7}	196	1723~1873
24.0	15.0	61.0	0.39	2.0×10^{-5}	149	1573~1873
22.0	22.0	56.0	0.39	1.7×10^{-5}	150	1673~1873
30.0	18.0	52.0	0.58	3.5×10^{-5}	139	1573~1873
38.0	20.0	42.0	0.90	3.3×10^{-6}	170	1623~1873
29.0	39.0	32.0	0.90	1.3×10^{-5}	148	1673~1873

Takéto keramické troskové systémy so sebou nesú aj schopnosť aktívne absorbovať nekovové vtrúseniny z kovovej taveniny. V ocelových taveninách, ktoré sú hlavným recipientom týchto termoizolačných troskových sústav sa medzi nekovovými inklúziami často objavujú oxidy. Tieto bývajú často, v dôsledku ich chemickej čistoty, v pevnom skupenstve. Pohltienie takýchto pevných oxidov troskovým systémom je možné v zásade úpravou viskozity systému tak, aby sa mohol uplatniť Stokesov zákon, alebo úpravou chemického zloženia zmesi tak, aby došlo ku rozpusteniu oxidov v tavenine. Jedným z hlavných oxidov, ktoré sú zastúpené medzi nekovovými inklúziami je korund - Al_2O_3 . Zdrojom jeho prítomnosti v ocele je jednak technologické procesy na zníženie prítomnosti O_2 v oceli a jednak opotrebenie špeciálnej žiaruvzdornej keramiky, ktorá je bohatá na rôzne modifikácie Al_2O_3 .

Štúdiom kinetiky rozpúšťania Al_2O_3 sa v svojej mimoriadne komplexnej práci zaoberali Q. Shu, Y. Wang, J. Li, Y. Liu, P. Li a K. Chou. V závere svojej práce konštatovali, že zásadný prínos pre rozpúšťanie pevného Al_2O_3 v sústavách Al_2O_3 - SiO_2 - CaO a Al_2O_3 - SiO_2 - ($\text{CaO} + \text{MgO}$) majú niektoré typy alkálií.⁽³⁾ Tieto typy alkalických prísad sú súčasťou troskových termoizolačných zmesí, ktoré takto intenzifikujú kinetiku rozpúšťania pevného oxidu hlinitého v troskovej tavenine. Zmienení autori konštatujú, že so zvyšujúcim sa obsahom Na_2O v systéme, dochádza k rýchlejšiemu rozpúšťaniu hliníka, ale aj jeho oxidov, v troskovej tavenine, až do jej nasýtenia Al_2O_3 .

ZMESI IPC ISOTHERM A PRAKTICKÉ SKÚSENOSTI Z POUŽÍVANIA

Na základe vyššie uvedených teoretických východísk spoločnosť IPC Refractories a.s. v spolupráci so spoločnosťou Metakast o.o.o. vyvinula izotermické keramické zásypy s rafinačnými vlastnosťami, pre použitie pri výrobe ocele v liacich panvach a medzipanvach. Základné produktové rady sú uvedené v **Tab. 2**.

Pre použitie v medzipanvach sú designované zásypové zmesi Isotherm TS. Ich použitie plne nahrádza používania doteraz masovo používaných „ryžových pliev“ ako rovnocenný termoizolačný zásyp a súčasne sú schopné prevziať na seba aj úlohu syntetických rafinačných trosiek. Isotherm TS 2/15 je materiál, ktorý bol designovaný pre výrobu širokého spektra druhov ocelí. Isotherm TS 3/10 je materiál, ktorý navrhnutý pre nízkouhlíkaté ocele s obsahom uhlíka pod 0,06% C.

Isotherm LS 1/15 je produkt určený pre použitie na tepelnú izoláciu kovu v liacich panvach. Je spôsobilý znížiť tepelný gradient chladnutia kovu o 5 až 6 °C a súčasne, vzhľadom na svoju chemickú povahu a tepelnoizolačné vlastnosti zabezpečiť „čistotu“ troskovej čiary v týchto výrobných zariadeniach.

Tab. 2 Chemické zloženie základných zmesí IPC ISOTHERM

	Chemical composition, % mass.							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	C_{tot}	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	MnO	FeO	Moisture
Isotherm TS 2/15	33,0-41,0	23,0- 30,0	5,0- 11,0	15,0-20,0	5,0-10,0	max. 2,0	max. 2,0	max. 1,2
Isotherm TS 3/10	35,0-45,0	25,0-35,0	5,0- 10,0	10,0-14,0	5,0-10,0	max. 2,0	max. 2,0	max. 1,2
Isotherm LS 1/15	40,0-45,0	34,0-38,0	5,0- 10,0	15,0 - 20,0	n.d.	max. 2,0	max. 2,0	max. 1,2

Sypná hmotnosť predstavovaných zmesí sa pohybuje v rozmedzí 650 do 850 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Pre potreby tejto prednášky by sme radi prezentovali praktické výsledky používania izotermických zmesí IPC ISOTHERM TS na dvoch koncepčne odlišných prevádzkach.

PREVÁDZKA JEKLO ŠTORE D.O.O. SLOVINSKO

Prevádzkové skúšky materiálu prebehli úspešne v dňoch 25. až 26. apríla 2022. Materiál bol použitý na ZPO, ktoré je dvojžilové a používa medzipanve typu delta. Objem medzipanve je 10 ton ocele. Výrobný program predstavujú legované ocele, určené pre automotive. Hmotnosť tavby je 80 ton ocele. Prevádzka odlieva krátke sekvencie (dve tavby) alebo jednotlivé tavby. Sekvencie dlhšie ako 3 tavby sú výnimočné. Prevádzka aj v minulosti používala keramické izotermické zásypy.

Hmotnosť zásypu jednej alebo prvej tavby v sekvencii je technologickým predpisom upravená na 120 kg. Pri skúške na prvej tavbe bolo použitých na prvotné zakrytie hladiny ocele 100 kg (10 vriec po 10 kg). Pred ukončením liatia sa preventívne dosypalo 10 kg.

Stav po prvotnom zasypaní je zobrazený na **Obr. 2** a zobrazuje situáciu po cca 10 minútach od začiatku odlievania. Je jasne vidieť, že zásyp funguje dobre, povrch je tmavý, bez prítomnosti tekutej fázy. Na **Obr. 3** je vidieť situáciu v okolí tieniacej trubice po dosypaní cca 10 kg zmesi. Tento dosyp bol realizovaný cca 8 minút pred koncom liatia. Bol realizovaný na naše odporúčanie, aby sme predišli novej tvorbe nárazu/nálepu na tieniacej trubici.



Obr. 2 Stav po nasypaní zmesi



Obr. 3 Stav pred koncom odlievania

Na konci liatia sa sme mali možnosť kontrolovať stav vymurovky. Po vizuálnej kontrole ako aj po následnom meraní sa nepreukázal úbytok na pracovnej vymurovke v oblasti dotyku zmesi s pracovnou vymurovkou. Potvrdila sa teda inertnosť zmesi vo vzťahu ku bázekej vymurovke.

V priebehu odlievania každej jednotlivéj tavby bola zabezpečené meranie teploty kovu. Toto sa uskutočňovalo vopred dohodnutým spôsobom. Prvé meranie bolo uskutočnené po naliati kovu do medzipanve a po zakrytí hladiny kovu zmesou, druhé v 30 minúte odlievania a tretie 5 minút pred ukončením odlievania. V priebehu odlievania sme zaznamenali úbytok teploty kovu v medzipanve o 1°C.

Po ukončení prevádzkových skúšok zákazník prejavil záujem o dodávky a v súčasnosti je materiál už periodicky dodávaný.

PREVÁDZKA ŽELEZIARNE PODBREZOVÁ A.S., SLOVENSKO

Prevádzkové skúšky materiálu prebehli úspešne v dňoch 10. a 11. augusta 2022. Materiál bol použitý na ZPO, ktoré je trojžilové, a používa medzipanve typu T. Objem medzipanve je 11 ton tekutej ocele. Výrobný program ocelí v ŽP a.s. je uvedený v **Tab. 3**. Hmotnosť tavby ocele je 60 ton. Prevádzka odlieva sekvencie s dĺžkou sekvencie do 20 taviieb, obvykle sa dĺžka odlievacej sekvencie pohybuje medzi 12 až 16 taviibami. Prevádzka používa „ryžové plevy“ ako hlavný tepelne izolačný zásyp hladiny kovu.

Tab. 3 Rozsah chemického zloženia ocelí vyrábaných v ŽP a.s. Podbrezová

Contains of the elements in % mass									
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	V	S	P
min	0,05	0,3	0,1	0,05	0,05	max	0	max	max
max	1,2	2,5	1,3	2,5	1,1	3,40	0,8	0,035	0,035

	Cu	Sn	Al	Ti	B	Nb	N	O
min	max	max	0,005	0	0	0	0	0
max	0,40	0,040	0,050	0,050	0,001	0,050	0,01	0,0035

ŽP a.s. zvolila pre prvú skúšku materiálu netradičný postup. Rozhodli sa pokryť hladinu ocele v medzipanve na 50 % plochy skúšanou zmesou a na zostatku aplikovať tradičný popol z ryžových pliev. Takto bol skúšaný materiál vystavený priamej konfrontácii s tradičným materiálom. Stav po začiatku odlievania je zobrazený na **Obr. 4 a 5**. Materiál bol testovaný na odlievacej sekvencii o dĺžke 15 tavieb, ktorá však bola z technologických príčin ukončená po 8. tavbe



Obr. 4 Stav na začiatku testu v ŽP a.s.



Obr. 5 Stav na začiatku testu v ŽP a.s.

Na **Obr. 4** je skúšaná zmes na bližšej strane medzipanve, na **Obr. 5** na vzdialenejšej. Je zreteľne vidieť rozdielne hrúbky zásypu keramickej zmesi ISOTHERM a „ryžových pliev“. Nič menej indikatívna skúška dopadla podľa očakávania a pokračovali sme v teste ďalšou odlievacou sekvenciou v dĺžke 16 tavieb.

Na zásyp jednej medzipanve pri štarte sekvencie bolo použitých 80 kg zmesi ISOTHERM TS 2/15. V priebehu každej ďalšej tavby v sekvencii bolo prisypaných 20 kg zmesi. Pri poslednej tavbe v sekvencii sa zmes už neprisyávala. Môžeme teda konštatovať, že merná spotreba materiálu pri plnom indikatívnom teste dosiahla hodnotu 0,375 kg zmesi na tonu odliatej ocele (celková spotreba 360 kg v priebehu 16x60t v sekvencii).

V priebehu každej tavby testovacej sekvencie odlievania ocele sa uskutočňovalo meranie teploty. Pokles teploty kovu v priebehu odlievania každej jednotlivéj tavby nebol vyšší ako 2°C.

Po ukončení odlievania sme podobne ako vo vyššie uvedenom prípade kontrolovali stav pracovnej vymurovky. Jej stav zobrazujú **Obr. 6 a 7**. Na základe vizuálnej kontroly a následne aj merania, bolo možné konštatovať, že interakcia zmesi s základnou pracovnou vymurovkou bola minimálna a neboli zaznamenané žiadne korózne javy.

Na základe výsledkov skúšok sa zákazník rozhodol objednať danú zmes ako substitučný prostriedok pre tepelnú izoláciu kovu v medzipanve a v súčasnosti prebiehajú dodávky tohto výrobku.



Obr. 6 Stav miesta vtoku po ukončení testu,
po 16. tavbe



Obr. 7 Stav medzipanve po ukončení
testu, po 16. tavbe

ZÁVER A DISKUSIA

Minerálne zmesi majú svoje opodstatnené miesto aj v oblasti termoizolačných materiálov, či rafinačných trosiek. Ich výhodou je, že môžu obe tieto vlastnosti cielene spájať, či rozširovať o ďalšie.

Vývoj izotermických rafinačných zásypov sa ukázal dobrou cestou k takémuto cieľu. Navyše v plnom rozsahu spĺňa aj súčasné kritéria kladené na lokálnu dostupnosť zdrojov, cirkulárnu ekonomiu, alebo aj, možno trochu paradoxne, nízku uhlíkovú stopu.

Pri našich posledných testoch u oboch, pre tento výrobok nových a posledných v rade zákazníkov sa potvrdili očakávania a zmesi plne zodpovedajú požiadavkám, vrátane cenových, zákazníkov.

Zmesi vykazujú výnimočné tepelne izolačné vlastnosti a garantujú tepelnú homogenitu odlievaného kovu v rozmedzí maximálne 3°C počas procesu odlievania. Súčasne ich merná spotreba klesá s rastúcim počtom tavieb odlievaných v sekvencii. Môžeme konštatovať, aj na základe našich viacročných skúseností s daným typom materiálu, že merná spotreba v absolútnych číslach, od 1,2 kg zmesi na tonu odliatej ocele pri jednotlivých odlievaných tavbách (avšak o 10 % nižšia oproti konkurenčným materiálom) do hodnoty 0,14 kg na tonu odliatej ocele pri dlhých sekvenciách presahujúcich 20 hodín odlievania a niekoľko tisíc ton ocele.

Teoretické predpoklady rafinačných účinkov zmesí ISOTHERM sme, žiaľ, neboli schopní do termínu vzniku tohto textu potvrdiť. Proces testovania a hodnotenia výsledkov ešte nie je ukončený, ale predbežné výsledky ukazujú, že aj v tejto oblasti budú teoretické predpoklady v plnom rozsahu potvrdené.

Záverom nám dovoľte vysloviť poďakovanie našim parterom, za ich ústretovosť pri možnosti dokumentovať priebehy testov a pri poskytovaní prevádzkových údajov.

LITERATURA

- [1] M. KOWALSKI, P. J. SPENCER and D. NEUTSCHUTZ: Slag Atlas, ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, Germany, (1995)
- [2] Youngjo Kang, Kazuki Morita: Thermal conductivity of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system, ISIJ International 46(3):420-426, apríl 2006
- [3] Qifeng Shu, Yanfei Wang, Jiangling Li, Yang Liu, Pengfei Li, Kuo-Chih Chou: Effect of Na₂O on dissolution rate of alumina in CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slag, ISIJ International 55(11):2297-2303, december 2015.

CERAMIC ISOTHERMAL INSULATING BACKFILLS OF THE METAL SURFACE OF THE IPC ISOTHERM SERIES AND THEIR APPLICATION IN STEEL PRODUCTION

¹Ivan PRIESOL, ¹František KYSEL', ²Vadim Mikhailovich LYUDKOVSKY

¹*I.P.C. Refractories a.s., Košice, Slovenská republika*

²*Metakast o.o.o., Zaporizhzhia, Ukrajina*

INTRODUCTION

The present days bring many challenges. Saving energy in industrial production is becoming a fundamental narrative for the entire field of industry. This narrative, which was defined by the new energy policies of the European Union as part of the "Green deal", was significantly accelerated during this period by two radical factors:

- 1) Accelerating climate changes
- 2) A sharp increase in the prices of energy media.

Both of these factors force the industry, especially those parts of it that are highly energy intensive, into significant measures ensuring energy savings, also with the help of new approaches which were overlooked in the past. However, this new situation also represents a new opportunity for the application of new, current technologies and new, advanced materials.

In this area, we can also include ceramic isothermal and refining mixtures for backfilling the level of metal (most often raw iron and steel) in ladles and tundishes used in the metal production process. These materials use the exceptional thermal insulation properties of some high-aluminum materials, which predestinate them for use in thermal insulation mixtures. Among such raw materials we can include fireclay, mullite or some types of bauxite.

Protecting the metal in the ladle or tundish from heat loss is the primary goal of these compounds. At the same time, their function is much more complex. They also serve to prevent direct contact with air, and thus the possible reoxidation of metal (steel) in the technological devices described above. Another of their added value is their refining ability, i.e., the ability to absorb non-metallic inclusions from the volume of liquid metal.

The goals we set for the development of these materials, in addition to the above-described requirements for thermal insulation, avoiding contact with atmospheric air and the refining ability of the ceramic system, we also extended to the requirement of chemical inertia to the basic materials that are most often used to create the linings of these devices.

On the basis of the above, it was clear that we will move in the field of synthetic remains, using some refractory materials, including the possible application of recycled materials or waste materials, which by their nature will meet the requirements for the creation of slag systems. These systems must ensure sufficient formation of both liquid, plastic and solid phases, which ensure their individual functions - in the liquid phase, in particular, the prevention of contact with air and refining processes, in the plastic phase some diffusion chemical processes and, together with the solid phase, the thermal insulation properties of the mixture. At the same time, their composition is determined in such a way as to prevent the formation of growths and stickers on the lining of the equipment (or other parts of the equipment such as shielding tubes), which could be potentially dangerous for the production and processing of metal.

The developed mixtures were designed taking into account the variety of metal processing, especially in the continuous casting process. These mixtures are designed for casting from short sequences in the number of 1-2 melts to extremely long sequences exceeding the casting time of 24 hours.

THEORETICAL SOLUTIONS

When developing the mixture, we proceeded from the slag systems Al_2O_3 - CaO - SiO_2 . This system best corresponds to the required properties of thermal insulation mixtures. When creating a mixture, taking into account the locally available sources of raw materials, this ternary system allows us to react flexibly to the composition of the mixture so that it creates a sufficient amount of liquid phase at a working temperature higher than $1,400^\circ\text{C}$, and at the same time, that this phase takes a minimum amount of heat from the molten metal during its formation, and at the same time to show a certain degree of insufficient saturation with oxides, which we assume for non-metallic inclusions, primarily Al_2O_3 . The ternary phase diagram of such a system is shown in **Fig. 1.**⁽¹⁾

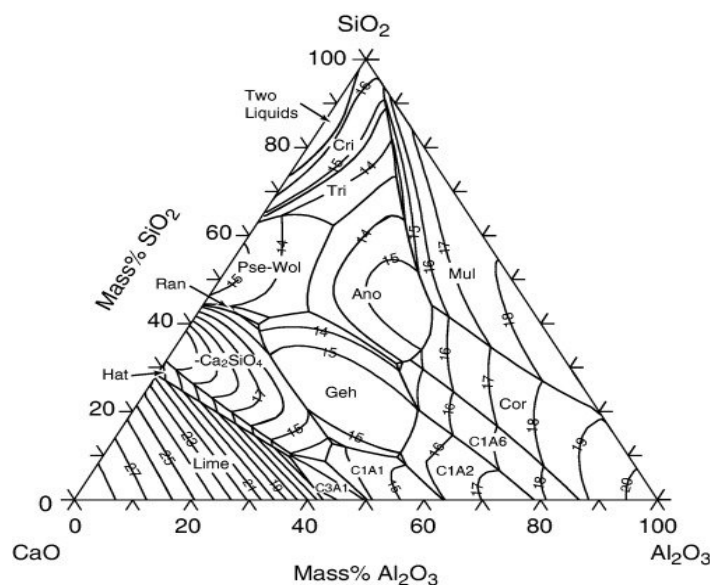


Fig. 1 Phase diagram of the Al_2O_3 - CaO - SiO_2 system

The requirements for such a system were best met by mixtures which are close to the eutectic composition with a melting temperature oscillating just around $1,400^\circ\text{C}$.

The basic requirement for the properties of the mixture is its thermal insulation ability. For example, Y. Kang and K. Morita dealt with the measurement of thermal conductivity in the ternary systems Al_2O_3 - CaO - SiO_2 . The experimentally measured values of thermal conductivity λ at different percentage composition of the mixtures are shown in **Tab. 1**. These values very well illustrate that the eutectic composition of the mixture simultaneously shows the lowest values of thermal conductivity λ and thus confirms the exceptional thermal insulating properties of the mixture.⁽²⁾

Tab. 1 Comparison of thermal conductivity depending on the composition of the mixture

Charge composition (mass%)			$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	$\lambda(\text{W/mK})$	B (kJ)	Measurement Temperature (K)
CaO	Al_2O_3	SiO_2				
26.0	8.0	66.0	0.39	7.6×10^{-7}	196	1723~1873
24.0	15.0	61.0	0.39	2.0×10^{-5}	149	1573~1873
22.0	22.0	56.0	0.39	1.7×10^{-5}	150	1673~1873
30.0	18.0	52.0	0.58	3.5×10^{-5}	139	1573~1873
38.0	20.0	42.0	0.90	3.3×10^{-6}	170	1623~1873
29.0	39.0	32.0	0.90	1.3×10^{-5}	148	1673~1873

Such ceramic slag systems also carry with them the ability to actively absorb non-metallic inclusions from the metal melt. In steel melts, which are the main recipient of these thermal insulation slag systems, oxides often appear among non-metallic inclusions. These are often, due to their chemical purity, in a solid state. The absorption of such solid oxides by the slag system is possible in principle by adjusting the viscosity of the system so that Stokes' formula can be applied, or by adjusting the chemical composition of the mixture so that the oxides dissolve in the melt. One of the main oxides which are represented among non-metallic inclusions is corundum - Al_2O_3 . The source of its presence in the steel melt is, on the one hand, technological processes to reduce the presence of O_2 in steel and, on the other hand, the wear of special refractory ceramics, which are rich in various modifications of Al_2O_3 .

Q. Shu, Y. Wang, J. Li, Y. Liu, P. Li and K. Chou studied the dissolution kinetics of Al_2O_3 in their extremely comprehensive work. At the end of their work, they concluded that certain types of alkalis have a fundamental contribution to the dissolution of solid Al_2O_3 in the Al_2O_3 - SiO_2 - CaO a Al_2O_3 - SiO_2 - ($\text{CaO}+\text{MgO}$) systems. ⁽³⁾ These types of alkaline additives are part of slag thermal insulation mixtures, which they intensify the dissolution kinetics of solid alumina in the slag melt. The mentioned authors state that with increasing Na_2O content in the system, there is a faster dissolution of aluminum, but also its oxides, in the slag melt, until it is saturated with Al_2O_3 .

IPC ISOTHERM MIXTURES AND PRACTICAL EXPERIENCE OF USE:

Based on the above-mentioned theoretical solutions, the company IPC Refractories a.s. in cooperation with the company Metakast o.o.o. developed isothermal ceramic backfills with refining properties, for use in steel production in ladles and tundishes. The basic product lines are listed in **Tab. 2**.

Isotherm TS backfill mixtures are designed for use in the tundish. Their use fully replaces the use of "rice husk ash" (RHA) which has been widely used until now as an equivalent thermal insulation backfill, and at the same time they are also able to take on the role of synthetic refining slag. Isotherm TS 2/15 is a material that was designed for the production of a wide range of steel types. Isotherm TS 3/10 is a material designed for low-carbon steels with a carbon content below 0.06% C.

Isotherm LS 1/15 is a product intended for use in thermal insulation of metal in steel ladles. It is able to reduce the thermal gradient of metal cooling by 5 to 6 °C and at the same time, due to its chemical nature and thermal insulation properties, ensure the "cleanliness" of the slag line in these production facilities.

Tab. 2 Chemical composition of IPC ISOTHERM basic mixtures

	Chemical composition, % mass.							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	C_{tot}	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	MnO	FeO	Moisture
Isotherm TS 2/15	33,0-41,0	23,0- 30,0	5,0- 11,0	15,0-20,0	5,0-10,0	> 2,0	> 2,0	> 1,2
Isotherm TS 3/10	35,0-45,0	25,0-35,0	5,0- 10,0	10,0-14,0	5,0-10,0	> 2,0	> 2,0	> 1,2
Isotherm LS 1/15	40,0-45,0	34,0-38,0	5,0- 10,0	15,0 - 20,0	n.d.	> 2,0	> 2,0	> 1,2

The bulky weight of the presented mixtures ranges from 650 to 850 kg.m^{-3}

For the purposes of this lecture, we would like to present the practical results of using IPC ISOTHERM TS isothermal mixtures at two conceptually different operations.

OPERATION OF JEKLO ŠTORE D.O.O. SLOVENIA

Operational tests of the material took place successfully on April 25-26, 2022. The material was used on the continue casting equipment (CCE), which is two-core and uses a delta-type of a tundish. The volume of the

intermediate pan is 10 tons of steel. The production program is represented by alloy steels intended for the automotive industry. The weight of the melt is 80 tons of steel. The operation casts short series (two melts) or single melts. Series longer than 3 melts are exceptional. The operation also used ceramic isothermal backfills in the past.

The backfill weight of one or the first melt in the sequence is adjusted to 120 kg by technological rules. During the test on the first melting, 100 kg (10 bags of 10 kg) were used to initially cover the surface of the steel. Before finishing the casting, 10 kg was added as a precaution.

The state after the initial backfilling is shown in picture number 2 and shows the situation after approx. 10 minutes from the start of casting. It can be clearly seen that the filling works well, the surface is dark, without the presence of a liquid phase. **Fig. 3** shows the situation around the ladle shroud after adding approx. 10 kg of mixture. This filling was carried out approx. 8 minutes before the end of pouring. It was implemented on our recommendation to avoid possible buildup/sticking on the ladle shroud.



Fig. 2 State after pouring the mixture



Fig. 3 State before the end of casting

At the end of pouring, we had the opportunity to check the condition of the lining. After a visual inspection as well as after the subsequent measurement, there was no evidence of loss on the working lining in the area of contact of the mixture with the working lining. Thus, the inertness of the mixture in relation to the basic lining was confirmed.

During the casting of each individual melt, the temperature of the metal was measured. This was done in a pre-arranged manner. The first measurement was made after pouring the metal into the tundish and after covering the metal level with the mixture, the second at 30 minutes of casting and the third 5 minutes before the end of casting. During the casting, we noticed a decrease in the temperature of the metal in the tundish by 1°C.

After the completion of operational tests, the customer expressed interest in deliveries and currently, the material is already delivered on a regular basis.

OPERATION ŽELEZIARNE PODBREZOVÁ A.S., SLOVAKIA

Operational tests of the material were successfully carried out on August 10 and 11, 2022. The material was used on the CCE, which is three-core, and uses a T-type tundish. The volume of the tundish is 11 tons of liquid steel. Steel production program at ŽP a.s. is listed in **Tab. 3**. The weight of the steel melt is 60 tons. The operation casts sequentially with a series length of up to 20 melts, the length of the casting sequence is usually between 12 and 16 melts. The operation uses RHA as the main heat-insulating backfill of the metal surface.

Tab. 3 Range of chemical composition of steels produced in ŽP a.s. Podbrezová

Contains of the elements in % mass									
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	V	S	P
min	0,05	0,3	0,1	0,05	0,05	max	0	max	max
max	1,2	2,5	1,3	2,5	1,1	3,40	0,8	0,035	0,035

	Cu	Sn	Al	Ti	B	Nb	N	O
min	max	max	0,005	0	0	0	0	0
max	0,40	0,040	0,050	0,050	0,001	0,050	0,01	0,0035

ŽP a.s. chose an unconventional procedure for the first test of the material. They decided to cover 50% of the surface of the steel in the tundish with the tested mixture and apply RHA to the rest. In this way, the tested material was exposed to a direct confrontation with the traditional material. The state after the start of casting is shown in images 4 and 5. The material was tested on a casting series with a length of 15 melts, which, however, was terminated after the 8th melt for technological reasons.



Fig. 4 Status at the beginning of the test in ŽP a.s.



Fig. 5 Status at the beginning of the test in ŽP a.s.

In **Fig. 4** is the tested mixture on the closer side of the intermediate pan, in **Fig. 5** on the more distant one. The different thicknesses of the backfill of the ISOTHERM ceramic mixture and RHA can be clearly seen. More or less, indicative test turned out as expected and we continued the test with another casting series in the length of 16 melts.

80 kg of ISOTHERM TS 15/2 mixture was used to backfill one tundish at the start of the sequence. During each subsequent melting in the series, 20 kg of the mixture was added. At the last melting in the series, the mixture was no longer added. We can therefore conclude that the specific material consumption during the full indicative test reached the value of 0.375 kg of mixture per ton of cast steel (total consumption of 360 kg during 16x60t in the series).

Temperature measurements were taken during each melt of the steel casting test series. Decrease in metal temperature during the casting of each individual melt was not higher than 2°C.

After finishing the casting, we checked the condition of the working lining, similar to the case mentioned above. Its condition is shown in images 6 and 7. On the basis of visual inspection and subsequent measurement, it was possible to conclude that the interaction of the mixture with the basic working lining was minimal and no corrosion phenomena were recorded.

Based on the results of the tests, the customer decided to order the given mixture as a replacement agent for thermal insulation of the metal in the tundish, and deliveries of this product are currently underway.



Fig. 6 State of the inlet after the end of the test, after the 16th melting



Fig. 7 State of the intermediate pan after the end of the test, after the 16th melting.

CONCLUSION AND DISCUSSION

Mineral mixtures have their justification also in the field of thermal insulation materials or refining slag. Their advantage is that they can purposefully combine and expand both of these features.

The development of isothermal refining backfills has proven to be a good way to achieve such a goal. In addition, it fully meets the current criteria for local availability of resources, circular economy, or even, perhaps paradoxically, a low carbon footprint.

During our last tests with both new and last customers for this product, the expectations were confirmed and the mixtures fully correspond to the requirements, including the price and requirements of the customers.

The mixtures show exceptional thermal insulation properties and guarantee the thermal homogeneity of the cast metal within a range of maximum of 3°C during the casting process. At the same time, their specific consumption decreases with the increasing number of melts cast in the series. We can state, also on the basis of our many years of experience with the given type of material, that the specific consumption in absolute numbers, from 1.2 kg of mixture per ton of cast steel for individual cast melts (but 10% lower compared to competing materials) to a value of 0.14 kg per ton of cast steel for long series exceeding 20 hours of casting and several thousand tons of steel.

Unfortunately, we were unable to confirm the theoretical assumptions of the refining effects of ISOTHERM mixtures by the time this text was created. The process of testing and evaluating the results has not yet been completed, but the preliminary results show that the theoretical assumptions will be fully confirmed in this area as well.

In conclusion, allow us to express our thanks to our partners, for their helpfulness in the possibility of documenting the course of the tests and in providing operational data.

REFERENCES

- [1] M. KOWALSKI, P. J. SPENCER and D. NEUTSCHUTZ: Slag Atlas, ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, Germany, (1995)
- [2] Youngjo Kang, Kazuki Morita: Thermal conductivity of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system, ISIJ International 46(3):420-426, april 2006
- [3] Qifeng Shu, Yanfei Wang, Jiangling Li, Yang Liu, Pengfei Li, Kuo-Chih Chou: Effect of Na₂O on dissolution rate of alumina in CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slag, ISIJ International 55(11):2297-2303, december 2015.

TERMOIZOLAČNÍ KOMPOZIT NA BÁZI GEOPOLYMERNÍHO POJIVA

^{1,2}Jan KOHOUT, ^{1,2}Aleš SOUKUP, ¹Petr KOUTNÍK, ^{1,2}Pavlaína HÁJKOVÁ, ^{1,2}Eliška KOHOUTOVÁ

¹ORLEN UniCRE a.s., Revoluční 1521/84, Ústí nad Labem, Česká republika,
jan.kohout@orlenunicre.cz, ales.soukup@unicre.cz, petr.koutnik@orlenunicre.cz,
pavlina.hajkova@orlenunicre.cz, eliska.kohoutova@orlenunicre.cz

²Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra materiálu, Studentská 2, Liberec, Česká republika

Abstrakt

Termoizolační kompozit se skládal ze dvou typů geopolymerních desek různých vlastností. Jedna deska byl napěněný geopolymer s nízkou objemovou hmotností a tepelnou vodivostí a druhá deska se vyznačovala vysokou objemovou hmotností a vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Termoizolační kompozit byl připraven nalitím geopolymerního srovnávadla na předem vyrobenou kompaktní desku připravenou lisováním směsi žáruvzdorného plniva s geopolymerním pojivem. Funkcí lisované desky je mechanická ochrana napěněné desky. U lité i lisované desky byly stanoveny základní mechanické a termoizolační vlastnosti. Tepelně izolační vlastnosti termoizolačního kompozitu byly zkoumány s využitím vysokoteplotní plynové komory. Bylo ověřeno, že termoizolační kompozity měly termoizolační vlastnosti srovnatelné s komerční termoizolační deskou.

Klíčová slova: Geopolymer, Hlinitokřemičitan, Kompozit, Termoizolační vlastnosti

1. ÚVOD

Geopolymerní pojiva vznikají částečným rozpuštěním hlinitokřemičitanů v alkalickém aktivátoru a následnou polykondenzační reakcí vzniklých prekurzorů, která vede k vytvrzení pojiva [1,2]. Geopolymery se vyznačují vysokými pevnostmi, odolností vysokým teplotám, odolností účinkům většiny chemikálií a velkou variabilitou vlastností a možností průmyslových aplikací [3,4]. Geopolymery poutají pozornost jako materiál, jehož výroba je spojena s nízkými emisemi CO₂ a nízkou spotřebou energie ve srovnání s materiály na bázi portlandského cementu nebo keramiky [5,6].

Cílem této práce bylo vyvinout tepelně izolační kompozit na bázi geopolymerního pojiva s dobrou mechanickou a chemickou odolností jako alternativu tradičních termoizolačních materiálů určených k použití při vysokých teplotách.

2. EXPERIMENT

Termoizolační kompozity se skládaly ze dvou typů různých geopolymerních desek (lisovaná a napěněná deska).

2.1 Materiál

Suroviny pro přípravu lisované desky byly komerční produkty: materiál s vysokým obsahem metakaolinitu Mefisto L₀₅ vyrobený kalcinací kaolinitického jílovce při 750 °C v rotační peci (České lupkové závody, a.s., Česká republika), hydroxid draselný (Lach-Ner, s.r.o., Česká republika) a komerční draselné vodní sklo (Vodní sklo, a.s., Česká republika). Jako plniva pro přípravu lisovaných desek byly použity také komerční produkty: šamot (České lupkové závody, a.s., ČR), korund (Korund Benátky, s.r.o., ČR) a karbid křemíku (Korund Benátky, s.r.o., ČR) o zrnitosti 0-2 mm.

Výchozími materiály pro přípravu napěněné desky byly komerční produkty Mefisto L₀₅, draselné vodní sklo Baucis LK (České lupkové závody, a.s., Česká republika), hydroxid vápenatý (Vápenka Čertovy schody, a.s., Česká republika) a hliníkový prášek AIPRA (PK Chemie, Česká republika). Jako plnivo pro přípravu napěněné desky byla použita směs šamotu o zrnitosti 0-0,5 mm a Liaporu o zrnitosti 1-4 mm (Lias Vintřův, LSM k.s., ČR).

Jako srovnávací materiál byla použita komerční tepelně izolační deska (KD, polykrystalická mullit/alumino vláknitá vlna, Unifrax, s.r.o., Česká republika).

2.2 Příprava vzorků

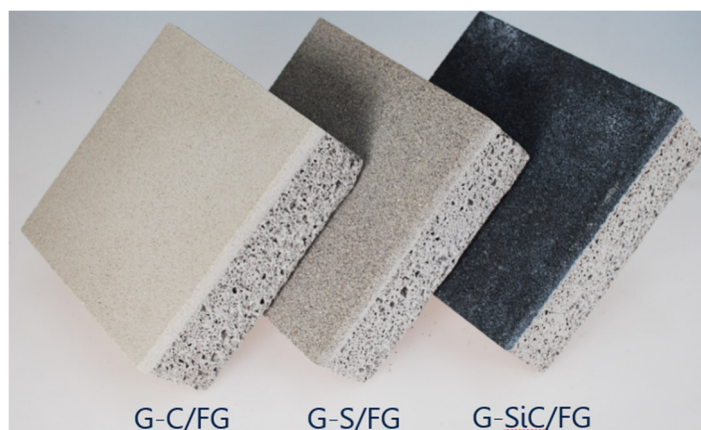
Složení geopolymerní pojiva bylo vybráno na základě výsledků předchozí práce, která prokázala, že použití Mefista L₀₅ jako zdroje hlinitokřemičitanu umožňuje připravit geopolymerní pojiva s velmi nízkou viskozitou a dobrými mechanickými vlastnostmi [7]. Po homogenizaci geopolymerního pojiva bylo přidáno jedno z plniv (karbid křemíku, šamot nebo korund). Směs geopolymerního pojiva byla vpravena do lisovací formy a zatížena v hydraulickém lisu po dobu 5 minut. Lisovací forma se vzorkem lisované desky byla vytvrzena v sušárně při zvýšené teplotě po dobu 4 hodin.

Příprava napěněné desky byla obdobná jako příprava lisované desky. Nejprve byly smíchány složky pro přípravu geopolymerního pojiva a poté byla přidána směs plniv. Směs pro napěněnou desku byla nalita na vytvrzenou lisovanou desku umístěnou v lisovací formě. Hotový termoizolační kompozit byl vyjmut z formy poté, co napěněná deska zatuhla. Termoizolační kompozit byl následně uzavřen do polyetylenového sáčku a vytvrzován při zvýšené teplotě po dobu 4 hodin v elektrické sušárně.

Zjednodušené schéma přípravy a značení termoizolačních kompozitů je znázorněno na **Obr. 1**. Připravené termoizolační kompozity jsou zobrazeny na **Obr. 2**.



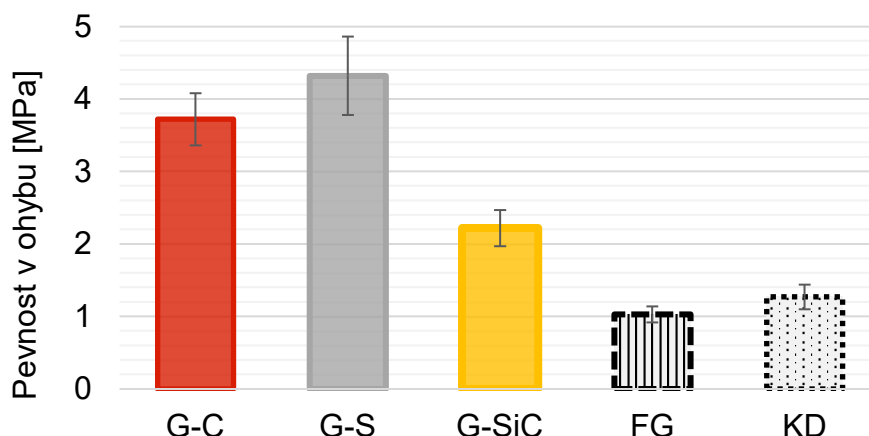
Obr. 1 Zjednodušené schéma přípravy a značení termoizolačních kompozitů



Obr. 2 Fotografie tří připravených termoizolačních kompozitů

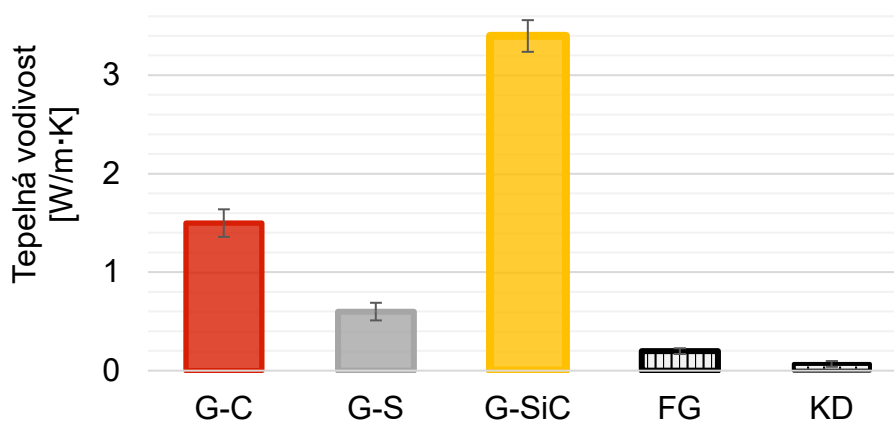
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Pevnost v ohybu byla měřena na vzorcích o rozměrech 40 x 40 x 160 mm pro komerční desku a napěněnou desku a na vzorcích o rozměrech 10 x 10 x 120 mm pro lisované desky. Výsledky jsou znázorněny na **Obr. 3**. Bylo zjištěno, že lisované desky mají výrazně vyšší pevnost v ohybu než napěněné desky. Viditelné rozdíly v pevnosti v ohybu lisovaných desek jsou způsobeny použitím různých plniv. Pevnost v ohybu napěněné desky je srovnatelná s pevností komerční desky.



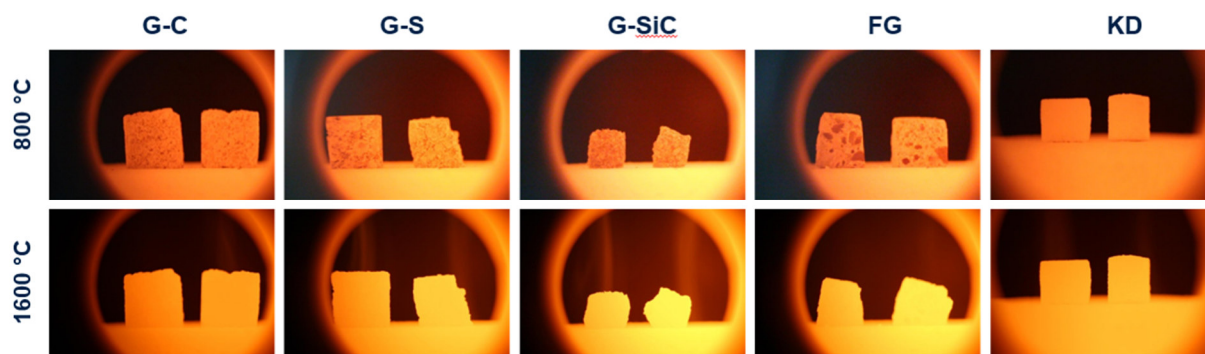
Obr. 3 Pevnost v ohybu připravených geopolymerních desek a komerční izolační desky (KD)

Tepelná vodivost byla měřena na vzorcích o rozměrech 150 x 150 x 35 mm pro komerční desku a napěněnou desku a na vzorcích o rozměrech 200 x 200 x 100 mm pro lisované desky. Výsledky tepelné vodivosti jsou uvedeny na **Obr. 4**. Z naměřených dat vyplývá, že lisované desky měly výrazně vyšší tepelnou vodivost než napěněné desky a byly schopny akumulovat více tepla. Výrazné rozdíly v tepelné vodivosti lisovaných desek byly způsobeny rozdílnou tepelnou vodivostí použitých plniv.



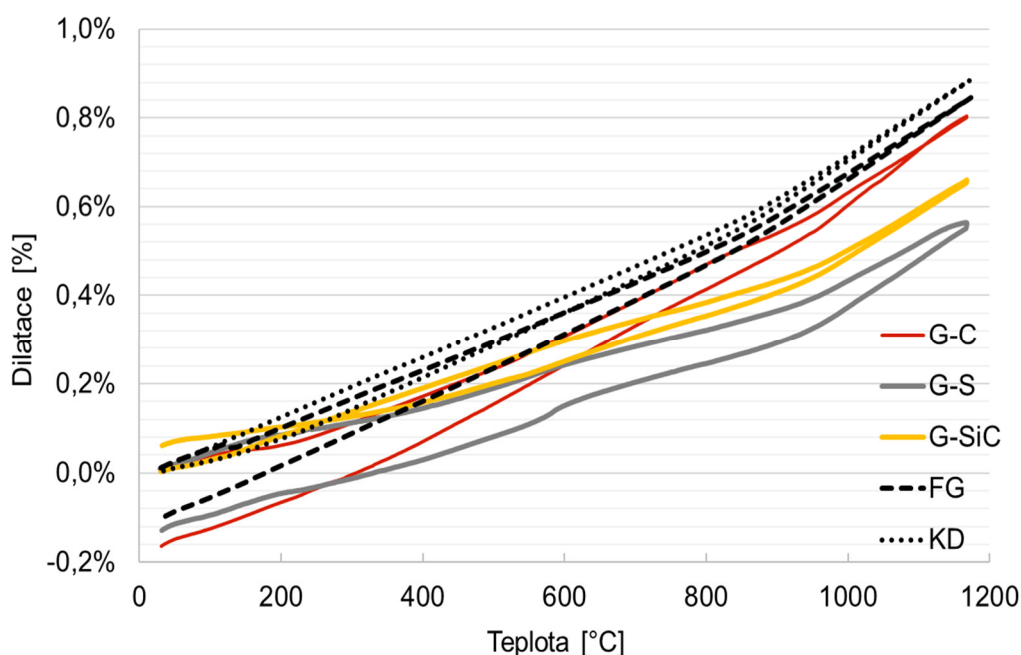
Obr. 4 Tepelná vodivost připravených geopolymerních desek a komerční izolační desky (KD)

Schopnost odolávat vysokým teplotám (žárovzdornost) byla zkoumána na vzorcích vyříznutých z připravených desek a komerční izolační desky (krychle o délce strany 10 mm) žárovou mikroskopií. Vzorky byly zahřívány až na teplotu 1600 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹. Chování připravených desek při teplotě 800 a 1600 °C je patrné z **Obr. 5**. Je zřejmé, že připravené vzorky z lisovaných desek byly tepelně stabilní po celou dobu ohřevu až do teploty 1600 °C. Vzorek připravený z napěněné desky byl méně odolný než vzorky z lisovaných desek. Vzorek se začal deformovat již při teplotě 1400 °C vlivem nižší žárovzdornosti jedné ze složek napěněného geopolymery (Liapor, 1050 °C).



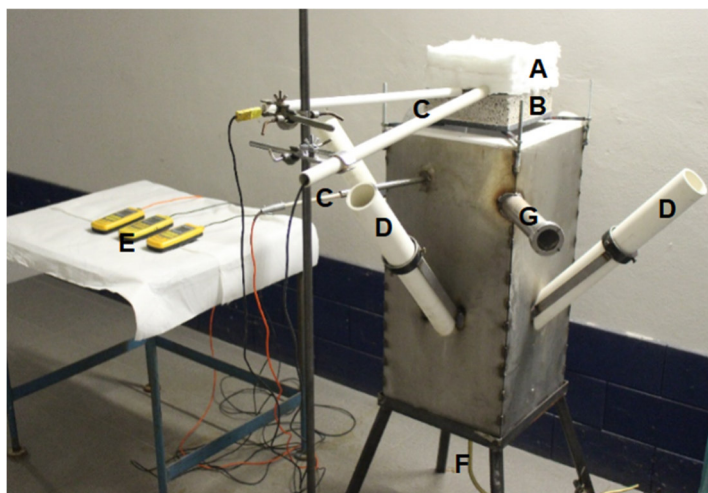
Obr. 5 Žárová mikroskopie připravených geopolymerních desek a komerční izolační desky (KD)

Obr. 6 zobrazuje dilatometrické křivky prvního ohřevu a chladnutí připravených kompozitních desek a komerční izolační desky v rozsahu teplot od 30 do 1200 °C s rychlostí ohřevu 5 °C·min⁻¹. Z dilatometrických křivek je patrné, že všechny zkoumané vzorky expandovaly v teplotním rozmezí 30 až 1200 °C a určujícím faktorem bylo použité plnivo. Komerční deska vykazovala největší roztažnost při ohřevu ve srovnání s ostatními připravenými geopolymerními deskami. Z lisovaných desek měla největší roztažnost při ohřevu deska obsahující korund jako plnivo. Celkové smrštění geopolymerních desek při ochlazení bylo v rozmezí 0-0,2 % z jejich celkové délky po prvním ohřevu a chlazení.



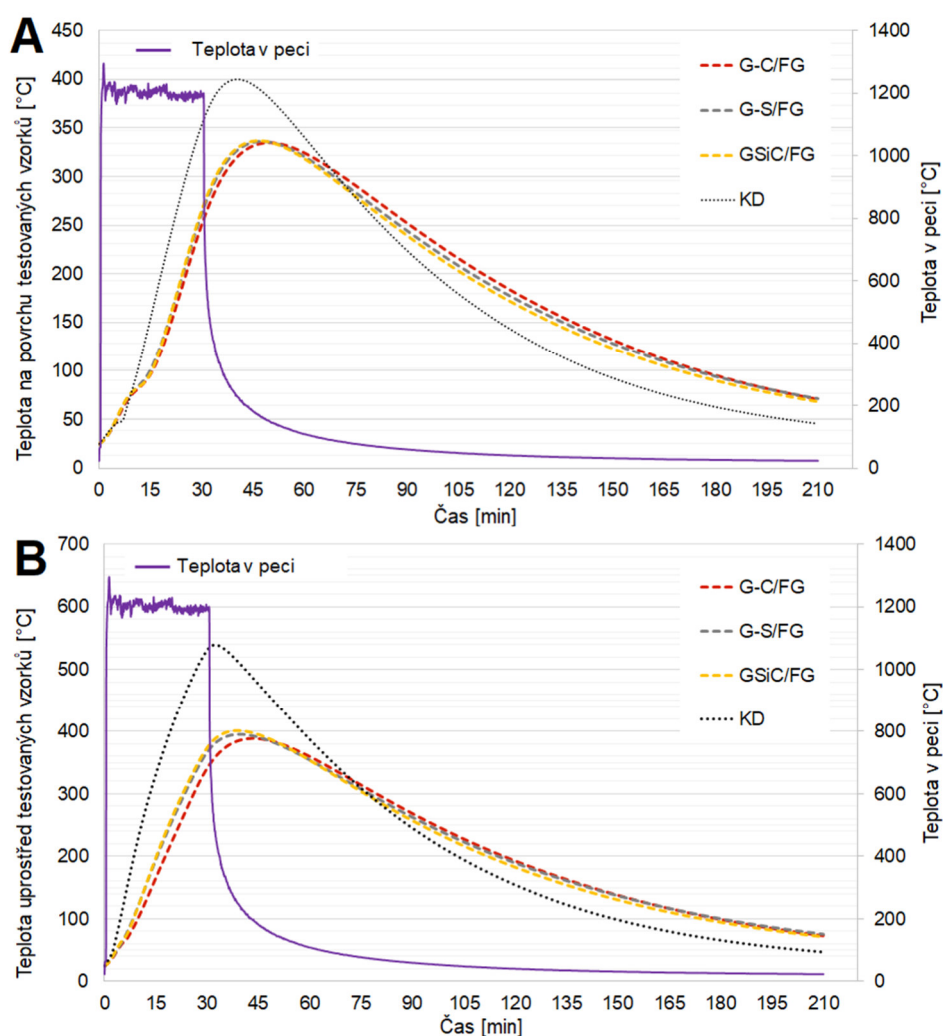
Obr. 6 Dilatometrické křivky připravených geopolymerních desek a komerční izolační desky (KD)

Teplotně izolační vlastnosti kompozitů byly zkoumány pomocí vysokoteplotní plynové pece zobrazené na **Obr. 7**. Teplotní profily měřené v čase během ohřevu a chlazení termoizolačních kompozitů a komerční termoizolační desky (A - povrch testovaných vzorků a B - uprostřed testovaných vzorků) ve vysokoteplotní plynové peci při teplotě 1200 °C po dobu 30 minut jsou znázorněny na **Obr. 8**. Rychlost nárůstu teploty a maximální naměřená teplota na povrchu i uprostřed připravených kompozitů byly výrazně nižší, než u komerční izolační desky, což však bylo ovlivněno o cca 20 mm menší tloušťkou komerční desky. Mezi jednotlivými kompozity nebyly pozorovány významné rozdíly. Ani jeden z kompozitů nevykazoval po ukončení pokusu poškození ani jiné viditelné změny.



Obr. 7 Vysokoteplotní plynová pec

A - izolace teplotních čidel;
B - testovaný kompozit;
C - teplotní čidla;
D - přívod vzduchu;
E - záznamové zařízení;
F - hořák;
G - průzor s temným polem



Obr. 8 Teplotní profily měřené v čase během ohřevu a chlazení termoizolačních kompozitů a komerční termoizolační desky (A - povrch testovaných vzorků a B - uprostřed testovaných vzorků) ve vysokoteplotní plynové peci při teplotě 1200 °C po dobu 30 minut

4. ZÁVĚR

Termoizolační kompozity na bázi geopolymery byly připraveny nalitím napěněného geopolymery na geopolymerní lisovanou desku. Byly připraveny tři typy lisovaných desek s různými druhy plniv (šamot, korund a karbid křemíku). Byly zkoumány mechanické a teplotně izolační vlastnosti připravených kompozitů. Jednotlivé desky termoizolačního kompozitu byly tepelně stabilní až do teploty 1400 °C a nevykazovaly žádné výrazné délkové změny během ohřevu a chlazení. Termoizolační schopnosti kompozitů na bázi geopolymery při teplotě 1200 °C byly srovnatelné s referenční komerční termoizolační deskou.

PODĚKOVÁNÍ

Publikace je výsledkem projektu, který byl financován Ministerstvem průmyslu a obchodu, které poskytuje prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Výsledku bylo dosaženo s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2018119), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

Výsledky projektu „Snižování hlukové zátěže od liniových dopravních staveb pomocí aktivních a pasivních prvků“, registrační číslo CZ.01.1.02/0.0/0.0/20_321/0025218, byly získány prostřednictvím finanční podpory Ministerstva průmyslu a obchodu v rámci účelové podpory programu "Aplikace, Výzva VIII", projektu Operačního programu Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost.

LITERATURA

- [1] LAHOTI, M. WONG, K. K., YANG, E.-H., TAN, K. H. Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature. *Ceramics international*. 2018, vol. 44, s. 5726-5734.
- [2] ZHANG, H., KODUR, V., CAO, L., Qi, S.-I. Fiber Reinforced Geopolymers for Fire Resistance Applications. *Procedia Engineering*. 2014, vol. 71, s. 153-158.
- [3] KOHOUT, J., KOUTNÍK, P., HÁJKOVÁ, P., KOHOUTOVÁ, E., SOUKUP, A. Effect of K/Al Molar Ratio on the Thermo-Mechanical Properties of Metakaolinite-Based Geopolymer Composites. *Polymers*. 2021, vol. 13, s. 1-20.
- [4] SABBATINI, A., VIDAL, L., PETTINARI, C., SOBRADOS, I. Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers. *Materials and Design*. 2017, vol. 116, s. 374-385.
- [5] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis*. 1991, vol. 37, s. 1633-1656.
- [6] DUXSON, P., FERNANDÉZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal Material Science*. 2007, vol. 74, s. 2917-2933.
- [7] KOUTNÍK, P., SOUKUP, A., BEZUCHA, P., ŠAFÁŘ, J., KOHOUT, J. low viscosity metakaolinite based geopolymer binders. *Construction and Building Materials*. 2020, vol. 230, s. 1-8.

ŠPECIÁLNE IZOLAČNÉ NÁTERY NA BÁZE NANOTECHNOLÓGIÍ

Dávid ŠOLTÝS

Zatist, s.r.o., Nové sady 988/2, 602 00 Brno, Česká republika
pscoat@zatist.cz

Abstrakt

The family of Power Smart Coat (PSC) is certified coating NANO INSULATION for application of range -200°C to +200°C (250°C at peak max 5min.). Is with composition of premium quality Microspheres, with Total Solar Reflectance (TSR) > 92% which can reflex UV and IR rays and visible light. The PSC is Eco-friendly, water based, non toxic and non flammable material for change the traditional insulation material. Is very efficient (on thickness from 0,4 mm), with long life of usage (more than 12 years) without waste for scrap.

Klíčová slova: Tepelnoizolačný náter, nanotechnológia, UV odolná náter

1. ÚVOD

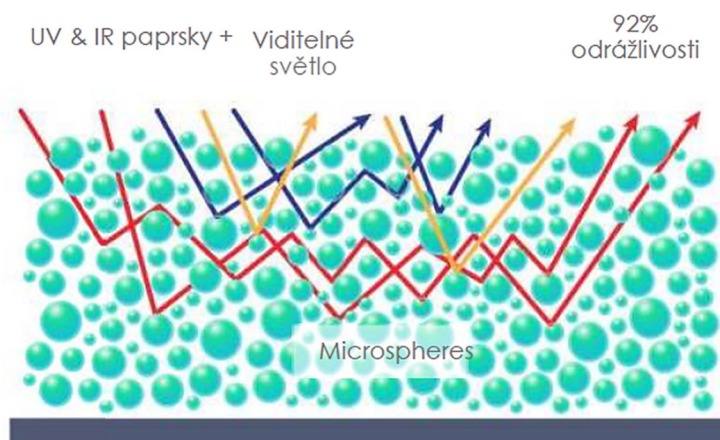
Tepelnoizolačné nátery radu PScoat sú moderný tepelnoizolačný materiál založený na báze nanotechnológie a uzatvorených mikrosfér. Sú schopné vo veľkej miere doplniť a prípadne nahradiť tradičné izolačné materiály ako minerálnu vlnu, striekanú penu, polystyrén a iné. Zásadné zníženie prestupov tepla/chladu do okolia je pri náteroch radu PScoat preukázané laboratórne a preverené v praxi u zákazníkov v EU a inde vo svete.

1.1. Čo je PScoat a v čom sú jeho výhody.

- unikátny moderný tepelnoizolačný materiál
- založený na báze nanotechnológie a uzatvorených mikro-guličkách (mikrosférach)
- s odrazivosťou slnečného žiarenia viac 92%
- má antikorózne vlastnosti
- Eco-friendly
- riediteľný vodou
- netoxický pre človeka a životné prostredie
- zabraňuje tvorbe plesní
- minimalizuje prestup tepla medzi povrchmi

Úspora
energiíSnadná
aplikaceOchrana
majetkuAplikace přímo
na horké
povrchyUV
resistentní**Obr. 1** doplňující výhody náterov radu PScoat

1.2. Exteriérové vlastnosti PScoat



Obr. 2 Schématická podstata náterov pscoat

Exteriérové výhody náteru spočívajú v eliminácii slnečného žiarenia a tým aj k eliminácii rozpínavosti materiálu alebo média, pričom je znižovaná prestupnosť tepla. Eliminácia slnečného žiarenia v exteriéry je možné zjednodušene vysvetliť tak, že dopadajúce lúče zo slnečného žiarenia z veľmi veľkej časti (až 92%) skôr či neskôr dopadnú na niektorú z mikrosfér (v hrúbke náteru), ktorá daný slnečný lúč odrazí k vedľajšej mikrosfére. až pokiaľ sa predmetný lúč slnka nedostane von (odrazí sa od náteru), ako je to znázornené na **Obr. 2**.

1.3. Možnosti aplikácie PScoat

Aplikovanie náteru je možné previesť na rôzne typy materiálov ako sú kovy, drevo, betón, tehly, omietky a pod., čo predurčuje nátery PScoat využívať v širokom spektre priemyselného a stavebného odvetvia.

Z priemyselného odvetvia sú to prevažne oblasti pôsobiace v energetike, chemickom a petrochemickom segmente ako aj v potravinárstve.

V stavebníctve je pokrytie vrstvou náteru PScoat vhodné hlavne na interiéry/exteriéry budov (fasády, strechy, stropy, steny ...), garážové vráta, podzemné poschodia/suterény, zásobníky na pitnú vodu a pod.

Môj príspevok je zameraný na využitie náterov PScoat Industry na priemyselné využitie, ktorému sa ďalej v článku venujem podrobnejšie

2. PRIEMYSELNÉ ODVETVIE

Pre toto odvetvie je určený izolačný náter s označením PSC 250T/HP a PSC 250T/HP+ a náter PSC 250T/EC a PSC 250T/EC+. Nátery sa navzájom dopĺňajú. Náter s koncovým označením /HP je viacvrstvový materiál určený pre tepelnú izoláciu a ochranu kovových potrubí pred koróziou. Druhý izolačný náter s koncovým označením /EC je akrylátový materiál určený pre natieranie kovových plôch s tepelno-reflexnými vlastnosťami.

2.1. Náter PSC-250T/HP a /HP+ (Power Smart Coat - 250Temperation/ High Pressure)

Tento náter z rady PScoat je veľmi účinný pri izolácii potrubí so studeným alebo teplým médiom a pri izolácii technických systémov s potrebou obmedziť vytváranie korózneho stavu na vonkajšej stene materiálu.

Náterová hmota je stabilná, má vysokú adhéziu ku kovom bez povrchovej korózie. Pri zmenách atmosférických podmienok sa náter nepráši a nie je toxický ani pre človeka, ani pre životné prostredie. Aplikácia je možná na vnútorné alebo vonkajšie steny zariadení, potrubí, kotlov, komínov a priemyslových zariadení.

Hlavné výhody náterov PSC-250T/HP a /HP+ sú:

- unikátna tepelnoizolačná vlastnosť (tepelná vodivosť $\lambda = 0,0324 \text{ W/mK}$ pri hrúbke náteru 1,3 mm)
- v exteriéri odráža z povrchu viac ako 92% slnečného žiarenia (vrátane IR a UV žiarenia)
- antikoročná vlastnosť (vrstva náteru zabraňuje dotyku kyslíka s povrchom kovu, čo eliminuje vytváranie Fe_2O_3 , čiže korózie)
- aplikácia priamo na horúci/studený povrch zariadenia bez nutnosti odstávky (aplikácia je možná až do 120°C)
- zabraňuje kondenzácii vlhkosti na povrchu potrubia
- aplikáciu je možné prevádzkať mechanickým striekaním, za určitých podmienok štetcom alebo valčekom
- univerzálnosť náteru, ktorá umožňuje izolovať rôzne povrchy
- funkčnosť náteru už pri hrúbke od 0,4 mm
- kontrola prípadných väd a porúch na nátere je zistiteľná voľným okom, čo zvyšuje reakčný čas na prevedenie opráv

2.2. Náter PSC-250T/EC a /EC+ (Power Smart Coat - 250Temperation/ Effective Covering)

Náter PSC-250T/EC+ je vysoko energetický úsporný a elastický izolačný materiál, ktorý je možné použiť k izolácii povrchov konštrukcií. Na povrchu vytvára jednotnú membránu, ktorá utesňuje mikrotrhliny.

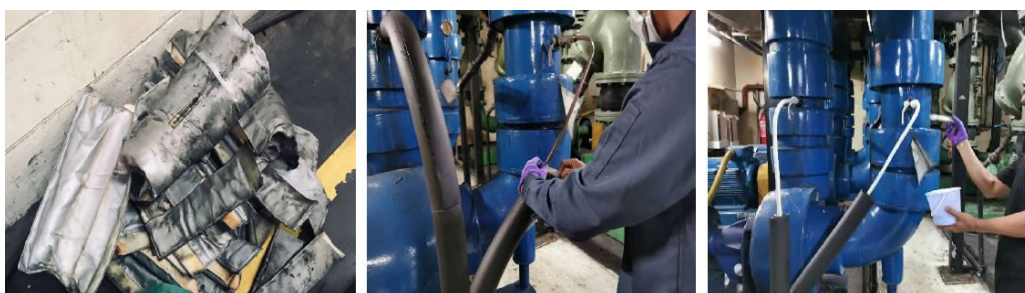
Je netoxický, je vodou riediteľný a priaznivý k životnému prostrediu, odolný voči poveternostným podmienkam a UV žiareniu. Jeho tepelná odolnosť a izolačné vlastnosti vytvárajú synergický efekt k znižovaniu povrchového prestupu tepla. Náter má vysokú schopnosť odrážať slnečné žiarenie a zároveň má aj nízku vodivosť, čo vytvára ideálny izolačný efekt.

Tento izolačný materiál je určený pre aplikáciu na povrch materiálov z kovov feromagnetické/ neferomagnetické, z oceli, hliníka, pozinkovaného plechu a pod. Náter nie je vhodný použiť na: PE, HDPE, PP, PTFE a ďalšie umelé hmoty.

Použitie náterov PSC-250T/EC a EC+ garantuje nasledujúce výhody:

- zníženie nákladov na energetickú náročnosť pri chladení / ohreve (až do výšky 50 %)
- stabilizácia systémov technologických zariadení
- pokles / nárast teploty okolitého vzduchu
- jednoduchá recyklácia
- úspora miesta vďaka tenkej izolačnej vrstve
- ochrana pred koróziou,
- ochrana pred kondenzáciou
- aplikácia priamo na oceľový povrch bez podkladu
- vysoká príľnavosť náteru k povrchu
- vysoká elasticita náteru

2.3. Aplikácie produktov PScoat



Obr. 3 Výmena tradičnej izolácie za náter PScoat, čo spôsobilo zníženie teploty okolia o viac ako 30 %.



Obr. 4 Izolácia armatúry náterom PSC-250T/HP a PSC-250T/EC, čo spôsobilo zníženie unikajúceho tepla z armatúry o viac ako 30 %

2.4. Klienti produktov PSCoat

- VEOLIA (Dalkia), CZ - kondenzácia na rozvodoch technickej vody
- AGROFERT, PL - teplovzdušné ventily 130°C
- Slovnaft montáže a opravy, a.s., SK
- ZEM, PL - potrubie TUV
- PLYNEX, Vae Controls, SK - bioplynová stanica
- STREBL ENERGY, Singapur
- ROZVOJ MARTIN, SK - vojenské kontajnery
- TEMPEST HOLD, SK - strechy a steny
- A iné

3. ZÁVER

Technické vlastnosti izolačných materiálov z radu PSCoat dávajú predpoklady pre implementáciu produktovej škály ako unikátneho spôsobu izolovania materiálov rôznych povrchov, čím sú vytvárané pozitívne dopady na ekonomickú a environmentálnu rovinu.

Je to špičková nanotechnológia založená na množstve synergických efektov, ktoré sa dejú vo vnútri náteru.

Náter je zavedený na svetovom trhu, kde najväčší podiel použitia má v Poľsku, Česku, ale aj napr. v Thajsku a Singapure. Malá časť aplikácií bola prevedená aj na Slovensku.

LITERATURA

- [1] Archív spoločnosti Zatisť, s.r.o., Nové sady 988/2, 602 00 Brno

TERMICKÁ ANALÝZA A DILATOMETRIE ZA VYSOKÝCH TEPLOT

THERMAL ANALYSIS AND HIGH TEMPERATURE DILATOMETRY

KOLEJKA Jaroslav

TA Instrument, Praha, Česká republika



YOUNG'S MODULUS OF SILICON CARBIDE REFRACTORIES AND ITS TEMPERATURE DEPENDENCE AFTER UP TO 250 FIRING CYCLES DETERMINED VIA IMPULSE EXCITATION

Willi PABST, Eva GREGOROVÁ

*University of Chemistry and Technology, Prague (UCT Prague), Technická 5, Prague 6, Czech Republic,
pabstw@vscht.cz, eva.gregorova@vscht.cz*

Abstract

The temperature dependence of elastic properties provides fundamental information on the high-temperature performance of refractories. In this work, the temperature dependence of Young's modulus is determined via impulse excitation for commercial silicon carbide (SiC) refractories after up to 250 firing cycles (1000 h at 1600 °C in a gas-fired industry kiln). It is found that the Young modulus of as-supplied SiC decreases from 272-281 GPa at 25 °C to 250-262 GPa at 1500 °C during heating but recovers during cooling. After 67-126 firing cycles in air at 1600 °C the room temperature values of Young's modulus are as low as 234-260 GPa, due to the presence of cristobalite (SiO₂). During heating, Young's modulus exhibits a steep increase at 210 °C to values of 250-275 GPa at around 400 °C, followed by a slight decrease during further heating. During cooling a steep decrease occurs at 200 °C, due to the re-opening of microcracks (phase transition of cristobalite). The oxidation layers passivate the material against further oxidation, so that even after 250 firing cycles the samples still exhibit full shape integrity and Young's modulus values of 230 GPa at 25 °C and 250 GPa at 400 °C, followed by the typical slight decrease towards 240 GPa at 1500 °C.

Keywords: Silicon carbide refractories, impulse excitation technique (IET), elastic modulus (Young's modulus), cristobalite, phase transition

1. INTRODUCTION

Silicon carbide (SiC) refractories are widely used in the ceramic industry as kiln furniture, firing scaffolds and sample holders. Although it is a non-oxide ceramic material, it can be used under oxidizing conditions as well, for example for conventional firing in gas-fired industry kilns at 1600 °C, because a silica layer is formed on the surface that passivates the surface and prevents further oxidation of the core material. Of practical importance is the question how long silica refractories can be used in oxidizing environments, or how many heating-cooling cycles does the material survive without exhibiting excessive damage. The correct answer to this question can be especially critical for assessing the lifetime of mechanically loaded (stressed) silicon carbide refractories, because their failure can be detrimental to the production process.

One of the most elegant non-destructive methods for monitoring the actual state of these materials and to detect possible damage accumulation at an early stage is the impulse excitation technique (IET). This method, which has its roots in Förster's work from 1937 [1], has become popular since 1997 [2], is widely acknowledged today and has been certified by several international standards [3-6]. Commercial equipment is available today that allows temperature-dependent IET measurements to be performed up to temperatures of around 1600 °C [7]. It has been extensively used to characterize many types of oxide ceramics (e.g. alumina [8], zirconia [9], alumina-zirconia composites [10], tin oxide [11]), silicate ceramics (e.g. cordierite-based [12,13] and mullite-based [14]) and silica refractories [16-19]. Also silicon carbide and silicon nitride has been characterized by this method, but for densely sintered fine-grained ceramics with a special focus on the glass transition of the sintering additives and its influence on the elastic properties (Young's modulus) and damping (internal friction) [20]. To the best of our knowledge an IET study of silicon carbide refractories has not been published so far. In particular, an IET study of the degradation behavior of SiC refractories in oxidizing environments is not available in the literature. Of special interest in this context are our recent results

concerning the temperature dependence of Young's modulus and damping for silica refractories, which show that the IET is ideally suited to monitor microcrack closure (during heating) and re-opening (during cooling) as well as the phase transitions of silica phases (tridymite and cristobalite) [16-19].

In the present contribution we report results of IET measurements for commercial silicon carbide refractories that have been used in the industry and have undergone up to 250 firing cycles in a gas-fired industry kiln, involving heating from room temperature to 1600 °C, with 4 h dwell at the maximum temperature, followed by cooling to room temperature.

2. EXPERIMENTAL

The silicon carbide refractory samples were commercial products (Saint-Gobain Crystar®) with a nominal bulk density of 2.7 g/cm³ and a nominal porosity of 15 % according to the producer data. After use in an industrial gas-fired kiln for up to 250 firing cycles (heating from room temperature to 1600 °C with heating rates of approximately 3 °C/min, 4 h dwell and subsequent cooling) they were cut into bar-shaped specimens with dimensions ranging from 114 x 12 x 9 mm to 121 x 17 x 12 mm. The bulk density was determined from the mass to volume ratio, and the relative density and porosity of the individual specimens was determined assuming a theoretical density of 3.2 g/cm³ for dense SiC.

Young's modulus (and damping, quantified via the so-called inverse quality factor) was determined from the resonant frequency of flexural vibrations via the impulse excitation technique (IET) [7] in accordance with the relevant international standards [3-6], using a resonant frequency and damping analyzer (IMCE RFDA 23) with high-temperature equipment (IMCE RFDA HT 1600). The temperature dependence of Young's modulus (and damping) was measured from room temperature to 1500 °C with heating and cooling rates of 5 °C/min and a dwell time of 5 min at the maximum temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows typical SiC specimens used for impulse excitation (IET) measurements in side view and top view, as well as on the sample support of the high temperature equipment. It is evident that as-delivered, i.e. unused SiC samples have a uniform appearance (black) without any indication of oxidation, whereas the samples after firing have a silica layer on the surface (white), which does not extend into the bulk, however.

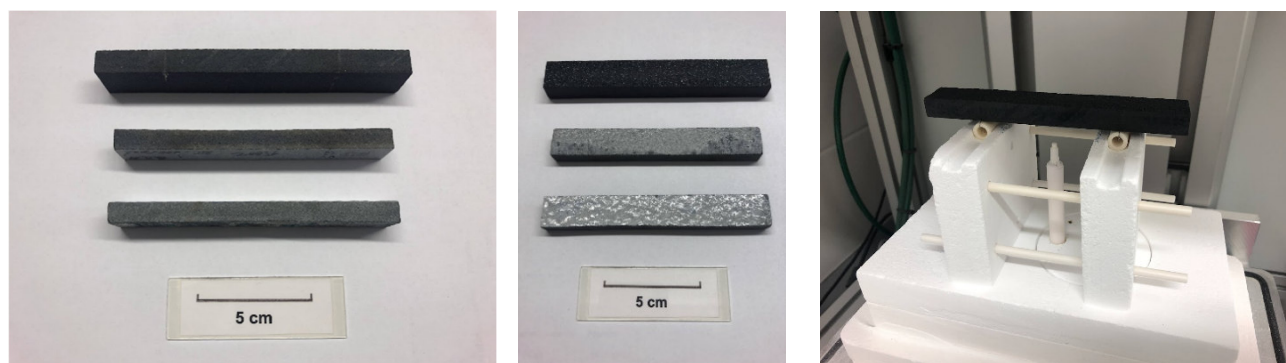


Fig. 1 Typical SiC specimens used for impulse excitation measurements (new sample on top, after 100 firings in the middle and after 250 firings at the bottom) in side view (right hand side) and top view (middle), as well as on the sample support of the high temperature equipment (left hand side).

This is confirmed by **Fig. 2**, which shows the microstructure of the SiC samples. Moreover, it is evident that the silica layer has a glassy appearance and contains many bubbles. The thickness of this layer can be

estimated at 100-200 μm , without any visible tendency to grow when increasing the number of firing cycles from 100 to 250.

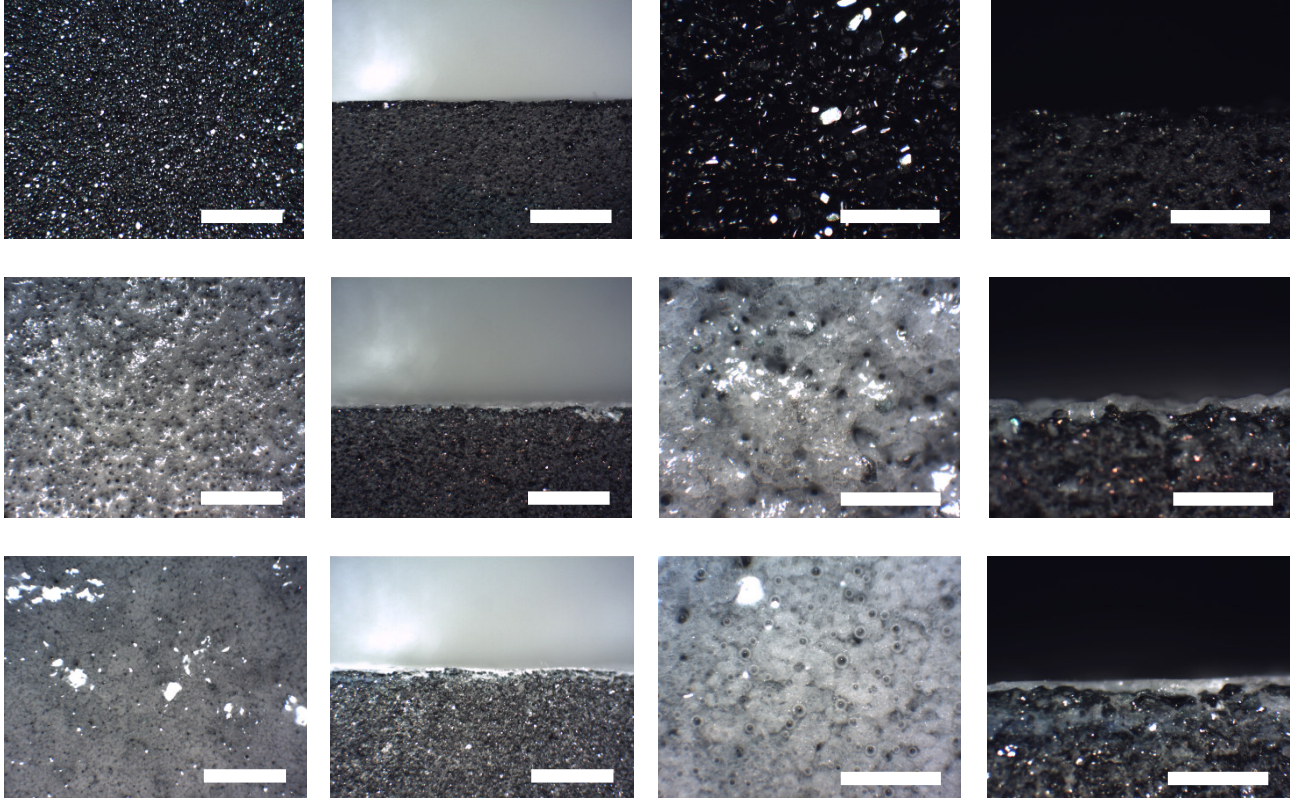


Fig. 2. Microstructure of SiC specimens in the as-delivered, i.e. unused, state (top row), after 100 firing cycles (middle row) and after 250 firing cycles (bottom row); from left to right: top view with scale bar 3 mm, cross section with scale bar 3 mm, top view with scale bar 1 mm, cross section with scale bar 1 mm.

Fig. 3 shows the porosity dependence of Young's modulus at room temperature and at 400 °C, respectively. This porosity dependence of Young's modulus was compared to the Voigt bound [23], the upper Hashin-Shtrikman bound [23], the Gibson-Ashby power law [23], our exponential relation for convex pores [21],

$$E = E_0 \exp\left(\frac{-2\phi}{1-\phi}\right), \quad (1)$$

and our numerical benchmark relation for concave pores [22],

$$E = E_0 (1 - 3.6128 \phi + 3.6177 \phi^2 - 3.6065 \phi^3), \quad (2)$$

where ϕ is the porosity (volume fraction of pores or pore space), E the effective Young modulus of the porous refractory material and E_0 the theoretical Young modulus of dense SiC as calculated by Voigt-Reuss-Hill averaging [23] from the single-crystal data (stiffness tensor) available in the literature (resulting in 443 GPa at room temperature and 440 GPa at 400 °C). It is evident that all data are in between these two theoretical predictions, with a tendency of being closer to the prediction for concave pores, as expected.

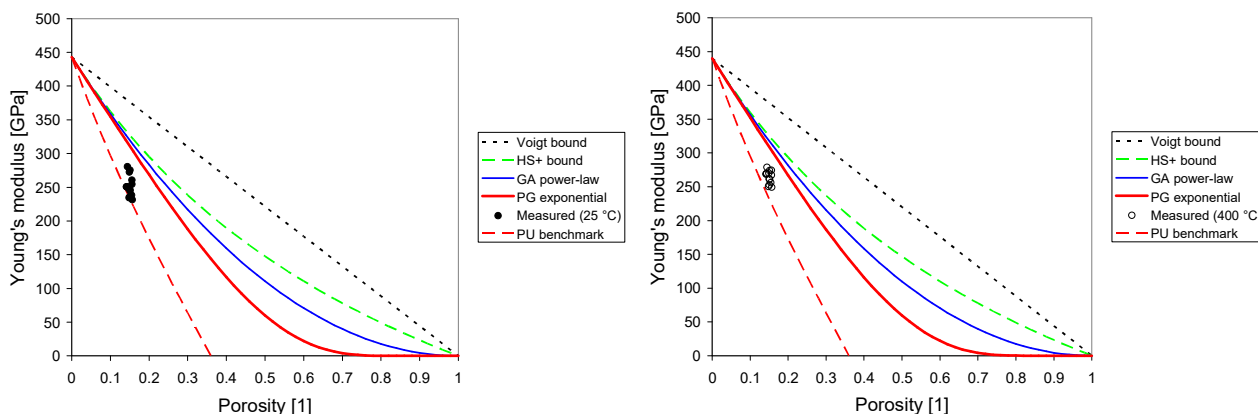


Fig. 3. Porosity dependence of Young's modulus of all SiC specimens at room temperature (left) and at 400 °C (right hand side); experimental data compared to different theoretical predictions, viz. the Voigt bound, upper Hashin-Shtrikman bound (HS+), the Gibson-Ashby (GA) power law, our (Pabst-Gregorová / PG) exponential relation for convex pores and our (Pabst-Uhlířová / PU) benchmark relation for concave pores.

Fig. 4 shows a detailed view on the Young's modulus values (at room temperature and at 400 °C) as a function of the porosity (in the porosity range determined for the individual specimens, i.e. 14.2-15.7 %) and as a function of the number of firing cycles (0-250). Although there is considerable data scatter, the slight tendency of decreasing Young's moduli is clearly visible in both cases.

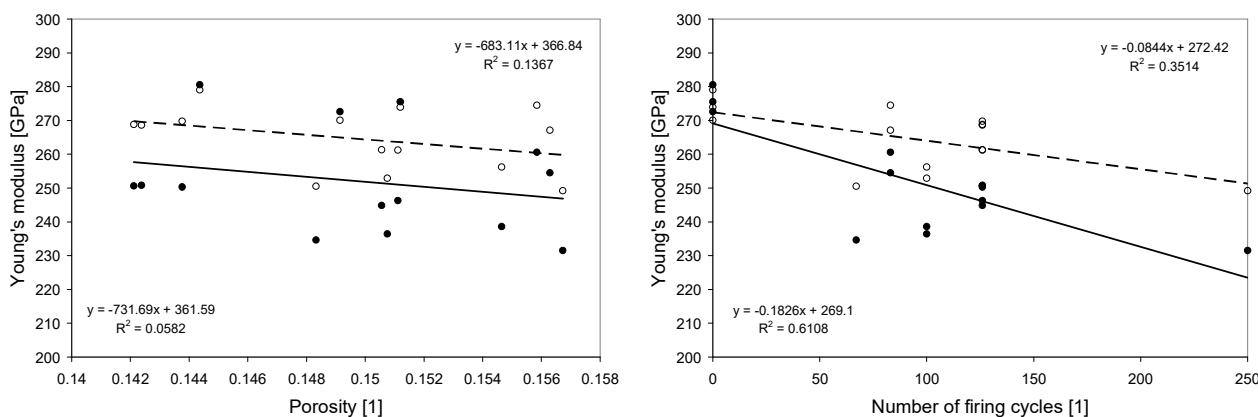


Fig. 4 Young's modulus at room temperature (full symbols and solid lines) and at 400 °C (empty symbols and dashed lines) as a function of the porosity (left), and as a function of the number of firing cycles (right).

Fig. 5 shows the temperature dependences of Young's modulus (and damping in some cases) during heating and cooling. It is evident that the as-delivered (unused) samples exhibit a monotonic decrease of Young's modulus with increasing temperature, which is typical for single-phase materials, with a slight hysteresis between heating and cooling. After use, the samples exhibit a steep change in Young's modulus, which must be attributed to the phase transition of cristobalite from the low- to the high-temperature subpolymorph [16- 19,24]. However, after a relatively small number of firing cycles, in which the passivating silica layer is formed, there is no significant further deterioration of the materials (the difference between 67 and 250 firing cycles is not significant). Damage accumulation has not been observed. The temperature dependence of Young's modulus shows a difference of heating and cooling curves in the range 2-8 GPa / 2-3 % (with the cooling curves being higher) and, for the oxidized samples, an elastic anomaly accompanied by a damping

peak, corresponding to the cristobalite phase transition at 210 °C during heating and 200 °C during cooling. At this temperature Young's modulus changes abruptly by 12-19 GPa / 5-8 %. The overall decrease of Young's modulus is 41-50 GPa, which is less than 20 % of the initial value, after 250 firing cycles or 1000 h at 1600 °C.

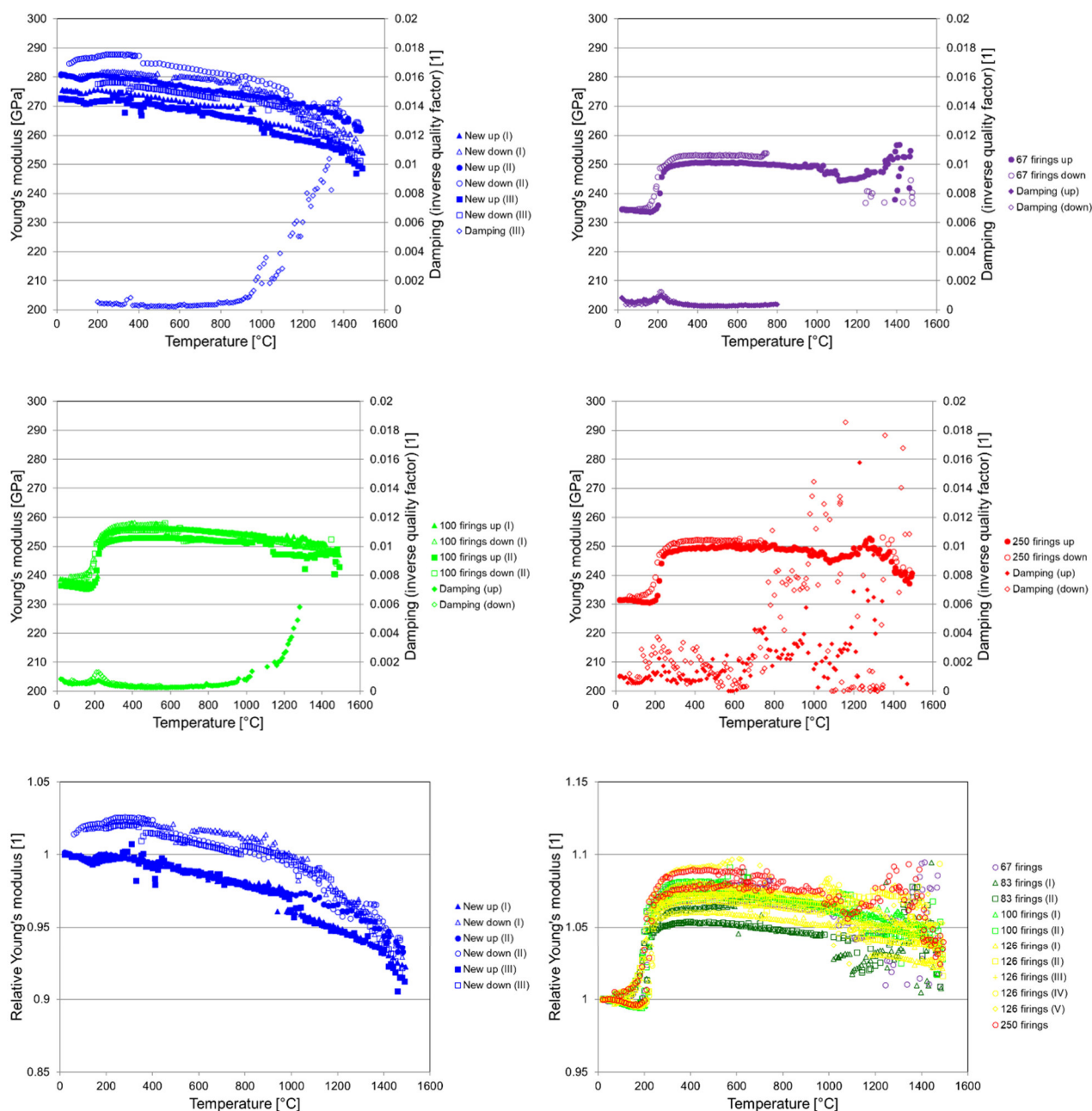


Fig. 5. Temperature dependence of Young's modulus and damping for as-delivered / unused SiC specimens (top left) and after 67 (top right), 100 (middle left) and 250 (middle right) firing cycles, as well as relative Young's moduli (normalized with respect to the room temperature values) for as-delivered / unused SiC specimens (bottom left) and SiC specimens after 67, 83, 100, 126 and 250 firing cycles (bottom right).

4. SUMMARY AND CONCLUSIONS

The Young modulus of commercial silicon carbide (SiC) refractories with bulk density 2.7 g/cm³ and porosity 15 % lies between our exponential prediction for ceramics with convex pores and our benchmark relation for

ceramics with concave pores. After firing at 1600 °C in an oxidizing environment (gas-fired kiln) with dwell times of 4 h and heating rates of approximately 3 °C/min the SiC oxidizes, but is immediately passivated with a silica (SiO₂) layer, so that further oxidation of the refractory core is effectively impeded. Due to the oxidation, the room temperature value of Young's modulus is reduced from 272-281 GPa to 234-260 GPa after 67-126 firing cycles, and to 231 GPa after 250 firing cycles. The probable reason is the formation of cristobalite that exhibits microcracking during cooling due to its phase transition from the high- to the low-temperature phase. The temperature dependence of Young's modulus shows a difference of heating and cooling curves in the range 2-8 GPa / 2-3 % (with the cooling curves being higher) and, for the oxidized samples, an elastic anomaly accompanied by a damping peak, corresponding to the cristobalite phase transition at 210 °C during heating and 200 °C during cooling. At this temperature Young's modulus changes abruptly by 12-19 GPa / 5-8 %. The overall decrease of Young's modulus is 41-50 GPa, which is less than 20 % of the initial value, after 250 firing cycles or 1000 h at 1600 °C. In applications where such a 20 % Young's modulus decrease is acceptable, the latter value (1000 h at 1600 °C) may be considered as a lower bound lifetime estimate for the worst-case conditions (thermal cycling from room temperature to 1600 °C and back), which means that without thermal cycling even longer lifetimes could be expected.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is part of the project "Impulse excitation as an unconventional method for monitoring phase transitions and microstructure evolution during thermal loading of materials" (GA22-25562S), supported by the Czech Science Foundation (Grantová agentura České republiky / GAČR).

REFERENCES

- [1] FÖRSTER, F. Ein neues Messverfahren zur Betsimmung des Elastizitätsmoduls und der Dämpfung. *Z. Metallk.*, 1937, vol. 29, p. 109-115.
- [2] ROEBBEN, G., BOLLEN, B., BREBELS, A., VAN HUMBEECK, J., VAN DER BIEST, O. Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature. *Rev. Sci. Instr.*, 1997, vol. 68, p. 4511-4515.
- [3] ASTM E 1876-99. Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshohocken: ASTM, 1999.
- [4] ASTM C 1259-01. Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by impulse excitation of vibration. West Conshohocken: ASTM, 2001.
- [5] EN ISO 12680-1. Methods of test for refractory products - Part 1: Determination of dynamic Young's modulus (MOE) by impulse excitation of vibration. Brussels, 2005.
- [6] EN ISO 843-2. Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young's modulus and Poisson's ratio. European Committee for Standardization, Brussels 2006.
- [7] IMCE, N. V. Resonant frequency and damping analyzer (RDFA) HT 1600 Manual. Genk: IMCE, 2009.
- [8] GREGOROVÁ, E., PABST, W., NEČINA, V., UHLÍŘOVÁ, T., DIBLÍKOVÁ, P. Young's modulus evolution during heating, re-sintering and cooling of partially sintered alumina ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, no. 5, p. 1893-1899.
- [9] GREGOROVÁ, E., NEČINA, V., HŘÍBALOVÁ, S., PABST, W. Temperature dependence of Young's modulus and damping of partially sintered and dense zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 40, no. 5, p. 2063-2071.
- [10] GREGOROVÁ, E., SEMRÁDOVÁ, SEDLÁŘOVÁ, I., NEČINA, V., HŘÍBALOVÁ, S., PABST, W. Microstructure and Young's modulus evolution during re-sintering of partially sintered alumina-zirconia composites (ATZ ceramics). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, vol. 41, no. 6, p. 3559-3569.
- [11] ŠIMONOVÁ, P., GREGOROVÁ, E., PABST, W. Young's modulus evolution during sintering and thermal cycling of pure tin oxide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, vol. 41, no. 15, p. 7816-7827.

- [12] GREGOROVÁ, E., PABST, W., MUSILOVÁ, A., CAMERUCCI, M. A., SANDOVAL M. L., TALOU, M. H. High-temperature elastic properties of ceramics in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ measured by impulse excitation, Young's modulus evolution during sintering and thermal cycling of pure tin oxide ceramics. *Key Eng. Mater.*, 2014, vol. 592-593, p. 696-699.
- [13] GREGOROVÁ, E., SMOLÍKOVÁ T., PABST, W. Temperature dependence of Young's modulus of silicate ceramics from the magnesia-alumina-silica system. In *Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*. Hoboken: WILEY, 2018, p. 99-110.
- [14] GREGOROVÁ, E., PABST, W., UHLÍŘOVÁ, T., NEČINA, V., VESELÝ, M., SEDLÁŘOVÁ, I. Processing, microstructure and elastic properties of mullite-based ceramics foams prepared by direct foaming with wheat flour. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 36, no. 1, p. 109-120.
- [15] GREGOROVÁ, E., PABST, W., UHLÍŘOVÁ, T. Microstructure and elastic properties of highly porous mullite ceramics prepared with wheat flour. In *proceedings of the 11th International Conference on Ceramic Materials & Components for Energy & Environmental Applications*. Hoboken: WILEY, 2016, p. 83-94.
- [16] PABST, W., GREGOROVÁ, E., KUTZENDÖRFER, J. Elastic anomalies in tridymite- and cristobalite-based silica materials. *Ceram. Int.*, 2014, vol. 40, no. 3, p. 4207-4211.
- [17] GREGOROVÁ, E., ČERNÝ, M., PABST, W., ESPOSITO, L., ZANELLI, C., HAMÁČEK, J., KUTZENDÖRFER, J. Temperature dependence of Young's modulus of silica refractories. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41, no. 1, p. 1129-1138.
- [18] PABST, W., GREGOROVÁ, E., KLOUŽEK, J., KLOUŽKOVÁ, A., ZEMENOVÁ, P., KOHOUTOVA, M., SEDLÁŘOVÁ, I., LANG, K., KOTOUČEK, M., NEVŘIVOVÁ, L., VŠIANSKÝ, D. High-temperature Young's modulus and dilatation behavior of silica refractories. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 36, no. 1, p. 209-220.
- [19] GREGOROVÁ, E., PABST, W., DIBLÍKOVÁ, P., NEČINA, V. Temperature dependence of damping in silica refractories measured via the impulse excitation technique. *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, no. 7, p. 8363-8373.
- [20] ROEBBEN, G., DUAN, R. G., SCITI, D., VAN DER BIEST, O. Assessment of the high-temperature elastic and damping properties of silicon nitrides and carbides with the impulse excitation technique. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 22, p. 2501-2509.
- [21] PABST, W., GREGOROVÁ, E. Elastic and thermal properties of porous materials - rigorous bounds and cross-property relations (Critical assessment 18). *Mater. Sci. Technol.*, 2015, vol. 31, no. 15, p. 1801-1808.
- [22] PABST, W., UHLÍŘOVÁ, T. Benchmark polynomials for the porosity dependence of elastic moduli and conductivity of partially sintered ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, vol. 41, no. 15, p. 7967-7975.
- [23] PABST, W., GREGOROVÁ, E., UHLÍŘOVÁ, T., NEČINA, V. Mechanical and thermomechanical behavior of refractories - from basic concepts to effective property calculations. In *Refractory Materials - Characteristics, Properties and Uses*. New York: NOVA SCIENCE, 2018, p. 33-132.
- [24] PABST, W., GREGOROVÁ, E. Elastic properties of silica polymorphs - a review. *Ceram. Silik.*, 2013, vol. 57, no. 3, p. 167-184.

MAGNÉZIOVOCHROMITÉ STAVIVÁ PRE ZARIADENIA NA VÁKUOVÉ ODPLYŇOVANIE OCELE

Oleksii LAPENKO

SLOVMAG, a.s. Lubeník

Abstrakt

Príspevok sa zaoberá podmienkami výroby žiaruvzdorných stavív pre zariadenia na vákuové odplyňovanie ocele, ako aj výsledkami štúdie ich stavu po službe. Žiaruvzdorné výmurovky v zariadeniach na vákuové odplyňovanie ocele sú vystavené náročným technologickým podmienkam, ktoré vplyvajú na ich životnosť. Opotrebenie výmurovky spôsobuje vysoká pracovná teplota, teplotné zmeny, chemická korózia, erózia, zmeny pracovnej atmosféry. V takýchto podmienkach sa najlepšie osvedčili žiaruvzdorné výrobky na báze taveného spinelu chromitého. Okrem použitia najkvalitnejších surovín sú vo výrobe kladené špeciálne požiadavky na výrobný proces a na kontrolu kvality hotových výrobkov. K zlepšovaniu životnosti žiaruvzdorných výrobkov napomáha aj štúdium výrobkov po službe.

Kľúčové slová: Vákuové odplyňovanie ocele, spinel chromitý

ÚVOD

Technológia vákuového odplyňovania ocele bola prvýkrát predstavená koncom 50-tych rokov v Nemecku, kde bolo vyvinuté a inštalované prvé zariadenie na odplyňovanie procesom RH. Proces odplyňovania RH bol pomenovaný po Ruhrstahl a Heraeus, kde bol tento proces pôvodne vyvinutý. Odvtedy sa na RH odplyňovacom zariadení vykonalo veľa vylepšení procesov. Tieto vylepšenia zahŕňajú inštaláciu kyslíkovej dýzy, zväčšenie priemeru nasávacích rúr a nádoby, ako aj aplikáciu práškoveho vstrekovania na odsírenie.

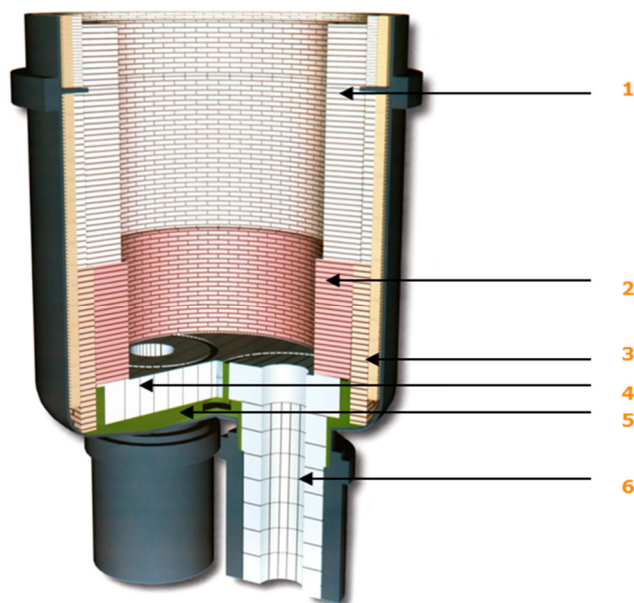
RH technológia dovoľuje:

- znížiť koncentráciu rozpusteného dusíka a vodíka v oceli
- urýchliť vyplávanie inklúzií
- zlepšiť premiešavanie ocele
- znížiť koncentráciu uhlíka

1. RH ZARIADENIA NA ODPLYNENIE OCELE

Výmurovka vákuovej komory cirkulačného odplyňovača RH (**Obr. 1**) sa skladá z:

- 1) Horná časť nádoby
- 2) Spodná časť nádoby
- 3) Bezpečnostná výmurovka
- 4) Spodná časť
- 5) Zásyp
- 6) Nasávacie rúry (snorkel)



Obr. 1 Schéma výmurovky vákuovej komory cirkulačného odplyňovača RH

Výmurovka sa spravidla vyrába z magnéziovichromitých stavív. Vlastnosti stavív majú zodpovedať pracovným podmienkam v každej časti agregátu. Najnáročnejšie podmienky použitia sú v nasávacích rúrach (snorkloch), kde je pracovná výmurovka vystavená vplyvu prúdiacej tekutej ocele a troske. Preto výmurovka snorklov musí zodpovedať nasledujúcim požiadavkám:

- Žiaruvzdornosť $> 1750^{\circ}\text{C}$
- Objemová hmotnosť $> 3,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Odolnosť voči náhlým zmenám teplôt > 70 cyklov (STN EN 993-11)
- Zdanlivá pórovitosť $< 14,5\%$
- Pevnosť v tlaku za studena $> 50 \text{ MPa}$.
- Obsah $\text{MgO} > 58\%$
- Obsah $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 18\%$
- Pre zvýšenie životnosti výmurovky sa používa impregnácia stavív roztokom epsomitu.

2. FYZIKÁLNY A CHEMICKÝ VÝSKUM STAVIVA ZNAČKY SFG PO PREVÁDZKE V SNORKLOCH RH NÁDOBY



Obr. 2 Vzhľad produktu po prevádzke značky SFG. Biela bodkovaná čiara označuje smer rezu pri príprave skúšobných vzoriek. 1 - studený koniec staviva, 2 - tvorba odlupujúcej sa vrstvy na pracovnej strane, 3 - prasklina

Pre účely výskumu bola použitá vzorka staviva značky SFG po prevádzke, s výškou 110-55-85 mm, šírkou 80-70 mm a dĺžkou 250 mm, rozdelená v strede na dve časti (**Obr. 2**). Na pracovnej ploche jednej z častí bližšie k teplému koncu sa nachádzala vrstva napenetrovaná kovom, s hrúbkou 2-8 mm (**Obr. 3**).

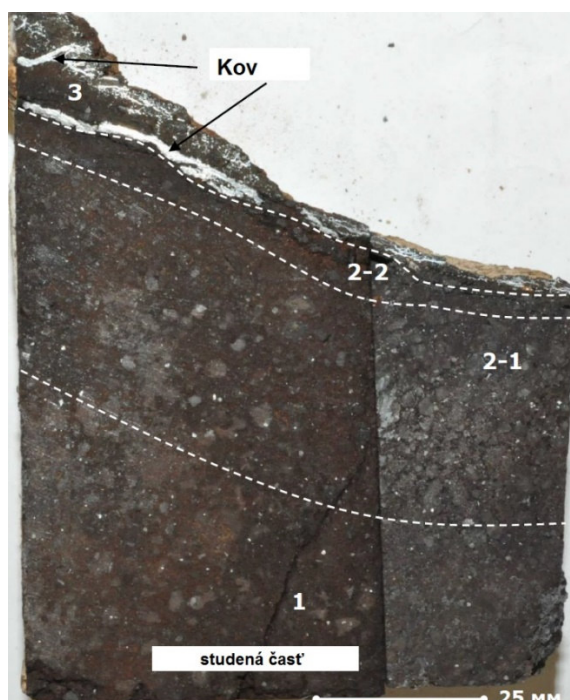
Povrch vzorky je pokrytý zvyškom malty vo vrstve hrúbky do 2 mm.

Na reze výrobku v jeho hlavnej časti sa vizuálne nezistila tvorba zón, s výnimkou praskliny oddelujúcej kôru.

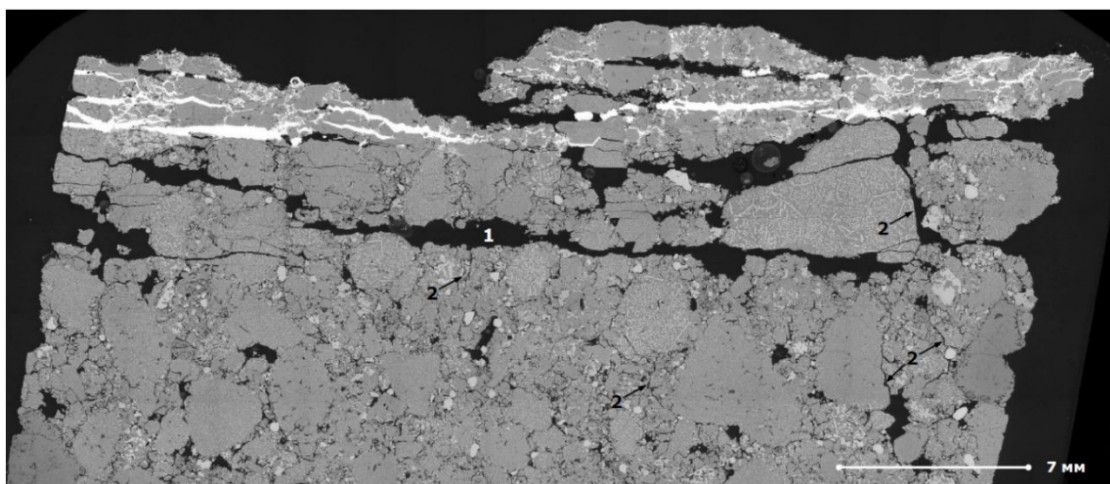
Na základe mikroskopického skúmania sa vzorka rozdelila na zóny::

- 1) Studená strana výrobku
- 2) Pracovná strana výrobku v blízkosti pracovnej plochy, ktorá má dve podzóny:
 - 2-1) Oblasť výskytu jemných štruktúrálnych trhlín
 - 2-2) Oblasť výskytu veľkých trhlín
- 3) Kovom napenetrovaná vrstva

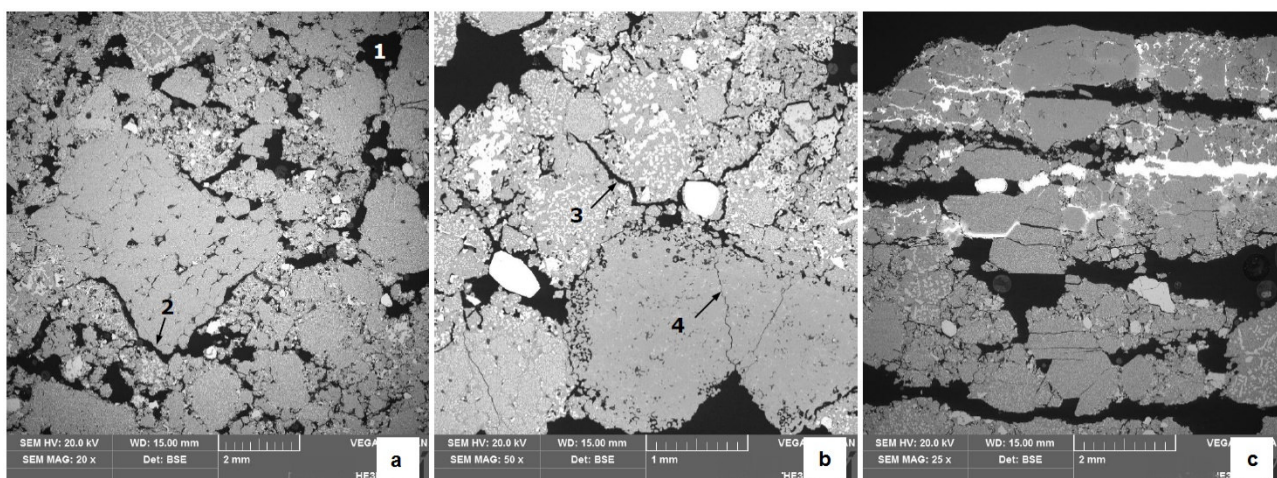
Približné hranice zón sú označené bodkovanou čiarou na **Obr. 3**.



Obr. 3 Rez výrobkom po výške. Dobre viditeľná penetrácia žiaruvzdorného materiálu oceľou cez trhliny

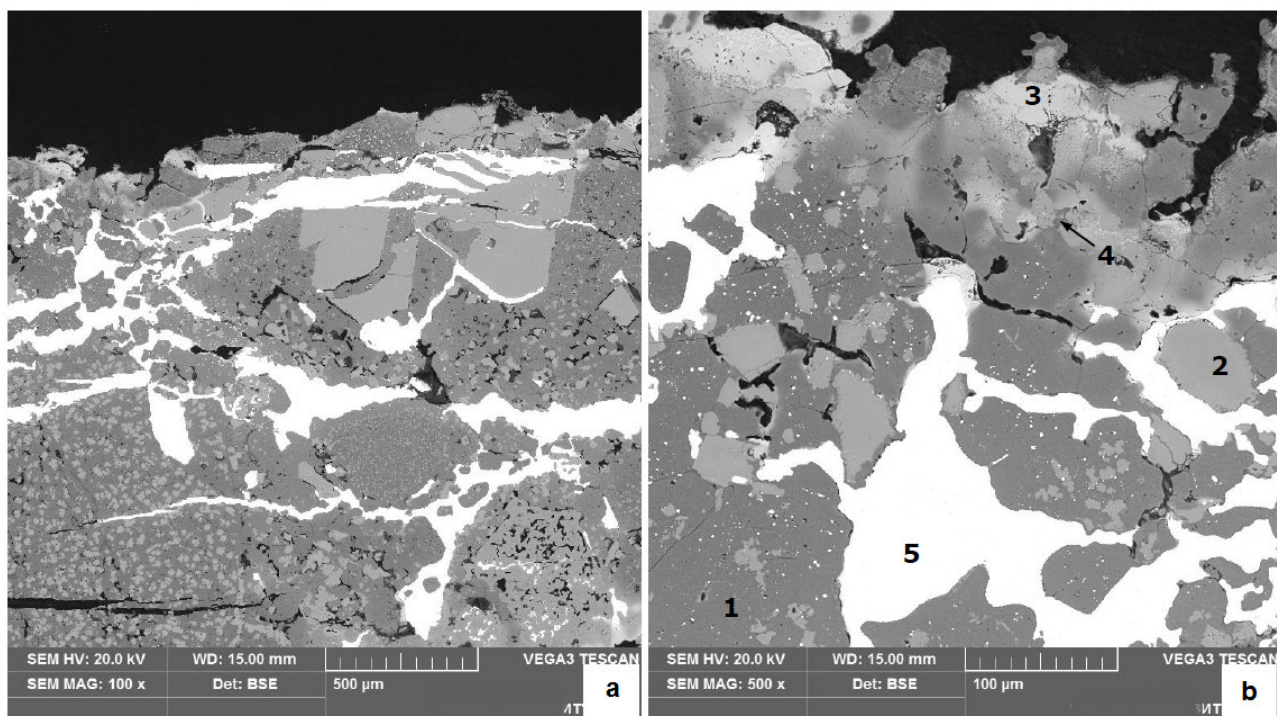


Obr. 4 Panoramatický snímok časti pracovnej plochy staviva SFG po prevádzke. SEM, detektor BSE. Skúmala sa kovom napenetrovaná vrstva oddelená od hlavnej časti žiaruvzdorného materiálu trhlínami. 1 - veľké horizontálne trhliny, 2 - vertikálne klinové trhliny



Obr. 5 Mikroštruktúra oblastí na pracovnej strane staviva SFG po službe. SEM. Detektor BSE.
Zväčšenie: a, c - 20x, b - 50x

- a - zóna uvoľnenia mikroštruktúry, vo vzdialenosti 35-10 mm od pracovnej plochy, s prudkým nárastom podielu veľkých pórov (1) a výskytom polkruhových pórov okolo zŕn magnéziavochromitého spinelu (2),
- b - intenzívne trhliny v štruktúre staviva priamo v blízkosti pracovnej plochy ,vo vzdialenosti 10 mm od pracovnej plochy až po napenetrovanú vrstvu). Trhliny sa vyskytli v matrixe (3) a aj v zrnách magnéziavochromitého spinelu (4),
- c - kovom napenetrovaná vrstva na pracovnej ploche s hrúbkou 2-8 mm, oddelená od hlavnej časti výrobku veľkými trhlinami čiastočne vyplnenými kovom



Obr. 6 Stavivo SFG. Kovom napenetrovaná vrstva. SEM. Detektor BSE.
Zväčšenie: a - 100x, b - 500x.

Tab. 1 Chemické zloženie zón k Obr. 6

Prvok	Obsah, %				Prvok	Obsah, %
	1	2	3	4		5
MgO	72,48	26,21	17,64	52,51	Cr	0,07
Al ₂ O ₃	1,92	12,13	1,50	0,44	Mn	0,06
SiO ₂	1,15	0,20	0,19	34,52	Fe	99,87
CaO	0,68	0,06	0,15	1,31	Spolu	100,00
TiO ₂	-	0,55	-	-		
Cr ₂ O ₃	8,66	48,54	3,87	1,95		
MnO	2,80	-	1,02	2,94		
Fe ₂ O ₃	12,32	12,31	75,63	6,33		
Spolu	100,00	100,00	100,00	100,00		

ZÁVERY

Na základe skúmania vzorky žiaruvzdorného staviva SFG po službe je možné konštatovať nasledovné:

1. Na studenom konci staviva je dobre zachovaná pôvodná mikroštruktúra výrobku s nízkou pórovitosťou, vysokokvalitnými väzbami a úplnou absenciou impregnácie silikátmi. Od výrobku pred službou sa líši väčšou veľkosťou častíc magnéziovochromitého spinelu a trochu nižšou pórovitosťou asi o 2 %. Za zmienku stojí prítomnosť solí síranu horečnatého kryštalizujúceho v póroch staviva vo forme zrastov ihličkovitých kryštálov (obsah soli v celom objeme produktu sa pohybuje v rozmedzí 1-2%). V blízkosti studeného konca staviva približne do hĺbky 15 mm bola indikovaná prítomnosť malého množstva soli fosforečnanu horečnatého, preniknutého do žiaruvzdorného materiálu s najväčšou pravdepodobnosťou z malty. Štruktúra studenej zóny výrobku je rovnomerná v celom reze a smerom zo strán do stredu staviva nie sú prakticky žiadne rozdiely v mikroštruktúre.
2. Nebolo zistené opotrebenie výrobku korozívnym pôsobením hliníka, kremíka alebo trosky, rovnako tak nedochádza k impregnácii výrobku silikátmi. Zvyšky trosky na pracovných plochách výrobku sa tiež nenašli, vizuálne pozorovaná odlupujúca sa vrstva obsahuje iba kov impregnujúci žiaruvzdorný materiál.
3. Impregnácia roztaveným kovom prebieha od pracovného povrchu do hĺbky 2-4 mm (jednorazovo až 8 mm) pozdĺž trhlín a otvorených pórov.
4. Môžeme predpokladať nasledujúci mechanizmus opotrebovania: v dôsledku prudkého nárastu teploty v prvých okamihoch spustenia odplyňovača do prevádzky dochádza na pracovnom konci k čiastočnému, nie hlbokému praskaniu produktu s tvorbou tenkých vertikálnych trhlín. Pozdĺž týchto trhlín kovová tavenina preniká do žiaruvzdorného materiálu, kov tiež vstupuje do tenkých otvorených, spojených pórov s hrúbkou dokonca menšou ako 10 mikróv. V chladnejších oblastiach kov tuhne a stuhnutím magnéziovochromitého spinelu vytvorí hutnú vrstvu, ktorá sa v dôsledku rozdielu koeficientu tepelnej rozťažnosti čiastočne odtrhne od pôvodného žiaruvzdorného materiálu a vytvorí veľkú paralelnú trhlinu. Následne sa novovzniknuté trhliny vyplňajú kovom, objavuje sa zväčšujúca sa hutná zóna so striedajúcimi sa vrstvami kovu a magnéziovochromitého spinelu, smerujúcimi kolmo na pôsobenie teplotného gradientu. Keď sa dosiahne určitá veľkosť tejto zóny, oddelí sa od hlavnej časti žiaruvzdorného materiálu. Postupne dochádza k cyklickému zostupu novovytvorených vrstiev. Hrúbka žiaruvzdorných vrstiev medzi jednotlivými veľkými paralelnými trhlinami sa pohybuje od 0,5 do 1,9 mm.

2. Najpravdepodobnejšou hlavnou príčinou opotrebovania výrobku je tepelná deštrukcia žiaruvzdorného materiálu a erózia novovytvorených „voľných vrstiev“ prúdením kovu. Tvar výsledného opotrebenia pracovnej plochy, prítomnosť trhlín na pracovnej strane výrobku a absencia korózneho opotrebenia sa zhodujú so získanými vypočítanými údajmi: „Správa o počítačovom modelovaní pracovnej výmurovky RUHRORT cirkulačná odplyňovacia jednotka“, kde sú označené pravdepodobné oblasti napätia a prasklín.

3. Treba poznamenať, že prítomnosť fosfátovej impregnácie z malty na bočných plochách s výplňou otvorených pórov bude mať tiež pozitívny vplyv na trvanlivosť žiaruvzdornej výmurovky.

LITERATÚRA

[1] Na základe vlastného výskumu a prevádzkových skúseností.

AKTUÁLNÝ STAV VO VÝVOJI A APLIKÁCI UPCHÁVKOVÝCH HMÔT VO FIRME PRŮMYSLOVÁ KERAMIKA

¹Peter LETO, ¹Josef POLENA, ²Jozef VLČEK, ²Miroslava KLÁROVÁ

¹Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec 627, Rájec-Jestřebí, Česká republika, leto@prumker.cz

²VŠB-TUO, 17. listopadu 2172/15, Ostrava, Česká republika, jozef.vlcek@vsb.cz

Abstrakt

Průmyslovej keramike bola v roku 2021 cez Operačný program Podnikanie a inovácia pre konkurencieschopnosť udelená Ministerstvom Průmyslu a obchodu České republiky dotácia na vývojový projekt Netvarové žiaruvzdorné hmoty. Súčasťou projektu je podtéma Nové prístupy ku zlepšeniu antikoročných vlastností a optimalizácia termomechanických parametrov bezdehtových upchávkových hmôt pre vysoké pece. V rámci podtémy sú pre dosiahnutie vývojových cieľov naplánované korózne testy s antikoročnými a katalyzačnými činidlami a séria testov na improvizovanom laboratórnom upchávkovom dele.

Kľúčová slova: Upchávková hmota, korózia, reológia

1. VÝZVA MENOM UPCHÁVKOVÁ HMOTA

Upchávková hmota je najviac namáhaným žiaromateriálom na odlievacom poli vysokých pecí. Je to dané vysokými pracovnými teplotami v rozmedzí od cca. 50-1500°C v kombinácii s mechanickým namáhaním prúdom roztaveného železa a chemickou námahou struskou. Na materiál sú kladené zdanlivo protichodné požiadavky - plasticnosť pre ľahké a rýchle upchatie odpichového otvoru, pevnosť dostatočne nízka na prevrtanie a zároveň vysoká odolnosť voči erózii počas odpichu. Takéto nároky na prevádzkové vlastnosti hmoty sú pre vývojára výzvou, pri ktorej musí hľadať zlatú strednú cestu medzi mechanickými, chemickými a reologickými atribútmi hmoty.

1.1. Vývojový projekt

Průmyslová keramika sa v reakcii na výzvu Ministerstva průmyslu a obchodu rozhodla venovať upchávkovej hmote v rámci experimentálneho vývojového projektu „Netvarové žiaruvzdorné hmoty“ samostatnú podtému „Nové prístupy k zlepšeniu antikoročných vlastností a optimalizácie termomechanických parametrov bezdehtových upchávkových hmôt pre vysoké pece“. Schválením dotácie bol započatý dvojročný vývojový plán rozdelený do dvoch etáp, ktorého odborné vedenie je zastrešené spoluprácou s akademickým prostredím zastúpeným Materiálovo-technologickou fakultou VŠB - Technickej Univerzity Ostrava. Realizácia vývojových úloh sa uskutočňuje v dvoch pracovných skupinách: v prvej etape tím Průmyslovej keramiky vyhodnocuje mechaniku upchávkovej hmoty za zvýšenej teploty a v druhej etape skupina pod vedením prof. Ing. Vlčka, Ph.D. skúma koróziu hmoty struskou.

2. VÝVOJ LABORATÓRNEHO UPCHÁVKOVÉHO DELA

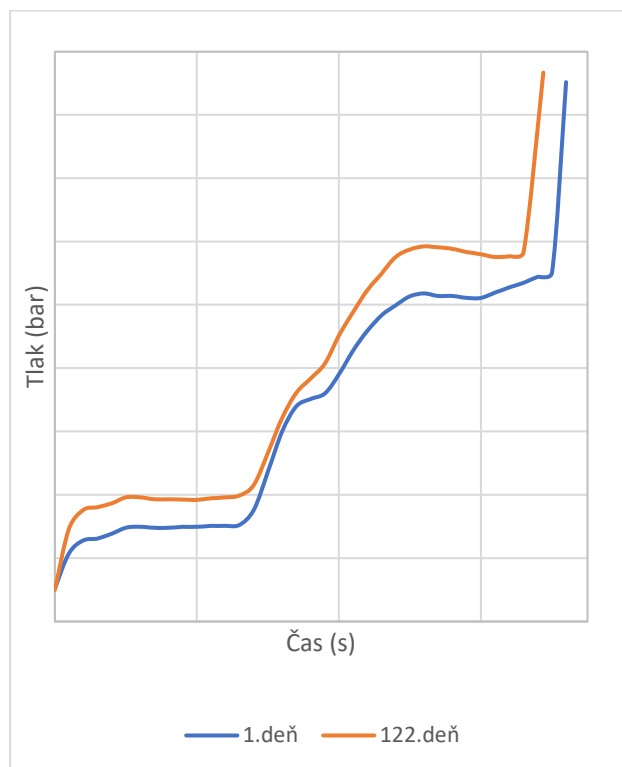
Funkčnosť upchávkovej hmoty spočíva v jej termoplastických vlastnostiach, teda schopnosti stať sa mäkkou a tvárnejšou za zvýšených teplôt. Zároveň je pre ňu pri vysokých teplotách charakteristické, že sa správa ako tzv. plastická alebo Binghamská kvapalina: Po prekročení hraničnej medze toku τ_k u nej dochádza k zníženiu viskozity na konštantnú hodnotu. Za týchto podmienok sa hmota správa ako neideálna kvapalina a môžeme

teda hovoriť o jej mechanike. Pre správne pochopenie fungovania hmoty pri upchávaní odpichového otvoru vysokej pece je dôležité simulovať práve tieto podmienky. K tomuto účelu bolo v Průmyslovej keramike navrhnuté piestové extrudačné zariadenie (ďalej označované ako upchávkové delo) v tandeme s výtlačným priestorom.

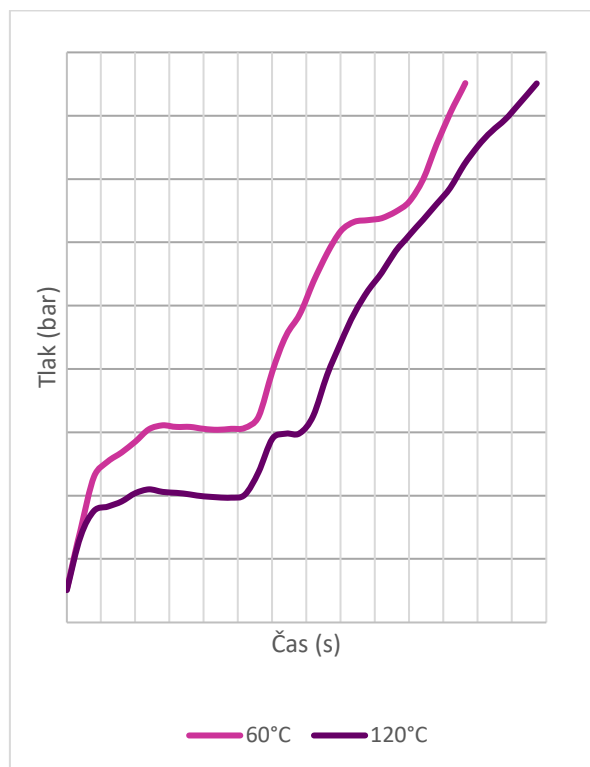
Testovanie žiaruvzdorných materiálov však vyžaduje overenú a normovanú metodiku, ktorá garantuje reprodukovateľnosť merania a umožňuje interpretovať výsledky viacerých meraní. Aj preto bol celý jeden rok vývoja upchávkovej hmoty venovaný nastaveniu testovacej aparatury na skúmanie mechaniky upchávkovej hmoty, vrátane upchávkového dela a výtlačného priestoru. V rámci tohto obdobia došlo k postupným zmenám, ktoré prispeli k zvýšeniu presnosti a reprodukovateľnosti jednotlivých testov, umožnili grafické zobrazenie priebehu meraní a prispeli k zníženiu opotrebenia súčastí upchávkového dela a výtlačného priestoru.

3. MECHANIKA UPCHÁVKOVEJ HMOTY

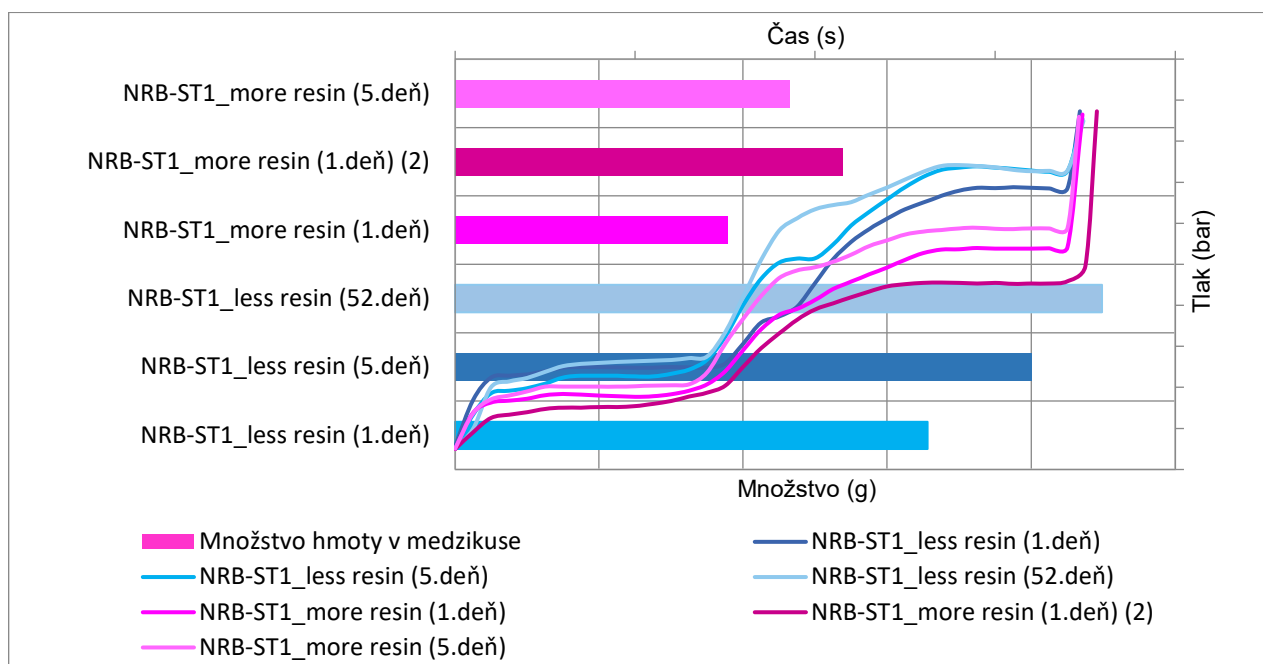
Doterajšie merania mechaniky upchávkovej hmoty umožnili jasne odsledovať vplyv zásadných zmien receptúry a fyzikálnych podmienok na plasticitu a extrudovateľnosť hmoty. Na **Obr. 1-3** je takto zdokumentovaný efekt doby odležania, teploty a množstva živice. Odležanie hmoty ako aj znížovanie teploty extrudácie zvyšuje tuhosť hmoty a teda aj odpor, ktorý musí piest dela počas extrudácie prekonať, čím sa zvyšuje tlak v priebehu celého procesu upchávania. Podobný efekt má aj zníženie obsahu živice zobrazené na grafe v **Obr. 3**, keďže objem hmoty v medzikuse na **Obr. 3** zostal po ukončení každého experimentálneho upchávania nezmenený, zobrazené množstvo hmoty v medzikuse zreteľne odzrkadľuje zmenu hustoty hmoty použitej v experimente. Množstvo podobných meraní prispelo k pochopeniu základných princípov a závislostí, od ktorých budeme vychádzať pri zostavovaní ďalších pokusov.



Obr. 1 Meranie tlaku počas extrudácie upchávkovej hmoty v závislosti od doby odležania



Obr. 2 Meranie tlaku počas extrudácie upchávkovej hmoty v závislosti od teploty



Obr. 3 Meranie tlaku počas extrudácie upchávkovvej hmoty v závislosti od množstva živice a doby odležania a množstvo hmoty v medzikuse upchávkového dela po upchatí, keď piest dosiahol maximálnu konečnú pozíciu

4. SPRACOVATEĽNOSŤ UPCHÁVKOVEJ HMOTY

Dôležitým testom na charakterizáciu plastických hmôt je test spracovateľnosti, ktorý sa štandardne meria pomocou tzv. pieskového stĺkadla (Ridsdale sand rammer). Výsledný parameter sa vyjadruje v percentách ako zmena výšky skúšobného telesa vystaveného deformácii údermi kladiva vztiahnutá na pôvodnú výšku telesa. Vzhľadom na jednoduchosť prevedenia tejto skúšky je metóda dobrým spôsobom pre rýchlu kontrolu kvality. Nevýhodou metódy je pomerne náročné a nepresné meranie výšky skúšobného telesa a značná pohyblivosť výsledkov, ktoré znemožňujú širšiu aplikáciu testu vo vývoji žiaromateriálov. Preto v súčasnosti stĺkadlo slúži primárne k príprave vzorkov určených na výpal.

Vhodným doplnkovým testovacím zariadením na hlbšiu analýzu plasticity, resp. na odhad spracovateľnosti je novokúpený univerzálny skúšobný stroj TIRAtest 2820, ktorý umožňuje meranie tlakovej skúšky podľa EN 20604 : 1994. Výstupmi merania je grafické zobrazenie napätia, resp. tlaku v závislosti od deformácie a parametre ako napr. medza pevnosti v tlaku, medza klzu alebo deformácia v tlaku. Vďaka tomu je možná presná charakterizácia jednotlivých vzorkov a ich vzájomné porovnanie.



Obr. 4 TIRAtest 2820

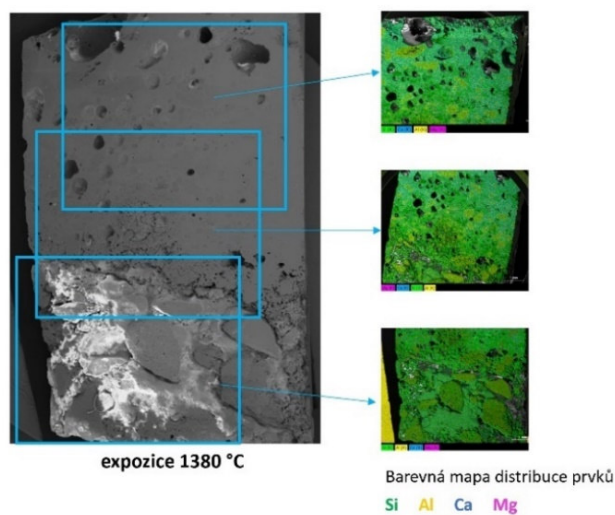
5. KORÓZNE SKÚŠKY

Skúšky koróznej odolnosti sa realizujú na VŠB - Technickej univerzite Ostrava. Ako v prípade mechaniky upchávkovvej hmoty, aj tu sa venoval čas príprave metodiky testovania. Ako hlavná korózná skúška bol zvolený klasický statický téglíkový test s vysokopecnou struskou

pre jednoduchosť prevedenia a ekonomickosť riešenia. V rámci úvodných meraní sa optimalizoval postup prípravy téglikov lisovaním pri rôznych tlakoch a rozmeroch téglikov a boli vyskúšané viaceré režimy teplotnej expozície pre nastavenie ideálnej teploty pre reakciu strusky so žiaromateriálom. Takto optimalizovaným koróznym testom sa následne otestuje efekt prídavku vhodne zvolených antikorózných činidiel do receptúry upchávkovvej hmoty. Vyhodnocovanie výsledkov bude prebiehať pokročilými analytickými metódami materiálovej chémie: röntgenovou fluorescenciou XRF, röntgenovou difrakciou XRD, skenovacou elektrónovou mikroskopiou SEM v kombinácii s energeticky disperznou röntgenovou spektroskopiou EDS.



Obr. 5 Štúdia korózie téglikov upchávkovvej hmoty pri teplote 1380°C



Obr. 6 SEM a EDS analýza rezu téglika skorodovaného pri teplote 1380°C

LITERATURA

- [1] Na základě vlastních provozních zkušeností ve spolupráci s VŠB-TU Ostrava.

RECYKLÁTY ŽÁROMATERIÁLŮ JAKO ALTERNATIVA BĚŽNĚ POUŽÍVANÝCH SUROVIN

Barbora JANÍKOVÁ, Jan LASOTA, Česlav KANTOR

Refrasil, s.r.o., Třinec, Česká republika, janikova@refrasil.cz

Abstrakt

Základní materiály, jako jsou ocel, sklo a další, jsou nezbytné pro nespočetné množství produktů a věcí, které v našem životě denně používáme. Bez různých tepelných procesů, ve kterých je nutností použití žáromateriálů, nemohou být tyto materiály vyrobeny. V současné době cena surovin pro výrobu žáromateriálů neustále roste a jejich zásoby se stále zmenšují. Zároveň přibývá použitých žáromateriálů, které jsou přemisťovány na skládku. S ohledem na tyto fakta se prozkoumávají alternativní surovinové možnosti pro jejich výrobu. Recyklace žáromateriálů a jejich opětovné použití může být jedna z alternativ. Recyklace má dva hlavní pozitivní aspekty. Prvním aspektem je environmentální část, kdy jsme schopni chránit zásoby přírodních surovin, a přitom snížit množství odpadního materiálu, a druhým důležitým aspektem je stabilizace surovinových nákladů pro jejich výrobu. Zaměřili jsme se na výrobu a aplikaci žáromateriálů, které jsou vyrobeny z recyklátů jako alternativy standardních surovinových zdrojů. Zkoumali jsme základní parametry žáromateriálů s recykláty a žáromateriálů vyrobenými z klasických surovin.

Klíčová slova: Recyklace, alternativní suroviny, žáromateriál

1. ÚVOD

Pro výrobu základních materiálů jako je železo, ocel, cement, sklo a další jsou žáromateriály klíčovou složkou. Spousta výrobních závodů je závislá na tepelných procesech, které bez žáromateriálů nelze uskutečnit. Žáromateriály oddělují reakční zónu od vnější části zařízení. Jsou v kontaktu s pevnými, tekutými, ale také plynnými složkami, se kterými mohou velmi agresivně reagovat.

Podle statistiky německého ocelářského průmyslu je k výrobě 1 t oceli potřeba zhruba 10 kg žáromateriálů. Životnost žáromateriálů závisí na dané aplikaci, pohybuje se od jednotek hodin, přes týdny až po roky. V průběhu používání jsou žáromateriály částečně opravovány, nebo zcela vyměněny za nové. Rozsah výměny, či opravy závisí na místě, kde je materiál aplikován. Po výměně je pouze malá část materiálů opětovně použita pro jejich výrobu. Tyto materiály musí být důkladně rozsortovány, podrceny, namlety a roztrženy. Nicméně, největší problém recyklovaných žáromateriálů je jejich chemická čistota, která patří k hlavním důvodům, proč se recykláty doposud používají jen v malém měřítku. Jediná možnost, která nabízí šanci k opětovnému použití žáromateriálů je rozsáhlý proces recyklace použitých materiálů [1]. Napříč spoustě nevýhod a rizik jsme se zaměřili na použití recyklátů žáromateriálů jako alternativu standardních surovin. V tomto příspěvku shrneme naše dosavadní zkušenosti a výsledky našich produktů, které jsou dlouhodobě využívány v různých odvětvích v Evropě.

2. RECYKLACE ŽÁROMATERIÁLŮ A JEHO POUŽITÍ JAKO VSTUPNÍ SUROVINA

Přírodně získané vysoce kvalitní suroviny pro výrobu žáromateriálů jsou do Evropy dováženy z různých částí světa. Největší část těchto surovin je dovážena z Číny. Přibližně 77 % bauxitu je produkováno v Číně, kolem 9 % v Rusku, 7 % v Indii, 6 % v Guyaně a 1 % v Brazílii. Z důvodu specifických vlastností žárovzdorných bauxitů je ve světě velmi malé množství ložisek bauxitu, které jsou vhodné pro výrobu žáromateriálů. Další surovinu, kterou můžeme uvést je grafit. Zhruba 68 % grafitu je získáváno z Číny, 13,5 % z Indie a 6,8 % z Brazílie. Z toho vyplývá problém s dostupností a dopravou těchto surovin do Evropy, a výroba žáromateriálů v Evropě se stává závislá na dovozu surovin z těchto míst. Navíc ceny surovin pro výrobu žáromateriálů

neustále rostou. Za poslední dekádu ceny surovin vzrostly o 30 %, v některých případech až o 300 %. Oproti tomu cena vyrobeného žáromateriálu, tento trend plně nenásleduje. Jednou z možností, jak tyto problémy s dostupností, dopravou a vysokou cenou surovin překonat je recyklace žáromateriálů. Použití recyklovaných žáromateriálů má kromě ekonomického a ekologického přínosu celou řadu nedostatků. Jedním z hlavních je chemická čistota recyklátů, ale významnou roli hrají i další neméně důležité vlastnosti jako jsou pórovitost, fázové složení a jiné.

Náhradou původních surovin, nebo alespoň částečným nahrazením, by mohl být kompenzován růst cen a nedostatek surovin, a výroba žáromateriálů v Evropě by mohla být víc konkurenceschopnější. Zároveň směr environmentálního myšlení vede společnost k udržitelnému nakládání s odpady. Kromě neustále rostoucích cen surovin a tenčících se zásob, má recyklace pozitivní efekt na snižování množství odpadního materiálu převáděného na skládky.

Používání druhotných surovin k výrobě nových produktů má spoustu výhod, ale nese s sebou i nevýhody. Vstupní suroviny pro výrobu ovlivňují největší část kvalitu a důležité vlastnosti výsledného produktu. V ocelářství došlo průběhu uplynulých 70 let k velkému rozvoji žáromateriálů. V 50-tých letech minulého století byla průměrná spotřeba žáromateriálů 50 kg na 1 t vyrobené oceli. Postupným přechodem z šamotových tvárnic na sofistikovanější materiály klesla spotřeba žáromateriálu na 10 kg na 1 t vyrobené oceli. Toto snížení specifických spotřeb je důsledek reálného pokroku ve vývoji a kvalitě žáromateriálů. Zatím nejsou metody, jak dosáhnout stejných vlastností recyklovaných materiálů, které mají klasické suroviny pro výrobu, a tedy je velmi obtížné dosáhnout vysoké kvality sofistikovaných žáromateriálů vyrobených z druhotných surovin [2,3].

Recyklace žáromateriálů je problematická z hlediska vytrhávání vyzdívky, jelikož po odstranění vyzdívky získáme směs různých typů žáromateriálů, které je obtížné rozsortovat. Navíc často dochází ke kontaminaci kovy nebo struskou. U těchto sekundárních surovin je následně těžké dosáhnout vysoké kvality, která je nutná pro výrobu žáromateriálů [3].

Recyklace většinou sestává ze dvou hlavních kroků. V prvním kroku jsou žáromateriály tříděny podle jejich typu. Ve většině případů přetřídění probíhá manuálně a po roztřídění získáme různé typy žáromateriálů, které jsou ovšem kontaminovány korozními produkty (ocel, struska). Druhý krok sestává z téměř automatické úpravy rozsortovaných žáromateriálů pomocí drcení, mletí, magnetické separace, separace pomocí barevné odlišnosti, a to za účelem očištění materiálu od kovů, strusky a nežádoucích kusů jiného typu žáromateriálu [3,4].

Vzhledem k pracnosti a nutné dávce zkušenosti operátorů při manuálním třídění tvarovek, je velká poptávka po automatickém třídění. V minulosti bylo vyvinuto několik technologií třídění. Systémy většinou pracovaly se skenovací kamerou a třídily na základě barvy [3]. V roce 2013 Evropská Komise vyhlásila projekt s názvem Refrasort. Tento projekt byl zaměřen na spolupráci s výzkumnými organizacemi a soukromými firmami za účelem řešení problémů recyklace odpadních žáromateriálů, čímž by se zabránilo převozu odpadu na skládky a znečištění životního prostředí. Cílem projektu bylo vyvinutí technologie automatického třídění a separace k získání sekundární suroviny s vysokou čistotou. Klíčem technologie je identifikace individuálních kusů materiálu. Separační zařízení v průmyslových provozech by zajistila přímá laserová analýza. Jednotlivé kusy žáromateriálu by byly postupně pokládány na kontinuální pojízdný pás, kde by probíhala analýzy jednotlivých částí. Na základě výsledků by byly jednotlivé části dále roztříděny do specifických typů. V procesu je nejprve kus materiálu analyzován laserovým snímačem k zjištění pozice, velikosti a geometrie objektu. V dalším kroku dochází k přímé chemické laserové analýze (LIBS). Laserová identifikace je schopna zjistit mnoho vad, které se u použitých žáromateriálů vyskytují, například kontaminaci kovem nebo struskou [2,1].

Zbytky kovů v žáromateriálech jsou v procesu purifikace nejčastěji odstraňovány magnetickou separací. Kontaminace lehkými částicemi jako je dřevo, plast, papír a sklo je možné odseparovat pomocí vakua. Vakuum očištěný materiál obsahuje pod 0,1 % těchto lehkých nečistot [2,1].

3. VÝSLEDKY POUŽITÍ RECYKLÁTŮ PŘI VÝROBĚ ŽÁROMATERIÁLŮ

Společnost Refrasil se zabývá použitím recyklátů žáromateriálů jako suroviny pro výrobu již řadu let. Refrasil vyrábí mnoho jakostí a druhů hlinitokřemičitých žáromateriálů. Některé z nich jsou tvarové, jiné netvarové, hutné i izolační. Z hlediska rozdělení žáromateriálů dle chemického složení se jedná o materiály šamotové, šamotové s nízkým obsahem Al_2O_3 a vysocehlinité. Recykláty žáromateriálů jsou před použitím drceny, mlety, sušeny a tříděny na požadované frakce. V **Tab. 1** je uvedena základní charakteristika žáromateriálů s recykláty a žáromateriálů vyrobených z klasických surovin. Je zde uveden obsah Al_2O_3 , Fe_2O_3 , objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost a pevnost v tlaku za studena. Veškeré výsledky jsou z průměrných hodnot výrobků za rok 2021. U tvarových materiálů se jedná o hodnoty po tepelné úpravě výpalem na příslušnou teplotu, u netvarových materiálů o hodnoty po vysušení na 110 °C.

Tab. 1 Základní charakteristika materiálů. Srovnání čistých s materiály obsahujícími recykláty

	Druh	Označ.	Al_2O_3	Fe_2O_3	OH	PZ	PTL
	žáromateriálu		(%)	(%)	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	(%)	(MPa)
Tvarové	Vysocehlinité	A - s recykláty	75	1,75	2,6	21	90
		A - čisté	80	1,75	2,8	15,5	108
		B - s recykláty	60	1,8	2,4	18	58
		B - čisté	62	1,34	2,6	13,5	80
		C - s recykláty	75	1,2	2,88	9,5	30
		C - čisté	75	1	3	8,5	62
	Šamotové	D - s recykláty	35	2,01	2,14	17,4	32
		D - čisté	36	2	2,17	17,4	35
	Šamotové s nízkým obsahem Al_2O_3	E - s recykláty	28	1,82	2,1	23	33
		E - čisté	28	1,5	2,2	21	38
Netvarové	ULCC	F - s recykláty	84	0,11	2,83	14,8	48
		F - čisté	83	1,09	2,85	14,5	43
	RCC	G - s recykláty	80	1,07	2,35	24,4	27
		G - čisté	80	0,9	2,36	21	40

Použití recyklátů má vliv na fyzikální i chemické parametry. Z výsledků je zřejmé snížení pevností v tlaku za studena při použití recyklátů místo klasických vstupních surovin. Rovněž je zřejmý nárůst zdánlivé pórovitosti a zároveň i pokles objemové hmotnosti u materiálů s recykláty vůči výrobkům z klasických surovin. Chemické složení u materiálů s recykláty závisí na typu a kvalitě vstupní recyklované suroviny žáromateriálů. V případě vysocehlinitých materiálů s obsahem 60, 75 a 80 % Al_2O_3 lze pozorovat zhoršení základních parametrů poměrně výrazně, zatímco u šamotových materiálů a šamotových s nízkým obsahem Al_2O_3 se toto zhoršení příliš neukazuje. U žárobetonů výsledek základních parametrů přímo závisí na kvalitě vstupní suroviny. U žárobetonů s nižšími obsahy cementu je dosaženo téměř stejných výsledků jako u žárobetonu bez recyklátů, nicméně žárobetony s běžným obsahem cementu ukazují obecný trend snížení pevností v tlaku za studena, objemové hmotnosti a zvýšení pórovitosti.

4. ZÁVĚR

Recyklace žáromateriálů má pozitivní i negativní stránku. Z pozitivního hlediska je tento směr výhodný z důvodu stabilizace nákladů s ohledem na rostoucí ceny a problémy s dopravou běžně používaných surovin, ale také z ekologického pohledu na tuto problematiku. Eliminace odpadního materiálu, šetření přírodními surovinami, ale i snížení emisí, které při úpravě běžných surovin vznikají, by jistě napomohlo našemu

životnímu prostředí. Nicméně tyto pozitiva jsou vykoupeny negativní stránkou věci, a sice kvalita výsledného produktu se přímo odvíjí od kvality vstupní suroviny pro jeho výrobu. Z běžně používaných surovin je v drtivé většině případů dosaženo kvalitnějšího produktu než v případě použití recyklovaných žáromateriálů. Nicméně zhoršení vlastností produktu není tolik výrazné, ve spoustě aplikací se jeví jako nezávadné a je možné tyto materiály bez obav použít.

PODĚKOVÁNÍ

Poděkování bych chtěla věnovat všem kolegům společnosti Refrasil, ale především technologovi Janu Lasotovi za vývoj jakostí za bázi recyklátů a pomoci při vyhodnocení dlouhodobých zkušeností s jejich výrobou a aplikací.

LITERATURA

- [1] SEIFERT, S., DITTRICH, S., BACH, J. Recovery of raw materials from ceramic waste materials for the refractory industry. *Processes*. 2021, vol. 9, p. 228. <https://doi.org/10.3390/pr9020228>.
- [2] GUÉGUEN, E., HARTENSTEIN, J., FRICKE-BEGEMANN, C. Raw material challenges in refractory application, *Science, biology, ecology: Refrasort - refractory, sorting and recycling*. Project No. 603809, 04/2018.
- [3] HORCKMANS, L., NIELSEN, P., DIERCKX, P., DUCASTEL, A. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. *Recourses, Conservation and Recycling*, 2019, vol. 140, pp. 297-304.
- [4] BALOYI, H., THETHWAYO, B., MULABA-BAFUBIANDI, A.F. Recycling of ceramic refractory materials. In: *17th JOHANNESBURG Int'l Conference on Science, Engineering, Technology and Waste Management (SETWM-19)*, Nov. 18-19 2019 Johannesburg, p. 18-20.

VÝVOJ OPRAV ŽÁROVZDORNÝCH VYZDÍVEK POMOCÍ MONOLITICKÝCH SMĚSÍ

¹Milan HENEK, ²Vojtěch KAVAN, ²David MIKULÁŠEK

¹Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec 627, Rájec-Jestřebí, Česká republika, henek@prumker.cz

²DITHERM, a.s., Mečislavova 164/7, Praha 4, Česká republika, kavanv@ditherm.cz, mikulasekd@ditherm.cz

Abstrakt

Žárovzdorné vyzdívky se vlivem provozních podmínek postupně opotřebovávají, degradují. Při určitém stupni rozrušení je nutno přistoupit k jejich opravě, ať už celkové, nebo preventivní. Předložený příspěvek popisuje nový přístup k provádění oprav, který je podmíněn existencí vhodného mixu opravárenských monolitických materiálů a užitím vhodné kombinace instalačních metod. Uvedeným přístupem dochází k výraznému urychlení a zefektivnění oprav. V příspěvku jsou také uvedeny příklady úspěšných aplikací především v energetických agregátech, v metalurgii hliníku aj.

Klíčová slova: Žárovzdorné vyzdívky, opravy žárovzdorných vyzdívek, žáromonolity

1. ÚVOD

Provoz většiny tepelných agregátů bývá doprovázen prováděním oprav žárovzdorných vyzdívek v nich nainstalovaných. Jejich rozsah, časová a finanční náročnost mohou dosahovat poměrně velkých objemů. Každá zmenšení objemu opravy, její zrychlení a snížení spotřeby opravárenského materiálu představuje výrazné finanční úspory. Dlouholetou úzkou spoluprací výrobce monolitických žáromateriálů a firmy realizující instalaci vyzdívek se dospělo k níže popsané změně přístupu k provádění oprav. Ze strany výrobce šlo o vývoj nových žáromonolitů pro různé způsoby aplikace. Ze strany realizátora vyzdívek pak o optimalizaci bouracích prací a zvolení optimálního a rychlého způsobu instalace nové vyzdívky.

2. PROVÁDĚNÍ OPRAV - NOVÝ PŘÍSTUP

Jak již bylo popsáno, rozšířily se během několika let vývoje monolitických opravárenských směsí možnosti pro provádění oprav. Díky tomu lze provádět opravy cíleně, zmenšovat jejich rozsah, tím pádem je urychlovat. Což vede ke snížení jejich nákladů, úsporu času pro vlastní provedení opravy a také pro prvotní temperaci vyzdívky.

Kategorie oprav se často mění z generální opravy (GO) na střední opravu (SO), či běžnou opravu (BO). GO se provádí v nutných případech při velké destrukci vyzdívky, ale i při ní lze výhodně použít nových materiálů. Po dohodě se zákazníkem o provedení modifikované opravy, kdy se provádí různé kategorie oprav na různých místech, dle poškození se postupuje následovně:

- Provede se posouzení stability jednotlivých částí vyzdívky - to znamená posouzení stavu fixačních prvků, tvaru vyzdívky, soudržnosti jednotlivých částí, posouzení vlivu koroze atd. Opravy se provádějí na všech typech vyzdívek cihelných i monolitických.
- Podle výsledků prohlídky se rozhodne o způsobu opravy jednotlivých částí vyzdívky a o nutných přípravných pracích. Způsob se volí už s ohledem na materiály a technologie, které jsou k dispozici pro opravu. Například tam, kde je vyzdívkou hodně narušená a popraskaná, se, pokud je stále stabilní, volí místo kompletní výměny oprava nástřikem slabší vrstvy speciální směsí.
- Někde bude nutno provést kompletní demontáž, někde stačí očištění oškrábáním, odlomením, případně pískováním. Nepostupuje se tedy způsobem - jde o GO, tak se musí všechno vyměnit.

- d) Příprava vyzdívky pro speciální opravu spočívá tedy hlavně v co nejlepším očištění vyzdívky, instalaci fixačních prvků (žárovzdorné kotvičky, kotvy, hmoždinky přímo do vyzdívky tam, kde jde o potřebu silnější vrstvy). Velmi důležitá je též zkouška netěčnosti podkladové vrstvy (původní vyzdívky) k pojivu, které je použito pro nástřík. V případě, že dochází k reakci, je nutné tuto podkladovou vrstvu natřít pojivem a nechat vyreagovat (vyšumět) nečistoty. Pokud bychom toto opatření neudělali, došlo by v brzké době k narušení soudržnosti staré a nové vyzdívky. Je též nutno obnovit dilatace a tam, kde je to potřeba, vymezit pracovní pole pro aplikaci opravárenské hmoty.
- e) Provedení vlastní opravy probíhá podle harmonogramu tak, aby bylo možno případně použít co největší množství mechanizace kvůli urychlení prací. Souběžně s opravou probíhají úklidové práce, což přispívá k rychlému ukončení prací.
- f) Použité materiály je většinou možno samotné temperovat takovou rychlostí, že se musí brát ohled na okolní vyzdívku a zařízení. Je proto nutno stanovit pro každou opravu speciální temperační křivku.
- g) Nové opravárenské směsi též umožňují provádět opravy za horka. Tyto opravy se provádějí výjimečně při požadavku udržet zařízení v provozu po nějakou kratší dobu (dokončení zakázky apod..) Nové materiály možno použít v rozmezí teplot 300-900°C. Každému je jasné, že z hlediska bezpečnosti práce a ochrany zdraví vyžadují tyto opravy specifické podmínky pro jejich provedení.

Přínosy výše uvedených oprav jsou následující:

- Zkracuje se doba trvání opravy.
- Šetří se množství vybouraného a použitého materiálu.
- Většinou dochází k úsporám financí s porovnáním s předchozí opravou.
- Šetří se topné medium pro provedení temperace (převažuje plyn).
- Oprava se provádí s menším personálním obsazením.
- Šetří se životní prostředí.

3. EXISTENCE VHODNÉHO PORTFOLIA MONOLITICKÝCH OPRAVÁRENSKÝCH SMĚSÍ

Podmínkou pro shora popsany způsob oprav je existence a dostupnost portfolia vhodných monolitických žárovzdorných směsí. Uvedená změna systému oprav vyzdívek může být samozřejmě použita v různých tepelných agregátech. V následujícím však bude zvolen pouze jeden typ agregátu - elektrárenský fluidní kotel pro spalování biomasy.

Pro tento případ byly spolupracující instalační firmě nabídnuty následující žáromonolity. Bylo přihlédnuto ke specifickým podmínkám provozu fluidního kotle na biomasu (především abraze, alkalická koroze aj.) Záměrem k urychlení oprav byl také požadavek na rychlejší a bezpečnější první ohřev. Byly vybrány následující směsi:

- ICC-Izolační licí...IZOBET 1150/1,2.
- ICG-Izolační torkretovací...IZOBET 1150/1,0T.
- ICC-Izolační chemicky vázaný licí...UNIBET 1000/1,2L.
- ICG-Izolační chemicky vázaný torkretovací...UNIBET 1000/1,2T.
- LCC-Nízkocementový standardní licí...NOVOBET 1350-RA.
- LCC-Nízkocementový jakostní licí...NOVOBET 1550-M-SIC-ZR-RA-HT.
- LCG-Nízkocementový torkretovací...NOVOBET TOR-1450-RA.
- SFC-Samotekoucí jakostní...FLOBET 1600-BZ.
- CHC-Chemicky vázaný standardní licí...CHEMOBET 1350-sol.
- CHC-Chemicky vázaný jakostní licí...CHEMOBET UniBiom-sol.

- CHG-Chemicky vázaný standardní torkretovací...CHEMOBET TOR-1350-sol.
- CHG-Chemicky vázaný jakostní torkretovací...CHEMOBET TOR-1550-B-sol.

Základní parametry uvedených žáromonolitů jsou uvedeny v **Tab. 1**.

Tab. 1 Parametry žáromonolitů doporučených pro opravu fluidního kotle pro spalování biomasy

Název	Materiál. báze	Klas. teplota	Al ₂ O ₃	SiO ₂ ZrO ₂ SiC	OH (110°C)	PT (110°C)	PT (800°C)	PT (KT°C)	Rozděl. Kapalina/ instalace
		°C	%	%	kg/m ³	MPa	MPa	MPa	
IZOBET 1150/1,0	keramzit	1150	32	42	1050	5	4	3	voda / L
IZOBET 1150/1,0T	keramzit	1150	32	41	1100	7	5	4	voda / T
UNIBET 1000/1,2L	perlit	1000	35		1250	4	4	7	REFRAFIX PY / L
UNIBET 1000/1,2T	perlit	1000	38	49	1230	8	3	5	REFRAFIX PY / T
NOVOBET 1350-RA	šamot	1350	36	49	2250	80	90	80	voda / L
NOVOBET 1550-M-SiC-ZR-RA-HT	mullit SiC, zirkon	1550	52	25 8 9	2620	90	115	110	voda / L
NOVOBET TOR-1450-RA	šamot	1450	40	51	2170	55	75	65	voda / T
FLOBET 1600-BZ	bauxit zirkon	1600	72	11 11	3050	80	110	130	voda / L
CHEMOBET 1350-sol	šamot	1350	38	48	2180	70	80	70	REFRAFIX T-40 / L
CHEMOBET Uni-Biom-sol	mullit SiC, zirkon	1550	38	26 9 8	2550	90	110	80	REFRAFIX T-40 / L
CHEMOBET TOR-1350-sol	šamot	1350	38	51	2070	60	65	90	REFRAFIX T-40 / T
CHEM.TOR-1550-B-sol	bauxit	1550	89	5	2690	60	80	110	REFRAFIX T-40 / T

Instalace: L= lití (dle typu žáromonolitu vibrování, lití bez vibrace, štouchání apod.),

T= torkretování

Z uvedeného portfolia lze pokrýt převažující objem nové monolitické vyzdívky. Zde nastupuje v rámci přípravy opravy spolupráce realizátora vyzdívky (projekt manager + projektant) a dodavatele materiálů. Na základě rozsahu poškození se volí typ žárovzdorného monolitického materiálu. Kdy se zohledňuje:

- Objem opravy.
- Požadavek na materiál v daném místě tepelného agregátu.
- Optimální způsob instalace.
- Způsob prvního ohřevu aj.

K aplikovaným materiálům ještě jedna poznámka. Opravu od opravy narůstá podíl chemicky vázaných žáromonolitů, především torkretovacích.

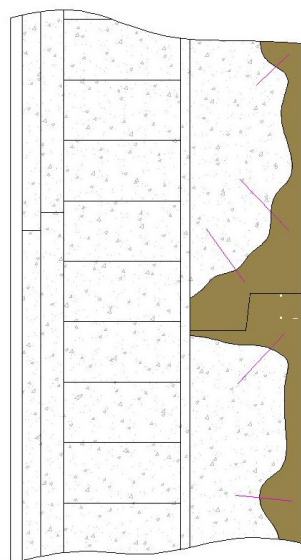
Důvody jsou následující:

- Torkretování je velice efektivní metoda instalace.
- Torkretování nevyžaduje zhotovování bednění (časově i finančně nákladná záležitost).
- Torkretovací chemicky vázané žárobetony vykazují vysoké mechanické parametry blíží se licím LCC materiálům, jaké lze u jiných torkretovaných materiálů těžko dosáhnout.
- Dále vykazují vysokou chemickou odolnost, ve zmiňovaném prostředí spalující biomasu hlavně odolnost alkalickému odlupování (alkalibursting).
- Chemicky vázané žárobetony, ať už pojené fosfátovými pojivy, nebo typu sol-gel, nevyžadují zdlouhavý první ohřev.
- U typu sol-gel používají neagresivní pojivo, zde koloidní roztoky SiO_2 .
- Je u nich prokázána i lepší odolnost změnám teploty oproti hydraulicky vázaným žárobetonům stejného nebo obdobného složení, aj.

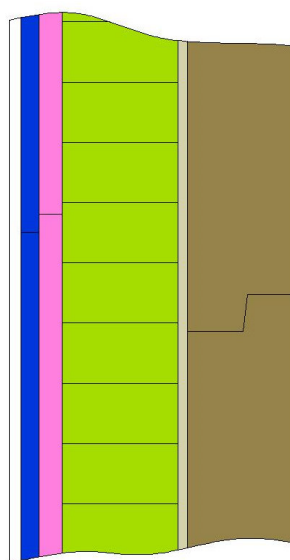
4. PŘÍKLADY DOSAVADNÍCH APLIKACÍ

Agregáty, ve kterých byla uplatněna popsaná metodika oprav, se vyznačují především velkým objemem vyzdívky a mnohdy její tvarovou komplikovaností. Vzhledem k odbornému zaměření autorských společností se doposud nejvíce uplatnil nový způsob oprav v agregátech:

- Elektrárenské fluidní kotle na tuhá paliva.
- Velké kotle pro spalování biomasy.
- Spalovny odpadů.
- Pece na tavení a rafinaci hliníkového šrotu a jeho slitin



Obr. 1 Částečná oprava vyzdívky s ponecháním starého neporušeného zdiva



Obr. 2 Kompletní oprava vyzdívky

Na výše uvedených obecně informativních obrázcích je vidět přibližný rozdíl mezi opravami prováděnými novým způsobem (**Obr. 1**) a stejným místem opravované vyzdívky v minulosti (**Obr. 2**). Je vidět rozdíl v množství demontovaného a použitého materiálu. Nezřídka se stává, že při kompletní demontáži pracovní vrstvy se naruší také izolační vrstva a někdy i fixační prvky. Potom je spotřeba materiálu a práce, potřebné k provedení opravy, výrazně rozdílná. Je nutno zdůraznit, že rozhodující pro způsob opravy je hlavně stabilita

stávající vyzdívky. Pokud je vyzdívka narušená tak, že je na první pohled nutná kompletní výměna, při stabilním stavu této vyzdívky je možno provést její částečnou opravu.

5. ZÁVĚR

Je celkem jasné, že během provozování zařízení musí někdy dojít k provedení generální opravy vyzdívky. Je to při souběhu destrukčních vnějších narušení vyzdívky vlivem provozu zařízení a zjištění nestability převážné části vyzdívky. Nový přístup k opravám však může prodloužit intervaly mezi jednotlivými GO, což jistě není zanedbatelná úspora pro provozovatele. Úsilí, které je vynaloženo při dosavadním provádění pravidelných GO je nutno přesunout do improvizovaných projektů při navrhování způsobů oprav.

LITERATURA

[1] Na základě vlastních provozních zkušeností.

PRVNÍ ZKUŠENOSTI S RECYKLOVANÝMI SUROVINAMI PRO VÝROBU PÁLENÝCH AKUMULAČNÍCH VÝPLNÍ

¹Pavel KOVÁŘ, ¹Tomáš STROUHAL, ²Jozef NEMČOK

¹⁾ P-D Refractories CZ a.s., Velké Opatovice, Česká republika

²⁾ MINERVIT, s.r.o., Havířov, Česká republika

Abstrakt

Výroba akumulčních výplní v P-D Refractories CZ a.s. je za použití magnetitové železné rudy s keramickou vazbou. Hlavní využití je pro akumulaci tepla nejen v elektrických kamnech využívající nízký tarif elektřiny, který je cenově výhodnější, ale také do domácích topenišť. Z důvodů nejen snížení surovinových nákladů, ale také zajištění alternativních zdrojů surovin, byly zkoušeny recyklované suroviny nejen z použitých elektrických akumulčních kamen, ale také vedlejší produkty při zpracování železa. V příspěvku je popsána metodika prvního odzkoušení surovin a vhodnosti použití pro výrobu akumulčních výplní s keramickou vazbou.

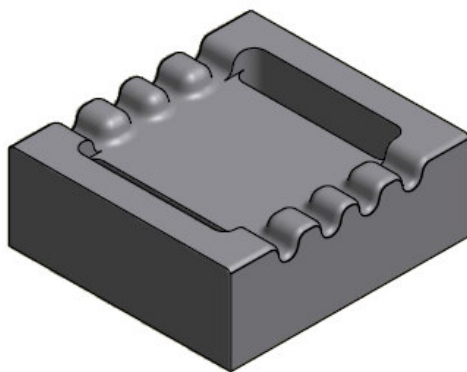
Klíčová slova: Recyklované suroviny, akumulční výplň

1. ELEKTRICKÁ AKUMULAČNÍ KAMNA A JEJICH AKUMULAČNÍ VÝPLŇ

Elektrická akumulční kamna využívají nízký tarif v době nadbytku elektrické energie, kterou ukládají do akumulčního jádra, které je tvořené tvarovkami, jež jsou obklopené topnými tyčemi. Kolem akumulční výplně je tepelná izolace, jež maximálně zabraňuje, aby nedocházelo k samovolnému úniku tepla z kamen prostřednictvím pláště spotřebiče. Jakmile je nabíjecí cyklus kamen ukončen, akumulční kamna disponují velkým teplotním potenciálem, který může být během dne využíván k postupnému vytápění místností.

Hlavním požadavkem na akumulční jádro je schopnost pojmout co nejvíce energie na co nejmenší objem vyzdívky, což nám zajistí, že samotná akumulční kamna budou zabírat minimální prostor. Tento požadavek nejlépe splňují akumulční tvarovky na bázi magnetitu, parametry jakostní známky MGT jsou uvedené v **Tab. 1**.

Jakostní známka MGT je vyráběná z magnetitové rudy s keramickou vazbou. Hlavním ukazatelem schopnosti akumulace je měrná tepelná kapacita materiálu, která u jakostní známky MGT je $920 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ při teplotách 20-700 °C. Na schopnosti akumulace má vliv geometrie akumulčních výplně a samotná konstrukce kamen. Schopnost akumulace tepla u kamen je řádově 50-60 %.



Obr.1 Příklad nejběžnějšího tvaru akumulčních výplně

Tab. 1 Materiálový list jakostní známky MGT používané pro výrobu akumulární výplně

Bulk Density		kg/m³	3730 - 4150		
Apparent Porosity		%	17.5		
Cold Crushing Strength		MPa	50		
Chemical	Fe ₂ O ₃	%	90		
Composition	Al ₂ O ₃	%	1.0 - 2.5		
	SiO ₂	%	4 - 10		
	CaO	%	0.4 - 2.5		
	MgO	%	0.5 - 1.5		
Thermal conductivity		W/K.m	200°C	400°C	600°C
			3.4	2.5	2.1
Thermal Shock Resistance		cycles	30		

Výhody elektrických akumulárních kamen je cca o třetinu nižší náklady na vytápění než u přímotopného vytápění, jednoduchá instalace na podlahu nebo stěnu, tichý, čistý a téměř bezúdržbový provoz a v místě aplikace neznečišťují prostředí. Nevýhodami jsou vyšší pořizovací náklady než v případě přímotopů, vysoká hmotnost až 360 kg, nepružnost předání tepla, protože je nutné nabíjení s předstihem. Akumulační výplně na bázi magnetitu jsou už také využívány pro domácí topeniště na tuhá paliva.

2. ODZKOUŠENÍ RECYKLOVANÝCH A DALŠÍCH SUROVIN PRO VÝROBU AKUMULAČNÍCH VÝPLNÍ

Používání recyklovaných surovin do výroby by měl být už požadavkem každého výrobního odvětví, které zamezuje nejen plýtvání těžených surovin, ale také snižuje surovinové náklady a zajišťuje další alternativní zdroje surovin pro výrobu.

Protože u akumulárních výplní je hlavním požadavkem zákazníka hmotnost tvarovky a rozměrová přesnost, bylo nutné recyklované suroviny laboratorně odzkoušet, protože při výpalu v tunelové peci na teplotu cca 1000 °C dochází k rozměrovým změnám. Pro první odzkoušení byly zvoleny následující laboratorní zkoušky:

- Síťový rozbor
- Sypná hmotnost
- Chemické složení
- Parametry hutnosti
- Trvalé délkové změny při laboratorním výpalu 1000 °C s výdrží 5 hodin

Od firmy HORN & Co Group, zástupce pro ČR je firma MINERVIT s.r.o., byly zkoušeny recyklované suroviny pod obchodním označením MAGNETIT R a IRONOXIDE R. Magnetit R je upravená použitá akumulární vyzdívka podrcená na požadovanou frakci, IRONOXIDE R je vedlejší produkt při zpracování železa. Vzorek MAGNETIT R byl dodán ve frakci 0-10 mm a IRONOXIDE R byl ve frakci 0-8 mm. Laboratorní výsledky jsou

uvedené v **Tab. 2**, kde jsou také uvedené výsledky používané magnetitové rudy a další levnější hematitové železné rudy.

Tab. 2 Laboratorní výsledky surovin pro výrobu magnetitové výplně

		Magnetite 0-6 mm	MAGNETIT R 0-10 mm	IRONOXIDE R 0-8 mm	Hematite Iron Ore
Objemová hmotnost	kg.m ⁻³	4779	4040	4622	3079
Zdánlivá pórovitost	%	0,5	11,9	10,2	2,0
Nasákavost	%	0,1	2,9	2,2	0,7
Zdánlivá hustota	kg.m ⁻³	4802	4584	5146	3142
Trvalé délkové změny při 1000 °C / 5 h	%	0,59	-0,04	0,15	2,28
Sypná hmotnost	kg.m ⁻³	2420	2415	2465	1794
Chemické složení					
SiO ₂	%	3,79	5,70	3,12	13,72
Al ₂ O ₃	%	1,35	6,80	1,83	4,59
Fe ₂ O ₃	%	90,13	78,85	89,43	66,28
TiO ₂	%	0,40	1,70	1,68	
CaO	%	1,63	1,16	0,60	7,41
MgO	%	0,70	4,01	0,32	0,90
K ₂ O	%	0,21	0,22	0,10	0,97
Na ₂ O	%	0,30	0,21	0,15	1,12
P ₂ O ₅	%	1,03	1,23	1,33	
Cr ₂ O ₃	%	0,03	0,02	0,01	
Zrnitostní složení					
6 mm	%	6,7	7,2	16,7	2,0
5 mm	%	9,4	7,0	12,4	4,0
4 mm	%	10,3	8,6	11,5	3,4
3 mm	%	9,3	14,6	9,7	1,7
2 mm	%	13,1	14,9	10,9	4,7
1 mm	%	12,7	16,0	11,7	22,1
0,5 mm	%	7,4	11,2	9,5	32,3
0,2 mm	%	7,4	9,6	9,3	18,7
0,09 mm	%	7,4	6,0	4,3	5,1
< 0,09 mm	%	16,4	4,9	4,0	6,0

Hlavním požadavkem na surovinu pro výrobu magnetitové výplně je vysoká objemová hmotnost a rozměrová stálost v žáru, kterou má současná surovina magnetit. U recyklované suroviny MAGNETIT R odpovídá objemová hmotnost jakostní známce MGT. V případě hematitové železné rudy objemová hmotnost je podstatně nižší. Objemová hmotnost byla zkoušená u frakce nad 3 mm hydrostatickým vážením.

Další jednoduchá zkouška pro ověření kvality suroviny do provozu je sypná hmotnost, která se odvíjí nejen z objemové hmotnosti, ale také je ovlivněná zrnitostním složením.

Z pohledu chemického složení výrazně nižší obsah oxidu železitého měla hematitová ruda, která měla ztrátu žíháním pouze -0,6 %. V případě recyklované suroviny MAGNETIT R byl zjištěn snížený obsah Fe₂O₃ a zvýšený obsah MgO, což bude dáno přimísením recyklátů na bázi magnezitu či olivínu, který je také používán pro výrobu akumulární výplně, ovšem pro dosažení stejné akumulární kapacity je zapotřebí větší objem vyzdívky z důvodu nižší objemové hmotnosti.

Firma HORN & Co Group umožňuje dodat už upravené recyklované suroviny v dohodnutém zrnitostním složení, které lze použít přímo do výroby. Při vytváření lisování na vysokotlakých hydraulických lisech je pro dosažení jednak hutnosti, ale také pevnostních charakteristik požadované předepsané zrnitostní složení surovin pro výrobu. V případě dodaných vzorků recyklovaných surovin, které byly ve frakci 0-10 mm a 0-8 mm bylo nutné domluvit s výrobcem úpravu na požadovanou frakci, která u MAGNETITU R byla 0-4 mm. IRONOXIDE R z důvodu jeho tvrdosti současná technologie drcení zatím neumožňuje úpravu na požadované zrnitosti složení.

3. PRVNÍ PROVOZNÍ ODZKOUŠENÍ V PROVOZE P-D REFRACTORIES CZ

Ze surovin MAGNETIT R a HEMATITE IRON ORE byly zrealizované provozní zkoušky v P-D Refractories CZ a.s. V případě recyklované vyzdívky MAGNETIT R bylo do pracovní hmoty přidáno 8 a 15 %, v případě hematitové železné rudy byla zvolena jeho plná náhrada za magnetit. První laboratorní výsledky jsou uvedené v **Tab. 3**.

Tab. 3 Laboratorní výsledky provozní zkoušky s 8 a 15 % přídavku MAGNETITU R a s hematitovou železnou rudou

		MGT	MGT - 8 % MAGNETITU R	MGT - 15 % MAGNETITU R	80 % HEMATITE IRON ORE
Objemová hmotnost	kg.m ⁻³	4110	4116	4105	3626
Zdánlivá pórovitost	%	15,2	14,1	13,9	16,5
Nasákavost	%	3,7	3,4	3,4	4,6
Zdánlivá hustota	kg.m ⁻³	4849	4793	4767	4342
Pevnost v tlaku		52,3	60,9	64,6	21,0
Trvalé délkové změny při 1000 °C / 5 h	%	-0,31	-0,53	-0,46	-0,06
Odolnost proti náhlým změnám teplot	kg.m ⁻³	> 30	> 30	> 30	> 30
Chemické složení					
Fe ₂ O ₃	%				74,66
Al ₂ O ₃	%				2,67
SiO ₂					9,80
CaO	%				6,23
MgO	%				0,68

Vliv přídavku MAGNETITU R se pozitivně projevil na dosažení vyšší hutnosti, kdy zdánlivá pórovitost při přídavku 8 % klesla o 1,1 %, v případě 15 % o 1,4 %. Důvodem zvýšení hutnosti materiálu bude v doplnění křivky zrnitosti pracovní hmoty o hrubší podíly a zlepšení lisovatelnosti. Nižší objemová hmotnost MAGNETITU R se projevila pouze na snížení zdánlivé hustoty.

Hematitová ruda se neosvědčila hlavně z důvodu snížení pevnostních charakteristik, nižší objemové hmotnosti, která je také daná nižším obsahem Fe₂O₃.

Další laboratorní zkouškou u akumulární výplně je odolnost proti náhlým změnám teplot, které všechny zkoušené varianty vyhověly.

4. DISKUSE

Před zavedením nových surovin do technologie výroby v případě pálených výrobků zpravidla předcházejí jednak laboratorní zkoušky na surovinách, ale také laboratorní či poloprovozní zkoušky pro ověření, zda budou dosažené deklarované parametry, v případě akumulčních výplní je hlavním požadavkem hmotnost a rozměrová přesnost tvarovek v předepsané toleranci.

Pro výrobu akumulčních výplní je požadovaná vyšší objemová hmotnost suroviny a rozměrová stálost v žáru. Chemické složení, tj. obsah oxidu železitého, vychází také z hustoty materiálu. V případě recyklovaných surovin od firmy HORN & Co Group obě suroviny MAGNETIT R a IRONOXIDE R jsou použitelné do výroby, ale z důvodu obtížného upravení zrnitostního složení IRONOXIDE R je tato surovina zatím nepoužitelná pro výrobu pálených tvarovek vyráběné vysokotlakým lisováním.

I když MAGNETIT R má nižší obsah Fe_2O_3 a vyšší obsah MgO , v případě použití v přídatku 15 % nemá vliv na výsledné parametry a při použití v dodané frakci 0-4 mm umožňuje zlepšit křivku zrnitosti pracovní hmoty a tím dosáhnout vyšší hutnosti materiálu.

Hlavním důvodem použití alternativních surovin je snížení surovinových nákladů. Z tohoto důvodu byla zkoušená hematitová železná ruda, která je využívána pro výrobu portlandského cementu. Tato hematitová ruda se však neosvědčila, protože měla vliv na výrazné snížení pevnostních charakteristik a povrch tvarovek byl drolivý. U této hematitové rudy bylo na vypálených tvarovkách odzkoušené, zda při výpalu nevznikají hydratační produkty jednoduchou zkouškou ponořením na 24 hodin a zjištění, zda tvarovka bude mít přírůstek hmotnosti, který byl nulový.

5. ZÁVĚR

Snahou každého výrobce je snižování výrobních nákladů. V prvním kroku jsou to přímé náklady u konkrétního výrobku, tj. vstupní suroviny, kdy lze snížit náhradou za alternativní levnější suroviny nebo použitím recyklovaných surovin.

V případě výroby akumulční výplně byla recyklovaná surovina MAGNETIT R od firmy HORN & Co Group úspěšně zavedená do výroby. Velkou výhodou byla možnost už dodání podrcené použité akumulční výplně v předepsaném zrnitostním složení, která je použitelná ve výrobě bez nutnosti její další úpravy, protože čištění drtící linky v případě žárovzdorné výroby je časově, ale také finančně náročné.

I když surovinové úspory u recyklovaného materiálu MAGNETIT R nejsou výrazné, protože zpracování odpadů je finančně náročné, dalšími výhodami bylo snadné použití bez nutnosti dalších úprav a možnost efektivně optimalizovat zrnitostní složení pracovní hmoty pro vytváření lisováním na vysokotlakých hydraulických lisech. Další provozní zkoušky v případě suroviny MAGNETITU R budou na odzkoušení jeho většího přídatku.

LITERATURA

- [1] HANYKÝŘ, V. Technologie keramiky, 1.vyd., Hradec Králové, Vega, 287 s., 2000, ISBN 80-900-8606-3
- [2] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály. Vydavatelstvo Alfa, Bratislava 1992

TERMICKÉ ZPRACOVÁNÍ HUTNÍCH ODPADŮ ZA ÚČELEM SNÍŽENÍ OBSAHU ZINKU V LABORATORNÍCH PODMÍNKÁCH

Vladislav KURKA, Petr JONŠTA, Ladislav KANDER, Ondřej KOTÁSEK, Ivana KLÁSKOVÁ

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava-Vítkovice, Czech Republic,
www.mmvyzkum.cz, vladislav.kurka@mmvyzkum.cz

Abstrakt

Předložená práce, ve svém úvodu, nejprve popisuje možnosti zpracování vysokopecních a ocelářských kalů se zaměřením na termické zpracování v rotary kiln typu Waelz-kiln. V oblasti kalů je práce zaměřena na snížení obsahu zinku z kalů v závislosti na jejich termickém zpracování, použití redukčních činidel a neutrální atmosféry či atmosféry tvořené vzduchem. Experimentálně zpracovávané kaly obsahovaly 48 % železa. Takto vysoký obsah železa činí z těchto kalů možnou druhotnou surovinou, kterou je možné následně využít jako kovonosnou vsázku do hutních tavicích agregátů. Z provedených experimentů nejlépe vyšlo termické zpracování kalu v neutrální atmosféře s vysokým obsahem redukčního činidla grafitu nebo koksárenského výhozu. Zpracování této směsi při teplotě 1200 °C, snížilo obsah Zn v kalu na hodnotu 0,06 %. Výrazného snížení obsahu Zn na 0,66 %, dochází již při teplotě 1100 °C.

Klíčová slova: Vysokopecní kaly, ocelářské kaly, redukce, rotační pec, zinek

1. ÚVOD

Při výrobě oceli a železa vznikají jak strusky, tak i celá škála dalších vedlejších produktů, odpadů nebo materiálů, které nejsou primárním cílem metalurgické produkce. Zachycené pevné částice jsou v hutním průmyslu odpadem, jehož další zpracování a využití je jedním z výzkumných úkolů projektu s názvem „Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů“, CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426. Předmětný projekt byl rozdělen na dva výzkumné úkoly. První úkol se zabýval problematikou hutních odpadů především ze strusek a druhý se zabýval problematikou tuhých hutních odpadů, kalů a neželezných kovů v těchto odpadech. V této práci se budeme zabývat pouze náplní a získanými poznatky při řešení druhého výzkumného úkolu.

Cílem práce byl výzkum efektivního způsobu nakládání s tuhými odpady, vedlejšími produkty a materiály metalurgických procesů a souvisejících výrob se zaměřením na jejich potenciální co největší sekundární využití a současně snížení ekologických zátěží. Jde především o výzkum možností potenciálu jejich využití pro přípravu nových materiálových produktů s vyšší přidanou hodnotou, než má pouhá recyklace těchto odpadních materiálů.

Vlivem ekologizačního trendu se v současné době u velkých metalurgických společností zavádějí novější a novější technologie na snižování produkovaní pevných úletů a nakládání s odpady. Vlivem těchto opatření se v těchto společnostech hromadí větší množství odprašků, kalů atd a také další hutní odpady. Na nashromážděné odpady se metalurgické společnosti snaží nahlížet jako na potenciální druhotné suroviny. Konkrétně přeřazení kalů z kategorie odpady do kategorie druhotné suroviny, je předmětem této publikace.

Předkládaná práce je zaměřena na kaly, které vznikly při výrobě oceli a surového železa.

Dominantní složkou vysokopecního kalu je vyredukované železo, uhlík a složky vysokopecní strusky, jako je oxid vápenatý nebo oxid hořečnatý. Zinek se zde vyskytuje ve formě oxidu. V **Tab. 1** je uveden příklad chemického složení vysokopecního kalu [1]. V **Tab. 2** jsou uvedeny příklady chemického složení ocelářských kalů. Data byla naměřena v různých provozech a zpracována uvedenými autory.

Tab. 1 Chemické složení vysokopecních kalů (hm. %) [1]

Fe	ZnO	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Pb	LOI
33,94	3,57	16,30	5,54	1,90	6,52	2,82	1,64	0,92	0,29	13,04

Tab. 2 Chemické složení ocelářských kalů (hm. %)

Zdroj / Prvek	Ca	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn	Autor
Dofasco Hamilton	-	61,0	-	-	-	1,59	Kelebek [2]
Dofasco Hamilton	-	50,16	-	-	-	2,4	Goetz [3][4]
Tata Steel Port	-	-	-	-	-	4,8	Steer [4]
Tata Steel Port	3,0	50,0-80,0	0,20-5,0	0,40-2,20	0,20-1,80	1,7-6,5	Heinrich [5]
ArcelorMittal	4,18	50,65	1,49	-	0,07	4,37	Cantarino [6][7]
U.S. Steel Košice	5,5	49,87	2,68	-	0,24	9,37	Vereš [7]

Kaly obsahující zinkovou složku v současné době nelze aglomerovat. Je proto snaha zinek z kalů odstraňovat a využít jej jako druhotnou surovinu [8][9]. Podle [1] se dnes při recyklaci těchto kalů přibližně z 80 % využívá proces v rotační peci Waelz-kiln. Proto mají výzkumy recyklování materiálu v těchto pecích environmentální a ekonomický přínos.

1.1 Odstranění Zn

Výzkum zpracování odpadních surovin je v rámci projektu zaměřen na odstraňování Zn z hutních odpadů, především odprašků. Zn z odprašků se odstraňuje za vysoké teploty [10], kde v této práci je popsán způsob odstranění Zn pomocí CO a poté pomocí Cl. Díky nízké teplotě varu se Zn odpařuje při 907 °C. Autor [11] popisuje základní reakce Zn ve formě plynu s kyslíkem pomocí rovnic (1), (2) a (3) a ve vsázce pomocí rovnic (4) až (9). Při odstraňování Zn v rotačních pecích, ohřeje plamen vzdušninu v peci až na teplotu 2000 °C a materiálu dosahuje teploty 1500 °C [12].

Reakce v plynné fázi - oxidace:



Reakce ve vsázce - redukce:



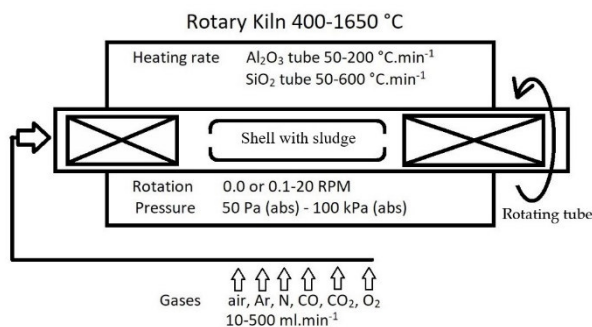
2. VÝZKUMNÁ LABORATOŘ V MMV

V návaznosti na známé a dostupné procesy probíhající v rotačních pecích byla navržena, objednána, uvedena do provozu a v současné době používáno „Laboratorní zařízení pro termické zpracování hutních odpadů“ (dále jen rotační pec), viz 0. ve společnosti MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o. (dále jen MMV).

Plamenná rotační pec je velmi náročná na řízení teploty v peci, obsah zplodin, velikost pece, reakční možnosti (oxidace a redukce) a hlavně na přídavná zařízení jako jsou příprava topného plynu, čištění zplodin, odsávání atd. Z pohledu řízení, sledování a přesného vyhodnocování je lepší mít rotační pec se zdrojem tepla z elektrické energie. Pro takovou pec je možné velmi přesně regulovat teplotu v peci, řídit si složení plynů vstupujících do procesu a vyhodnocovat a sledovat výstupní složení plynů a jejich obsahy.



Obr. 1 Laboratorní rafinační zařízení pro termické zpracování hutních odpadů



Obr. 2 Schématické znázornění principu zařízení „Laboratorní rafinační zařízení pro termické zpracování hutních odpadů“

Rotační pec má speciální konstrukci a je vybavena vyzdívkou na bázi vláknité keramiky s výbornými tepelně izolačními vlastnostmi a nízkou akumulací tepla. Vnitřní prostor pece slouží pro umístění vzorku o délce až 400 mm. Pec je opatřena vyjímatelnou korundovou, nebo křemennou trubicí. V pracovním prostředí pece (trubky) je možné navolit různé typy atmosfér včetně vytvoření vakua. Zařízení je vybaveno rotačním mechanismem pohánějícím vloženou trubici s možností nastavení otáček 0,1 - 20 min⁻¹. Topné články jsou umístěny kolem využitelného prostoru pece. Schéma rotační pece je uvedeno na Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.. Zkoumané vzorky se vkládají do speciální keramické patrony, viz **0**, která se následně umístí dovnitř trubky, jež se pak celá vloží do pece. Trubka se do pece vkládá zboku po sejmutí rotační průchodky a odšroubování víka příruby a vyjmutí izolačních vložek. V peci jsou umístěny hmotnostní průtokoměry pro vstupní médium s možností přepínání a míchání plynů.



Obr. 3 Speciální keramické pouzdro

Pec je vybavena automatickým řídicím systémem umožňujícím programovatelný vzestup i pokles teplot, vakuování, plnění pece plyny a výplach inertním plynem. Využití řídicího systému vylučuje manuální práci

s redukčními plyny, a eliminuje tak možná bezpečnostní rizika. Plynový rozvod pece umožňuje využití šesti druhů technických plynů.

Základní technické parametry pece jsou následující:

- vnitřní užitiný průměr korundové trubky Al_2O_3 , ve které se nachází zkoumaný vzorek, je ϕ 80 mm, samotné rozměry trubky činí ϕ 90/80 mm a délka 1200 mm,
- pro experimenty je možné dále využít křemennou trubici na bázi SiO_2 , která má vnitřní užitiný průměr rozšířené části ϕ 110 mm s celkovou délkou pracovní rozšířené části trubky 100 mm,
- rozsah pracovních teplot 400 - 1650 °C,
- krok regulace nastavení teploty 1 °C,
- teplota, při které lze pec otevřít a vyjmout trubku nebo materiál, je maximálně 200 °C,
- rychlost ohřevu i chlazení pro trubky Al_2O_3 je 50 - 200 °C·h⁻¹,
- hmotnost vsázky na bázi granulátu, briket, pelet o ϕ 0,1-25 mm, je 0,1-0,6 kg,
- dosažitelné vakuum, přesněji odsání atmosféry je pod 50 Pa,
- odlučovač plynné směsi a chladič zajistí oddělení pevné součásti od plynných a zchlazení směsi na pokojovou teplotu,
- rotace trubky je plynule měnitelná v rozsahu otáček 0,1-20 min⁻¹, příp. lze ohřívat vzorky bez rotace,
- celkový příkon zařízení činí max 12 kW,
- použitelné plyny, které je možné míchat v různém poměru a vhánět do pece: CO, CO₂, O₂, vzduch, N₂, Ar s průtokem 10 - 500 ml·min⁻¹,
- vstupní tlak plynů 2 - 3 bar,
- konstrukční rozměry jsou: šířka 2000 mm, hloubka 1000 mm, výška 1500 mm, hmotnost 370 kg.

3. PRŮBĚH EXPERIMENTŮ

Experimenty snižování obsahu Zn z hutních kalů byly realizovány v Rotační peci společnosti MMV pro kaly pocházející z výroby oceli (dále jen SS), o chemickém složení dle **Tab. 3**. Poté následovaly experimenty snižování obsahu Zn ze směsi ocelářského a vysokopecního kalu (dále jen SS+BFS) o chemickém složení uvedeném ve stejné tabulce. Během experimentů byly využívány plyny vzduch a dusík (99,99 % N), dále vysoce čistý jemný grafitový prach o zrnitosti < 50 μm (min. 99,5 %) a koksářský výhoz (dále jen COD) s chemickým složením uvedeným rovněž v **Tab. 3**.

Tab. 3 Chemické složení ocelářského kalu, směsi ocelářského a vysokopecního kalu a koksářského prachu (hm. %)

	C	S	Fe _{kov}	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe _{celkové}	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
Ocelářský kal (SS)	4,3	0,11	0,21	11,65	55,63	48,17	0,880	1,800	2,200	0,230
Ocelářský a VP kal (SS+BFS)	2,34	0,1	0,01	14,58	55,19	2,37	0,319	1,430	1,805	0,255
Koksářský výhoz (COD)	15,60	x	x	x	5,80	x	18,06	2,88	28,59	0,03
	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₅	BaO	CdO	CuO	PbO	ZnO
Ocelářský kal (SS)	1,650	1,120	0,230	0,030	0,010	<0,01	<0,01	0,100	0,430	13,900
Ocelářský a VP kal (SS+BFS)	1,091	0,975	0,265	0,004	0,017	0,008	0,000	0,137	0,408	9,670
Koksářský výhoz (COD)	3,02	0,07	0,36	0,48	0,03	0,10	0,00	0,00	0,00	0,07

Hmotnosti v jedné experimentální dávce byly následující:

- SS+N - 50 g ocelářského kalu (SS) zpracovávaného v atmosféře dusíku (N),
- SS+air - 50 g ocelářského kalu (SS) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),

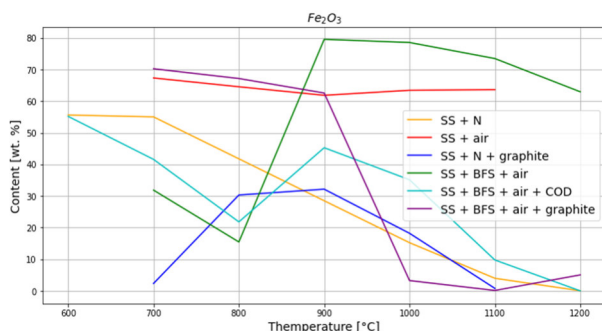
- SS+N+graphite - 50 g ocelářského kalu (SS) s přídavkem 50 g grafitu (graphite) zpracovávaného v atmosféře dusíku (N),
- SS+BFS+air - 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+BFS+air+COD - 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) s přídavkem 50 g koksářského výhozu zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+BFS+air+graphite - 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) s přídavkem 25 g grafitu (graphite) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),

Experimentální dávka byla přesypána do korundového pouzdra. Celé pouzdro bylo následně vloženo do rotační korundové trubky. Do pece byl vháněn dusík nebo vzduch s průtokem $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. U experimentů byly zvoleny otáčky $1,0 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$, pro rozsah teplot $700 - 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ s rychlostí ohřevu a ochlazování $200 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{hod}^{-1}$.

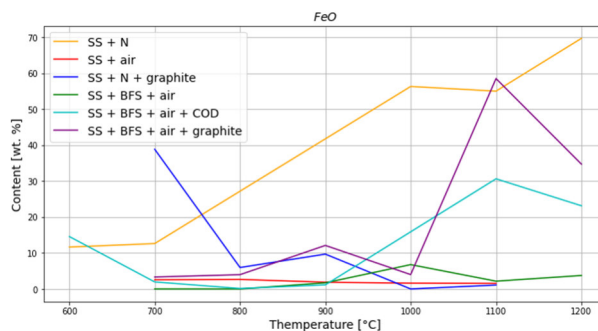
3.1 Vyhodnocení experimentů

Termicky zpracovávané kaly byly hodnoceny především z pohledu změny obsahu Zn, ale během zpracování docházelo také ke změně obsahu Fe_2O_3 , FeO , kovového Fe a C.

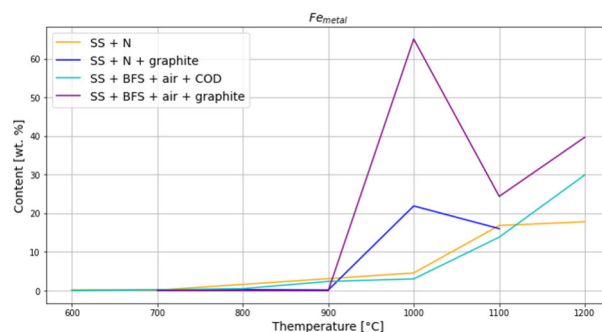
U experimentálních dávek, které obsahovaly redukční činidlo grafit, COD, nebo byly prováděny v neutrální atmosféře dusíku, dochází ke snižování obsahu Fe_2O_3 , viz **0**. Z **0** je patrné, že ke snižování obsahu Fe_2O_3 dochází již při teplotách nad $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejvýraznější je snížení jeho obsahu při teplotě $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a výše. U experimentálních dávek, které byly termicky zpracovávány v oxidačním prostředí vzduchu a nebylo u nich užito redukčního činidla grafitu ani COD, obsah Fe_2O_3 roste.



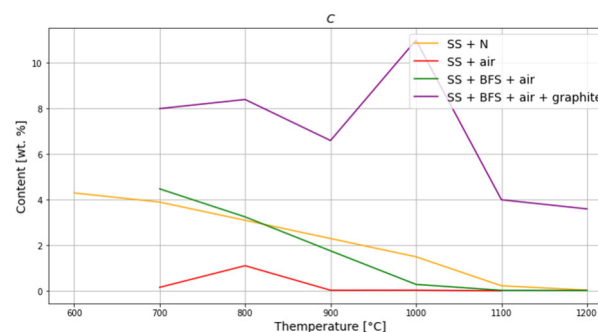
Obr. 4 Průběh obsahu Fe_2O_3 v kalech v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku



Obr. 5 Průběh obsahu FeO v kalech v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku



Obr. 6 Průběh obsahu kovového Fe v kalech v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku



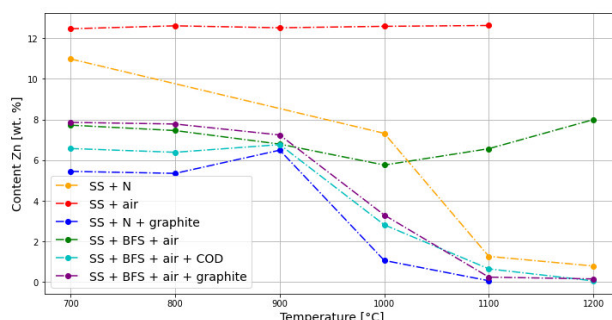
Obr. 7 Průběh obsahu C v kalech v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku

Snižování obsahu Fe_2O_3 , tedy redukce železa, v jednotlivých dávkách probíhala za současného zvyšování obsahu FeO , viz **0** a hlavně také za současného zvyšování obsahu kovového Fe, viz **0**. Při termickém

zpracování kalů dochází tedy k sekundárnímu efektu, tedy redukci železa. Nejvyšší redukce železa byla dosažena u vsázky SS+BFS+air+graphite, při teplotě 1000 °C, kdy bylo dosaženo zvýšení obsahu kovového Fe na 65 %.

Na redukci kyslíku z kalu byl využit také C obsažený v kalech, jehož obsah se po termickém zpracování snížil, viz 0. Obsah uhlíku klesl na nulovou hodnotu v případě použití dávky bez dodatečné redukční přísady a za současného působení vzdušné atmosféry. Naopak u dávky s redukční přísadou grafitu a za působení vzduchu zůstalo v kalu po termickém zpracování 3,6 % C.

Snižování obsahu Zn se dařilo termicky dosáhnout ve stejných dávkách, ve kterých docházelo ke zvýšení kovového Fe, tedy u dávek s přídatkem grafitu, COD a popř. použití neutrální atmosféry. Snižování obsahu Zn začíná stejně u všech těchto dávek, a to nad teplotou 900 °C, viz 0. Jedná se o dávky označené: SS+N+graphite, SS+N, SS+BFS+air+COD a SS+BFS+air+graphite. Nejnižšího obsahu 0,06 % Zn bylo dosaženo u dávky SS+BFS+air+COD při teplotě 1200 °C. Na druhou stranu v případě zpracování dávky bez redukčního činidla v atmosféře vzduchu nedocházelo skoro k žádnému snížení obsahu Zn, jak je vidět u dávky SS+air a SS+BFS+air na 0.



Obr. 8 Průběh obsahu Zn v kalech v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku

4. ZÁVĚR

V úvodu této práce byl popsán původ ocelářských a vysokopecních kalů, jejich odstranění ze spalin hutnických agregátů a chemické složení těchto kalů. Následně byla popsána metoda odstranění podílu zinku z těchto kalů procesem ve Waelzově peci (Waelz-kiln).

Dále bylo představeno zařízení pro výzkum hutních odpadů ve společnosti MMV s názvem „Laboratorní rafinační zařízení pro termické zpracování hutních odpadů“, které bylo využíváno pro experimentální snižování obsahu Zn v hutních kalech.

Experimenty termického zpracování kalů z hutního průmyslu ukázaly, že snížení obsahu oxid zinku v těchto kalech je možné. Snižování obsahu zinku v kalech závisí na použité atmosféře a také na použití redukčního prvku. Neutrální atmosféra a vysoký obsah redukčního činidla grafitu nebo koksářského výhozu v kombinaci s vysokou teplotou dokáží snížit obsah Zn v kalu na hodnotu 0,06 % při teplotě 1200 °C. Výrazného snížení obsahu Zn na 0,66 % však dochází již při teplotě 1100 °C.

PODĚKOVÁNÍ

This work was supported by the EU Regional Development Fund within the Operational Programme Research, Development and Education under the aegis of Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic; Project number CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426.

LITERATURA

- [1] Steelmaking Dust - A Review of Best Available Technology. Resources, Conservation & Recycling, 157 (2020) 51 p.
- [2] STEWART, D. J. C., BARRON, A. R. Pyrometallurgical Removal of Zinc from Basic Oxygen Steelmaking Dust - A Review of Best Available Technology. Resources, Conservation and Recycling, 157 (2020), ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104746>.
- [3] KELEBEK, S., YÖRÜK, S., DAVIS, B. Characterization of Basic Oxygen Furnace Dust and Zinc Removal by Acid Leaching. Miner. Eng., 17 (2004) 2, 285-291. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.030>.
- [4] GOETZ, F. The Mechanism of B.O.F. Fume Formation. (Thesis MEng) McMaster University, Toronto, 1980, 199 p.
- [5] STEER, J., GRIFFITHS, A., HEINRICH, T., THOMAAS, A., BARENS, C. Correlation of BOS Process Variables with Dust Mass Formation and Zinc Content. Iron and Steelmaking, 41 (2014) 7, 554-560 <https://doi.org/10.1179/1743281213Y.0000000152>.
- [6] HEINRICH, T. Reducing Zinc Contamination in Basic Oxygen Steelmaking Dust (Thesis PhD.) Cardiff: Cardiff University, 2015, 239 p.
- [7] CANTARINO, M. V., De CARVALHO FILHO, C., BORGES MANSUR, M. 2012. Selective Removal of Zinc from Basic Oxygen Furnace Sludges. Hydrometallurgy, 1 (2012) 111-112, 124-128. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.004>.
- [8] MANTOVANI, M. C., TAKANO, C., BÜCHLER, P. M. Electric Arc Furnace Dust-coal Composite Pellet: Effects of Pellet Size, Dust Composition and Additives on Swelling and Zinc Removal. Ironmaking & Steelmaking, 29 (2002) 4, 257-265, <https://doi.org/10.1179/030192302225004494>.
- [9] BARTUSEK, J. Vliv ukládání vysokopevných a ocelářských kalů na životní prostředí. (Diplomová práce) Ostrava: Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 2010, 67 s.
- [10] WANG, J., ZHANG, Y., CUI, K., FU, T., GAO, J., HUSSAIN, S., ALGARNI, T. S. Pyrometallurgical Recovery of Zinc and Valuable Metals from Electric Arc Furnace Dust - A Review. Journal of Cleaner Production, 298 (2021), ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126788>.
- [11] PICHLER, C., ANTREKOWITSCH, J. Pyrolysis Gas as a Renewable Reducing Agent for the Recycling of Zinc- and Lead-Bearing Residues: A Status Report. [online]. 2017. vol. 69, pp. 999-1006 [viewed 2019-05-10]. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-017-2341-7>. DOI: 10.5530/rjps.2012.2.1.
- [12] HARALD, J., ENGELSEN, J., E. SINTEF Building and Infrastructure Water and Environment [online]. Environmental Sound Management of Hazardous and Industrial Wastes in Cement Kilns - Waste as Alternative Raw Materials. [viewed 2019-05-10]. Available from: <https://sintef.brage.unit.no/sintef-xmlui/bitstream/handle/11250/2406469/SBFINA0733.pdf?sequence=3>

NÁVRH TEPELNÉ OCHRANY BEZKONTAKTNÍHO IDENTIFIKAČNÍHO SYSTÉMU RFID

¹Dalibor JANČAR, ²Petr TVARDEK, ¹Marek VELIČKA, ¹Mario MACHŮ, ¹Jozef VLČEK,
¹Nikol JANČAROVÁ

¹FMT VŠB-TU Ostrava, Česká republika, dalibor.jancar@vsb.cz

²Liberty Ostrava a.s., Ostrava - Kunčice, Česká republika, petr.tvardek@libertysteelgroup.com

Abstrakt

Pro eliminaci ručních vstupů, které negativně ovlivňují systém monitoringu licích pánví, byla ve společnosti Liberty Ostrava a.s. navržena metoda bezkontaktní identifikace licích pánví. Jedná se o metodu RFID založenou na principu rádiového přenosu dat mezi snímačem a pohybujícím se objektem (v našem případě licí pánví), který je vybaven tzv. transpondérem (RFID tag). Transpondéry RFID mohou být v různém provedení, většinou podle charakteru aplikace. Ve společnosti Liberty Ostrava a.s. jsou umístěny na plášti licí pánve, tudíž jsou po celou dobu v podmínkách, jakým je vystaven povrch licí pánve. Jedná se především o extrémně vysoké teploty přesahující často 250 °C. Maximální provozní teplota RFID transpondéru je 120 °C, při vyšší teplotě dojde k jeho poškození. Z tohoto důvodu bylo navrženo několik typů izolačních ochran, které by měly zajistit, že teplota RFID transpondéru bude po celou dobu provozu licí pánve nižší, než je kritická teplota 120 °C. U těchto izolačních ochran bylo na základě zjištěných okrajových podmínek vypočteno Crancovou-Nicolsonovou numerickou metodou teplotní pole izolační ochrany a na tomto základě bylo rozhodnuto, která izolační ochrana je pro RFID transpondér nejvhodnější. Tato ochrana byla následně testována přímo v provozu ocelárny Liberty Ostrava a.s.. Proběhlo provozní měření, kdy byly za pomoci termočlánků typu K měřeny teploty ve středu izolační ochrany a na plášti licí pánve.

Klíčová slova: Licí pánve, teplota, izolace, RFID, C-N metoda

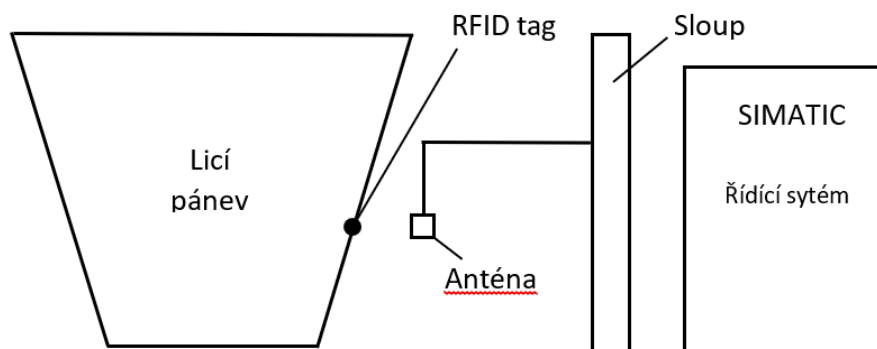
1. ÚVOD

Snahou každého ocelářského podniku je zajistit bezproblémovou komunikaci mezi řídicím systémem a vyšší úrovní řízení, ve které pracuje model cyklu licích pánví. Správná funkce modelu však často bývá negativně ovlivňována ručními vstupy a nepřesným zadáváním vstupních parametrů modelování [1]. Zajištění správných vstupů do modelu entalpie pánve, povede k lepšímu řízení vysokoteplotního ohřevu pánve s následnou úsporou zemního plynu a spolu s izolací pánve k optimalizaci konečné odlévací teploty oceli, snížení spotřeby elektrické energie na pánvové peci a minimalizaci tepelných ztrát, udržením tepla naakumulovaného ve vyzdívce licí pánve [2].

2. NÁVRH TEPELNĚ-MECHANICKÝCH OCHRAN RFID SYSTÉMU

Bezkontaktní identifikační systémy jsou založeny na principu rádiového přenosu dat mezi senzorem (vysílačem) a pohybujícím se objektem (v našem případě licí pánví). Objekt musí být vybaven tzv. transpondérem (RFID tagem), což je elektronický obvod skládající se z přijímací / vysílací antény, nabíjecího kondenzátoru a paměti. Napájení celého systému pomocí baterií není nutné. V zásadě celý systém funguje jako dvouanténa, kdy je jedna anténa v transpondéru a druhá připojena k senzoru.

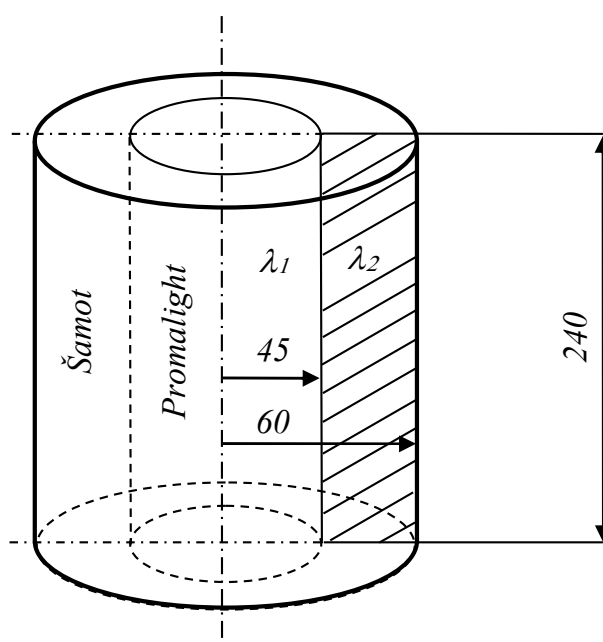
Anténní systém je kabelem propojen s řídicími systémy příslušných výrobních jednotek, odkud jsou informace přenášeny do informačního systému ocelárny, kde je následně prováděno automatické hlášení pánve na příslušné stanici (viz. **Obr. 1**).



Obr. 1 Identifikační systém

Jak je vidět na **Obr. 1**, RFID transpondér je umístěn na plášti licí pánve, a tudíž je vystaven teplotám panujícím na povrchu licí pánve, přesahují i 250 °C. Limitní teplota RFID transpondéru je 120 °C, a proto byla navržena tepelně-izolační ochrana RFID tagu [3].

Po mnoha numerických simulacích bylo přistoupeno k návrhu tepelně-mechanické ochrany ve formě keramického válce o průměru $d = 120$ mm a výšce $h = 220$ mm, viz **Obr. 2**. Tato velikost byla vybrána na základě měření velikosti otvoru, ve kterém se bude keramický válec se zabudovaným čidlem nacházet. Důležité je, aby keramická ochrana byla co největší, ale zároveň, aby mezi povrchy pláště a žebry pánve zůstala mezera zapříčiňující proudění vzduchu okolo keramického válce.



Obr. 2 Keramická ochrana RFID čidla

Hlavním izolačním materiálem, ze kterého je keramický válec složen, je mikroporézní izolace Promalight. Povrch válce je šamotový. Šamot nemá tak vysokou izolační schopnost, jako materiál Promalight, nicméně má mnohem lepší mechanickou pevnost, která je u tohoto typu ochrany velmi důležitá. Jeho vyšší tepelná vodivost je zároveň jeho pozitivem, jelikož teplo nejenom lépe přijímá, ale i ztrácí, což lze velmi dobře využít při ofuku čidla studeným vzduchem pro jeho rychlé ochlazení. Vlastnosti materiálů, ze kterých je válcová keramická ochrana složena jsou v **Tab. 1**.

Tab. 1 Vlastnosti izolačních materiálů

Značka materiálu	Objemová hmotnost (kg.m ⁻³)	Součinitel tepelné vodivosti při 200 °C, (W/m.K)	Měrná tepelná kapacita při 200 °C (J/kg.K)	Žárovzdornost, (°C)	Pevnost v tlaku, (N/mm ²)
Promalight 1000	280	0,022	875	1000	0,32
Šamot	1950	0,965	846	1740	10

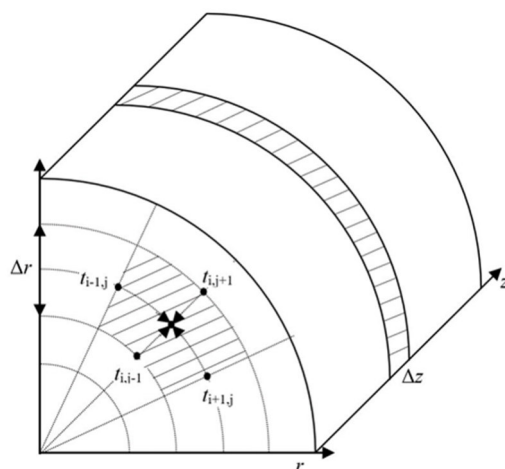
RFID čidlo je uloženo v ose keramického válce a má délku 17 cm. Jedná se o velmi tenký drátek a jeho průměr je tudíž zanedbatelný.

3. VÝPOČET TEPLOTNÍCH POLÍ POMOCÍ C-N METODY

V případě, že je tvar analyzované oblasti složitý a podmínky na okraji oblasti se mění s časem a místem, je téměř nemožné použít některou z analytických metod - metodu separace proměnných, klasickou nebo zobecněnou techniku integrální transformace nebo metodu Greenových funkcí [4,5]. Numerickou úlohou rozumíme jasný a jednoznačný popis vztahu mezi konečným počtem vstupních a výstupních dat (reálných čísel). Podstatná je přitom konečnost vstupního a výstupního souboru, která ve svém důsledku umožňuje při řešení použít počítač. Postupy řešení numerických úloh se pak nazývají numerické nebo počítačové metody. Numerické úlohy náleží do skupiny úloh diskretních [6]. Matematické modely se však často formulují jako úlohy spojité, u nichž se mezi vstupními nebo výstupními daty vyskytují spojité funkce. Pokud chceme takové úlohy řešit numerickými metodami, musíme je nejdříve na úlohy diskretní převést, tj. diskretizovat [7].

V našem případě se jedná o numerické řešení rovnice parabolického typu s danou počáteční podmínkou a okrajovými podmínkami. Řešení nestacionárního problému ve válcových souřadnicích bude probíhat Crancovou-Nikolsonovou metodou (C-N).

Tato metoda je za všech okolností numericky stabilní a dává přesnější výsledky než samotná explicitní nebo implicitní metoda. Oblast se pokryje systémem vnějších a vnitřních uzlů, vzdálených od sebe ve směru osy r o Δr a ve směru osy z o Δz . Každý vnitřní uzel leží ve středu elementárního obdélníka. Na Obr. 3 je znázorněn vnitřní uzel (i, j) a jeho spojení s ostatními uzly sítě.

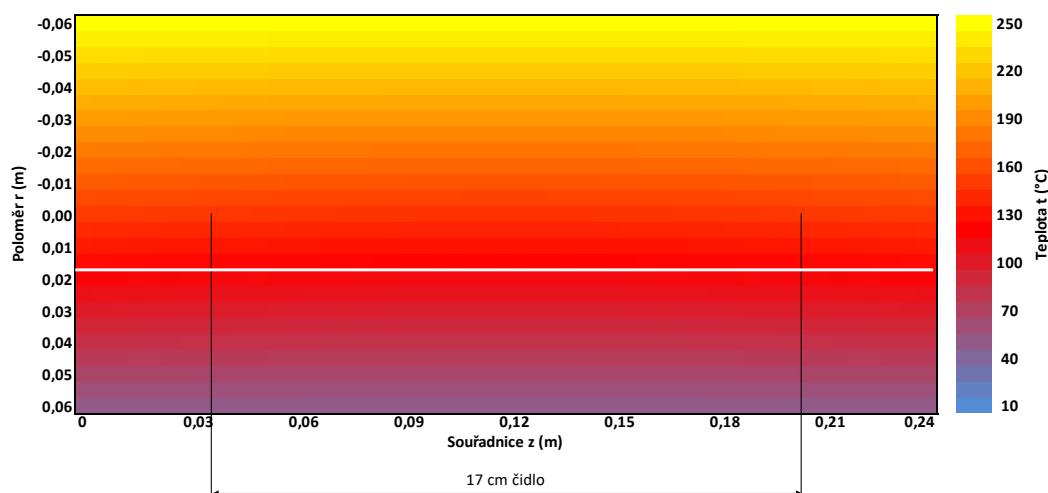

Obr. 3 Schéma vnitřního uzlu analyzované oblasti

Náš modelový proces řešení využívá Dirichletovy povrchové podmínky. Fyzikální parametry zkoumaného materiálu byly stanoveny z materiálových listů použitých materiálů. Jedná se o součinitel tepelné vodivosti λ , měrnou tepelnou kapacitu c_p a objemovou hmotnost ρ . Pro přesnost modelového výpočtu je vhodné znát, jak

se tyto fyzikální parametry mění se zvyšující se teplotou. Ke stanovení součinitele tepelné vodivosti λ , a měrné tepelné kapacity c_p byly z materiálových listů vypočteny metodou nejmenších čtverců konstanty do regresní rovnice, která byla následně použita při modelování teplotního pole keramické ochrany RFID čidla.

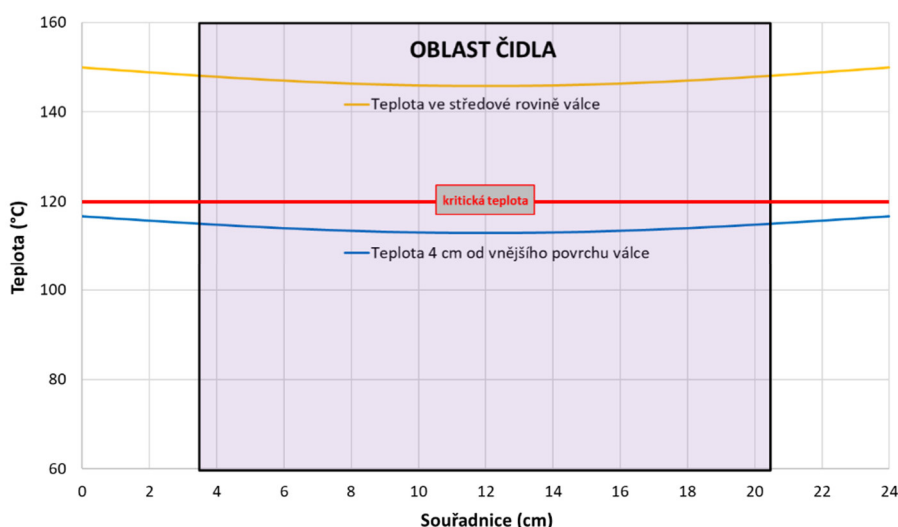
3.1 Numerické simulace v průběhu pracovní kampaně

Na základě změřených okrajových podmínek byl proveden výpočet teplotního pole C-N metodou. Na **Obr. 4** je zobrazen výsledek po 7 hodinách tepelné simulace, po kterých už nedochází k výrazným teplotním změnám, a proto simulace dále v čase nepokračovala.



Obr. 4 Schéma vnitřního uzlu analyzované oblasti

Bezpečná oblast (teploty, při kterých bude čidlo RFID funkční) a nebezpečná oblast (teploty, při kterých dojde ke spálení RFID čidla) jsou na obrázku rozděleny bílou čarou. Z teplotního pole vyplývá, že chladnější oblast, která je pod čarou, je posunuta více k vnějšímu okraji keramického válce (dál od pláště licí pánve). Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto instalovat čidlo excentricky a bude tudíž umístěno 2 cm od středové osy válce směrem k vnějšímu okraji (4 cm od vnějšího povrchu válce).



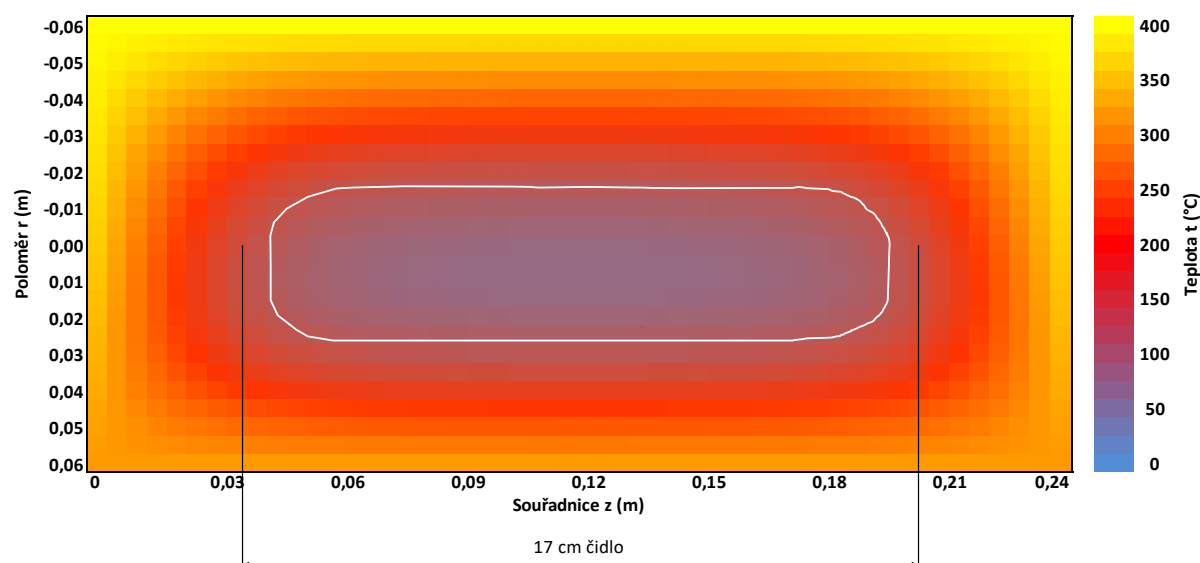
Obr. 5 Rozložení teplot ve středové rovině válce a v rovině 4 cm od vnějšího povrchu

Blíží k vnějšímu okraji válce, kde jsou teploty ještě nižší, než v této rovině není vhodné čidlo instalovat, a to z důvodu občasného působení vyšších teplot z vnější strany (např. sálavé teplo z pláště poblíž stojící licí

pánve, keson vakuové stanice). Teplota ve středové rovině válce (osa válce) a teplota 4 cm od vnějšího povrchu válce je detailně zobrazena na **Obr. 5**.

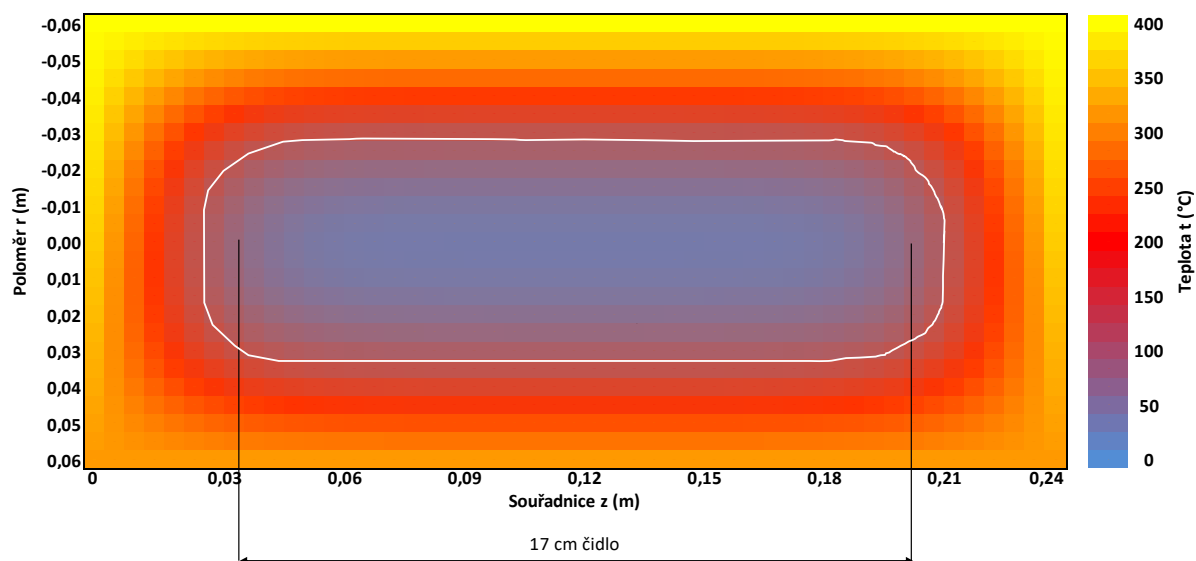
3.2 Numerické simulace pro keson vakuové stanice

Pro tento návrh byl proveden výpočet pro nejextrémnější podmínky, které mohou v provozu nastat. Jedná se o stav, kdy licí pánev bude mít do výrobního cyklu zařazenu vakuovou stanici. Licí pánev je uzavřena do kesonu vakuové stanice a teplo naakumulované ve vyzdívce licí pánve je uzavřeno v tomto prostoru a ohřívá keramický válec ze všech stran. Uvnitř vakuové stanice tak mohou teploty dosahovat až 400 °C.



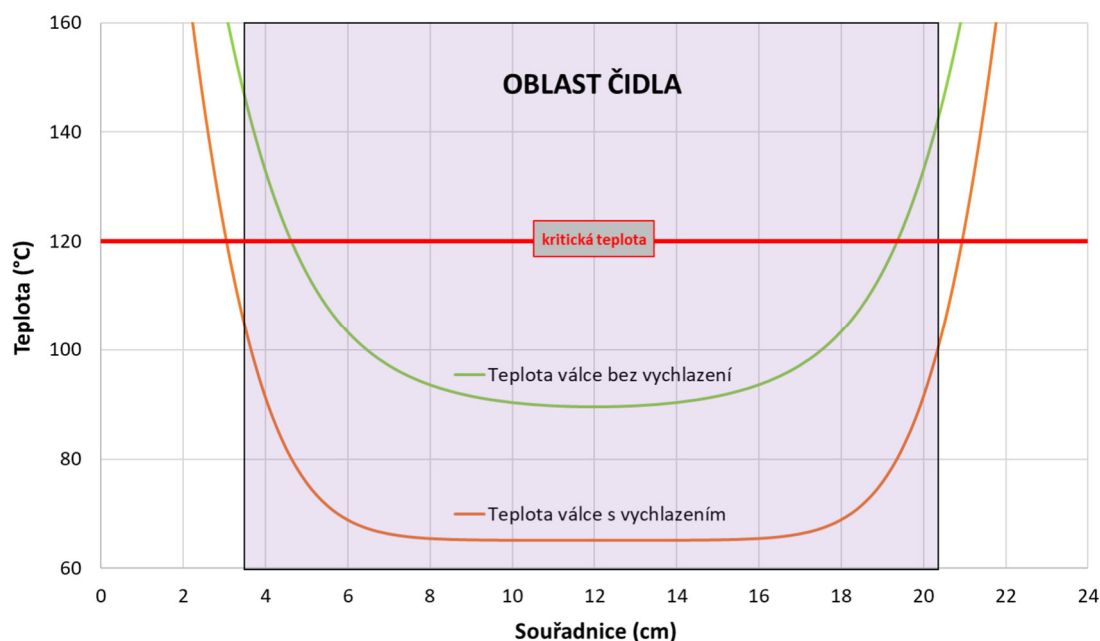
Obr. 6 Teplotní pole C-N metodou po 30 minutách ve vakuové stanici

Na **Obr. 6** je zobrazeno teplotní pole po 30minutové simulaci pro okrajové podmínky kesonu vakuové stanice. Je zde zakótována oblast čidla a zvýrazněna oblast, ve které je teplota nižší, než 120 °C (limitní teplota čidla, jak už bylo zmíněno výše). Z obrázku je patrné, že čidlo RFID bude zasahovat i do oblastí vyšších, než je 120 °C, a tudíž za těchto podmínek dojde k jeho degradaci.



Obr. 7 Teplotní pole C-N metodou po 30 minutách ve vakuové stanici při vychlazení válce na 25 °C

Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto, že keramický válec bude před vstupem do vakuové stanice několik minut chlazen pomocí ofuku studeným vzduchem na teplotu 25 °C a teprve potom bude licí pánve uzavřena do kesonu vakuové stanice. Teplotní pole pro tyto počáteční podmínky je zobrazeno na **Obr. 7**. Z obrázku je patrné, že čidlo zabudované 4 cm od vnějšího povrchu válce bude namáháno teplotou nižší, než je 120 °C.



Obr. 8 Rozložení teplot po 30 minutách vakuování v rovině 4 cm od vnějšího povrchu válce

Porovnání teplot obou variant při vakuování, tedy bez vychlazení čidla před vstupem do kesonu vakuové stanice a s jeho vychlazením je zobrazeno na **Obr. 8**. Jsou zde vyobrazeny průběhy teplot v rovině 4 cm od vnějšího povrchu válce.

4. ZÁVĚREČNÉ SHRNUTÍ A NÁSLEDNÁ OPATŘENÍ

Pro bezproblémovou komunikaci mezi řídicím systémem a vyšší úrovní řízení, ve které pracuje model cyklu licích pánví byl navržen systém automatické identifikace přítomnosti licích pánví na daném pracovišti. Jedná se o systém RFID, založený principu rádiového přenosu dat mezi snímačem a pohybujícím se objektem (v našem případě licí pánví), který je vybaven tzv. transpondérem (RFID tag). RFID transpondér je namontován na plášti licí pánve. Transpondéry RFID mohou být v různém provedení, většinou podle charakteru aplikace a v našem případě je transpondér ve formě tenkého drátku o délce 17 cm umístěn na plášti licí pánve, a tudíž je po celou dobu v podmínkách, jakým je vystaven povrch licí pánve. Jedná se především o extrémně vysoké teploty přesahující často 250 °C. Maximální provozní teplota RFID transpondéru je 120 °C, při vyšší teplotě dojde k jeho poškození.

Z tohoto důvodu bylo navrženo několik typů izolačních ochran, které by měly zajistit, že teplota RFID transpondéru bude po celou dobu provozu licí pánve nižší, než je kritická teplota 120 °C. U těchto izolačních ochran bylo na základě zjištěných okrajových podmínek vypočteno za pomoci numerických metod teplotní pole a na tomto základě byla zvolena nejvhodnější varianta izolační ochrany pro RFID transpondér. Pro výpočty teplotních polí byly zvolena Crancova-Nikolsonova metoda, jedná se o explicitně-implicitní metodu konečných diferencí.

Bezkontaktní identifikační systém, který byl upgradován a je v současné době ve fázi testování, by měl v závěrečné fázi zaručit identifikaci přítomnosti pánve na všech výrobních jednotkách (vysokoteplotní ohřev, pánvová pec, ZPO, převážecí vůz) za provozních podmínek ocelárny.

PODĚKOVÁNÍ

Tento dokument byl vytvořen v rámci projektu č. FW01010097 - Automatizované řídicí systémy v oblasti pánvové metalurgie spolufinancovaného Technologickou agenturou ČR v rámci Programu Trend a dále v rámci projektu SP2022/13 - Nízkoenergetické procesy a materiály v průmyslu.

LITERATURA

- [1] SIDDIQUI, M.I.H.; KIM, M.-H. Two-Phase Numerical Modeling of Grade Intermixing in a Steelmaking Tundish. *Metals*. 2019, vol. 9, p. 40. <https://doi.org/10.3390/met9010040>.
- [2] JANČAR, D., KLÁROVÁ, M., TVARDEK, P., VLČEK, J., HAŠEK, P., OVČAČÍK, F. Utilization of casting ladle lining enthalpy for heating gas saving in the course of ladle preheating. *Metalurgija = Metallurgy*. 2014, vol. 53, no. 2, pp. 159-162. ISSN 0543-5846.
- [3] JANČAR, D., TVARDEK, P., MACHŮ, M., VELIČKA, M., VLČEK, J., OVČAČÍKOVÁ, H. Design of protection of contactless identification system for ladles. *39th Meeting of Departments of Fluid Mechanics and Thermodynamics*, 13-15 October 2021, Horní Bečva, Czech Republic. *AIP Conf. Proc.*
- [4] DAVID W. HAHN, M. NECATI ÖZİŞİK. *Heat Conduction*. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 9780470902936.
- [5] BECK, J.V., HAJI-SHEIKH, A., COLE, K.D., & LITKOUHL, B. (1992). *Heat Conduction Using Green's Function* (1st ed.). Taylor & Francis. <https://doi.org/10.1201/9780429258367>.
- [6] CHEN, C.J., BERNATZ, R., CARLSON, K.D., & LIN, W. (2000). *Finite Analytic Method in Flows and Heat Transfer* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003075479>.
- [7] MORI, C. N. T., ROMÃO, E. C. Numerical simulation by finite difference method of 2D convection-diffusion in cylindrical coordinates. *Applied Mathematical Sciences*. 2015, vol. 9, pp. 6157-6165. <https://doi.org/10.1155/2022/1993151>.

REJSTŘÍK AUTORŮ

B

BAKAJSOVÁ Radka	62
BAKAJSOVÁ Radka	52
BARTONÍČKOVÁ Eva	25, 61
BAŽANT Jiří	25
BRAVANSKÝ Libor	5
BŘICHÁČEK Pavel	33, 40

D

DRÁPAL Oldřich	40
----------------------	----

F

FRANEK Tadeáš	5
---------------------	---

G

GREGOROVÁ Eva	92
---------------------	----

H

HÁJKOVÁ Pavlína	81
HENEK Milan	33, 113
HIRJAK Rastislav	17

Ch

CHUDÍKOVÁ Dáša	17
----------------------	----

J

JANČAR Dalibor	10, 130
JANČAROVÁ Nikol	130
JANÍKOVÁ Barbora	109
JONŠTA Petr	123

K

KANDER Ladislav	123
KANTOR Česlav	109
KAVAN Vojtěch	113
KERŠNEROVÁ Lucie	25
KLÁROVÁ Miroslava	60, 105
KLÁSKOVÁ Ivana	123
KOHOUT Jan	81
KOHOUTOVÁ Eliška	81
KOLEJKA Jaroslav	91
KOTÁSEK Ondřej	123
KOUTNÍK Petr	81
KOVÁŘ Pavel	118
KUCHÁŘ Tomáš	17
KURKA Vladislav	123
KYSEL František	69, 75

L

LANG Karel	25
LAPENKO Oleksii	99
LASOTA Jan	109
LETO Peter	105
LYUDKOVSKY Vadim Mikhailovich	69, 75

M

MACHŮ Mario	130
MACHŮ Mário	33
MAIEROVÁ Petra	60
MEDVEĎ Dávid	52
MIKULÁŠEK David	113
MIŠANEKOVÁ Viera	17
MIŠKOVSKÝ Zbyněk	48

N

NEMČOK Jozef	118
NOVOTA Alexander	17
NOVOTNÝ Radoslav	61

O

OVČAČÍKOVÁ Hana	60
-----------------------	----

P

PABST Willi	92
PÁVKOVÁ Naďa	33
PLEŠINGEROVÁ Beatrice	52, 62
POLÁŠKOVÁ Kateřina	5
POLENA Josef	105
PRIESOL Ivan	69, 75
PŘIBYL Michal	10
PYSZKO René	33

S

SNOP Roman	61
SOUKUP Aleš	81
STROUHAL Tomáš	25, 118
SUČIK Gabriel	52, 62

Š

ŠÍMA Petr	10
ŠIMKO Radomír	17
ŠOLTÝS Dávid	87
ŠOUKAL František	25, 61
ŠVEC Jiří	25, 61

T

TOPINKOVÁ Michaela	60
TVARDEK Petr	10, 130

V

VADÁSZ Pavol	52
VÁLEK Ladislav	10
VELIČKA Marek	60, 130
VLČEK Jozef	33, 60, 105, 130

W

WITEK Jerzy	5
-------------------	---

Z

ZEMÁNEK David	25
---------------------	----

Sponzoři a vystavovatelé



Seeing beyond

Waters™





KOMPONENTY VTOKOVÝCH SOUPRAV PRO ODLÉVÁNÍ ODLITKŮ
KOMPONENTY LICÍCH SOUPRAV PRO SPODNÍ LITÍ INGOTŮ
PÁLENÉ ŽÁROVZDORNÉ TVAROVKY
KOMPONENTY UZAVÍRACÍHO ÚSTROJÍ LICÍCH PÁVNÍ
TEPELNĚ IZOLAČNÍ TVAROVKY
KAMNÁŘSKÝ ŠAMOT
ŽÁROVZDORNÉ HMOTY



SEEIF
Ceramic, a.s.

Ostrava-Vítkovice
založeno 1831

03 KERAVID

01 MKZ Šamotka
02 MKZ Žárohmoty

Rájec-Jestřebí
založeno 1907
1989



ISO 9001

SEEIF Ceramic, a.s.
Spešovská 243
679 02 Rájec-Jestřebí
Czech Republic

tel/phone: +420 516 526 111
fax: +420 516 432 241